Estudio de la hidrólisis del trietilborato por espectroscopía infrarroja: evaluación de geles de borosilicato

R. PEÑA-ALONSO*, F. RUBIO, J. RUBIO

Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos. Inst. de Cerámica y Vidrio.
 CSIC- Campus de Cantoblanco de la UAM.- c/ Kelsen, 5. 28049-Madrid. España

El trietilborato (TEB) es un alcóxido de boro muy usado en las síntesis de materiales preparados por el método sol-gel. Este método implica la hidrólisis y condensación de los reactivos de síntesis, generalmente alcóxidos, para obtener un gel que posteriormente puede dar lugar a diversos tipos de materiales, tanto cerámicos como vítreos, dependiendo del tratamiento térmico posterior. Una de las técnicas de rutina empleadas en el seguimiento de las reacciones sol-gel es la espectroscopía infrarroja por la facilidad de manipulación de la muestra y rapidez del análisis.

En este trabajo se realiza un estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del alcóxido TEB a través del seguimiento de las bandas de absorción situadas a 893 cm^{-1} , que muestra una disminución a medida que avanza la hidrólisis del alcóxido, y 1194 cm^{-1} que crece con el avance de la condensación. La recta de calibrado propuesta para el análisis cuantitativo de la extensión de la hidrólisis del TEB en geles de TEOS-TEB pone de manifiesto que entre un 20 y un 33% de las moléculas de TEB no han sido hidrolizadas durante la reacción sol-gel de formación de dichos geles.

Palabras clave: Trietilborato, hidrólisis, sol-gel, FT-IR.

Ir spectroscopic study of the hydrolysis reaction of TEB: evaluation of borosilicate gels

Triethylborate (TEB) is a boron alkoxide largely used in the synthesis of sol-gel prepared materials. This method requires the hydrolysis and condensation of the synthesis reagents, usually alkoxides, for obtaining a gel which can be transformed into different materials, such as glasses or ceramics, as a function of the thermal treatment applied. Infrared spectroscopy is one of the routine techniques used in the study of the sol-gel reaction due to the easy handling of the sample and the fast speed of the analysis.

In this work, the study of the hydrolysis and condensation reactions of TEB is carried out by studying their vibrational bands located at 893 cm^{-1} , which shows a continuous decrease as the hydrolysis is performed, and 1194 cm^{-1} , which increases with the proceed of the condensation. A proposed calibration line for the quantitative analysis of the hydrolysis extension of TEB in several TEOS-TEB gels evidence that between 20 and 33% of the TEB molecules have not been hydrolysed during the sol-gel reaction for forming such gels.

Keywords: Triethylborate, hydrolysis, sol-gel, FT-IR.

1. INTRODUCCIÓN

El método sol-gel ha sido ampliamente usado para la obtención de materiales vítreos. La importancia del empleo de este método es debida a las ventajas que ofrece la obtención a baja temperatura de los materiales precursores de dichos vidrios, además de la alta homogeneidad y pureza de los productos (1-4).

Son numerosos los trabajos en los que se obtienen vidrios de borosilicato a partir de alcóxidos de silicio, trietilboratos o ácido bórico como fuente de boro (5-10). La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), la espectroscopía Raman o la de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) constituyen unas de las técnicas más empleadas en el estudio de la hidrólisis de los precursores de silicio en dichas reacciones (11-13), sin embargo, debido a la difícil manipulación de compuestos de boro dada su elevada

volatilidad, hasta el momento no existen trabajos que estudien el proceso de hidrólisis de los alcóxidos de boro mediante espectroscopía infrarroja.

La reacción de los alcóxidos de boro con agua da lugar a la hidrólisis y posterior condensación que produce finalmente una red de óxido de boro de acuerdo con las reacciones esquematizadas de la siguiente manera:

...

donde R= metilo, etilo, vinilo...

Estas reacciones representan la secuencia de hidrólisis y autocondensación de las moléculas de alcóxido de boro y sus correspondientes derivados hidrolizados. Cuando el alcóxido de boro se expone a cantidades de agua menores a la cantidad estequiométrica requerida para su hidrólisis completa, aparecen una serie de especies de boro que representan los diferentes grados de hidrólisis $B(OR)_2(OH)$, $B(OR)(OH)_2$, $B(OH)_3$ (14). La concentración relativa de estas especies depende de la disponibilidad del agua, la dilución del sistema y la catálisis. Todas estas especies pueden dar lugar a reacciones de autocondensación y polimerización hasta que todos los grupos alquilo han desaparecido y la condensación del óxido de boro se completa (14).

El presente trabajo tiene como objeto el estudio mediante espectroscopía infrarroja, FT-IR, de la hidrólisis y condensación del alcóxido de boro trietilborato (TEB) bajo diferentes condiciones de hidrólisis. Los resultados obtenidos de la banda que da cuenta de la hidrólisis se emplean en el desarrollo de una recta de calibrado para el estudio del estado del TEB en geles del sistema TEOS-TEB minutos antes de su gelificación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el estudio de la hidrólisis del TEB (Aldrich, >99% p.a.) se prepararon dieciséis soluciones con diferente contenido de agua destilada y ácido, HCl (Merck, 32% p.a.). Según se muestra en la Tabla I, la relación molar H_2O/TEB se varió entre 0.5 y 3 mientras que la relación HCl/TEB se mantuvo entre 0 y 0.3. La hidrólisis del TEB se realizó en un matraz termostatzado a 25°C y con agitación magnética de 600 r.p.m.

TABLA I: NOMENCLATURA Y CONDICIONES DE HIDRÓLISIS DEL TEB

Muestra	Condiciones de hidrólisis	
	H_2O/TEB (mol/mol)	HCl/TEB (mol/mol)
T050	0.5	0
T10	1	0
T1025		0.025
T105		0.05
T11		0.1
T115		0.15
T12		0.2
T150	1.5	0
T20	2	0
T21		0.1
T22		0.2
T23		0.3
T30	3	0
T31		0.1
T32		0.2
T33		0.3

El estado de la hidrólisis de los soles se evaluó mediante espectroscopía FT-IR. La adquisición de los espectros infrarrojos se realizó entre 4000 y 400 cm^{-1} con un espectrómetro Perkin-Elmer 1760X, usando una resolución de 1 cm^{-1} y una adquisición de 1 cm^{-1} . Durante los primeros minutos de reacción se tomaron alícuotas cada 10-15 segundos y, posteriormente, cada 3 minutos aprox. hasta una hora. La medida de los espectros infrarrojos se realizó añadiendo 1 μl de dichas soluciones entre dos cristales de KRS-5, transparentes a la luz

infrarroja. Cada microgota es representativa de la solución y los precipitados, ya que la agitación permite una dispersión homogénea de los precipitados y la punta de la microgeringa es lo suficientemente grande como para evitar la selectividad de los mismos por diferencia de tamaño.

El análisis cualitativo de los cambios espectrales puede ser realizado mediante simple análisis visual de los espectros, sin embargo, la realización de un análisis más exhaustivo que implique la evolución de cada banda del espectro hace necesario el uso de la deconvolución de los espectros infrarrojos. Esta deconvolución permite el análisis semi-cuantitativo de dichos espectros mediante la simulación de cada banda individual con curvas gaussianas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces químicos de las moléculas en cuestión. Para la realización de esta deconvolución se hizo uso tanto de la información bibliográfica correspondiente, como de la segunda derivada de los espectros, que proporciona un mejor conocimiento de la posición de cada banda y, por tanto, un mejor ajuste del espectro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El carácter electrofílico de los átomos de boro trigonales de la moléculas de TEB hace que dichos átomos sean susceptibles de ataque hidrolítico mediante un mecanismo S_N2 liberando una molécula de alcohol etílico en el medio de reacción (15, 16). Dado que el TEB tiene tres grupos alcóxido hidrolizables, una hidrólisis completa genera tres moléculas de etanol. Las moléculas de TEB hidrolizadas pueden condensar en forma de poliboratos dando lugar a estructuras compuestas de anillos boroxol o trímeros cíclicos. Si la policondensación es muy rápida en comparación con la hidrólisis, la polimerización de las moléculas da lugar a un rápido crecimiento de las partículas que finalmente producen agregados que dan lugar a precipitación. En este estudio, la adición de las soluciones hidrolizantes al TEB produce la formación de estos precipitados de ácido bórico (H_3BO_3) desde los primeros momentos de la reacción. Esto significa que el alcóxido de boro se hidroliza y da lugar a grupos boranol que forman una solución coloidal de partículas de gran tamaño que finalmente colapsan en forma de ácido bórico.

La Figura 1 muestra la secuencia de espectros de reacción de la muestra T11 ($H_2O=1$, $HCl=0.1$) a diferente tiempo de hidrólisis. La apariencia de los espectros IR de las demás muestras presenta tan sólo pequeñas diferencias en la intensidad de las bandas de H_3BO_3 , TEB y EtOH. El primero de los espectros corresponde al alcóxido TEB antes de la adición de la solución hidrolizante. El TEB muestra una primera región con seis bandas de adsorción entre 1500 y 1200 cm^{-1} : la flexión asimétrica (δ^A) del enlace C-H en CH_3 a 1493 cm^{-1} , las tensiones asimétricas (δ^A) del enlace B-O de los isótopos ^{10}B y ^{11}B a 1437 y 1420 cm^{-1} , respectivamente (isótopos descritos e identificados en los espectros infrarrojos por Lehmann y col. (17)), la flexión C-H de los grupos CH_3 1377 cm^{-1} , la flexión de aleteo (δ^w) y de torsión (δ^t) del enlace C-H en CH_2 entorno a 1333 cm^{-1} y a 1287 cm^{-1} la balanceo de los enlaces C-H en CH_3 . La región espectral entre 1200 y 1100 cm^{-1} muestra tres bandas: a 1165 cm^{-1} una banda débil de oscilación o balanceo (ρ) de los grupos CH_3 con contribución de la tensión del enlace C-C y de torsión de CH_2 , a 1104 cm^{-1} una banda de oscilación de CH_2 (δ^w) y a 1052 cm^{-1} de tensión C-O. A los números de onda más

Fig. 1- (a) Secuencia de espectros para la reacción de hidrólisis de la muestra T11. (b) Ampliación de la región espectral de interés en la deconvolución para el espectro a 15 segundos. (c) Representación del proceso de deconvolución gaussiana.

bajos el espectro muestra una banda a 893 cm^{-1} debida a la tensión del enlace C-C junto con oscilación de los grupos CH_3 , y a 695 cm^{-1} y 668 cm^{-1} la flexión en el grupo BO_3 de los isótopos ^{10}B y ^{11}B , respectivamente (17-19).

La adición de la disolución hidrolizante al TEB no produce fuertes cambios en los espectros, dado que la hidrólisis de este alcóxido libera moléculas de EtOH con bandas de vibración muy próximas a las del TEB dada la presencia del grupo etóxido común a ambas moléculas. Tan sólo cabe mencionar un ensanchamiento de todas las bandas de la región espectral entre 1500 y 1200 cm^{-1} debido a la producción de etanol y la aparición de la tensión B-O en las moléculas condensadas. (EtOH: $\delta^s_{\text{CH}_2\text{O}}=1436\text{ cm}^{-1}$, $\delta^A_{\text{C-H(CH}_3)}=1456\text{ cm}^{-1}$, $\delta^s_{\text{C-H(CH}_3)}=1381\text{ cm}^{-1}$, $\delta^p_{\text{OH}}=1332\text{ cm}^{-1}$, $\delta^w_{\text{CH}_2}=1275\text{ cm}^{-1}$) (20).

La región espectral situada entre 1200 y 950 cm^{-1} muestra un ensanchamiento de la débil banda de adsorción situada a 1166 cm^{-1} y perteneciente al TEB debido a la formación de ácido bórico que posee una banda de adsorción situada a 1194 cm^{-1} (21). Aparece una nueva banda a 1090 cm^{-1} debida a la tensión asimétrica del enlace C-O del etanol y cuya intensidad es aproximadamente igual a la de la banda a 1104 cm^{-1} del TEB. Se observa también un pequeño desplazamiento y ensanchamiento de la banda localizada 1052 cm^{-1} debido a la aparición de la tensión simétrica del enlace C-O situada a 1050 cm^{-1} . La región espectral entre 820 y 920 cm^{-1} , enmarcada en la figura, muestra que la banda situada a 893 cm^{-1} disminuye con la desaparición por hidrólisis del TEB mientras que la banda de vibración esquelética del etanol situada a 882 cm^{-1} aumenta. La región espectral situada entre 720 y 500 cm^{-1} no presenta cambios significativos en la presente muestra, T11.

Se puede así apreciar que los espectros presentan multitud de solapamientos entre las bandas del TEB, EtOH y H_3BO_3 cuyas energías de vibración similares hacen complicado el proceso de deconvolución de la mayoría de los espectros infrarrojos. Sin embargo, la región espectral marcada en la Figura 1 (920 - 820 cm^{-1}) muestra tan sólo dos bandas: una a 893 cm^{-1} como contribución del TEB (tensión C-C con oscilación CH_3) y otra a 882 cm^{-1} de la vibración esquelética del EtOH. Así, la extensión de la hidrólisis del TEB se evalúa en función del estudio de esta región espectral. La disminución de la banda de 893 cm^{-1} corresponde a la extensión de la hidrólisis del TEB mientras que la banda a 881 cm^{-1} está directamente relacionada con la producción de EtOH. Por otro lado, la deconvolución de la región espectral 1260 - 1125 cm^{-1} da cuenta de la banda de 1194 cm^{-1} (21) de los precipitados de ácido bórico que establece una relación directa con la extensión de la condensación del TEB.

La Figura 2 representa la evolución de la banda a 893 cm^{-1} con el tiempo de reacción para las muestras hidrolizadas en ausencia de ácido. La Figura muestra que la hidrólisis del TEB se completa entre el primer y el segundo minuto, siendo las muestras con mayores concentraciones de agua aquellas que muestran una hidrólisis no sólo más extensa y sino también más rápida. La estabilización de la tendencia refleja las moléculas de TEB sin hidrolizar, siendo este valor inversamente proporcional a la cantidad de agua usada en las reacciones. Así, sólo la reacción en la que se han empleado tres moles de agua, da lugar a la hidrólisis completa (además de casi instantánea) del TEB.

La Figura 3 muestra la evolución de los precipitados de ácido bórico según la deconvolución de la banda de 1194 cm^{-1} . La clara tendencia de los resultados muestra que los precipitados de ácido bórico están homogéneamente dispersos en la disolución. La mayoría de los precipitados se

Fig. 2- Evolución de la banda a 893 cm⁻¹ del TEB en muestras no catalizadas.

Fig. 3- Evolución de la banda a 1194 cm⁻¹ del ácido bórico en muestras no catalizadas.

forman durante los primeros momentos de la reacción y la precipitación se completa durante los 5 primeros minutos. De acuerdo con la Figura 2, cantidades mayores de agua producen una mayor precipitación debido a la mayor hidrólisis y

Fig. 4- Influencia de la concentración de ácido en la hidrólisis del TEB.

Fig. 5- Influencia de la concentración de catalizador en la formación de precipitados de ácido bórico.

Fig. 6- Curva de calibración del área normalizada de la banda de 893 cm⁻¹ frente a la relación molar TEB/EtOH.

condensación de las muestras. Las muestras con 2 y 3 moles de agua por mol de TEB muestra unas curvas prácticamente semejantes desde el minuto 9 de reacción debido a que la policondensación produce una cantidad adicional de agua

que puede ser usada en una subsiguiente hidrólisis y posterior precipitación del TEB de la muestra T20 hasta alcanzar los niveles hidrólisis-condensación de la T30.

Así, la hidrólisis del TEB tiene lugar durante los 2 primeros minutos, mientras que la condensación y posterior agregación de coloides que producen los precipitados de ácido bórico es más lenta y ocurre durante los 5 primeros minutos. Las muestras catalizadas presentaron un comportamiento similar. El efecto del ácido se observa en las Figuras 4 y 5 que representan el área de las bandas a 893 cm^{-1} y 1194 cm^{-1} a los 2 y 5 minutos del inicio de la reacción respectivamente.

De acuerdo con la Figura 2, la Figura 4 muestra también una disminución de la banda localizada a 893 cm^{-1} (aumento de la hidrólisis) con el aumento de la cantidad de agua, pero también con el empleo de mayores cantidades de ácido. El ácido favorece el proceso de hidrólisis mostrando mayor influencia con el empleo de menores cantidades de agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{TEB}=1$), mientras que las muestras con cantidad agua estequiométrica no se ven afectadas por la adición de ácido. Igualmente la Figura 5 muestra que el empleo de mayor cantidad de agua da lugar a una mayor formación de precipitados de ácido bórico en la solución. Las muestras con 2 moles de agua por mol de TEB muestran un continuo aumento de la cantidad de ácido bórico con el aumento de la acidez de las soluciones hasta la relación $\text{HCl}/\text{TEB}=0.2$ para la cual la hidrólisis del TEB es completa y el aumento de la concentración de catalizador no influye.

Con el fin de realizar un análisis cuantitativo de la hidrólisis y condensación del TEB se realizó una curva de calibración a partir de muestras estandarizadas de cantidades conocidas de TEB y EtOH con las siguientes relaciones molares TEB/EtOH : 1/1, 1/3, 1/5, 1/10, 1/15, 1/20, 1/50 y 1/100, y se deconvolucionó la región espectral de absorción situada entre 920 y 820 cm^{-1} . La representación del área normalizada de la banda a 893 cm^{-1} (respecto a la zona espectral mencionada, $920\text{--}820\text{ cm}^{-1}$) frente a la relación molar de TEB/EtOH (Figura 6) presenta una línea de tendencia que se ajusta a la siguiente ecuación:

$$0.463 (\text{TEB}/\text{EtOH mol/mol})^2 - 0.925 (\text{TEB}/\text{EtOH mol/mol}) + \text{AN}_{893} = 0$$

[Ec. 1]

donde AN_{893} es el valor del área normalizada de la banda de 893 cm^{-1} ($r=0.9987$).

La sustitución de los valores obtenidos para el área de la banda de 893 cm^{-1} pueden sustituirse en la ecuación correspondiente a la curva de calibrado de la Figura 6 (Ec. 1) obteniéndose así un valor cuantitativo de TEB/EtOH a través del cual se puede determinar la cantidad de TEB no hidrolizado mediante la ecuación:

$$\frac{\text{TEB}}{\text{EtOH}} = \frac{(1-z)}{3z} \quad [\text{Ec.2}]$$

donde z son los moles de TEB hidrolizados por mol de TEB inicial y $(1-z)$ la cantidad no hidrolizada.

Por ejemplo, la muestra T105 a los 2 minutos del inicio de la reacción presenta un valor del área de la banda de 893 cm^{-1} de 0.3076. Sustituyendo el valor correspondiente de TEB/EtOH obtenido de la curva de calibrado en la ecuación 2 se obtiene que $z=0.4404$, es decir, que el 44% de los moles iniciales de TEB se han hidrolizado. La Tabla II presenta los

resultados obtenidos para todas las reacciones estudiadas. En ella se confirma que la hidrólisis del TEB aumenta con la concentración de ácido y de agua en las muestras y que para una misma concentración de ácido, la hidrólisis aumenta con la cantidad de agua y viceversa.

TABLA II: CANTIDAD DE TEB HIDROLIZADO EN LAS DISOLUCIONES ESTUDIADAS.

Muestra	NA_{893} (± 0.0008)	$x=\text{TEB}/\text{EtOH}$ (mol/mol)	% TEB hidrolizado
T10	0.3470	0.502 ± 0.001	39.86 ± 0.09
T1025	0.3266	0.460 ± 0.001	42.0 ± 0.1
T105	0.3076	0.426 ± 0.001	44.0 ± 0.1
T11	0.2618	0.343 ± 0.001	49.2 ± 0.1
T115	0.2356	0.301 ± 0.001	52.5 ± 0.2
T12	0.1691	0.204 ± 0.001	61.9 ± 0.3
T20	0.0707	0.0800 ± 0.0009	80.6 ± 0.9
T21	0.0307	0.0340 ± 0.0009	90.7 ± 1
T22	0.005	0.0058 ± 0.0009	99.4 ± 1
T23	0	0	100 ± 1
T30	0	0	100 ± 1
T31	0	0	100 ± 1
T32	0	0	100 ± 1
T33	0	0	100 ± 1

La aplicación directa de esta curva de calibrado es el estudio de la hidrólisis de TEB en reacciones sol-gel que en las que se emplea el alcóxido TEB. Este es el caso de los geles preparados a partir de TEOS/TEB con relaciones en peso: 95/5, 90/10, 80/20 y 70/30 preparados según se describe en (22). Se realizó en un primer momento la hidrólisis del TEOS y 45 minutos después se añadió el TEB. En las condiciones de síntesis estudiadas, la hidrólisis del TEOS tiene lugar en los primeros momentos de la reacción y posteriormente sólo se produce su condensación (23). Así, la cantidad de agua disponible para la hidrólisis del TEB es sólo el generado por las reacciones de condensación del TEOS y así, no puede asumirse que el TEB se hidrolice instantánea y completamente. El estudio de la cantidad de TEB que queda sin hidrolizar es entonces indispensable para poder optimizar las reacciones, minimizar las pérdidas de reactivo y, en última instancia, favorecer una mayor incorporación de boro a la red de siloxano.

TABLA III: CANTIDAD DE TEB HIDROLIZADO EN XEROGELES TEOS-TEB 30 MINUTOS ANTES DE SU GELIFICACIÓN.

Muestra	$\text{NA} (893\text{ cm}^{-1})$ (± 0.0008)	% TEB hidrolizado	TEB inicial (moles)	TEB hidrolizado (moles)	TEB no hidrolizado (moles)
95/5	0.0530	79.9 ± 1.2	0.018	0.014	0.004
90/10	0.0688	75.1 ± 0.8	0.037	0.027	0.009
80/20	0.0759	72.7 ± 0.7	0.077	0.056	0.021
70/30	0.0997	67.5 ± 0.5	0.120	0.081	0.039

La gelificación de los mencionados geles tiene lugar entre las 10 y las 40 horas posteriores al inicio de la reacción, en función de la composición de los mismos. Así, para que sea posible su comparación se considera el espectro infrarrojo

adquirido 30 minutos antes de la gelificación de las muestras. El área normalizada de la banda de 893 cm^{-1} se presenta en la Tabla III. Sustituyendo ésta en la ecuación 1 se obtiene la relación molar TEB/EtOH. En este caso, la cantidad de etanol generada no es sólo debida a la hidrólisis del TEB sino también del TEOS de tal manera que la ecuación 2 resulta:

$$\frac{TEB}{EtOH} = \frac{TEB}{(EtOH_{TEB} + EtOH_{TEOS})} = \frac{1-z}{3z + EtOH_{TEOS}} \quad [\text{Eq. 3}]$$

Por ejemplo, para el gel de composición 90/10 preparado a partir de 0.2402 moles de TEOS, la cantidad de etanol procedente de esta hidrólisis, $EtOH_{TEOS}$, son 0.9304 moles. Por otra parte, la deconvolución de la banda de 893 cm^{-1} da un valor de 0.0688, que tras ser sustituido en la ecuación 1 resulta en una relación molar TEB/EtOH de 0.0738. El valor de z resultante de la ecuación 3 (0.7516), indica que el 75% de la cantidad inicial de moléculas de TEB han sido hidrolizadas en este gel 30 minutos antes de producirse su gelificación.

En el resto de los geles se observa que a medida que aumenta la cantidad de TEB usada en la síntesis, el número de moles hidrolizados también es mayor, si bien, la extensión de la hidrólisis (en porcentaje) disminuye. Así, la muestra 95/5 tiene el 80% de las moléculas iniciales de TEB hidrolizadas lo que se traduce en 0.014 moles de los 0.018 iniciales, mientras que la muestra 70/30 presenta un 68% de moléculas de TEB hidrolizadas, es decir, un 12% menor que en el caso anterior, pero con 0.081 moles de los 0.12 moles iniciales de TEB hidrolizados, lo cual representa una cantidad de TEB hidrolizada seis veces superior a la hidrolizada en la muestra 95/5.

4. CONCLUSIONES

El estudio por espectroscopía infrarroja de la hidrólisis del TEB con diferentes disoluciones hidrolizantes y su posterior condensación se ha llevado a cabo mediante el estudio de las bandas situadas a 893 cm^{-1} y 1193 cm^{-1} . Dichas reacciones aumentan en extensión y velocidad con el aumento de la cantidad de agua y ácido hasta una cierta concentración. Así, la total hidrólisis del TEB tiene lugar con 3 moles de agua por mol de TEB o 2 moles de agua y 0.2 de ácido. La condensación de las moléculas hidrolizadas ocurre más lentamente y forma, en todos los casos estudiados, agregados coloidales de ácido bórico.

La curva de calibración que relaciona la cantidad de EtOH generado durante la hidrólisis con el área de la banda a 893 cm^{-1} se ha empleado en el análisis de diferentes geles TEOS-TEB y muestra que, bajo las condiciones óptimas de hidrólisis del alcóxido de silicio, no se llega a producir la hidrólisis total del TEB sino que el rendimiento porcentual de dicha hidrólisis disminuye con el aumento de la cantidad de TEB.

AGRADECIMIENTOS

R.P.A. agradece la financiación de este trabajo mediante beca de Formación de Personal Investigador (F.P.I.) de la Comunidad Autónoma de Madrid y beca post-doctoral del Ministerio de Educación y Ciencia y el proyecto de referencia MAT2002-03891.

REFERENCIAS

1. S. Sakka, K. Kamiya, Glasses from metal alcoholates, *J. Non-Cryst. Solids*, 42, 1-3, 403-421 (1980).
2. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Shaefer, C. S. Ashley, Sol-gel transition in simple silicates, *J. Non-Cryst. Solids* 48, 1, 47-64 (1982).
3. B. J. Zelinski, D. R. Uhlmann, Gel technology in ceramics, *J. Phys. Chem. Solids* 45,10, 1069-1090 (1984).
4. J. Matsuoka, M. Numaguchi, S. Yoshida, N. Soga, Heat of reaction of the hydrolysis-polymerization process of tetraethyl orthosilicate in acidic condition, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 19, 661-664 (2000).
5. M. Nogami, Y. Moriya, Glass formation of the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system by the gel process from metal alkoxides, *J. Non-Cryst. Solids* 48, 2-3, 359-366 (1982).
6. G. D. Soraru, W. Dallabona, C. Gervais, F. Babonneau, Organically modified $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ gels displaying a high content of borosiloxane ($=\text{B-O-Si}=\text{}$) bonds, *Chem. and Mat.* 11, 4, 910-919 (1999).
7. C. J. Brinker, S. P. Mukherjee, Conversion of monolithic gels to glasses in a multicomponent silicate glass system, *J. Mat. Sci.* 16,7, 1980-1988 (1981).
8. A. Kasgoz, T. Misono, Y. Abe, Sol-gel preparation of borosilicates, *J. Non-Cryst. Solids*, 243, 2-3, 168-174 (1999).
9. R. Peña-Alonso, J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo, A FT-IR study of the synthesis of boron ormosils by means of the sol-gel process, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 25, 3, 255-263 (2002).
10. C. Zha, G. R. Atkins, A. F. Masters, A spectroscopic study of an anhydrous tetraethyl orthosilicate-boric acid-ethanol system, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 13, 1-3, 103-107 (1998).
11. V. Gualandris, F. Babonneau, M. T. Janicke, B. Chmuelka, NMR studies on hydrolysis and condensation reactions of alkoxyxilanes containing Si-H bonds, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 13, 1-3, 75-80 (1998).
12. N. Oikawa, Near-Infrared spectroscopic study for the sol-gel reaction using alkoxyxilanes, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 19, 729-732 (2000).
13. F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS), *Spectroscopy Letters*, 31, 1, 199 (1998).
14. B. E. Yoldas, Monolithic glass formation by chemical polymerization, *J. Mat. Sci.* 14, 8, 1843-1849 (1979).
15. C. J. Brinker, K. J. Ward, K. D. Keefer, E. Holupka, P. J. Bray, Polymer growth and gelation in borate-based systems, p.57-68 en *Better Ceramics Through Chemistry II*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73, Symposium held in April 15-19, Palo Alto, California (USA) eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich (1986).
17. W. J. Lehmann, H. G. Weiss, I. Shapiro, Infrared spectra of alkoxyboranes. III. Di- and triethoxyboranes, *J. Chem. Phys.*, 30, 5, 1222-1226 (1959).
18. N. Sheppard, D. M. Simpson, *Quart. Revs. (London)* 7, 19 (1953).
19. G. M. Barrow, Remarks on the interpretation of the CH_2 vibrational frequencies of n-paraffins, *J. Chem. Phys.* 19, 3, 345-346 (1951).
20. G. Socrates, *Infrared Characteristics Group Frequencies*, John Wiley and Sons, Chisheter, (U.K.) 1994.
21. H. B. Davis, C.J. B. Mott, Interaction of boric acid and borates with carbohydrates and related substances, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 76, 1991-2002 (1980).
22. R. Peña-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, Estudio por espectroscopía infrarroja de la reacción de obtención de geles de borosilicato con diferentes relaciones Si/B, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 44, 6, 387-392 (2005).
23. Y. Hu, Y. J. Chung, J. D. Mackenzie, Gelation kinetics of an organically modified silicate, *J. Mat. Sci.* 28, 24, 6549 (1993).

Recibido: 31.10.06

Aceptado: 28.08.07