



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“OBTENCIÓN DE SONOGELES
DE SiO₂ EN AUSENCIA DE
CATALIZADORES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES



**TUTOR
DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA**

**México, D.F.,
2008.**

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a mi tutor el Dr. José Manuel Saniger Blesa, por todo su apoyo a lo largo de este tiempo.

A los miembros del Comité Tutorial Dr. José Álvaro Chávez Carvayar y Dra. Elizabeth Chavira Martínez, por su valiosa ayuda, disposición e interés en la revisión, discusión y evaluación del presente trabajo.

A los Doctores miembros del Jurado José Manuel Saniger Blesa, Pedro Bosch Giral, Dr. Mayo Villagrán Muniz, Dr. Baltasar Mena Iniesta y Dr. Eduardo Ramos Mora, por sus señalamientos y aportaciones así como sus sugerencias para mejorar el presente trabajo.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico que a través del Programa de Apoyo a la Superación del Personal Académico, PASPA, me brindó el apoyo económico para realizar mis Estudios de Posgrado.

Al Dr. José Fripiat del Grupo de Materiales y Nanotecnología del CCADET-UNAM, por sus valiosas aportaciones en la discusión e interpretación de los resultados obtenidos en las espectroscopias Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear.

A la M. en C. Leticia Baños López del IIM-UNAM por su gran apoyo en la técnica de Difracción de Rayos X, DRX.

A Dr. Jesús Arenas Alatorre del IF-UNAM, por su apoyo en la técnica de Análisis Químico Elemental, EDX.

Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz de la UAM-Iztapalapa por su apoyo en la obtención de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

M en C. Gilberto Mondragón Galicia y Dr. Manuel Eduardo Espinosa Pesqueira del ININ por su apoyo en la microscopia de Barrido Electrónico.

Al Dr. Roberto Ysacc. Sato Berrú, por su incondicional apoyo en la espectroscopia Raman.

Al M. en I. Sergio Padilla Olvera del grupo de Metrología-CCADET por su ayuda en la determinación de perfiles de monolitos de SiO₂.

Al Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés del IF-UNAM por su gran apoyo en la realización de los análisis de área superficial.

Al Dr. Guillermo Omar Morales Saavedra del Grupo de Óptica del CCADET por su interés y colaboración, al utilizar los sonogeles de SiO₂ libres de catalizadores en sus investigaciones para la preparación y caracterización de materiales ópticos híbridos.

A la Dra. Elizabeth Piñon Segundo y al Dr. David Guerrero Quintanar de la FES-Cuautitlán, UNAM, por su interés y colaboración, al utilizar los sonogeles de SiO₂ libres de catalizadores en sus investigaciones preliminares con aplicación farmacéutica.

Al Técnico y amigo Hugo A. Sánchez Flores, por todo su apoyo en el desarrollo del sistema de reacción y a lo largo de todo el proyecto.

A mis compañeros y amigos del Grupo de Materiales y Nanotecnología del CCADET, Dra. Norma Angélica Sánchez Flores, Quím. Josefina Elizalde Torres, Dra. América R. Vázquez Olmos, M. en C. María Esther Mata Zamora, Dra. Graciela Pacheco, Dra. Rocío Redón de la Fuente, Dra. Elena Golovataya Dzhybbeeva, Dra. María Herlinda Montiel Sánchez, Dr. Roberto Y. Sato Berrú, Dr. Rodolfo Zanella Specia, M. en C. Mario Francisco González Cardel y al M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñetón, por sus valiosos comentarios en la revisión final del presente trabajo.

A los miembros del personal de CCADET en las áreas de Dirección, Secretaría Académica, Personal, Biblioteca, Taller y Compras.

Contenido

Índice	iii
Agradecimientos	v
Resumen	vii
Introducción	viii
Objetivos	x

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1	Generalidades del dióxido de silicio, SiO ₂	1
1.2	Método Sol-Gel	6
1.3	Mecanismos de polimerización	9
1.3.1	Mecanismos de hidrólisis de TEOS (tetraetoxisilano) en medio ácido	9
1.3.2	Mecanismos de hidrólisis de TEOS (tetraetoxisilano) en medio básico	11
1.4	Ondas ultrasónicas y sonoquímica	12
1.5	Formación de radicales, Teorías Eléctrica y Térmica en el ultrasonido	16

Capítulo 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1	Arreglo experimental: Cámara de Reacción	19
2.2	Evaluación del comportamiento de la Cámara de Reacción	22
2.2.1	Medida de la temperatura de reacción	22
2.2.2	Preparación de la atmósfera de reacción e influencia de la temperatura de reacción	23
2.2.3	Efecto de la potencia y el tiempo de sonicación sobre la Temperatura de reacción	24
2.2.4	Medición del pH	25
2.3	Técnicas de caracterización	26
2.3.1	Difracción de rayos X, DRX	26
2.3.2	Análisis Químico Elemental (EDX)	26
2.3.3	Análisis Térmico Gravimétrico, ATG y Calorimetría Diferencial de Barrido, CDB	27
2.3.4	Espectroscopia Infrarroja, IR	27
2.3.5	Espectroscopia Raman	27
2.3.6	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, RMN	27
2.3.7	Determinación de la densidad de muestras de SiO ₂	29
2.3.8	Determinación de Área Superficial, Método BET	30
2.3.9	Microscopia de Barrido Electrónica, MBE	30

Capítulo 3	
RESULTADOS	31
3.1	Análisis Químico Elemental (EDX) de SGNC 33
3.2	Propuesta de esquemas de reacción para la formación de SiO ₂ promovidos por irradiación ultrasónica 34
3.3	Comparación de sonogel obtenidos en medio ácido (SGC) y con ultrasonido (SGNC) 38
3.3.1	Análisis Térmico Gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido Simultáneo, ATG/CDB 38
3.3.1.1	Análisis Térmico Gravimétrico, ATG 38
3.3.1.2	Calorimetría Diferencial de Barrido, CDB 40
3.3.2	Área Superficial 41
3.3.3	Resonancia Magnética Nuclear, RMN 42
3.3.4	Caracterización por Difracción de Rayos X, DRX, de SGC y SGNC 46
3.3.5	Caracterización por Microscopia de Barrido Electrónico, Método SGNC y método SGC 48
3.3.6.	Espectroscopia Raman 49
3.3.7	Espectroscopia Infrarroja, IR 50
3.3.8	Efecto del tratamiento térmico en los sonogel 52
3.4	Influencia de la atmósfera de reacción sobre el SiO ₂ obtenido por el método SGNC 53
3.4.1	Influencia sobre los principales parámetros de reacción (pH, rendimiento de reacción y área superficial) 54
3.4.2	Influencia de la atmósfera de reacción sobre la evolución térmica de los SGNC 57
3.4.2.1	Análisis Térmico Gravimétrico, ATG 57
3.4.2.2	Calorimetría diferencial de barrido, CDB de SGNC 59
3.4.2.3	Área superficial de los SGNC 61
3.4.3.	Influencia de la atmósfera de reacción sobre el arreglo estructural del SGNC 63
3.5	Preparación de monolitos a partir de SGNC 67
3.5.1	Efecto del tiempo de secado en los SG(s) 67
3.5.2	Determinación de la densidad de las formas monolíticas 68
Capítulo 4	
Conclusiones	71
Bibliografía	75
Anexo 1: Información suplementaria	77
Anexo 2: Artículos	91
Anexo 3: Constancias	125

Resumen

El proceso sol-gel ha sido usado extensamente para producir una gran variedad de vidrios y cerámicas usando tetraetoxisilano (TEOS) como precursor de una matriz de SiO_2 . La mayoría de los ensayos experimentales se han enfocado en el sistema alcóxido-alcohol-agua. En todos los casos las reacciones de formación del SiO_2 ocurren a través de un proceso de hidrólisis del alcóxido y condensación de los productos de hidrólisis promovidos por una catálisis ácida o básica. La sonicación de agua/TEOS en presencia de un catalizador ácido ha sido usada como un método alternativo para estimular la hidrólisis del alcóxido y evitar el uso de etanol como disolvente común. Así, los llamados sonogeles han sido extensamente estudiados y sus propiedades han sido bien establecidas. En este trabajo, se presenta una nueva vía para la reacción de agua neutra y TEOS activada por irradiación ultrasónica. Se demuestra por vez primera que como resultado de esta reacción, es posible obtener sonogeles de SiO_2 de alta pureza en ausencia de catalizador. Además, se presenta un arreglo experimental que permite el control de la atmósfera de reacción durante la etapa de sonicación, así como, el registro de la temperatura y el pH del sistema. El proceso de sonicación consiste de periodos cortos de irradiación y reposo alternados. Por otro lado, el esquema de reacciones que se propone, está basado en la formación y recombinación de radicales durante la etapa de irradiación ultrasónica, que resulta principalmente en la formación de una especie de Si polihidroxilada, por lo que las reacciones de policondensación ocurren después de la etapa de irradiación. Adicionalmente, se presenta una serie de técnicas de caracterización de los sonogeles obtenidos por dos vías, una de ellas utilizando un ácido como catalizador y la otra mencionada anteriormente activando la reacción por ultrasonido. Los sonogeles de SiO_2 de alta pureza obtenidos, son de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones como soportes de materiales con propiedades en óptica no lineal, elementos o fases catalíticas activas o como desorbedores de fármacos.

Introducción

El proceso sol-gel ha sido estudiado extensamente para la preparación de geles de SiO_2 basados en la hidrólisis de diferentes precursores de alcóxidos (TEOS, TMOS, etc) seguidos de reacciones de policondensación⁽¹⁾. Los fundamentos y detalles experimentales de la síntesis sol-gel de SiO_2 y de otros sistemas simples y de óxidos multicomponentes se pueden consultar en la bibliografía⁽²⁾. La mayoría de los ensayos de síntesis se han enfocado al sistema alcóxido-agua-etanol en presencia de un catalizador ácido. A mediados de 1980, Tarasevich⁽³⁾ propuso un nuevo ensayo en el cual, el uso de etanol como “disolvente común para TEOS y agua” fue sustituido por una intensa irradiación ultrasónica de mezclas de agua-TEOS. Los geles obtenidos bajo esta vía fueron ampliamente estudiados por los grupos de Zarzycky⁽⁴⁾, Esquivias⁽⁵⁾ y Vollet⁽⁶⁾. En todos estos casos, los sonogeles de SiO_2 fueron preparados mediante el sometimiento de una mezcla de alcóxido de silicio y agua acidificada bajo una alta irradiación ultrasónica. Se ha encontrado que la irradiación ultrasónica tiene un importante efecto en los sonogeles de SiO_2 , principalmente en el tiempo de formación del gel⁽⁵⁾ propiedades elásticas y viscoelásticas⁽⁷⁾ y la relativa concentración de especies poliméricas $Q_n(Q_3+Q_4)$ cuando se estudiaron por RMN-MAS de ^{29}Si . Como tendencia general, el sonogel presenta tiempos de gelificación mucho más cortos, módulos elásticos más altos y proporciones más altas de Q_3+Q_4 en la red, respecto de sus contrapartes formadas por el método clásico y constituyen un muy interesante método alternativo para la preparación de SiO_2 con propiedades mejoradas.

En este trabajo, se reporta la síntesis de sonogeles de SiO_2 libres de catalizadores preparados por sonicación de una mezcla de agua neutra y TEOS. Hasta donde es conocido, estas condiciones de preparación no han sido ensayadas anteriormente, dado que se aceptaba que el proceso necesitaba de un catalizador, esencialmente un ácido mineral⁽⁸⁾. Adicionalmente, se presenta un estudio de la caracterización y estructura de los sonogeles no catalíticos de SiO_2 mediante varias técnicas de caracterización y se presenta un esquema de reacciones químicas basadas en la formación de radicales intermediarios que explican la formación del SiO_2 .

Con anterioridad a este trabajo se han preparado sonogeles de SiO_2 partiendo de mezclas de TEOS y H_2O junto con un catalizador ácido o básico actuando el ultrasonido como un agente emulsificador y evitando de esta manera el uso de etanol como disolvente común del TEOS y H_2O . En el presente trabajo se da un paso más en la simplificación del método para obtener sonogeles de SiO_2 , eliminando también el uso de catalizadores ácidos o básicos siendo la energía ultrasónica no sólo un agente emulsificador sino principalmente el vehículo de activación de la reacción química. Como se verá más adelante, los mecanismos de reacción involucrados en este caso son esencialmente diferentes a los que

existen en sistemas catalizados. La eliminación de los catalizadores y el disolvente permiten obtener un óxido de silicio de características diferentes, respecto a los obtenidos por otros métodos. La alta pureza que se puede obtener a partir de este método, depende ahora solamente de la pureza de los reactivos de partida.

Por otro lado, la metodología para realizar esta síntesis en un sistema cerrado, como se realiza en este trabajo, facilita su control y permite proponer algunos de los mecanismos de reacción y formación del compuesto, en base a estudios previos que indican la formación de radicales libres originados por la sonólisis del TEOS y del H₂O. Así mismo, se pone de manifiesto la importancia de la atmósfera de reacción sobre las propiedades de los sonogel de SiO₂ obtenidos.

Finalmente, se presentan una serie de técnicas de caracterización para el material, en algunos casos se comparan los resultados, cuando las síntesis se realizó por el método tradicional utilizando catalizadores ácidos. Las técnicas de caracterización utilizadas son: análisis químico elemental, **EDX**, por sus siglas en inglés, difracción de rayos X, **DRX**, análisis térmico gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido simultáneo, **ATG/CDB**, determinación del área superficial por el método **BET**, espectroscopia infrarroja, **IR**, espectroscopia **Raman** dispersiva y resonancia magnética nuclear, **RMN**. Además se utilizó la microscopia de barrido electrónico, **MBE**.

Objetivos

Para la realización del presente trabajo, se proponen los siguientes objetivos:

1. Presentar una vía alternativa de síntesis de SiO_2 por el método sol-gel activado por ultrasonido en ausencia de catalizadores.
2. Optimizar las condiciones experimentales de reacción y correlacionarlas con la estructura y textura de los geles obtenidos.
3. Proponer los esquemas de formación de estos sonogeles de SiO_2 .
4. Caracterizar los nuevos sonogeles de SiO_2 obtenidos en este trabajo, así como el óxido de SiO_2 cristalino resultado de su evolución térmica y compararlos con los sonogeles obtenidos utilizando catalizador ácido.
5. Evaluar algunas aplicaciones de estos nuevos sonogeles como matrices para albergar compuestos con propiedades ópticas no lineales y como acarreadores de fármacos.

El desarrollo de este trabajo se divide en varios capítulos, en donde se analizarán paso a paso las partes más importantes, de esta manera, en el capítulo 1, se presentan las generalidades del dióxido de silicio, tocando aspectos estructurales, el método de síntesis por sol-gel, los mecanismos de hidrólisis de TEOS (tetraetoxisilano) en presencia de agua en medio ácido, básico y los mecanismos de polimerización. Además, se mencionan algunos fundamentos sobre el ultrasonido.

En el capítulo 2, se describe el arreglo experimental y la metodología para obtener el SiO_2 a partir de TEOS y H_2O activando la reacción con ultrasonido. Entre las variables más importantes que se pueden mencionar se encuentran la temperatura de reacción, el efecto de la atmósfera de reacción, el pH, la relación molar TEOS/ H_2O , la energía entre otros. Adicionalmente a todas las variables antes mencionadas, se presentan las técnicas que serán utilizadas para la caracterización del material obtenido.

En el capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos de la comparación de dos métodos de síntesis, el primero que es el método ensayado en este trabajo, al que definiremos como, Sonogel No Catalizado Activado por Ultrasonido, SGNC, y el sonogel Catalizado por Ácido, SGC. Se presenta una propuesta de esquemas de reacción para la formación de SiO_2 (en función de la atmósfera de reacción) promovida por irradiación ultrasónica. Además, se describen los resultados obtenidos por las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización del SiO_2

obtenido mediante las técnicas de análisis químico elemental, EDX, Difracción de rayos X, DRX, microscopia de barrido, MBE, análisis térmico gravimétrico, ATG, calorimetría diferencial de barrido, CDB, determinación del área superficial por el método BET, así como por las espectroscopias infrarroja, IR, Raman, y resonancia magnética nuclear, RMN.

Además, se presentan los resultados de la síntesis del dióxido de silicio por el método SGNC, se propone la forma de calcular el rendimiento de la reacción y su comparación con el método ácido. También, se analiza el efecto de la temperatura de secado, el efecto de la atmósfera de reacción y los mecanismos de formación de SiO₂ propuestos en función de la atmósfera a partir de la formación de radicales libres debidos al efecto del US. Adicionalmente, se analiza el efecto del tiempo de secado en la obtención de formas monolíticas de SiO₂, y la determinación de la densidad de dichas formas.

En el capítulo 4, se presentan las conclusiones. Finalmente, se adicionan una serie de anexos de información suplementaria, así como los artículos y constancias de las publicaciones y trabajos referentes a las diferentes áreas en los cuales ya se ha aplicado este método, donde se menciona, el impacto potencial que esta metodología puede tener.

Como consecuencia de esta investigación se cuenta con las siguientes publicaciones:

Artículos

Catalyst Free SiO₂ sonogels, Flores, J.O., Saniger, J.M., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2006) 39:235-240. Received 30 August 2005 / Accepted: 21 February 2006 / Published online: 15 July 2006.

SHG-Activity of polar nano-structures of LC-red-PEGM-7 based sono-gel hybrid materials, Morales, O.G., Castañeda, R, Flores, J.O., Rivera, E., Bañuelos, J., Saniger, J.M., Villagrán, M., *Mol Cryst and liq.Cryst*, **449**, 161-177, 2006.

Evaluation of SiO₂ sonogels, prepared by a new catalyst-free method, as drug delivery systems, Elizabeth Piñón-Segundo¹, Adriana Ganem-Quintanar¹, José Ocotlán Flores-Flores², José Manuel Saniger-Blesa², María Zaida Urbán-Morlán¹, Luis Mendoza-Romero¹, María Guadalupe Nava-Arzaluz¹, David Quintanar-Guerrero^{1,*}, *Drug Delivery*. Aceptado 13 de febrero de 2008/ *Drug Delivery*, xx:1-11, 2008, Copyright Informa Healthcare USA, Inc., ISSN 1071-7544 print/1521-0464 online, DOI: 10.1080/10717540802039162. UDRD´A 304084.

Informe Técnico

Cámara de reacción con atmósfera controlada para reacciones activadas por ultrasonido en medio líquido, J.O. Flores Flores, H.A. Sánchez Flores, CCADET/DCA/MYS/09-05, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, CCADET-UNAM,

También, se han presentado partes de los avances en los siguientes foros.

Congresos Nacionales e Internacionales

Obtención de geles de SiO₂ por sonolisis de tetraetoxisilano en ausencia de Catalizadores, FLORES, J. O., SANIGER, J. M., Sánchez, H., Fernández, A. L., *Congreso Nacional SOMI XVII*, (Eds.), Ciudad de Mérida, (2002) México. pp.cd-rom.

Preparation of SiO₂ by sonication of tetraetoxisilane without catalyst addition, J.O. Flores, J. M. Saniger Blesa, H.A. Sánchez Flores, A.L. Fernández, L. Baños López, *Materials Meeting 2003*, Ciudad de México, 10-12 de Febrero 2003.

Síntesis de óxido de silicio a partir de TEOS y H₂O activado por ultrasonido, J. Ocotlán-Flores and José M. Saniger, *Primer mini congreso de estudiantes, CCADET-2004*, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 6 de agosto 2004.

Cámara de reacción con atmósfera controlada para reacciones activadas por ultrasonido en medio líquido, J.O. Flores, J.M. Saniger Blesa, H.A. Sánchez Flores, *SOMI XIX Congreso Nacional de Instrumentación*, Ciudad de Pachuca, Hidalgo, México, 25 al 29 de octubre 2004.

Síntesis de SiO₂ a partir de sonogeles libres de catalizadores, J. Ocotlán-Flores and José M. Saniger, *Segundo mini congreso de estudiantes, CCADET-2005*, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 26 agosto 2005.

Conferencia “Síntesis de SiO₂ a partir de TEOS y H₂O activado por ultrasonido” José Ocotlán Flores Flores, Conferencia sobre Materiales Nanoestructurados, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, 20 de abril 2007.

Aplicación Farmacéutica de sonogeles de SiO₂ obtenidos sin el uso de catalizadores (estudios preliminares), Elizabeth Piñón Segundo, Nestor Mendoza Muños, José Ocotlán Flores Flores, José Manuel Saniger Blesa, Adriana Ganem Quintanar, y David Quintanar Guerrero, *Coloquio Internacional: Retos e Innovaciones en la Investigación Farmacéutica*, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Facultad de Farmacia, Cuernavaca Morelos del 5 al 7 de marzo de 2008.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 Generalidades del dióxido de silicio, SiO₂.

El oxígeno, es el elemento más abundante en la corteza terrestre, con una abundancia del 45.5% en peso, mientras que el silicio, que ocupa la segunda posición, se encuentra con el 27.2 % en peso. Juntos, estos dos elementos, comprenden 4 de cada 5 átomos accesibles en la superficie de la tierra. Por otro lado, considerando el orden creciente de abundancia de los elementos en el universo, H, He, C, N, O, Ne y Si, ambos, se encuentran entre los primeros siete. La combinación de silicio y oxígeno, da lugar a la **sílice** u óxido de silicio, SiO₂, que por consiguiente, es uno de los compuestos más abundantes en la superficie terrestre. La sílice, forma parte de la familia de los silicatos entre los que destacan las arcillas, feldespatos y micas⁽⁹⁾.

La sílice puede encontrarse en forma **cristalina o amorfa**. En el caso de la sílice cristalina, hay tres estructuras básicas: **cuarzo, tridimita y cristobalita**, donde cada una de estas estructuras presenta dos o tres modificaciones. El **cuarzo** es la forma cristalina de la sílice más abundante en la naturaleza, las otras dos formas son menos comunes. En su forma más pura y transparente se denomina “cristal de roca”. El cuarzo se encuentra en depósitos solo o en mezclas con otras rocas, como micas o feldespatos; también como subproducto del lavado de caolín.

Las formas más estables de la sílice y los intervalos de temperatura en los que estas fases existen a presión atmosférica son: bajo cuarzo por debajo de 573 °C, alto cuarzo entre 573 y 867 °C, alta tridimita entre 867 y 1470 °C, y alta cristobalita entre 1470 y 1710 °C, mientras que alrededor de los 1710 °C la sílice es líquida, Ver Anexo 1A. La sílice amorfa, por su importancia y su relación con el método sol-gel, se describe en un apartado especial más adelante.

Por otro lado, la sílice, es un componente muy importante en la industria de la construcción, es la base de la fabricación de muchas cerámicas tradicionales, vidrios y materiales de alta importancia científica y tecnológica. En la actualidad, el SiO₂ puro destaca por su uso como fibra óptica, guías de onda, soportes catalíticos y matrices para fármacos entre otros^(9,10).

La unidad básica de construcción de la sílice y de los silicatos, es el tetraedro silicato $[\text{SiO}_4]^{4-}$ figura 1. El enlace Si–O en la estructura del $[\text{SiO}_4]^{4-}$ es alrededor de 50% covalente y 50% iónico de acuerdo con los cálculos hechos con la ecuación de Pauling⁽¹¹⁾:

$$\% \text{character} - \text{iónico} = \left((1 - e^{\frac{(-1/4)(X_A - X_B)^2}{4}}) (100\%) \right) \quad \dots(1)$$

Donde X_A y X_B son las electronegatividades de los átomos A y B en el compuesto. Ver Anexo 1B. La coordinación tetraédrica del $[\text{SiO}_4]^{4-}$ satisface los requerimientos de direccionalidad del enlace covalente y los requerimientos de la relación de radios de enlace iónico. La relación de radios Si/O es 0.33, lo cual está en el intervalo correspondiente a la coordinación tetraédrica, para un ión estable en un empaquetamiento compacto, ver anexo 1B tabla 4. Debido a su pequeño diámetro y alta carga, el ión Si^{4+} tiene un alto poder polarizante que crea fuertes enlaces dentro del tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y como resultado, las unidades $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se unen normalmente compartiendo vértices y raramente comparten aristas.

Cuando todos los vértices del tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ comparten los átomos de oxígeno con otros tetraedros se produce la red llamada sílice, SiO_2 , cuyas formas polimórficas fueron mencionadas anteriormente y que corresponden a las diferentes maneras en las que el tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se arregla ordenadamente con todos sus vértices compartidos. En la figura 2, el átomo de Si marcado con un asterisco (*) representa a un átomo de silicio unido a otros cuatro átomos iguales mediante puentes de oxígeno.

Los iones oxígeno en las esquinas de cada tetraedro, se unen a otros iones nuevamente mediante la formación de puentes de oxígeno, o a uno, dos y hasta tres átomos de hidrógeno, en el caso de que el grupo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sea un grupo terminal. El grupo terminal es el que se encuentra en la superficie, y la unión con el hidrógeno se da para satisfacer su balance de carga. Finalmente, la formación de las fases cristalinas mencionadas, inclusive forma amorfa, dependen de las condiciones experimentales de la síntesis, como son: temperatura, presión, atmósfera de reacción y tiempo de enfriamiento entre otras.

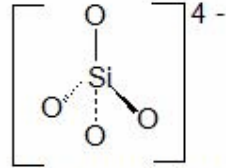


Figura 1. Tetraedro de silicato, unidad básica de construcción de la sílice y de los silicatos

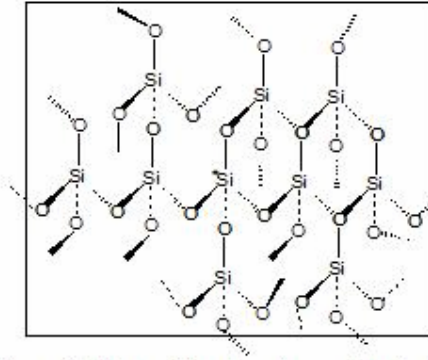


Figura 2. Formación de sílice a través de silicatos y puentes de oxígeno.

Si dos vértices de cada tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se unen con los vértices de otros tetraedros se puede formar una cadena o una estructura en forma de anillo, con una unidad de fórmula química de SiO_3^{2-} . A partir del tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se pueden obtener muchos tipos de arreglos estructurales, por ejemplo los que se presentan en la figura 3. Cuando tres vértices en un mismo plano de un tetraedro de silicato se unen a las esquinas de otros tres tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ de otro tetraedro que se encuentra en un plano paralelo, estas estructuras tienen la unidad de fórmula química de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ y poseen la propiedad o capacidad de unirse con otros tipos de láminas estructurales porque hay un oxígeno que no está unido en cada tetraedro del silicato. Por ejemplo, la carga negativa de una lámina del silicato se puede enlazar con la carga positiva de una lámina de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ para formar una lámina compuesta de caolinita, figura 4.

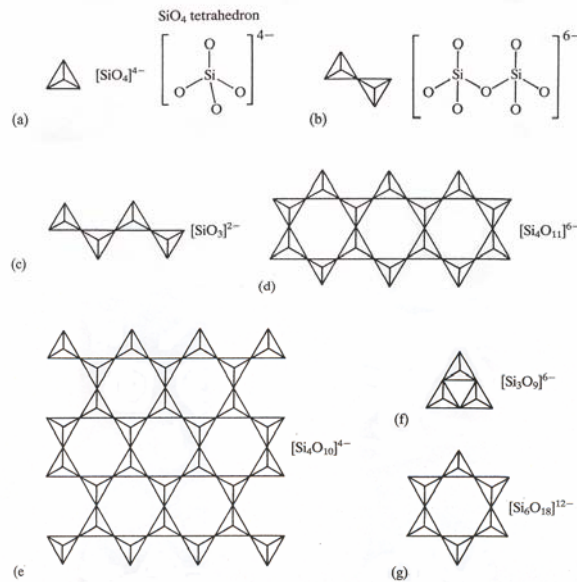


Figura 3. Arreglos estructurales de silicatos

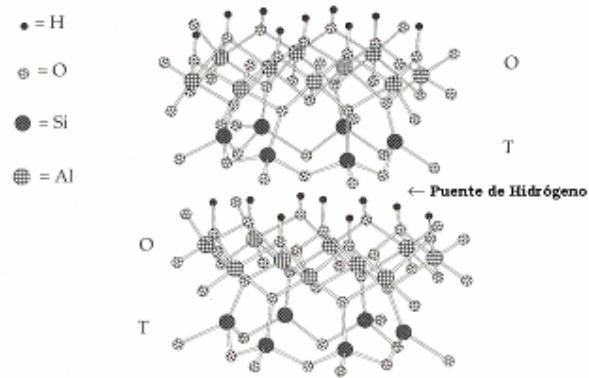


Figura 4. Estructura de caolinita.

La sílice ha sido el compuesto más estudiado después del agua, por lo que al menos se conocen una docena de fases para el SiO_2 puro, donde se han logrado identificar más de 22 fases de sílice, pero algunas de ellas dependen de la presencia de impurezas o defectos. Estos intrigantes complejos estructurales, acoplados a la gran utilidad científica y tecnológica de la sílice, mantienen asegurado el interés en el estudio continuo en estos materiales. Por mucho, la forma más común en que se encuentra el SiO_2 es el α -cuarzo, figura 5, que es el principal constituyente de muchas rocas, tales como el granito y arenas.



Figura 5. α -cuarzo o cristal de roca en forma natural

Además, se encuentra sólo, como cristal de roca y en formas impuras como cuarzo rosa, ahumado (café rojizo) marrón (café oscuro) amatista (violeta) y citrino (amarillo). Algunas formas con baja cristalinidad de cuarzo incluyen la

calcedonia (varios colores). Otras modificaciones menos comunes de la forma cristalina de SiO_2 son la tridimita, cristobalita, y los extremadamente raros minerales coesita y estisovita. El SiO_2 vítreo, también se encuentra en la naturaleza en forma de tectitas, obsidiana y el raro mineral lechatelierita.

En la fase α -cuarzo, que es la forma más estable termodinámicamente a temperatura ambiente, hay dos distancias ligeramente diferentes de enlace Si-O (159.7 y 161.7 pm) y el ángulo Si-O-Si es 144° . A 573°C la fase α -cuarzo se transforma en la fase cristalina β -cuarzo, que tiene la misma estructura general, pero ahora con ángulos Si-O-Si de 155° : por lo que, con apenas ligeros desplazamientos atómicos se llevan a cabo transiciones reversibles durante el enfriamiento, preservando la estructura cristalina hasta el final, a esto, se le llama una transformación no reconstructiva.

Por otro lado, un cambio estructural más drástico ocurre a los 867°C cuando la fase β -cuarzo se transforma en β -tridimita. Esta es una transformación reconstructiva que requiere del rompimiento de enlaces Si-O para permitir que los tetraedros $[\text{SiO}_4]$ se ordenen en una forma más simple, formando una estructura hexagonal más abierta y de más baja densidad. Por esta razón, los cambios son lentos y esto permite que la fase tridimita se encuentre como una fase mineral (metaestable) debajo de la temperatura de transición. Cuando la β -tridimita se enfría a $\sim 120^\circ\text{C}$ sufre una transición reversible rápida, no reconstructiva a α -tridimita (metaestable) debido a desplazamientos despreciables de los átomos. A la inversa, cuando la β -tridimita se calienta a 1470°C , ésta sufre una transformación y lenta reconstructiva a β -cristobalita y esta fase, puede retener la estructura como una fase metaestable, cuando se enfría por debajo de la temperatura de transición. Además, ligeros desplazamientos se dan rápida y reversiblemente en el intervalo de temperaturas de 200 - 280°C para dar lugar a la formación de α -cristobalita (Si-O 161 pm, Si-O-Si 147°). Estas transiciones se resumen en el anexo 1A.

Finalmente, la ***sílice vítrea o amorfa***, figura 6, es un material de gran importancia científica e industrial, por sus propiedades químico-físicas, entre las que destacan su alta resistencia a la corrosión química (particularmente a los ácidos), una muy baja conductividad eléctrica, y buena transparencia en el visible y ultravioleta cercano, UV. Para la obtención de la sílice vítrea, se pueden mencionar dos métodos principales. En el primero, se obtiene por la fusión de cristales de cuarzo de alta pureza o enriqueciendo arenas ricas en sílice a temperaturas por arriba de los 2000°C , mientras que en el segundo método, se atomiza tetracloruro de silicio, SiCl_4 , dentro de una flama de hidrógeno-oxígeno o en vapor de agua, los vapores de sílice se depositan en un sustrato y se consolidan subsecuentemente a $\sim 1800^\circ\text{C}$.

Debido al alto costo de su manufactura, el uso de la sílice vítrea de alta pureza está limitado a espejos astronómicos, fibras ópticas, crisoles para fusión de silicio de alta pureza y lámparas de alta eficiencia, además es el material más refractario de uso comercial con un coeficiente de expansión térmica lineal (α) muy bajo $\sim 5.5 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$ ($5.5 \text{ nm/cm}^\circ\text{C}$).

El SiO_2 amorfo de menor pureza, es fundamental para la fabricación de vidrio (envases, vidrio plano, vidrios ópticos, etc.) donde se requiere de bajos contenidos de Fe_2O_3 ; también es muy importante que no estén contaminados con minerales difíciles de fundir como cromita, espinelas o rutilo. Otros usos importantes, son la fabricación de esmaltes, ladrillos refractarios y vidrio de sílice. El cuarzo de calidad extra puro se requiere para la fabricación de triclorosilano (HSiCl_3) y de tetracloruro de silicio (SiCl_4) punto de partida para la fabricación de silicio metálico grado electrónico y de fibras ópticas, respectivamente ^(11,12).

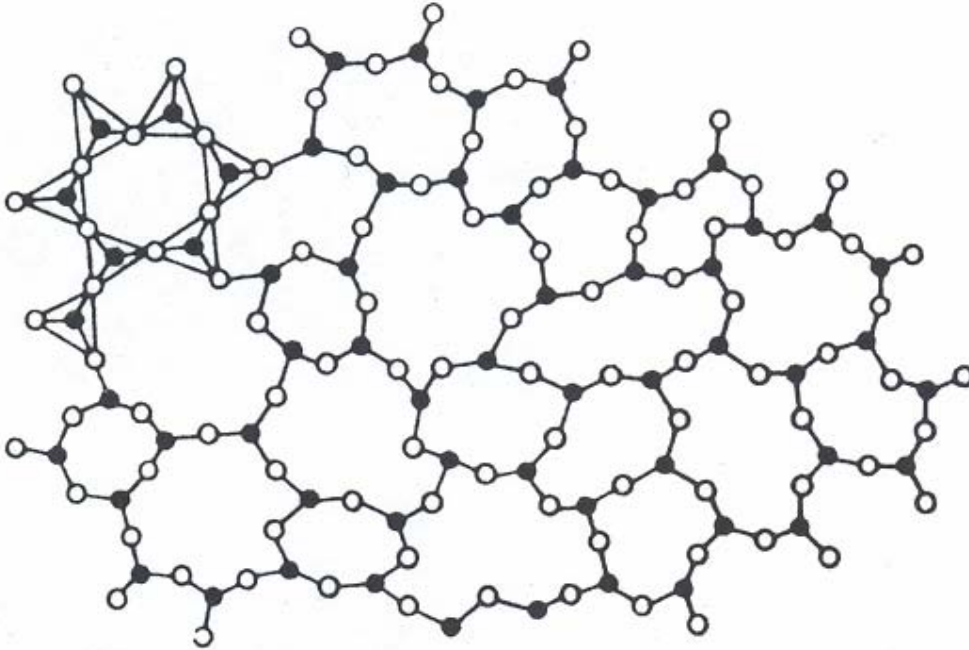


Figura 6. Esquema de SiO_2 amorfo

1.2 Método Sol-Gel

Una suspensión coloidal de partículas sólidas, menores a $1\mu\text{m}$ en tamaño recibe el nombre de sol⁽²⁾. Un gel, se forma cuando las partículas coloidales coalescen para formar una red continua entrecruzada de sólido con una fase líquida intersticial. En la técnica sol-gel para la formación de vidrios, generalmente se usan alcóxidos metálicos ($\text{M}(\text{OR})_n$, R = grupo alquilo) y oxisales metálicas como precursores de óxidos. Estos compuestos se disuelven o se hidrolizan por reacción con el agua para formar un sol como primera etapa. Las partículas coloidales en el sol gradualmente se eslabonan y polimerizan para formar un gel en lugar de crecer independientemente para formar un precipitado. Para convertir el gel húmedo en un vidrio posteriormente se deshidrata y se remueve la fase líquida intersticial, además de someterlo a una sinterización mediante la aplicación de calor.

La ventaja principal del proceso sol-gel, radica básicamente en que los reactivos generalmente se mezclan en fase líquida durante la hidrólisis, por lo que se puede alcanzar una homogeneidad a nivel molecular. Como

consecuencia de la homogeneidad, las transformaciones térmicas se dan a más bajas temperaturas para materiales obtenidos por éste método que para los mismos materiales obtenidos por métodos cerámicos tradicionales. La única etapa en donde se aplica una cantidad significativa de calor, es durante la sinterización, donde únicamente se necesita calentar ligeramente arriba de la temperatura de transición vítrea, T_g , del material. El uso de temperaturas bajas reduce el problema de alguna reacción química con el contenedor, junto con los reactivos de alta pureza, lo que virtualmente nos asegura un alto grado de pureza en el producto final. Además, es posible obtener fases metaestables que no pueden obtenerse empleando el método cerámico, debido precisamente a que en éste último, las temperaturas de reacción son significativamente más altas.

Sin embargo, hay tres desventajas asociadas a la técnica de sol-gel:

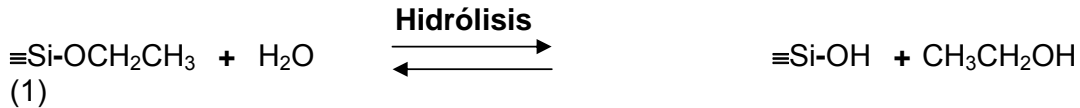
- a) La producción de agrietamientos durante las etapas de secado, lo que hace extremadamente difícil la preparación de piezas monolíticas.
- b) El ciclo total de producción es demasiado lento para muchas aplicaciones comerciales y;
- c) El alto costo de los materiales utilizados que sólo alcanza a compensar parcialmente el ahorro de energía derivado del procesamiento a baja temperatura.

A pesar de ello, el método sol-gel es una de las vías de síntesis más atractivas para la preparación de matrices vítreas basadas en SiO_2 , especialmente para la preparación de polvos finos, fibras y películas de óxidos metálicos, tanto en el caso de materiales policristalinos como vítreos. Para la preparación de materiales cristalinos por este método se requiere incluir procesos de cristalización y/o transformación, dado que los geles son de naturaleza amorfa. La obtención de diferentes microestructuras en el producto final es posible mediante la selección adecuada de los precursores, controlando la reacción de hidrólisis y las condiciones de reacción del proceso. El proceso sol-gel, se puede utilizar también para producir una gran variedad de geles de óxidos porosos, variando no únicamente la composición química, sino además, la textura, lo cual incluye la variación del área superficial, el volumen de poro, distribución de tamaño de poro, etc..

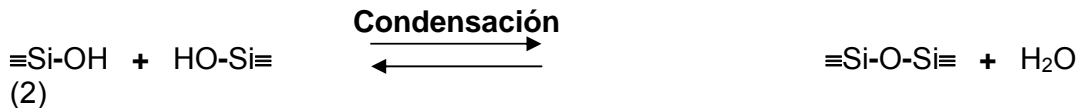
Para la obtención de geles de silicio, destacan por su amplio uso el tetrametoxisilano, TMOS, el tetraetoxisilano, TEOS, y el silicato de sodio, mientras que generalmente, se utilizan los ácidos nítrico o clorhídrico, HNO_3 , HCl , para su hidrólisis en medio ácido y el hidróxido de amonio, NH_4OH en medio básico.

Los alcóxidos de silicio como el $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, o como el $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, (TMOS y TEOS por sus siglas en inglés) y el agua son inmiscibles, por lo que para hacer más eficiente su hidrólisis se utilizan disolventes comunes generalmente alcoholes como metanol, CH_3OH , o etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Esta dilución provoca una disminución inevitable en la densidad del gel seco, resultando un material de alta porosidad, a veces no deseable, como consecuencia de la eliminación del disolvente ⁽¹³⁾.

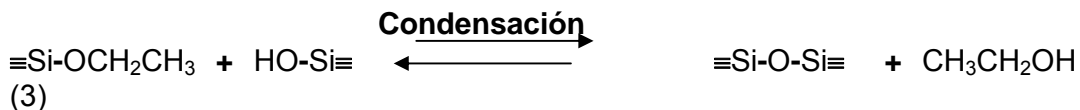
La síntesis de geles de dióxido de silicio amorfo ($\alpha\text{-SiO}_2$), por el método sol-gel, se lleva a cabo mediante una secuencia de reacciones de hidrólisis y de condensación, además de las reacciones inversas, eterificación y despolimerización alcohólica e hidrolítica.^(2,13)



Eterificación



Hidrólisis



Alcohólisis

Las reacciones anteriores (hidrólisis y condensación) conducen a la gelificación, donde la evaporación posterior del disolvente, tiende a producir sólidos con altas áreas superficiales 200 a $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Las superficies terminan con grupos OH o bien OR, donde R representa un grupo alquilo (en este caso $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$). La concentración de ellos, depende de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4$ y además de la concentración del alcohol, ROH (utilizados generalmente para favorecer la hidrólisis de los alcóxidos), además de las condiciones catalíticas específicas, etc.⁽²⁻⁶⁾. Durante los tratamientos térmicos, empleados para la densificación, algunos substituyentes orgánicos atrapados durante la condensación, se pirolizan a temperaturas menores a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Los silanoles continúan la condensación de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3), hasta una completa consolidación. Si el calentamiento se lleva a temperaturas próximas a los $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, el resultado es un material completamente denso, el cual, es difícil de diferenciar de uno que se haya obtenido por el método convencional a partir de sílice fundida.

El proceso sol-gel se utilizó inicialmente para preparar materiales no porosos, pero se ha encontrado que se puede utilizar para preparar casi cualquier material cerámico incluso materiales de alta porosidad como los aerogeles de sílice, los cuales consisten de más del 90% de aire y menos del 10 % de sílice sólida con una estructura altamente ramificada. Los aerogeles al igual que los óxidos de silicio obtenidos por el método sol-gel, se preparan generalmente por la hidrólisis y policondensación de alcóxidos, catalizados en presencia de un ácido o una base y seguidos de un secado supercrítico^(2,14,15,16).

Cuando un fluido se somete a condiciones por encima de su presión y temperatura críticas, se encuentra en su estado supercrítico. Se trata pues del uso de un gas no tóxico, como el dióxido de carbono, que es el fluido extractor supercrítico por excelencia. Las condiciones supercríticas para este gas son

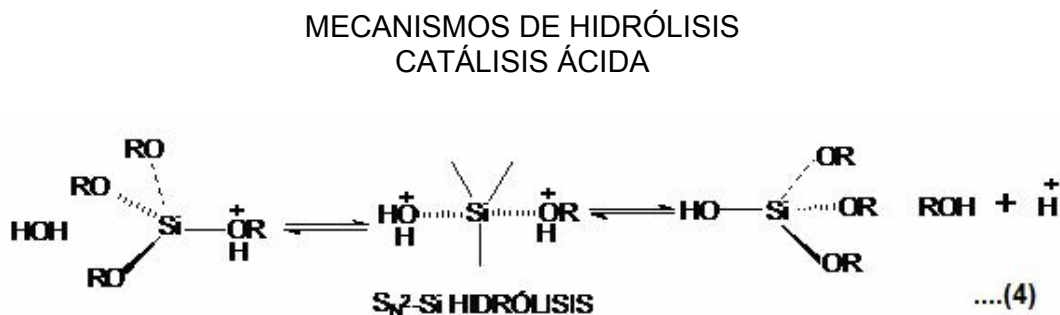
temperatura (31.1 °C), presión (72 atmósferas) y densidad (0.47) que son condiciones muy asequibles. En condiciones supercríticas el dióxido de carbono, como otros gases, adquiere el poder de solvatación (una propiedad típica de los líquidos) y se puede usar como disolvente de diversos componentes alimentarios, aprovechando, además, su baja viscosidad, su alto coeficiente de difusión, gran penetrabilidad y elevada velocidad de extracción. Otra ventaja adicional es que, variando las condiciones de presión y temperatura y, con ello, la densidad del fluido supercrítico, se puede cambiar su selectividad como disolvente hacia diversos componentes, extrayéndolos diferencialmente, sin necesidad de cambiar el fluido extractor. La eliminación del disolvente, para aislar el ingrediente puro extraído, no puede ser más sencilla, basta reducir la presión y el fluido supercrítico se convierte en gas que se evaporara espontánea y totalmente. La adición de otros componentes, como acetato de etilo, al dióxido de carbono suele extender grandemente su grado de aplicabilidad.

1.3 Mecanismos de polimerización

1.3.1 Mecanismos de hidrólisis de TEOS (tetraetoxisilano) en medio ácido.

Se ha propuesto que la hidrólisis del TEOS (tetraetoxisilano) por su interacción con el agua, H₂O, está influenciada por dos efectos, uno estérico y otro inductivo, además, parece ser específico a la catálisis ácida (H₃O⁺). Se ha observado que la reacción es de orden 2 respecto al agua y de orden 1 respecto al TEOS⁽²⁾. Basados en estos factores, se argumenta generalmente, que la hidrólisis procede por reacciones de desplazamiento nucleofílico bimolecular (reacciones S_N2-Si) implicando estados de transición intermedios pentacoordinados, aunque por analogía a la química del carbono, los iones silicio, Si(OR)₃⁺, se han sugerido como posibles intermediarios.

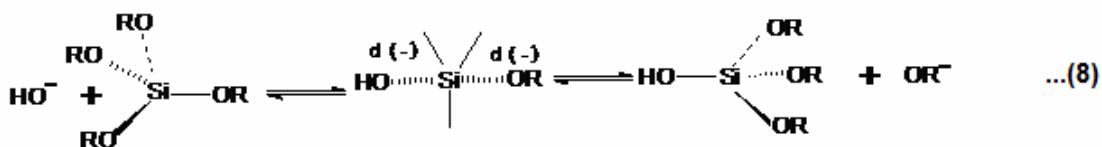
En la hidrólisis catalizada bajo condiciones ácidas, es muy probable que la reacción se inicie por la protonización de un grupo alcóxido. La baja densidad electrónica del silicio, hace a éste más electrofílico y por lo tanto, más susceptible de ser atacado por el agua. Pohl y Osterholz⁽¹⁷⁾ apoyan un estado de transición con característica de tipo S_N2. La molécula de agua ataca desde la parte trasera y adquiere una carga parcial positiva, reacción 4.



El agua reacciona con el ión siliconio para formar un silanol y el protón es regenerado al medio.

1.3.2 *Mecanismos de hidrólisis de TEOS (tetraetoxisilano) en medio básico.*

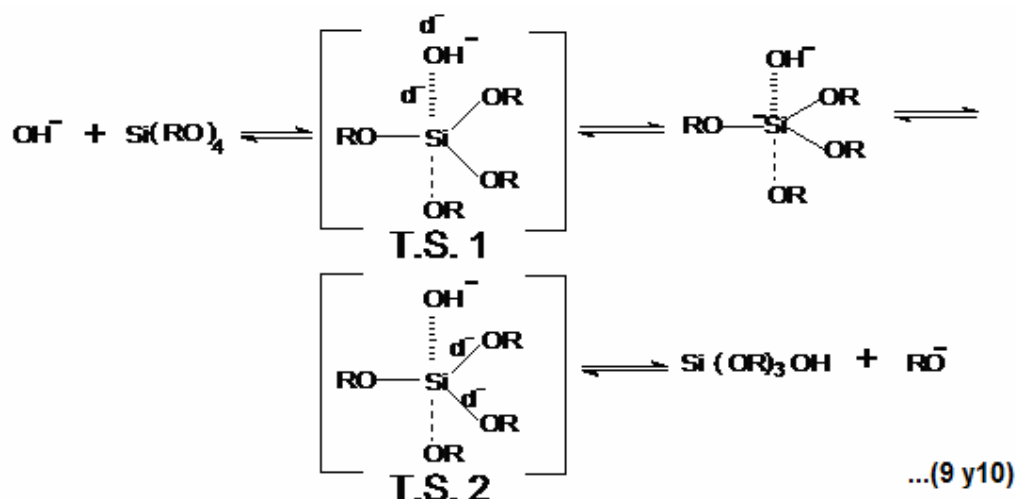
Bajo condiciones básicas es muy probable que el agua se disocie para producir especies nucleofílicas (aniones hidroxilo) que atacan rápidamente al átomo de silicio. Iler ⁽²¹⁾ y Keefer ⁽²²⁾ proponen un mecanismo S_N2-Si en el que el OH⁻ desplaza OR⁻ con inversión del tetraedro de silicio.



Como se discutió para la hidrólisis catalizada por ácido, este mecanismo también se ve afectado por los efectos estéricos e inductivos.

Pohl y Osterholtz ⁽¹⁷⁾ están a favor de un mecanismo S_N2^{**}-Si o S_N2^{*}-Si que envuelve un estado estable intermedio pentacoordinado. El intermediario decae a través de un segundo estado de transición en el que uno de los ligandos que lo rodean puede adquirir una carga parcial negativa. Ecuaciones 9 y 10.





(* distingue entre la formación o el decaimiento de los estados de transición, T.S.1 y T.S.2.)

La hidrólisis se da únicamente por desplazamiento de un anión alcóxido, el desplazamiento, puede favorecerse por el enlace de hidrógeno de un anión alcóxido con el disolvente.

Debido a que el silicio adquiere una carga formal negativa en el estado de transición $S_N2^{*-}\text{Si}$ o $S_N2^-\text{Si}$ el mecanismo es bastante sensible a la inducción, así como, a los efectos estéricos. Los sustituyentes tales como OH^- ó $-\text{OSi}$ pueden ayudar a estabilizar la carga negativa sobre el silicio causando la hidrólisis, la velocidad aumenta con el grado de sustitución de OH^- , mientras que los electrones provenientes de los sustituyentes pueden causar que la velocidad de hidrólisis disminuya, de acuerdo con la ecuación 5. Debido a que la inversión de la configuración no está implícita en la ecuación 5, la velocidad de la hidrólisis puede incrementarse además con el aumento de la condensación.

Se espera que la cinética de la hidrólisis sea de primer orden respecto al $[\text{OH}^-]$ y de segundo orden respecto al agua y silicato (tercer orden la cinética completa) para los tres mecanismos, $S_N2-\text{Si}$, $S_N2^{*-}\text{Si}$ y $S_N2^-\text{Si}$. Por eso, generalmente no es posible distinguir entre esos mecanismos basados en el orden de reacción.

1.4 Ondas ultrasónicas y sonoquímica ^(23,24)

La radiación ultrasónica y su efecto sobre las especies moleculares en estado líquido o en disolución es de gran importancia en este trabajo, por eso, a continuación se presenta brevemente información relevante acerca de las características de una onda ultrasónica. La velocidad promedio del sonido en los líquidos es de ~ 1500 m/s; el ultrasonido se extiende en un intervalo de frecuencias de aproximadamente 15 kHz a 10 MHz, con longitudes de ondas acústicas asociadas de 10 cm a 0.01 cm. El ultrasonido viaja a través de un líquido como una onda longitudinal, y las moléculas del líquido oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio en la dirección del movimiento de la

onda. A lo largo de la onda, se generan regiones de alta y baja presión, como se representa en la figura 7A y 7B.

La generación de micro-burbujas se da a partir de los gases atrapados en micro cavidades de impurezas microscópicas (por ejemplo partículas de polvo) inherentemente presentes en un líquido, o en las imperfecciones en la pared del envase. En nuestro caso, según se explica en el capítulo 2, antes y durante la irradiación ultrasónica se hace pasar a través de la mezcla TEOS/H₂O un flujo continuo de un determinado gas durante 15 minutos, por lo que es de esperar que el medio reactivo esté saturado en dicho gas. El núcleo del gas se expande bajo la influencia de la onda ultrasónica y se separa para formar micro burbujas libres en el líquido. Las microburbujas absorben energía continuamente desde la onda y crecen isotérmicamente. Cuando las burbujas tienden a un tamaño crítico (aproximadamente 2 a 3 veces el radio de resonancia) implosionan violentamente. Asumiendo un colapso adiabático, la temperatura de estos puntos calientes se puede estimar usando la ecuación 3,⁽²³⁾ donde, T_f es la temperatura del centro, T_i es la temperatura ambiente, R_{max} y R_{min} son los radios máximo y mínimo de la burbuja, y γ es la relación de calores específicos (C_p/C_v) del gas dentro de la burbuja. $\gamma = 1.67$ para gases monoatómicos y 1.40 para gases biatómicos, anexo 1B, tablas 6 y 7. Esta ecuación demuestra la importancia de γ en la determinación de la temperatura del colapso (el colapso no es completamente adiabático, así que la conductividad térmica puede afectar la temperatura final, T_f en un sistema real).

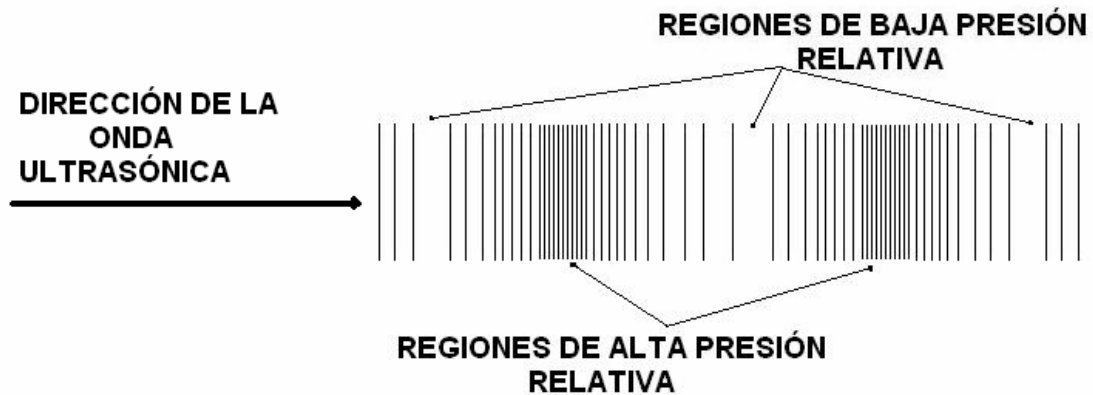


Figura 7A. Representación de zonas de alta y baja presión de una onda ultrasónica estacionaria

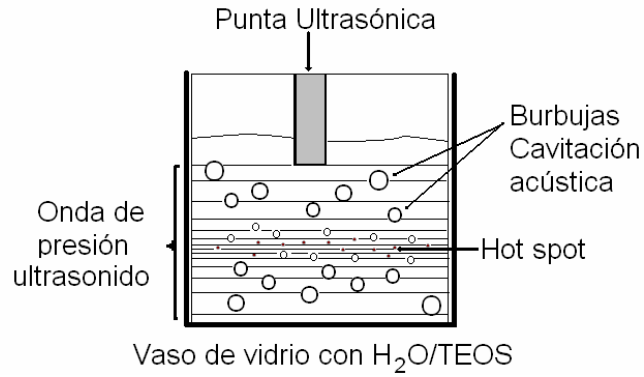


Figura 7B. Efectos de la presión generada por una onda ultrasónica en un líquido.

$$T_f = T_i \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right)^{3(\gamma-1)} \quad \dots(3)$$

Por consiguiente, durante la cavitación, se lleva a cabo un intenso calentamiento debido a la formación de estos puntos calientes localizados en la zona de alta presión, alcanzando temperaturas de alrededor de 5000 °C y las presiones generadas in situ se han calculado en un intervalo de 500 a 1000 atmósferas, con una vida media de unos microsegundos. La figura 8 ilustra las temperaturas alcanzadas en estos puntos.

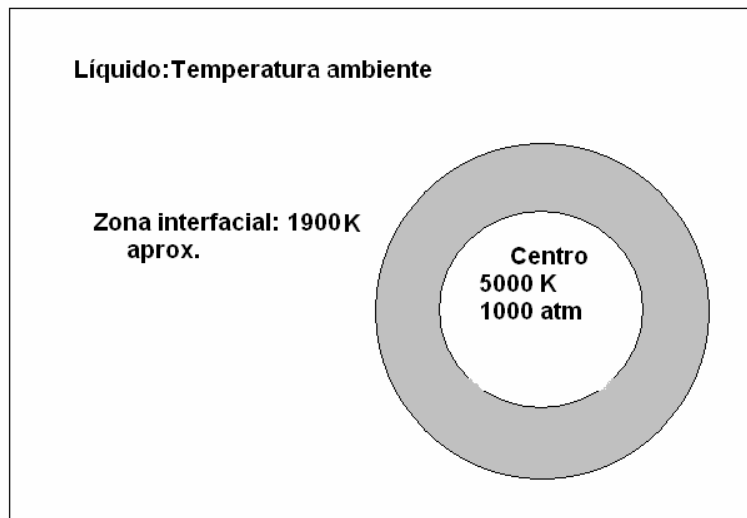


Figura 8. Condiciones teóricas calculadas en puntos calientes.

Finalmente, mediante la ecuación 4, es factible calcular la presión efectiva en una región dada del líquido, donde: P_t = presión total de una región específica en el líquido, P_h = presión hidrostática y P_a = Presión acústica en una región y tiempo particular.

$$P_t = P_h + P_a \quad \dots(4)$$

Debido a estas drásticas condiciones de reacción, el ultrasonido ha dado origen a una química de alta energía⁽²⁴⁻²⁸⁾ relativamente nueva que está íntimamente relacionada con el proceso de cavitación acústica, la sonoquímica, en la que las reacciones químicas se pueden dar en tres diferentes regiones:

Región 1: En el interior de las burbujas que colapsan, por ejemplo en el centro de la misma en donde existen altas temperaturas y presiones. Bajo estas condiciones el disolvente dentro de la burbuja experimenta reacciones de pirólisis.

Región 2: La interfase entre la burbuja que colapsa y el resto del disolvente, donde existen también altas temperaturas y gradientes de presión, aunque menores que en el interior de la burbuja. En disoluciones acuosas la tendencia relativa de solutos no volátiles para descomponerse térmicamente o para generar radicales en un punto caliente depende de su capacidad para acumularse en la interfase gas/disolución de las micro-burbujas.

Región 3: El resto de la disolución se encuentra básicamente a temperatura ambiente (en realidad ocurre un ligero calentamiento paulatino de la disolución durante la irradiación, el cual es fácil de eliminar utilizando un baño térmico externo). Los radicales libres formados en la región caliente pueden difundirse hacia el resto de la disolución y reaccionar para dar productos similares a aquellos encontrados en la química de disoluciones irradiadas.

Además, las olas de la cavitación en los sistemas líquido-sólido, producen colisiones de partículas con alta velocidad, siendo la energía de este impacto suficiente para fundir la mayoría de los metales. Las colisiones entre partículas son capaces de inducir cambios drásticos en la morfología de su superficie, composición y reactividad.

La sonoquímica puede entenderse parcialmente en términos de una combinación de combustión química y química de radiación.

El ultrasonido se puede aplicar a las reacciones químicas existentes entre líquidos homogéneos, heterogéneos y en sistemas líquido-sólido. Además, se utiliza también para crear superficies limpias o muy reactivas en los metales, así como para la iniciación o mejora de las reacciones catalizadas homogénea o heterogéneamente. La irradiación ultrasónica difiere de las fuentes de energía tradicional (como el calor, luz o la radiación de ionización) en la duración, presión, y energía por molécula. Anexo C, tabla 8.

Los efectos químicos del ultrasonido no vienen de una interacción directa de las especies moleculares, ya que su longitud de onda, 1cm-0.01cm, es muy superior a las dimensiones moleculares. En cambio, la sonoquímica deriva principalmente del proceso de cavitación acústica. La cavitación sirve como medio de concentración de una energía sónica difusa. Es el fenómeno responsable de la sonoquímica y la sonoluminiscencia.

Los efectos químicos del ultrasonido son diversos e incluyen mejoras dramáticas en la estequiometría y en las reacciones catalizadas. En algunos casos la irradiación ultrasónica puede aumentar la reactividad en casi un millón de veces ^(23,29,30). La investigación realizada por los químicos sobre el ultrasonido durante los últimos años puede delimitarse en tres áreas: la sonoquímica homogénea, la sonoquímica heterogénea, y la sonocatálisis (la cual incluye a las dos primeras). En cada área, los nuevos descubrimientos, fundamentalmente de las reactividades químicas, han conducido a un progreso sustancial en la comprensión de los fenómenos responsables de las reacciones químicas.

Es conocido que el tratamiento ultrasónico de mezclas de TEOS/H₂O catalizadas con ácido (pH≤2) permite obtener los sonogeles de óxido de silicio sin la necesidad de usar el alcohol como un disolvente común⁽⁷⁾. Los efectos de la composición, el tiempo de sonicación y la temperatura del tratamiento influyen en las propiedades de los sonogeles y la conversión en las diferentes fases. Los "sonogeles" resultantes, tienen propiedades que difieren de aquellos geles preparados en disolución. En particular, su densidad se ve afectada dependiendo del método de preparación del sonogel.

1.5 Formación de radicales, Teorías Eléctrica y Térmica en el ultrasonido.

Para poder explicar los fenómenos que se observan cuando se aplica una onda de ultrasonido en un medio acuoso, algunos teóricos opinan⁽²³⁾ que los fenómenos observados durante el proceso de sonicación, son debidos a la alta temperatura alcanzada durante el proceso de cavitación durante la aplicación del ultrasonido y por consiguiente son de naturaleza térmica. Para este fin, se han realizado experimentos en compresión adiabática a altas temperaturas en sistemas acuosos para esclarecer esta hipótesis de los fenómenos observados. Por otro lado, otros investigadores⁽²³⁾ atribuyen los fenómenos observados a efectos de naturaleza eléctrica, pues algunos experimentos que han realizado aplicando descargas eléctricas producen resultados semejantes a los observados en sistemas acuosos cuando se someten al ultrasonido.

En presencia de gases inertes, Bauer y Taylor^(31,32) estudiaron la cinética de formación de los radicales OH• en la descomposición de agua en presencia de una onda de choque. La onda de choque fue producida en una atmósfera de argón, a una presión inicial alrededor de 6.55 Pa en presencia de vapor de agua. En este experimento se mostró que a temperaturas por debajo de 2900 K no se observa la formación de radicales OH•, mientras que a temperaturas arriba de 3000 K, los radicales OH• se forman, pero la luminiscencia dentro de los límites de sensibilidad del aparato no fue detectable. Únicamente se registró emisión de luz a 3200 K, en las regiones visible y UV. Bajo estas condiciones, la banda de la región 306.4 nm, corresponde a la emisión por radicales OH• que es bastante cercana a la banda en el espectro de sonoluminiscencia.

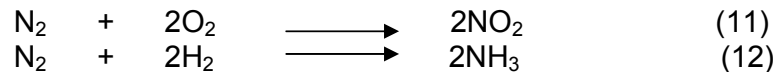
La velocidad de formación de los radicales hidroxilos se describe por la ecuación cinética

$$\frac{d(OH)}{dt} = k_0[H_2O][Ar]^{0.3} \quad \dots(5)$$

donde la constante $k \approx 4 \times 10^3 \text{ M}^{-0.3} \text{ s}^{-1}$ a 3080 K.

Por otro lado, el flujo de sonoluminiscencia y la velocidad de reacción sonoquímica estudiados por Young⁽³³⁾ depende no únicamente de las propiedades del líquido, sino además de la naturaleza del gas disuelto, siguiendo la serie de actividad en orden decreciente $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$. Young además estudió gases como H_2 y CO_2 .

Las reacciones que ocurren en compresión adiabática a alta temperatura en presencia de aire son:



En atmósfera de aire, Golubnichii et al.,^(34,35) estudiaron el comportamiento del agua en un campo ultrasónico, encontrando que se produce HNO_2 , H_2O_2 y HNO_3 .

En compresión adiabática la ecuación de Poisson de un sistema adiabático la temperatura de compresión varía de acuerdo con la ley

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1} \quad \dots(6)$$

y la presión de acuerdo con la ley
$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma} \quad \dots(7)$$

Donde γ es la relación de las capacidades calorífica a presión y volumen constantes, c_p/c_v . Lo que se asume por Noltingk y Neppiras⁽³⁶⁾ para una burbuja de cavitación.

Según las ecuaciones de cavitación se pueden alcanzar $1.2 \times 10^4 \text{ K}$, presiones de 10^3 MPa , en intervalos de tiempo de 10^{-4} s .

Capítulo 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como se verá más adelante, al inicio del capítulo 3, la obtención de sonogeles en ausencia de catalizadores requiere que la sonicación de los precursores (TEOS y H₂O) tenga lugar en un medio con atmósfera controlada, idealmente en una atmósfera de gas noble. Por lo mismo se procedió desde un inicio a diseñar una cámara de sonicación que cumpliera con este requisito. Adicionalmente se procuró también que la temperatura del sistema de reacción se mantuviera sin variaciones significativas durante el proceso de sonicación.

2.1 Arreglo experimental: Cámara de Reacción.

Las partes de la cámara de reacción, como se presenta en la figura 1, están construidas básicamente de material acrílico, posee un cuerpo cilíndrico de 0.9 cm de espesor de pared, además de dos tapas con cuerda del mismo material con un anillo de neopreno (empaques) para asegurar hermeticidad en la cámara. En el centro, hay un soporte, también de acrílico, con un orificio central y dos anillos de neopreno, uno exterior y otro interior. El anillo que se encuentra en la parte exterior de esta pieza, permite colocarla a presión sobre dos soportes, y separa en dos secciones perfectamente aisladas a la cámara.

Por otro lado, el anillo de neopreno que se encuentra en el orificio central de esta pieza de separación, posee un diámetro semejante al de un vaso de precipitado de 100 ml, por él, se introduce un vaso de esta capacidad a presión, y sirve como contenedor de los reactivos TEOS y H₂O. El anillo de neopreno que permite introducir a presión el vaso actúa como pared de separación entre las dos secciones de la cámara.

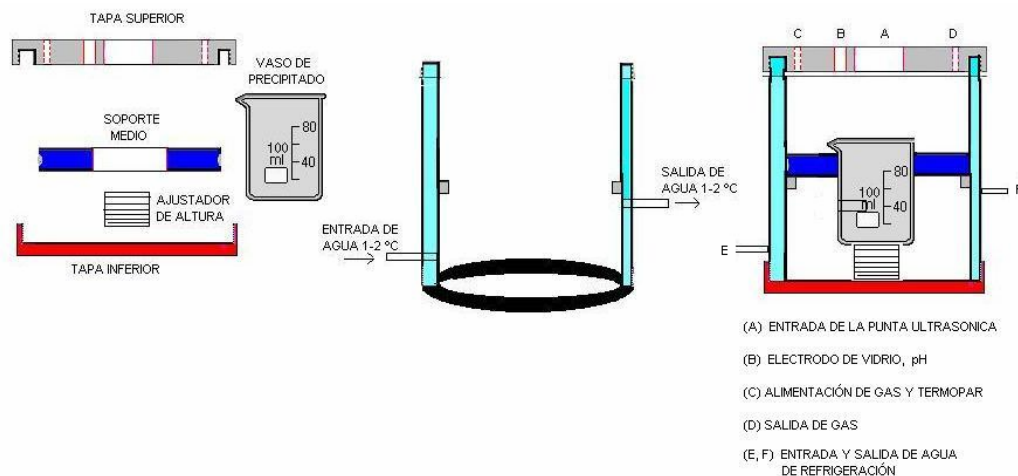


Figura1. Esquema de las partes de la Cámara de Reacción con Atmósfera Controlada para reacciones activadas por ultrasonido en medio líquido.

La tapa superior presenta cuatro orificios, El orificio (A) es de 3.5 cm de diámetro (\varnothing) y por él se introduce la punta ultrasónica, así mismo, por el orificio (B) de 1.25 cm de \varnothing se introduce un electrodo de vidrio, con él, es factible medir el pH del sistema de reacción en cualquier momento. Los orificios marcados como (C) y (D) de 0.625 cm de \varnothing son los puntos de entrada y salida de gas, por lo que la atmósfera de reacción se puede enriquecer con el tipo de gas que se desee y se puede medir la cantidad de gas mediante un medidor de flujo que se encuentra conectado en serie al final de la salida del gas.

Además, se ha aprovechado el orificio de la alimentación de gas para introducir paralelamente al sistema, un termopar tipo K, y medir la temperatura en el vaso de reacción, que se localiza siempre a la misma altura, pues se fija previamente mediante una pieza en forma de tornillo (hembra/macho) que se expande o se contrae hasta la altura deseada. Finalmente, los puntos (E y F) corresponden a la entrada y salida de agua fría, que se adiciona mediante una bomba, a una velocidad de flujo de 2.3 litros/minuto, este flujo permite mantener el control sobre la temperatura de reacción. El volumen de la parte inferior de la cámara que funciona como zona de enfriamiento es de 0.4 litros, por lo que en cada minuto, se desplazan aproximadamente 5.75 veces el volumen de esta zona fría. En la figura 2, se presenta el arreglo experimental real del sistema, así como, la cámara de reacción, en donde se pueden apreciar todos los componentes anteriormente citados.

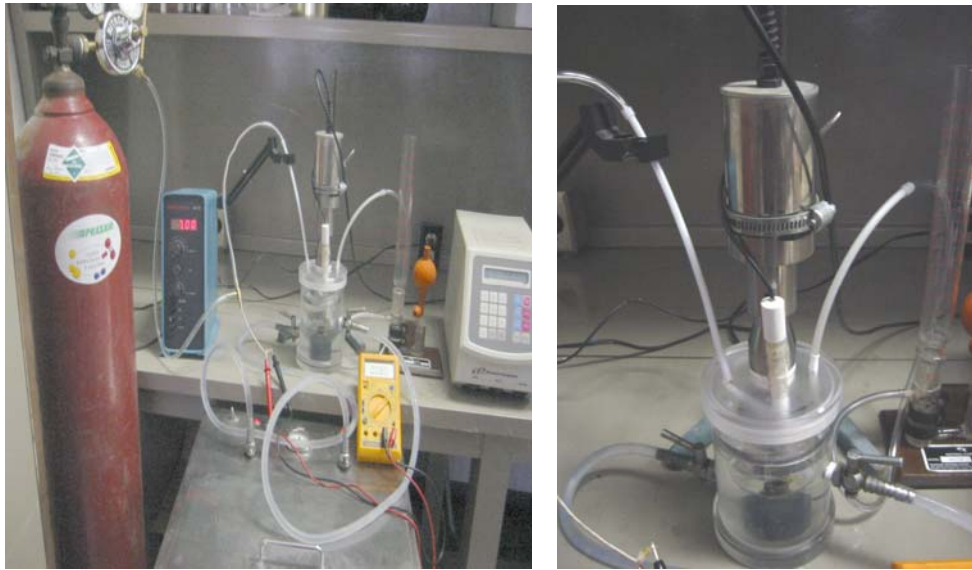


Figura 2. Arreglo experimental real del sistema y Cámara de Reacción con Atmósfera Controlada para reacciones activadas por ultrasonido en medio líquido.

En la figura 3A, se muestra el aspecto del sistema TEOS/agua al final de la sonicación, este aspecto corresponde al de una emulsión muy fina. En la figura 3B, se observa el aspecto de la misma emulsión luego de 12 horas de reposo, donde ambas presentan un aspecto incoloro y la fase rica en TEOS se encuentra en la parte superior, mientras que en la fase inferior, se localiza la parte de TEOS hidrolizado. Como se aprecia también en la misma figura no parece haber reacción entre los dos componentes, sin embargo, existe una parte de TEOS hidrolizado incoloro que se encuentra disuelto en la parte inferior. Este TEOS hidrolizado, es el que posteriormente se transformará en óxido de silicio luego de un proceso de secado.



Figura 3A. Emulsión de TEOS/H₂O al final del proceso de sonicación.



Figura 3B. Aspecto de la emulsión luego de 12 horas de reposo.

2.2 **Evaluación del comportamiento de la Cámara de Reacción**

2.2.1 **Medida de la Temperatura de Reacción**

La cámara de reacción se probó en función del tiempo para medir la *temperatura, pH y el control de la atmósfera de reacción* (mediante la adición de diferentes gases). En la figura 4, se presentan las mediciones de la temperatura realizadas con un termómetro y un termopar tipo K. Las medidas se comparan contra la escala de medición de temperatura que posee el control de refrigeración, el cual abastece de agua fría mediante una bomba a la cámara de reacción durante el proceso de reacción, y mantiene la temperatura de reacción estable. Las correlaciones de temperatura en el intervalo de 1 °C a 20 °C son muy lineales, mientras no se alcanza la temperatura de solidificación del agua a 0 °C. Cuando se alcanza el punto de solidificación, las lecturas del termómetro, termopar K y el termopar del refrigerador no cambian, porque están registrando la temperatura del cambio de estado líquido-sólido del agua⁽³⁷⁾ y en este punto, no hay cambio de temperatura.

Sabemos que la temperatura de solidificación del agua es 0 °C, por lo que aprovechamos las lecturas de los tres registros anteriores para calibrar el sistema y correlacionar los valores de temperatura entre ellos. Así, tenemos que el termopar del refrigerador indica 0.5 °C, cuando la temperatura debería de ser cero, por lo que está 0.5 °C arriba de los valores reales de la temperatura que mide. Por otro lado, en el termómetro, tenemos una lectura de -1.0 °C para el punto de solidificación, por lo que mide un grado menos de la temperatura real del sistema. Finalmente, con el termopar tenemos una lectura constante de 0.99 mVolts para una lectura de 0 °C. Para obtener los valores reales de la temperatura, podemos aprovechar las ecuaciones lineales presentadas en la gráfica y corregir los resultados con los valores de desviación mencionados anteriormente.

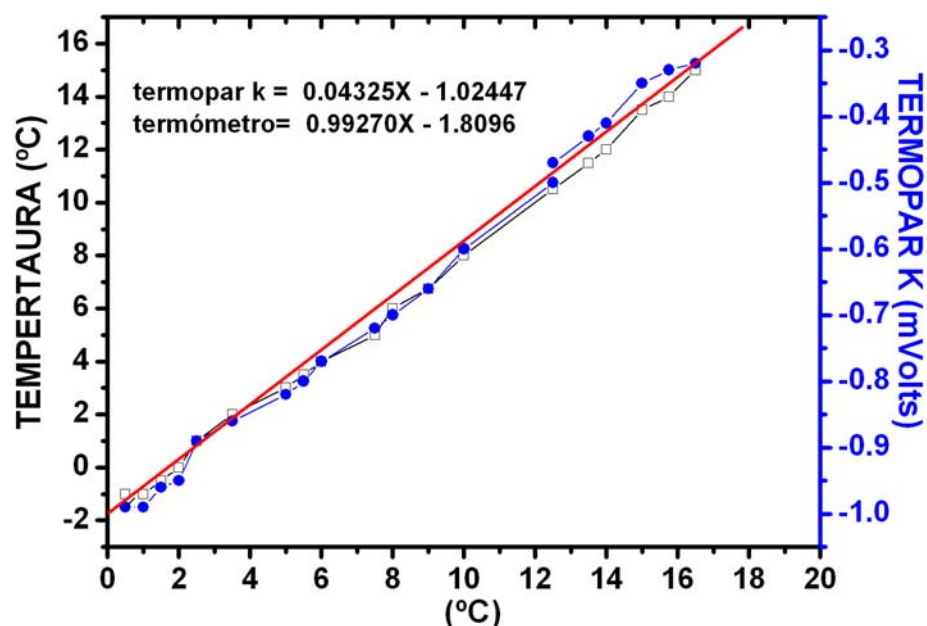


Figura 4. Calibración del termopar

2.2.2 Preparación de la atmósfera de reacción e influencia de la temperatura de reacción

A partir de la calibración del termopar, se procedió a realizar mediciones de la temperatura en un experimento típico, fijando la potencia de sonicación en 180 watts y tres horas de proceso de irradiación intermitente (5 segundos de irradiación por cinco segundos de reposo) en diferentes atmósferas reactivas. La atmósfera de reacción, se prepara haciendo burbujear dentro del vaso de reacción 150 ml/min del gas a experimentar, primero durante 15 minutos como purga y enriquecimiento de la atmósfera, después este flujo se mantiene durante todo el proceso de sonicación. El burbujeo de gas a temperatura ambiente dentro del vaso de reacción a 0 °C, provoca un calentamiento adicional al producido por la sonicación de aproximadamente 3 °C. En la tabla 1, se presentan los resultados obtenidos para las diferentes potencias y tiempos de sonicación, mientras que en la figura (5) se presentan los resultados obtenidos para 180 watts de potencia y 3 horas de sonicación.

Los resultados obtenidos mostraron que no existe una variación importante en la temperatura cuando la atmósfera cambia. En todos los casos, se aprecia un aumento rápido de la temperatura durante los primeros 5 minutos del proceso de sonicación, con una disminución gradual a medida que el tiempo transcurre, hasta alcanzar una temperatura promedio de 8 °C ± 1°C, sin importar el tipo de gas que se utilice para la reacción, tal como se presenta en la figura 5.

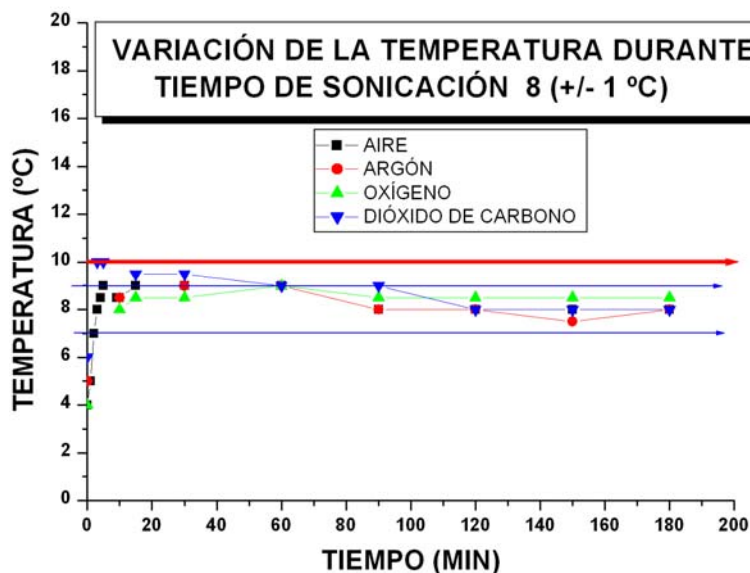


Figura 5. Temperatura de reacción en función del tiempo y de la atmósfera de reacción a las condiciones de irradiación de 180 watts con irradiación intermitente. Las flechas en rojo y azul, indican las temperaturas máxima y mínima que se alcanza durante el proceso de sonicación.

2.2.3 Efecto de la potencia y el tiempo de sonicación sobre la temperatura de reacción

Cuando las condiciones de potencia y tiempo varían, las temperaturas aumentan de forma gradual, tal como lo muestra la tabla 1. Las temperaturas presentadas en la tabla, son las que se alcanzan en el vaso de reacción al finalizar cada experimento, y se tomaron con un termómetro de mercurio. Las temperaturas finales de reacción, aumentan de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha en la tabla, según aumentan el tiempo y la potencia del ensayo. Con el agua fría circulando alrededor del vaso durante el proceso de sonicación, se evita un aumento excesivo en la temperatura de las muestras y al mantenerlas en un intervalo de 5 a 11 °C, también se evita las pérdidas por evaporación, para cualquiera de las condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 1
Temperatura final de reacción

Potencia (watts) \ tiempo (hr)	60	120	180	240	300
1	5 °C	7 °C	8 °C	8-9 °C	9 °C
2	5 °C	8 °C	8 °C	9 °C	9 °C

3	6 °C	8 °C	8-9 °C	11 °C	11 °C
---	------	------	--------	-------	-------

Las pérdidas por evaporación, es una de las mejoras de este sistema experimental, pues en general, otros sistemas de sonicación abiertos con sistemas de enfriamiento externo como este, reportan pérdidas por evaporación de 15-20%, y además no tienen un adecuado control de la temperatura, la cual, puede variar de ambiente hasta 70 °C o más⁽²⁵⁾. La manera en que se probó que las pérdidas de evaporación son mínimas, fue midiendo el volumen total de los productos al final de cada experimento y compararlos contra los reactivos colocados al inicio. En la tabla 2, se presentan algunos de los resultados utilizando algunas variables importantes.

Tabla 2. Pérdidas por evaporación

Condiciones Experimentales	Vol. Sup.	Vol Inf.	Vol. Final	% PÉRDIDAS
ARGÓN, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	27.0	23.0	50.0	0.0
OXÍGENO, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	22.7	27.0	49.7	0.6
AIRE ATM, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	23.5	26.3	49.8	0.4
AIRE ATM, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	23.5	26.0	49.5	1.0
AIRE ATM, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	22.3	26.5	48.8	2.4
AIRE ATM, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	22.2	27.0	49.2	1.6
AIRE ATM, 30%, 2HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	20.5	29.0	49.5	1.0
AIRE ATM, 30%, 1HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	23.4	26.0	49.4	1.2
AIRE TAN, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PSI	23.3	26.8	50.1	0.2
AIRE TAN, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PS ABAJO	23.8	25.0	48.8	2.4
AIRE TAN, 30%, 3HR, 25/25, 5/5, 8°C, PS ARRIBA	23.2	25.0	48.2	3.6

Abreviaturas: **ATM**, atmósfera, **30%** Potencia de irradiación = 180 watts, **25/25** es la relación en volumen H₂O/TEOS e igual a una relación mol 12.37, **5/5** son lapsos de 5 segundos de irradiación por 5 segundos de reposo, **8 °C** es la temperatura final, **PSI** es la **P**osición de la **S**onda de ultrasonido en la Interfase, **PS** abajo o **PS** arriba de la interfase, **TAN** tanque.

2.2.4 **Medición del pH.**

En las figuras 6, se presentan los resultados experimentales obtenidos para una muestra de agua sometida a un proceso de sonicación en atmósfera de argón. Al inicio del proceso, como es característico de este sistema, se da un aumento en la temperatura y posteriormente, se alcanza un equilibrio entre la cantidad de calor que se suministra por la sonda y el que se retira por efecto de la circulación de agua fría en el exterior. Al cabo de los primeros 7 minutos de sonicación, el sistema tiende a equilibrarse en ~10.5 °C.

La gráfica muestra que el pH del agua se mantiene entre 7.0 ±0.5, cuando se utiliza una atmósfera de argón, sin embargo, si el mismo experimento se realiza con el sistema abierto, aire del ambiente, el pH del agua cambia hacia pH(s) más ácidos, cercanos a 4, manteniéndose prácticamente constante a partir del mismo tiempo de sonicación. Las explicaciones de la variación del pH ya se trataron en el capítulo uno y se seguirán tratando en el capítulo de resultados. De esta manera se demuestra la efectividad de la cámara de reacción para mantener el agua sonicada en atmósfera de Ar libre de especies ácidas durante el proceso de irradiación ultrasónica.

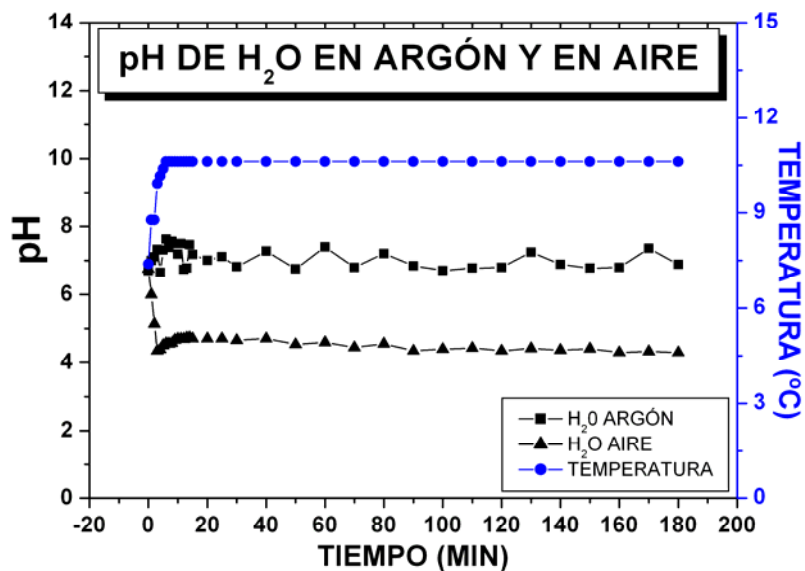


Figura 6. pH y Temperatura del agua en función del tiempo de sonicación.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Difracción de rayos X, DRX

El equipo utilizado para obtener los patrones de difracción de rayos X, fue un Bruker-axs D8-Advance, utilizando la radiación K- α de Cu de 1.5406Å, un monocromador de grafito, avance de paso de 0.01° y un tiempo de barrido de 0.6s, desde 2° hasta 70°.

2.3.2 Análisis Químico Elemental (EDX)

Para el análisis químico elemental por la técnica de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS ó EDX), por sus siglas en inglés, se utilizó el equipo electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL modelo 5600 LV, equipado con una microsonda marca Noran.

2.3.3 Análisis Térmico Gravimétrico, ATG y Calorimetría Diferencial de Barrido, CDB

Para los análisis térmicos se utilizó un equipo Netzsch STA-449C, Júpiter, con una velocidad de calentamiento 10 °C/min en aire desde temperatura ambiente hasta 1400 °C, y una velocidad de enfriamiento de 20°C/min hasta 50 °C.

2.3.4 Espectroscopia Infrarroja, FTIR

Para la caracterización por espectroscopia infrarroja se utilizó un equipo Nicolet Nexus 670-FT-IR , 4000cm⁻¹ hasta 400 cm⁻¹. En el intervalo del espectro localizado de 1500 a 4000 cm⁻¹ se usó un monolito de SiO₂, como ventana y en el intervalo de 400 a 1500 cm⁻¹ se utilizó una pastilla de KBr (bromuro de potasio) con una concentración de SiO₂ al 1% ±0.05% en peso de la muestra de SiO₂ y una resolución espectral de 4 cm⁻¹.

2.3.5 Espectroscopia Raman

Para la caracterización por espectroscopia Raman se utilizó un equipo Nicolet Almega-XR, Raman Dispersivo, en el intervalo de 4000 a 100 cm^{-1} , utilizando un láser de 532 nm, con una resolución espectral 4 cm^{-1} .

2.3.6 *Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, RMN*

El equipo de RMN en donde se obtuvieron los espectros de sólidos es un Bruker ASX 300, la frecuencia de resonancia del ^{29}Si es 59.59 MHz, la muestra se gira a 5 kHz y el pulso de repetición es de 8 s".

Por la gran importancia de esta técnica en la interpretación de los resultados, es necesario presentar algunas consideraciones adicionales, para una mejor interpretación de los espectros obtenidos en los métodos SGC y SGNC, además de las diferentes energías (potencia \cdot tiempo) atmósferas de reacción, pH(s) y temperaturas.

La técnica de RMN usada para el ^{29}Si es una herramienta muy poderosa para el estudio de la química de los silicatos. El primer espectro de ^{29}Si fue publicado en 1973⁽⁶⁾, seguido de tres publicaciones independientes que hablaban sobre el tópicó en 1974. Estos estudios claramente demostraron que el RMN ^{29}Si , puede contribuir ampliamente al conocimiento de la naturaleza de los silicatos debido a dos causas fundamentales que se presentan en sus espectros: (1) las señales de los grupos SiO_4 en diferentes arreglos estructurales se observan bien separadas en el espectro de RMN de ^{29}Si , (2) a partir de las intensidades de la señal, se pueden estimar las concentraciones relativas de las diferentes entidades estructurales. Por eso se puede obtener del espectro de RMN de ^{29}Si información detallada sobre la estructura y la distribución de los diferentes grupos y especies de construcción de silicatos presentes en las muestras en estudio.

A partir de los espectros, es factible calcular los valores de \mathbf{Q}^n (\mathbf{Q}^1 , \mathbf{Q}^2 , \mathbf{Q}^3 , \mathbf{Q}^4 , donde n varía de 1 a 4). La notación \mathbf{Q} , representa a un átomo de silicio unido a cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro, mientras que el valor de n indica el número de oxígenos dentro de un tetraedro SiO_4 que forman puente con otro átomo de Si (Puente Si-O-Si) de tetraedros SiO_4 vecinos. El superíndice n , también se conoce como índice de conectividad. Así, \mathbf{Q}^0 , denota al anión ortosilicato SiO_4^{4-} , \mathbf{Q}^1 grupos de cadena terminal, \mathbf{Q}^2 grupos a la mitad de una cadena o parte de un anillo, \mathbf{Q}^3 al sitio de una cadena ramificada, y \mathbf{Q}^4 al grupo de entrecruzamiento tridimensional de cadenas como se aprecia en la figura 6.

El intervalo total de corrimientos químicos de ^{29}Si observados en los espectros de RMN de ^{29}Si de silicatos y disoluciones de ácido silícico se extiende desde -60 hasta -120 ppm. Dentro de este intervalo, se han encontrado cinco subdivisiones perfectamente separadas que corresponden a las cinco posibles unidades de construcción \mathbf{Q}^n .

El pico del anión del silicato monomérico, SiO_4 , o \mathbf{Q}^0 , aparece del lado del campo más bajo, seguido en una secuencia regular de unidades \mathbf{Q}^1 hasta \mathbf{Q}^4 que cambian en alrededor de 10 ppm hacia campos más altos por cada nuevo enlace formado de Si-O-Si.

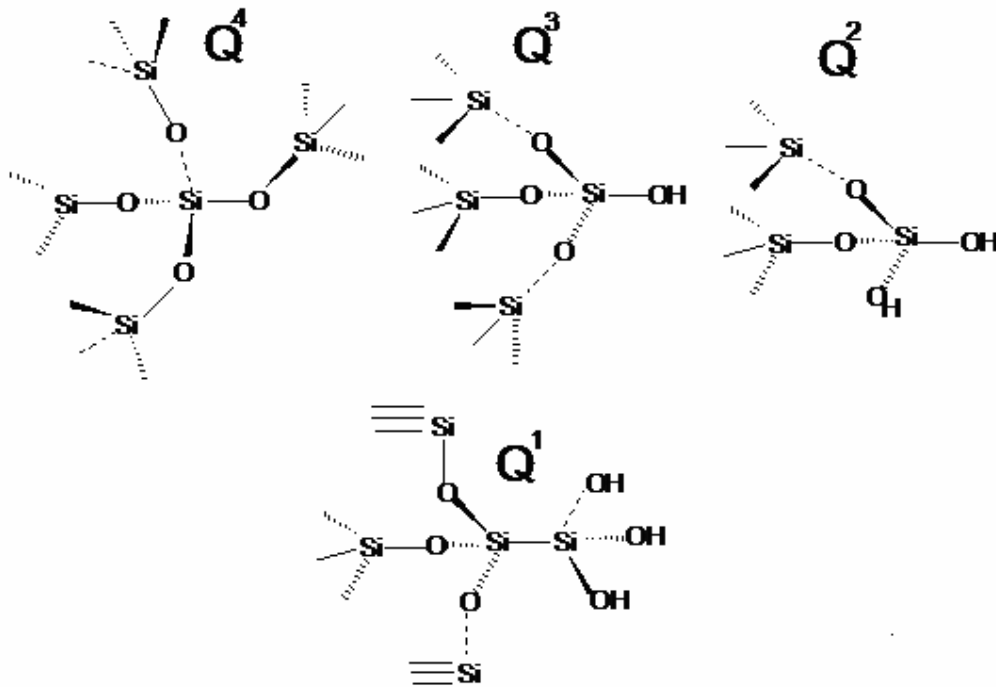


Figura 6. Unidades Q^4 , Q^3 , Q^2 y Q^1

Especie	Corrimiento químico	Grupos estructurales asociados
Q^0	-66 a -73 ppm	silicato monomérico, SiO_4 , o Q^0
Q^1	-76 a -83 ppm	dímeros Q^1
	>-79 ppm	Q^1 terminales (unidos a cadenas, Q^3 y Q^4)
Q^2	-81 ppm	trímeros de ciclosilicatos, mono o dímeros ($Q_2^2Q^3Q^1$)
Q^2	-81 a -91 ppm	anillos de 4 o más miembros, cadenas
Q^3	-95 a -101 ppm	menor estructura fina que Q^2
Q^4	-103 a -120 ppm	banda ancha sin estructura fina

En los espectros de RMN de silicatos en el intervalo de -66 a -73 ppm, se observa claramente la señal de las especies monoméricas del silicato, Q^0 . En el rango de -76 a -83 ppm hay dos grupos de señales presentes. El primer grupo está centrado a -79 ppm representa a los picos Q^1 de unidades de aniones diméricas mientras que otro pico ligeramente recorrido representa a los

grupos de cadenas terminales, o grupos Q^1 conectados con unidades Q^3 y Q^4 . El segundo grupo de picos centrado a -81 ppm pertenece a los grupos Q^2 que se originan en trimeros de ciclosilicatos acompañados de varias señales de grupos Q^2 en mono o dímeros trisustituidos en anillos, ejemplo $Q_2^2Q^3Q^1$. Grupos de Q^2 en anillos de 4 y más miembros y cadenas dan lugar al grupo de señales en el intervalo de -86 a -91 ppm. Las señales de Q^3 aparecen en el rango de -95 a -101 ppm y normalmente están menos resueltas que las unidades Q^2 . Las intensidades de los picos Q^3 son significativas en materiales que contienen silicatos altamente polimerizados. Finalmente el entrecruzamiento de grupos Q^4 da lugar a una banda considerablemente más ancha sin estructura fina, del lado del campo más alto del espectro, en el intervalo de -103 a -120 ppm. Las intensas señales en esta región son típicas de especies de silicatos con un grado de polimerización muy alto. Finalmente, la concentración relativa de las unidades estructurales Q^n se puede obtener directamente de las áreas integradas de los picos del espectro de RMN correspondiente y se puede usar para estimar el grado promedio de condensación de los tetraedros de SiO_4 presentes en el material.

2.3.7 Determinación de la Densidad de Muestras de SiO_2 .

La determinación de la densidad del SiO_2 , se realizó mediante el uso de un Proyector de Perfiles Nikon, Modelo V-16D, con una amplificación óptica de 50, con una división mínima de micrómetros, y una balanza analítica

2.3.8 Determinación de Área Superficial, Método BET.

El área superficial, se determinó en un equipo RIG-100, las condiciones utilizadas para estas determinaciones fueron: 30 minutos de secado a 200 °C, +/- 4°, secando por arrastre con una mezcla de gas de 30 % N_2 / 70% He. Se realizaron tres absorciones y sus correspondientes desorciones. El área determinada, se tomo a partir del promedio de estas tres determinaciones.

2.3.9 Microscopía de Barrido Electrónica, MBE

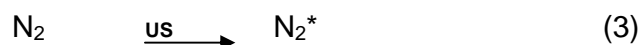
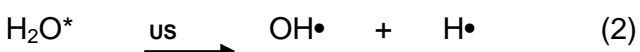
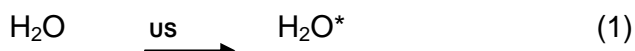
Las muestras fueron observadas en un Microscopio Electrónico de Bajo Vacío, Marca JEOL Modelo JSM 5900LV equipado con un detector de dispersión de energía de rayos X (EDX) marca Oxford para el análisis químico elemental. Las condiciones de trabajo fueron; un voltaje de aceleración de electrones de 20 KVolts. Las imágenes fueron tomadas a 500, 1000 y 2000 aumentos, formando la imagen con las señales de electrones retrodispersados. La presión utilizada en la cámara de la muestra fue de 20 Pascales.

Capítulo 3

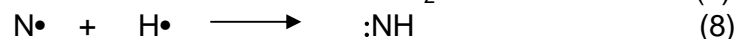
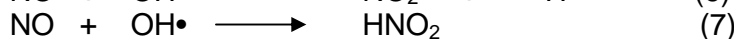
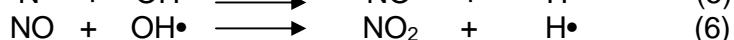
RESULTADOS

El objetivo principal de este trabajo es preparar nuevos sonogeles de SiO₂ a partir de mezclas de TEOS y H₂O neutra (no acidificada) utilizando la radiación ultrasónica como único agente de activación de la reacción. Se demostró que contrariamente a lo generalmente aceptado^(5,7,25) sí es posible obtener sonogeles de SiO₂ en ausencia de catalizadores ácidos ó básicos.

Con el fin de poder asegurar que en la obtención de estos sonogeles no participaron especies ácidas que pudieran jugar un papel catalítico fue necesario un diseño experimental ad-hoc de las condiciones de reacción, para evitar la generación de especies catalíticas como efecto colateral de la sonicación. Para ello se desarrolló la cámara de reacción que se presentó en el capítulo anterior. Es bien conocido que la sonicación de agua en presencia de aire puede producir la formación de especies de tipo NO_x⁽²³⁾ que se disuelven en el agua acidificándola, las reacciones de recombinación con la participación de átomos de nitrógeno puede ser diversa y complicada. Las reacciones probablemente se inicien con la formación de radicales HO•, H•, y N•, según el siguiente esquema de reacciones:



Donde N₂* y H₂O* son moléculas inestables. Mediante una recombinación de los radicales formados tenemos:



La recombinación de los radicales :NH da productos estables



Por otro lado, el H_2O_2 se forma como resultado de la recombinación de $\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot$ mientras que los productos de reacción de átomos de N con radicales $\text{OH}\cdot$ son HNO_2 junto con HNO_3 obtenidos por la reacción global:



Las pruebas previas realizadas en nuestro laboratorio confirman el hecho de la formación de especies ácidas. En efecto, cuando el agua neutra pura tridestilada fue sometida a irradiación ultrasónica en condiciones ambientales, su pH cambió de 6.7 ± 0.3 a 3.2 ± 0.3 . Estos resultados evidenciaron la necesidad de diseñar una cámara de reacción para trabajar en condiciones de atmósfera controlada, que fue descrita en detalle en el capítulo 2. Para comprobar la efectividad de la cámara de reacción se procedió a sonicar en atmósfera de Ar otra muestra de agua tridestilada y hervida conservando el resto de las condiciones iguales a las del ensayo anterior. En este caso el valor del pH del agua a lo largo del periodo de sonicación se mantuvo alrededor de 7.0 ± 0.4

De los ensayos previos presentados en el capítulo 2, se seleccionaron las siguientes condiciones de reacción como condiciones estándar para la preparación de los sonogeles no catalizados:

Potencia (watts)	Tiempo sonicación (seg.)	Temperatura baño	Temperatura Reacción	$\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ (ml) Rel. Vol.	Rel. Mol
180	5400	1 °C	8 °C	25/25	12.405

Al sonicar las mezclas de $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$ en estas condiciones se observa un valor final del pH de 4.1 ± 0.1 . Dado que según se demostró anteriormente en estas condiciones experimentales no se produce una acidificación del agua por efecto de la sonicación, esta disminución del pH debe entonces explicarse en términos de la formación de etanol⁽²⁵⁾ derivada de la recombinación de algunos radicales formados al irradiar ultrasónicamente la mezcla de reactivos (ver reacciones (18) y (19) de este capítulo).

Un experimento típico de este proceso consistió en utilizar una relación fija de volúmenes iguales de 25 ml de agua y TEOS, que corresponden a una relación molar $R=(\text{mol H}_2\text{O})/(\text{mol TEOS})=12.405$ con un tiempo de irradiación intermitente de tres horas (5 segundos de irradiación por 5 segundos de reposo) a 8 °C. Al término de la sonicación, la muestra presenta un aspecto de emulsión de color blanquecino lechoso. Cuando la muestra se deja reposar, la emulsión se separa en dos fases inmiscibles. En la parte superior, se observa un líquido incoloro que corresponde a TEOS que no reacciona y en la parte

inferior se observa un líquido incoloro que es el producto de la reacción de sonicación de la mezcla reactiva, como se presentó en la figura 3A y 3B del capítulo anterior. La fase superior entonces se separa y la fase inferior se deja secar obteniéndose terrones y polvo de color blanco, que corresponde a óxido de silicio. Dependiendo de la forma y velocidad del secado, en este paso se pueden obtener películas delgadas, formas monolíticas o polvos de SiO_2 , lo cual amplía su campo de aplicación.

La obtención de este nuevo tipo de sonogel plantea diversas preguntas que deben resolverse con el fin de profundizar nuestro conocimiento sobre los procesos de síntesis, estructura y propiedades de los mismos. Como primer paso se deben proponer vías o esquemas de reacción que sean coherentes con las condiciones experimentales empleadas y con los productos obtenidos. A continuación, es necesario hacer una caracterización de los geles obtenidos y compararlos con los sonogel preparados en presencia de catalizadores para así conocer las similitudes y diferencias entre ambos tipos de materiales.

Experimentalmente se observa que es factible obtener geles de SiO_2 por el método de sonólisis no catalizada. En lo sucesivo llamaremos a este material **(SGNC)** y la primera técnica utilizada para saber si realmente se obtiene SiO_2 es un análisis químico elemental.

3.1 Análisis Químico Elemental por EDX de SGNC.

El análisis químico elemental se realizó por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS ó EDX), por sus siglas en inglés que se presenta en la figura 1 y se resumen en las tablas 1 y 2.

El análisis local de la composición, muestra que por este método se obtiene óxido de silicio y trazas de carbono, como lo demuestran los datos tabulados en la tabla 1. Las trazas de carbono, se detectaron cuando las condiciones de sonicación cambiaron de 180 watts, 3Hr, a 240 watts, 3Hr, es decir, el aumento de 60 watts en la potencia produjo el carbono como producto adicional de la sonicación, como se aprecia en las tablas 1 y 2. Por esta razón, los experimentos posteriores, se realizaron a 180 watts como condición fija de síntesis.

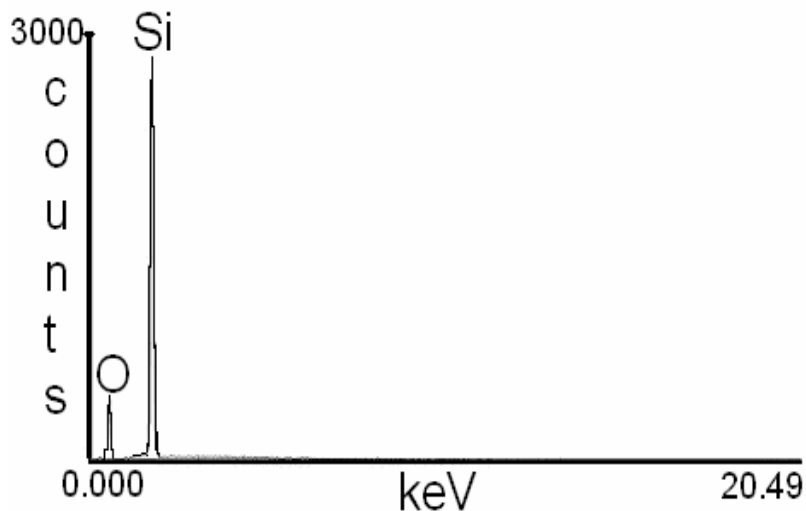


Figura 1. EDX de SiO₂, SGNC.

Tabla 1. Análisis elemental del producto obtenido a una potencia de sonicación de 180 watts.

Elemento	%Peso Elemento
O -k	46.83
Si -k	53.17
Total	100.00

SiO₂

Tabla 2. Análisis elemental del producto obtenido a una potencia de sonicación de 240 watts

Elemento	%Peso Elemento
C -k	10.36
O -k	43.96
Si -k	45.68
Total	100.00

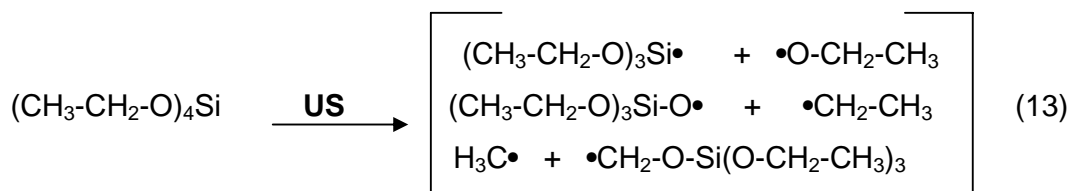
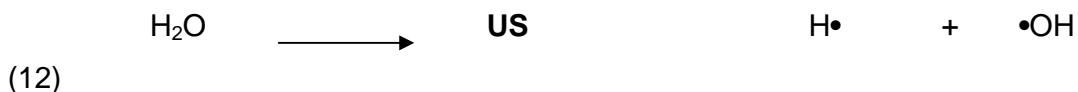
SiO_{1.68}C_{0.53}

3.2 Propuesta de esquemas de reacción para la formación de SiO₂ promovidos por irradiación ultrasónica.

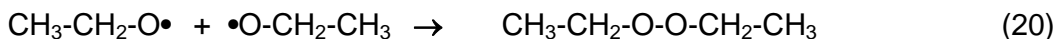
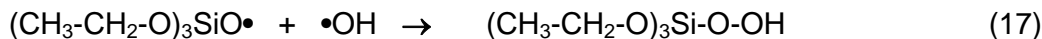
La meta principal de este apartado es proponer posibles esquemas de reacción que expliquen la formación de los sonogel obtenidos en ausencia de catalizadores. Tal propuesta debe contener esquemas de reacción que además de explicar la formación de los sonogel en ausencia de catalizadores sean coherentes con nuestro conocimiento actual sobre los efectos de la radiación

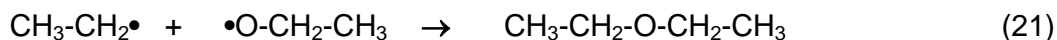
ultrasónica sobre líquidos y disoluciones en general, los cuales fueron también expuestos en el capítulo anterior.

La propuesta que se presenta tiene como punto de partida la formación de especies radicales derivadas de la irradiación ultrasónica del H₂O y del TEOS, y a partir de ahí se explica la formación de los geles de SiO₂. Efectivamente, es bien conocido que a partir de la sonicación de líquidos puros o de mezclas, se obtiene la formación de especies radicales muy activas⁽²³⁾, que bajo las presentes condiciones experimentales pueden ser los intermediarios responsables de la formación final de geles de SiO₂. Las siguientes reacciones muestran algunos de los principales radicales que se pueden formar por la sonólisis del agua y TEOS.



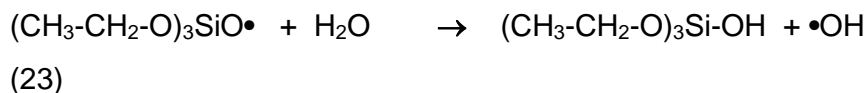
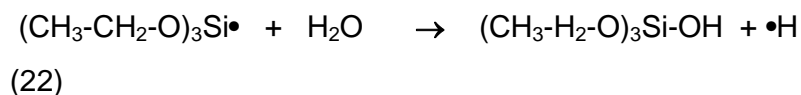
Asumiendo la formación de estos radicales, su posterior recombinación puede resultar en la formación de especies hidroxiladas, alcoholes, peróxidos, Si-etóxidos, etc., junto con hidrógeno y otros compuestos orgánicos. Algunos de esos posibles procesos de recombinación son los siguientes:



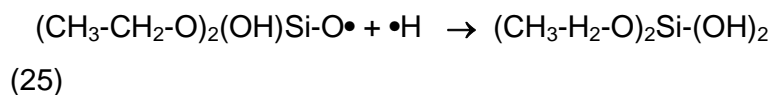
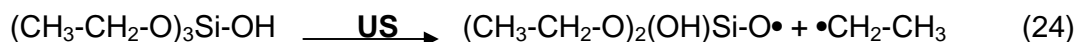


Las reacciones (14), (15), (18) y (19), son las de mayor interés para esta discusión, porque con ellas se obtienen hidroxietoxisilanos y etanol, que son los productos de reacción típicos de la hidrólisis catalizada de TEOS. Nótese que los radicales $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{Si-O}\bullet$ son más probables de formarse que $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{Si}\bullet$: la formación del primer radical rompe un enlace C-O con una energía de enlace más baja (aprox. 360 kJ/mol) que el enlace Si-O (452 kJ/mol). Por esta razón, a lo largo del periodo de irradiación, podría estar presente una cantidad más alta de $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{Si-O}\bullet$ y la formación de $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{Si-OH}$ podría ocurrir más favorablemente a través de la reacción (15). Por razones similares, la formación de etanol podría darse más fácilmente mediante la reacción (19).

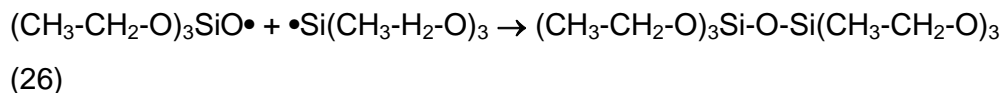
Adicionalmente, otras reacciones de propagación tales como (22) y (23) podrían ser caminos alternativos para formar los hidroxietoxisilanos.



Bajo un esquema similar, la sonólisis de especies de Si monohidroxiladas podría conducir a la formación de di, tri y tetra hidroxil-silano.



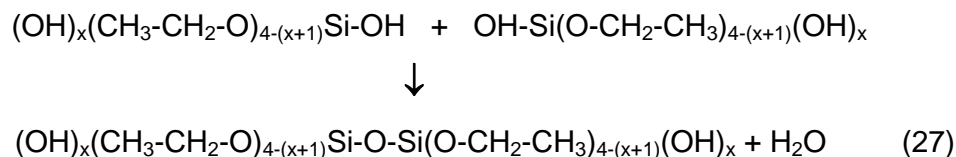
Finalmente, se pueden proponer reacciones semejantes a la condensación que conducen a la formación de especies de Si oligoméricas.



La sonicación de mezclas de TEOS/agua se llevó a cabo alternando periodos de irradiación y reposo, como se indicó en el Capítulo II. A lo largo de los periodos de sonicación, el efecto predominante debe de ser la formación de radicales, mientras, que en ausencia de irradiación el efecto predominante debe de ser la recombinación de los mismos. Este esquema de irradiación

(periodos cortos y alternados de sonicación y reposo) favorece justamente la formación de especies oligoméricas, ya que la ruptura de enlaces resultado del proceso de cavitación hace poco probable la formación de grandes cadenas moleculares. Por tanto, bajo este esquema de irradiación ultrasónica, no es de esperar la formación de largas cadenas poliméricas sino la formación de una suspensión coloidal conteniendo especies de Si hidroxiladas y especies oligoméricas -Si-O-Si-. Esta aseveración es consistente con las observaciones experimentales donde no hay signos de gelificación incluso después de periodos similares con potencias de irradiación más alta.

El proceso de gelificación (derivado de las reacciones de policondensación) debe entonces tener lugar predominantemente después de la etapa de sonicación, cuando la suspensión coloidal se mantiene en un contenedor cerrado por varias horas. En esta etapa, tendrían lugar las bien conocidas reacciones de policondensación:



que transcurren a bajas velocidades debido a la ausencia de catalizador. Esta es precisamente la observación experimental. El proceso de gelificación se puede activar térmicamente debido a su fuerte dependencia con la temperatura, el tiempo de gelificación a 40 °C es de únicamente 24 horas en lugar de los 5 días a 20 °C.

Asumiendo, en términos generales, el esquema de reacción propuesto, se derivan algunos hechos muy importantes. El primero de todos, la etapa de irradiación ultrasónica en ausencia de un promotor ácido promueve la formación por sonólisis de especies hidroxiladas (lo que es equivalente a la hidrólisis en el esquema sol-gel clásico), mientras que las reacciones de condensación son menos probables por lo que es de esperar la formación de especies oligoméricas altamente hidroxiladas. Por el contrario, después de la irradiación ultrasónica, únicamente ocurren las reacciones de condensación. En esta forma, bajo las presentes condiciones experimentales de sonólisis, los procesos de hidrólisis y condensación están prácticamente separados en el tiempo por lo que podrían ajustarse de forma independiente.

Adicionalmente, el método de síntesis que se presenta puede minimizar el problema asociado con las diferentes velocidades de hidrólisis de los precursores de diferentes óxidos, lo que es un problema importante en la preparación vía sol-gel de óxidos mixtos estequiométricos. Dado que las energías implicadas en los procesos de cavitación, exceden por mucho las energías de enlace de las moléculas precursoras es de esperar que la velocidad y probabilidad de sonólisis sea poco dependiente de las energías de enlace M-O en los diferentes precursores, así como independiente de la fuerza de los centros nucleofílicos de los mismos ya que, como se ha indicado

repetidamente, los mecanismos de sustitución nucleofílica no aplican en las condiciones experimentales de este trabajo.

3.3 Comparación de geles obtenidos en medio ácido (SGC) y con ultrasonido (SGNC).

Una vez discutido el punto de los procesos de reacción que conducen a la formación de sono-geles, **SG(s)**, es importante conocer algunas propiedades fisico-químicas y datos estructurales de los mismos. Para ello, en primer lugar se hace un estudio comparativo de la evolución térmica de un **sono-gel no catalizado**, (**SGNC**) de SiO₂ obtenido en atmósfera de argón con irradiación de 1.5 horas a 8 °C, con otro sono-gel que en lo sucesivo denominaremos **sono-gel catalizado (SGC)** obtenido catalizando la reacción con HNO₃ en presencia de ultrasonido como tradicionalmente se realiza esta síntesis. El SGNC, constituye la nueva propuesta como vía de síntesis del SiO₂. Es conveniente señalar que el SGNC obtenido en atmósfera de argón con irradiación de 1.5 horas a 8 °C, será el material que tomaremos como referencia para todos los estudios comparativos que se presentan en este estudio.

3.3.1 Análisis Térmico Gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido Simultáneo, ATG/CDB

Para iniciar el estudio comparativo de las muestras de SGC y SGNC se decidió llevar a cabo un análisis térmico de ambas muestras, ya que a partir de su evolución térmica se pueden inferir de manera indirecta posibles diferencias estructurales de los geles de partida. En la figura 2, se presentan los análisis térmicos gravimétricos y la calorimetría diferencial de barrido, ATG y CDB, de las muestras de SGC y SGNC.

3.3.1.1 Análisis Térmico Gravimétrico, ATG

Los análisis térmico gravimétricos, ATG(s), de ambas muestras presentan una gran semejanza, figura 2A. Durante los primeros 150 °C, se observa una caída muy rápida de peso, que se asocia a la pérdida de alcohol etílico y H₂O, que son los productos de las reacciones de condensación durante la formación del gel de óxido de silicio. El termograma que corresponde a la muestra SGC, presenta una pequeña pérdida adicional entre 200 °C y 240 °C, para continuar después con una ligera y continua pérdida de peso hasta 600 °C.

Por otro lado, el SGNC no presenta el escalón tan pronunciado en el intervalo de 200 a 240 °C, pero, sí se observa una zona con decremento continuo de peso entre 200 y 550 °C. Adicionalmente, ambas muestras presentan pérdidas de peso pequeñas y continuas en el intervalo que se extiende de 600 hasta 1400 °C, en ambos casos, estas pérdidas de peso se asocian a fenómenos de deshidroxilación. Las diferencias en peso observadas en este último intervalo de temperatura en ambas pruebas es -3.13 % en peso para el método realizado en SGNC, mientras que es de -2.15 % para el método SGC. Esta pequeña diferencia en el último intervalo nos indica que el método SGC produce geles con un menor contenido de OH residuales respecto al método SGNC lo que indica que el SGC presente un mayor grado de condensación. Por otro lado, la pérdida de masa entre temperatura ambiente y 600 °C es mayor para el SGC respecto al SGNC, lo que indica un mayor contenido de

alcohol y agua, que sería coherente con el mayor avance de las reacciones de policondensación en los SGC.

Finalmente, las pérdidas de masa entre 350 y 500 °C podría relacionarse con la descomposición de grupos etóxidos residuales, la mayor pérdida de masa en esta región corresponde a los SGNC, lo que indicaría la presencia en los mismos de una mayor cantidad de etóxidos residuales.

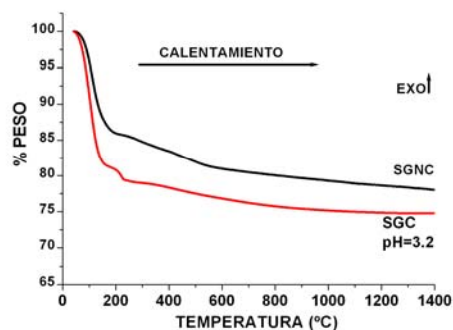


Figura 2A. ATG

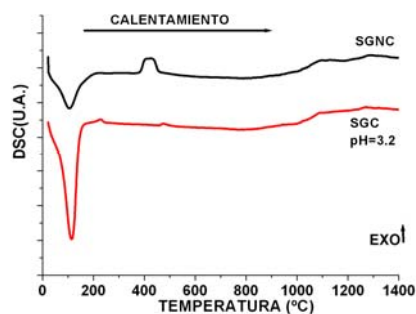
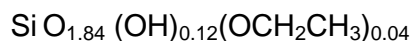
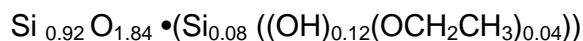


Figura 2B. CDB

Figura 2. Análisis térmico gravimétrico, ATG y calorimetría diferencial de barrido, CDB de óxidos de silicio obtenidos por método SGC y SGNC.

Los ATG(s) presentan un cambio total de peso de ~8% entre 200 y 1400 °C, figura 3A y 3B. En el caso de los SGNC si consideramos la caída de 2% asociado a los grupos etóxidos, que se aprecia en el intervalo de 380 a 525 °C, y que está asociado a un proceso exotérmico según el análisis de CDB, entonces tenemos que el porcentaje de grupos etóxido a lo largo del intervalo de temperatura de 200 a 1400 °C es ~2%. Este número representaría el número máximo de grupos etóxido residuales en el SGNC, ya que en el intervalo de 380 a 525 °C, no solamente se eliminan estos grupos sino también los grupos OH. Por otro lado, el porcentaje restante, correspondería a los grupos OH que salen en el proceso de deshidroxilación. Aunque esta suposición es bastante aventurada pues antes, durante y después de este intervalo también sin duda hay eliminación conjunta de dichos grupos, esta decisión de tomar solo el intervalo es porque se aprecia claramente el efecto exotérmico asociado a la eliminación de los grupos etóxido.

Con la asignación de la pérdida de peso de 2% atribuida a los grupos etóxido, el 6% del peso restante se asigna a la deshidroxilación (OH) y el 92 % restante es el SiO₂ formado. Es factible proponer, con base en estos porcentajes de peso de la fórmula mínima antes del calentamiento, para el SGNC:



En el caso del SGC, la pérdida de peso de 4.61 % se debe casi exclusivamente a deshidroxilación, pues en estas muestras no se presenta ningún proceso exotérmico apreciable en el intervalo de temperatura de tratamiento, figura 2B.

Por lo que una fórmula química aproximada para este gel antes del tratamiento se puede expresar como:

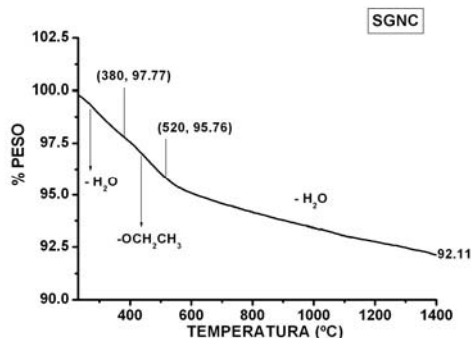
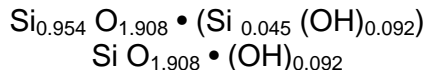


Figura 3A

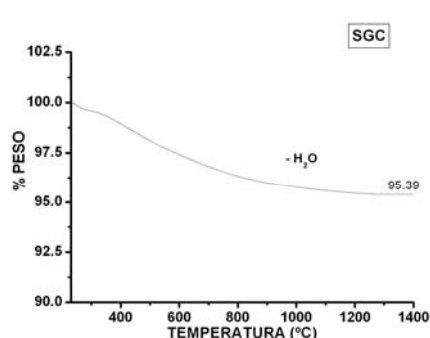


Figura 3B

Figura 3. Análisis térmico gravimétrico de óxidos de silicio obtenidos por método SGC y SGNC en el intervalo de temperatura de 200 a 1400 °C.

Así, el SGC presenta menos grupos OH superficiales, es decir, es más condensado. Una consecuencia de esta diferencia de grupos OH, es la diferencia en áreas superficiales que ambas muestras presentan como se verá más adelante en la figura 4. Nuevamente es necesario insistir en la relativa confiabilidad de estos cálculos, especialmente en el caso del SGNC cuyo contenido de OH tiene un valor mínimo. El valor real debe ser efectivamente mayor, ya que como se indicó entre 200 °C y 600 °C debe darse un proceso de deshidroxilación en paralelo con la pérdida y combustión de grupos etóxidos. Más adelante se regresará sobre este punto.

3.3.1.2 **Calorimetría Diferencial de Barrido, CDB**

La calorimetría diferencial de barrido, CDB, figura 2B, muestra en concordancia con los ATG(s), que las pérdidas de pesos en el intervalo de 20 °C a 200 °C, para ambos métodos, están asociadas a un pico endotérmico, el cual, corresponde a la evaporación del alcohol y agua presentes en el material. Posterior a esta temperatura la curva ATG de las muestras de SGC, presenta un escalón en el intervalo entre 208-240 °C, asociado con un pico exotérmico muy pequeño en la curva de CDB, lo que se puede atribuir a la combustión de grupos etóxidos residuales. Este pequeño cambio de peso, fortalece la propuesta de que el método catalítico favorece en mayor grado la hidrólisis y la posterior condensación del TEOS. Por eso, la eliminación por evaporación del alcohol y agua es mayor en el primer intervalo de temperatura y es más pequeña la combustión de etóxidos residuales asociados a procesos de condensación. Finalmente, el material presenta dos picos exotérmicos en el

intervalo de 1000 a 1400 °C, que se asocian a la formación las fases cristalinas de tridimita y cristobalita, respectivamente.

Por otro lado, el óxido de silicio obtenido por el método SGNC, al igual que el método SGC presenta una caída continua de peso en el intervalo de 200 a 600 °C. Además, presenta una muy pequeña inflexión adicional en el cambio de peso que se aprecia muy bien en la gráfica correspondiente en el intervalo de 350 a 500 °C. Asociado con esta caída tenemos un pico exotérmico más intenso, nuevamente el proceso se puede asociar a la combustión de un mayor número de grupos etóxidos residuales e incluso de etanol formado in situ. Finalmente, en el intervalo de temperatura de 900 a 1400 °C, ambos método presentan dos picos exotérmicos muy anchos y poco definidos a alta temperatura, los cuales, se asocian a la formación de las fases cristalinas tridimita y cristobalita, respectivamente.

3.3.2 **Área Superficial**

En la figura 4, se presentan los resultados experimentales del área superficial para los geles de óxido de silicio obtenidos por los métodos SGC y SGNC tratados a diferentes temperaturas. El gel obtenido por el método no catalizado presenta mayor área superficial (550 m²/g) que el obtenido por el método SGC (350 m²/g).

La explicación de esta amplia variación, se puede también atribuir al diferente grado de hidrólisis y condensación del TEOS precursor del óxido en cada caso.

El resultado anterior muestra que es factible proponer que en el caso del SGNC el proceso de sonólisis-condensación es menos eficiente que el de hidrólisis activada-condensación que ocurre en el caso del SGC, por lo que las muestras de los SGNC tendrían una estructura más abierta (menos compacta) que explicaría su mayor área superficial. A partir de los resultados anteriores, se puede decir que el método SGNC, produce óxido de silicio menos entrecruzado que el método de SGC, lo que influye en la lenta compactación estructural que se aprecia en la variación del área superficial a medida que la temperatura de tratamiento térmico aumenta.

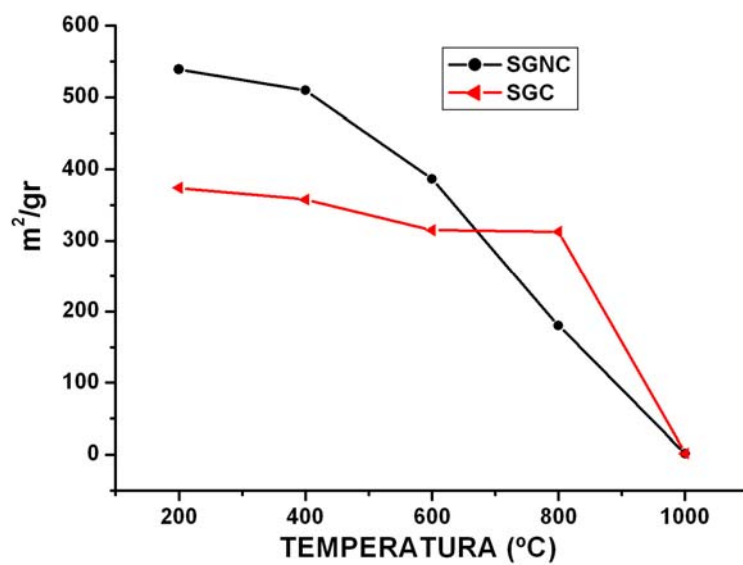


Figura 4. Áreas superficiales de óxidos de silicio obtenido por los métodos usados SGC y SGNC.

En la misma figura, se observa que el gel de óxido de silicio obtenido por el método SGC es bastante estable térmicamente hasta los 800 °C ya que su área superficial permanece sin cambios hasta esta temperatura, mientras que el obtenido por el método SGNC, experimenta una pérdida continua de área superficial desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, lo que indica que la matriz del sonogel sufre una compactación estructural continua a lo largo de todo ese intervalo de temperatura. Esta inestabilidad térmica del área superficial del SGNC pudiera verse como un factor negativo para ciertas aplicaciones, en contrapartida, este comportamiento del SGNC puede llegar a ser de alto interés ya que permite ajustar el área superficial del gel dentro de un amplio intervalo de valores mediante un tratamiento térmico controlado. Finalmente, ambos sonogeles, presentan una compactación estructural muy severa entre 800 y 1000 °C, alcanzando valores de áreas de ~ 2 m²/gr.

3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear, RMN⁽³⁸⁾

Con el fin de tener un soporte experimental más sólido sobre las indicaciones derivadas de los datos anteriores, en el sentido de que el SGNC debería presentar una estructura con menor grado de entrecruzamiento que el SGC, debido a un menor desarrollo de las reacciones de condensación, se decidió realizar un análisis comparativo de ambos tipos de muestras por RMN de ²⁹Si, en la figura 6, se presentan los espectros de RMN de ²⁹Si, de las muestras SGC y SGNC, mientras que en la figura 5, se presentan para una mejor explicación las especies formadas durante la reacción de hidrólisis, Q⁴, Q³ y Q².

Los resultados obtenidos se presentan posteriormente en la tabla 3 que corresponden a la deconvolución de los espectros respectivos de las muestras SGC y SGNC. En dicha tabla Q⁴, Q³ y Q² indican la posición de los picos del espectro; %Q⁴, %Q³ y %Q² representan las áreas relativas de cada pico expresadas en porcentaje; r² es el coeficiente de correlación de la

deconvolución; y %OH, corresponde al porcentaje de los grupos OH en los SG(s). Cabe hacer notar que los SG(s) no presentan especies Q¹. El proceso de deconvolución se realizó mediante el uso del programa PeakFit, v.3.0. Con el % de las áreas, se realiza el cálculo del % del grado de hidroxilación mediante la ecuación general:

$$\%OH = \left[\frac{3\%Q^1 + 2\%Q^2 + \%Q^3}{(\%Q^4 + \%Q^3 + \%Q^2 + \%Q^1) * 4} \right] \quad \dots(1)$$

% de Área Q¹ = % átomos de Si con tres oxígenos no puente y 1 oxígeno puente (Si-O-Si)

% de Área Q² = % átomos de Si con dos oxígeno no puente y dos oxígenos puente (Si-O-Si)

% de Área Q³ = % átomos de Si con un oxígeno no puente y tres oxígenos puente (Si-O-Si)

El % de OH obtenido mediante ésta ecuación está expresado en relación al total de O (oxígenos) de la muestra. Por tanto en la muestra SGC del total de los oxígenos aproximadamente el 7% corresponde a grupos OH.

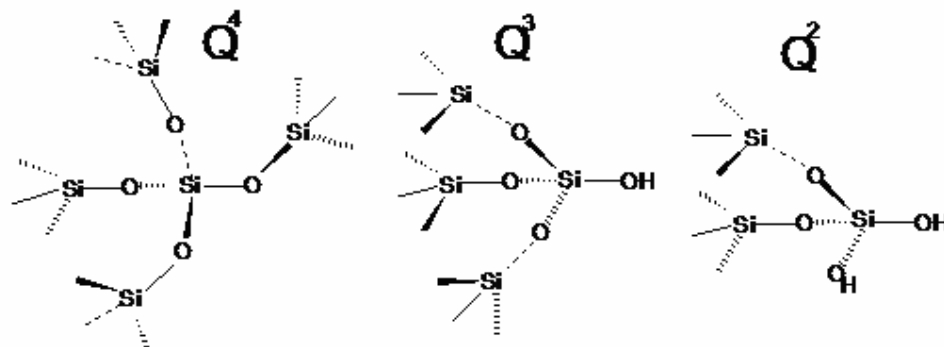


Figura 5. Especies Q⁴, Q³ y Q² formadas durante la sonicación.

Tabla 3. Deconvolución de espectros de RMN de SGNC y SGC

Muestra	Q ⁴ Pico1 ppm	Q ³ Pico2 ppm	Q ² Pico3 ppm	%Área Q ⁴	%Área Q ³	%Área Q ²	%OH	r ²
SGNC (Ar 8 °C)	110.20	100.89	91.45	54.42	37.82	7.74	13.32	0.99
SGC (HNO ₃)	111.57	101.42	-----	72.21	27.78	-----	6.95	0.98

Además, el 72.22 % de los átomos de Si restante se encuentran totalmente coordinados con átomos de oxígeno (Q⁴) como se aprecia en la figura 5. Por lo que la fórmula mínima para este material puede proponerse como SiO_{1.93}(OH)_{0.07}.

De la comparación de los espectros del SGC y el SGNC, figura 6, inicialmente se puede observar que existe una diferencia fundamental: el SGC no presenta

la señal Q^2 y solamente presenta las señales que corresponden a Q^3 y Q^4 . Lo anterior confirma definitivamente que el SGC está más condensado o más polimerizado que el que corresponde al SGNC, que sí presenta la señal Q^2 .

Comparando las áreas obtenidas para ambos espectros, podemos notar la abundancia de cada una de las especies de construcción en ambos materiales. En primer lugar el pico Q^4 es mayor en el SGC, lo que implica directamente que este material está más polimerizado que el SGNC. En segundo lugar, el valor más alto de Q^3 en el SGC fortalece la observación del mayor grado de polimerización con respecto al SGNC. Finalmente, el SGC no presenta la señal Q^2 , mientras que el SGNC presenta en un porcentaje significativo de esta señal. La presencia de las señales Q^3 y especialmente Q^2 en el SGNC resaltan la condensación parcial del silicato (formación parcial de puentes de oxígeno) este resultado deja ver claramente que estas unidades estructurales condensadas parcialmente, deben contener más grupos OH y grupos etóxido, pues el SGNC proviene de un precursor que contiene estos grupos.

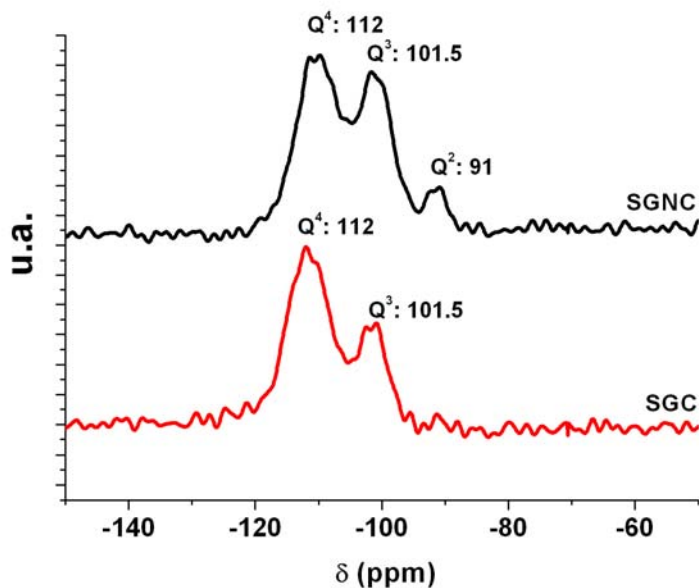


Figura 6. Espectro de RMN de SiO_2 , SGC y SGNC.

El porcentaje de grupo Q^n (áreas bajo la curva) se realizó por deconvolución de los espectros, como lo muestran las gráficas de las figuras 7 y 8, mientras que los valores obtenidos para ambas deconvoluciones se presentaron en la tabla 3.

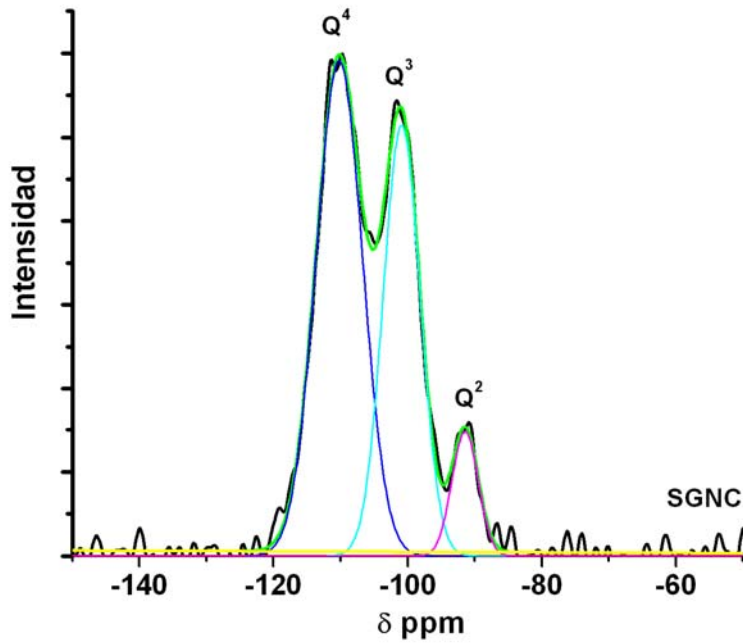


Figura 7. Deconvolución del espectro de RMN de SGNC

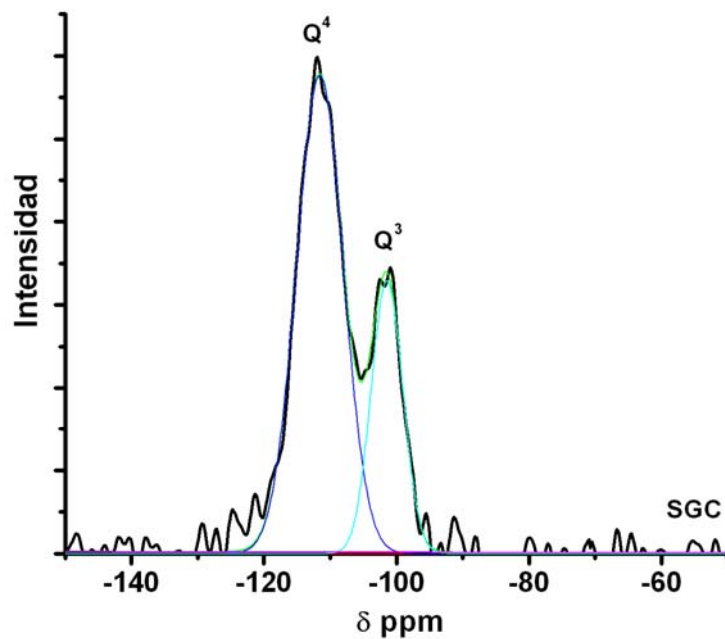


Figura 8. Deconvolución del espectro de RMN de SGC

De la misma manera el %OH calculado mediante la ecuación 1 para el SGNC es 13.32%, que es el porcentaje de átomos de oxígeno que está unido a un átomo de Si como grupo OH. Por lo anteriormente expuesto se puede proponer su fórmula mínima como $\text{SiO}_{1.87}(\text{OH})_{0.13}$. La comparación de las fórmulas obtenidas para ambas muestras se presenta en la tabla 4, adicionalmente se

comparan contra las obtenidas previamente por ATG. Los resultados muestran una correlación cercana. También muestran que el SGNC presenta casi el doble de grupos OH y/o etóxido* respecto del SGC.

Tabla 4. Fórmulas mínimas calculadas por RMN y ATG

	RMN	TGA
SGC	SiO _{1.93} (OH) _{0.07}	Si O _{1.91} • (OH) _{0.09}
SGNC	SiO _{1.87} (OH) _{0.13}	Si O _{1.84} (OH) _{0.12} (OCH ₂ CH ₃) _{0.04}

*Recuérdese que el átomo de silicio puede estar unido tanto a un OH o a un grupo etóxido.

3.3.4 Caracterización por Difracción de Rayos X, DRX de SGC y SGNC^(39,40)

Para tener igualmente mayor información sobre la evolución térmica de los SG(s) se obtuvieron los difractogramas de rayos X, de ambos tipos de muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos, 600, 800, 1200 y 1400 °C. En las figuras 9 y 10, se presentan los correspondientes patrones de difracción de rayos X, DRX. Todos los patrones obtenidos presentan un máximo cercano al valor $2\theta = 21.984^\circ$ que es característico del SiO₂. Puesto que el material proviene de un proceso sol-gel, es de esperar que la forma extendida del pico principal de difracción de las muestras originales y las tratadas a bajas temperaturas, se deba a que el material presenta un alto grado de amorficidad o bien, que el tamaño de los granos cristalinos es más pequeño que los límites de detección del equipo (que es de 5 nm) por lo que lo hace parecer amorfo.

En el intervalo de 1000–1400 °C, se llevan a cabo algunas de las transformaciones de fases cristalinas del óxido de silicio. A 1400 °C los difractogramas correspondientes a las muestras SGNC y SGC son iguales y corresponden a la fase Cristobalita. Los patrones de difracción muestran que esta cristalización, se da con mayor facilidad en las muestras obtenidas con el SGC que en las del SGNC, es decir, esta formación de fases se da a temperaturas más bajas, por lo anterior, los fenómenos de cristalización de las muestras, parecen depender del método de síntesis. A altas temperaturas, el tamaño de cristal de la fase formada crece y su tamaño se calculó usando la ecuación de Scherer⁽³⁹⁾. En la tabla 5, se presentan los valores obtenidos de las muestras que fueron tratadas a temperaturas a 1200 y 1400 °C.

Tabla 5. Ecuación de Scherer

*No determinado

MUESTRA	Temp. °C	Ang. 2θ (T.Crist. Å)	Ang. 2θ (T.Crist. Å)	Ang.2θ (T.Crist. Å)	Prom. (T.Crist. Å)
SGC	1200	22.0292 (688.34)	28.5033 (585.85)	36.1822 (588.81)	621
SGC	1400	22.0289 (664.70)	28.4998 (527.77)	36.1836 (592.55)	595

SGNC	1200	22.0105 (260.30)	-----* (-----)*	37.2747 (247.21)	254
SGNC	1400	21.992 (590)	31.429 (451)	36.092 (537.7)	526

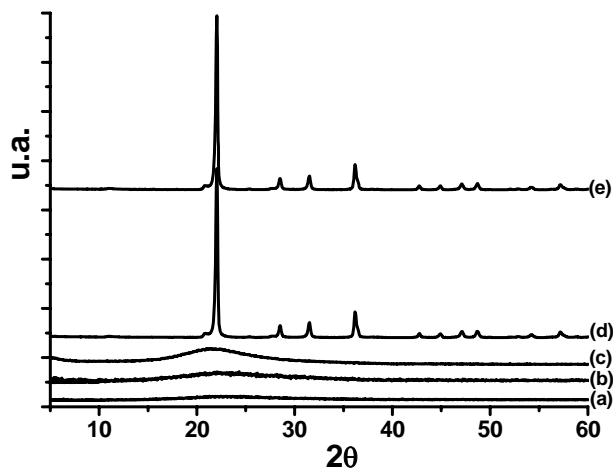


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X en polvos, obtenidos por el método SGC (a) Temperatura ambiente, (b) 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1200 °C, (e) 1400 °C.

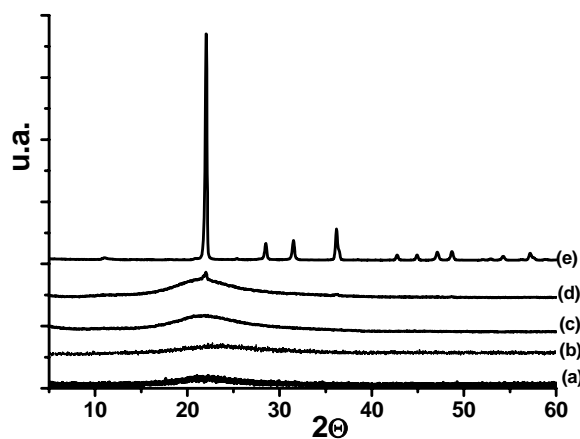


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X en polvos, obtenidos por el método SGNC (a) Temperatura ambiente, (b) 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1200 °C, (e) 1400 °C.

3.3.5 Caracterización por Microscopía de Barrido Electrónico, Método SGNC y método SGC

Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido, MBE, muestran que el óxido de silicio obtenido por el método SGC, al tratarlo a 1200 °C presenta una mezcla de fases, una laminar (tridimita) y otra más compacta (cristobalita) que es la fase predominante, figura 11A. Mientras que a 1400 °C, la cristobalita es la única fase presente, figura 11B.

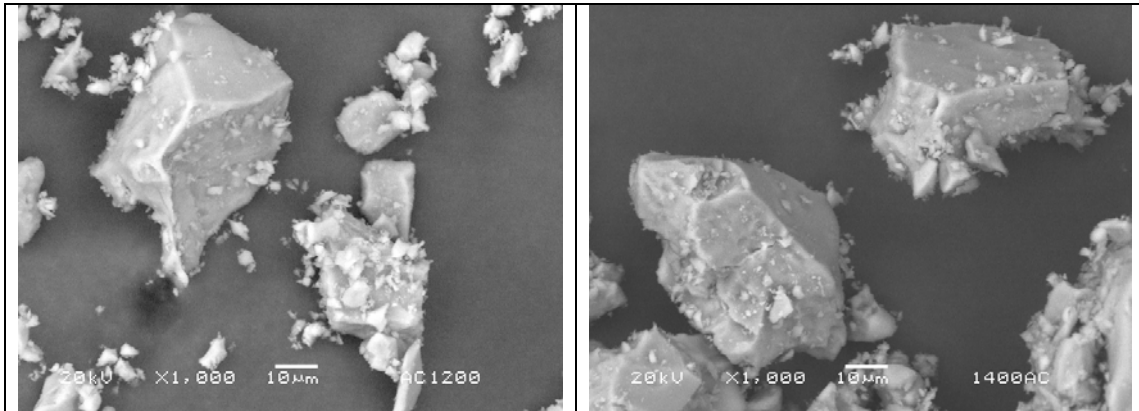


Figura 11 A

Figura 11B.

Figura 11. Microscopía de barrido electrónico de muestras de SiO₂ obtenidos por el método SGC tratadas a 1200 y 1400 °C.

Por otro lado, en el caso de las microscopías de las muestras obtenidas por SGNC, a 1200 °C se observa la presencia de una fase planar, que corresponde a la fase tridimita, la cual, compite en proporción con otra fase más compacta, la cristobalita. A 1400 °C, la fase tridimita se encuentra en una proporción muy baja y en su lugar domina nuevamente la fase cristobalita en proceso de formación, figura 12.

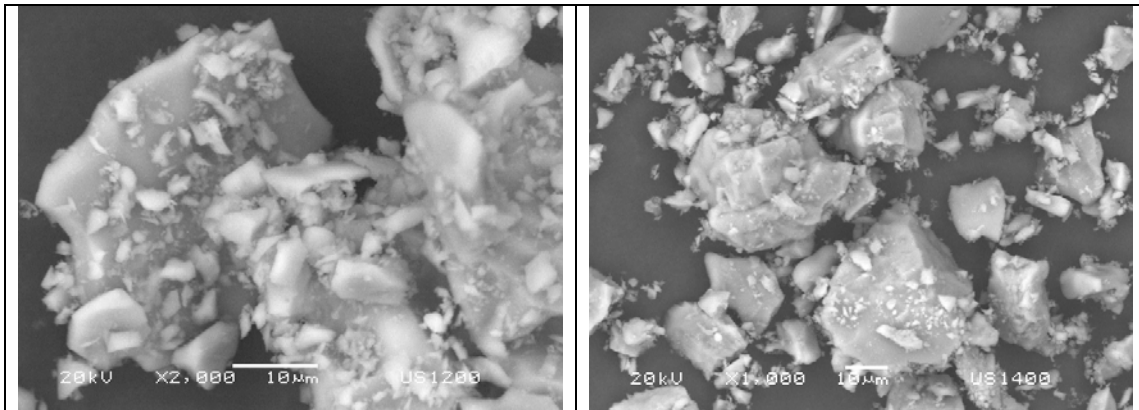


Figura 12 A

Figura 12B.

Figura 12. Microestructuras de óxido de silicio obtenido por el método SGNC a 1200 y 1400 °C.

3.3.6. *Espectroscopía Raman*⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾

Los espectros Raman de las especies de sílice detectadas en los métodos de SGC y SGNC se presentan en las figuras 13 y 14 en el intervalo de frecuencias de 100 a 1500 cm⁻¹. Los espectros poseen características comunes que se pueden correlacionar a las fases formadas durante el tratamiento térmico. En los gráficos los espectros presentados corresponden a las temperaturas de (A) 800, (B) 1200 y (c) 1400 °C respectivamente.

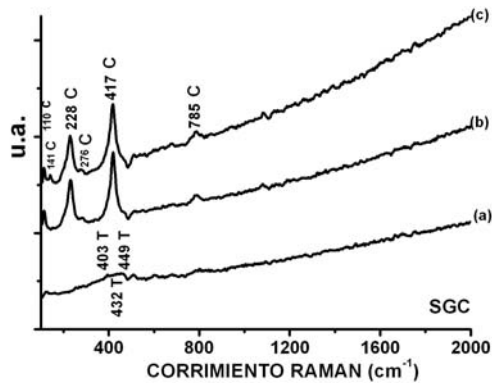


Figura 13

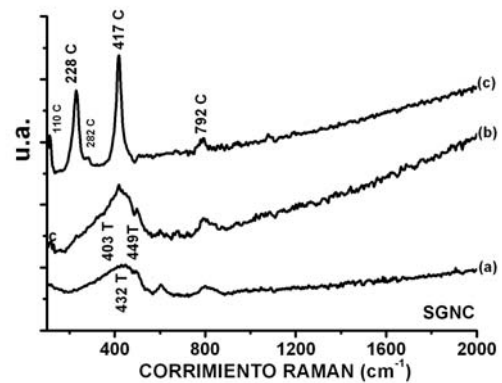


Figura 14

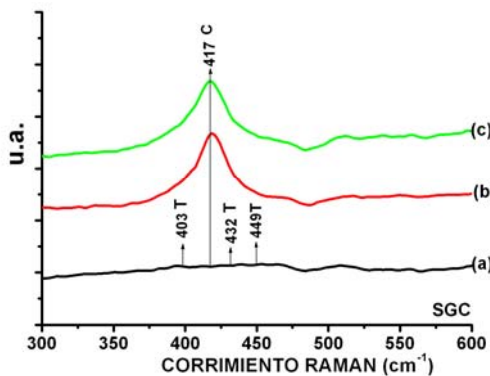


Figura 15

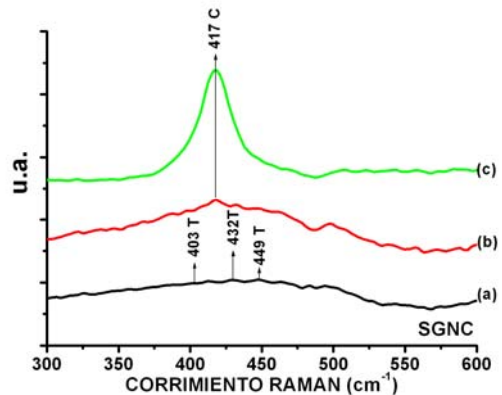


Figura 16

Figuras 13 -16. Espectros Raman a las temperaturas de (a) 800, (b) 1200 y (c) 1400 °C.

Las frecuencias Raman características de las fases de los silicatos identificados como tridimita y cristobalita se presentan entre 380 y 480 cm^{-1} , Figuras 15 y 16, en especial, la banda intensa centrada en 417 cm^{-1} se debe a la fase cristobalita, mientras que las restantes se atribuyen a la fase tridimita.

Las bandas intensas que se presentan en las fases en el intervalo de 400 a 530 cm^{-1} se originan de las vibraciones de doblamiento simétrico de oxígeno puente en anillos de tetraedros de seis miembros que además de la cristobalita y tridimita, también se presenta en el cuarzo y en la fase nefelina como es el caso y es la banda Raman distintiva en estas fases. De modo semejante a lo

expuesto anteriormente en los patrones de difracción de rayos X, la transformación de la fase amorfa a fases cristalinas se puede seguir mediante el análisis de los espectros Raman de las muestras tratadas térmicamente. Los espectros Raman presentados a 800 °C para el SGNC presentan algunas bandas características de las fases tridimita y cristobalita. Las bandas que corresponden a la fase tridimita, son poco intensas y se aprecian mejor a 1200 °C junto con la banda de la cristobalita, lo que significa que a esta temperatura hay una presencia de al menos estas dos fases. Posteriormente a 1400 °C, el espectro presenta claramente la formación de la banda característica de la fase cristobalita.

En el caso del SGC, a 800 °C no hay indicios de la formación de la fase tridimita, mientras que a 1200 °C se da la formación de la banda característica de la fase cristobalita, la cual se intensifica a 1400 °C. Por lo tanto, el SGC da lugar a la formación directa de la fase cristobalita.

3.3.7 ***Espectroscopia Infrarroja, FTIR.***^(41,46-49)

Para la caracterización por infrarrojo, se tomaron los correspondientes espectros de absorción de las muestras en dos intervalos. Para el estudio del primer intervalo, de 250 a 1500 cm^{-1} , se utilizó la técnica de la pastilla de KBr con un contenido del 1% en peso de los geles de SiO_2 secados previamente mediante un tratamiento térmico a 700 °C con la finalidad de eliminar la banda ancha de agua y definir mejor la posición de las bandas correspondientes a las vibraciones Si-O. Para el estudio del segundo intervalo, entre 4000 y 1500 cm^{-1} , se utilizaron como muestras piezas monolíticas delgadas en forma de disco de ambos tipos de geles tratados previamente a 700 °C, posteriormente se discutirá el efecto del tratamiento térmico en estas muestras. En las figuras 17 y 18, se presenta la comparación de los espectros correspondientes.

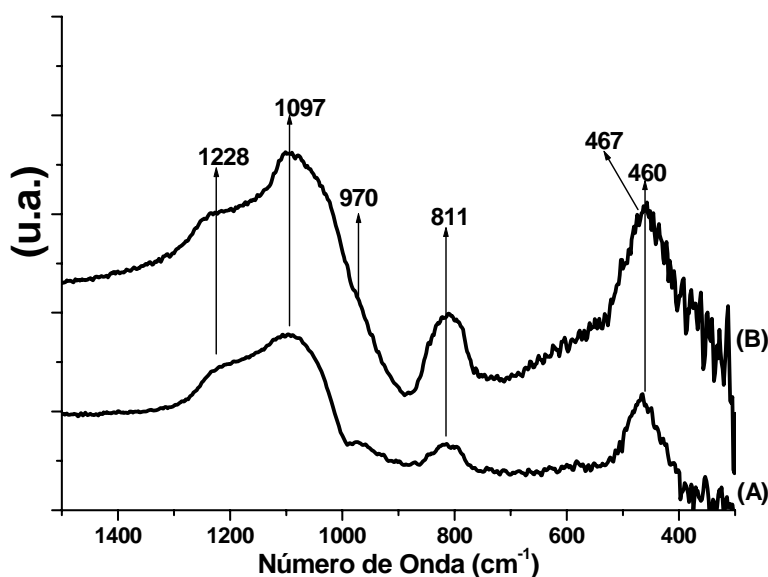


Figura 17. Espectros Infrarrojo de Método SGC (A) y Método SGNC (B)

La banda de absorción a 811 corresponde a la vibración de estiramiento simétrico de la red Si-O-Si y la banda a 465 cm^{-1} se asigna al modo de doblamiento del mismo enlace. La banda más intensa y compleja a 1097 que presenta un hombro a 1228 cm^{-1} , se atribuyen a una vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si puente de las unidades estructurales SiO_4 . Una quinta banda localizada a 960 cm^{-1} se ha asignado a la débil unión de los grupos silanoles que se asocian con las bandas de alta energía, y desaparecen con el tratamiento térmico, a medida que se elimina el agua y el alcohol del material. Además, aquí también se localiza la banda que corresponde al estiramiento Si-etóxido a 970 cm^{-1} . Por la cercanía de ambas bandas y lo débil no fue posible identificar esta última, aunque es muy posible que se encuentre traslapada en la banda más ancha situada a más altas energías. De manera general, las pequeñas diferencias observadas en los espectros IR de ambas muestras en este intervalo no aportan información significativa en cuanto a diferencias estructurales asociadas a los grupos SiO_4 presentes en ambos tipos de muestras.

El segundo intervalo del espectro (4000 a 1500 cm^{-1}) que se presenta en la figura 18, corresponde a las muestras de monolitos tratados a 700 °C durante cuatro horas. La vibración a 1623 cm^{-1} se atribuye al doblamiento en forma de tijera del H_2O molecular, mientras que otras tres bandas localizadas a 1640 (traslapada con la banda de 1623), 1867 y 1986 cm^{-1} , se atribuyen los sobretonos de las bandas fundamentales de los grupos tetraedros SiO_4 que conforman la estructura del gel SiO_2 . Los espectros, presentan una banda ancha con un máximo centrado en 3456 cm^{-1} , que se asigna al traslape de las bandas de las vibraciones fundamentales de O-H de los diferentes tipos de grupos hidroxilos presentes, tales como, grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$), agua (HOH) y alcohol residual (Et-OH), que a su vez pueden estar libres o asociados mediante puentes de hidrógeno de distinta fortaleza. Hay otra banda más angosta a más alta energía centrada en 3744 cm^{-1} , esta banda se asigna a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH superficiales (silanoles terminales) donde los OH difícilmente se pierden por tratamientos térmicos. Nuevamente, la comparación de ambos espectros no proporciona una información significativa en cuanto a diferencias asociadas con los modos vibracionales activos en IR.

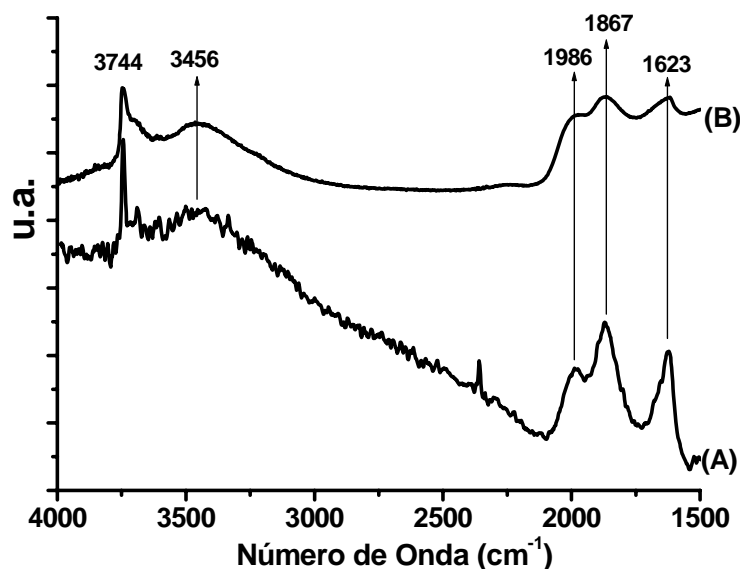


Figura 18. Espectros Infrarrojo de Método SGC (A) y Método SGNC (B)

3.3.8 Efecto del tratamiento térmico en los sonogeles

Se preparó una pastilla del sonogel al 1% en KBr para estudiar el intervalo de 4000 a 2500 cm^{-1} con la finalidad de estudiar las bandas de absorción asociadas a C-H de los grupos etóxido presentes, los espectros obtenidos a diferentes temperaturas mostraron la presencia de estos grupos, los cuales se eliminan continuamente entre temperatura ambiente y 500 °C, siendo más efectiva esta eliminación entre 300 y 500 °C, como lo muestra la figura 18C.

La banda de absorción a 2925 cm^{-1} corresponde al estiramiento antisimétrico del enlace C-H mientras que la banda a 2855 cm^{-1} corresponde a la absorción del estiramiento simétrico del C-H. La desaparición de ambas bandas entre 300 y 500 °C ya se había sugerido y presentado en las figuras 2A y 2B del ATG y CDB respectivamente, y este análisis confirma dicho proceso.

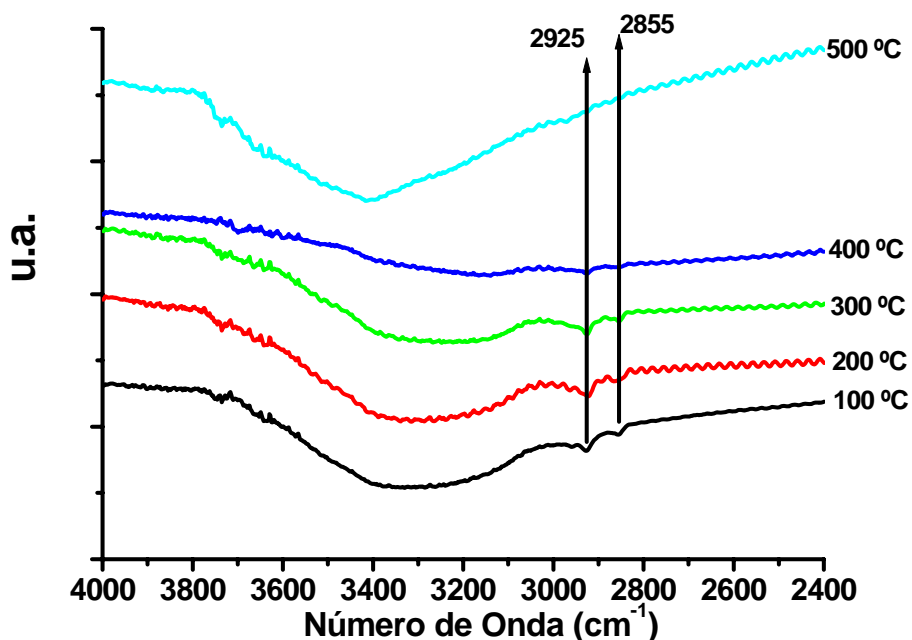


Figura 18C. Influencia de la temperatura en la eliminación de bandas de C-H asociadas a grupos etóxido en el SG.

3.4 Influencia de la atmósfera de reacción sobre el SiO₂ obtenido por el método SGNC.

Una vez realizado el estudio comparativo entre el SGC y el SGNC, el paso siguiente para conocer mejor las características de los SGNC, es estudiar la influencia de la atmósfera de reacción sobre sus propiedades. Según se discutió en el punto 3.2, la formación de estos sonogeles, puede explicarse a partir de la formación de radicales por la sonólisis de TEOS y H₂O, pero también se puso de manifiesto, la importancia de las especies gaseosas disueltas en el medio reaccionante, ya que a partir de ellas, pueden formarse radicales adicionales que al recombinarse, dan lugar a especies moleculares que pueden influir en el curso de la formación del gel. Tal es el caso de la formación de especies ácidas a partir de la presencia de N₂, que fue discutido con anterioridad. Por ejemplo la síntesis en atmósfera de aire y/o nitrógeno, expuesta al inicio de este capítulo, donde la formación de radicales durante la sonicación de agua es aproximadamente 10 veces más abundante que la que se forma cuando la atmósfera de reacción es de solamente oxígeno⁽²³⁾. Sin embargo, la formación de producto, no es 10 veces la observada para estos gases respecto al oxígeno, sino inclusive es menor. Las reacciones y productos que se forman durante la sonicación del agua en presencia de oxígeno son las siguientes:





Según el esquema anterior, la irradiación ultrasónica del agua en presencia de O_2 , origina la formación de especies $\text{HO}_2\bullet$ que conducen a la formación de peróxido y oxígeno por intercambio entre los radicales. El H_2O_2 no es estable a altas temperaturas, por lo que se descompone rápidamente regenerando la atmósfera inicial, según la siguiente reacción:



Por otro lado, en presencia de un gas noble, las burbujas generadas por el ultrasonido están compuestas de vapor de agua y un gas noble disuelto. Durante la implosión, se lleva a cabo la formación de los radicales presentados en la reacciones (1) y (2) altamente reactivos. Nuevamente se pueden llevar a cabo las reacciones de formación entre radicales presentadas anteriormente, así como los peróxidos que nuevamente se descomponen según la reacción (30) en agua y oxígeno. En la sonólisis del agua destilada en atmósfera de Ar, se forma alrededor de 20 veces más H_2O_2 que en presencia de He. En los puntos que siguen se estudiará la influencia de atmósferas de reacción (Ar, He, O_2 y mezcla gaseosa ($\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{He}$, 10.9/15/74.1)) sobre las propiedades de los SGNC.

3.4.1 *Influencia sobre los principales parámetros de reacción (pH, rendimiento y área superficial).*

En la tabla 6 se presentan de manera global los cambios observados en el rendimiento de reacción, pH final del medio reaccionante y área superficial de los SGNC, en función de las diferentes atmósferas de reacción, ordenadas de menor a mayor grado de oxidación. En todos los casos las condiciones de reacción fueron las mismas ya fijadas en el punto anterior, y el único cambio introducido fue la atmósfera de reacción.

Tabla 6. Resumen de pruebas con atmósfera controlada.

Gas	Vol.Fin Sup.(ml)	Vol. Fin. Inf. (ml)	Vol.Tot. ml	pH	g SiO ₂	Area * m ² /g
He	23.4	26.8	50.2	3.3 - 3.5	0.726	528.65
Ar	27.0	23.0	50.0	3.8 - 3.8	0.600	538.76
Mezcla	25.0	25.5	50.5	3.3 - 3.4	0.322	441.46
Aire	22.0	27.5	49.5	3.5 - 3.6	0.652	530.80
O ₂	22.5	26.0	48.5	3.0 - 3.1	0.969	555.90

*Secado a 200 °C

Según los datos de la tabla 6, como era de esperar se observan cambios relativos significativos de los parámetros de reacción al cambiar la atmósfera, pero no parece haber una correlación clara entre ellos. En todo caso se observaría una tendencia similar entre la masa de SiO₂ obtenidas y el área específica del SGNC (ver gráficas 19 A, B y C). No obstante el SGNC obtenido en atmósfera de oxígeno parece ser un caso singular ya que es el de pH final más ácido, mayor área superficial y mayor masa de gel obtenido.

Los geles obtenidos en diferentes atmósferas, presentan como característica principal el ser blancos o translúcidos, la coloración blanca de los geles se debe al esparcimiento de la luz por las partículas micrométricas formadas de SiO_2 . Se sabe que la dispersión de la luz sobre el sonogel (efecto de Tyndall - Faraday) es proporcional al tamaño de las partículas.

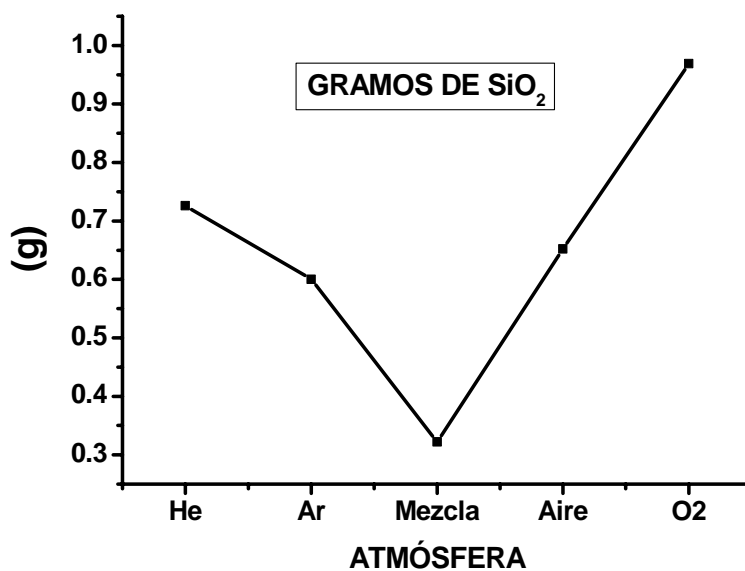


Figura 19(A). Cambios observados en el rendimiento de reacción, en función de las diferentes atmósferas de reacción.

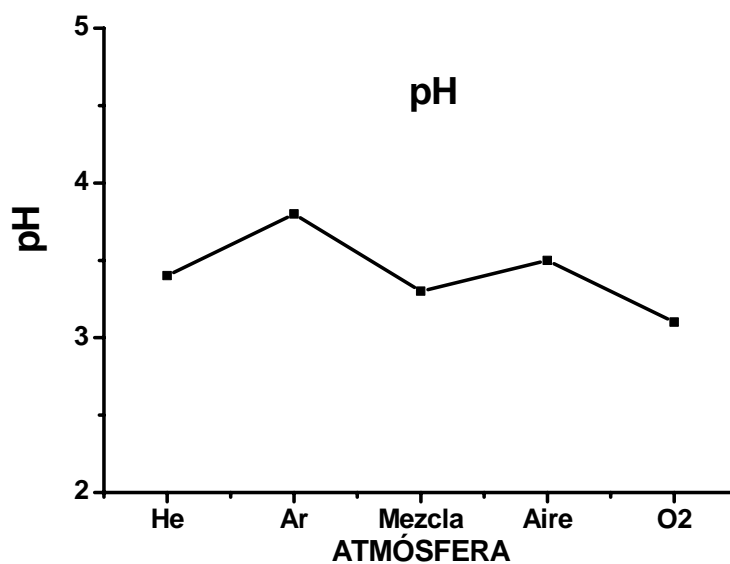


Figura 19 (B) Cambios observados en el pH final del medio de reacción en función de las diferentes atmósferas de reacción.)

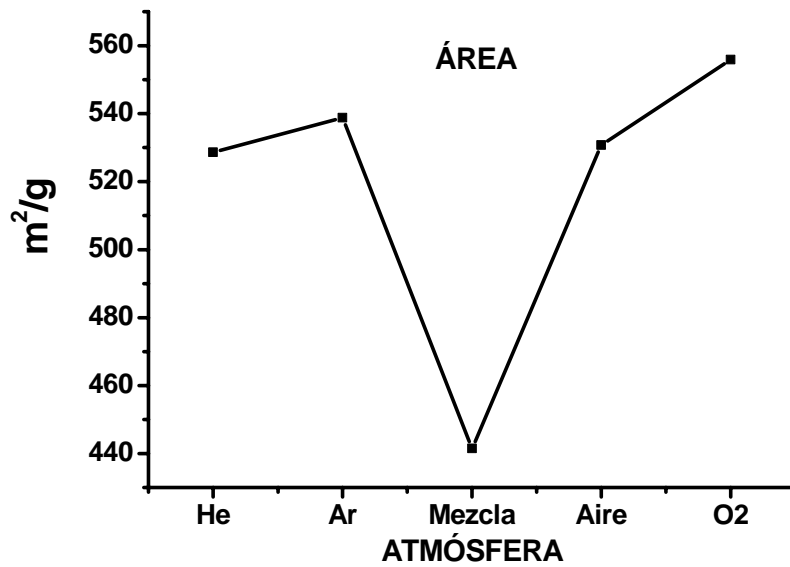


Figura 19. (C) Cambios observados en el área superficial de los SGNC, en función de las diferentes atmósferas de reacción.

Por lo anterior, la muestra producida en atmósfera de oxígeno que tiene una mayor transparencia y presenta una coloración azul muy tenue, tendría un tamaño de partícula medio del orden de ~ 0.5 micras (~ 500 nm) mientras que los geles obtenidos en las otras atmósferas ensayadas tendrían partículas de mayor tamaño. Ya que no absorberían la luz, la dispersan produciendo una coloración blanca, figura 20. Nuevamente el SGNC obtenido en atmósfera de oxígeno presenta características singulares.

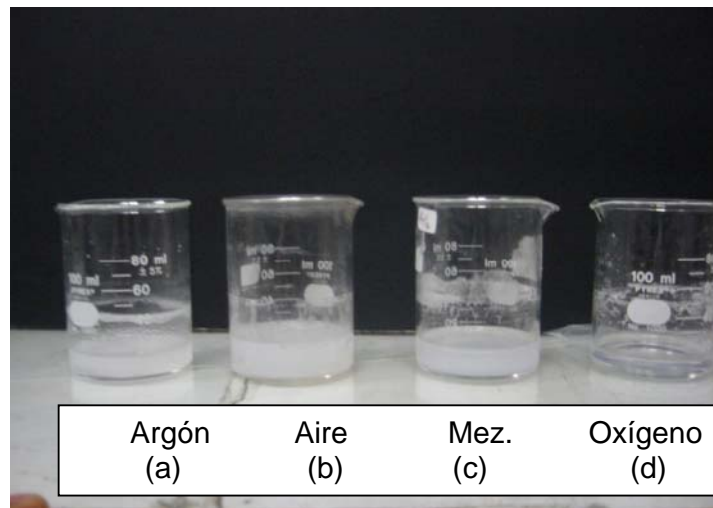


Figura 20. Aspecto físico de las muestras de TEOS/H₂O activadas por ultrasonido obtenidas por burbujeo con diferentes gases a 180 watts de

potencia, durante 3 horas: (a) Argón, (b) Aire, (c) mezcla (CO₂/N₂/He, 10.9/15/74.1), (d) O₂.

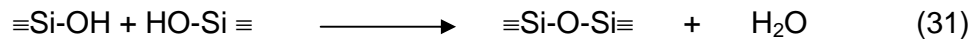
3.4.2 *Influencia de la atmósfera de reacción sobre la evolución térmica de los SGNC.*

3.4.2.1 *Análisis Termo Gravimétrico, ATG.*

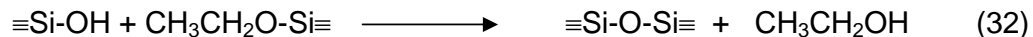
A todos los **SGNC** obtenidos en diferentes atmósferas se les realizó un análisis térmico gravimétrico desde temperatura ambiente hasta 1400 °C. En la figura 21, se presenta el resumen de los TGA(s) correspondientes a las muestras de SiO₂ en atmósferas de oxígeno (O₂), aire, mezcla y argón, (Ar). La atmósfera de reacción se logró mediante un burbujeo 150 ml/min del gas respectivo durante 15 minutos previos a la sonicación para enriquecer el medio de reacción y durante todo el experimento. Por otro lado la temperatura durante la sonicación se estabilizó en 8 ± 1.0 °C.

Como se aprecia de la figura, los perfiles de los termogramas de los diferentes SGNC son muy similares. Para su análisis, distinguimos tres caídas de peso, la primera y más importante se da en los primeros 200 °C, como ya se ha descrito previamente en el apartado 3.3.3.1, está asociada a la pérdida de agua superficial y alcohol etílico que se ha generado como producto de las reacciones de condensación del gel.

La segunda caída entre 200 y 525 °C, se asocia a las pérdidas de agua generadas dentro de la estructura como consecuencias de las reacciones de condensación que continúan dándose a medida que la temperatura aumenta y como se presenta en la reacción (31).



Además del proceso anterior, se puede dar la eliminación de grupos etóxido, que se encuentran unidos a la estructura del material parcialmente hidroxilado y que se eliminan en forma de etanol como consecuencia de las reacciones de condensación, según se muestra en la reacción (32) y como combustión de los mismos.



Finalmente, la pérdida de peso entre 525 y 1400 °C se asocia a las reacciones de deshidroxilación (pérdida de grupos OH) que continúan ocurriendo durante el calentamiento del gel con la consiguiente eliminación de agua como se presentó anteriormente en la reacción (31). La pérdida de estos grupos, trae como consecuencia la contracción del material y la posterior formación de fases cristalinas del óxido de silicio en función de la temperatura.

En la tabla 7 se presenta la caída de peso que presentan las muestras en los diferentes intervalos de temperatura mencionados. Como medida de comparación en la figura 21, se puede apreciar la semejanza en el comportamiento de los análisis térmico gravimétricos de estos materiales.

Tabla 7. Diferencia de pesos obtenidos mediante los ATG de muestras sintetizadas en diferentes atmósferas de reacción.

Condiciones Exp. Atmósfera	%Dif. Peso 20-200 (°C)	%Dif. Peso 200-525 (°C)	%Dif. Peso 525-1400 (°C)	%Dif. Peso 200-1400 (°C)	%Dif. Peso 20-1400 (°C)
Ar	7.83	2.76	3.96	6.72	14.55
CO ₂	8.15	3.21	5.16	8.37	16.52
Aire	7.37	3.50	4.32	7.82	15.19
O ₂	11.90	3.27	4.31	7.58	19.48

Los resultados presentados en la tabla 7 muestran que la mayor pérdida de peso se da en el primer intervalo de temperatura (20 a 200 °C) con valores de peso cercanos a 8 %, mientras que las variaciones en los siguientes dos intervalos, son menores y los materiales presentan casi el mismo comportamiento de deshidroxilación. En la penúltima columna se presenta el peso total que pierden las muestras en el intervalo de 200 a 1400 °C, la razón de tomar este intervalo tan grande es para comparar juntos los efectos de eliminación de grupos etóxido y la deshidroxilación. Finalmente, se acepta que la deshidroxilación se da preferentemente en el intervalo de 525 a 1400 °C.

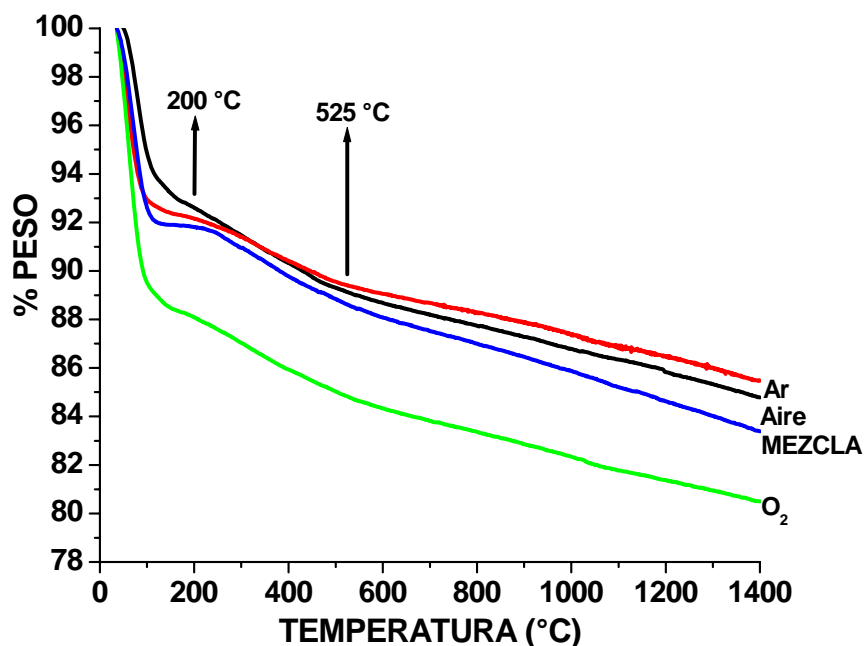


Figura 21. TGA(s) Muestras de SGNC secos de SiO₂ sintetizados en diferentes atmósferas de reacción.

En los termogramas presentados anteriormente, el sonogel obtenido en atmósfera de oxígeno se aparta del comportamiento que siguen los otros sonogel, presentando una pérdida de peso mucho mayor en el primer intervalo de temperatura. Además, es el sonogel que presenta mayor transparencia y tonalidad azulada y es el del que se obtiene mayor masa,

según la tabla 6. Parece ser que en este caso, la atmósfera influye de manera significativa y el sonogel obtenido es el que tiene mayor cantidad de agua y menos tamaño de partícula.

3.4.2.2 **Calorimetría diferencial de barrido, CDB de SGNC.**

A continuación se presentan los análisis de calorimetría diferencial de barrido de las muestras obtenidas en las diferentes atmósferas reactivas presentadas anteriormente, figura 20. Los SGNC(s) obtenidos se secaron a 40 °C durante 24 horas. Los gráficos presentan inicialmente una señal endotérmica en los primeros 140 °C, esta señal corresponde a la eliminación de agua y alcohol formado durante las reacciones de sonólisis y condensación de este sistema.

En el intervalo de 200 a 525 °C, todas las muestras presentan una caída adicional. Las muestras de argón y aire presentan un pico exotérmico entre 400 y 525 °C, que se atribuye a la combustión de alcohol, pero ahora se trataría de un alcohol que no preexistiría en los SGNC(s), sino que se va formando in situ, por efecto del tratamiento térmico a partir de la combinación de grupos etóxidos e hidroxilos en este intervalo de temperatura. La combinación de estos grupos logra alcanzar la energía necesaria para su liberación en forma de etanol, con posterior combustión. Lo anterior refuerza la propuesta de que la pérdida de peso en este intervalo es una mezcla de deshidroxilación (eliminación de agua) y la eliminación de grupos etóxido residuales.

Entre 720 y 940 °C, hay un pico exotérmico extendido que posiblemente corresponda a la transformación lenta del SGNC a un sistema ordenado. En este intervalo de temperatura, posiblemente se está formando la fase β -cuarzo del óxido de silicio, lo cual, estaría de acuerdo con el diagrama de fases presentado en el anexo 1, al final de este trabajo.

En el intervalo de temperatura de 940 a 1200 °C, se aprecia la formación de dos picos exotérmicos claramente diferenciados en las muestras de Ar y mezcla, mientras que en este mismo intervalo se aprecia un pico muy ancho en las muestras de Aire y oxígeno. Considerando nuevamente el diagrama de fases del anexo 1, podemos asignar a dichos procesos exotérmicos la formación de la fase β -tridimita y la posterior formación de la fase β -cristobalita. En el caso de las muestras sintetizadas en aire y oxígeno, estos cambios no se aprecian tan claramente, dando la impresión de un cambio más difuso entre la fase β -cuarzo, β -tridimita y β -cristobalita.

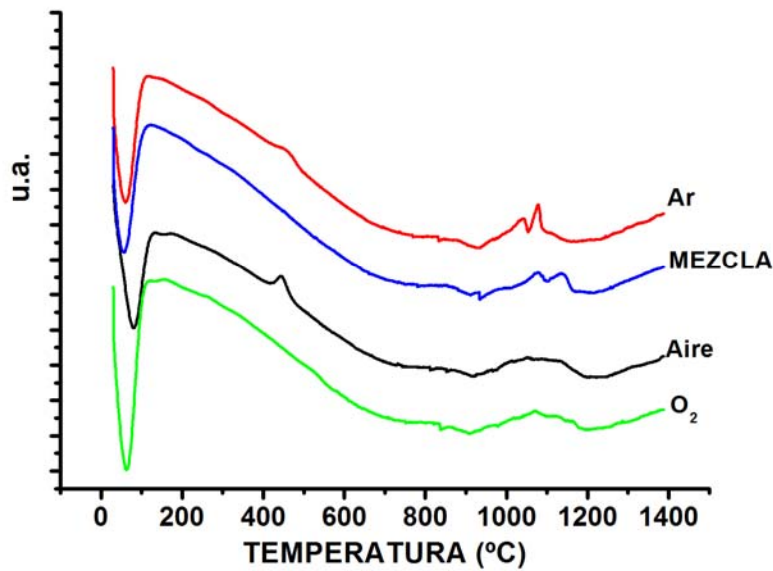


Figura 22. Calorimetría diferencial de barrido, CDB, de SiO₂ sintetizado bajo diferentes atmósferas de reacción.

La fase β -cristobalita formada a alta temperatura se transforma en todos los casos a la fase α -cristobalita a baja temperatura, como lo presenta el análisis de calorimetría diferencial de barrido durante el enfriamiento. En la figura 23, se aprecia claramente esta transformación de fase del material a baja temperatura, de modo similar a los cambios de fase presentados con anterioridad, este cambio también está de acuerdo con el diagrama de fases presentado en el anexo 1.

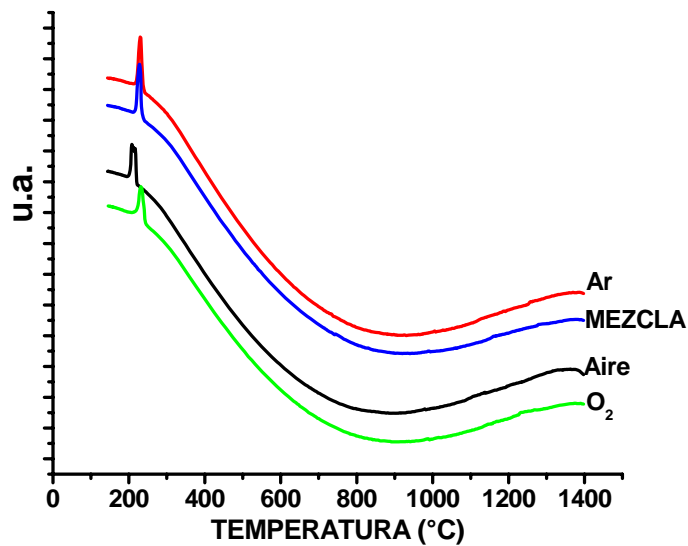


Figura 23. Calorimetría diferencial de barrido de SiO₂ durante el enfriamiento y formación de fase α -cristobalita a ~240 °C.

La comparación de los perfiles de ATG y CDB no permite suponer una diferencia cuantitativa importante en la evolución térmica de estas muestras.

3.4.2.3 **Área superficial de los SGNC**

Para el análisis de área superficial de los SGNC, se tomaron muestras que se obtuvieron a 180 watts de potencia durante 1.5 horas (972 kJoules de energía de sonicación) en diferentes atmósferas de reacción. Así, se tomaron cinco porciones de 100 mg de cada SG y se calentaron a 200, 400, 600, 800, y 1000 °C, durante 1 hora, cada muestra se colocó en recipientes herméticos para evitar la rehidratación. Los análisis se llevaron a cabo con muestras de ~25 mg de peso, con un tratamiento previo de secado de 30 minutos a 200 °C con un flujo de nitrógeno/helio de 20 cm³/min. En la tabla 8, se presentan las masas utilizadas, (gr. In.) gramos iniciales, el peso de las mismas después del tratamiento de secado en el equipo de medición, (gr. Fin.) así como, el área superficial expresada en (m²/gr).según las condiciones de calibración del equipo. La figura 24, muestra los resultados experimentales obtenidos.

Tabla 8. Áreas determinadas para SGNC de SiO₂ en función de la temperatura.

SGNC	gr. In	gr. Fin.	A(m ² /gr)
O ₂ 200	0.0262	0.0215	555.8980
O ₂ 400	0.0255	0.0216	537.4456
O ₂ 600	0.0253	0.0235	464.1062
O ₂ 800	0.0256	0.0259	181.6874
O ₂ 1000	0.0253	0.0253	1.9753
AIRE 200	0.0256	0.0215	528.6504
AIRE 400	0.0251	0.0220	490.8620
AIRE 600	0.0247	0.0231	403.3897
AIRE 800	0.0251	0.0242	177.4314
AIRE 1000	0.0253	0.0253	1.0101
Mez 200	0.0253	0.0216	441.4581
Mez 400	0.0259	.0195	468.8858
Mez 600	0.0250	0.0212	263.3155
Mez 800	0.0253	0.0246	202.4100
Mez 1000	0.0257	0.0248	1.1593
Ar 200	0.0256	0.0211	538.7632
Ar 400	0.0183	0.0173	414.3009
Ar 600	0.0255	0.0247	392.2963
Ar 800	0.0252	0.0252	251.9360
Ar 1000	0.0240	0.0237	1.3547

Cuando se compara el efecto del tratamiento térmico sobre las áreas superficiales de cada SGNC obtenido en diferentes atmósferas (figura 24) se observa que los gráficos correspondientes presentan una gran similitud. En general el área superficial de las muestras se va reduciendo de manera gradual

con las temperaturas aunque puede observarse una reducción suave entre 200 y 600 °C y otra más drástica por arriba de los 600 °C. Dado que entre 200 y 600 °C se da fundamentalmente la eliminación de grupos residuales del gel y que desde los 600 °C ocurre fundamentalmente la deshidroxilación del mismo, puede concluirse que la pérdida de área superficial está ligada fundamentalmente con este segundo proceso.

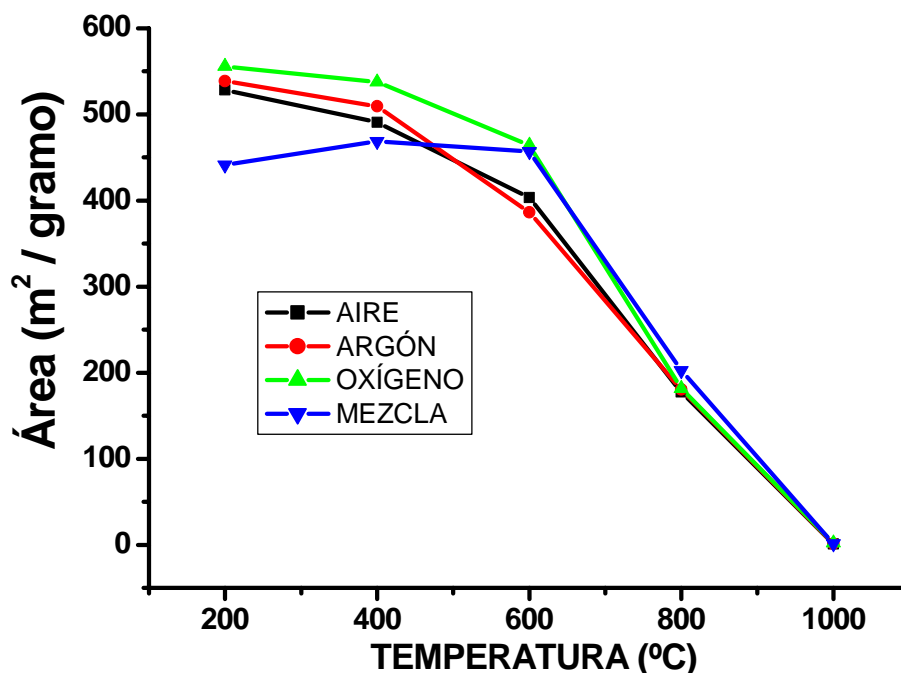


Figura 24. Efecto de la temperatura sobre el área en SGNC de óxidos de silicio sintetizados en diferentes atmósferas.

3.4.3. Influencia de la atmósfera de reacción sobre el arreglo estructural del SGNC

Para tener mayor seguridad sobre los indicios presentados anteriormente en cuanto a que el SGNC tratado en oxígeno presentaba características singulares, se procedió a obtener los espectros RMN de ^{29}Si de diferentes muestras obtenidas en las condiciones estándar y variando la atmósfera de reacción; Argón, helio, mezcla (10.90% de CO_2 , 15.20 % N_2 , balance He) y oxígeno. Los espectros obtenidos se presentan en la figura 25 y los datos de $\%Q^n$ se muestran en la tabla 9. En esa misma tabla se presenta también los valores de Q^n para el SGC únicamente con fines comparativos.

Los resultados muestran que los SGNC obtenidos en atmósferas de Ar y de la mezcla son muy similares, pero el SGNC obtenido en atmósfera de oxígeno tiene valores significativamente mayores de Q^3 y Q^2 . En el SGNC obtenido en aire se observa una tendencia similar a la del obtenido en oxígeno ($Q^3 > Q^4$) aunque en menor proporción. Por tanto, cuando se comparan los espectros de

los SGNC obtenidos en las cuatro atmósferas, se aprecia una inversión de los picos Q⁴ y Q³ para las atmósferas más oxidantes. Esta inversión afecta decisivamente el %OH de cada sonogel, así como, las propiedades de los mismos, ver figura 25.

La primera deconvolución presentada en la tabla 9, corresponde al SGC en medio ácido, el cual, presenta el menor valor de %OH de 6.95. Una inspección rápida de la tabla nos muestra que todos los demás valores de OH se encuentran por encima de éste entre 9.40 y 19.12. Por otro lado, el grado de condensación de los SG(s) depende de este valor de %OH, así, podemos decir que a menor valor de %OH mayor condensación. Asumiendo esta correlación en estos términos, podemos mencionar que, como era de esperarse, todos los SGNC, independientemente de la atmósfera en que fueran obtenidos, poseen un menor grado de condensación que el SGC.

Tabla 9. Deconvolución de los picos de cada muestra por RMN: Posición de los picos, áreas de cada pico y r² (coeficiente de ajuste de la deconvolución)

Muestra	Q⁴ ppm	Q³ ppm	Q² ppm	% Q⁴	% Q³	% Q²	r²	%OH
SiO ₂ Acido	-111.57	-101.42	-----	72.21	27.78	-----	0.982	6.95
O ₂ 8C	-111.41	-102.28	-92.92	39.44	44.59	15.97	0.983	19.12
Aire 8C	-110.18	-100.91	-91.51	42.70	48.95	8.34	0.992	14.85
MEZCLA 8C	-112.06	-102.57	-93.07	51.03	39.01	9.96	0.994	14.72
Ar 8C	-110.20	-100.89	-91.45	54.42	37.82	7.74	0.993	13.32
Argón								
200 °C	-110.20	-100.89	-91.45	54.42	37.82	7.74	0.993	13.32
400 °C	-109.78	-100.61	-91.20	58.03	30.82	11.14	0.996	13.27
600 °C	-110.10	-100.74	-90.38	72.63	24.13	3.25	0.971	7.65
1000 °C	-108.27			100			0.473	~0
Oxígeno								
200 °C	-111.41	-102.28	-92.82	39.44	44.59	15.97	0.983	19.12
400 °C	-109.55	-100.55	-91.12	55.05	34.31	10.64	0.982	13.90
600 °C	-109.30	-101.25	-94.16	70.15	22.09	7.76	0.937	9.40
1000 °C	-108.30				100		0.718	~0

Anteriormente en la figura 5 del apartado 3.3.3., se ha presentado el significado en términos estructurales de Q^4 (% de átomos de Si formando puentes Si-O-Si) Q^3 (% de átomos de Si unidos a un OH (o a un grupo alcóxido) y Q^2 (% de átomos de Si unidos a dos grupos OH (alcóxido(s)) y cómo a partir de éstos se calcula el % de OH y el cálculo de la fórmula empírica.

La muestra obtenida en atmósfera de oxígeno fue la que presentó el valor más alto de %OH con 19.12. El 44.59 % de los átomos de Si de esta muestra están unidos a un grupo OH (o etóxido), mientras que el 15.97 de los átomos de Si están unidos a dos grupos OH. Es decir, el 60.56% de los átomos de silicio tienen al menos un oxígeno terminal y el 39.44% tienen sus cuatro oxígenos formando puentes Si-O-Si. En este caso la fórmula mínima es $SiO_{1.81}(OH)_{0.19}$. Dado que el SGNC obtenido en atmósfera de oxígeno presentó la más alta área superficial, (figura 24) se corrobora que el número de OH(s) se correlaciona claramente con el área superficial. También, es la única que presenta una mayor transparencia con ligera tonalidad azulada debido al menor tamaño de partícula, según la figura 20, lo que también implica un mayor número de OH(s) superficiales.

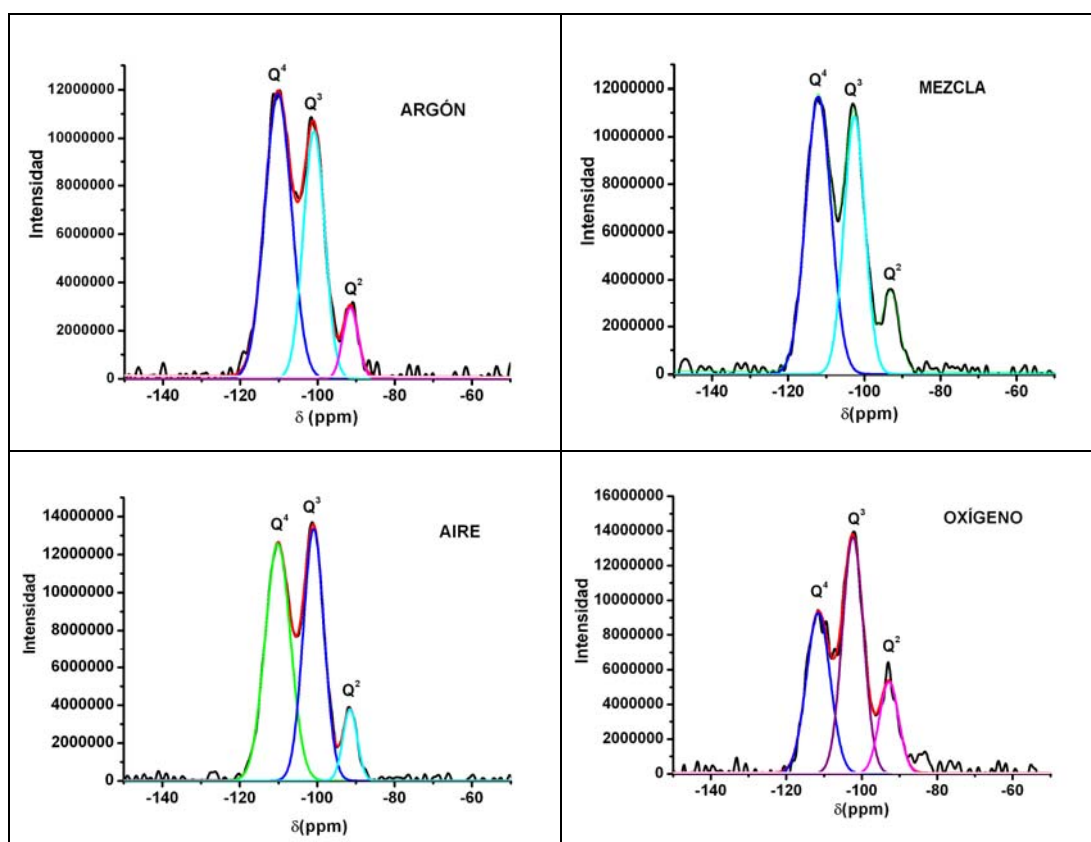


Figura 25. RMN de muestras de SiO_2 obtenidas en diferentes atmósferas de reacción.

Para el caso del SGNC obtenido en atmósfera de aire el % de OH es de 14.85 por lo que la fórmula mínima sería $\text{SiO}_{1.85}(\text{OH})_{0.15}$, mientras que para los SGNC obtenidos en atmósfera de Ar y mezcla son 13.32 y 14.72% respectivamente. Los % de OH y las fórmulas mínimas propuestas para estos SGNC se presentan en la tabla 10.

Para abundar más en el proceso de condensación (eliminación de H_2O y formación de puentes de oxígeno, figura 26, las muestras obtenidas en Ar y oxígeno se trataron a diferentes temperaturas 200, 400, 600 y 1000 °C respectivamente, y se obtuvieron los espectros RMN ^{29}Si de cada una de ellas. El resultado se presenta en la figura 27 y en la tabla 9. De la comparación entre los valores obtenidos por RMN en la tabla 9, se aprecia que el SiO_2 obtenido en atmósfera de Ar presenta cambios menos drásticos de condensación cuando se calienta de temperatura ambiente hasta 400 °C, mientras que el obtenido en oxígeno cambia en aproximadamente una tercera parte de su valor total. De hecho los perfiles de los espectros de RMN de ambos SGNC tratados a 400 °C son muy semejantes, lo que indica una fuerte inestabilidad térmica del SGNC obtenido en oxígeno. Esto es congruente con las características ya mencionadas de este SGNC. Cuando las muestras se calientan a 600 °C siguen presentando valores próximos de %OH(s) y prácticamente no presentan OH a 1000 °C.

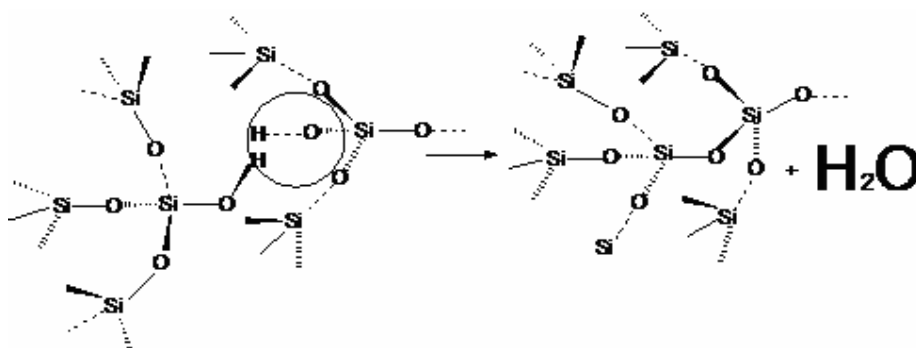


Figura 26. Proceso de condensación de SiO_2

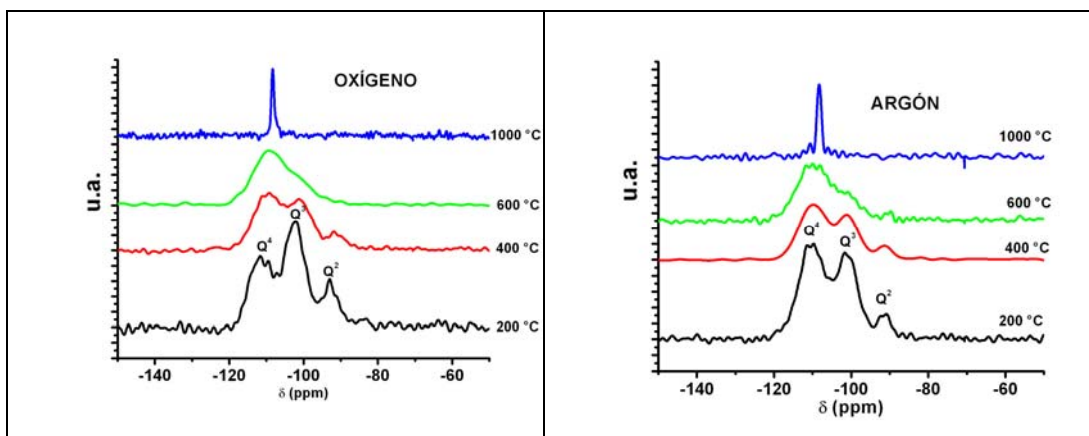


Figura 27. RMN de SG(s) de SiO₂ tratados a diferentes temperaturas.

Como puede apreciarse en la tabla 9, el valor de los OH(s) presentes en las muestras disminuye a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta, debido a las reacciones de condensación que continúan durante el calentamiento. Los valores de Q⁴ tienden a aumentar, mientras que los valores correspondientes a Q³ y Q² disminuyen, señal de que el material pierde grupos OH y se densifica. Este comportamiento está ligado a la disminución en área superficial que presentaron todos los SG(s) según la tabla 8. En las muestras 1D y 2D la señal de los OH(s) presentes es muy difícil de percibir, debido a que a 1000 °C, los SG(s) prácticamente se han colapsado, sus áreas superficiales cambian hasta aproximadamente 1m²/g según la tabla 8. En la tabla 10 se presentan las fórmulas químicas mínimas obtenidas por RMN para todos los geles ensayados.

Tabla 10. Fórmulas químicas obtenidas por RMN a partir de la deconvolución de los picos espectrales de los SG(s) sintetizados por US

Muestra,	R2	Hidrólisis	Fórmula Mínima
SiO ₂ Ácido	0.988	6.95	SiO _{1.9305} (OH) _{0.0695}
O ₂ 8C	0.980	19.12	SiO _{1.808} (OH) _{0.192}
Aire 8C	0.990	14.85	SiO _{1.8515} (OH) _{0.1485}
Mezcla 8C	0.990	14.72	SiO _{1.8528} (OH) _{0.1472}
Ar 8C	0.990	13.32	SiO _{1.8668} (OH) _{0.1332}
Ar – 200 °C	0.984	13.32	SiO _{1.8668} (OH) _{0.1332}
400 °C	0.990	13.27	SiO _{1.8673} (OH) _{0.1327}
600 °C	0.971	7.65	SiO _{1.9235} (OH) _{0.0765}
1000 °C	0.825	--	SiO ₂
O₂ – 200 °C	0.966	19.12	SiO _{1.8088} (OH) _{0.1912}
400 °C	0.982	13.90	SiO _{1.8610} (OH) _{0.1390}
600 °C	0.9368	9.40	SiO _{1.9060} (OH) _{0.0940}
1000 °C	0.718	--	SiO ₂

3.5. Preparación de monolitos a partir de SGNC

3.5.1 Efecto del tiempo de secado en los SG(s).

El aspecto de las muestras obtenidas por este método se muestra en la figura 28. Es factible obtener monolitos de formas geométricas uniformes o bien pedazos y polvo del óxido de silicio; esto depende críticamente de la temperatura y tiempo de secado. En general, si las muestras se secan muy lentamente (un mes a temperatura ambiente) se pueden obtener piezas semejantes a las mostradas, pero si los procesos de secado son más rápidos, las muestras se obtienen en pedazos de geometría y tamaño muy variable. La velocidad de secado del gel es muy importante, pues de ella dependen algunas de las aplicaciones potenciales de este material.



Figura 28. Obtención de monolitos de SiO₂ de SGNC.

La forma monolítica del SG se puede utilizar como ventana óptica, mientras que una aplicación a alta velocidad de secado de SG, consiste en la aplicación del sono-gel recién preparado para fabricar películas delgadas de óxido de silicio.

3.5.2 **Determinación de la densidad de las formas monolíticas**

La densidad del SiO₂ monolítico obtenido de los SGNC se calculó aprovechando la forma de disco que presentan los monolitos obtenidos a diferentes energías de sonicación. Para calcular el volumen, se utilizó la fórmula:

$$V=(\pi*D^2/4)*h \quad \dots(2)$$

Donde **D** es el diámetro promedio de la muestra, que resulta del promedio de dos diámetros tomados, ambos perpendiculares entre si. Por otro lado, el espesor, **h**, se determinó mediante dos puntas truncadas planas, como se aprecia en la figura 29. Para obtener la densidad, se pesó cada una de las muestras en una balanza analítica y se aplicó la ecuación (3).

$$\delta = m / V \quad \dots(3)$$

En la tabla 11, se resumen los resultados obtenidos, considerando la energía adicionada al sistema de reacción, la densidad expresada en la tabla corresponde a la densidad promedio de todos los monolitos obtenidos.

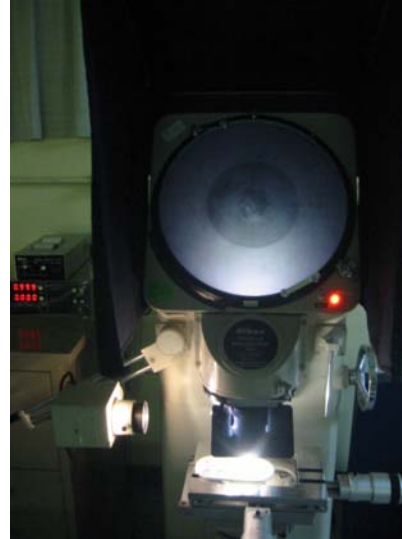


Figura 29. Determinación del ancho y diámetro de un monolito de SiO_2 , mediante un proyector de perfiles con resolución de un micrómetro.

Tabla 11. Densidad de SiO_2 a partir de monolitos.

Potencia* Tiempo (watt*hora)	ENERGÍA (joules)	Número Monolitos	Densidad Promedio (g/cm^3)	Area (m^2/gr)
60*1	108,000	0	No se obtuvieron	682.74
180*1	324,000	8	0.7529	668.96
240*1	432,000	8	1.272	701.72
300*1	540,000	6	1.183	600.75
180*2	648,000	9	1.086	643
240*2	864,000	7	1.377	567.9
180*3	972,000	6	1.379	534.55
300*2	1,080,000	7	1.312	462.949
240*3	1,296,000	9	1.525	401.067
300*3	1,620,000	10	1.887	433.375

Como se muestra en la columna referente al área superficial obtenida para estas muestras en la tabla 11, el área de los SG(s) presentan una tendencia a disminuir cuando la energía aumenta, lo que seguramente está relacionado con el aumento del grado de sonólisis que tiende a aumentar el grado de condensación y por lo tanto la densidad. Paralelamente a mayor densidad menor área superficial, como lo muestran las gráficas respectivas de la figura 30.

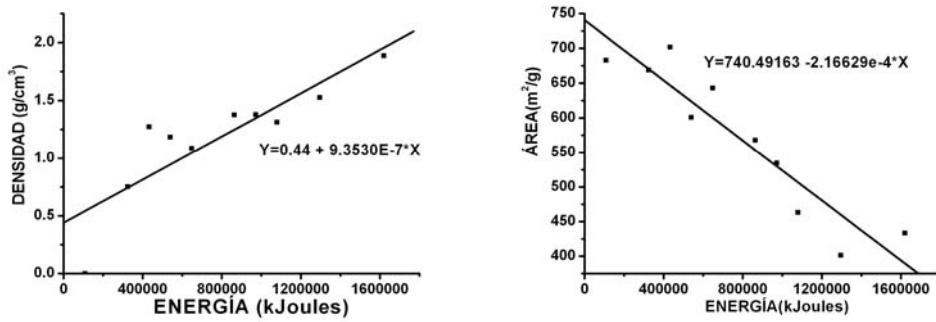


Figura 30. Variación de la densidad y el área superficial en función de la energía de sonicación.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

1) En este trabajo se mostró que contrariamente a lo generalmente aceptado, es posible preparar sonogeles de SiO_2 a partir de mezclas de TEOS y H_2O neutra (no acidificada) utilizando la radiación ultrasónica como único agente de activación de la reacción en ausencia de catalizadores ácidos o básicos. Por lo que este método, se convierte en una nueva vía de síntesis de SiO_2 por el método sol-gel, lo que implica una vía más limpia de síntesis de SiO_2 , y supone una nueva opción para preparar geles con propiedades y texturas diferentes.

2) Durante el desarrollo de este trabajo, se optimizaron las condiciones experimentales de reacción y se correlacionaron los resultados con la estructura de los sonogeles obtenidos mediante el uso de las varias técnicas de caracterización ensayadas. Las variables experimentales optimizadas fueron: temperatura de baño $1\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de reacción $8\text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, potencia de irradiación (180 watts pulsada, 5 segundos pulso por 5 segundos de reposo) el tiempo de sonicación 3 horas (1.5 horas efectivas) composición 50% H_2O , 50% TEOS en volumen, o bien una relación mol $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ igual a 12.35, posición de la sonda en la interfase, flujo de gas 150 ml/min. En general, los parámetros experimentales ensayados en este trabajo abarcaron las variables de temperatura, tiempo, concentración, atmósfera, posición, energía.

3) Se propusieron los esquemas de reacción a partir de la formación de radicales libres, que pueden dar lugar a la formación de estos sonogeles de SiO_2 . La formación y recombinación de estos radicales libres, se da durante la irradiación por ultrasonido del medio de reacción. Un proceso posterior de condensación y secado permite obtener el SiO_2 por esta vía.

Asumiendo en términos generales el esquema de reacción propuesto, se derivan algunos hechos muy importantes; a) *la etapa de irradiación ultrasónica* en ausencia de un promotor ácido promueve la formación por sonólisis de

especies hidroxiladas (lo que es equivalente a la hidrólisis en el esquema sol-gel clásico), mientras que las reacciones de condensación son menos probables por lo que en esta etapa es de esperar la formación de especies oligoméricas altamente hidroxiladas. b) Por el contrario, *después de la irradiación ultrasónica*, únicamente ocurren las reacciones de condensación. En esta forma, bajo las presentes condiciones experimentales de sonólisis, los procesos de hidrólisis y condensación están prácticamente separados en el tiempo por lo que podrían ajustarse de forma independiente. c) *El proceso de gelificación* (derivado de las reacciones de policondensación) debe tener lugar predominantemente después de la etapa de sonicación, cuando la suspensión coloidal se mantiene en un contenedor cerrado por varias horas.

Este proceso transcurre a baja velocidad debido a la ausencia de catalizador. Esta es precisamente la observación experimental. d) *El proceso de gelificación se puede activar térmicamente debido a su fuerte dependencia con la temperatura*, el tiempo de gelificación a 40 °C es de únicamente 24 horas en lugar de los 5 días a 20 °C.

Adicionalmente, el método de síntesis que se presenta puede minimizar el problema asociado con las diferentes velocidades de hidrólisis de los precursores de diferentes óxidos, lo que es un problema importante en la preparación vía sol-gel de óxidos mixtos estequiométricos. Dado que las energías implicadas en los procesos de cavitación, exceden por mucho las energías de enlace de las moléculas precursoras, es de esperar que la velocidad y probabilidad de sonólisis sea poco dependiente de las energías de enlace M-O en los diferentes precursores, así como independiente de la fuerza de los centros nucleofílicos de los mismos ya que, como se ha indicado anteriormente, los mecanismos de sustitución nucleofílica no aplican en las condiciones experimentales de este trabajo.

4) Los nuevos sonogeles de SiO₂ obtenidos en este trabajo, así como el SiO₂ cristalino resultado de su evolución térmica se caracterizaron y se compararon con los sonogeles obtenidos utilizando un catalizador ácido. Las diferencias entre ambos materiales fueron muy notables, entre las que destacan: El menor grado de hidroxilación, la mayor pureza y la mayor área superficial del SGNC respecto al SGC, como lo demuestran los análisis de RMN, EDX y área superficial.

5) El grado de hidroxilación de los sonogeles obtenidos en diferentes atmósferas de reacción se ve influenciado por la atmósfera de reacción, como lo demuestran los análisis de RMN en donde a atmósferas más oxidantes se observa una tendencia a disminuir en los valores de las unidades Q⁴ con aumentos cada vez mayores de las unidades Q³ y Q². Esta variación en las proporciones de las unidades Q^(ns) influyen decisivamente en el área superficial de los materiales obtenidos. Esta diferencia que se asocia al grado de condensación, influye en la estabilidad térmica de ambos geles que cambian de área en función de la temperatura, siendo más severa para los sonogeles más hidroxilados. Finalmente, todos los sonogeles, presentan una compactación

estructural muy severa entre 800 y 1000 °C, alcanzando valores de áreas de ~2 m²/gr.

6) Del análisis global de las técnicas de caracterización analizadas se desprenden las siguientes conclusiones: Por este método se obtuvo óxido de silicio que puede presentar impurezas de carbono, las impurezas se detectaron cuando las condiciones de sonicación fueron mayores a 180 watts como lo mostró el análisis por EDX. Por otro lado, los ATG(s) indican que los SGNC son materiales con un mayor contenido de OH residuales respecto a los SGC, lo que indica que el SGC presenta un mayor grado de condensación. Las pérdidas de masa entre temperatura ambiente y 600 °C es menor para el SGNC respecto al SGC, lo que indica la formación de una menor cantidad de alcohol y agua, lo cual es coherente con el menor avance de las reacciones de policondensación en estos SG(s). En concordancia con estos resultados la CDB muestra que las pérdidas de peso en el intervalo de 0 a 200 °C, para ambos métodos, están asociadas a un pico endotérmico que corresponde a la evaporación del alcohol y agua presentes en el material. Por otro lado, a diferencia del SGC, el SGNC, presenta un pico exotérmico asociado a la combustión de los grupos etóxidos residuales e incluso a etanol formado in situ por el calentamiento. Adicionalmente, en el intervalo de temperatura de 900 a 1400 °C, ambos métodos presentan dos picos exotérmicos asociados con la formación de las fases cristalinas tridimita y cristobalita, respectivamente como lo mostraron los patrones de difracción de rayos X y las micrografías de microscopía de barrido.

Las fases cristalinas fueron comprobadas por los espectros Raman. Mientras que la espectroscopía infrarroja mostró que los SG(s) además de las bandas características del SiO₂ presentan bandas orgánicas que corresponden a los grupos etóxidos atrapados en la matriz y que se eliminan durante el tratamiento térmico.

7) El grado de hidrólisis se ve afectado por la adición de energía y presenta una tendencia creciente hacia un límite de hidroxilación. Recordando que a mayor energía tenemos mayor grado de hidrólisis, esto implica una mayor probabilidad de condensación que trae como consecuencia, una mayor densidad y menor área.

8) Se evaluaron algunas aplicaciones de estos nuevos SG(s) como matrices para albergar compuestos con propiedades ópticas no lineales, cuyas aplicaciones se mostraron en los anexos del capítulo de los trabajos desarrollados como productos de esta investigación. De la misma manera, se presenta el primer trabajo enviado utilizando este método como medio para producir SiO₂ libre de catalizadores como soporte de fármacos.

9) Esta metodología se aplicará a la obtención de otros sonogel de diferentes óxidos de interés científico y tecnológico como TiO₂, ZnO, SnO_x, WO₃.

Bibliografía

Capítulo 1

- 1) Sol-Gel silica: properties, processing and technology transfer, L.L. Hench Noyes Data Corporation/Noyes Publications, 1998.
- 2) Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, C.J. Brinker, Academic Press, 1990. ISBN 0-12- 134970-5.
- 3) M. Tarasevich, *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 63(3):500 (1984) (Resumen únicamente)
- 4) J. Zarzycky, *Hetereogen Chem Rev*, 1:243 (1994).
- 5) L. Esquivias, E. Blanco, R Litrán, M. Piñero, M. Ramirez del Solar, N. de la Rosa-Fox, *Appl Organomet Chem* 13:399 (1999).
- 6) D.R. Vollet, D.A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, W.C. de Castro, *Phys. Rev.*, B **67**:184 (2003).
- 7) J. Zarzycky In: D. R. Ulmann, D. R. Ulrich (eds) *Ultrastructure processing of advanced materials*. Wiley, New York, 135 (1992).
- 8) N de la Rosa-Fox, M. Piñero, L. Esquivias, *Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels* (2002)
<http://www.uca.es/grupinvest/geles/pub/sonoOIHM.pdf>
- 9) *Chemistry of the elements*, N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Pergamon Press, 1985. ISBN 0-08-022057-6.
- 10) *Foundations of materials science and engineering*, 2nd edition, W.F. Smith, Mc Graw Hill, Inc. 1993. ISBN 0-07-112843-3.
- 11) *The science and engineering of materials*, D.R. Askeland, PWS Publish Company, 1994. ISBN 0-534-93423-4.
- 12) *Los materiales cerámicos*, E.A. Mari, editorial Alsina, Buenos Aires, 1978. I.S.B.N. 950-553-055-2.
- 13) *Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, L.C. Klein, Noyes Publications, 1988. ISBN 0-8155-1154-X.
- 14) G. Trimmel and U. Schubert, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **296**, 188 (2001).
- 15) G.W. Scherer, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1149 (1999).
- 16) *Sol-Gel Silica: Properties, Processing and Technology Transfer*, L.L. Hench, Noyes Data Corporation/Noyes Publications, 1998.
- 17) *Molecular Characterization of Composite Interfases*, eds., E.R. Pohl and F.D. Osterholz, H. Ishida and G. Kumar, Plenum, New York, 1985.
- 18) L.H. Sommer and C.F.Frye, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3796 (1960).
- 19) *Better Ceramics through Chemistry II*, **73**, W.G. Klemperer, V.V. Mainz, D.M. Millar, in: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Eds.), Elsevier, New York, 1986.
- 20) R.E. Timms, *J. Chem Soc.*, **A**, 1969-1974 (1971).
- 21) *The Chemistry of Silica*, R.K. Iler, Wiley, New York, 1979.
- 22) *Better Ceramics Through Chemistry II* **48**, K.D. Keefer, eds. C.J.Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, North-Holland, New York, 1984.
- 23) *Sonochemistry and cavitation*, M.A. Margulis, Gordon and Breach Publisher, ISBN 2-88124-849-7, Amsterdam, 1995.
- 24) K.S. Suslick, Sonochemistry, *Science*, **247**, 1373 (1990).

- 25) N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias and J. Zarzycki, *Diffusion and Defect Data*, **53-54**, 363 (1987).
- 26) Kenneth S. Suslick, *Sonochemistry*, Science, American Association for the Advancement of Science, , vol **247**, 1439-1445. Part I, 1990
- 27) A. Doatti and D.R. Vollet, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **208**, 99 (1996).
- 28) B.E. Noltingk, E.A. Neppiras, *Proc. Phys. Soc.*, **B 63**, 674 (1950).
- 29) K.S. Suslick, *Adv. Organomet. Chem.* **25**, 73 (1986).
- 30) J.Lindley, J.P. Lorimer, T.J.Mason, *Chem.Soc. Rev.*, **16**, 239 (1987).
- 31) S.H. Bauer, G.L.Schott, and R.E.Duff, *Journal Chem. Phys.*, **28**, 1089 (1958)
- 32) K.J. Taylor, and P.D. Jarman, *Austral. J. Phys.*, **29**, 319 (1970).
- 33) F.R.Young, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **60**, 100 (1976)
- 34) P.I.Golubnichii, V.D. Goncharov, and Kh.V. Protopopov, *Akust. Zh.*, **15**, 534 (1969)
- 35) P.I.Golubnichii, V.D. Goncharov, and Kh.V. Protopopov, , *Akust. Zh.*, **16**, 142 (1970).
- 36) B.E.Noltingk, and E.A. Neppiras, *Proc. Phys. Soc.*, **63B**, 74 (1950).

Capítulo 2

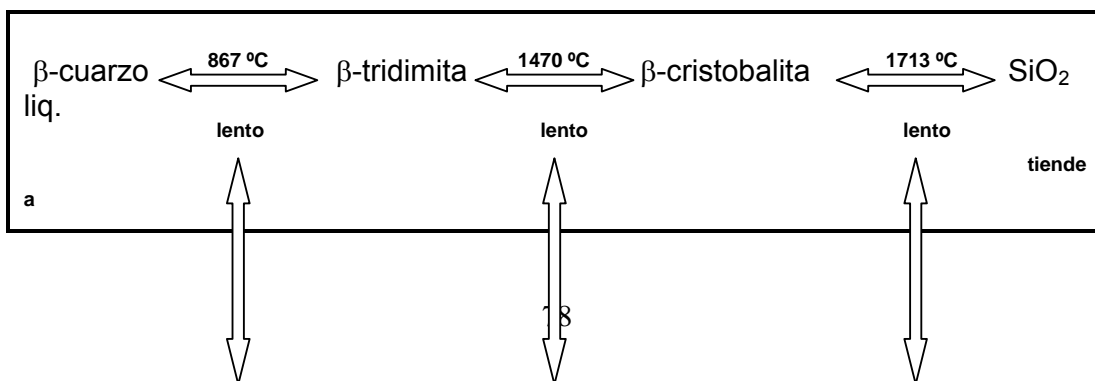
- 37) Físicoquímica, P.W.Atkins, Fondo Educativo Interamericano, ISBN 968-858- 040-6, 1985.

Capítulo 3

- 38) High-Resolution solid state NMR of silicates and zeolitas, G. Engelhardt and D. Michel, Ed. John Wiley and Sons, ISBN 0471915971, 1987.
- 39) X-Ray Diffraction in crystals, Imperfect crystals and Amorphous Bodies, A. Guinier, W.H. Freeman and Company, San Fco., 1963.
- 40) Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores, P. Bosch Giral, J. M. Domínguez, J. Zenith Rivera, E. de Rouffignac, o. Guzmán, J. Tejada Ruiz, IIM-UNAM,1986.
- 41) M.C. Matos, L.M. Ilharco and R.M. Almeida, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147- 148**, 232 (1992).
- 42) J. Gnado, P. Dhamelincourt, C. Pelegris, M. Traisnel and A. Le Maguer Mayot, *J. of Non-Crystalline Solids*, **208**, 247. (1996)
- 43) J. Etchepare, M. Merian and P. Kaplan, *J.Chem.Phys*, **68(4)**, 1531, (1978).
- 44) J. Etchepare, M.Merian and L. Smetankine, *J.Chem.Phys*, **60 (5)**,1873 (1974).
- 45) Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, G. Sócrates, Third edition, Ed. John and Sons, LTD, ISBN 0-471-85298-8, 2005.
- 46) K.Awazu, *J. of Non-Crystalline Solids*, **260**, 242-244 (1999).
- 47) S.A. MacDonald, C.R. Schardt, D.J. Masiello and J.H. Simmons, *J. of Non-Crystalline Solids*, **275**, 72 (2000).
- 48) J. Y. Ying and J. B. Benziger, *J. of Non-Crystalline Solids*, **208**, 247 (1996).
- 49) A. Venkateswara Rao, E. Nilsen and M.A. Einarsrud, *J. of Non-Crystalline Solids*, 296, 165 (2001).

ANEXO 1: Información suplementaria

A) Diagrama de Transformaciones de fase de SiO₂



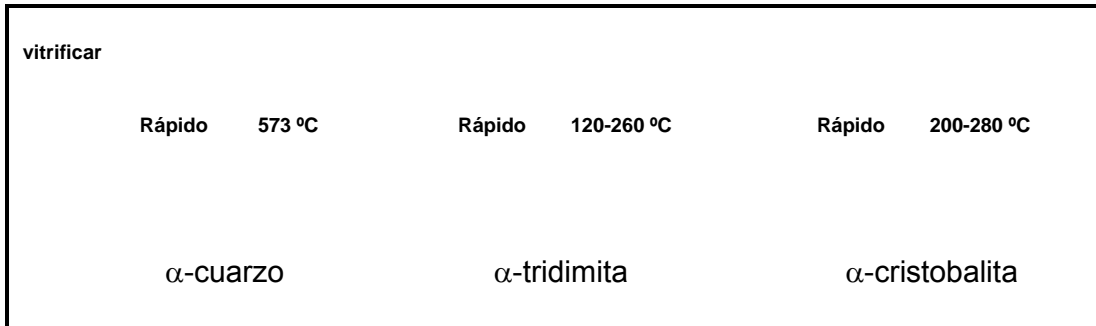


Figura 1.

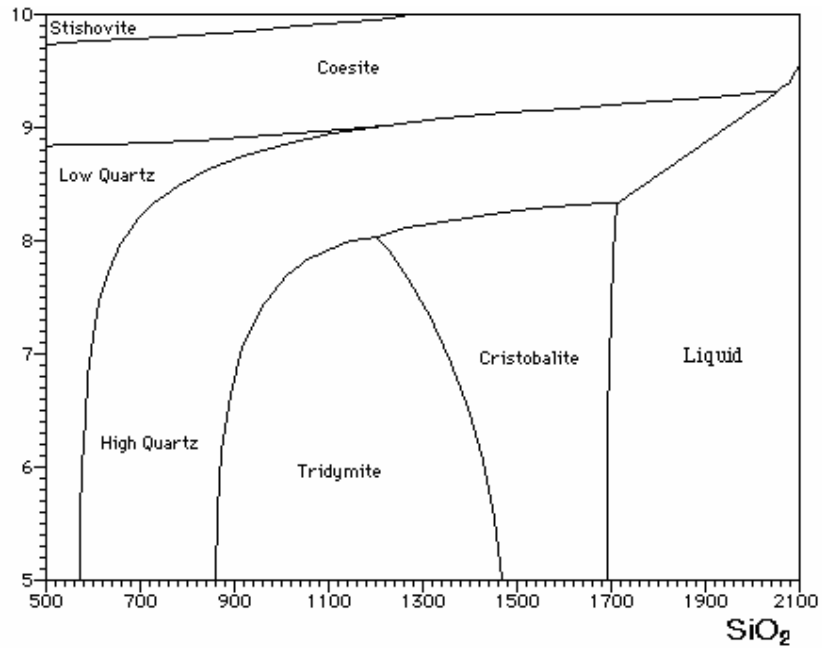


Figura 2.

CRISTOBALITA: Estructura cúbica centrada en la cara, tipo diamante. La estructura de la alta cristobalita es una forma de sílice (SiO₂) donde cada átomo de silicio está rodeado de cuatro oxígenos y cada átomo de oxígeno forma parte de dos tetraedros de SiO₄. (Atter W.D. Kingery, H.K.Bowen, and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2d. ed., Wiley, 1976).

B) Propiedades físico-químicas de los elementos O, Si, H, O, C

Tabla 1. Electronegatividad de los elementos O, Si, H y O.

Elemento	Pauling	Sanderson	Allred-Rochow
O	3.44	3.46	3.50
C	2.55	2.47	2.50
Si	1.90	1.74	1.74
H	2.2	2.31	2.20

Tabla 2. Diferencias de electronegatividad de Pauling

Enlaces entre elementos	Dif. Electronegatividad
O-Si	1.54
O-H	1.24
O-C	0.89
Si-C	0.65
Si-H	0.30
C-H	0.35

$$\% \text{ carácter iónico} = (1 - e^{(-1/4)(X_A - X_B)^2}) (100\%) \dots\dots(1)$$

%carácter iónico O-Si
44.72% carácter iónico, 55.27 % carácter covalente.

%carácter iónico O-H
31.91 % carácter iónico, 68.08 % carácter covalente

%carácter iónico O-C
17.96 % carácter iónico, 82.03 carácter covalente

Tabla 3. Energías de enlace longitud de enlaces covalentes seleccionados.

Enlace	kcal/mol	kJ/mol	Longitud de enlace (nm)
C – C	88	370	0.154
C – H	104	435	0.11
C - O	86	360	0.14
O – H	119	500	0.10
O – O	52	220	0.15
O – Si	90	375	0.16
H - H	104	435	0.074

Tabla 4. Radios iónicos efectivos de los elementos según Shannon y Prewitt

Ion	No. Coordinación	pm
O ²⁻	2	121
	3	122
	4	124
	6	126
	8	128
OH ¹⁻	2	118
	3	120
	4	121
	6	123

Si ⁴⁺	4	40
	6	54
C ⁴⁺	3	6
	4	29
	6	30
H ¹⁺	1	-24
	2	-4

R.Shannon y C.T. Prewitt, Acta Crystallogr, B25, 925 (1969); R.D.Shannon, ibid, A32, 751 (1976). La mayoría de los libros de inorgánica, incluyendo la primera edición de este libro, incluyen algún conjunto de radios iónicos "tradicionales" que se basan en estimaciones indirectas. Los radios cristalinos de Shannon y Prewitt que se dan en la tabla anterior, son aproximadamente 14pm más grandes para los cationes y 14 pm más chicos para los aniones que el conjunto más preciso de radios tradicionales. James H. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, *Química inorgánica, Principios de estructura y reactividad*, 4ta ed, pagina 120, 1997, Oxford, University Press, Harla México, S.A. de C.V, ISBN 970-613-162-0.

Tabla 6. Cp de algunas sustancias

Temp.	aire	agua	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	Ar	He
300	6.97	8.03	6.96	7.02	6.97	8.89	5	5

Tabla 7. En general para átomos y moléculas.

Gases	C _P	C _V	C _P /C _V
Monoatómicos	5	3	1.65
Biatómicos	7	5	1.44
Poliatómicos	9	7	1.28

C) Efectos de la energía de sonólisis en las propiedades de los SGNC(s)

De la misma manera en que se procedió en el punto 3.5.1, se realizaron pruebas de síntesis en condiciones estáticas en atmósfera de aire, (ambiente) variando las condiciones de irradiación. El tiempo y la potencia de irradiación se varió de acuerdo a la tabla siguiente donde se tabula la energía (potencia * tiempo = energía) y los porcentajes de peso observados al calentar las muestras.

Tabla 8. Diferencias de % de pesos obtenidos por ATG entre 200 y 1400 °C.

Condiciones Experimentales Watts,Hr	Energía (kJoules)	% Masa muestra (200 °C)	% Masa muestra (1400 °C)	Dif. Peso 200-1400 °C
--	-------------------	-------------------------	--------------------------	-----------------------

120, 0.5	216	82.74	77.63	5.11
120, 1	432	80.32	75.13	5.19
120, 1.5	648	81.62	76.52	5.11
180, 0.5	324	81.17	76.54	4.63
180, 1	648	80.42	75.50	4.92
180, 1.5	972	81.17	76.43	4.74
240, 1	864	84.81	79.68	5.13
240, 1.5	1296	84.31	79.08	5.23
300, 0.5	5400	84.55	79.28	5.27
300, 1	1080	87.11	82.00	5.11
300, 1.5	1620	83.88	78.51	5.37

Si se elimina el % de peso que corresponde a agua y alcohol formado durante la sonólisis y condensación de los SGNC y se consideran solamente las pérdidas de peso en el intervalo de 200 a 1400 °C, se aprecian pequeñas variaciones de peso de apenas 0.37% respecto al mayor y menor valor presentados en la tabla 8.

Cuando se tabula la energía contra la diferencia de peso obtenida en el último intervalo, se obtiene la gráfica de la figura 3 que presenta una pequeña pendiente positiva, en el intervalo de 200 a 1600 kJoules. Lo anterior muestra en principio que para este sistema, no importa cuanta energía se adicione al sistema TEOS/H₂O o a cuánto tiempo de sonicación se someta la muestra, el grado de sonólisis las muestras será esencialmente el mismo, pues la dependencia lineal del grado de sonólisis con la energía entregada al sistema es pequeña. En otras palabras, parece que por este método y a estas condiciones, el TEOS presenta un límite natural de sonólisis al ser sometido a sonicación.

Lo anterior, no implica en ningún modo que las propiedades estructurales de los SGNC obtenidos sean las mismas, lo anterior, se ha analizado ya cuando se discutió los resultados obtenidos por la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, RMN en función de las condiciones de reacción.

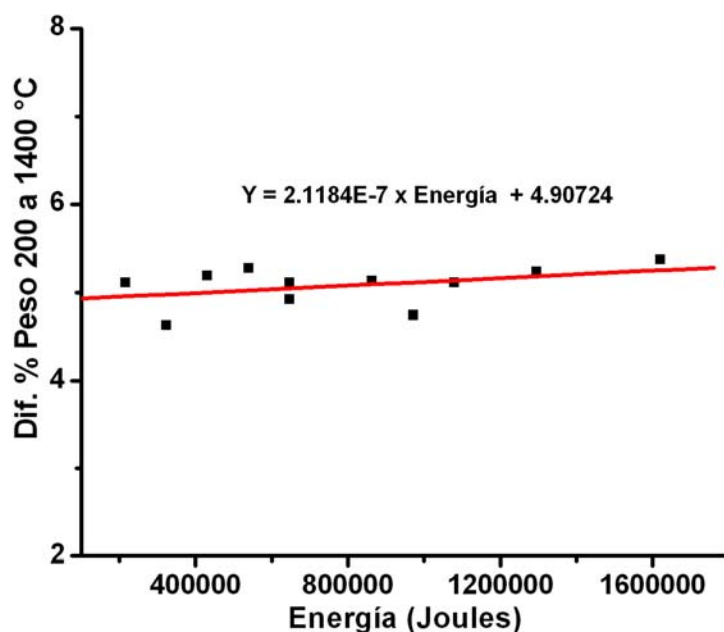


Figura 3. Variación de la diferencia de peso en el intervalo 200 a 1400 °C vs Energía en la síntesis de SGNC de SiO₂ en atmósfera estática de aire a diferentes condiciones de irradiación.

D) Efecto de la energía en el área superficial de un SGNC en atmósfera de aire.

El estudio del efecto de la energía suministrada en un sistema cerrado con atmósfera de aire, se realizó debido a que en general, muchos de los experimentos que utilizan ultrasonido se realizan sin un control de la atmósfera de reacción, en general a condiciones ambientales. En la tabla 9, se presentan los resultados obtenidos de las áreas de SG en función de la energía adicionada al sistema de reacción y la gráfica del área contra la energía, se presentada en la figura 4, donde se observa la regresión lineal calculada a medida que la energía aumenta, la tendencia tiene una pequeña pendiente negativa. Podemos decir en este caso que no se observa un efecto significativo en los valores obtenidos del área superficial debidos a la variación de la energía.

Tabla 9. Área en función de la energía

Condiciones	Energía	Área	Área
-------------	---------	------	------

experimentales	(Joules)	(m ² /g) A 200 °C	prom.
20%, 1hora	216000	682.74	
20%, 2hora	432000	642.44	647.98
20%, 3hora	648000	618.76	
30%, 1hora	324000	668.96	
30%, 2hora	648000	681.71	663.90
30%, 3hora	972000	641.02	
40%, 1hora	864000	761.00	
40%, 2hora	1.296E6	567.90	648.80
40%, 3hora	540000	617.52	
50%, 1hora	1.08E6	600.75	
50%, 2hora	1.62E6	674.73	632.88
50%, 3hora	216000	623.17	

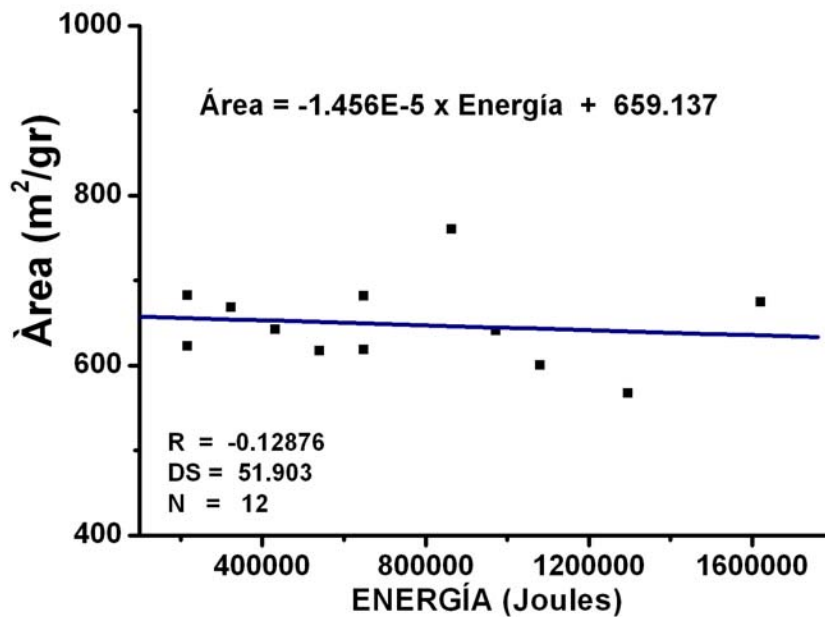


Figura 4. Área en función de la Energía para sonogel en atmósfera de aire.

Por otro lado, el resultado de la determinación del área superficial de los SGNC presentados en la figura 4 se puede relacionar con el resultado de los SGNC de la figura 3, esta similitud se puede analizar en términos del grado de condensación presente en los SG(s). Relacionando ambos gráficos se obtiene la figura 5A, que corresponde a los valores reales experimentales presentados, mientras que en la figura 5B se grafican los datos de la regresión lineal de ambas gráficas.

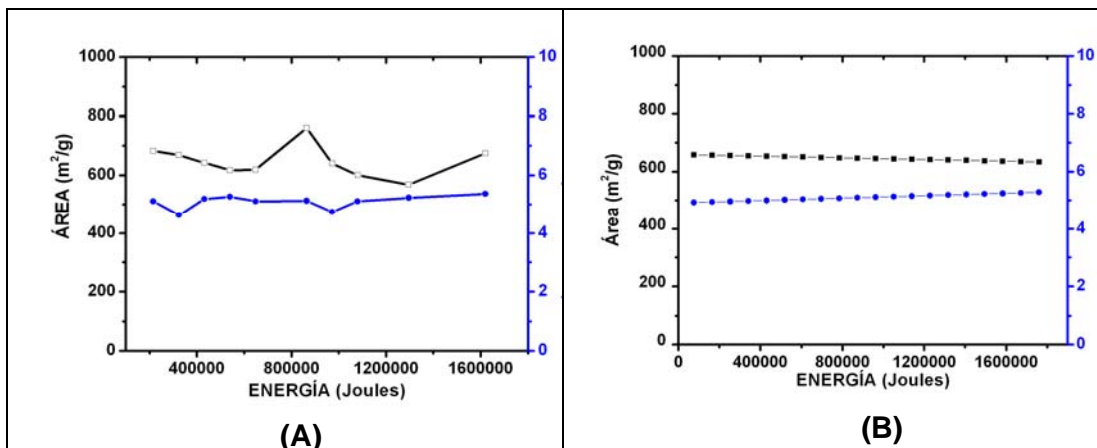


Figura 5. Relación entre las pérdidas de % peso en el intervalo 200 a 1400 °C y las Área obtenidas como función de la Energía en atmósfera de aire.

De la comparación directa de las regresiones lineales de las áreas y diferencias de peso en el intervalo de 200 a 1400 °C contra la energía adicionada al sistema de reacción de estos SG(s), ambas variables presentan pendientes opuestas y con valores muy pequeños. Los resultados, se pueden analizar en términos del grado de hidrólisis durante el proceso de sonicación. Si la hidrólisis es la misma para cualquier SG, (como parece ser el caso para este proceso donde no importa cuánta energía se adicione al sistema) entonces el grado de condensación y ramificación debe de ser similar. Por lo anterior, los SG deberían presentar áreas semejantes. Además, al tratar térmicamente a los SG(s) se debería dar una contracción estructural semejante por este hecho. Lo anterior está de acuerdo a lo observado por estos resultados. Por lo tanto, es factible pensar que el grado de hidrólisis del TEOS por este método y a estas condiciones de reacción, presenta un límite natural de hidrólisis, que está relacionado con el área.

E) Cálculos del grado de hidroxilación en función de la energía.

La tabla 10 presenta los datos de deconvolución obtenidos para las muestras en atmósfera de aire en función de la energía.

Tabla 10. Deconvolución de espectros RMN

Muestra,	Q ⁴ ppm	Q ³ ppm	Q ² ppm	% Q ⁴	% Q ³	% Q ²	r ²	%OH (%mol)

SiO ₂ Acido	-111.57	-	-----	72.21	27.78	-----	0.982	0.0278
Ener 540 kJ	-111.51	102.43	-95.06	61.10	30.06	8.84	0.994	0.4774
Ener 648 kJ	-111.32	102.40	-94.29	58.79	31.18	10.03	0.995	0.5124
Ener 864 kJ	-111.78	102.55	-93.28	54.56	37.73	7.71	0.994	0.5315
Ener 972 kJ	-111.71	102.50	-93.29	48.48	43.09	8.43	0.997	0.5995

A partir de estos datos tomamos el valor de la columna final que corresponde a los OH, que es el número de OH presentes en las muestras. Observamos que este valor es muy próximo al 0.5% en mol y que tiene una tendencia a aumentar a medida que la energía aumenta según la tabla 11 y la figura 6.

Tabla 11. Cálculo de OH en función de la energía

Energía (KJoules)	OH (%mol)	Área (m ² /g)
540	0.476	648.80
648	0.512	647.98
864	0.531	648.80
972	0.599	663.90

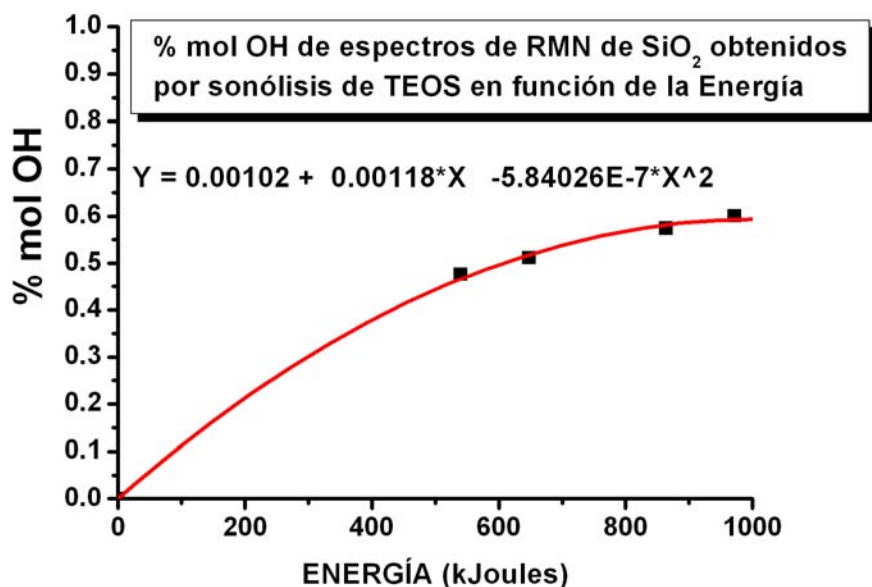


Figura 6. % mol OH en función de la energía

Los valores parten de cero debido que a energía cero no hay hidrólisis. Una vez que se conoce el grado de % mol OH en el SiO₂ obtenido como función de la energía, se tomaron estos valores y con ellos se calculó la densidad

superficial de OH, es decir el No. de OH superficiales por nanómetro cuadrado que posee este material. Para poder realizar esto, se utilizó el área superficial determinada previamente expresada en nm². Tomando el valor de % mol OH, si se toma como base 1 grmol de sonogel obtenido, entonces se tiene la relación

$$\begin{aligned} & 1 \text{ grmol de SiO}_2 \text{ ----- } 0.5 \% \text{ grmol de OH} \\ \text{o bien } & 1 \text{ grmol de SiO}_2 \text{ ----- } 0.005 \text{ grmol de OH} \end{aligned}$$

Con este valor de 0.005 gr de OH en cada gr de SiO₂ obtenido, se ssustituyen estos valores en la siguiente ecuación se tiene:

$$\frac{\text{OH}}{\text{Área}} = \frac{(0.005 \text{ grmol OH/grmol SiO}_2) * 6.023 \times 10^{23} \text{ OH/ grmol OH}}{(6.82 \times 10^{20} \text{ nm}^2/\text{ grmol SiO}_2)}$$

Cuando el mismo procedimiento se realizó para todas las muestras obtenidas se obtuvo el resultado que se presenta en la figura 7. En donde la línea recta, corresponde a una ecuación empírica reportada para calcular el No. de OH superficiales a la temperatura de 200 °C, que es a la temperatura a la cual se secó el material para determinar su área. Adicionalmente se calculó la densidad superficial utilizando los valores obtenidos por el análisis térmico gravimétrico, ATG, que también se presentan y cuyo procedimiento se describe a continuación.

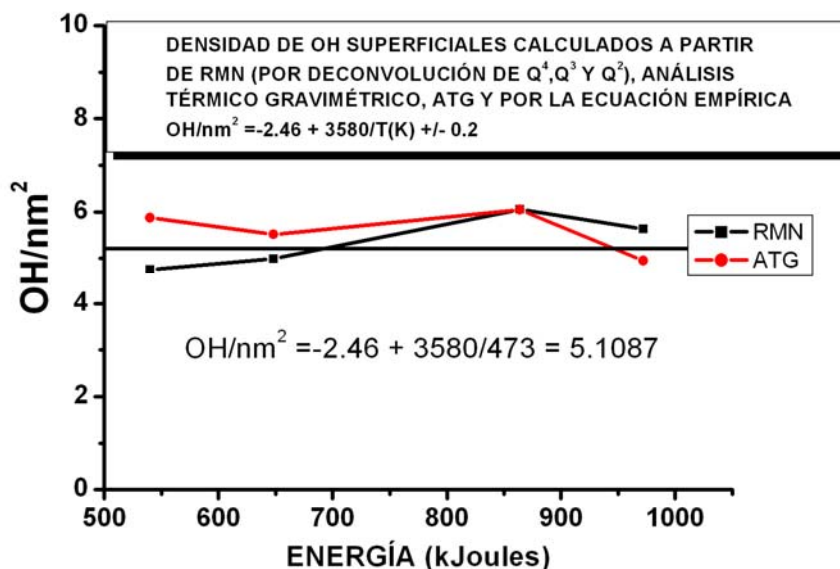


Figura 7. Densidad superficial del SiO₂ calculado por tres métodos

Para el cálculo de la densidad superficial por ATG, se toma un gráfico de ATG, se registra el peso final del SiO₂ a 1400 °C. Se toman valores de % de peso a diferentes temperaturas y se restan del valor a 1400 °C. En la figura 8, se aprecia esta diferencia por las flechas que van de la línea roja hacia el gráfico en azul.

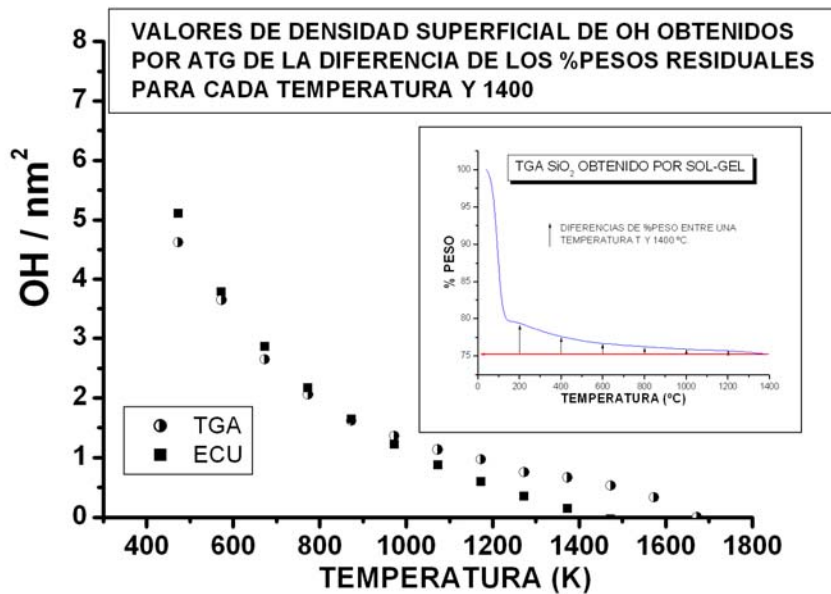


Figura 8. Densidad superficial de OH F(Temperatura)

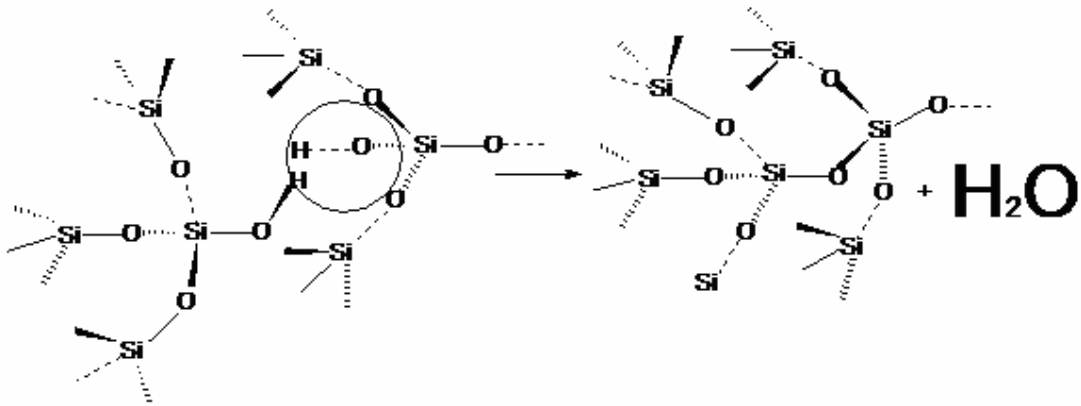
Con estas diferencias y tomando como base 1 gramo de muestra, se ve que las diferencias son cercanas al 5%, así, tenemos la siguiente relación:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ gramo de muestra} & \text{-----} 5\% \text{ de H}_2\text{O} \\
 & \text{o bien} \\
 1 \text{ gramo de muestra} & \text{-----} 0.05 \text{ g H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

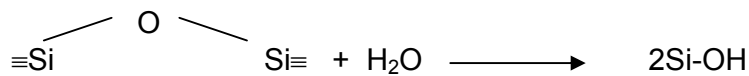
Transformando a moles 0.05 g de H₂O tenemos:

$$\text{mol H}_2\text{O} = (0.05 \text{ gH}_2\text{O}) / (18 \text{ gH}_2\text{O} / \text{mol H}_2\text{O}) = 0.002777 \text{ mol H}_2\text{O} \quad \dots(7)$$

Por cada mol que se genera de H₂O se unieron 2 grupos de OH del SiO₂ según la siguiente reacción:



Inversamente, un oxígeno puente puede dar lugar a la formación de dos grupos OH según la siguiente reacción:



Entonces:

$$\text{moles de (OH)} \cdot 2 \approx 0.002777 \cdot 2 = 0.00555 \text{ mol de OH}^- \dots(8)$$

El No. de OH/nm² se calcula mediante la ecuación:

$$\frac{n_{\text{OH}^-}}{\text{Área}} = \frac{n_{\text{OH}^-} \cdot N}{\text{Área}(\text{nm}^2)} \dots(9)$$

$$(0.00555 \text{ mol OH}^- / \text{grmuestra}) \cdot (6.023 \times 10^{23} \text{ OH}^- / \text{mol OH}^-) / (6.82 \times 10^{20} \text{ nm}^2 / \text{grmuestra})$$

$$\frac{n_{\text{OH}^-}}{\text{Área}} = 4.9063 \text{ (OH}^- / \text{nm}^2)$$

Este resultado en combinación con el área superficial permite calcular la densidad superficial, de la misma manera, que los resultados obtenidos por ATG combinados con el área superficial. Ambos métodos parecen congruentes pues arrojan resultados muy similares.

Otra manera más común de expresar los mismos resultados es mediante la presentación del eje de las "x" en la forma de un cociente de 1000/ T (K), con lo cual se obtiene la gráfica siguiente, Figura 9. En donde se aprecia claramente la correspondencia entre el método propuesto mediante el análisis de TGA combinado con BET.

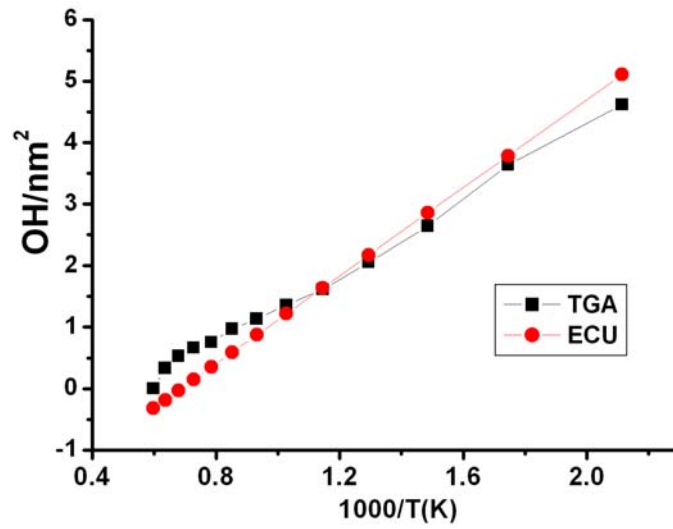


Figura 9. Cálculo de la densidad superficial de OH a partir de las técnicas TGA y área superficial y la una ecuación empírica reportada para calcular el No. de OH superficiales a la temperatura de 200 °C.

Anexo 2: Artículos

Catalyst-free SiO₂ sonogels

J. Ocotlán-Flores · José M. Saniger

Received: 30 August 2005 / Accepted: 21 February 2006 / Published online: 15 July 2006
© Springer Science + Business Media, LLC 2006

Abstract The sol-gel process has been used extensively to produce a great variety of glasses and ceramics using tetraethoxysilane (TEOS) as precursor of the SiO₂ matrix. The majority of synthetic approaches have been focused on the alkoxide-alcohol-water system. In all cases the alkoxide reactions occur through an acid and/or basic catalyzed hydrolysis condensation process. The sonication of acidified water/TEOS has been used as an alternative method to stimulate the hydrolysis of the alkoxide and avoid the use of ethanol as common solvent. These so-called sonogels have been extensively studied, and interesting new properties have been well established. In this work the occurrence of a reaction between neutral water and TEOS activated by high intensity ultrasonic irradiation is evidenced. As a result of this reaction high purity SiO₂ gels are obtained. An ad-hoc experimental setup was used which allows control of the reaction atmosphere during the sonication step, as well as recording of the pH and temperature of the system. The sonication scheme consisted of successive irradiation and short silent periods. A reaction scheme is proposed based on the formation and recombination of radicals during the ultrasonic irradiation step, which results mainly in the formation of a poly-hydroxylated Si species, while the poly-condensation reactions occur after the irradiation step. The high purity SiO₂ sonogels obtained are of interest due to their potential applications as supports for non-linear optical materials, catalytic active phases or in drug delivery.

Keywords Silicon dioxide · Sol-gel · Sonogels · Sonolysis · Sonochemistry

1. Introduction

The sol-gel process has been extensively used for the preparation of SiO₂ gels based on the hydrolysis of different alkoxide precursors (TEOS, TMOS, etc) followed by poly-condensation reactions [1]. Fundamental and experimental details of the sol-gel synthesis of SiO₂ and other single and multicomponent oxide systems can be found elsewhere [2]. While the majority of the synthetic approaches have focused on the use of the alkoxide-alcohol-water system in the presence of acid catalysts, in the middle of the 80's Tarasevich [3] proposed a new approach in which the use of ethanol as "mutual solvent for TEOS and water" was substituted by intense ultrasonic irradiation of TEOS-water mixtures. The gels obtained under this approach are currently known as sonogels and have been widely studied by the Zarzycki [4], Esquivias [5] and Vollet [6] groups. In all these cases SiO₂ sonogel were prepared by submitting a mixture of Si-alkoxide and acidified water to high intensity ultrasonic waves. Ultrasonic irradiation is found to have an important effect on the SiO₂ sonogels, mainly on the gelation time [5], elastic and viscoelastic properties [7], and the relative concentration of Q_n (Q₃ + Q₄) silicon polymeric species when studied by ²⁹Si MAS-NMR. As a general trend the sonogels present shorter gelation time, much higher elastic modulus and higher proportion of Q₃ + Q₄ network forming species than their classic counterparts [8] and constitute a very interesting alternative method for the preparation of SiO₂ with improved and/or tailored properties [5].

In this work we report the synthesis of catalyst-free SiO₂ sonogels prepared by the sonication of a neutral

J. Ocotlán-Flores · J. M. Saniger (✉)
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico,
Universidad Nacional Autónoma de México,
Apdo. Postal 70-186, México D.F., 04510
e-mail: saniger@aleph.cinvestav.mx

J. Ocotlán-Flores
e-mail: joff@aleph.cinvestav.mx

water/TEOS mixture. As far as we know, these preparation conditions have not been used before and prior to the present work there was general agreement that no gelation occurs in the absence of acidified water (pH close to 1) [9]. Additionally, a preliminary structural and textural characterization of the SiO₂ gels is presented and a sonochemical reaction scheme based on radical intermediates is proposed.

Finally, it is important to remark that some recent papers published under the title of "catalyst-free sol-gel" are devoted to the preparation of SiO₂ composites where the acidic catalyst is replaced by a self-catalytic effect associated with the formation of Si–O–Zr hetero linkages [10].

2. Experimental process

Tetraethyl ortosilicate, TEOS, (Aldrich, 99% purity) and tri-distilled H₂O were the only reactives used. The experimental set-up to prepare the sonogels is shown in Fig. 1. Prior to the reaction tri-distilled water was boiled for 20 min in order to remove dissolved gases. A mixture of 25 ml of TEOS and 25 ml of boiled three-distilled water was placed in a glass reaction vessel, which was immersed in a temperature controlled water bath. In order to control the reaction atmosphere, the experimental system was sealed and isolated from room conditions, high purity Ar gas (PraxAir, 99.98%) was bubbled through the reactive TEOS/water mixture for 15 min before sonication and continuous Ar flow (150 cm³/min) was maintained during the ultrasonic irradiation. In a typical experiment, the water bath temperature was kept at $1.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$ and the reactive mixture temperature was $8.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$. The initial pH of the water was 7.0 ± 0.3 and the final pH of the

sonicated solution was of 4.0 ± 0.1 , which is close to that of an ethanol solution (ethanol is formed during the sonication of a TEOS/water mixture). The sonication equipment used (Cole Palmer Ultrasonic Homogenizer, CPX-600) works at a fixed frequency of 20 kHz and a maximum nominal power of 600 W, and a cylindrical tip with 1.25 cm diameter was used. The whole ultrasonic irradiation period for a typical test was 180 min, at a nominal power of 180 watts (3.6 W/cm^3). The effective sonication power per volume unit, estimated following previous published procedures [12], was 2.2 W/cm^3 . The sonication was carried out using alternating irradiation and no-irradiation steps of 5 s. The ultrasound tip was in all cases located at the initial TEOS/water interface.

From the beginning of the ultrasonic irradiation a colloidal-like suspension was formed and persisted for the entire sonication time. Several minutes after the end of sonication two phases were separated, the upper part contained the un-reacted fraction of TEOS ($\sim 22 \text{ cm}^3$) and the lower part a stable suspension with the sonication products. The persistence of two immiscible phases at the end of the sonication despite ethanol formation is explained because the amount of ethanol generated was not high enough to solve the un-reacted TEOS. Assuming that all the reacted TEOS (about 3 mL) was completely hydrolyzed the final composition of the sonicated mixture, expressed in %V, would be approximately 49% H₂O, 45% TEOS and 6% of ethanol, which corresponds to the biphasic region in the ternary diagram of the TEOS/H₂O/CH₃CH₂OH system [13].

The un-reacted TEOS was then extracted and the remaining suspension was dropped in a sealed plastic container for drying. The typical gelation times of this suspension were close to 96 h at room temperature or 24 h at 40°C . After drying at room temperature for 96 h and aging at 40°C for 48 h, the sonogel was characterized. In all cases it was possible to obtain monolithic sonogels by adjusting the drying speed. For very slow drying speeds (3–4 weeks, room temperature, inside closed recipients with a small hole in the cap) it is possible to obtain monolithic samples with regular geometric form. The IR spectra of Fig. 3(b) were obtained with a sample obtained in this way.

The Energy Disperstion Spectroscopy (EDS) elemental analysis was performed in a low vacuum scanning electron microscope (JEOL model 5600 LV), with a Noran microprobe with a Be window.

Specific surface area of the samples was measured with a RIG-100 equipment, the samples were dried for 30 min at 200°C with a gas flow of 30%N₂/70% He.

FT-IR spectra were obtained with a Nicolet 55X spectrophotometer. As-prepared monolithic SiO₂ was used to study the OH regions, while the spectra at the Si–O vibration interval were obtained using samples prepared by the classical KBr technique.

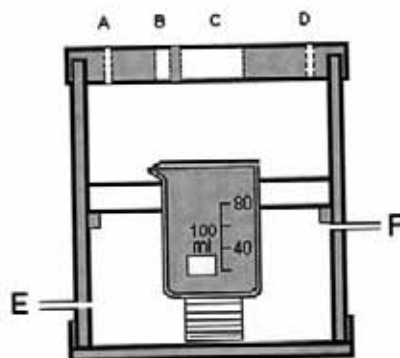


Fig. 1 Experimental set up. (A) gas inlet and thermocouple port; (B) pH electrode connection; (C) ultrasonic probe port; (D) gas outlet; (E, F) controlled temperature cool water in and out

X-ray diffractograms were obtained with a Bruker-axs D8-Advance, K- α of Cu 1.5406 Å, monochromator of graphite, step (0.01), step time: 0.6 s, 2 θ to 70°C.

Raman spectra were recorded using a micro Raman dispersive instrument (Nicolet Almega) with a 20 mW continuous 532 nm laser.

3. Results

3.1. Elemental analysis

The EDS spectrum of the SiO₂ free-catalyst sonogels prepared after drying at room temperature for 96 h and aging at 40°C for 48 h, is shown in Fig. 2. The absence of any impurity peak is the main feature of the spectrum where only the Si and O peaks are present with a 1:2 approximate stoichiometric ratio. The limit of detection for C with this technique is about 0.1%. This value should be then considered as the highest residual amount of carbon in our samples.

3.2. Surface area

The average surface area determined by BET analysis was 538 m²/g.

3.3. Infrared spectroscopy

Figure 3(a) shows the infrared spectra at the Si–O vibration region of the gels. The overall vibrations correspond to those expected for SiO₂ gels; (1) A strong and complex band at 1097 cm⁻¹ with a shoulder at ~1228 cm⁻¹ related to the asymmetric stretching vibration of the Si–O–Si bonds bridging the SiO₄ structural units; (2) the band at 811 cm⁻¹ corresponding to the symmetric stretching vibration of the

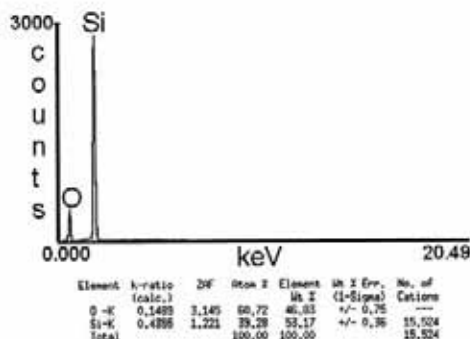


Fig. 2 EDS spectrum of the free SiO₂ free-catalyst sonogels

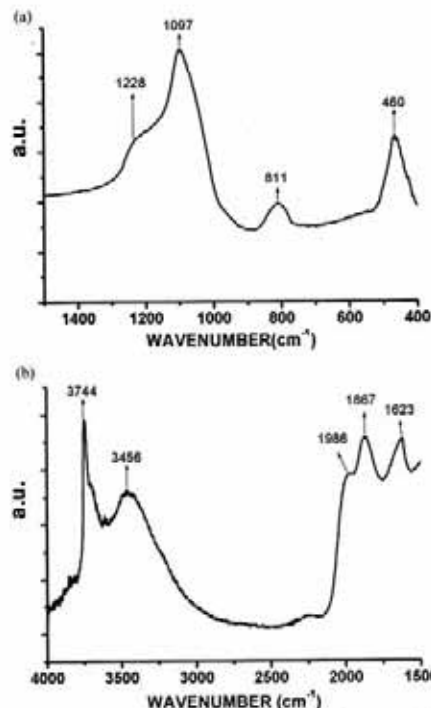


Fig. 3 (a) FTIR spectra (1500–400 cm⁻¹) of SiO₂ sonogels. KBr pellets, 1% SiO₂ gel. (b) FTIR spectra (4000–1500 cm⁻¹) of SiO₂ sonogels. Monolithic undiluted gels

Si–O–Si network and the band at 465 cm⁻¹ is assigned to the bending mode of the same bonds.

Figure 3(b) shows the hydroxyl region of the dried gels. The sharper bands centered at 3744 cm⁻¹ correspond to the terminal silanol groups and the wider bands centered about 3610 cm⁻¹ are associated with hydroxyl groups from internal silanol, as well as residual water. Finally, the bands at 1986, 1867 and 1623 cm⁻¹ probably correspond to the overtone of the strong absorption band assigned to the different SiO₄ units vibrating modes.

3.4. X-ray diffraction and raman spectroscopy

Figure 4 presents the thermal evolution of the XR diffractograms of SiO₂ gel from room temperature to 1400°C. SiO₂ gels transform to the highly crystalline β -cristobalite phase. The same trend is observed in the Raman spectrum of Fig. 5, where the bands assigned to the β -cristobalite are observed in the sample treated at 1400°C. Between 800 and 1200°C

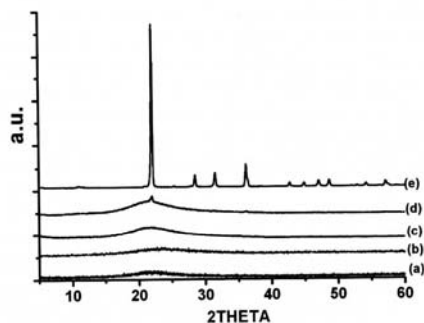


Fig. 4 Diffractograms of the sonogels thermally treated at (a) room temperature; (b) 600°C; (c) 800°C; (d) 1200°C; (e) 1400°C

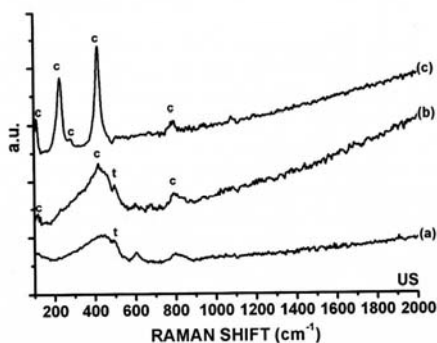


Fig. 5 Raman spectra of the sonogels thermally treated at (a) 800°C, (b) 1200°C, and (c) 1400°C. t indicates the bands related to trydimite and c indicates the bands assigned to the cristobalite

broad bands corresponding to a mixture of trydimite and cristobalite are observed.

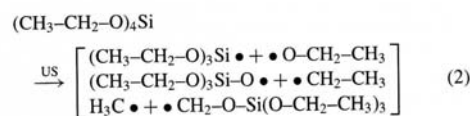
3.5. Discussion

The main goal of this work is to point out the possibility of preparing catalyst-free SiO₂ sonogels by the ultrasonic irradiation of neutral water and TEOS. Detailed studies on the microstructure and texture of these gels and their comparison with those of normal sonogels will be the subject of future work.

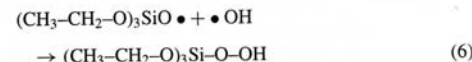
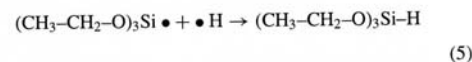
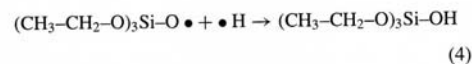
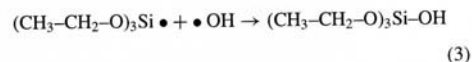
In relation to the experimental conditions it is important to point out the special care that was taken to avoid the generation of acidic species as a collateral effect of the sonication. It is well known [11] that the sonication of water in the presence of air may result in the formation of NO_x species which dissolve in water and decrease its pH value. Previous tests carried out in our lab confirm this fact: when neutral water is sonicated at room conditions, its pH drops from 6.7 to 3.2.

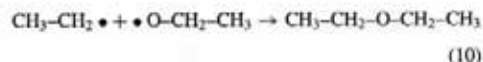
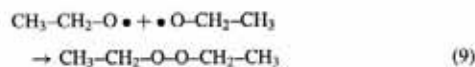
On the contrary, when pure tri-distilled water was sonicated in the experimental set-up shown in Fig. 1, following the conditions described in the experimental section, its pH value did not change. The final pH value of 4.1 observed in the experiments carried out with the TEOS/water mixture can then be explained in terms of ethanol formation [3] by the ultrasonic irradiation of the reactive mixture, see reactions (7) and (8) below. The maximum volume of ethanol produced with 3 cm³ of TEOS consumed during the sonication step was calculated as 3.13 cm³.

The proposal of reaction schemes, leading to the formation of the sonogels in the absence of catalysts is another key point of interest in this work. As is well known the sonication of pure liquids or liquid mixtures results in the formation of active radical species [11], which under the present experimental conditions would be the intermediates responsible for the final formation of SiO₂ gels. The following reactions show some of the main radicals which should be formed by the sonolysis of water and TEOS.

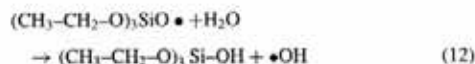
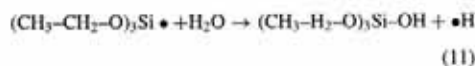


Assuming the formation of these radicals, their posterior combinations will result in the formation of hydroxyls, alcohols, peroxides, Si-ethoxides, etc., together with hydrogen and other organic molecules. Some of these possible recombination processes are as follows:

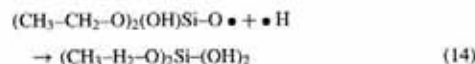




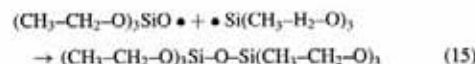
Reactions (3), (4), (7) and (8), are of main interest for this discussion, because they result in the production of hydroxi-ethoxy-silanes and ethanol, which are the typical reaction products formed in the catalyzed hydrolysis of TEOS. Of course, propagation reactions such as (11) and (12) would be additional ways to form the hydroxy-ethoxy-silane.



Under a similar scheme, the sonolysis of monohydroxylated Si species will drive the formation of di, tri and tetra hydroxyl silane.



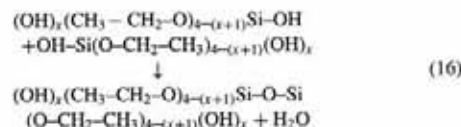
Finally, condensation reactions leading to the formation of Si oligomeric species can also be proposed.



As was previously indicated, the sonication of TEOS/water mixtures was carried out alternating irradiation and silent periods. During the sonication periods the predominant effect must be the formation of radicals, while in the absence of irradiation the predominant reactions will be the recombination of radicals. This irradiation scheme (short sonication and silent periods) allows the formation of oligomeric species. In fact, due to the strong bond-breaking effect of the cavitation, long chain molecules will have no chance to form. Then, under this experimental approach, the main expected effect of long irradiation

periods is the formation of hydroxylated and, eventually, oligomeric Si species, rather than the formation of long chain polymerized species. This assumption is consistent with the experimental observations where no signs of gelation were observed even for intentionally large irradiation periods.

The final gelation processes must then occur following the sonication step, after the sonicated suspension has been kept in a sealed container for several hours. In this step the well known poly-condensation reactions:



take place at a low rate due to the absence of catalyst. The gelation (or polycondensation) process seems to be thermally activated, due to its strong dependence on the temperature. The gelation time at 40 °C is only 24 h instead of 5 days for 20 °C.

Assuming, in general terms, the proposed reaction scheme, some important facts can be derived. First of all, the ultrasonic irradiation step in the absence of acid catalysts promotes the formation of hydroxylated species by sonolysis (which is equivalent to the hydrolysis in the classical sol-gel approach), while the condensation reactions are minimized. On the contrary, after the ultrasonic irradiation only the condensation reactions take place. In this form, under the present experimental conditions, the sonolysis (hydrolysis-like) and condensation processes become separated in time and then they can be independently adjusted.

Additionally, the present synthetic approach could also minimize the problem associated with the different hydrolysis rates for different oxide precursors, which are of major importance for the sol-gel synthesis of stoichiometric mixed oxides. In fact the sonolysis efficiency should have low dependence on the presence in the precursor molecules of strong or weak nucleophilic centers, which govern the hydrolysis reaction in the conventional catalyzed sol-gel method. In fact, in most cases the energies involved in the cavitation processes greatly exceed the bond energies of precursor molecules.

4. Conclusions

An alternative ultrasonic-activated synthetic method for preparation of SiO₂ by sol-gel in the absence of catalytic reactants is presented. Neutral water and TEOS were the only chemicals used for the sonolytic direct preparation of a high purity SiO₂ gel.

A reaction scheme is proposed based on the recombination of radicals formed by the sonolysis of water and TEOS. These radicals play the role of intermediates for the formation of Si-hydroxyl species. The proposed reaction scheme, together with the irradiation conditions, allow us to assume the formation of multi-hydroxylated silicon species during the sonication step, which, several days after the end of the sonication, condense at room temperature to form SiO₂ gel. Under this scheme, the hydrolysis-like (sonolysis) and the poly-condensation reaction become time-separated facilitating an independent control of each one.

Additional systematic studies are in course in order to characterize the microstructure and texture of these gels and to determine the influence of the experimental parameters on their properties.

Due to the fact that the production of radicals is a generic effect of the ultrasonic irradiation of liquid media, this method should also be applicable to the preparation of a variety of simple and mixed oxides, which is an interesting alternative for the synthesis of stoichiometric mixed oxide gels when precursors with different hydrolysis rate must be used.

This synthetic approach is an attractive alternative for the preparation of high purity SiO₂ gels, which are of special interest for applications as supports for non-linear optical materials or catalytic active phases, as well as for pharmaceutical applications.

Acknowledgments This work was supported by the UNAM-PAPIIT project IN-112703. The authors thank H. Sánchez-Flores for his technical support and Roberto Sato, Leticia Baños, Antonio Gómez and Jesús Arenas for the Raman spectra, X-Ray diffractograms, specific surface area measurement and EDX spectrum, respectively.

References

1. Hench LL (1998) Sol-Gel silica: properties, processing and technology transfer. Noyes Data Corporation/Noyes Publications
2. Brinker CJ, Scherer GW (1990) Sol Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, San Diego
3. Tarasevich M (1984) *Amer Cer Soc Bull* 63(3):500 (abstract only)
4. Zarzycky J (1994) *Heterogen Chem Rev* 1:243
5. Blanco E, Esquivias L, Litrán R, Piñero M, Ramírez del Solar M, de la Rosa-Fox N (1999) *Appl Organomet Chem* 13:399
6. Vollet DR, Donatti DA, Ibañez Ruiz A, de Castro WC (2003) *Phys Rev B* 67:184
7. Zarzycky J (1992) In: Ulmann DR, Ulrich DR (eds) *Ultrastructure processing of advanced materials*. Wiley, New York, p 135
8. Pérez-Moreno A, Jiménez-Solís C, Esquivias L, de la Rosa-Fox N (1996) Paper presented at the Bienal de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. San Sebastián, Spain
9. de la Rosa-Fox N, Piñero M, Esquivias L (2002) *Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels*. <http://www.uca.es/grupinvest/geles/pub/sonoOIHM.pdf>
10. Zhan Z, Zeng HC (1999) *J Non-Cryst Solid* 243:26
11. Margulis Milia A (1993) *Sonochemistry and cavitation*. Gordon and Breach Publishers, p 160
12. Blanco E, de la Rosa-Fox N, Esquivias L (1992) *J Non-Cryst Solids* 147–148:296
13. de la Rosa-Fox N, Esquivias L, Zarzycki J (1987) *Diffusion Defect Data* 53–54:363–374

Preparation and optical characterization of catalyst free SiO₂ sonogel hybrid materials

Omar G. Morales-Saavedra · Ernesto Rivera ·
José O. Flores-Flores · Rosalba Castañeda ·
José G. Bañuelos · José M. Saniger

Received: 23 June 2006 / Accepted: 8 September 2006 / Published online: 20 December 2006
© Springer Science + Business Media, LLC 2006

Abstract The synthesis of sol-gel materials induced by ultrasonic irradiation (sonolysis) is implemented as an alternative method for the fabrication of highly pure organic-inorganic composites with good monolithic, mechanical and optical properties. Ultrasonic irradiation, instead of commonly used basic- or acidic-catalyst was used to produce acoustical cavitation within the liquid H₂O/tetraethyl-ortosilicate (TEOS) reactants. This procedure forms a hydrolyzed-TEOS colloidal dispersion (sol) which produces, after drying, a highly pure SiO₂ network. The resulting SiO₂ glass exhibits high porosity and allows the inclusion of several organic compounds in the colloidal sol-state. Novel, optical active synthesized liquid crystalline (LC)-azo-compounds, bent shaped mesogens, *cis*- and *trans*-poly(1-ethynylpyrene)s, as well as fullerene (C₆₀) spheres and classical organic dyes were successfully incorporated as dopant agents within the novel catalyst free (CF) SiO₂-sonogel host matrix. Absorption and fluorescence spectroscopy studies were carried out in order to characterize the optical performance of both the CF-sonogel and several hybrid composites. The pulsed laser photoacoustic technique (LPAT) was implemented to determine thermodynamic phase transitions of LC-based hybrids and laser induced damage (photo-degradation) in dye-based composites. Finally, comparative

morphology studies between undoped reference samples and some doped composites were performed by Atomic Force Microscopy (AFM), where an optimal TEOS/dopant concentration ratio, to obtain good mechanical properties among the studied samples, has been found.

Keywords Sonolysis · Sol-gel · Sonogels · Photoacoustic · Hybrid materials · NLO-materials

1 Introduction

The sol-gel technique has been intensively used over the past twenty years as a standard method to confine and encapsulate diverse dopant species into a glassy SiO₂ matrix in order to prepare advanced materials with interesting physical properties [1–6]. Potential applications have been proposed in recent years for organic doped SiO₂ networks in several research fields like nonlinear photonics, photochromic materials, photorefractivity, sensing devices, biomedicine and tunable solid state dye laser systems, among others [7–14]. The investigation of nonlinear optical (NLO)-processes are of particular interest since they offer potential applications in photonics. Emphasis has been put on materials suitable for electro-optical systems and integrated optical circuits adopting the guided-wave format, which provides additional alternatives to the conception and production of photonic and telecommunication devices. Beside materials such as push-pull polymers, recently ferroelectric liquid crystals have been also intensively investigated regarding their NLO properties, for instance second harmonic generation (SHG) and optical limiting [6, 15–19]. It has been a difficult task, however, to combine the synthesis of many of these promising polar molecules with the desired optical properties, usually expected in the solid-state and at room temperature [6, 19, 20].

O. G. Morales-Saavedra (✉) · J. O. Flores-Flores · R. Castañeda ·
J. G. Bañuelos · J. M. Saniger
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico,
CCADET-UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria,
Apartado Postal 70-186 Coyoacán, México D.F., C.P. 04510,
México
e-mail: omar.morales@ccadet.unam.mx, omaridel@gmail.com

E. Rivera
Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM, Circuito
Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán,
México D.F., C.P. 04510, México

 Springer

The optimal inclusion of these molecules into an amorphous inorganic SiO₂ matrix to provide alternative low cost optical materials has been also a challenging task of current interest [8, 15]. Other important aspects to be considered in the development of efficient devices suitable for optical sciences and photonics is the material malleability and the mechanical stability, which are necessary in several technological implementations, for instance in waveguiding and quasi-phase-matched (QPM) structures [19, 21, 22]. For these applications, deposition of organic spin-coated thin films is required to fill up several optical channels and circuitry, which have to remain stable for long periods of time. Polymerization of liquid crystalline mesogens as well as the combination of organic optical chromophores within guest-host polymeric systems have been recently reported in order to generate more stable and solid structures once they have been dissolved and spin-coated into the waveguiding channels produced by standard photolithographic techniques [19].

From the sol-gel sciences point of view, easy material processing offered by the colloidal state and recent developments on the deposition of doped sol-gel thin film layers, satisfy largely the requirements mentioned above [6]. Since the SiO₂ gelation process takes long time before the doped colloidal mixture reaches a dry and stable state, it allows an efficient deposition of doped colloidal dispersions (sols) onto the micrometric integrated structures registered in different kinds of wafers and substrates. The high malleability of these materials permits them to adopt a very wide variety of shapes required for photonic proposes. *In situ* poling of the dopant-species is also possible, in order to improve their NLO-performance. Once the drying process is completed, the rigidity of the hybrid sol-gel material in the desired format can be achieved. The constituting organic compounds will contribute to a desired physical or chemical property, whereas the inorganic part of the hybrid composite increases its mechanical and thermal strength [23, 24]. These materials can show, depending on the purity of the sol-gel precursor solvents, a very stable behavior within a wide range of temperatures. Thus, the different optical properties of the dopant species are preserved, without decomposition of the fragile guest molecules.

In this work, we report the development of several hybrid materials, implementing novel and promising molecular systems, which may have huge potential for different optical and photonic applications. For this purpose, we exploited the novel catalyst-free sonolysis route to produce highly pure sol-gel samples generated by ultrasonic irradiation (sonogel materials). This new approach has been very recently developed in our group [25]. The sol-gel materials obtained by this method exhibit an amorphous SiO₂-matrix with large surface areas, high purity level and nanometric porosity, which represent a favorable environment for the inclusion of interesting organic chromophores. In order to generate

CF-sonogel materials, energetic pulsed ultrasonic waves, instead of the use of acidic and basic catalyst, are applied at the TEOS/H₂O reactants interface to produce acoustical cavitation. This procedure starts the sono-chemical reaction necessary to prepare a highly pure SiO₂ solid networks [25]. We demonstrate in this work, that the novel CF-sonogel materials can be easily doped in the colloidal state with several interesting optically active compounds, which are currently being considered as promising materials for different technological applications. Azobenzene compounds, bent-shaped liquid crystalline mesogens, fullerene (C₆₀) spheres, conjugated *cis*- and *trans*-poly(pyrenylacetylene)s and classical organic dyes such as Rhodamine 590, Nile-Blue 690, Stilbene 420 and Coumarin 440, were successfully incorporated in solution as dopant agents in the bulk material of CF-sonogels. Some of these compounds have been specially designed for optical photo-alignment and second order NLO-effects. The synthesis and some optical properties (in solution) of these molecular structures have been recently reported in the literature [26–31]. After drying, the formed hybrid composites showed good physical properties suitable for several optical applications: high dopant concentrations, high microstructural homogeneity, stable mechanical properties (geometric monolith structure), high optical quality and high laser damage thresholds.

The experimental results shown in this paper have been carried out as a primary and explorative work in the development of photonic organic-inorganic prototypes, where the implementation of the novel and highly pure CF-sonogels plays an important role. This may provide practical alternatives to expensive inorganic crystals, where the use of low cost and specifically designed optical chromophores, is desirable.

2 Experimental section

2.1 Catalyst free SiO₂ sonogel sample preparation

The sol-gel method frequently used to synthesize amorphous SiO₂, based on the hydrolysis of different precursors such as TEOS, TMOS, etc., followed by condensation reactions of the hydrolyzed species, has been widely adopted as a suitable way to obtain glassy doped materials with good optical quality. Both, hydrolysis and condensation reactions occur normally in the presence of acidic or basic catalysts, where ethanol or methanol are commonly used as standard solvents for the precursor and water reactants. Fundamental and experimental details for the sol-gel synthesis of SiO₂ can be found extensively in the literature [1]. On the other hand, several articles reporting emulsification action of the reactive mixtures induced by ultrasonic irradiation have been published in recent years, where no solvents are used

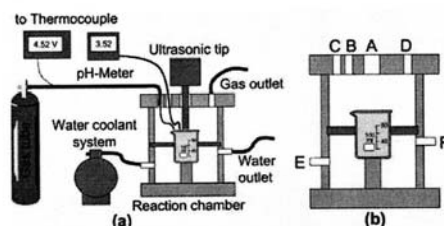


Fig. 1 (a) Experimental device for catalyst free sonogel sample preparation and (b) Details of the reaction chamber: (A) Ultrasonic tip, (B) pH-electrode, (C) Gas inlet, (D) Gas outlet, (E) Cooling water inlet, (F) Cooling water outlet

[32–35]. In such way, it is possible to obtain sonolyzed-gel materials with an elastic modulus several orders of magnitude higher than those prepared by conventional methods [36]. In this contribution, a new approach for the preparation of highly pure SiO_2 sonogels is exploited. Here, the use of both, solvents and catalysts is evaded at all. The hydrolyzed species are substituted by molecular radicals generated by ultrasound (extensive details on the synthesis, chemistry and methodology to produce this new kind of materials, can be found in reference [25]). In the present article, only a brief explanation of this new approach is presented in order to clarify the procedure to obtain CF-sonogel SiO_2 matrices as host materials for organic compounds and the development of CF-hybrid composites.

Figure 1 shows the experimental device used to produce sonogel samples. A two compartments polymethylacrylate cylinder was implemented as reaction chamber. A hole in the middle point of the chamber lid acts as support for a Pyrex glass vessel (100 mL), which is the reaction container. Two neoprene o-rings seal the upper from the lower part of the chamber allowing perfect isolation conditions. Several holes placed on the top and the wall of the reaction chamber permit different applications:

Hole (A) serves as an input for the ultrasonic tip (with 1.25 cm diameter); hole (B) is used to introduce electrodes in order to sense the pH-value continuously. Holes (C) and (D) are used as input and output valves in order to regulate a selected gas-flow, which rules the reaction environment of the system. Moreover, a thermocouple (type K) is also introduced through hole (C), parallel to the feed pipe of the selected gas, so that the reaction temperature can be accurately sensed. For the present application, only an oxygen-environment was employed (300 mL min^{-1}), because it has been shown that this atmosphere provides optimal conditions for the fabrication of hybrid SiO_2 networks with the current methodology. Points E and F correspond to the input and output valves of a water cooling system, which controls the reaction temperature. Low temperature conditions ($\sim 5^\circ\text{C}$)

should be maintained in order to avoid excessive overheating of the reactant water produced by energetic ultrasonic wave irradiation.

As precursor solution, 25 mL of tetraethyl-ortosilicate (TEOS, Fluka 99% purity) and 25 mL of three-distilled water were mixed into the glass vessel. The three-distilled water was previously boiled in order to eliminate dissolved gases and then cooled to room temperature. The initial pH-value of water was 6.5. In order to avoid any possible over-heating of the reactants by the incidence of ultrasonic waves, the temperature was stabilized at 1°C for 1 h before irradiation. The tip of the ultrasonic-wave generator (Cole-Parmer-CPX) acts also as an ultrasonic-homogenizer. The experimental system was sealed and isolated from room conditions, while an oxygen tube (AGA-ONU1072) was coupled to hole (C) to fix the reaction atmosphere. Before ultrasonic irradiation, the selected gas was bubbled for ca. 15 min through the vessel. The metallic ultrasound tip, carefully located at the TEOS/ H_2O surface interface, was then started at 60 Hz and 180 W (effective irradiation power density was in the order of 3.2 W/cm^3). Oxygen flow was maintained during the whole sonolysis process. After 3 h of programmed ultrasonic irradiation (on/off-intermittent sequences of 5 s. net irradiation time: 1.5 h), the sonicated suspension was kept in the reactor. Twenty four hours after irradiation, two immiscible phases appear: the upper corresponding to unreacted TEOS, whereas the lower phase is a stable colloidal suspension containing the sonication induced hydrolyzed product (OH-TEOS). The unreacted TEOS was then removed, while the remaining colloidal suspension (OH-TEOS or sonicated product) was dropped and metered at different volumes into cylindrical teflon-containers. Several dopant molecules, previously dissolved in THF were afterwards added to the deposited colloidal suspension in order to start the gelation process and the inclusion of dopants within the CF- SiO_2 matrix. Rigid monolithic samples, adequate for optical characterization were obtained after two weeks of aging. The resulting bulk hybrids possess higher purity compared to other traditional synthesized sol-gel hybrid composites, because the use of the ultrasonic waves instead of reactive solvents and catalyst, gives samples with higher optical quality. In order to investigate the purity of the obtained CF-sonogels, comparative absorption and photoluminescence (PL) studies were carried out between our sonicated CF-product and some sonogels prepared by the same route with additional nitric acid as catalyst. As expected, the incorporation of only 0.1 mL of HNO_3 (65.5%, from J. T. Baker, molar concentration: 14.72 M) to the 25–25 mL of TEOS- H_2O , induced a faster sono-chemical reaction and consequently a faster gelation process. After only 3 min of intermittent ultrasonic irradiation, a homogeneous phase was obtained, where 100% of the TEOS precursor was hydrolyzed. After 24 h of aging only (atmosphere conditions: $T = 40^\circ\text{C}$),

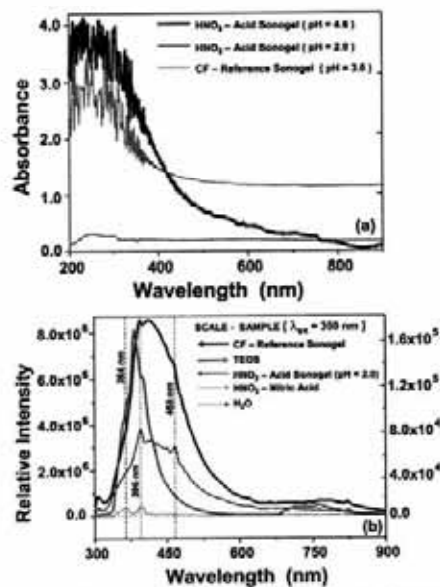


Fig. 2 (a) Comparative absorption spectra of a reference CF-sonogel and different HNO₃ catalyzed sonogels. (b) Comparative PL-spectra of a reference CF-sonogel, a HNO₃ catalyzed sonogel (pH = 2.0) and the precursor reactants (TEOS, H₂O and HNO₃)

monolithic samples were obtained by the acidic route. Several catalyzed sonogels with different pH values ranging from 1.9 to 5 were obtained by this method. The lower pH samples were optically semi-transparent and faintly yellow coloured, whereas the samples having higher pH values were significantly more opaque. By contrast, the CF-sonogel samples were fully transparent through the VIS-NIR spectra, having typical pH values varying from 3 to 3.6. As shown in Fig. 2(a), the absorption spectra of a transparent and opaque acid sonogels (pH = 2 and 3.6, respectively) are compared to that of a standard CF-sample. The negligible absorption exhibited through the VIS-NIR spectra by the CF-product demonstrates the higher optical quality and purity level of our CF-samples. It can also be noticed in this figure, that the absorption increases substantially in the UV region as usual for glassy materials. In Fig. 2(b), the PL-spectra at room temperature of a CF-sample (thick solid line in black), a HNO₃ catalyzed sonogel (thin solid line in black) and the precursor materials (TEOS, HNO₃ and H₂O) of both, the CF- and acid-samples are presented. The excitation wavelength was set to $\lambda_{exc} = 350$ nm. Beside the difference on the shape of the PL-curves, it is observed that the CF-sonogel exhibits a larger PL-emission in the NUV-VIS region compared to the

semi-transparent HNO₃ catalyzed sample (pH = 2.0). This fact indicates minor self-absorption effects which attenuates the PL-emission in the bulk material for the CF-sonogels. Last argument implies again, a higher transparency and purity of the CF-sonogels. The PL-bands shape exhibited by the CF-sample agrees well with the PL-spectra of typical SiO₂ glasses, which show emission in the 300–600 nm region. [1]. Additionally, two bands are clearly distinguished in the PL-emission of both, acid- and CF-sonogel samples, and are located at: 396 and 468 nm. In order to clarify the origins of these bands, the PL-emission of the precursor materials were also studied. In Fig. 2(b) the PL-emission of TEOS (thick solid line in grey), H₂O (dashed line in black) and HNO₃ (thin solid line in grey) are also presented. The PL-emissions of the precursors are considerably weaker than that observed for the two sonogel samples. The PL-emission of H₂O shows a well defined band at 396 nm and precisely matches the first band observed in both, the CF- and the catalyzed-samples. This band also coincides with one of the two bands detected in the PL-spectra of HNO₃, which is understandable since the HNO₃ solution contains ~34.5% in volume of H₂O. In order to explain the band detected at 396 nm in both sonogels, the sonochemical reaction which hydrolyzes the TEOS reactant was taken into account; here, the ROH groups are bonded to the Si atoms. During condensation, oxygen bridges are formed to liberate H₂O molecules after drying. Due to the characteristic porosity of sol-gel materials, some of these H₂O molecules are trapped in the surface area of the SiO₂ network by attraction of H-bonds. The strength of this kind of bond is considerably high, so that the H₂O molecules remain within the porous structure of the SiO₂ matrix unless a thermal treatment is carried out. Last arguments can satisfactorily explain the distinctive PL-bands of H₂O detected at 396 nm in both kinds of sonogels. On the other hand, the second band detected in the PL-spectra (at 468 nm) of both sonogel samples, belonging to the SiO₂ matrix itself is probably due to the [Si–O–Si] bonds, having no apparent relation to the emission of the precursor liquid materials. The characteristic band observed in the HNO₃ PL-spectra (at 364 nm) has a noticeable influence in the PL-emission of the catalyzed sample, which shows a marked shoulder (similar slope) in the same spectral region. Finally, the PL-emission of the precursor TEOS is considerably broader and stronger than that observed for the HNO₃ and H₂O precursors, but almost two orders of magnitude weaker than that observed for the sonogels samples. The onset of its PL is similar to that of the catalyzed- and CF-samples, having a closer slope to the PL-emission detected for the CF-sample. This evidences again the purity of the CF-sonogel, which strongly follows the PL tendency of the Si-rich TEOS reactant.

The surface area generated within the porous media of the sonolyzed CF-SiO₂ matrix was estimated by the *Brunauer-*

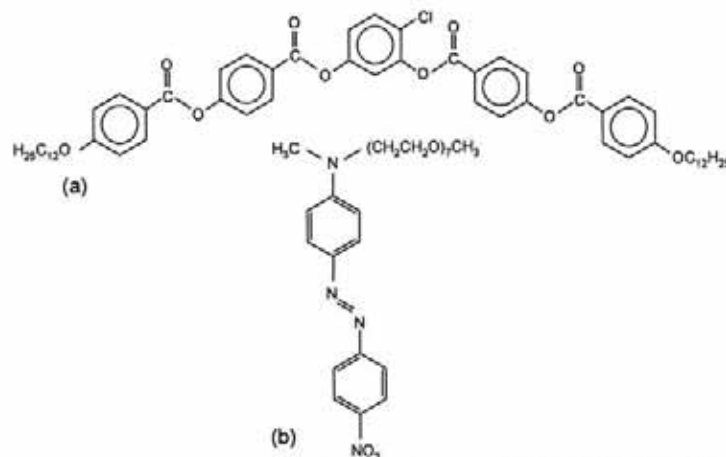


Fig. 3 Chemical structure of: (a) chlorine substituted thermotropic bent shaped mesogen and (b) RED-PEGM-7 LC azo-dye

Emmett-Teller (BET) method from 25 to 1000°C (RIG-100 equipment) [37], where 25 mg of the sonogel reference sample were analyzed. BET-studies revealed large surface areas varying from 500 to 700 m² g⁻¹, compared to those obtained by traditional catalyst-based sol-gel methodologies. In last case, typical surface areas in the range of 100–500 m² g⁻¹ have been reported [1, 38]. Recently, novel methodologies have been developed for the fabrication of amorphous SiO₂ with larger surface areas, for instance the xero-gel and aerogel-route, where surface areas up to 1000 and 2000 m² g⁻¹ have been reported, respectively. Last kind of composites are nevertheless, more expensive and difficult to synthesize [39, 40]. Beside their adequate porosity, suitable for the inclusion of dopant agents, our CF-samples showed satisfactory thermal stability from 20 to 600°C. After 600°C, the sample shows a drastic structural collapse and the average surface area drops from 650 to 2 m² g⁻¹ as the temperature arises to 1000°C [25].

2.2 Organic dopant structures

Novel synthesized and commercial organic compounds specifically designed as active media for laser and NLO-applications were used as dopant agents to generate advanced hybrid materials by the CF-sonolysis approach. Figure 3 shows two liquid crystalline structures designed for quadratic ($\chi^{(2)}$) NLO-response. Figure 3(a) illustrates a chlorine substituted thermotropic bent shaped mesogen (4-chlororesorcinol bis[4-(4-*n*-dodecyloxybenzoyloxy)benzoate], which is soluble in tetrahydrofuran (THF) and shows new nematic and isotropic phases (homologue

12C) [27–29]. The phase transition sequence of this compound is: Crystalline, Cr: 98°C–(X-Phase: 80°C–N-Phase: 95°C)–ISO; (N) being, a nematic phase with electro-optical properties, (X) a new low temperature isotropic phase and (ISO), the liquid isotropic state. Both, the N- and X-phases exhibit monotropic behavior (phases observed on cooling only) [27–29]. Bent-shaped compounds commonly named “banana” molecules exhibit a permanent dipolar moment. This dipole is aligned along the molecular bent direction due the presence of a carboxyl- and a oxy-group (acceptor-, donator-group respectively), placed in each wing of the molecular structure. It is well known that the existence of a donor-acceptor group in organic compounds is a necessary condition for the observation of $\chi^{(2)}$ -NLO effects, such as second harmonic generation (SHG). The interest to prepare hybrids with bent shaped molecules is well understood since these compounds have shown highest SHG-activity among all ever studied liquid crystalline structures [41–45].

Figure 3(b) shows the molecular structure of a novel azo-dye *N*-methyl-*N*-(4-[(*E*)-(4-nitrophenyl)diazanyl]phenyl)-*N*-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21-heptaaxadodecos-1-yl)amine, named here RED-PEGM-7, which exhibits also liquid crystalline behavior and has been specifically designed for SHG applications [26]. This azo-dye can be dissolved in THF, methanol and chloroform. At room temperature, this compound forms nematic phases and can form smectic phases under visible laser irradiation, as a consequence of laser induced photo-alignment. The phase transition sequence for this compound is: Amorphous/Vitreous: (–30 to 45)°C → LC-N: (45 to 105)°C → ISO: (105 to 210)°C. RED-PEGM-7 consists basically on an amphiphilic amino-nitro substituted

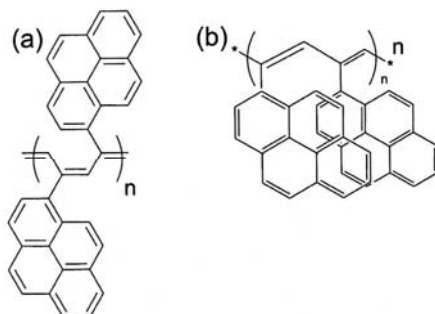


Fig. 4 Chemical structure of: (a) *cis*-poly(1-ethynylpyrene) (*cis*-PEP) and (b) *trans*-poly(1-ethynylpyrene) (*trans*-PEP)

azobenzene unit bearing an oligo(ethylene-glycol) methyl ether side chain (PEGM). The nitro and the amino substituents act as electron-withdrawing and electron-donor groups respectively. A high dipolar moment of $\mu = 8$ D has been calculated by Density Functional Theory (DFT) calculations for RED-PEGM-7, showing that this compound is very promising for NLO-applications [26, 46].

Figure 4 shows two novel conjugated poly(arylacetylenes) bearing *trans*- and *cis*- configurations. Figure 4(a) shows the *cis*-poly(1-ethynylpyrene), named *cis*-PEP [47], whereas Fig. 4(b) shows the *trans*-poly(1-ethynylpyrene), named *trans*-PEP [48]; both compounds are soluble in THF. These kind of molecular systems and homologues have been proposed for the development of optoelectronic devices such as light emitting diodes, photovoltaic cells and for NLO-applications like Third Harmonic Generation (THG), due to their conductivity and high degree of extended π -conjugation [49–52].

Four molecular structures of commercial dyes, commonly used for tunable dye laser applications in solution, were also used as dopant agents. The molecular structures and chemical details of Rhodamine 590, amino-4-methyl-2H-1-benzopyran-2-one (Coumarin 440), 2,2'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyl-di-2,1-ethenediyl)-bis-benzenesulfonic acid disodium salt (Stilbene 420) and 5-amino-9-(diethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium perchlorate (Nile Blue 690), have been reported in several dye handbooks [30, 31]. Since sol-gel materials doped with dyes have been studied due to their potential in applications for tunable solid-state laser sources [12, 53, 54], the inclusion of these compounds into the developed catalyst free glasses has been also considered.

Finally, fullerene (C_{60}) spheres were also successfully used as dopant agents. C_{60} and several fullerene derivative sol-gel composites have been widely studied in recent years due to their promising technological applications such as

photo-electronic, NLO and molecular sensing devices, which take advantage of their semiconducting properties.

2.3 Hybrid sample preparation

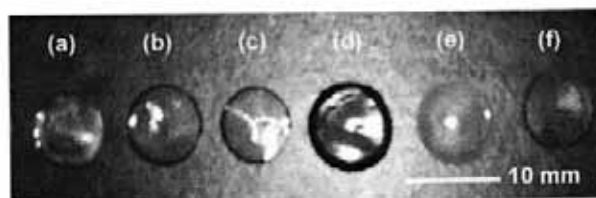
For the present application, solutions containing only 2 mg of the dopant compounds and 8 mL of solvent (THF) were prepared. In this way, a total dissolution of the dopants in the solvent was assured. The doses of the hydrolyzed-TEOS versus the dopant-dissolution (OH-TEOS:D-D) was prepared with a precise volumetric pipe and deposited into cylindrical teflon-containers (1 inch in diameter, 2 mL in volume) in order to obtain different doped optical glasses. It has been noted that solutions of dopants in THF are better incorporated into the CF-sonogel network, since the S_4 geometry of TEOS implies a zero dipolar moment and would not accept the inclusion of highly polar THF-based dissolutions. However, OH-TEOS becomes highly polar too and provides an optimal environment for molecules dissolved in THF (dipolar moment: $\mu = 1.6$ D). Dissolutions of molecules in toluene were fully repelled by the CF-sonogel.

Prepared hybrid materials were generated with a starting total volume of 2 mL, varying the OH-TEOS:D-D concentration ratio (in volume) as follows: 1.0:1.0, 1.2:0.8, 1.3:0.7, 1.4:0.6, 1.5:0.5, 1.6:0.4, 1.7:0.3 and 1.8:0.2 mL. Undoped sonogel samples (2:0) were also prepared for reference and calibration purposes. The samples were isolated with a plastic cover to avoid atmosphere and temperature variations and conserved for two weeks at room conditions in closed recipients with a small hole on the cap in a clean-dry-dark environment. Afterwards, the drying process of the samples was completed and the formation of bulk samples is achieved. Monolithic cylindrical samples with good optical quality, diameters varying from 8 to 12 mm and thickness varying from 0.6–1.2 mm, were obtained in most cases for very slow drying speeds (see Fig. 5).

2.4 Characterization techniques

Standard characterization techniques were applied to undoped reference sonogel samples and to several hybrid composites in order to determine their structural and optical properties. Linear optical absorption spectra were obtained in the 200–1000 nm region, using a double beam Shimadzu UV-VIS spectrophotometer, taking the air in the reference beam. Photoluminescent measurements were obtained in the same spectral range with a FluoroMax-3, Jobin-Yvon-Horiba fluorimeter and the excitation wavelength was set to $\lambda_{exc} = 250$ nm for all samples. The surface morphology of the films was studied in tapping mode by AFM (AutoProbe CP, Scanning Probe Microscope, Park Scientific Instruments). Standard DSC-measurements and the pulsed laser

Fig. 5 Picture of different sonogel hybrid composites (geometric monoliths): (a) Reference glass, (b) Bent shaped based hybrid, (c) PEP based hybrid, (d) LC RED-PEGM-7 based hybrid, (e) Rhodamine based hybrid, and (f) Nile-Blue based hybrid



photoacoustic technique (LPAT) were also implemented in order to determine thermodynamic phase transitions of the LC-compounds embedded within the CF-sonogel environment and laser induced photo-degradation of the selected organic dyes.

3 Results and discussion

3.1 Linear optical absorption measurements

RED-PEGM-7 based hybrids, show an intense red color, heavily doped samples were only partially transparent at naked eye. Figure 6 shows the absorption spectra of different RED-PEGM-7 doped composites compared with a (2:0)-reference sample. A wide and dominant absorption band centred at 499 nm can be recognized in all samples. The red and NIR-windows present a considerable minor absorption. An enhancement of the absorption band at 500 nm with a large broadening in the blue side is also evident for heavily doped samples, which suggest the formation of H-aggregates [26]. According to Fig. 6, the absorption spectra of the lightly (1.8:0.2)-doped sample, illustrate an unsaturated transmission curve compared with those of heavily doped hybrids. This fact suggests high molecular

concentration and aggregation problems for the heavy loaded composites, which are not supported by the screening action of a low mass of SiO₂ [15]. Last observations may represent a limitation for the non-linear optical response of these heavily doped composites due to intermolecular interactions caused by molecular aggregation. The evident saturation of the absorption band with increasing doping level of the samples, demonstrates a favorable inclusion of the RED-PEGM-7 compound within the SiO₂ network.

The chlorine substituted bent shaped mesogen shows strong scattering and hence an opaque yellow color within the sol-gel-phase. Figure 7 shows the absorption spectra for several bent shaped doped composites compared with that of the reference glass. Two wide absorption bands in the range of 350–480 and 550–675 nm covering the visible region are observed for these composites. For bent-shaped based hybrids, the IR-windows present negligible absorption only. Again, the doped samples show major absorption as the doping rate increases. However, in this case, no saturation effects were observed in the absorption spectra for the same doping rates, which may be favorable for NLO- and electro-optical (EO) applications.

From the NLO point of view, deposition of spin-coated hybrid thin film layers containing last kind of LC-structures and *in-situ* poling of the trapped guest molecules will be necessary in order to achieve optimal NLO-response like

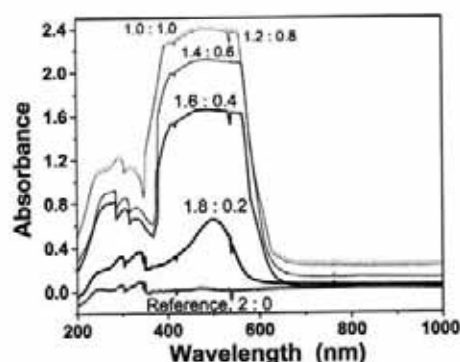


Fig. 6 Comparative absorption spectra of a reference sonogel and different RED-PEGM-7 based hybrids

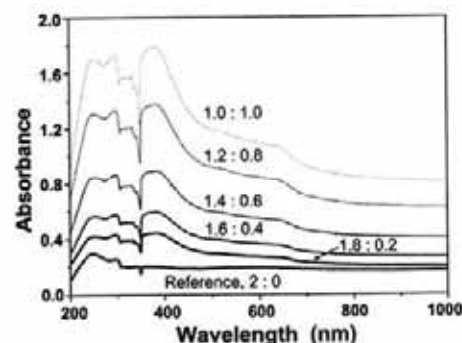


Fig. 7 Comparative absorption spectra of a reference sonogel and different Bent-Shaped based hybrids

frequency doubling (SHG), these studies are currently under way by working with the standard fundamental wave of a Nd:YAG laser system ($\lambda_w = 1064$ nm) and will be presented elsewhere. In the case of the chlorine substituted bent shaped mesogens, the main absorption band of the formed hybrids lay outside the SHG-line ($\lambda_{2\omega} = 532$ nm), thus large SHG signals should be expected for spin-coated *corona*-poled hybrid thin films or implementing the EFISH-technique (Electric-Field-Induced-SHG technique [55]). As mentioned before, bent shaped compounds exhibit highest quadratic NLO-response among liquid crystalline molecules [41–45]. Interestingly, preliminary results showed weak SHG-signals measured in the amorphous bulk material for these hybrid composites, where an effective nonlinear optical coefficient of about $\chi_{eff}^{(2)} = 0.08$ pm V⁻¹ has been estimated according to the Maker-Fringes calibration technique [55]. Here an α -quartz crystal wedged in the $\chi_{11}^{(2)}$ -direction ($\chi_{11}^{(2)} = 0.64$ pm V⁻¹) was implemented as standard NLO-reference. A detailed study concerning the origins of the nonlinearity for such amorphous composites will be necessary taking into account the electro-magnetic quadrupole approximation for NLO effects [56–59] or the screening effects induced by the hydrolyzed-TEOS, which reduce the dipole-dipole molecular interactions and aggregation effects [15].

On the other hand, for RED-PEGM-7 hybrid composites, the wide absorption band centred in the visible region will produce a moderated SHG-response by working with the same fundamental wave ($\lambda_w = 1064$ nm). Last fact was recently observed in structured RED-PEGM-8 Z-type Langmuir-Blodgett films (LB) [60], where the SHG-response was considerably absorbed although this compound exhibits a relatively high dipolar moment. For these reasons, the implementation of a tunable optical parametric oscillator (OPO-Laser system) would be required in order to provide fundamental excitation within the telecommunication wavelength range ($\lambda_w = 1300$ – 1500 nm). Under such excitation conditions, large SHG may be expected for this molecular system and could be promising for the fabrication of NLO-photonic prototypes.

Figure 8 shows the absorption spectra of some *trans*-PEP (1.3:0.7 and 1.5:0.5 samples) and *cis*-PEP (1.5:0.5 sample) based composites and are compared to that of the reference sample. Again, the absorption spectra of the hybrids increase with the dopant concentration. For comparison purposes only, a *cis*-PEP doped sample was included in the graph which clearly shows a simpler absorption spectrum. A more intense $S_2 \leftarrow S_0$ absorption band was observed for this polymer in the UV-VIS region followed by a tail due to the twisted polyacetylene backbone of the polymer. By contrast, *trans*-PEP-based materials exhibits also a $S_2 \leftarrow S_0$ absorption band at 340 nm followed by a second well defined absorption band at 600 nm due to the highly conjugated poly-

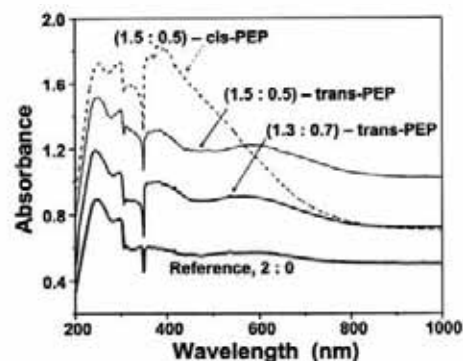


Fig. 8 Comparative absorption spectra of a reference sol-gel and different *cis*-PEP and *trans*-PEP based hybrids

acetylene main chain of this polymer, for the same dopant concentration. In sol-gel, both polymers exhibit an absorption band at 340 nm due to $S_2 \leftarrow S_0$ transition of pyrene groups. This band is also observed in THF solution and appears at 350 nm (not shown here). On the other hand, the absorption spectra of *cis*-PEP in sol-gel and THF solution exhibit a second absorption band at 453 nm resulting from the formation of intramolecular pyrene-pyrene complexes in the polymer. Besides the band at 340 nm, the absorption spectrum of *trans*-PEP in sol-gel exhibits a maximum absorption wavelength at $\lambda_{max} = 591$ nm, due to the highly conjugated polyacetylene main chain. This band is also observed in THF solution at $\lambda = 580$ nm (not shown here) [47, 48]. By contrast, *cis*-PEP shows only a tail around 570 nm, which is an indication of a lower conjugation degree in this polymer. A similar tail was also observed for *cis*-PEP in THF solution around $\lambda = 537$ nm. The fact that the lowest energy bands of *trans* and *cis*-PEP are significantly red-shifted in sol-gel compared to those observed in THF solution, reveals that in this media the polyacetylene main chain of the polymers is better aligned to planarity. This can be explained in terms of the viscosity of the environment. In solution, polymer molecules can move and display rotations along the σ bonds, whereas in sol-gel they reach their optimal conformation during the drying process. Once the sol-gel is completely dry, the rigidity of the media restrains the mobility of the molecules avoiding them to adopt other conformations. NLO-studies implementing the THG technique with *cis*-PEP, and *trans*-PEP based hybrids will be necessary in order to clarify last observations.

Fullerenes C_{60} of 99.95% purity were purchased from Aldrich and used as received. In this case and due to the low solubility of fullerenes in THF, the C_{60} -THF suspension (2 mg and 8 mL, respectively) was ultrasonically mixed at different ratios with the OH-TEOS. In this way, several

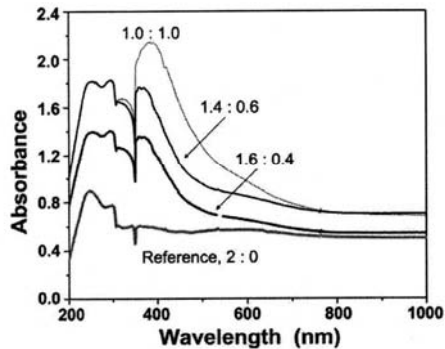


Fig. 9 Comparative absorption spectra of a reference sonogel and different C_{60} based hybrids

C_{60} -doped composites were satisfactorily obtained. As mentioned before, solutions of C_{60} in toluene were fully repelled by the OH-TEOS polarity. Absorption spectra of C_{60} -based hybrids are shown in Fig. 9. High linear absorption, typical of C_{60} and some derivatives can be observed in the violet-blue range [61, 62]. For growing doping concentration, the absorption spectra of the hybrids increase. Typical features of C_{60} in solution can be observed within the sonogel solid phase, for example, a band around 350 nm is present and corresponds to the lowest lying one photon allowed transition band. The absorption main band shows a red-shift (from 355 to around 385 nm) which could be due to intermolecular interactions between fullerene molecules in sol-gel (UV-absorption below 350 nm is mainly attributed to the sonogel matrix). The weak absorption observed in the visible region (between 400 and 750 nm) is due to the dipole-forbidden transition with the I_h structure symmetry [61–63].

3.2 Photoluminescent measurements

Classical organic dyes commonly used for tunable laser applications have been successfully used as dopant agents in the CF-sonogel samples. The resulting hybrids showed good optical and mechanical performance. PL-measurements of these composites were obtained from 200–900 nm (excitation wavelength was set at $\lambda_{exc} = 250$ nm) in order to verify the inclusion of the dye structures within the sonogel network. Figure 10 shows the PL-spectra of several doped samples. In Fig. 10(a) (continuous thin line), the PL-spectrum of a (1.5:0.5)-Rhodamine 590 based hybrid is shown. As expected, maximal emission appears in the 540–560 nm region [30, 31]. In the same figure (continuous thick line), the efficient PL of a (1.5:0.5)-Coumarin 440 based sonogel can be observed. In this case, maximal PL-emission appears in the

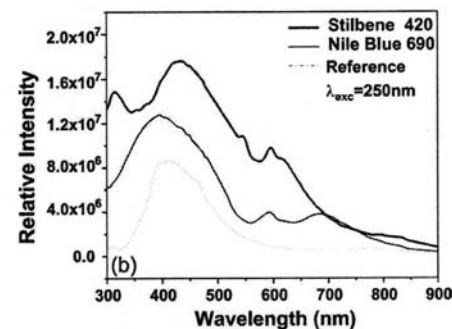
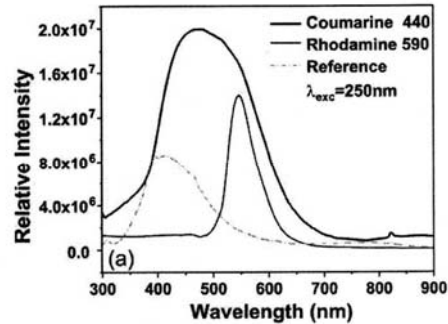


Fig. 10 Comparative PL-spectra of a reference sonogel (dashed line) and (1.5:0.5)-dye doped composites: (a) Rhodamine 590 based hybrid (solid thin line) and Coumarin 440 based sonogel (solid thick line). (b) Stilbene 420 (solid thick line) and Nile Blue 690 (solid thin line) based composites

450–510 nm spectral range in accordance with several dye laser handbooks [30, 31].

Figure 10(b) shows the fluorescence spectra of (1.5:0.5)-Stilbene 420 and (1.5:0.5)-Nile Blue 690 based composites. Three typical emission bands for the Nile Blue 690 based composite can be clearly recognized (continuous thin line): the 360–430 nm band (highest fluorescence emission), the 580–605 nm and 660–710 nm bands (moderated fluorescence emissions). These bands are commonly exploited in dye laser applications. Fluorescence spectrum of Stilbene 420 (continuous thick line) also exhibits three main emission bands, whose spectral ranges are: 307–326 nm, 420–440 nm (highest PL-emissions) and 584–619 nm (moderated PL-emission). For comparative purposes only, the PL-emission of a (2:0) reference sample is also illustrated in Fig. 10 (grey dashed line); a broad and weak emission in the 350–450 nm range can be observed. This PL-spectrum is typical of SiO_2 based glasses [1, 14].

The PL-spectrum obtained from the Nile-Blue based composites show a discrepancy with that reported in the literature data (compound in solution): the emission band centred at 685 nm in sol-gel phase is 25 nm red-shifted. All other emission bands of dye-based sonogels fits well with the literature reports, where the PL-spectra is commonly given in THF, chloroform or methanol solutions [30, 31]. In sol-gel phase, dye concentration is higher than in solution due to the shrinking process experienced by the samples with aging, which may produce aggregation problems and possible molecular interactions and bonding effects of the dopant species with the sonicated SiO₂ network. Last effects may be also responsible for the observed band shifts.

3.3 DSC and LPAT-measurements

According to DSC, and LPAT measurements, RED-PEGM-7 shows an amorphous/vitreous phase at room temperature and a liquid crystalline mesophase within the sonolyzed SiO₂ matrix. The observed thermodynamic phase transition diagrams monitored by DSC and LPAT techniques show the following sequence (see Fig. 11): Amorphous/Vitreous: (–30 to 45)°C → LC-N: (45 to 105)°C → ISO: (105 to 210)°C. The single pulsed laser photoacoustic technique revealed higher experimental resolution compared to DSC measurements, specially for the LC-ISO transformation. In this case, an accurate response of different thermodynamic phase transitions can be unambiguously determined by the LPAT technique [64, 65]. Beyond 210°C, the hybrid starts its degradation process induced by combustion of the LC-mesogen. A shelter formed by the SiO₂ network protects the dopant agent beyond 185°C, where this molecular structure (in powder) shows thermal instability [26].

The chlorine substituted bent shaped compound show the following phase transition sequence (measured by DSC in a pure powder sample [27, 28]): Crystalline, Cr: 98°C–(X-Phase: 80°C–N-Phase: 95°C)–ISO. Figure 12 shows the thermal photoacoustic analysis of a (1.5:0.5)-bent-shaped based hybrid composite, where both, the isotropic transition (on heating) from the crystalline Cr-phase and the monotropic behavior (detected only on cooling the sample below the melting temperature) of the X- and N-mesophases can be accurately detected. A temperature phase shift of about 22°C compared with the DSC measurements performed in pure powder samples, has been observed for the monotropic phases. In this case, the shelter formed by the SiO₂ network induced a regular phase shift over all thermodynamic phase transitions: Crystalline, Cr: 120°C–(X-Phase: 102°C–N-Phase: 117°C)–ISO.

On the other hand, tunable solid state laser applications require high optical stability of dye-based hybrids exposed to energetic laser excitation [66, 67]. For this reason, a photo-degradation study of some dye-based CF-sonogel samples

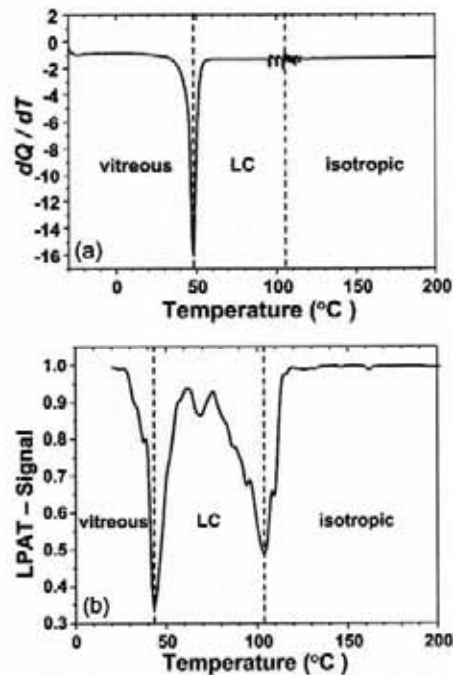


Fig. 11 Temperature phase transition diagram of a (1.5:0.5)-LC-RED-PEGM-7 based hybrid: (a) resolved by DSC (heating process, $\Delta T = 5^\circ\text{C min}^{-1}$) and (b) resolved by the LPAT technique ($\Delta T = 2^\circ\text{C min}^{-1}$)

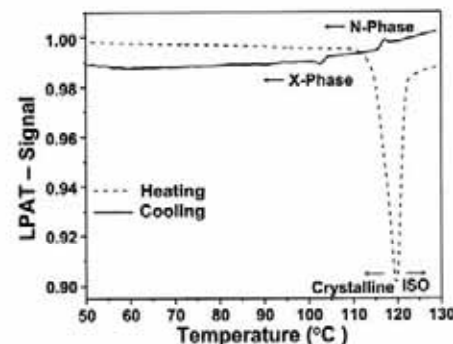


Fig. 12 Temperature phase transition diagram of a (1.5:0.5)-Bent-Shaped based hybrid resolved by the LPAT technique ($\Delta T = 2^\circ\text{C min}^{-1}$)

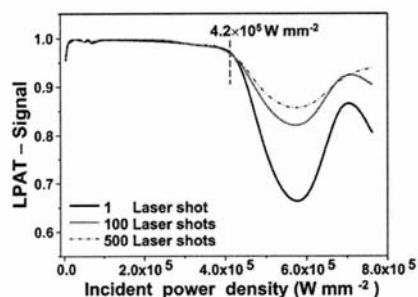


Fig. 13 Photodegradation study performed in a (1.5:0.5)-Rhodamine 590 based hybrid by the LPAT-technique with increasing pulse power density. Measurements were performed by a single laser shot (solid black line), 100 laser shots (solid grey line) and 500 laser shots (thin dashed line)

has been performed by the LPAT-technique. Here, the structural changes and degradation process induced by energetic pulsed laser irradiation have been monitored according to this sensitive technique [64, 65]. Since the Rhodamine 590 based hybrid exhibits large absorption in the blue-green range and Rhodamine doped silica glasses have been proven as successful laser emitters [66], therefore we performed a photo-degradation study on these samples by energetic laser irradiation obtained by the frequency doubled Nd:YAG laser system ($\lambda_{2\omega} = 532$ nm, 10 Hz, pulse width: 7 ns). Figure 13 shows the normalized photoacoustic (PA) signal of (1.5:0.5)-Rhodamine 590 based hybrids as function of the pulse power density and the number of incident pulses. The beam was focused on the sample to 2.1 mm^2 in order to achieve pulse power densities in the range of 10^5 W mm^{-2} .

In Fig. 13 (solid black line) the photodegradation induced by a single pulse shot with increasing power density is monitored. High optical stability of the sample can be observed until photodegradation occurs at the laser damage threshold of $\sim 4.2 \times 10^5 \text{ W mm}^{-2}$, at this power density the sample change its color from intense orange to a transparent pale-yellow, which confirms the degradation process in Rhodamine. In order to investigate the performance and optical stability of these hybrids under strong laser irradiation, the photodegradation induced by multiple laser shots with increasing power densities was also monitored (integration of the PA-signal for 100 and 500 incident laser pulses). For 100 and 500 pulse irradiation (solid grey line and dashed line, respectively), the same PA-response, and hence same optical stability was observed. Last fact clearly shows that, at least for short term applications, laser-induced photodegradation depends on the power density rather than on the irradiation time. Consequently, the CF-samples may exhibit high optical and photoemission stability as long as the pulsed laser excitation may be controlled under the observed power damage threshold value.

3.4 AFM morphology

Surface morphology and the chromophore loading mechanical stability of some sonogel hybrids were studied by high resolution AFM measurements (contact mode). For this purpose, Figs. 14 and 15 show AFM measurements of the morphology and structural dependence of the hybrids with increasing doping concentrations, where RED-PEGM-7 and *cis*-PEP bulk hybrid composites were selected. Slightly doped (1.5:0.5), and a heavily doped (1.2:0.8)-composites as well as reference samples (2:0) have been chosen in order to carry out AFM investigations. Figures 14(a) and 15(a) show

Fig. 14 AFM-scanned micrographs of different sonogel materials (same length-scale): (a) a reference sample, (b) a moderate (1.5:0.5)-RED-PEGM-7 doped sample and (c) a heavily (1.2:0.8)-RED-PEGM-7 doped sample

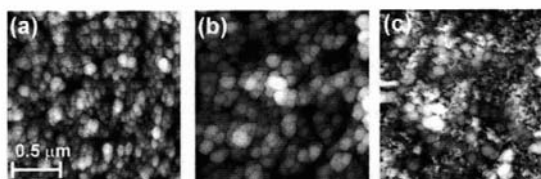
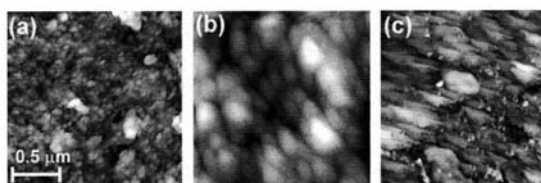


Fig. 15 AFM-scanned micrographs of different sonogel materials (same length-scale): (a) a reference sample, (b) a moderate (1.5:0.5)-*cis*-PEP doped sample and (c) a heavily (1.2:0.8) *cis*-PEP doped sample



the AFM-micrographs of the reference glasses obtained as the *cis*-, *trans*-PEP and RED-PEGM-7 bulk composites were prepared. These samples exhibit a stable and uniform texture with a grain size varying around 0.06–0.12 microns. Figures 14(b) and 15(b) show the AFM-micrographs of moderate doped (1.5:0.5)-hybrids (RED-PEGM-7- and *cis*-PEP bulk based hybrids, respectively). These composites also feature a stable and uniform texture, showing an enlargement of the mean grain size of up to 0.25(0.45) microns for the RED-PEGM-7(*cis*-PEP)-hybrids. The texture of these samples remains uniform in size and homogeneous without significant irregularities. Finally, Figs. 14(c) and 15(c) show the AFM-micrographs of heavily doped (1.2:0.8)-composites, these images show a clear deformation of the grain structure. The resulting irregular textures exhibit a highly disordered structure, which may be the product of molecular segregation of the dopant chromophore dissolutions within the forming SiO₂ network. All this leads to unstable structures and to the rupture of the monolithic arrangement, as has been repetitively confirmed for several hybrids after drying.

In fact, the undoped CF-reference samples always showed good mechanical quality and monolithic composition, whereas the resulting heavily doped materials featured a fractured structure after the drying time. The slightly and moderate doped samples were also mechanically stable and showed, in most cases, monolithic structures for slow drying speeds. We argue from a qualitatively analysis, that a most favorable porous size within the SiO₂ matrix should be achieved after the drying time, in which an optimal dopant concentration can be contained to produce mechanical stability. As the dopant agent is slightly added to the SiO₂ host matrix, a moderate enlargement of the constituting hybrid particles is observed. If an excessive overloading of the dopant dissolution is presented, then the solubility limit of the dopant within the gel-phase is overcome, probably a phase segregation takes place and the dopant molecules are dispersed among SiO₂ particles. As consequence, a chaotic collapse of the sample occurs during drying and the sample becomes highly unstable, the mechanical stability disappears to produce a fragile network. Best mechanical and optical properties among the studied hybrids, corresponds to the 1.6:0.4, 1.5:0.5 and 1.4:0.6 moderate doped composites. According to these studies, thin film samples are being prepared with the selected OH-TEOS:D-D concentrations in order to assure best mechanical performance for NLO-characterization.

4 Conclusions

Highly pure catalyst free SiO₂ sonogel materials were produced by the sonolysis route. The obtained materials showed large average surface areas of up to 700 m² g⁻¹ at room tem-

perature and mechanical stability up to 600°C. The obtained CF-sonogel glasses offered an excellent environment for the confinement of diverse organic chromophores in the colloidal state. This versatile method enabled us to prepare a large variety of hybrid samples, with the desired concentration, structure and geometry. In this work, several LC-structures, organic dyes, pyrene containing polymers and C₆₀ fullerenes were successfully encapsulated within the novel CF-sonogel host matrix. The obtained samples showed monolithic structures for suitable doping and slow drying speeds. The impact of different dopant concentrations on the optical performance and mechanical stability of the studied hybrids was evaluated by absorption, PL and AFM-measurements. In most cases, the PL and linear absorption data of the doped glasses and of the corresponding solutions, overlap very well. Last facts indicate that the inclusion of dopants into the highly pure sonogel environment does not considerably affected their linear optical properties. The resulting composites exhibited good mechanical properties for an optimal OH-TEOS:D-D concentration ratio. As shown in this work, best monolithic integrity have been found for moderate doped samples (rates in volume of: 1.6:0.4, 1.5:0.5 and 1.4:0.6, total starting volume of 2 mL).

On the other hand, the LPAT technique was implemented in order to evaluate both, the molecular and optical performance of dyes and LC-compounds embedded in CF-sonogels. Different phase transitions of LC-based hybrid materials were accurately determined by this technique in order to identify interesting thermodynamic states to be optically studied. For dye-doped composites, LPAT measurements indicated high power density thresholds in the range of 4.2×10^5 W mm⁻², where the photo-degradation of Rhodamine-based hybrids occurs. For future investigations, Raman spectroscopy studies will be necessary in order to achieve a better understanding of the molecular interactions and bonding of the dopant species embedded within the sonicated SiO₂ network. This may help to clarify the observed PL band-shifts and the thermodynamic phase-shift transitions detected in dye and LC doped composites, respectively.

Acknowledgments Financial support from SEP-CONACYT (project: 47421) and DGAPA-PAPIIT-UNAM (projects Nr: IN-112703 and IN-112203) are gratefully acknowledged. O. G. Morales-Saavedra thanks Prof. Gerhard Pelzl (Martin-Luther University, Halle, Germany) who kindly donated the bent shaped mesogens and to the DAAD academic organization (Germany).

References

1. Brinker CJ, Scherer GW (1990) Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, San Diego
2. Fardad MA, Mishechkin OV, Fallahi M (2001) J Lightwave Technol 19(1):84
3. Zhanjia H, Liying L, Lei X, Zhiling X, Haibo L, Wencheng W, Fuming L, Mingxin Y (2001) Acta Opt Sinica 21(1):111

4. Clark A, Terpugov V, Medrano F, Cervantes M, Soto D (1999) *Opt Mater* 13(3):355
5. Sun XD, Wang XJ, Shan W, Song JJ, Fan M, Knobbe ET (1997) *J Sol-Gel Sci Technol* 9(2):169
6. Sanchez C, Leveau B (1996) *Pure Appl Opt* 5:689
7. Andrews MP, Najafi SI (1997) *Sol-gel polymer photonic devices: critical reviews optical science and technology*. SPIE-Optical Engineering Press CR68, San Diego, California
8. Reyes-Esqueda JA, Vabre L, Lacaque R, Ramz F, Forget B, Dubois A, Briat B, Boccara C, Roger G, Canva M, Lévy Y, Chaput F, Boilot JP (2003) *Opt Commun* 220:59
9. Pavel C, del Monte F, Worsfold DJ, Carlsson DJ, Grover ChP, Mackenzie JD (2000) *Nature* 408:64
10. Marino IG, Lottici PP, Bersani D, Gnappi G, Lorenzi A, Montenero A (2004) *J Non-Crystall Sol* 345–346:428
11. Hsiue GH, Lee RH, Jeng RJ (1999) *J Poly Sci: Part A-Poly Chem* 37:2503
12. Dunn B, Nishida F, Toda R, Zink LI, Allik TH, Chandra S, Hutchinson JA (1994) *Advances in dye-doped sol-gel lasers: new materials for advanced solid state lasers symposium*. In: *Mater Res Soc, Pittsburgh, PA, USA*, p 267
13. MacCraith BD, McDonagh C (2002) *J Fluores* 12:333
14. Sakka S (2004) *Handbook of sol-gel science and technology, vol III: processing characterization and applications*, Kluwer Academic Press, Boston
15. Reyes-Esqueda J, Darracq B, Garcia-Macedo J, Canva M, Blanchard-Desce M, Chaput F, Lahlil K, Boilot JP, Brun A, Levy Y (2001) *Opt Commun* 198:207
16. Choi DH, Lim SJ, Jahng WS, Kim N (1996) *Thin Solid Films* 287:220
17. Hosoya Y, Ohsugi S, Muto S, Kurokawa Y (1996) *Thin Solid Films* 283:221
18. Liying L, Lei X, Zhanjia H, Zhiling X, Jie C, Wencheng W, Fuming L (1999) *Phys Lett A* 262:206
19. Kajzar F, Swalen DJ (1996) *Organic thin films for waveguiding nonlinear optics*. Gordon and Breach Publishers, San Diego
20. Rauch S, Selbmann Ch, Bault P, Sawade H, Heppke G, Morales-Saavedra O, Huang MYM, Jkli A (2004) *Phys Rev E* 69: 021707
21. Selvarajan A (2001) *IEEE J Quantum Elect* 37:1117
22. Priebe G, Kunze K, Kentischer F, Schulz R, Morales O, Macdonald R, Eichler HJ (2000) In: 45th SPIE annual meeting vol 3143. SPIE-Optical Engineering Press, San Diego, California, p128
23. Wilkes GL, Orler B, Huang HH (1985) *Poly Prep* 26:300
24. Morikawa A, Iyoku Y, Kakimoto M, Imai YJ (1992) *Mater Chem* 26:79
25. Flores-Flores JO, Saniger JM (2006) *Catalyst-free SiO₂ sonogels*. *J Sol-Gel Sci Technol* 39:235
26. Rivera E, Belletête M, Natansohn A, Durocher G (2003) *Can J Chem* 81:1076
27. Pelzl G, Eremin A, Diele S, Kresse H, Weissflog W (2002) *J Mater Chem* 12:2591
28. Weissflog W, Sokolowski S, Dehne H, Das B, Grande S, Schroder MW, Eremin A, Diele S, Pelzl G, Kresse H (2004) *Liq Cryst* 31(7):923
29. Eremin A, Diele S, Pelzl G, Weissflog W (2003) *Phys Rev E* 67:020, 702
30. Eastman-Kodak (1990) *Cataloge No 54, Laboratory Chemicals, International Edition, USA*
31. *Lambdachrome Laser Dyes* (1986) *Lambda-physik cataloge, 1st edition, Göttingen, Germany*
32. Suslick KS (1990) *Science* 247:1373
33. de la Rosa-Fox N, Esquivias L, Zarzycki J (1987) *Diffusion and Defect Data* 53–54:363
34. Suslick KS (1986) *Adv Organ Chem* 25:73
35. Noltingk BE, Neppiras EA (1950) *Proc Phys Soc B* 63:674
36. Esquivias L, de la Rosa-Fox N (2003) *J Sol-Gel Sci Technol* 26:651
37. Greggand SJ, Sing KSW (1982) *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London
38. Sherer GW (1999) *Cement and Concret Res* 29:1149–1157
39. Smirnova I (2002) *Synthesis of silica aerogels and their application as a drug delivery system*. Dissertation, TU-Berlin, Germany
40. Saraidarov T, Reisfeld R, Pietraszkiewicz M (2000) *Chem Phys Lett* 330:515
41. Macdonald R, Kentischer F, Warrick P, Heppke G (1998) *Phys Rev Lett* 81:4408
42. Morales-Saavedra OG, Bulat M, Rauch S, Heppke G (2004) *Mol Cryst Liq Cryst* 413:607
43. Ortega J, Pereda N, Folcia CL, Extebarria J, Ros MB (2000) *Phys Rev E* 63:011702
44. Morales Saavedra OG (2003) *Spatially resolved second harmonic microscopy in novel bent shaped liquid crystalline mesogens and applications to organic QPM-waveguiding structures*. Dissertation, W&T Verlag, ISBN: 3-89820-477-4, TU-Berlin, Germany
45. Ortega J, Gallastegui JA, Folcia CL, Extebarria J, Gimeno N, Ros MB (2004) *Liq Cryst* 31:579
46. Morales-Saavedra OG, Castañeda R, Villagran-Muniz M, Flores-Flores JO, Bañuelos JG, Saniger JM, Rivera E (2006) *Mol Cryst Liq Cryst* 449:161
47. Rivera E, Wang R, Zhu XX, Zargarian D, Giasson R (2003) *J Mole Catalysis A: Chem* 204–205:325
48. Rivera E, Belletête M, Zhu XX, Durocher G, Giasson R (2002) *Polymer* 43:5059
49. Friend RH, Gymer RW, Holmes AB, Burroughes JH, Marks RN, Taliani C, Bradley DDC, Dos Santos DA, Bredas JL, Logdlund M, Salaneck WR (1999) *Nature* 397:121
50. Heeger AJ (2001) *Angew Chem Int Ed Engl* 40:2591
51. Bernius MT, Inbasekaran M, O'Brien J, Wu WS (2000) *Adv Mater* 12:1737
52. Morales-Saavedra OG, Rivera E (2006) *Linear and non linear optical properties of trans and cis-poly(1-ethynylpyrene) based sonogel hybrid materials*, *Polymer* 47:5330, DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.042
53. Reisfeld (2002) *J Fluorescence* 12(314):317
54. Schultheiss S, Yariv E, Reisfeld R, Breur HD (2002) *Photochem Photobiol Dvi* 1(5):320
55. Prasad PN, Williams DJ (1991) *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley Inter Sciences, New York, p 117
56. Shtykov NM, Barnik MI, Beresnev LA, Blinov LM (1985) *Mol Cryst Liq Cryst* 124:379
57. Zhong-Can OY, Yu-Zhang X (1985) *Phys Rev A* 32:189
58. Arakelyan SM (1981) *Mol Cryst Liq Cryst* 71:137
59. Shtykov NM, Blinov LM, Dorozhkin AM, Barnik MI (1982) *Pis'ma Zh Eksp Teor Fiz* 35:142
60. Rivera E, Carreón-Castro MP, Rodríguez L, Cedillo G, Rodríguez L, Fomine S, Morales-Saavedra OG (2006) *Dyes, Pigments*, DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.02.023
61. Kano S, Kohno M, Sakiyama K, Sasaki S, Aya N, Shimura H (2003) *Chem Phys Lett* 378:474
62. Wang HL, Grigorova M, Maniloff ES, McBranch DW, Mattes BR (1997) *Shynthetic Mater* 84:253
63. Dou K, Du JY, Knobbe ET (1999) *J Luminesc* 83–84:241
64. Pineda-Flores JL, Castañeda-Guzmán R, Villagran-Muniz M, Huanosta TA (2001) *Apply Phys Lett* 79(8):1166
65. Marchi MC, Castañeda-Guzmán R, Pérez-Pacheco A, Bilmes SA, Villagran-Muñiz M (2004) *Int J Thermophys* 25(2):491
66. Altman JC, Stone RE, Dunn B, Nishida F (1991) *IEEE Photonics Tech Lett* 3:189
67. Dunn B, Nishida F, Toda R, Zink JJ, Allik TH, Chandra S, Hutchinson JA (1994) *Mat Res Soc Symp Proc* 329:267

SiO₂ SONOGELS FROM CATALYST-FREE METHOD

11

- 515 Unger, K., Rupprecht, H., Valentin, B., and Kircher, W. 1983. The use of porous and surface modified silicas as drug delivery and stabilizing agents. *Drug Devel. Ind. Pharm.* 9(1):69-91.
- Vitala, R., Jokinen, M., Tuusa, S., Rosenholm, J. B., and Jalonen, H. 2005. Adjustably Bioresorbable sol-gel derived SiO₂ matrices for release of large biologically active molecules. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 36:147-156.
- 520 Vollet, D. R., Donatti, D.A., Ibañez Ruiz, A., and De Castro, W. C. 2003. Structural study of aged saturated silica gels obtained from tetramethoxysilane sono-hydrolysis with different water/tetramethoxysilane molar ratio. *Physical Rev. B* 67:184207/1-184207/5.
- Wade, A., and Weller, P. J. ed. 1994. *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, Vol. 1. Washington: American Pharmaceutical Association. 525
- Wu, Z., Joo, H., Ahn, I.-S., Kim, J.-H., Kim, C.-K., and Lee, K. 2004. Design of doped hybrid xerogels for a controlled release of brilliant blue FCF. *Journal of Non-Crystalline Solids* 342:46-53.
- Wu, Z., Joo, H., Lee, T.G., and Lee, K. 2005. Controlled release of lidocaine hydrochloride from the surfactant-doped hybrid xerogels. *J. Control. Rel.* 104:497-505. 530
- Zarzycki, J. 1994. *Heterogen. Chem. Rev.* 1:243-253.

Evaluation of SiO₂ Sonogels, Prepared by a New Catalyst-Free Method, as Drug Delivery System

Elizabeth Piñón-Segundo and Adriana Ganem-Quintanar

División de Estudios de Posgrado (Tecnología Farmacéutica), Facultad de Estudios Superiores
 5 Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, México

José Ocotlán Flores-Flores and José Manuel Saniger-Blesa

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México,
 Distrito Federal, México

10 María Zaida Urbán-Morlán, Luis Mendoza-Romero, María Guadalupe
 Nava-Arzaluz, and David Quintanar-Guerrero

División de Estudios de Posgrado (Tecnología Farmacéutica), Facultad de Estudios Superiores
 Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, México

15 Recently, we reported on the synthesis of catalyst-free SiO₂
 sonogels prepared by the sonication of a neutral distilled water/
 tetraethyl ortosilicate mixture. The purpose of the present study
 was to evaluate the feasibility of using these sonogels as pharma-
 ceutical delivery systems. A certified color additive (sunset yellow,
 SY) was used as a model compound for the release experiments. Dif-
 20 ferent amounts of dye were incorporated into the gels before drying.
 Sonogels were characterized by scanning electron microscopy and
 differential scanning calorimetry. The effect of three drying tem-
 peratures (25 °C, 40 °C and 80 °C) and two mean grain sizes (1125
 and 630 μm) on release behavior was analyzed. The analysis of
 25 variance showed no significant differences between the Higuchi's
 constants (*K_H*) obtained for SY-loaded sonogels dried at 80 °C with
 different SY loads, irrespective of the mean grain size. In contrast,
 for SY-loaded sonogels dried at 40 °C, differences were found be-
 30 tween sonogels loaded with 2.7, 7.7, 12.2, and 18.2% of SY, and
 no significant differences were detected between the mean grain
 sizes analyzed. Considering that the preparation of sonogels by the
 catalyst-free method allows an easy encapsulation, sonogels may offer
 an interesting alternative for drug release in the pharmaceutical
 35 field.

Keywords Silicon Dioxide, Silica, Sonogels, Xerogels, Sol-Gel
 Technique, Delivery Systems

40 The sol-gel technique, using an alkoxy silane as precursor
 of the SiO₂ matrix, has been very useful in the preparation
 of homogeneous and high purity materials. Silica gels usually

Received 29 January 2008; accepted 13 February 2008.
 Address correspondence to David Quintanar-Guerrero, Bolognia 4-
 28, Bosques del Lago, Cuautitlán Izcalli, 54766, Estado de México,
 México. E-mail: quintana@servidor.unam.mx

are obtained by acid and/or base catalyzed hydrolysis and by
 alcoxysilanes (Si(OR)₄) condensation, such as tetramethyl or-
 tosilicate, Si(OCH₃)₄, and tetraethyl ortosilicate, Si(OC₂H₅)₄,
 designated as TMOS and TEOS, respectively. These reactions
 occur in the presence of a common solvent (i.e., ethanol)
 (Ahola et al. 2001; Ocotlán-Flores and Saniger 2006). These
 materials cause no adverse tissue reactions and degrade in
 the body to Si(OH)₄, which is eliminated through the kidneys
 (Kortesuo et al. 2000).

Several reports have evaluated the suitability of SiO₂ gels
 as biodegradable carrier materials for controlled drug delivery.
 Several biologically active agents, such as conventional small-
 sized drug molecules and proteins, have been incorporated into
 these gels (Bötcher et al. 1998; Ahola et al. 1999a; Ahola et al.
 2000; Kortesuo et al. 2000a; Ahola et al. 2001; Kortesuo et al.
 2001a, 2001b; Vitala et al. 2005). In most of these works, SiO₂
 gels were prepared by the sol-gel process, using acetic acid, ni-
 tric acid, or hydrochloric acid as catalysts. In some cases, ethanol
 was used as solvent, and polyethylene glycols and sorbitol were
 used as additives. In all cases, SiO₂ gels were prepared by hy-
 60 drolysis and polycondensation of tetraethyl ortosilicate (TEOS)
 and were dried by slow evaporation.

The drying process can involve different techniques, by which
 aerogel, cryogel, and xerogel are obtained. The term aerogel
 refers to those gels obtained when the solvent is removed by
 extraction with supercritical CO₂, or through the direct conver-
 sion of the solvent in a supercritical state to prevent the structure
 collapse caused by capillary forces. In this case, the gel volume
 remains unchanged. When the pore liquid is removed by freeze-
 drying, the resulting solid material is called cryogel, which is
 obtained as a powder. Finally, when the conventional drying or
 ambient drying is applied, a xerogel is obtained.

By using high power ultrasound, it is possible to promote the hydrolysis and self-condensation of the alcoxides and avoid the use of ethanol. The gels obtained with the use of high intensity ultrasonic irradiation are known as sonogels and have been widely studied by several research groups (Zarzycki 1994; Blanco et al. 1999; Vollet et al. 2003).

Recently, we have reported the synthesis of catalyst-free SiO₂ sonogels prepared by the sonication of a neutral distilled water/TEOS mixture (Ocotlán-Flores and Saniger 2006). The sonication scheme consisted of irradiant and silent successive short periods. A preliminary structural and textural characterization of the SiO₂ gels was presented, and a sonochemical reaction scheme based on radical intermediates was proposed. As far as we know, there are no reports related to the use of sonogels as matrices in the delivery of drugs, either with or without the use of a catalyst.

The aim of this work was to evaluate the feasibility of using a catalyst-free SiO₂ sonogel as a pharmaceutical delivery system, incorporating a certified color additive (FD&C yellow 6 or sunset yellow) as a model compound for release experiments. Sunset yellow (SY) is an azo dye that is freely soluble in water (190 g/L at 25°C). The SY-loaded sonogels were obtained by a reaction between neutral water and TEOS, activated by high intensity ultrasonic irradiation. SY was incorporated into the gels before drying. To know the influence of the process variables on release behavior, different amounts of the model compound, three drying temperatures and two mean grain sizes were used. The *in vitro* release of SY from sonogels was analyzed and adjusted to different release models.

MATERIALS AND METHODS

TEOS, 99% purity (Aldrich, USA), FD&C yellow 6 (Multi-Quim, Mexico), and boiled three-distilled water (RiOs Millipore Distiller, USA) were secured.

Preparation of SY-Loaded Sonogels

The sonogels were prepared according to the ultrasonic-activated synthetic method for the preparation of SiO₂ gels, in absence of catalytic reactants (Ocotlán-Flores and Saniger 2006). A schematic representation of the experimental setup for the preparation of the sonogels is shown in Figure 1. A mixture of TEOS and distilled water (1:1) was placed in a glass reaction vessel, which was immersed in a water bath under controlled temperature. The water bath temperature was kept at 1.0 ± 0.3°C, and the reactive mixture temperature was 8.0 ± 1.0°C. The total ultrasonic irradiation was 180 min, at a nominal power of 180 watts, alternating 5-sec irradiation and nonirradiation steps. A fixed frequency of 20 KHz and a cylindrical tip (1.25 cm in diameter) were used (Cole Palmer Ultrasonic Homogenizer, CPX-600, USA). The ultrasound tip was placed in the initial TEOS/water interface. Then 24 hr after the end of sonication, the unreacted TEOS (upper phase) was extracted, and the remaining suspension with the sonication products were dropped into a glass container.

Different amounts of SY (25, 75, 125, and 200 mg) were added to 5 mL of the sonication product suspension. The SY-loaded sonogels were dried in an oven at 25, 40, and 80°C. Finally, the sonogel fragments were milled and fractionated with the use of sieves (US mesh number 14, 20, and 40). Two fraction sizes were collected: 14/20 and 20/40. We assumed that the collected samples had an average diameter of 1125 [d=(1410+840)/2] and 630 μm [d=(840+420)/2], respectively. Table 1 shows the theoretical percentage of SY in the dried sonogels and the drying temperature of the analyzed batches.

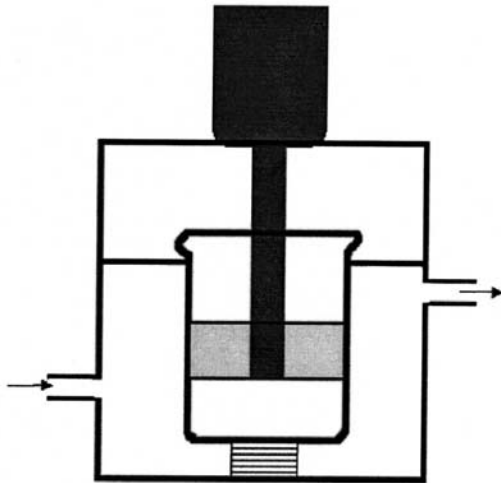


FIG. 1. Experimental setup used to prepare the catalyst-free SiO₂ SY-loaded sonogels.

TABLE I
Composition of the batches of SY-loaded sonogels produced by a catalyst-free method

Batch number	SY content (% w/w)	Drying temperature (°C)
1	2.7	25
2	7.7	25
3	12.2	25
4	18.2	25
5	2.7	40
6	7.7	40
7	12.2	40
8	18.2	40
9	2.7	80
10	7.7	80
11	12.2	80
12	18.2	80

Two fractions of the same size were obtained from each batch (mean diameter 630 and 1125 μm)

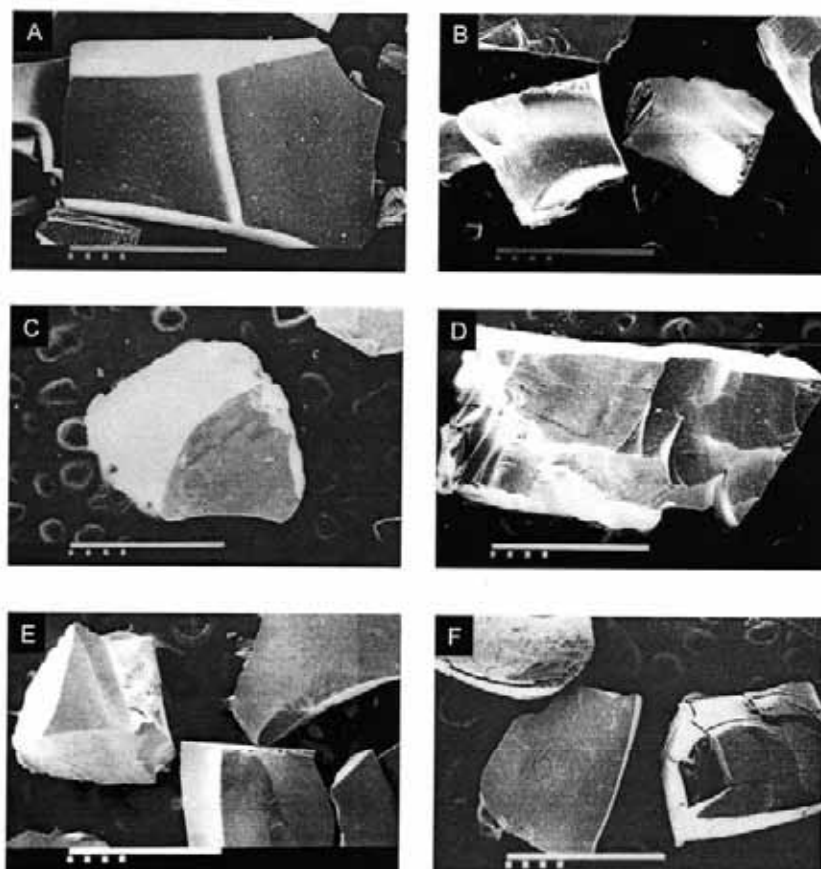


FIG. 2. Scanning electron micrographs of SiO₂ sonogel and SY-loaded sonogels, 45X (bar = 1 μ m). (A) SiO₂ sonogel. (B) batch 5, 630 μ m. (C) batch 10, 1125 μ m. (D) batch 7, 1125 μ m. (E) batch 9, 630 μ m. and (F) batch 4, 630 μ m.

135 Scanning Electron Microscopy (SEM) Studies

Samples of sonogels were fixed on a slab with a double-sided adhesive carbon tape, and a gold layer (~20 nm) was applied on the samples (Fine Coat Ion Sputter JFC-1100, JEOL, Japan). Then, the surface morphology was observed by SEM using a JSM-255II scanning electron microscope (JEOL, Japan).

Differential Scanning Calorimetry (DSC) studies

140 Samples were scanned at a temperature between 0 and 400°C, at a heating rate of 5°C/min, under nitrogen, using a Q10 differential scanning calorimeter (TA Instruments, USA).

In Vitro Release Studies

The dissolution profiles of SY were performed using a USP dissolution apparatus II (paddle method, Optimal Dissolution Tester DT1, Optimal Control, USA) at a constant temperature (37°C), with a stirring speed of 50 rpm. The dissolution medium (water) volume was 300 ml, assuring sink conditions to avoid the solubility effect. At selected time intervals, aliquots of 4 ml were withdrawn and replaced immediately with an identical volume of fresh medium. The absorbance values were measured with a UV-visible spectrophotometer (Cary 50, Varian, USA) at $\lambda = 484$ nm. The experiments were carried out in triplicate to ensure reproducibility. Therefore,

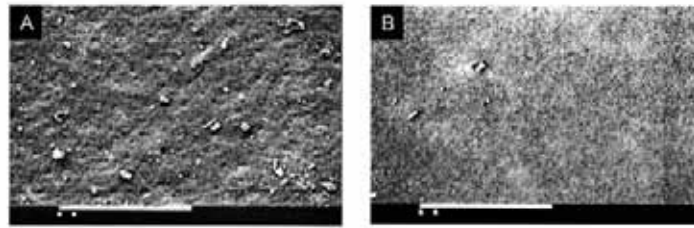


FIG. 3. Scanning electron micrographs of SY-loaded sonogels, 4500X (bar = 1 μm). (A) Batch 5, 630 μm , (B) batch 7, 1125 μm .

only mean values with standard deviation (SD) error bars are reported.

160 RESULTS AND DISCUSSION

Amorphous silicon oxide, such as Aerosil (a fumed silica patented by Degussa in 1942), has been widely used in the pharmaceutical, cosmetic, and food industries for many years. The clinical tests for Aerosil have proved that it is not harmful to the human body. In fact, it is used in oral and topical products and generally regarded as an essentially nontoxic and nonirritant excipient (Wade and Weller 1994; Setzer et al. 2000). The chemical composition of silica xerogels and aerogels is identical to that of fumed silicon oxide. Therefore, they are expected to exhibit similar clinical characteristics.

In 1983, Unger and co-workers suggested the possibility of using sol-gel derived silica xerogels as carrier materials for controlled drug delivery. As mentioned, in the past few years, model substances and conventional drug molecules (dexmedetomidine, toremifene citrate, nifedipine, benzoic acid, brilliant blue FCF, heparin, and lidocaine hydrochloride) have been incorporated into silica xerogel matrices and modified silica xerogel matrices (Bötcher et al. 1997; Bötcher et al. 1998; Ahola et al. 1999a; Ahola et al. 1999b; Ahola et al. 2000; Kortesus et al. 2000a; Kortesus et al. 2000b; Ahola et al. 2001; Kortesus et al. 2001a; Kortesus et al. 2001b; Wu et al. 2004; Wu et al. 2005; Vitala et al. 2005; Maver et al. 2007). However, as far as we know, there are no reports involving the inclusion of any drug in sonogels, and this is the first preliminary study that supports the pharmaceutical applications of catalyst-free SiO_2 sonogels. For the purpose of this work, it was interesting to evaluate the suitability of silica sonogels, obtained without catalysts, as the carrier matrix for pharmaceutical release systems, and to investigate the influence of the drying temperature, the amount of SY incorporated into the sonogel, and the grain size on release behavior.

The sonication of a neutral water/TEOS mixture offers a new alternative to produce SiO_2 sonogels. The typical gelation (or polycondensation) process for catalyst-free SY-loaded sonogels was close to 96 hr at 25°C, 24–28 hr at 40°C, and 18–20 hr at 80°C. All the SY-loaded sonogels prepared had a homogeneous, solid, and rigid structure. Figure 2 shows the micrographs of

samples of SiO_2 sonogels and SY-loaded sonogels with different amounts of SY. The visual examination, in combination with low magnification SEM (45X) observation, showed no differences for the structural and superficial appearance of the batches dried at different temperatures. Using SEM at high magnifications (4500X), we observed that all the batches had a rough surface in a nanometric scale (Figure 3). This may have indicated the presence of nanosized pores. In this study, the specific surface area was not obtained, and the effect of the addition of different amounts of SY was not analyzed. However, in a previous work (Ocotlán-Flores and Saniger 2006), we reported that the average surface area of SiO_2 sonogels obtained under the same conditions used in this work was 538 m^2/g (BET analysis).

Figure 4 shows the thermograms for SY, SiO_2 sonogels, and SY-loaded sonogels with different amounts of SY. These thermograms were obtained to define the physical state of SY in the sonogels. In the present study, Figure 4 shows only the thermograms for SY-loaded sonogels dried at 40°C, but similar results were obtained when sonogels dried at 25 and 80°C were analyzed, regardless of the amount of SY they included. Pure SY showed a melting endothermic peak at 145°C. There was no peak observed at this temperature for SY-loaded sonogels. SY decomposition (>330°C) was not detected in the thermograms for SY-loaded sonogels. SY may be present in an amorphous

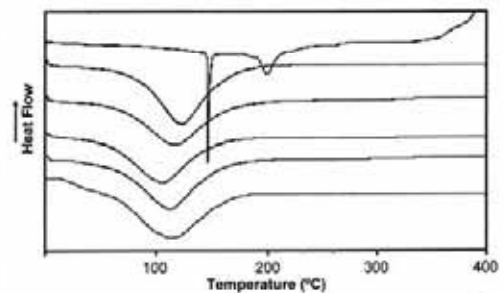


FIG. 4. DSC thermograms of SY, SiO_2 sonogel and SY-loaded sonogels. From top to bottom: SY, SiO_2 sonogel without SY, batch 5, batch 6, batch 7, and batch 8.

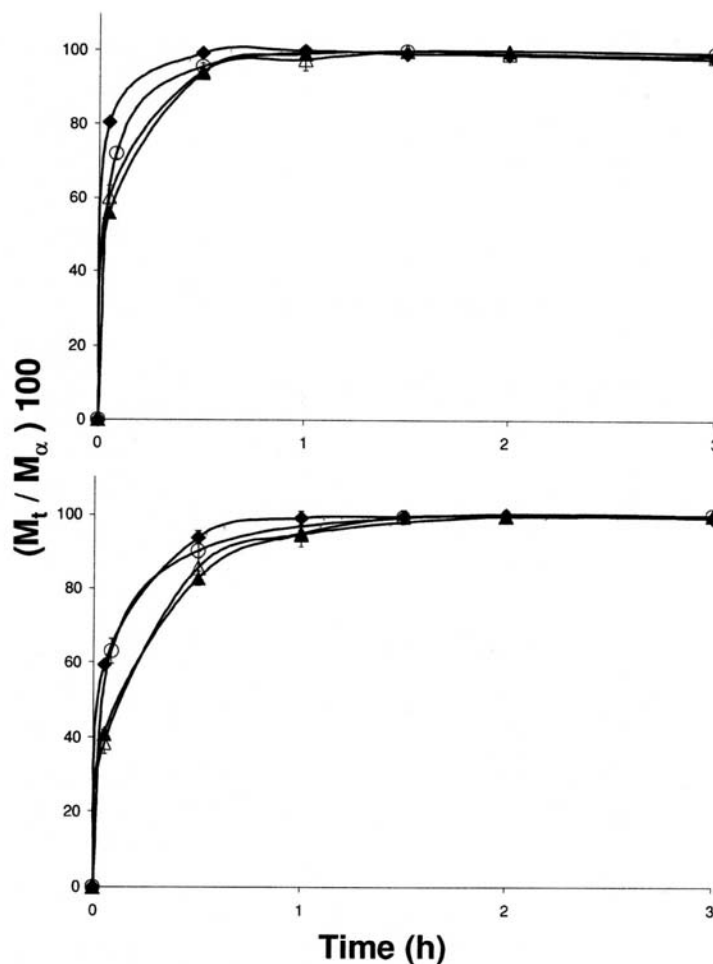


FIG. 5. Release profiles of SY from sonogels dried at 25°C, with a mean grain size of 630 and 1125 μm, upper and lower graphs, respectively. Each point is the mean of three samples, and the error bars are standard deviations. Percentages of SY: 2.7% (◆), 7.7% (▲), 12.2% (○), and 18.2% (△).

state or as a molecular dispersion of a disordered crystalline phase. These results are in agreement with those obtained by Maver and co-workers (2007) when a model drug was incorporated into a silica xerogel. These authors concluded that the solid matrix may contain drug in the amorphous rather than in the crystalline state. In another work (Bötcher et al. 1998) using DSC, researchers proved that the drug embedded into a modified silica matrix by the sol-gel technique exists entirely in an amorphous state in composites gelled at temperatures above

50°C, whereas partially crystalline areas were found after slow gelation at room temperature.

The release profiles of SY from the sonogels for both grain sizes analyzed are included in Figures 5–7. The mean values for the *in vitro* release studies are shown in the graphics. M_t is the cumulative amount of SY at predetermined time intervals, and M_α is the maximum amount of TCS released during the dissolution experiment (24 hr). In all the release studies, the maximum amount of SY released was higher than 95% of the

Q2

235

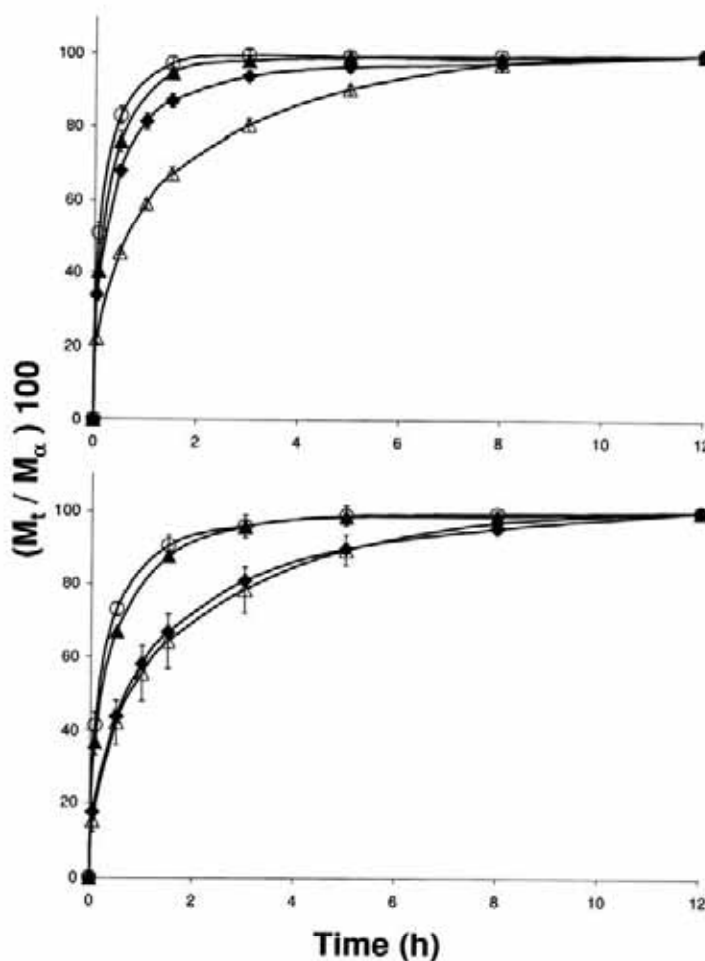


FIG. 6. Release profiles of SY from sonogels dried at 40°C, with a mean grain size of 630 and 1125 μm, upper and lower graphs, respectively. Each point is the mean of three samples and the error bars are standard deviations. Percentages of SY: 2.7% (◆), 7.7% (▲), 12.2% (○), and 18.2% (△).

240 total SY initially entrapped inside the sonogels. All the experi-
 241 ments were carried out under sink conditions, since the kinetic
 242 release process is sensitive to the prevalence of sink conditions,
 243 and any factor able to perturb sink conditions would alter the
 244 release profile (Levy and Benita 1990).

245 For silica matrices obtained by the sol-gel technique, re-
 246 searchers reported that the rate of gel formation has a significant
 247 influence on the composite structure and the release behavior

of nifedipine (Bötcher et al. 1998). Higher gelling tempera-
 248 tures produced more porous composites, which show a faster
 249 nifedipine release rate than similar composites dried at lower
 250 temperatures. These authors concluded that with a fast gela-
 251 tion, at above 50°C, nifedipine exists in a completely amor-
 252 phous state, whereas partially crystalline areas were found after
 253 a slow gelation at room temperature. In contrast, Ahola and
 254 co-workers (2000) used sol-gel-processed silica xerogels as a

Q3

255

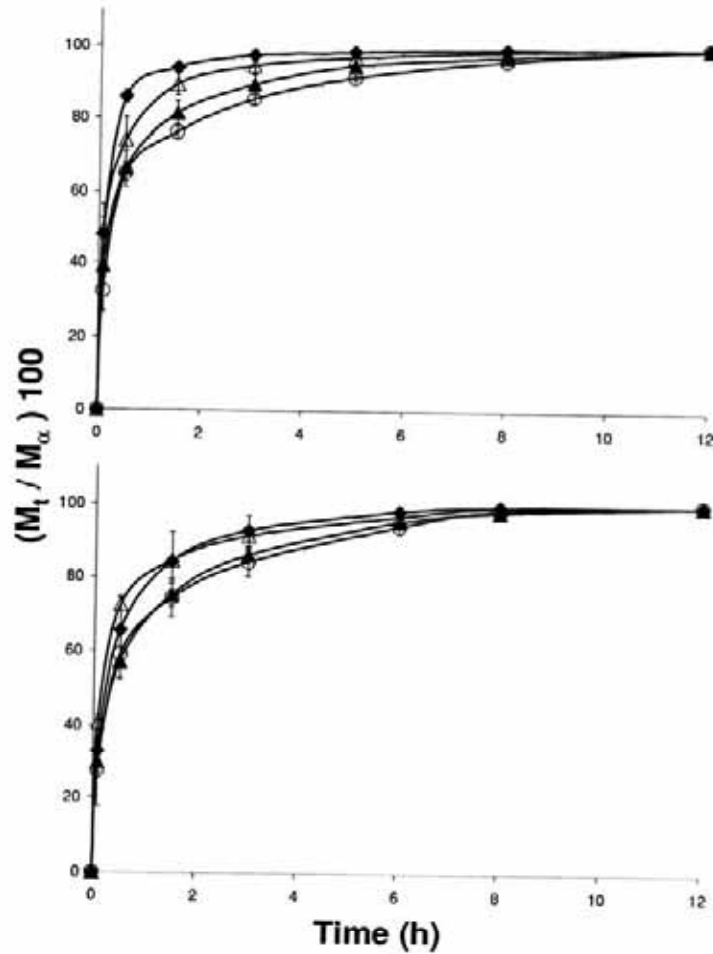


FIG. 7. Release profiles of SY from sonogels dried at 80°C, with a mean grain size of 630 and 1125 μm, upper and lower graphs, respectively. Each point is the mean of three samples and the error bars are standard deviations. Percentages of SY: 2.7% (◆), 7.7% (▲), 12.2% (○), and 18.2% (△).

carrier material for toremifene citrate and determined that the drying temperature (40, 80, 120°C) did not affect the toremifene citrate release rate.

In a previous work, Ahola and collaborators (1999b) investigated the factors that affect the adsorption and desorption of toremifene citrate on sintered silica xerogels. The gels were prepared with TEOS, polyethylene glycol, deionized water, and nitric acid. After polycondensation and washing, the silica gels were sintered at elevated temperatures (400, 550, 700, 800, 900,

and 1000°C for 2 hr). No difference was detected in the rate of drug release between the silica xerogels sintered at these temperatures, suggesting that the physical changes in the materials are not able to alter their physical characteristics and release behavior.

Regarding SY-loaded sonogels, and according to the results obtained by DSC, the SY incorporated into the sonogels was not detected in a crystalline form, irrespective of the drying temperature. Additionally, no structural differences were found

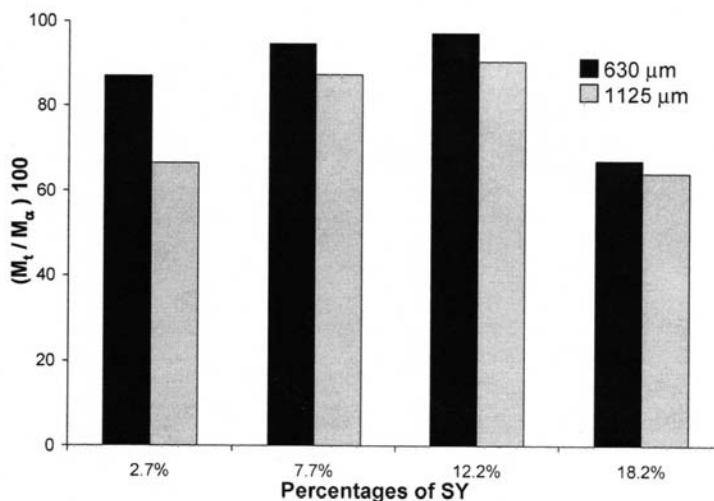


FIG. 8. Amount of SY released from sonogels dried at 40°C after 1.5 hr.

275 by SEM. However, in our case, the rate of SY release from the sonogels was different for each drying temperature. All the SY-loaded-sonogels dried at 25°C showed the highest release rates. In fact, 95% of the total incorporated amount was released within the 1½ hr, independent of the grain size.

280 To examine the effect of grain size on the SY release rate, two fractions with different mean sizes were obtained. The release rate was expected to be inversely proportional to the mean grain size (Bötcher et al. 1998; Ahola et al. 1999b; Kortesus et al. 2001a). A smaller grain size implies a faster release rate. At first sight, Figures 5–7 show that the SY loaded in the smaller grains (630 μm) was released faster than the SY loaded in the bigger grains (1125 μm) for all drying temperatures. These comparisons were made between grains containing the same SY percentage. Figure 8 shows the amount of SY released after 1.5 hr for 630 and 1125-μm sized grains dried at 40°C. Apparently, 630-μm sized grains released SY at a slightly faster rate than the 1125-μm grains with the same SY load.

285 The analysis of variance showed no significant differences between grains of the analyzed sizes ($F = 6.04$; $F_{0.05,1,3} = 10.13$) during the first 1.5 hr. However, a significant difference was detected for the cumulative amounts of SY released among SY-loaded sonogels of the same size, with theoretical loads of 2.7, 7.7, 12.2, and 18.2% during the first 1.5 hr ($F = 11.83$; $F_{0.05,3,3} = 9.28$). The release rates from these different matrices were not found to be directly proportional to the SY concentration in the matrix and were different for each drying temperature.

290 The equation proposed by Ritger and Peppas (1987) has been used to evaluate the release mechanism of drugs from silica xerogels (Kortesus et al. 2001a), alkyl-substituted silica xerogels (Kortesus et al. 2001b), surfactant-doped hybrid xerogels (Wu et al. 2005), and hybrid silica xerogels (Maver et al. 2007). This semiempirical equation, $M_t/M_\infty = Kr^n$, describes the release of drugs from various geometrical forms. The diffusional exponent (n) was calculated from the slope of the $\ln(M_t/M_\infty)$ versus $\ln t$ time plots. In the diffusion-controlled release, $n = 0.5, 0.45,$ and 0.43 for slab, cylinder, and sphere forms, respectively; in swelling-controlled release, $n = 1.0, 0.89,$ and 0.85 for slab, cylinder, and sphere forms, respectively (Siepmann and Peppas 2001). For irregular-shaped samples, n is expected to be between 0.43 and 0.5 for diffusion-controlled release, and between 0.85 and 1.0 for swelling-controlled release.

305 Table 2 shows the diffusional coefficients (n) determined from the slope of the $\ln(M_t/M_\infty)$ versus $\ln t$ time plots for SY-loaded sonogels dried at 40 and 80°C, which varied from 0.21 to 0.31, and from 0.26 to 0.43 for mean grain sizes of 630 and 1125 μm, respectively. According to these values, a swelling process was not present and some values may suggest a diffusion-controlled release. It has been suggested that swelling of silica xerogels is negligible (Wu et al. 2005). Inorganic gels are reported to be difficult to swell; in contrast, organic hydrogels swell frequently. In addition, matrix swelling and matrix dissolution are negligible under the conditions used in this work.

315 Table 2 shows the diffusional coefficients (n) determined from the slope of the $\ln(M_t/M_\infty)$ versus $\ln t$ time plots for SY-loaded sonogels dried at 40 and 80°C, which varied from 0.21 to 0.31, and from 0.26 to 0.43 for mean grain sizes of 630 and 1125 μm, respectively. According to these values, a swelling process was not present and some values may suggest a diffusion-controlled release. It has been suggested that swelling of silica xerogels is negligible (Wu et al. 2005). Inorganic gels are reported to be difficult to swell; in contrast, organic hydrogels swell frequently. In addition, matrix swelling and matrix dissolution are negligible under the conditions used in this work.

320 Silica sonogels have a porous structure and degrade by the hydrolysis of the siloxane bonds on the surface through the matrix when water penetrates the micropores, which results in the loss of mass of the silica device. By the same time, SY release

TABLE 2
Diffusional coefficients (n) determined from the slope of the $\ln(M_t/M_\infty)$ versus \ln time plots and the release rate constants (K_H) of SY from SiO₂ sonogels, according to the Higuchi's model

Batch number	Mean grain size			
	630 μm		1125 μm	
	n	K_H	n	K_H
5	0.30 (0.991)	1176.67 (0.988)	0.40 (0.999)	906.72 (0.996)
6	0.30 (0.982)	1731.48 (0.950)	0.31 (0.988)	1786.70 (0.956)
7	0.23 (0.978)	1365.96 (0.924)	0.28 (0.987)	1321.41 (0.950)
8	0.31 (0.996)	2413.53 (0.998)	0.43 (0.999)	1862.60 (0.993)
9	0.24 (0.934)	845.40 (0.836)	0.29 (0.989)	950.55 (0.999)
10	0.26 (0.988)	1082.63 (0.950)	0.32 (0.991)	1831.07 (0.983)
11	0.31 (0.956)	1724.61 (0.890)	0.35 (0.985)	1160.83 (0.987)
12	0.21 (0.995)	1226.72 (0.960)	0.26 (0.954)	690.10 (0.975)

The correlation coefficients (r^2) are shown in parentheses.

occurs through the solvent penetration into the pores and the interparticular spaces of the matrix. Although it has been reported that silica solubility increases quickly in aqueous solutions at pH > 10 (Wu et al. 2005), silica xerogel matrices and silica microparticles degrade slowly at a pH \leq 5, and the matrix degradation during the first 5 hr is irrelevant (Kortesuo et al. 2001a; Kortesuo et al. 2002). Ahola et al. (2000) analyzed the degradation of silica xerogel matrices dried at 40, 80 and 120°C, in a solution buffered at pH 7.4. The matrices degraded by less than 3% during the first 5 hr and did not show any significant effect on the rate of degradation of the matrix. Similar results were obtained for the degradation of organomodified silica xerogel matrices (<1% during the first 10 hr), where the degradation rate depends on the chain length of the organic group used for the preparation (Ahola et al. 2001). Taking into account the aforesaid, we assumed that it was not important to consider the loss of weight of the silica matrix, since the periods of time required for the release of SY were not very long.

The Higuchi's equation (Higuchi 1961) was originally developed to explain the drug release from an ointment base. In view of the fact that the SY-loaded sonogels prepared can be considered as homogeneous matrix-type systems where SY is molecularly dispersed, the Higuchi's equation can be extended to these matrix systems, considering that the depletion zone moves to the center of the sonogel grains as SY is released (Piñón-Segundo et al. 2005).

The equation $M_t / S = (2ADC_s t)^{1/2}$ indicates that the cumulative amount of SY released (M_t) per unit surface (S) is proportional to the square roots of A , the total amount of SY in a unit volume of the matrix; D is the diffusion coefficient of the drug in the matrix; C_s is the drug's solubility in the silica matrix; and t , time. The $(2ADC_s)^{1/2}$ factor is the drug release rate constant (K_H).

When the Higuchi's equation was applied (M_t versus $t^{1/2}$) to the SY-loaded sonogels, straight lines ($r^2 > 0.98$) were obtained in most cases, suggesting that the rate of release may be described by this model. The ensuing rate constants and their correlation coefficients are shown in Table 2. This behavior suggests that the diffusion is the controlling factor for the release from grains of SY-loaded sonogels with a diameter of 1125 μm . However, not very good correlation coefficients were obtained for mean grain sizes of 630 μm , and the cumulative amount of drug released was not completely linear with respect to the square root of time. No clear trends were found between the K_H of the two average diameters analyzed with the same amounts of SY for each drying temperature. The analysis of variance showed no significant differences among the K_H obtained for SY-loaded sonogels dried at 80°C with theoretical loads of 2.7, 7.7, 12.2, and 18.2% ($F = 0.94$; $F_{0.05;3,3} = 9.28$), independently of the mean grain size ($F = 0.04$; $F_{0.05;1,3} = 10.13$). However, for SY-loaded sonogels dried at 40°C, the K_H obtained showed significant differences between sonogels loaded with 2.7, 7.7, 12.2, and 18.2% of SY ($F = 12.68$; $F_{0.05;3,3} = 9.28$), even though no significant differences were found between the mean grain sizes analyzed ($F = 2.27$; $F_{0.05;1,3} = 10.13$).

Additionally, no significant differences were found for K_H when the effects of the drying temperature and the SY-load percentage were compared by an analysis of variance. With respect to the 630 μm mean grain size, no significant differences among the K_H were obtained for SY-loaded sonogels dried at 40 and 80°C ($F = 1.96$; $F_{0.05;1,3} = 10.13$), irrespective of the SY theoretical loads of the sonogels ($F = 1.09$; $F_{0.05;3,3} = 9.28$). Similar results were obtained for sonogel grains measuring 1125 μm in diameter. The differences between K_H at 40 and 80°C were not statistically significant ($F = 1.43$; $F_{0.05;1,3} = 10.13$). Furthermore the amount of SY incorporated into the sonogels

had no significant effect on the analyzed constants ($F = 1.57$; $F_{0.05,3,3} = 9.28$).

400 Although no statistical differences in the release profiles for sonogels dried at 80°C were detected, it is clearly shown in Table 2 that SY is released more slowly from the sonogels with the smallest amount of SY (2.7%). As mentioned, SY was released when the water penetrated the porous silica sonogel. 405 Therefore, SY may be present as a solution in the pores of SiO₂ sonogel, diffusing slowly from the system through the solvent-filled capillary channels. In 1998, Böttcher and co-workers reported that nifedipine exhibited a diffusion-controlled release from silica xerogel grains. They also found a good correlation 410 between the amount of drug released and the square root of time (Böttcher et al. 1998). The *in vitro* release studies of dexmedetomidine from silica xerogels monoliths showed that release was governed by the diffusion and simultaneous degradation of the matrix (Kortesuo et al. 2001a). It is important to point out that in this case, the release of dexmedetomidine was very slow, with only 50% of the drug load released after 24 hr, which shows that the matrix degradation had an influence on the release behavior.

415 The synthesis parameters that control the release of compounds incorporated in SiO₂ sonogels obtained by the free-catalyst method have not been widely analyzed. The sonogel structure could be physically altered by the addition of some compounds that modify the surface area of the sonogels, for example, low or high molecular weight sol-soluble additives (sorbitol, polyethylene glycol). Currently, several studies are under- 425 way to study the release behavior of various compounds with different physical and chemical properties.

CONCLUSIONS

430 The sonication of a neutral distilled water/TEOS mixture allowed to obtain catalyst-free SY-loaded SiO₂ sonogels. The release data followed the model proposed by Higuchi for matrix systems. Apparently, the drug is uniformly distributed/dissolved in the matrix, and the mechanism of drug release occurs mainly by diffusion. According to the SEM and DSC studies, the SY incorporated into the sonogels may be present in an amorphous 435 state.

The sonogels dried at 25, 40, and 80°C showed different release behaviors, although the Higuchi's constants for the sonogels dried at 40 and 80°C were not statistically different ($\alpha = 0.05$). Only for SY-loaded sonogels dried at 40°C, a statistically significant difference was found for the K_H of sonogels loaded with 2.7, 7.7, 12.2, and 18.2% of SY, without significant differences between the mean grain sizes analyzed. This study demonstrated that catalyst-free SiO₂ sonogels represent a promising drug release carrier. Further studies comprise the inclusion of some drugs and *in vitro* and *in vivo* release studies. 445

The authors are grateful to Rodolfo Robles for his technical assistance during the SEM experiments. Elizabeth Piñón-Segundo received a grant from CONACYT (Ref. 145133), Mexico.

REFERENCES

- Ahola, M., Kortesuo, P., Kangasniemi, I., Kiesvaara, J., and Yli-Urpo, A. 1999b. In vitro release behavior of toremifene citrate from sol-gel processed sintered silica xerogels. *Drug Devel. Ind. Pharmacy* 25(8):955-959.
- Ahola, M., Kortesuo, P., Kangasniemi, I., Kiesvaara, J., and Yli-Urpo, A. 2000. Silica xerogel carrier material for controlled release of toremifene citrate. *Inter. J. Pharmaceut.* 195:219-227. 455
- Ahola, M., Rich, J., Kortesuo, P., Kiesvaara, J., Seppälä, J., and Yli-Urpo, A. 1999a. In vitro evaluation of biodegradable ϵ -caprolactone-co-D,L-lactide/silica xerogel composites containing toremifene citrate. *Inter. J. Pharmaceut.* 181:181-191. 460
- Ahola, M., Säilynoja, E. S., Raitavuo, M., Vaahrio, M., Salonen, J., and Yli-Urpo, A. 2001. In vitro release of heparin from silica xerogels. *Biomaterials* 22:2163-2170.
- Blanco, E., Esquivias, L., Litran, R., Pinero, M., Ramirez-del-Solar, M., and De la Rosa-Fox, N. 1999. Sonogels and derived materials. *Applied Organomet. Chem.* 13:399-418. 465
- Böttcher, H., Kallies, K. H., and Haufe, H. 1997. Model investigations of controlled release of bioactive compounds from thin metal oxide layers. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8:651-654.
- Böttcher, H., Slowik, P., and Süß, W. 1998. Sol-gel carrier systems for controlled drug delivery. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13:277-281. 470
- Higuchi, T. 1961. Rate of release of medicaments from ointment base containing drug in suspension. *J. Pharmaceut. Sci.* 50:874-875.
- Kortesuo, P., Ahola, M., Kangas, M., Jokinen, M., Leino, T., Vuoriolehto, L., Laakso, S., Kiesvaara, J., Yli-Urpo, A., and Marvola, M. 2002. Effect of synthesis parameters of the sol-gel processed spray-dried silica gel microparticles on the release rate of dexmedetomidine. *Biomaterials* 23:2795-2801. 475
- Kortesuo, P., Ahola, M., Kangas, M., Kangasniemi, I., Yli-Urpo, A., and Kiesvaara, J. 2000b. In vitro evaluation of sol-gel processed spray dried silica gel microspheres as carrier in controlled drug delivery. *Inter. J. Pharmaceut.* 200:223-229. 480
- Kortesuo, P., Ahola, M., Kangas, M., Leino, T., Laakso, S., Vuoriolehto, L., Yli-Urpo, A., Kiesvaara, J., and Marvola, M. 2001b. Alkyl-substituted silica gel as a carrier in the controlled release of dexmedetomidine. *J. Control. Rel.* 76:227-238. 485
- Kortesuo, P., Ahola, M., Kangas, M., Yli-Urpo, A., Kiesvaara, J., and Marvola, M. 2001a. In vitro release of dexmedetomidine from silica xerogel monoliths: effect of sol-gel synthesis parameters. *Inter. J. Pharmaceut.* 221:107-114.
- Kortesuo, P., Ahola, M., Karlsson, S., Kangasniemi, I., Yli-Urpo, A., and Kiesvaara, J. 2000a. Silica xerogel as an implantable carrier for controlled drug delivery—evaluation of drug distribution and tissue effects after implantation. *Biomaterials* 21:193-198. 490
- Levy, M. Y., and Benita, S. 1990. Drug release from submicronized o/w emulsion, a new *in vitro* kinetic evaluation model. *Inter. J. Pharmaceut.* 66:29-37. 495
- Maver, U., Godec, A., Bele, M., Planinsek, O., Gaberseck, M., Sreic, S., and Jamnik, J. 2007. Novel hybrid silica xerogels for stabilization and controlled release of drug. *Inter. J. Pharmaceut.* 330:164-174.
- Ocotlán-Flores, J., and Saniger, J. M. 2006. Catalyst-free sonogels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 39:235-240. 500
- Piñón-Segundo, E., Ganem-Quintana, A., Alonso-Pérez, V., and Quintana-Guerrero, D. 2005. Preparation and characterization of tricalosin nanoparticles for periodontal treatment. *Inter. J. Pharmaceut.* 294:217-232.
- Ritger, P. L., and Peppas, N. A. 1987. A simple equation for description of solute release. I. Fickian and non-Fickian release from non-swelling devices in the form of slabs, spheres and cylinders or disks. *J. Control. Rel.* 5:23-36. 505
- Serzer, C., van Esche, G., and Pryor, N. 2002. Other oxides. In *Handbook of Porous Solids*, Vol. 4, ed. Ferdi Schüt, Kenneth S.W. Sing, and Jens Weitkamp, 1554-1555. Federal Republic of Germany: Wiley-VCH. 510
- Siepmann, J., and Peppas, N.A. 2001. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose HPMC. *Adv. Drug Del. Rev.* 48:139-157.

- 515 Unger, K., Rupprecht, H., Valentin, B., and Kircher, W. 1983. The use of porous and surface modified silicas as drug delivery and stabilizing agents. *Drug Devel. Ind. Pharm.* 9(1):69-91.
- Vitala, R., Jokinen, M., Tuusa, S., Rosenholm, J. B., and Jalonen, H. 2005. Adjustably Bioresorbable sol-gel derived SiO₂ matrices for release of large biologically active molecules. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 36:147-156.
- 520 Vollet, D. R., Donatti, D.A., Ibañez Ruiz, A., and De Castro, W. C. 2003. Structural study of aged saturated silica gels obtained from tetramethoxysilane sonohydrolysis with different water/tetramethoxysilane molar ratio. *Physical Rev. B* 67:184207/1-184207/5.
- Wade, A., and Weller, P. J. ed. 1994. *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, Vol. 1. Washington: American Pharmaceutical Association. 525
- Wu, Z., Joo, H., Ahn, I.-S., Kim, J.-H., Kim, C.-K., and Lee, K. 2004. Design of doped hybrid xerogels for a controlled release of brilliant blue FCF. *Journal of Non-Crystalline Solids* 342:46-53.
- Wu, Z., Joo, H., Lee, T.G., and Lee, K. 2005. Controlled release of lidocaine hydrochloride from the surfactant-doped hybrid xerogels. *J. Controll. Rel.* 104:497-505. 530
- Zarzycki, J. 1994. *Heterogen. Chem. Rev.* 1:243-253.

Anexo 3: Constancias



M. en C. José Ocotlán Flores Flores

Presente.

El Comité Organizador de Festejos con motivo del XXXV Aniversario del Instituto de Investigaciones en Materiales, extiende la presente constancia por su participación en el **MATERIALS MEETING 2003**, presentando el trabajo:

"Preparation of SiO₂ by sonication of tetraetoxisilane without catalyst addition"

del 10 al 12 de febrero de 2003.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria a 19 de marzo de 2003 .

Dr. Raúl Valenzuela Monjarás
Coordinador del Comité Organizador de Eventos
con motivo del XXXV Aniversario del IIM





**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y
DESARROLLO TECNOLÓGICO**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



**M. EN C. JOSE OCOTLAN FLORES FLORES
LABORATORIO DE MATERIALES Y SENSORES
DEPTO. DE CIENCIAS APLICADAS
PRESENTE**

Por este medio le informo a usted que ha sido aceptado por este Departamento, el Informe Técnico titulado:

**“CAMARA DE REACCION CON ATMOSFERA CONTROLADA
PARA REACCIONES ACTIVADAS POR ULTRASONIDO
EN MEDIO LIQUIDO”**

Sin más por el momento, le saluda

Atentamente
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
Cd. Universitaria, D.F., 25 de febrero de 2005.

DR. JOSE M. SANIGER BLESA
Jefe del Depto. de Ciencias Aplicadas

mgc

Cd. Universitaria A.P. 70-186 C.P. 04510 México, D.F.



SOCIEDAD MEXICANA DE INSTRUMENTACIÓN

MEXICAN SOCIETY OF INSTRUMENTATION

LA SOCIEDAD MEXICANA DE INSTRUMENTACIÓN

otorga la siguiente

CONSTANCIA

a

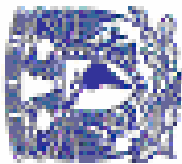
José Ocotlán Flores Flores

Por su participación en la sesión cartel con su trabajo:

**CÁMARA DE REACCIÓN CON ATMÓSFERA CONTROLADA
PARA REACCIONES ACTIVADAS POR ULTRASONIDO EN
MEDIO LÍQUIDO.**

En el Congreso de Instrumentación, efectuado del
25 al 29 de octubre de 2004,
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca.

Dr. Ovsei Gelman Muravchik
Secretario Ejecutivo



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO



OTORGA LA PRESENTE

CONSTANCIA A:

JOSÉ OCCOTILÁN FLORES FLORES
POR HABER PARTICIPADO CON SU PROYECTO

OBTENCIÓN DE CÉMERA DE SILICIO A PARTIR DE TIOS Y H2O,
ACTIVADO POR ULTRASONIDO

BAJO LA TUTORÍA DEL DR. JOSÉ MANUEL SANJER BUESA

EN EL POSGRADO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIAS

DR. JOSÉ MANUEL SANJER BUESA
DIRECTOR

16 DE AGOSTO 2005



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

otorga el presente

Reconocimiento

al: *M en C. José Ocotlán Flores*

de la UNAM

por su conferencia “Síntesis de SiO₂ a partir de TEOS y H₂O activado por ultrasonido”

Impartida en el evento “Conferencias sobre Materiales Nanoestructurados”

Realizado el 20 de abril del 2007 en el Aula Magna de Campo 1

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuatitlán Izcalli, Edo de Méx.

Dra. Suemi Rodríguez Romo
Directora



SOMI

SOMI XXXI
CONGRESO DE INSTRUMENTACIÓN



LA SOCIEDAD MEXICANA DE INSTRUMENTACIÓN

Otorga la Presente

C O N S T A N C I A

a:

**FLORES FLORES JOSÉ OCOTLÁN, MORALES SAAVEDRA OMAR GUILLERMO,
SANIGER BLESA JOSÉ MANUEL**

Por haber presentado en el Congreso de Instrumentación SOMI XXI su trabajo:

**DESARROLLO DE SONOGELES LIBRES DE CATALIZADORES
Y SUS POTENCIALES APLICACIONES EN LA FABRICACIÓN DE MATERIALES ÓPTICOS HÍBRIDOS**

Ensenada, Baja California, México, Octubre 2006

Dr. José Manuel Saniger Blesa
PRESIDENTE

Dr. Gabriel Ascanio Gasca
SECRETARIO EJECUTIVO



**Primer Mini-Congreso de
Estudiantes de Posgrado**

Otorga la presente

CONSTANCIA

a:

Flores Flores José Ocotlán

Por su participación con el trabajo:

*Síntesis de Óxido de Silicio a partir de Teos y H₂O
activado por Ultrasonido*

M. en I. Gerardo Ruiz Botello
Coordinador de Docencia y Formación de Recursos

Cd. Universitaria, D.F. 6 de agosto de 2004

