

00323



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

55

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACION DE GELES POR EL METODO FOTOACUSTICO CON LASER PULSADO

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A :

ARGELIA PEREZ PACHECO

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMAN



2003



FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE INGENIERÍA

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Caracterización de Geles por el Método Fotoacústico con Láser Pulsado"

realizado por Pérez Pacheco Argelia

con número de cuenta 9018428-4 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e

Director de Tesis

Propietario

Dra. Rosalba Castañeda Guzmán

Rosalba Castañeda Guzmán

Propietario

Dr. Enrique Camarillo García

Enrique Camarillo García

Propietario

Dra. Catalina Elizabeth Stern Forgach

Catalina Elizabeth Stern Forgach

Suplente

Dr. José Manuel Saniger Blesa

José Manuel Saniger Blesa

Suplente

Dr. Dwigth Roberto Acosta Najjarro

Dwigth Roberto Acosta Najjarro

Consejo Departamental de Física

Patricia Goldstein Menache

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Submisión a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a través de formato electrónico e impreso en
soporte de mi trabajo "Estadísticas"
NOMBRE: Argelia Pérez Pacheco
FECHA: 17 de Noviembre 2003
FIRMA: [Firma]

*A mis padres que me enseñaron a luchar por lo justo y no me abandonaron cuando me atreví a hacerlo
(parafraseando)*

A mi madre, Evangelina Pacheco, por toda su entereza, por no darse por vencida, por todo el amor que me da, por sus consejos (que parece que no pero si los tomo en cuenta)

A mi padre, Víctor Pérez, por apoyarme siempre, por ser mi superhéroe

A Rosa María Bayona por ser mi segunda madre, por su entrega, por su solidaridad

A mis hermanos Iván Pérez y Manuel Bayona, por su nobleza, por lo mucho que los quiero

A la Familia Pérez: mis tías, tíos, primas, primos que me dan fortaleza para seguir

A mi tía Chuy por ser también mi segunda madre, por ser guerrera

A Juan Carlos y Deysi que los quiero como si fueran mis hermanos

A Ricardo Závala

A Ericka Zamora

Porque sus pequeños actos nos enseñaron su enorme grandeza

A la UNAM, porque siga siendo pública y gratuita

Al Che y Zapata porque siempre están presentes

A los zapatistas por sus invaluable lecciones

A Estrella, porque siga brillando

A Sánchez porque siga haciendo historia

A Carl Sagan, que me abrió la puerta para entrar a la física

A Gerardo por saber compartir y compartirse, por su exquisita locura, por reinventarse día con día, por ser uno de mis más grandes tesoros

A Mayra, mi hermana, mi amiga imprescindible

A Mauro por todo lo que me hace reír, por su increíble imaginación, por apasionarse con el cine, por lo que aprendemos juntos, por lo que hemos compartido

A Moni y su extraño mundo, por su temple que no la derrumba

A Marquito por ser camarada

A Héctor Méndez, mi hado padrino (aunque no le guste), por ponerle pimienta a sus clases, por hacerme sentir que siempre puedo recurrir a él, por su amistad

A lo mucho que nos enseñó la Huelga de 1999

Al derecho y defensa de la educación pública y gratuita

A los que fueron y son del Cem: Ariadna, Arlen, Alicia, Alex, Arturo, Aldito, Belinda, Citlalli, Cesar (UPN), Chapu (Joel), Camilo, Claudia, David, Fernando, Haydecilla, Higinio, Hugo, Hugito, Jaime (Chambisur), Javier, Josebri, Laura, Marce, Martha, Pepe Grillo, Pepe (todasmias), Puchis, Robertote, Terrestre, Troll (Alejandro), Verito, Walter, a los de las prepas, etc...por tratar de hacer de este mundo algo mas justo

A los biólogos con los que me aventure: Jimmy por compartirme sus peripecias, Ninel por su intrepidez, Fernando Peña que me enseñó a ver la naturaleza con otros ojos

A Ricardo Martínez porque siga poetizando historias, a Isaías y su actitud positiva, al Oso y su choro, a Itzela y sus múltiples facetas, a Janeth de los Santos y su sinceridad, a Elisa que es como de la familia, a Dianita (la Española) que me hizo sentir como en casa, a Andrew que esta bien loco pero siento su apoyo, a Pepe Vantroi que se atrevió

A los de la Colifata

A Julio Muñoz

A Pepe Marquina

A Javier Fernández

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Al Mescalito por su energía, su buena vibra, por no dejar dejarse atrapar por la absurda mercadotecnia de no decir nada

Al Salario Mínimo y sus tantos años de hacer música, por comprometerse, por hacer que la música sea una herramienta de lucha

A los globalifóbicos

A mis compañeros de Ciencias: Paola, Angeles, Kicho, Pedrito, Fernando, Felipe, Miguel, Lu (Carlos), Jaime, Maya, Julio, Fernanda, Angel

A todos ellos que luchan por un mundo mejor y del cual ya forman parte

AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer en primer lugar a mi directora de tesis, la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, quien en todo momento me ha apoyado y me ha mostrado no solo su gran valor como investigadora sino también como ser humano.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la aportación de la Dra. Claudia Marchi y la Dra. Sara Bilmes de la UBA (Universidad de Buenos Aires, Argentina) Dpto. INQUIMAE-DQIA y QF, cuyo apoyo, colaboración y dedicación aprecio y agradezco profundamente, así como también agradezco todas las atenciones que recibí en su laboratorio, MUCHAS GRACIAS!

Quiero agradecer al Laboratorio de Fotofísica del CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM), por darme todas las facilidades para la realización de este trabajo, en particular quiero agradecer muy especialmente al coordinador, Dr. Mayo Villagran, por todo su apoyo y amistad. De la misma forma deseo agradecer al Dr. Martín Sobral por todas las veces que me ayudó cuando recurrentemente lo busqué.

Gracias a todos mis sinodales por darse un tiempo para revisar mi tesis y por aceptar ser mis sinodales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada en el proyecto No.J36836-E a cargo del Dr. Martín Sobral.

INDICE.

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

INTRODUCCIÓN GENERAL.....1

Capítulo I: EFECTO FOTOACÚSTICO.

I.1. Introducción.....	5
I.2. Un poco de historia.....	6
I.3. Desarrollo de la técnica fotoacústica.....	6
I.4. Generación y detección de la señal fotoacústica.....	10
I.4.1. Excitación con luz modulada.....	11
I.4.2. Excitación con láser pulsado.....	12
I.4.3. Detección Indirecta.....	13
I.4.3. Detección Directa.....	15
I.5. Descripción teórica.....	15
I.5.1. Modelo Fenomenológico (Expansión térmica del medio).....	15
I.6. Bibliografía.....	22

Capítulo II: EL PROCESO SOL-GEL.

II.1. Introducción.....	23
II.2. El Proceso SOL-GEL.....	24
II.2.1. Hidrólisis y Condensación.....	26
II.2.2. Soles particulados y soles poliméricos.....	28
II.2.3. Transformación del Sol a Gel. Tiempo de Gelificación.....	29
II.2.4. Modelos de la transición sol-gel.....	31
II.2.5. Técnicas experimentales para el seguimiento de la evolución estructural.....	31

II.3. Bibliografía.....	32
Capítulo III: GELES SINTETIZADOS.	
III.1. Introducción.....	33
III.2. Geles sintetizados en medio alcohólico.....	34
III.2.1. Introducción.....	34
III.2.2. Síntesis de geles de titanio en medio alcohólico.....	34
III.2.3. Transición sol-gel y estructura de alcogeles.....	35
III.3. Geles sintetizados en medio acuoso.....	35
III.3.1. Introducción.....	35
III.3.2. Síntesis de sol-geles de titanio en medio acuoso.....	36
III.4. Geles sintetizados en medio micelar.....	37
III.4.1. Introducción.....	37
III.4.2. Propiedades de micelas inversas de AOT.....	38
III.4.3. Síntesis de sol-geles de titanio en medio micelar.....	39
III.4.4. Transición sol-gel y estructura de geles en micelas inversas.....	40
III.5. Bibliografía.....	42
Capítulo IV: METODOS DE ANÁLISIS PARA SEÑALES FOTOACÚSTICAS.	
IV.1. Introducción.....	44
IV.2. Desarrollo de métodos de análisis para señales fotoacústicas.....	45
IV.3. Análisis de correlación de las señales fotoacústicas.....	46
IV.4. Conclusiones.....	51
IV.5. Bibliografía.....	52
Capítulo V: ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.	
V.1. Introducción.....	53
V.2. Arreglo experimental.....	54
V.2.1. Transductor.....	55
V.2.2. Acoplamientos Mecánicos.....	56
V.2.3. La señal fotoacústica.....	57
V.2.4. Calibración del sistema sin muestra.....	58

V.3.Resultados.....	59
V.3.1. Efecto de la temperatura en la gelificación y secado de geles sintetizados en medio alcohólico.....	59
V.3.2. Efecto del medio de síntesis en la gelificación y secado de diferentes sistemas.....	62
V.4. Resultados obtenidos por DTA y TGA.....	65
V.5.Bibliografía.....	69
CONCLUSIONES GENERALES.....	70
APÉNDICE.....	73
GLOSARIO.....	79

RESUMEN.

En la presente tesis se emplea el Método Fotoacústico con Láser Pulsado para seguir los cambios termoelásticos que ocurren durante la evolución sol-gel-xerogel de soles de titanio. Estos soles fueron preparados por hidrólisis de n-butóxido de titanio en medio alcohólico, acuoso y micelar.

Para evaluar los procesos que ocurren a partir del sol, se propone el uso del análisis de correlación de los cambios de la señal fotoacústica.

Los experimentos fotoacústicos fueron hechos para cada gel a temperatura constante monitoreando desde el inicio la evolución del sistema, o bajo tratamiento térmico cada 2°C/min. monitoreando procesos moleculares relacionados en el secado, sinéresis y cristalización. Los resultados obtenidos por medidas fotoacústicas mostraron una alta sensibilidad al ser comparados con Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimetría (TGA). La evolución de estos sistemas muestra inestabilidades por debajo y por encima de la gelificación, así como durante el tratamiento térmico. Estas inestabilidades son mínimas cuando el tratamiento térmico es realizado en geles envejecidos meses antes, y pueden estar asociadas a un nuevo arreglo molecular o a reacciones químicas oscilantes. Para todos los sistemas estudiados, la sensibilidad del análisis de correlación permitió detectar de la señal fotoacústica la transición estructural de los geles de óxido de titanio en el rango de 100-140°C.

INTRODUCCIÓN GENERAL.

La técnica fotoacústica de láser pulsado se basa en la interacción de materia con radiación electromagnética de baja energía. Al aplicarse luz modulada sobre un material de prueba, la energía cedida al material vía la absorción de ondas electromagnéticas, genera esfuerzos dentro de él, provocando expansión y compresión en la zona iluminada del material, lo que genera ondas de presión y por consiguiente ondas acústicas, ocasionadas por la disipación en forma de calor de la energía proveniente de los decaimientos no radiativos. Estos mecanismos de transformación de energía, que no involucran cambios químicos, se denominan *procesos foto físicos*.

El efecto fotoacústico fue observado por primera vez en 1880 por Alexander Graham Bell cuando realizaba investigaciones acerca de su fonógrafo. En sus inicios la técnica se centró en el estudio de fenómenos de absorción óptica en gases, pero a partir del creciente desarrollo del láser así como de detectores con alta sensibilidad se amplió el rango de aplicación de la técnica en la caracterización de una gran variedad de materiales sin importar la naturaleza de los mismos.

Una de las principales ventajas de la técnica fotoacústica sobre otras técnicas espectroscópicas convencionales es que las señales que se miden son de naturaleza diferente a las de la radiación de excitación, así que la relación señal a ruido es muy alta y en consecuencia la eficiencia de detección también lo es.

En particular en la presente tesis se aplica dicha técnica al estudio de la evolución durante la transición sol-gel-xerogel de sistemas obtenidos a partir de la hidrólisis de tetrabutoxido de titanio en (i) medio acuoso, (ii) medio alcohólico y (iii) micelas inversas.

El interés del estudio de sistemas sintetizados mediante el proceso sol-gel radica en sus múltiples aplicaciones para producir materiales cerámicos y vidrios de alta pureza y más homogéneos que los obtenidos por los procesos convencionales de alta temperatura.

Las características de los materiales porosos obtenidos a partir de geles húmedos dependen de la estructura de los geles precursores, y la optimización de sus propiedades requiere de un buen conocimiento de las distintas etapas de síntesis. Por otra parte, las propiedades del gel y su respuesta al tratamiento térmico son muy sensibles a la estructura de las partículas que componen el sol, que dependiendo de las condiciones iniciales abarcan desde polímeros aleatoriamente ramificados hasta partículas coloidales cristalinas. De ahí la importancia de la caracterización del material en las distintas etapas del proceso sol-gel.

El proceso sol-gel se basa en la hidrólisis de precursores moleculares adecuados y la condensación de oligómeros, controlando la composición del material a nivel molecular. El precursor participa en una serie de reacciones de hidrólisis y condensación que conducen a formar partículas (*soles particulados*) o polímeros (*soles poliméricos*), uniformemente distribuidos en el seno del solvente. Las interacciones partícula-partícula y partícula-solvente entre estas unidades conducen a un aumento de viscosidad de la solución hasta que se forma un *gel*.

La transición del sol-gel se caracteriza por un rápido crecimiento en la viscosidad del material, usualmente obtenido después de la aplicación de un tratamiento térmico. El esquema más simple de gelificación es el de *clusters* que crecen por condensación de polímeros o por agregación de partículas que colisionan entre sí. Al formarse enlaces entre los *clusters* se llegan a enlazar hasta formar un único agregado gigante denominado *gel*. En este proceso no hay calor latente involucrado pero ocurre un cambio abrupto en la viscosidad y elasticidad del material. El cambio repentino en el material usualmente se estudia por métodos reológicos que identifican el *tiempo de gelificación* (t_g). La transición SG es por lo tanto la que implica una evolución crítica de las propiedades mecánicas del material. La naturaleza de esta transición ha sido estudiada por muchas técnicas que muestran los cambios en la estructura y las propiedades dinámicas a niveles macroscópicos y microscópicos.

La técnica fotoacústica proporciona evidencia clara del proceso que ocurre a tiempo real antes y después del tiempo de gelificación, periodo en el cual otras técnicas muestran pocas variaciones en la señal. Sin embargo el procesamiento de la información para la evolución de las ondas acústicas requiere de análisis matemáticos de la señal completa y no solo de la amplitud y del tiempo de la primera onda acústica. En trabajos anteriores [I.6.19], un nuevo método basado en el análisis de correlación de los cambios de la señal fotoacústica permitió determinar la transición de fase en la cerámica del BaTiO_3 . Estos resultados alentaron a aplicar la misma estrategia para determinar la estabilidad y la transición sol-gel-xerogel de sistemas basados en titanio obtenidos por diferentes soles iniciales.

La señal fotoacústica depende del método de acoplamiento y además está relacionada con la expansión térmica ΔV_{th} del volumen irradiado V_0 . Esta expansión crea una onda de presión que viaja en la muestra a la velocidad del sonido característico del material, generando una señal eléctrica en el transductor, proporcional a la onda de presión. La interacción entre el haz del láser y el sistema produce una señal fotoacústica $PA(t, X_i)$, donde t indica el tamaño de la señal temporal, y X_i es el parámetro considerado para tal experimento. En nuestro caso X_i puede ser el tiempo en el que evoluciona el sol a gel, o la temperatura durante el tratamiento térmico. Cada

una de las funciones obtenidas puede manipularse matemáticamente para extraer la información física más importante del perfil temporal de la presión acústica que depende de las propiedades espaciales y las características microscópicas de la región de interacción. Por tanto, el tipo de experimento puede ser capaz de detectar cambios estructurales en la materia a consecuencia de la interacción entre el haz de láser pulsado y la muestra.

En este trabajo se usó el método fotoacústico para seguir los cambios termoelásticos que ocurren durante la evolución sol-gel, así como de materiales obtenidos después de un tratamiento térmico específico, en base a la correlación entre señales acústicas. El análisis realizado involucra dos tipos de correlación, el primero (*método estándar*) compara una función $PA(t, X_1)$ con las funciones $PA(t, X_i)$ donde $i=1,2,3,\dots$. El segundo (*análisis de estabilidad*) compara funciones sucesivas $PA(t, X_i)$ con $PA(t, X_{i+1})$, este análisis revelará los cambios que ocurren en el espécimen en el intervalo $(X_{i+1}-X_i)$. Sea R la correlación entre el par de señales. Si $R=1$, significa que el material no sufre cambios, es decir, las funciones son idénticas. Pero si $R<1$ entonces el material está cambiando. El análisis de estabilidad resulta muy sensible a los cambios locales que ocurren en el material. Este análisis hace evidente el corrimiento de fase entre diferentes señales fotoacústicas y da poco peso a la amplitud de la señal.

Los resultados obtenidos por fotoacústica se comparan con muestras replica obtenidas por Análisis Termogravimétrico (TGA) y por Análisis Térmico Diferencial (DTA). De esta manera, los procesos que ocurren del sol a gel se pueden evaluar, especialmente la estabilidad del sistema así como la difusión y evaporación del solvente, y las ligaduras entre unidades formadas.

El arreglo experimental fotoacústico consistió de: a) un láser pulsado Nd:YAG (10 Hz, 5 ns. ancho de pulso); b) un divisor de rayos y un detector piroeléctrico; c) un horno comercial eléctrico tubular conectado a un control PID de temperaturas; d) un piezoeléctrico de cerámica, acoplado a la muestra por una barrilla de vidrio y las señales promedio de 300 exploraciones se supervisaron con un osciloscopio digital.

La presente tesis está dividida en 5 Capítulos. En el *Capítulo I* se hace una descripción del efecto fotoacústico y una revisión histórica del desarrollo de técnicas que lo utilizan. Se presentan las diferencias entre la fotoacústica convencional y la fotoacústica con láser pulsado, el método de medición y las descripciones teóricas asociadas.

En el *Capítulo II* se describen los conceptos básicos involucrados en el proceso sol-gel y las distintas etapas en la evolución sol-gel-xerogel.

La descripción de los diferentes sistemas estudiados en esta tesis se presenta en el *Capítulo III*. Es importante mencionar la elección de cada vía de síntesis, ya que cada una

conduce a la formación de partículas y geles con distinta estructura, presentando una dinámica sol-gel particular.

En el *Capítulo IV* se hace referencia brevemente a algunos métodos de análisis de señales fotoacústicas. En particular se pone especial énfasis en el método de correlación de señales fotoacústicas, presentando resultados preliminares de un gel PZT.

En el *Capítulo V* se presentan los resultados obtenidos al aplicar las funciones de correlación en el estudio de la evolución sol-gel-xerogel de los diferentes sistemas. Se comparan los resultados fotoacústicos con Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA), encontrándose una alta sensibilidad en la técnica fotoacústica.

Al final de cada Capítulo se presenta la bibliografía utilizada.

Las conclusiones y perspectivas a futuro se presentan al final del presente trabajo.

CAPITULO I.

EFECTO FOTOACÚSTICO.

I. 1. Introducción.

Cuando en un medio se hace incidir radiación de una determinada energía, éste absorberá parte de esta energía produciendo excitación entre los átomos o moléculas que lo componen, pasando de su estado fundamental a uno de mayor energía. A esta interacción radiación-materia se le conoce como *absorción*. Después de un cierto tiempo estas especies excitadas decaerán regresando a su estado original, por medio de procesos radiativos y no radiativos (desexcitación).

Los procesos de desactivación no radiativos que no dan lugar a reacciones químicas, generan, en última instancia calor, en la región que ha sido excitada por la radiación incidente. Si la radiación tiene un carácter intermitente o periódico, este calor producirá variaciones de densidad en el medio, originando así, ondas de presión y por consiguiente ondas acústicas, que se propagan dentro del material y que pueden ser detectadas por medio de un transductor adecuado. La detección de estas ondas (detección fotoacústica u optoacústica), da lugar a métodos de análisis llamados *fotoacústicos u optoacústicos*. El efecto fotoacústico (*efa*) puede ser explicado en forma sencilla, siguiendo el esquema de la *Figura 1.1*.

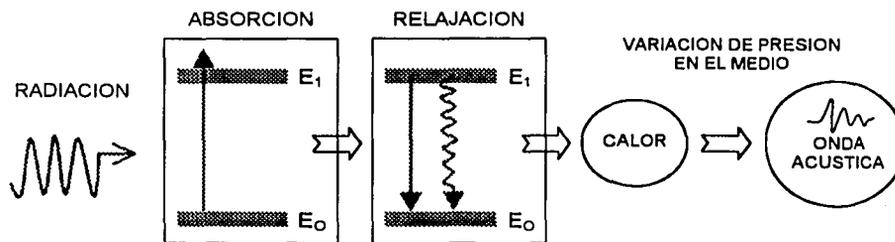


Figura 1.1. Esquema de generación del efecto fotoacústico.

I.2. Un poco de historia

El efecto fotoacústico fue descubierto accidentalmente por Alexander Graham Bell a finales del siglo XIX y reportado por primera vez en 1880 en la *American Association for the Advancement of Science* [1] como consecuencia de sus investigaciones sobre el “fotófono”.

El fotófono de Bell consistió de un espejo, el cual era activado a través de la voz, una celda de selenio y un receptor telefónico eléctrico. El elemento transmisor modulaba un haz de luz solar reflejándolo con un espejo montado sobre una membrana que se activaba a través de la voz. El haz modulado a la salida del espejo se enfocaba en una celda de selenio, conectada a un circuito de amplificación telefónico. Debido a la variación de resistencia eléctrica del selenio con la intensidad de la luz, el haz modulado por la voz podía ser reproducido eléctricamente.

En el transcurso de sus experimentos, Bell encontró que algunas veces podía obtenerse una señal audible directamente sin necesidad del circuito telefónico. Esto ocurría cuando el haz de luz se interrumpía parcialmente (1000 Hz) mediante un disco giratorio con ranuras y enfocado sobre una sustancia sólida como el selenio o sobre otro sólido que tuviera la forma de diafragma conectado apropiadamente al oído.

En 1881 Bell [2] publicó sus investigaciones en las cuales encontró que, cuando la materia sólida se encerraba en una celda llena de gas conectada mediante un tubo al oído, se podía escuchar una señal bastante audible cuando se iluminaba con luz periódica al material dentro del tubo. Así, notó que las señales más fuertes eran producidas por materiales esponjosos o porosos y en aquellos que tenían colores oscuros.

En una serie de experimentos, Bell se dio cuenta que el *efu* en sólidos dependía de la absorción de la luz en el material dentro de la celda. Finalmente concluyó que *“la naturaleza de los rayos que producen el efecto sonoro en diferentes materiales depende de la naturaleza de la sustancia que es expuesta a los rayos de luz y que los sonidos producidos son en todo caso causados por aquellas partes del espectro que son absorbidas por el cuerpo”*. Así, Bell dedujo correctamente la dependencia intrínseca de la absorción óptica del efecto fotoacústico.

I.3. Desarrollo de la Técnica Fotoacústica.

A partir del descubrimiento de Bell, surgieron diversas investigaciones realizadas por Tyndall, Roetgen y el propio Bell, que abarcaron estudios con gases, líquidos y sólidos.

Utilizando como radiación óptica la luz solar y lámparas de arco de mercurio, hacían pasar la luz a través de un disco ranurado girando, con lo cual, se modulaba la luz y era dirigida

hacia una cámara cerrada en donde se encontraba la muestra, que podía ser líquida o sólida, aunque en la mayoría de los casos era un gas. La señal producida dentro de la muestra se detectaba utilizando el oído por medio de un tubo abierto conectado a la cámara. Claramente entonces, la absorción de la luz en la muestra daba como resultado fluctuaciones de presión en el tubo y estas fluctuaciones se transmitían desde el diafragma hasta el oído, con la misma frecuencia de modulación, a través de la columna de aire contenida en el tubo. En el transcurso de sus investigaciones observaron que la señal fotoacústica era mayor cuando la celda era llenada por un gas que cuando era llenada por un líquido, esta diferencia en la intensidad de la señal fotoacústica se debía al detector empleado, ya que se había utilizado un detector sensible al desplazamiento, el oído. Más adelante se verá que el origen de estas diferencias se encuentra en el acoplamiento de impedancias acústicas entre los distintos medios.

Debido a que en 1880, la física de los gases era bien entendida, el *efa* en gases pudo ser explicado. Sin embargo para el caso de los sólidos, se logró explicarlo parcialmente, al considerar el hecho de que para incidencia de radiación sobre un sólido el efecto se producía al calentar la capa de gas adherida al mismo y al movimiento vibratorio que generaba el calentamiento y enfriamiento alternado de esta capa (Mercadier 1881) [3]. En el caso de líquidos, en cambio se avanzó muy poco, desarrollándose una escasa experimentación.

A pesar de que se realizaron diversos trabajos relacionados con estos estudios, en poco tiempo la experimentación con el *efa* cesó casi por completo y pasó a ser considerado una curiosidad, sin ninguna utilidad práctica. Esto se debió, en gran medida, a la poca sensibilidad en la detección y a la falta de fuentes de excitación adecuadas. Por ello, durante más de cincuenta años pasó al olvido.

No fue sino hasta la tercera década del siglo XX, en que evolucionaron los micrófonos de alta sensibilidad, que se le encontró alguna aplicación práctica a tal efecto. Es así como aparecen los primeros trabajos realizados por Viengerov en 1938 en Leningrado [4] quien retomó la idea y la aplicó por primera vez al estudio de la absorción infrarroja en gases y a la medida de concentraciones de especies gaseosas en mezclas. En 1939 aparece el primer analizador gaseoso fotoacústico automático [5] y en 1945 Viengerov [6] desarrolla el primer instrumento (espectrófono) infrarrojo de alta sensibilidad. Paralelamente en la década del 40, el *efa* se empleó en diversos experimentos para estudiar procesos de desexcitación y transferencia de energía en gases. Entre los años 1950 y 1970 se obtuvo el más sensible cromatógrafo gaseoso, gracias al importante desarrollo de la instrumentación de analizadores gaseosos fotoacústicos con fuentes convencionales de luz que convirtió al espectrófono en un versátil espectrofotómetro infrarrojo comercial.

A pesar de que el *efa* fue descubierto a finales del siglo XIX y utilizado en el análisis de gases desde principios del presente siglo, no fue sino hasta la década del 70 que se realizaron estudios en materia condensada. En 1975 Rosencwaig y Gerscho [7,8] formularon una teoría general para el efecto fotoacústico en medios condensados, para el caso en el que se emplean fuentes de excitación continuas moduladas. Inicialmente, este fenómeno era conocido como efecto optoacústico (*eo*). Sin embargo, en 1973 Rosencwaig sugirió cambiarle de nombre a "efecto fotoacústico", a fin de evitar confusión con el *efecto acustoóptico*, el cual se refiere a la interacción de la luz con ondas de choque, acústicas o elásticas, en cristales (Rosencwaig, 1980).

Cabe mencionar que hasta los años 60, las fuentes de excitación más utilizadas en espectroscopia fotoacústica eran el Sol y las lámparas de descarga, ambas en forma modulada, mientras que los detectores fotoacústicos más empleados eran los de membrana y de electrete. No fue sino hasta los años 70 con el desarrollo y posterior evolución de la tecnología láser y la detección con transductores piezoeléctricos, sumado a un vertiginoso desarrollo de la electrónica de amplificación, que surgieron a una gran cantidad de trabajos ampliando considerablemente el rango de aplicación de la técnica adecuada para el estudio de la interacción de la materia con radiación de baja energía. Muchas de estas técnicas basan su potencialidad en el hecho de que las señales detectadas son de naturaleza diferente a la de la radiación de excitación, y que por otra parte, ambas pueden estar desacopladas en el tiempo, de manera que el fondo óptico generado por la radiación incidente puede ser eliminado.

En la actualidad, las técnicas fotoacústicas que emplean lámparas moduladas como fuentes de excitación, permiten resolver temporalmente fenómenos fototérmicos desde los milisegundos (ms) hasta los microsegundos (μ s), tanto en gases como en medios condensados. En cambio, con láseres pulsados es posible estudiar procesos y/o especies con tipos de vida muy cortos (por debajo de los μ s y hasta decenas de femtosegundos, fs).

Hasta el momento, y según la aplicación del *efa* al estudio de diferentes problemas, es posible identificar cuatro áreas básicas de desarrollo:

1. Espectroscopia Fotoacústica (EFA).

Permite obtener el espectro fotoacústico de la muestra, midiendo la amplitud de la señal fotoacústica dentro de algún rango de longitudes de onda de excitación, es decir, las magnitudes de las señales acústicas producidas por la muestra al absorber diferentes longitudes de onda de excitación.

2. Estudios de Procesos de Desexcitación.

Los estudios de procesos de desexcitación se llevan a cabo midiendo los decaimientos térmicos de una muestra excitada. Esto es, cuando un sistema absorbe energía, puede volver a sus estado fundamental a través de tres caminos básicos: luminiscencia, fotoquímica y calor. En el caso en que la fotoquímica no está presente como medio de desexcitación, los decaimientos térmicos pueden aportar información sobre los procesos de relajación. Así por ejemplo, en procesos que hay competencia entre desexcitación lumínica y térmica, la medida de esta última permite conocer la eficiencia cuántica de fluorescencia de la muestra en forma absoluta.

3. Estudio de propiedades termoelásticas u otros parámetros físicos del medio.

La información que se requiere puede ser obtenida convenientemente de la generación de ondas térmicas o de ondas acústicas. Permite medir parámetros tales como: velocidad de sonido, coeficiente de elasticidad, velocidad de difusión, temperatura, velocidad de flujo, calor específico, difusión térmica, espesor de alguna película delgada, defectos en superficies, etc.

4. Generación de movimientos mecánicos.

Esta es, quizá, la que menor desarrollo cuantitativo presenta, a pesar de que se ha probado con éxito la generación fotoacústica de vibraciones estructurales y el movimiento mecánico de líquidos.

Como la fotoacústica es esencialmente una técnica que depende de la eficiencia de la generación de calor como consecuencia de la absorción de energía, resulta un complemento excelente de las técnicas de espectroscopia de absorción y de fluorescencia, además de que permite efectuar medidas directas de la desexcitación no radiativa (A.C.Tam, 1986). Lo anterior hace a la técnica fotoacústica una herramienta analítica útil para el estudio de procesos cinéticos veloces en sustancias con baja concentración o bajo coeficiente de absorción.

De las extensivas aplicaciones que se han dado al efa, hay dos efectos relacionados que hasta hace poco eran menos conocidos. El primero de ellos es el efecto llamado "sonoluminiscencia" [16], o efa al revés, que consiste en la generación de ondas lumínicas a partir de ondas acústicas. Un ejemplo de ello es la cavitación (generación de burbujas de vapor en un líquido) acústica, seguida del colapso de burbujas, lo que conduce al gas interior a elevar su temperatura, generando de este modo radicales libres y una subsecuente recombinación radiativa. El segundo, llamado efa inverso [17] consiste en la generación de ondas acústicas debidas a variaciones de temperatura y densidad, que se originan como consecuencia del

intercambio de energía en forma de radiación, entre dos cuerpos a diferente temperatura que se ponen en contacto periódicamente; es decir, las ondas acústicas se generan por emisión de radiación y no por absorción de radiación, como ocurre en el efa convencional (A.C.Tam, 1986).

Si bien es cierto que el efa y el eoa (efecto optoacústico), se refieren al mismo fenómeno, algunos autores han preferido clasificar la técnica según la fuente de excitación empleada, reservando la expresión optoacústica para el caso en que la excitación se realiza con láseres pulsados y fotoacústica para el caso en que la excitación es a través de fuentes continuas moduladas, no coherentes ni monocromáticas [18].

A continuación se hará una descripción de las principales características de la técnica así como de los métodos de detección, con la teoría de detección desarrollada.

1.4. Generación y detección de la señal fotoacústica.

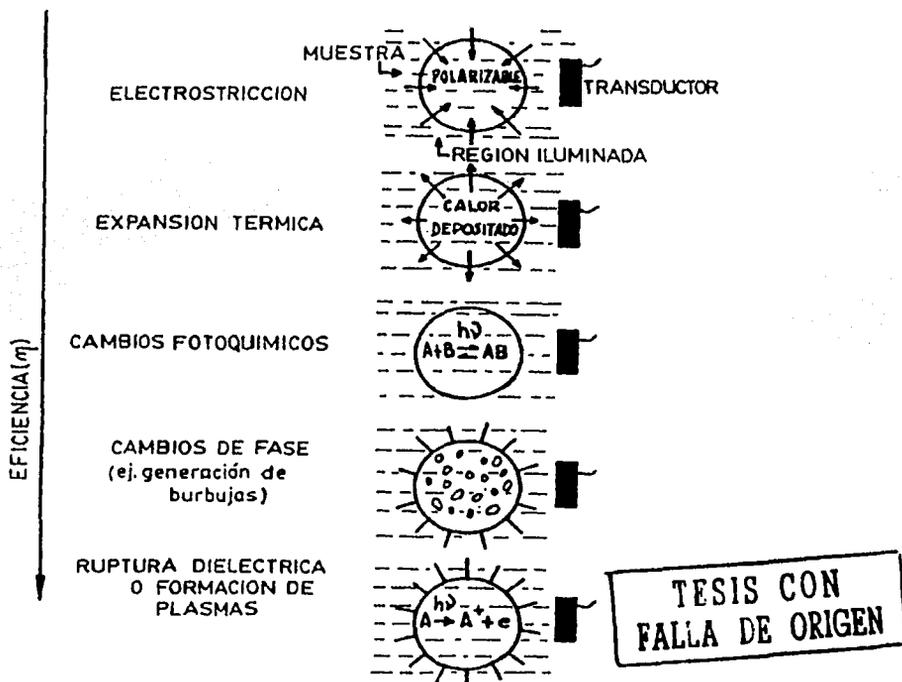


Fig. 1.3. Algunos mecanismos de generación directa de señales fotoacústicas, listadas en orden creciente de eficiencia (G.M.Bilmes, 1987).

Si bien es cierto que la generación del *efa* es usualmente debido a fenómenos fototérmicos, existen otros mecanismos por los que también se puede obtener. Como ya se mencionó, el proceso de absorción de radiación por un medio sólido, líquido o gaseoso puede dar lugar a diversos fenómenos: luminiscencia, reacciones químicas, procesos de transferencia de energía o generación directa de calor. La técnica fotoacústica permite censar todos aquellos procesos de desactivación de tipo térmico que ocurren por entrega de calor al medio. Existen diversas formas de **generación de señales acústicas** para estudiar estos procesos. La más común y adecuada es mediante una expansión termoelástica del medio y para ello puede emplearse, una fuente continua modulada, o láseres pulsados. En la *figura 1.3* se muestran algunos de estos posibles mecanismos, donde la eficiencia de generación fotoacústica, η (es decir, energía acústica/ energía luminica absorbida) crece conforme se desciende en la lista.

Existen diferencias importantes en el uso de estos dos tipos de fuentes de excitación. Determinar cual de los métodos permite una mayor sensibilidad de detección depende esencialmente del tipo de experimento y de la magnitud del ruido. Ambas formas han sido empleadas en muchos trabajos, mostrando una alta sensibilidad. A continuación se presentan las principales características de generación de las señales acústicas empleando como fuente de excitación luz modulada y luz pulsada.

1.4.1. Excitación con luz modulada.

En las primeras aplicaciones de la técnica, como ya se mencionó, se utilizó luz solar modulada. Después se utilizaron lámparas de luz blanca, también modulada mecánicamente. En general se usan lámparas cuyos espectros van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo y cuyas potencias son del orden de los 1000 Watts. Para pulsar la luz se emplean moduladores mecánicos (obturadores que permiten modular desde 1 Hz. hasta los 4000 Hz.), que generan ondas acústicas de baja frecuencia. Si además se cuenta con un monocromador, dado que la luz blanca tiene un espectro amplio, se puede realizar un barrido en longitud de onda de la luz, obteniéndose así, la espectroscopia fotoacústica, técnica convencional desarrollada desde mediados del siglo XX. Esta técnica basada en la generación de una onda de calor en la superficie de la muestra que se difundirá en el material y que por lo tanto dependerá de las propiedades termoelásticas del mismo. Así, es importante el comportamiento del material tanto por la cantidad de luz absorbida (su coeficiente de absorción óptica) como por las propiedades de difusión de calor del material. Los modelos dependen de si el material es ópticamente delgado o grueso (es decir, si la luz es absorbida en toda la sección transversal de la muestra ó si solo es absorbida en una pequeña

longitud, comparada con la longitud total de la muestra), y de igual manera si es térmicamente delgado o grueso (si la longitud de difusión térmica es mucho mayor o menor a l , respectivamente).

El hecho de utilizar moduladores mecánicos se traduce en pulsos de luz de grandes anchos temporales (del orden de ms.) y consecuentemente la respuesta del material se encontrará en las bajas frecuencias, por lo que es común encontrar micrófonos de audio para detectarlas.

1.4.2. *Excitación con láser pulsado.*

Utilizando luz coherente de láser pulsado (mayor energía, menor ancho de banda y direccionalidad), se simplifica la instrumentación utilizada en la técnica convencional. Los láseres pulsados tienen la ventaja de que sus pulsos pueden ser muy angostos temporalmente (desde μ s hasta fs) y la distancia de propagación acústica durante el tiempo de excitación es típicamente mucho menor que las dimensiones de la muestra, así la onda acústica generada tendrá un espectro amplio y por lo tanto el monitoreo de la señal puede realizarse también en una amplia región del espectro.

La combinación de láseres y detectores (micrófonos) de cerámicas piezoeléctricas de Plomo-Zirconio-Titanio (PZT) o películas de fluoruro de polivinilo (PVF2), en reemplazo de los micrófonos convencionales en celdas fotoacústicas abiertas o cerradas, permite un grado de sensibilidad mayor, en medios condensados. Además se optimiza la alta relación señal a ruido propia de la técnica (relación entre la señal acústica medida con el PZT, vista en el osciloscopio y el ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico que se puede introducir en la medición), como consecuencia de la diferencia entre las señales de excitación (ópticas) y las detectadas (acústicas) puesto que están físicamente desacopladas entre sí. En estas condiciones es evidente el buen acoplamiento acústico entre el material y el detector. Se puede evitar el calentamiento de la muestra (lo que permite trabajar con pequeños volúmenes del material), de suerte que se minimizan efectos de difusión térmica. El ruido generado es normalmente muy bajo debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia. Debido a estos bajos niveles de ruido es posible evitar blindajes y cuidados adicionales que son necesarios cuando se trabaja a bajas frecuencias, donde el ruido ambiente generado por vibraciones mecánicas, frecuencia de línea, etc, es importante en la zona de dc-10kHz. Además, el empleo de técnicas de detección con resolución temporal, permiten elegir convenientemente la parte de la señal a estudiar, donde se mejora aún más la relación señal-ruido.

Al utilizar luz láser para irradiar materiales, hay que distinguir dos casos que dependen de la potencia óptica aplicada en la superficie del material: *el régimen de ablación y el régimen termoelástico*. En el régimen de ablación se modifica la superficie irradiada ya que la densidad de potencia es tan alta que ocurre fusión y evaporación, transfiriendo momento por el material removido del sólido. En este régimen las fuerzas generadas son normales a la superficie irradiada. En el régimen termoelástico no se modifica la superficie irradiada ya que los pulsos láser son de baja potencia. La fuente acústica generada por el calor depositado en la superficie del material debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie, Figura 1.4 [9].

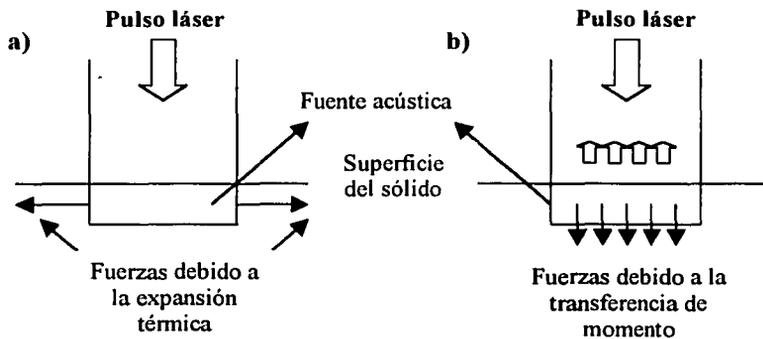


Fig. 1.4. Generación por incidencia láser: a) régimen termoelástico, b) régimen de ablación.

Aunque en ambos regímenes es posible obtener información útil sobre las transiciones de fase, es el régimen termoelástico el de mayor interés para caracterizar materiales pues representa una técnica no destructiva.

Estas ventajas convierten a la excitación con láser pulsado en una técnica útil en la caracterización de materiales. Sin embargo, el modelo de la generación de ondas mecánicas con láser es muy reciente y estos modelos son aun muy simplificados.

En cuanto a la forma de detección, puede ser de dos tipos: *directa o indirecta*.

1.4.3. Detección Indirecta.

En este caso no se detecta el calor directamente de la muestra, sino el efecto de calentar el aire o gas encerrado en celdas (celdas fotoacústicas) que se encuentra en la parte posterior del material a medir. Este calor moverá la superficie posterior del material generando regiones de

condensación-rarefacción en el gas encerrado en la celda. Tal efecto propiciará la generación de ondas acústicas en dicho gas, que se propagaran hasta el transductor. El detector es en general en estos casos, un micrófono convencional. Sin embargo, los acoplamientos acústicos entre el aire o gas caliente y el micrófono (aunque este sea muy sensible) son malos por las grandes diferencias entre las impedancias. Debido a esto, es necesario amplificar dichas señales con un amplificador *lock-in*, amarrando la señal acústica en función de la frecuencia de modulación del obturador. La técnica convencional tiene respuesta en la región del audio por lo que se utilizan micrófonos de electrete. Esta técnica convencional ha tenido un gran auge y desde hace tiempo, se han detectado transiciones de fase con ella [10-11] en gran variedad de materiales [19].

CARACTERÍSTICA	FOTOAÚSTICA CONVENCIONAL	OPTOACÚSTICA CON LÁSER PULSADO
EFICIENCIA EN LA GENERACIÓN DE LA SEÑAL	Baja	Alta
DETECCIÓN ACÚSTICA	Transductores de baja frecuencia (micrófonos) y detección por acople de fase (lock-in) a $f < 1$ KHz.	Transductores de alta frecuencia (pizoeléctricos) a $f > 20$ KHz y promediadores boxcar o registradores de transientes.
INTENSIDAD DE LA SEÑAL	Baja intensidad pico	Alta
CICLO EFECTIVO DE EXCITACIÓN (DUTY CYCLE)	Alto	Bajo
EFFECTOS DE DIFUSIÓN TÉRMICA	Importantes	Habitualmente despreciables
CONDICIONES DE CONTORNO ACÚSTICO	Importantes	Despreciables
CALENTAMIENTO DE LA MUESTRA POR OTROS EFECTOS	Habitualmente importante	Habitualmente despreciables
FUENTES DE EXCITACIÓN	Lámparas de descarga, láseres continuos	Láseres pulsados

Tabla 1.1. Características más importantes de la fotoacústica convencional y de la optoacústica con láser pulsado.

En la *Tabla 1.1* se resumen tanto las principales características de la fotoacústica convencional como de la optoacústica con láser pulsado.

1.4.4. Detección directa.

En la detección directa, el transductor se encuentra en contacto con la muestra sin ninguna interfase adicional. Habitualmente se emplean detectores piezoeléctricos cerámicos o films de fluoruro de polivinilo o de polímeros semejantes. Para el caso de sólidos, la detección directa es mas conveniente, ya que permite un mejor acoplamiento de impedancias, obteniéndose eficiencias de trasmisión de hasta 0.9 en sólidos y del orden de 0.2 en líquidos. Además, como se mencionó anteriormente se optimiza la alta relación señal-ruido. En el presente trabajo se emplea este método y el tipo de detector es un PZT con una frecuencia de resonancia de 240 kHz.

1.5. Descripción teórica.

En este apartado se describirá el modelo fenomenológico de Patel y Tam [12-13] de generación de ondas acústicas, tomando en cuenta que el proceso mas común para la generación directa de señales es la expansión térmica y la influencia de la electrostricción. Es decir, se discutirá el proceso de generación de baja eficiencia, de carácter no destructivo, donde no intervienen reacciones químicas.

1.5.1. Modelo Fenomenológico (Expansión térmica del medio).

El tratamiento teórico que aquí se presenta es para el caso en que las muestras tienen una absorción óptica baja (muy transparentes) y el pulso de excitación es suficientemente corto para despreciar la difusión térmica. La energía de cada pulso es E_0 y tiene un ancho temporal τ_L muy corto ($\tau_L \ll 1.0$ ms). El punto de luz láser se supone de diámetro pequeño (enfocado), y homogéneo. La región iluminada es un cilindro largo de extensión l , y de radio pequeño. R_S , tal que $R_S < V_s \tau_L$, donde V_s es la velocidad de sonido en el medio.

En la siguiente figura (1.5) se representa a la zona excitada por el pulso láser como un cilindro homogéneo, donde R_S y R_f son los radios de la zona iluminada para un haz láser concentrado y el otro expandido respectivamente.

Sea:

E_0 = energía del pulso láser

τ_L = ancho temporal del pulso láser (energía de excitación)

r = distancia al punto de observación

τ_{NR} = tiempo de relajación no radiativa

τ_a = tiempo que tarda la onda acústica en atravesar el cilindro iluminado

V_a = velocidad del sonido en el medio

δ = eficiencia de los procesos no radiativos (eficiencia calórica)

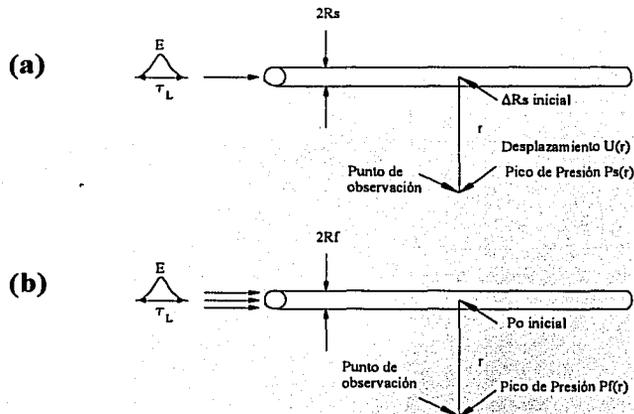


Figura 1.5. Generación fotoacústica para absorción débil en un medio infinito. a) Radio del haz del láser, $R_s < V_a \tau_L$, b) radio del haz, $R_f > V_a \tau_L$.

El parámetro clave de este análisis se centra en la conversión rápida de la energía radiante absorbida en calor, a través de procesos de desactivación no radiativa. Se supone también que el tiempo de duración del pulso τ_L es mucho mayor que el tiempo de relajación no radiativo τ_{NR} y que el tiempo τ_a que tarda la onda acústica en atravesar el cilindro iluminado por el láser (tiempo de tránsito)

$$\tau_L \gg \tau_{NR} \quad (1.1)$$

$$\tau_L \gg \tau_a = 2R_s / V_a \quad (1.2)$$

Estas suposiciones son válidas, sobre todo en el caso de aplicaciones en líquidos. Se considera además que τ_L es mucho más ancho que el tiempo de respuesta piezoeléctrico, es decir:

$$\tau_L \gg \tau_{PZT} \quad (1.3)$$

La fracción de energía absorbida por el material depende de la energía incidente y del cambio en la intensidad a lo largo de la muestra. de donde se obtiene que:

$$E_{abs} = E_0 (1 - 10^{-A}) = E_0 (1 - e^{-\alpha l}) \quad (1.4)$$

donde:

α = coeficiente de absorción

A = Absorbancia del medio.

l = longitud del cilindro

Para $\alpha l \ll 1$

$$E_{abs} = E_0 (1 - e^{-\alpha l}) \cong E_0 \alpha l \quad (1.5)$$

Si su eficiencia de generación de procesos no radiativos es δ , la energía involucrada en la desexcitación térmica será:

$$E_T = \delta E_{abs} = \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad (1.6)$$

Para los materiales de estudio se supone que la longitud de difusión térmica es despreciable comparada con las dimensiones del punto láser (diámetro de la zona excitada d)

d \Rightarrow Difusión térmica

En este caso, el aumento de temperatura ΔT en la zona irradiada puede calcularse en función del calor específico a presión constante, C_p , como:

$$E_T = \rho V_1 C_p \Delta T \quad (1.7)$$

donde $V_1 = \pi R^2 l$ corresponde al volumen irradiado de la muestra y ρ = la densidad del medio.

Por lo tanto

$$\Delta T = \frac{E_T}{\rho V_1 C_p} = \frac{\delta E_0 (1 - 10^{-A})}{\rho V_1 C_p} \quad (1.8)$$

Si el volumen excitado se expande adiabática e isobáricamente, entonces el cambio en el volumen de la región iluminada corresponderá a un incremento en el radio de la zona iluminada ΔR

$$V_f - V_i = \beta V_1 \Delta T \quad (1.9)$$

donde $\beta = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ es el coeficiente de expansión volumétrico.

$$\pi(R + \Delta R)^2 l - \pi R^2 l = \beta V_a T \quad (1.10)$$

Es importante hacer notar que R no es el radio de la región iluminada, R_a . Las ecuaciones (1.8) y (1.10) son válidas después de que actuó el pulso láser, es decir, cuando el medio involucrado en la desexcitación fototérmica se encuentra expandido en un radio

$$R = V_a \tau_L \quad (1.11)$$

Suponiendo que $\Delta R \ll R$, entonces:

$$\Delta R \approx \frac{1}{2} R \beta \Delta T \quad (1.12)$$

Combinando (1.8), (1.11) y (1.12):

$$\Delta R = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi \rho l V_a \tau_L C_p} \quad (1.13)$$

Esta expresión indica la generación de una onda de presión que viaja radialmente desde la fuente a la velocidad del sonido del medio V_a .

Veamos ahora el desplazamiento ocasionado por esta onda de presión.

Si r es la distancia entre el punto de observación y la fuente y $r \ll l$, entonces el desplazamiento acústico (U_s) en el punto de observación variará como $r^{-1/2}$, por conservación de energía acústica y:

$$U_s(r) = \Delta R \left(\frac{R}{r}\right)^{1/2} = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi C_p (V_a \tau_L r)^{1/2}} \quad (1.14)$$

y la onda de presión $P_s(r)$ en la posición r se relaciona con el desplazamiento acústico por:

$$P_s(r) \approx \frac{V_a \rho U_s(r)}{\tau_L} \quad (1.15)$$

entonces

$$P_s(r) \approx \frac{\beta V_a^2 \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi C_p l (V_a \tau_L)^{3/2} r^{1/2}} \quad (1.16)$$

CASO ESPECIAL:

Absorción débil y haz láser de radio expandido: $\Rightarrow R_f > V_a \tau_L$

Si el radio de la zona iluminada es grande, entonces el medio no tiene tiempo de expandirse isobáricamente inmediatamente después del pulso láser, esto produce un incremento de presión P_0 en la superficie del cilindro.

Como suponemos comportamiento elástico, P_0 , que es la fuerza por unidad de superficie, estará dado por la ley de Hook:

$$P_0 = \frac{\kappa \Delta V}{V} \quad \text{con } \kappa = \rho V_a^2 \text{ módulo de elasticidad volumétrico}$$

y $\frac{\Delta V}{V}$ es la deformación que, de acuerdo con la ecuación (1.10) es $\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta T$

por lo tanto

$$P_0 = \rho V_a^2 \beta \Delta T = \frac{V_a^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{\pi R_f^2 C_p l} \quad (1.17)$$

Nuevamente la onda acústica $P_f(r)$ correspondiente a una onda cilíndrica cuya dependencia va como $r^{-1/2}$, tiene la forma

$$P_f(r) = P_0 (R_f / r)^{1/2} = \frac{V_a^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{\pi l R_f^{3/2} C_p r^{1/2}} \quad (1.18)$$

Esta última ecuación es equivalente a $P_s(r)$ de la ec. (1.16) salvo que el radio efectivo de la fuente $V_a \tau_L$ se encuentra en la aproximación de haz expandido (R_f). Si la iluminación es fija, algunos parámetros se hacen constantes y:

$$P_s(r) = \frac{\kappa' \beta V_a^{1/2} \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{C_p} \quad \text{para el rayo concentrado} \quad (1.19)$$

y

$$P_f(r) = \frac{\kappa'' \beta V_a^2 \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{C_p} \quad \text{para el rayo expandido} \quad (1.20)$$

donde $\kappa' = \frac{1}{2\pi l \tau_L^{3/2} r^{1/2}}$ y $\kappa'' = \frac{1}{\pi l R_f^{3/2} r^{1/2}}$

Si el medio no cambia o los parámetros del medio no se modifican, entonces

$$P(r) = \kappa^* \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad (1.21)$$

donde κ^* depende de k' ó k'' y de parámetros térmicos como β y C_p . Por ejemplo:

$$\kappa^* = k' \frac{\beta V_a^{1/2}}{C_p}$$

DETECCIÓN

En el caso que se emplean transductores piezoeléctricos para la detección, la señal eléctrica que se produce en el material piezoeléctrico (V_{salida}) es proporcional a la presión $P(r)$, de manera que, el voltaje de salida V_s tiene la expresión:

$$V_s = \text{constante} \cdot P(r) \quad (1.22)$$

Así, la señal acústica registrada esta dada por:

$$H = K \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad (1.23)$$

donde K es una constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y la respuesta del detector.

Esta última expresión (ec. 1.23) representa la amplitud de la señal fotoacústica obtenida para una eficiencia calórica δ , una energía de excitación E_0 y una absorbancia A de la muestra.

Reescribiendo la (ec. 1.23) en términos de los parámetros elásticos se puede ver que:

$$H = K \frac{\beta}{C_p \rho} (1 - 10^{-A}) E_0, \quad (1.24)$$

La magnitud de la señal fotoacústica obtenida depende de las propiedades termoelásticas del sistema y de la cantidad de energía absorbida transformada en calor.

En el diseño experimental se tienen controlados varios de los parámetros involucrados, como son la energía de excitación y la constante instrumental completa K , por lo tanto es de esperarse que la parte de esta ecuación que presenta cambios es la razón $(\beta/C_p \rho)$: los demás

parámetros son prácticamente constantes. Así, es posible detectar las transiciones de fase, usando la sensibilidad de la técnica siguiendo los cambios de las magnitudes termomecánicas asociadas con la transición de fase [19].

El desarrollo del modelo fenomenológico, contiene los parámetros para la mayoría de las aplicaciones prácticas de la técnica, y son en general las ecuaciones que emplearemos en este trabajo. Sin embargo, provee muy poca información sobre la forma del pulso fotoacústico y de su dependencia temporal. Una descripción rigurosa de la generación optoacústica muestra que la distribución espacial y temporal del pulso de excitación participa en la descripción de la forma de la onda acústica.

El modelo matemático desarrollado por Rose, para la generación de ondas acústicas se presenta en el Apéndice.

I.6. Bibliografía.

1. Bell, A. G.(1880). Am.J.Sci. 20, 305.
2. Bell, A. G.(1881). Philos. Mag. 11(5), 510.
3. Mercadier, M. E (1881). Dokl. Akad. Nauk SSSR 54, 779.
4. Viengerov M. L.(1938) Dokl. Akad Nauk. URSS 19, 687.
5. Pfound. A. H.(1939). Sience 90,326.
6. Viengerov M. L.(1945). Dokl. Akad Nauk. URSS 46, 182.
7. Rosencwaig A. and Gerscho A.(1975). Sience 190, 556.
8. Rosencwaig A. and Gerscho A.(1976). J. Appl. Phys 47, 64.
9. Rose L.R.F. (1984) "*Point-source representation for laser-generated ultrasound*", J.Acoust. Soc.Am. 75 p.p 723.
10. Florian R, Pelzl J, Rosenberg M, Wernhardt R, Vargas H, (16 de July 1978). "*Potoacoustic detection of phase transitions*". Physica Status Solidi A, Vol 48, pp.K35-8.
11. J. Pérez Cacho, J. Blasco, J. Garcia, M. Castro and J. Stankiewics (1999). "*Study of phase transition in SmNiO3*", J.Phys: Condens. Matter II, 405-415.
12. C. K. N. Patel, y A. C. Tam. (1981), "*Pulsed Optoacoustic spectroscopy of condensed matter*", Rev. Mod. Phys.53, 517-550.
13. A.C. Tam. (1986), "*Applications of photoacoustic sensing techniques*". Rev. Mod. Phys.58, 381-431.
14. Rose L.R.F.(1984), "*Point-source representation for laser-generated ultrasound*", J. Acoustic. Soc. Am. 75 p.p.723.
15. D. Royer, M. H. Noroy and Fink. "*Optical Generation and detection of elastic waves in solids*", The International Topical Meeting on Photoacoustic and Phenomena. Journal the Physique IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physiqye III, (1994),V4.
16. Crum y Reynolds, 1985; S.J.Putterman, 1995.
17. Didascalou, et.al.,1985; Royce y Benziguer, 1986.
18. C.G. Segundo, "*Fotofísica en medios Condensados. Caracterización de Láseres de Colorante*", Tesis de Doctorado; Tonanzintla, Puebla (1996).
19. R.C. Guzmán, "*Análisis de Transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica de láser pulsado*", Tesis de Doctorado; UNAM (2002).

CAPITULO II.

EL PROCESO SOL-GEL.

II.1. Introducción.

En los últimos años ha habido un gran interés científico y tecnológico por los nuevos métodos de síntesis de vidrios y cerámicas conocidos como *procesos sol-gel (SG)*.

El interés en el procesamiento sol-gel comenzó a mediados del siglo XIX con los geles de sílica [1]. A partir de geles viscosos se prepararon materiales con características diversas tales como vidrios, fibras, lentes ópticas monolíticas y materiales compuestos. Sin embargo el impacto tecnológico fue bajo debido a los tiempos extremadamente largos de secado para evitar la fractura de los geles. Actualmente, las aplicaciones de los productos derivados por la tecnología sol-gel son numerosas. Una de las áreas más desarrolladas es la de películas delgadas, cubrimientos antirreflectantes [1,2,3] y protectores (químicos y mecánicos) usados en componentes y dispositivos electrónicos, ópticos y electro-ópticos, tales como substratos, capacitores, dispositivos de memoria, detectores infrarrojos y guías de ondas [1,4,5]. Además, por la tecnología sol-gel se han desarrollado nuevos catalizadores, materiales compuestos, materiales micro y mesoporosos [6,7] con aplicación potencial en catálisis, tecnologías de separación, dispositivos biomédicos y sensores [8,9].

La *Figura 2.1* representa los diferentes productos que se pueden obtener mediante la tecnología sol-gel.

En este Capítulo se describen los conceptos básicos en la síntesis del proceso sol-gel.

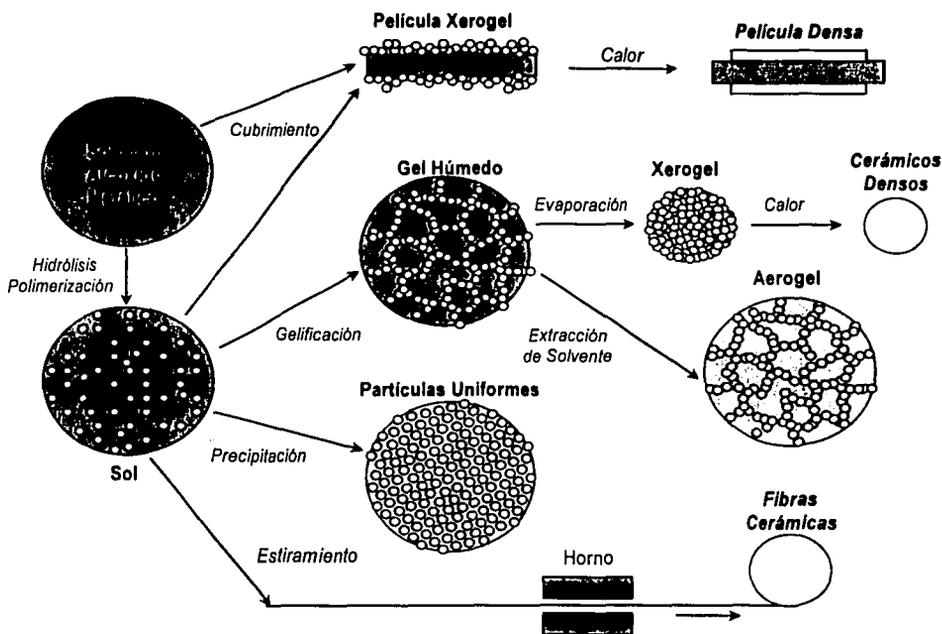


Fig. 2.1. Tecnología sol-gel y sus productos.

II.2. EL PROCESO SOL-GEL.

Previo a definir en que consiste el proceso sol-gel, resulta indispensable comprender los siguientes términos, enunciados brevemente:

Un *coloide* es una suspensión en la que la fase dispersada es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance tales como la atracción de *van der Waals* y carga superficial. La inercia de la fase dispersada es lo bastante pequeña para exhibir movimiento *Browniano* (o difusión Browniana), que conduce aleatoriamente el momento impartido por colisiones entre moléculas suspendidas en el medio. Un *sol* es una dispersión de partículas sólidas en un líquido con tamaño suficientemente pequeño (1-100nm de diámetro) para permanecer en suspensión gracias al movimiento Browniano. Un *gel* es un sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmobilizada por la fase sólida [10,11].

Formalmente se puede considerar el *gel* como un sistema difásico constituido por una red macromolecular tridimensional sólida (*la red del óxido metálico*) que retiene entre sus

mallas una fase líquida. Esta definición introduce la idea de un “orden” en el gel, en oposición a una solución representativa de un “desorden”. En efecto, antes de la gelificación, las moléculas del polímero forman un verdadero *sol*. La formación del gel implica, por consiguiente, la asociación de cadenas o de segmentos de cadenas entre sí. Más precisamente, se pueden distinguir diversas etapas de transición:

- el estado “sol” o el polímero en forma de dispersión; las macromoléculas no están organizadas unas respecto a las otras;
- el estado “gel”, que aparece cuando las cadenas están suficientemente asociadas para formar una red o gel, desde luego, elástico;

A medida que las cadenas se organizan entre sí, el gel se vuelve cada vez más rígido, lo que da lugar, en general al fenómeno de la *sinéresis* en el que el gel se contrae y exuda una parte de la fase líquida, es decir, el solvente se evapora.

Para obtener los geles mediante el proceso de síntesis vía sol-gel, existen dos variantes:

i. Fase acuosa: Formación de un gel a partir de una suspensión coloidal o de un hidrosol.

ii. Fase orgánica: Formación de un gel a partir de hidrólisis y policondensación de compuestos organometálicos.

En el primer método y tomando como ejemplo la producción de geles de SiO_2 , la sílice se incorpora como una suspensión coloidal acuosa, o un silicato coloidal, a la que pueden agregarse más componentes en la forma de sales metálicas disueltas en agua. De la mezcla resulta un sol homogéneo. Mediante una desestabilización de éste hidrosol, o gelificación, la viscosidad aumenta gradualmente dando lugar a un material rígido, poroso, que se trata térmicamente para eliminar el agua y dar lugar a la estructura definitiva. En los sistemas acuosos se utilizan como *precursores* óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos) como inorgánicas (nitratos). Estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua.

En el segundo método, todos los constituyentes o parte de ellos se introducen como compuestos organometálicos, generalmente alcóxidos disueltos en un solvente orgánico que generalmente es un alcohol. Tras una hidrólisis se obtiene un sol homogéneo, el cual sufre una policondensación hidrolítica generando un gel no cristalino, que mediante los respectivos tratamientos térmicos da lugar al material definitivo [12].

Por tanto el *proceso sol-gel* es un método de síntesis a temperatura ambiente que emplea precursores moleculares para producir materiales cerámicos y vidrios de alta pureza y más homogéneos que los obtenidos por los procesos convencionales de alta temperatura. Mediante

este proceso se controla la composición del material a nivel molecular y por lo tanto, se producen materiales (mayormente óxidos) “a medida” con composición y estructuras bien definidas. Desde el punto de vista básico, el proceso sol-gel implica una descripción de la química de los precursores y de la dinámica de agregación, polimerización y envejecimiento.

En un típico *proceso sol-gel*, el precursor participa en una serie de reacciones de hidrólisis y condensación que conducen a formar partículas (*soles particulados*) o polímeros (*soles poliméricos*), uniformemente distribuidos en el seno del solvente. Las interacciones partícula-partícula y partícula-solvente entre estas unidades conducen a un aumento de viscosidad de la solución hasta que se forma un gel. La evolución sol-gel tiene gran influencia en la estructura porosa del material final. Para obtener un sol-gel con características específicas se requiere controlar las reacciones de hidrólisis y condensación pues la competencia entre ellas es la que determina la naturaleza de los productos finales. Otra manera de controlar la estabilidad del sol es cambiando el pH del agua agregada, lo que modifica la cinética de la reacción y por lo tanto la estructura del gel. La transición del sol-gel se caracteriza por un rápido crecimiento en la viscosidad del material durante el tiempo de gelificación conocido como *t_g*. La transición SG implica lo tanto una evolución crítica de las propiedades mecánicas del material. La naturaleza de esta transición ha sido estudiada por medio de muchas técnicas que muestran los cambios en la estructura y las propiedades dinámicas a niveles macroscópicos y microscópico [13].

II.2.1. Hidrólisis y Condensación.

En el proceso sol-gel, la formación de la red de óxido se debe a la polimerización del precursor molecular $M(OR)_n$, ($M = Si, Ti, Zr, Al, \dots$; $R =$ grupo alquilo), que se encuentra rodeado por varios ligandos. La estructura de la red de óxido depende fuertemente de la naturaleza del precursor [14]. La mayoría de los geles óxido de interés tecnológico son preparados por hidrólisis de *alcóxidos*, $M(OR)_n$, y sus derivados. Los alcóxidos son miembros de la familia de los componentes *organometálicos*, los cuales constan de un metal o un átomo metaloide rodeado por ligandos orgánicos. Existen pocos datos concernientes a la hidrólisis y a la condensación de *alcóxidos de metales de transición*, $MT(OR)_n$. Generalmente su reactividad química se compara con la de los *alcóxidos de silicio*, $Si(OR)_4$ [5], siendo los $MT(OR)_n$ mucho más reactivos que los $Si(OR)_4$ (por ejemplo, la velocidad de hidrólisis de $Ti(OR)_4$ es cuatro órdenes de magnitud mayor que para $Si(OR)_4$) [10]. Esta diferencia en reactividad se debe al mayor carácter electrofílico del metal, ya que como el número de coordinación del metal (número de ligandos que rodea al

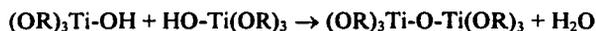
metal) en el alcóxido no es máximo, existe la posibilidad de expansión de la coordinación al reaccionar con H₂O.

La *hidrólisis* de Ti(OR)₄, que consiste en la reacción que sufre el alcóxido con el agua, ocurre mediante un proceso de transferencia de carga desde el orbital enlazante 3a₁ de la molécula del agua a los orbitales vacíos d del metal, produciendo un ion hidroxilo unido al átomo metálico [6],

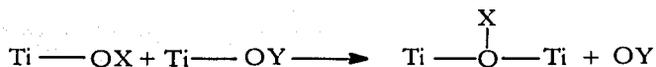


Según la cantidad de agua y del catalizador que se emplee, la hidrólisis puede ser completa o parcial.

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas se pueden unir por reacciones de *condensación* con liberación de una molécula pequeña, tal como agua o alcohol



Dependiendo de la coordinación del metal la condensación puede ocurrir por dos mecanismos: por *sustitución nucleofílica*, S_N,



o por *adición nucleofílica*, A_N,



La estructura y la morfología del óxido resultante dependen de la contribución relativa de las reacciones de hidrólisis y condensación. Una buena regla para la química sol-gel sugiere que los diferentes productos obtenidos dependen de estas velocidades relativas como se indica en la siguiente tabla [5]:

vel. hidrólisis	lenta	rápida	rápida	lenta
vel. condensación	lenta	lenta	rápida	rápida
Resultado	coloides / soles	gel polimérico	gel particulado o precipitado gelatinoso	precipitación controlada

Tabla 2.1. Productos obtenidos a partir de las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Estas contribuciones se pueden optimizar por el ajuste cuidadoso de las condiciones experimentales que están relacionadas con parámetros internos (naturaleza del átomo metálico y grupos alquilo, estructura del precursor molecular) y externos (relación $H_2O/M(OR)_n$, catalizador, concentración, solvente, temperatura, modo y velocidad de agitación, orden de mezcla de reactivos y geometría del recipiente) [5,13].

II.2.2. Soles particulados y poliméricos.

A partir de las reacciones de hidrólisis y condensación, puede generarse el proceso de *polimerización*. Un polímero (“muchas unidades”) es una molécula de gran tamaño (también llamada *macromolécula*) formada por centenares o miles de unidades llamadas *monómeros* capaces de formar por lo menos dos enlaces. El *oligomero* es una molécula de tamaño intermedio- mucho más grande que una “mono”, pero menor que una “macro”. El número de uniones que un monómero puede formar se llama funcionalidad, *f*. Los monómeros de óxidos típicamente son *bifuncional* ($f = 2$), *trifuncional* ($f = 3$) o *tetrafuncional* ($f = 4$). Cualquiera de ellos puede llamarse *polifuncional* (*f* arbitrario) [10].

Estas reacciones conducen a la formación de *soles particulados (coloidales)* o *soles poliméricos*. Dichos soles dependen de la densidad de las partículas obtenidas. Un *sol particulado* o *coloidal* está formado por pequeñas partículas densas no poliméricas dispersas en un medio líquido, usualmente acuoso. Un *sol polimérico* se produce por polimerización en una solución, donde la fase dispersada contiene oligómeros que resultan de la hidrólisis y la condensación controlada de $M(OR)_n$ u otros componentes organometálicos en solventes no acuosos. Los enlaces pueden ser reversibles en los sistemas particulados, o permanentes, en los

sistemas poliméricos [10]. Ambos soles pueden sintetizarse a partir de un mismo precursor, variando las condiciones de preparación.

II.2.3. Transformación de sol a gel. Tiempo de gelificación.

Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, conducen a la formación de agregados (*clusters*), que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado *gel*. En el momento de la formación del gel hay muchos clusters en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida, responsable de la elasticidad, y ocurre un cambio abrupto en la viscosidad. En un *gel particulado* la desestabilización de la suspensión coloidal conduce a que las partículas se enlacen por interacciones físicas (fuerzas de *van der Waals*). La formación del gel, en contraste con la precipitación en la cual se forman agregados, conduce a un red continua tridimensional de partículas. Estos geles están generalmente relacionados con medios acuosos. Si ocurre precipitación o gelificación, depende de los factores de procesamiento (como gradientes de pH, temperatura, y velocidad de mezcla) y de la cinética de condensación [10]. En el caso de soles poliméricos, la condensación continua de las unidades conduce a la formación de una red de óxido, llamado *gel polimérico*.

En cualquier proceso sol-gel existe un momento definido en el cual gran parte de las unidades están conectadas. Esta es una de las características físicas más sobresalientes de la *policondensación no lineal*, conocida como *gelificación, punto o tiempo gel, t_g* . Para identificar crudamente el t_g se emplea el cambio repentino en la viscosidad, que es función del tiempo y está relacionado con el tamaño de las cadenas [1,10]. Generalmente, t_g decrece por factores que aumentan la velocidad de condensación: disminución en el tamaño del grupo $M(OR)_n$; aumento del cociente $H_2O/M(OR)_n$; aumento de la temperatura; aumento de la concentración de $M(OR)_n$ [10].

El punto gel de cualquier sistema es cualitativamente fácil de observar y de definir en términos abstractos pero extremadamente difícil de medir con precisión. El esquema más simple de gelificación es el de *clusters* que crecen por condensación de polímeros o por agregación de partículas que colisionan entre sí. Al formarse enlaces entre los *clusters* se llega a producir un particular *cluster (spanning cluster)* que se expande al tamaño del recipiente que lo contiene, de modo que el sistema no fluye como el sol. En el momento en que se forma el gel, muchos *clusters* están aun presentes en la fase sol, enmarañados pero no unidos al *spanning cluster*. Con el tiempo, éstos progresivamente se conectan a la red aumentando la rigidez del gel. Según este

esquema, t_g es cuando se forma el último enlace entre dos *clusters* grandes, para crear el *spanning cluster*. Este enlace no es diferente de los otros innumerables enlaces que se forman antes y después del punto gel, pero marca un umbral de elasticidad por formación de una red continua. En el punto gel no hay cambio térmico, la viscosidad aumenta abruptamente y aparece respuesta elástica en el material [10,13].

La *figura 2.2* representa la desestabilización de la suspensión coloidal que conduce a la formación de agregados que se enlazan hasta el comienzo de la gelificación.

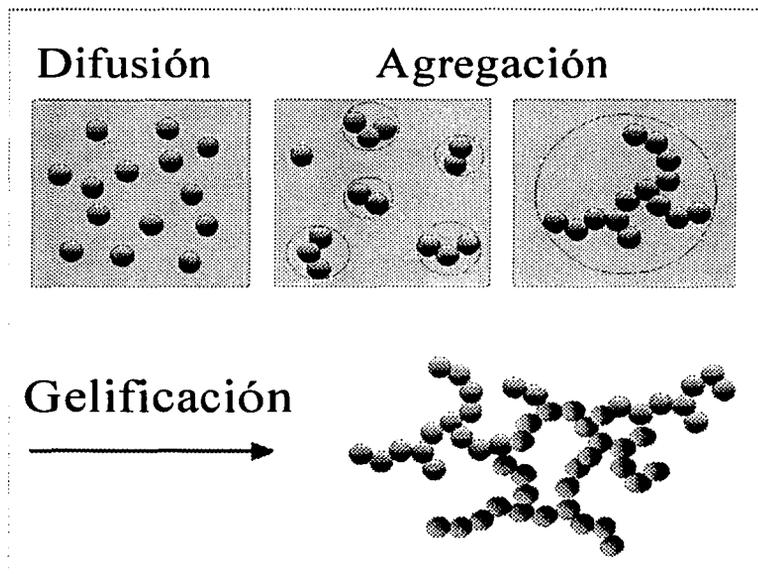


Fig. 2.2. En la desestabilización de la suspensión de partículas coloidales ocurre la agregación debido a las interacciones atractivas de van der Waals. La gelificación empieza en el momento en el que se forma la primera cadena de moléculas que va de extremo a extremo del recipiente que lo contiene.

El aumento brusco de la viscosidad congela al gel en una estructura reticular particular cuya evolución posterior o *envejecimiento* depende de las condiciones de temperatura, solvente y pH, o de la remoción del solvente [10]. El envejecimiento puede involucrar condensación adicional, disolución y reprecipitación de monómeros u oligómeros, o transformaciones de fase dentro de las fases sólido o líquido. Algunos geles exhiben contracción espontánea o *sinéresis*,

inducida por la formación de enlaces o la atracción entre partículas que puede ser acompañada por expulsión de líquido desde los poros.

II.2.4. Modelos de la transición Sol-Gel.

Se han propuesto diferentes modelos termodinámicos y cinéticos para explicar el fenómeno de gelificación y la dependencia temporal de las propiedades de un sistema que gelifica. Los modelos más mencionados son los referentes a la *Teoría de Gelificación Clásica o de Campo Medio* y la *Teoría de Percolación (TP)*. La primera hace referencia al punto gel y a la distribución de los pesos molares en el solvente. Es una teoría cualitativamente exitosa porque describe correctamente el origen de un *cluster* infinito y provee una buena predicción del punto gel. La deficiencia más importante es que desprecia la formación de anillos cerrados en el crecimiento de los *clusters* y por lo tanto no predice la geometría de los retículos [10]. La segunda y más aceptada predice propiedades de los sistemas que gelifican y que concuerda razonablemente bien con las observaciones experimentales. Esta descripción de gelificación no excluye la formación de anillos cerrados, y se elimina el error del modelo clásico.

Para la descripción de los otros modelos, ver la referencia [13].

II.2.5. Técnicas experimentales para el seguimiento de la evolución estructural.

Como se dijo anteriormente, la estructura de los productos condensados depende de la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación. Dado que las reacciones son rápidas y ocurren en paralelo, hay poca información disponible respecto a la progresiva evolución estructural en los sistemas de óxidos de metales de transición [10].

Existen varias técnicas experimentales que han sido empleadas para analizar la estructura de geles de silica. Cada una de ellas da información sobre distintas escalas de longitud. En la escala de longitud más corta, el vecino más cercano de M en $M(OR)_n$ puede ser un grupo alcóxido, OR , un grupo hidróxido, OH , o un puente de oxígeno, OM . En escalas intermedias, las especies oligoméricas (dímeros, trímeros, etc.) pueden ser lineales, ramificadas o cíclicas. En escalas más grandes respecto al monómero y pequeñas respecto al polímero, las estructuras pueden ser densas con interfaces sólido-líquido bien definidas, uniformemente porosas, o redes tenues caracterizadas por una dimensión fractal [10]. Los métodos empleados

para determinar la estructura en estas diferentes escalas de longitud se basan en medidas reológicas y en métodos espectroscópicos tales como Raman e IR, UV-visible y dispersión de RX, neutrones, sondas fluorescentes y luz [13].

I.3. BIBLIOGRAFÍA.

1. Hench, L.L; West, J.K, *Chem. Rev.*, 1990, 90,33.
2. Pileni, M. P., *Langmuir*, 1997, 13, 3266.
3. Sánchez, C.,*Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 1992, 31,5.
4. Sakka, S., *Struct. Bond*, 1996, 85,1.
5. Livage, J; Henry, M.; Sanchez, C., *Prog. Solid St, Chem.*, 1998, 18,259.
6. Guizard, C.G; Julbe, A.C.; Ayrat, A., *J. Matter. Chem.*, 1999, 9, 55.
7. Takahashi, R; Takenaka, S.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Ogura, K., Nakanishi, K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94, 3161.
8. Bronshtein, A.; Aharonson, N.; Avnir, D.; Turniansky, A.; Alstein, M., *Chem. Matter.*, 1997, 9, 2632.
9. Wolfbeis, O.S.; Reisfeld, R.; Oehme, I., *Struct. Bond*, 1996, 85,51.
10. Brinker, C, J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemist of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., San Diego, California, 1990.
11. Lesley Smart and Elaine Moore. *Solid State Chemistry an Introduction*. 1995, *Second Edition*.
12. Ph. D. Oscar Bermúdez, *Preparación de materiales por el Método Sol-Gel*, Grupo CYTEMA. Proyecto UNICAUCA-COLCIENCIAS, Boletín #6.
13. María Claudia Marchi., *Estudio de la Transición Sol-Gel y de la estructura de geles de Titania con Sondas Fotofísicas.*, Tesis de Doctorado, 2001, UBA
14. B. Senouci and S. Serfaty; P. Griesmar; M. Gindre., *Acoustic resonance in tetramethoxysilane matrices: A new tool to characterize the gel formation.*, 2001, *Review of Scientific Instruments*, V.72, 4.

CAPITULO III.

GELES SINTETIZADOS.

III.1. Introducción.

En este Capítulo se describen los diferentes tipos de sistemas empleados para el estudio de la evolución en el proceso sol-gel.

Como *precursor* para la síntesis de todos los geles de titania preparados en este trabajo se utilizó *n*-butóxido de titanio (IV), $Ti(OBu^n)_4$, (Strem Chemical, Inc., 98+%) sin purificación previa. Este alcóxido es uno de los precursores preferidos para preparar TiO_2 pues debido al tamaño de su cadena alquímica no reacciona muy rápido con el agua y se puede manipular fácilmente. Esto se debe a que el grupo O-Bu, con 4 átomos de carbono, es capaz de retardar la reacción pero no evita la oligomerización.

Para el caso de los geles sintetizados en medio alcohólico se usó, como catalizador, *HCl* (Merck).

El sol en medio acuoso se preparó en membranas tubulares de diálisis formadas por celulosa natural (Medicell International Ltd; *Size 9*, Inf Diámetro 28.6mm:30M).

En la síntesis de geles en medio micelar se empleó como surfactante *2-etil-hexil-sulfosuccinato* de sodio (*AOT*; Sigma, 99% pureza) sin purificar [1]. Todas las muestras fueron preparadas por la Dra. María Claudia Marchi de la UBA, Dpto. INQUIMAE-DQIA y QF.

El gel seco o envejecido se denomina xerogel, o bien acrogel para materiales secos de alta porosidad. En nuestro caso los geles secos (envejecidos) se mantuvieron a temperatura ambiente durante 4 meses.

III.2. Geles sintetizados en medio alcohólico.

III.2.1. INTRODUCCIÓN.

Un método para obtener geles de titanía transparentes es por hidrólisis en medio alcohólico. Estos materiales son simples, constan de una red amorfa de titanio formada por polímeros unidos con puentes Ti-O-Ti muy estables y entrecruzados [2,3].

Los geles sintetizados por este medio que en adelante llamaremos "alcogeles", se basan en la polimerización de $Ti(OBu^n)_4$ controlado cinéticamente con un inhibidor ácido (HCl) que evita la precipitación del óxido o la formación de heterogeneidades de gran tamaño [4], por tanto se habla de un gel polimérico con densidad de partículas coloidales baja.

El interés en estos materiales compuestos se debe a su alta potencialidad como sensores fotocromáticos, láseres y filtros [1,4].

III.2.2. Síntesis de geles de titanio en medio alcohólico.

Entre las posibles vías de síntesis en fase acuosa u orgánica, ésta última es más versátil pues permite ajustar la velocidad de hidrólisis y obtener geles transparentes. Los geles se sintetizan según el método descrito por Puccetti et. al.[5] que es una variante del método propuesto por Sanchez et. al.[6]: una mezcla de 0.1 mL de HCl 1M y 1.2 mL de BuOH se agita magnéticamente durante 15 minutos y se adiciona gota a gota a 0.8 g de $Ti(OBu^n)_4$, manteniendo la agitación hasta la completa homogenización de la muestra.

La hidrólisis del precursor molecular, $Ti(OBu^n)_4$, produce un gel compuesto por una matriz porosa interconectada, formada por oxo-polímeros de Ti que contiene alcohol. precursor que no reaccionó, oligómeros y H_2O . La acidez del medio actúa como freno o motor del proceso de crecimiento de oxo-polímeros de Ti conduciendo a precipitados, soles o geles (transparentes o turbios) [7]. El papel del catalizador ácido es retardar la velocidad de condensación de las especies acuo-hidroxo, $[Ti(OH)_x(OH_2)_{n-x}^{(+x)}]$, obteniéndose cadenas más largas cuando decrece la velocidad de reacción [8,9].

Se observó que cuando las muestras son expuestas a radiación solar, presentan una coloración azul, típica del ion Ti^{3+} . Este comportamiento es una indicación de la presencia de

partículas dado que las mismas son necesarias para la formación de Ti^{3+} . La coloración azul desaparece por reacción con el O_2 del aire.

III.2.3. Transición sol-gel y estructura de alcogeles.

El sistema sol-gel que se empleó en este trabajo puede considerarse simple ya que contiene pocos componentes y ha sido bien caracterizado por diversos métodos experimentales [3,10]. En las primeras etapas de la fase gel, el material está constituido por polímeros con bajo grado de entrecruzamiento, formándose nanopartículas después de la transición sol-gel. Por otra parte, comparando con los geles sintetizados en medio acuoso, este sistema evoluciona de sol a gel a temperatura ambiente, sin necesidad de un tratamiento térmico [1].

La viscosidad es un parámetro macroscópico que responde al conjunto formado por estructuras inmersas en el solvente, mientras que la *microviscosidad* responde a pequeños dominios localizados. En el caso particular de estos alcogeles, las propiedades de transporte microscópicas están dadas por el solvente confinado en el interior de las cavidades definidas por estructuras con enlaces Ti-O-Ti y las macroscópicas están dadas por la longitud de las cadenas poliméricas.

La microviscosidad en el alcogel es el doble que en butanol y aumenta en tiempos cortos debido a la presencia de oligómeros y/o polímeros de cadena corta que confinan al solvente. Esta imagen es consistente con la idea de que las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren en un lapso de tiempo comparable, del orden del minuto, como se determinó para sistemas similares por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [11,12]. Mediante experimentos realizados anteriormente [1], se sabe que la microviscosidad aumenta en los primeros tiempos de la reacción y se mantiene constante durante la gelificación y posterior envejecimiento.

III.3. Geles sintetizados en medio acuoso.

III.3.1. INTRODUCCIÓN.

La síntesis de partículas y geles de titanía en medio acuoso, ha tenido un desarrollo interesante por su empleo como precursores en la obtención de polvos, películas y recubrimientos ópticos con interesantes aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, a diferencia de

los sistemas basados en sílica, hay poca información respecto a la estructura de geles de titanio. Brinker et. al. [7] realizan una descripción general de las propiedades mecánicas del gel y ofrecen una analogía pensando al sistema como una esponja para explicar el comportamiento *viscoelástico* y distinguen entre las propiedades de la red (fase sólida que sería revelada si el líquido fuera drenado) y las del fluido que llena al gel (sólido más líquido). Por otro lado, Xu. [13] caracteriza membranas de TiO_2 obtenidas a partir de geles sintetizados a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, encontrando que el gel preparado por el proceso de *diálisis* promueve la agregación partícula-partícula, resultando una estructura esponjosa.

En adelante el sol-gel sintetizado en H_2O lo llamaremos "*hidrogel*".

III.3.2. Síntesis de sol-geles de titanio en medio acuoso.

Los soles acuosos de titanio se sintetizan por hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ en una solución ácida 3.2 M de HNO_3 [14]. La proporción molar $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ es 185:1. El sol obtenido se dializa en H_2O hasta que el sol llega al pH deseado (~ 3.5). De este modo, se obtienen geles con viscosidad macroscópica diferente. La síntesis se realiza a temperatura ambiente. Los soles se almacenan a 4°C en recipientes cerrados.

Para obtener un sol de buena calidad se deben controlar diversos factores durante la síntesis. El material de vidrio debe estar perfectamente seco para evitar la hidrólisis adicional de $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$. La adición de $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ a la solución de HNO_3 , se realiza por goteo y bajo agitación magnética permanente. La velocidad de goteo y de agitación son variables importantes en el proceso de hidrólisis. Las mismas se deben ajustar para que la solución permanezca transparente durante la adición del alcóxido. Generalmente el tiempo de adición ronda los 30 minutos. La agitación se mantiene unos 60 minutos más para favorecer la homogeneidad del sol.

A continuación se inicia el proceso de *diálisis*. El sol que resulta de la mezcla de reactivos se dispone en el interior de una membrana tubular de diálisis que se coloca en H_2O , donde el único factor que es controlado es el pH. Del proceso de *diálisis* resulta un aumento del pH del sol. Una de las funciones de este proceso es crear aglomerados en el sol que aumenten el volumen gelificado y la porosidad del gel [13]. Con el aumento del pH, aumenta la viscosidad hasta un máximo que es representado por el punto *isoelectrico* (de igual potencial eléctrico). Al comienzo de la diálisis el pH es negativo, a medida que el sol evoluciona, el pH aumenta hasta que el sol es retirado de la membrana.

El pH dentro de la solución cambia suave y uniformemente, lo que efectivamente disminuye la velocidad de crecimiento de la partícula y permite que éstas comiencen a cargarse, y por lo tanto a estabilizarse, más que a crecer. Este es el punto clave en la preparación de los soles de partículas pequeñas de carga estabilizada.

Cuando el sol es secado a temperatura ambiente, el material se transforma en un gel transparente y consistente hasta que se obtiene un xerogel de titanía.

A partir de resultados obtenidos por anisotropía de fluorescencia se sugiere un modelo donde el sol adquiere una estructura que se va rigidizando en el transcurso de la gelificación y después del punto gel, el entrecruzamiento continúa y se forma una estructura más rígida que constaría de paredes de TiO_2 que forman microcavidades encerrando a la fase acuosa del sistema. A nivel microscópico, este entrecruzamiento conduce a un decrecimiento del tamaño de las cavidades llenas con solvente. Durante este proceso, el H_2O no es expelida de las cavidades pues no se observa separación de fase [1].

III.4. Geles sintetizados en medio micelar.

III.4.1. INTRODUCCIÓN.

Las dispersiones de micelas inversas presentan aplicaciones en la ciencia de materiales para la síntesis de nanopartículas y en biotecnología para el estudio de actividad enzimática y encapsulado de fármacos, etc. [15,16].

Dentro de la técnica sol-gel se han desarrollado procesos de síntesis de partículas coloidales y geles de óxidos a partir de alcóxidos de metales de transición usando dispersiones micelares como medio de reacción. La principal ventaja de este método es prevenir la precipitación del hidróxido metálico controlando los procesos de hidrólisis y condensación [17].

En contraste con las partículas de silica que son estables y *monodispersas* [7], la síntesis de titanía en micelas inversas tiende a la agregación y/o *floculación* descontrolada, a menos que se empleen bajas concentraciones de reactivos [17,18].

Hay pocas investigaciones sobre la formación de geles de óxidos de metales de transición en una dispersión micelar y la mayoría se refiere a la síntesis de nanopartículas [18,16,19,20,21]. Hirai et. al. [18] estudiaron el mecanismo de formación de partículas ultrafinas de TiO_2 en micelas inversas de AOT (*2 etil hexil sulfosuccinato de sodio*) en isooctano por hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ disuelto en 1-butanol. En estas condiciones la formación de partículas

está controlada por la concentración de alcóxido y el número de micelas y los procesos de hidrólisis, nucleación y crecimiento de partículas ocurrirían en las micelas. Stathatos et. al. [22,23] analizaron la estructura de películas delgadas de TiO_2 obtenidas a partir de geles preparados con tetrakispropóxido de titanio (TPT) en micelas inversas de AOT en ciclohexano, obteniendo un material altamente estructurado formado por filamentos largos paralelos. Estos autores proponen que la reorganización del surfactante induce a la formación de estas estructuras.

Esta síntesis en medio *microheterogéneo* abre varias interrogantes ya que se desconoce si la hidrólisis tiene lugar dentro de la micela o se produce como consecuencia del intercambio micelar. Por otra parte, hay evidencias de formación de nanopartículas cuya interacción conduce a la formación de geles o *precipitados*, pero hay dudas acerca de la participación del surfactante en estos procesos y, en particular, acerca de la localización del surfactante en los geles. Sobre esta base, el objetivo de este trabajo fue seguir la transición sol-gel y la estructura de los geles de titania sintetizados en micelas inversas de AOT (2 etil-hexil-sulfosuccinato de sodio) en hidrocarburo.

III.4.2. Propiedades de micelas inversas de AOT.

El AOT (2 etil-hexil-sulfosuccinato de sodio) es un sólido blando y blanco del que se obtienen dispersiones transparentes en solventes orgánicos. La estructura molecular de este surfactante se caracteriza por solubilizar significativas cantidades de H_2O formando micelas inversas en una amplia variedad de líquidos hidrofóbicos [24,25,26].

Los métodos empleados para la determinación de las propiedades de estas micelas abarcan una gran variedad de técnicas dispersivas y espectroscópicas [24]. Del análisis global de esta información se sabe que las micelas inversas de AOT son altamente estables, térmica y fotoquímicamente. Para fines prácticos, las dispersiones de AOT se pueden considerar como formadas por agregados esféricos *monodispersos*, con las *colas alifáticas* de las moléculas AOT orientadas hacia la fase orgánica (*Figura 3.1*). Las cabezas de los grupos anfífilos y los contraiones Na^+ residen en el núcleo o dominio acuoso esférico de la micela, donde son hidratados por las moléculas de H_2O . El tamaño de las micelas se puede controlar por la relación molar entre H_2O y surfactante.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

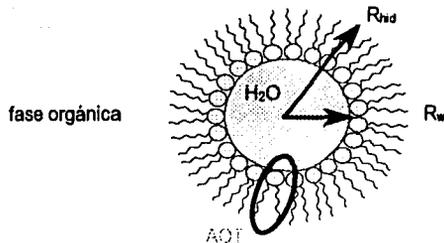


Fig.3.1. Diagrama de micela inversa de AOT, con R_{hd} = radio hidrodinámico y R_w = radio del dominio acuoso

Otros factores tales como la naturaleza del solvente, temperatura y fuerza iónica también afectan el tamaño del dominio acuoso [27]. Las propiedades de la fase acuosa atrapada en el surfactante difieren de las propiedades macroscópicas del agua.

Cuando se solubilizan reactivos en las micelas, el control de la reactividad depende de las concentraciones de agua y surfactante, de la fuerza de interacción entre ambos, del tamaño y de la polaridad del dominio acuoso y de la viscosidad microscópica [15,24,28]. Las reacciones químicas también son influenciadas por el proceso de intercambio entre los dominios acuosos cuando ocurren colisiones debidas al movimiento Browniano de las micelas [29,30,31].

III.4.3. Síntesis de sol-geles de titania en medio micelar.

Los sol-geles de titania se sintetizaron por hidrólisis de $Ti(OBu^n)_4$ en micelas inversas de $H_2O/AOT/hidrocarburo$, según un método desarrollado por Ginzberg et. al.[32-33]. El tamaño de las micelas se controló por la adición de H_2O a una solución madre 0.4M de AOT en hidrocarburo. Se agregó $Ti(OBu^n)_4$ a la solución micelar, rápidamente y con agitación manual vigorosa durante 10 segundos. Las muestras se prepararon por peso y en frascos o tubos con tapa, cada una de ellas se identificó por la relación de concentraciones molares $AOT/Ti(OBu^n)_4/H_2O$. Todas las muestras se prepararon a temperatura ambiente y presión atmosférica. En la síntesis se utilizó isooctano como solvente orgánico.

Las características del material sintetizado dependen de la proporción de reactivos y de las condiciones de síntesis (temperatura, presión, humedad, etc.). Dependiendo de las concentraciones molares de $[H_2O]$ y $[Ti(OBu^n)_4]$, la estructura puede ser más densa ocurriendo precipitación. Este método de síntesis permite obtener materiales con distintas características (soles, geles, precipitados), donde t_g puede variar de segundos a meses [1].

precipitación. Este método de síntesis permite obtener materiales con distintas características (soles, geles, precipitados), donde t_g puede variar de segundos a meses [1].

Se sintetizaron los geles de titanía en micelas inversas de AOT variando la relación molar entre H_2O y el surfactante y sus concentraciones molares.

Los sistemas envejecidos presentaron el color típico del Ti^{3+} por exposición a la luz, que desaparece luego de un período prolongado de oscuridad.

III.4.4. Transición sol-gel y estructura de geles en micelas inversas.

Los materiales sintetizados en micelas inversas de AOT presentan características particulares según el tamaño de la micela y la relación alcóxido/ H_2O . Según diversos experimentos [1] se observa un aumento de la turbidez debido a la formación de unidades con tamaño suficiente como para dispersar luz. Estas unidades pueden ser cadenas ramificadas que forman geles particulados con cierto grado de entrecruzamiento o aglomeración de partículas que conduce a precipitados. Tanto la viscosidad como la elasticidad responden a un modelo de Percolación.

Sobre la base de la teoría de Percolación, se puede afirmar que la formación de cadenas ramificadas en sistemas micelares ocurre por agregación de partículas producidas en la primera etapa del proceso y que el entrecruzamiento es mayor en el caso de los sistemas sintetizados en micelas grandes.

La síntesis en micelas inversas de AOT puede describirse con una cinética en dos etapas: la primera es la hidrólisis y formación de nanopartículas y la segunda, la interacción y/o condensación de partículas que da lugar a la formación del gel.

Predominante es la hidrólisis del $Ti(OBu^i)$, en el interior de la micela la que conduce a la formación de partículas que quedarían momentáneamente confinadas dentro de la micela. Esta idea implica que el alcóxido disuelto en el hidrocarburo pasa a través del surfactante y difunde hacia el interior de la micela probablemente debido a que la reacción de hidrólisis es muy *exergónica (exotérmica)*. Otra posibilidad es una colisión de tres cuerpos en la fase orgánica durante el intercambio micelar pero, para las concentraciones de micelas empleadas ($\sim 10^{-4}M$) el intercambio micelar es lento y por lo tanto esta representación es muy poco probable [34].

En la siguiente tabla, se resumen las características de cada uno de los sistemas estudiados.

Muestras	Método de Síntesis	Componentes	Sol	Tipo de Interacción.
ALCOGEL	En medio Alcohólico	HCl (ácido clorhídrico) y BuOH (butanol)	Polimérico	Química (enlaces permanentes)
HIDROGEL	H ₂ O	H ₂ O y HNO ₃ (ácido nítrico)	Particulado	Física (enlaces reversibles)
MICELAR	Micelas inversas de AOT	H ₂ O/AOT/hidrocarburo (isooctano)	Particulado	Física (enlaces reversibles)

Tabla 3.1. Características importantes del Alcogel, Hidrogel y Micelar. El precursor en todos los casos fue n-butóxido de titanio: Ti(OBuⁿ)₄.

III.5. BIBLIOGRAFÍA.

1. Marchi M.Claudia; Tesis Doctoral: *Estudio de la Transición Sol-Gel y de la estructura de los geles de Titania con Sondas Fotofísicas.*, 2001, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-INQUIMAE.
2. Lecomte, M.; Viana, B.; Sanchez, C., *J. Chim. Phys.*, **1991**, *88*, 39.
3. Bleuzen, A.; Barboux-Doeuff, S.; Flaud, P.; Sanchez, C., *Mat. Res. Bull.*, **1994**, *29*, 1223.
4. Fitremann, J.; Doeuff, S.; Sanchez, C., *Ann. Chim. Fr.*, **1990**, *15*, 421.2
5. Puccetti, G.; Leblanc, R.M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1731.
6. Kallala, M.; Sanchez, C.; Cabane, B., *Phys. Rev. E*, **1993**, *48*, 3691
7. Sanchez, C.; Ribot, F., *New J. Chem.*, **1994**, *18*, 1007.
8. Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., San Diego, California, **1990**
9. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C., *Prog. Solid St. Chem.*, **1988**, *18*, 259.
10. Blanchard, J. *Etude de l'Hydrolyse-Condensation des Alcoxydes de Titane (IV): des Précurseurs aux Oxopolymères*. **1997**, Université Pierre et Marie Curie.
11. Navarrete, N; Pozos, G; Castañeda, R; Villagrán, M. *Instrumentation and Development*, **2000**, 4.
12. Blanchard, J.; Ribot, F.; Sanchez, C.; Bellot, P.-V.; Trokiner, A., *J. Non-Cryst. Sol.*, **2000**, 265,83
13. Xu, Q. *Physical-Chemical Factors Affecting the Synthesis and Characteristics of Transition Metal Oxide Membranes University of Wisconsin-Madison*, **1991**
14. Marchi, M.C.; Bilmes, S.A.; Negri R.M., *Langmuir*, **1997**, *13*, 3665
15. Pileni, M.P., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6961
16. Sakai, H.; Kawahara, H.; Shimazaki, M.; Abe, M., *Langmuir*, **1998**, *14*, 2208
17. Peres-Durand, S.; Rouviere, J.; Guizard, C., *Coll. Surf.*, **1995**, *98*, 251
18. Hirai, T.; Sato, H.; Komazawa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, *32*, 3014
19. Zang, L.; Liu, Ch.; Ren, X., *J. Photochem. Photobiol.*, **1995**, *88*, 47
20. Moran, P.D.; Bartlett, J.R.; Woolfrey, J.L.; Bowmaker, G.A.; Cooney, R.P., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1997**, *8*, 65
21. Lal, M.; Chhabra, V.; Ayyub, P.; Maitra, A., *J. Mater. Res.*, **1998**, *13*, 1249
22. Stathatos, E.; Lianos, P.; Del Monte, F.; Levy, D.; Tsiourvas, D., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1997**, *10*, 83

23. Stathatos, E.; Lianos, P.; Del Monte, F.; Levy, D.; Tsiourvas, D., *Langmuir*, **1998**, *13*, 4295
24. De, T.K.; Maitra, A., *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, **1995**, *59*, 95
25. Friberg, S.E.; Bothorel, P. *Microemulsions: Structure and Dynamics*. CRC Press, Inc., Florida, **1987**
26. Zana, R., Heterog. *Chem. Rev.*, **1994**, *1*, 145
27. Lang, J.; Jada, A.; Malliaris, A., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 1946
28. López-Cornejo, P.; Costa, S.M.B., *Langmuir*, **1998**, *14*, 2042
29. Rosen, M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, **1989**
30. Motte, L.; Billoudet, F.; Pileni, M.P., *J. Mater. Sci.*, **1996**, *31*, 38
31. Mays, H.; Ilgeb Fritz, G., *J. Chem. Soc.*, **1996**, *92*, 3145
32. Ginzberg, B.; Bilmes, S.A., *Progr. Colloid Polym Sci.*, **1996**, *102*, 51.
33. Francois, N.; Ginzberg, B.; Bilmes, S.A., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1998**, *13*, 341
34. Wittouck, N.; Negri, R.M.; Ameloot, M.; De Schryver, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10601.

CAPITULO IV.

METODOS DE ANÁLISIS PARA SEÑALES FOTOACÚSTICAS.

IV.1. Introducción.

Existe una amplia gama de estudios que se centran en determinar las relaciones lineales entre dos o mas conjuntos de datos. Estas relaciones lineales son generalmente extraídas en términos de una función de correlación o de su transformada de Fourier, llamada densidad espectral. La correlación y la densidad espectral proporcionan básicamente la misma información, pero desde un punto de vista histórico, evolucionaron de forma distinta. La función de correlación es producto de la matemática y la estadística, mientras que la densidad espectral se desarrolló más directamente como una herramienta de la ingeniería [1].

En este Capítulo se mencionan algunos de los métodos de análisis para señales fotoacústicas, particularmente se presentan los resultados de utilizar funciones de correlación en el análisis de estas señales en un intervalo de temperatura.

IV.2. Desarrollo de Métodos de Análisis para señales fotoacústicas.

Existen diversos trabajos relacionados con el análisis de la señal fotoacústica. En general este análisis depende de los parámetros relacionados con la señal fotoacústica, así como del tipo de dispositivo experimental empleado. Estos parámetros son: el tiempo de arribo, el nivel del primer máximo o del primer mínimo, el ancho de los picos, la señal pico-pico, y las posibles combinaciones entre ellos.

En la mayoría de los trabajos presentados en la literatura [2] se realiza el análisis de las variaciones del nivel del primer máximo o primer mínimo de la señal. Esto se debe a que los cambios corresponden a las variaciones de la señal longitudinal generada en la superficie del material de prueba. Un análisis comparativo entre las variaciones del primer máximo y primer mínimo mostró que no había diferencias apreciables y que el análisis pico-pico, aunque mostraba un ligero corrimiento, tampoco mostraba cambios substanciales. Por lo mismo, los primeros análisis se llevaron a cabo utilizando alguno de estos tres parámetros descritos, utilizándolos indistintamente.

En otro tipo de análisis intervenía el tiempo de arribo de la señal fotoacústica o el ancho de los picos. Sin embargo ambos se descartaron por ser poco precisos y difíciles de determinar. Así mismo se descartaron las combinaciones donde estos parámetros intervinieran.

Uno de los análisis que demostró tener una buena sensibilidad para detectar las transiciones de fase en materiales fue el que realiza un análisis promedio de la señal total. Este análisis se obtiene de promediar la señal después de elevarla al cuadrado (*análisis RMS*). En este análisis se consideran los rebotes de la señal acústica entre las caras de las diferentes interfaces que componen el sistema, es decir, muestra, varilla, y transductor, por tanto, permite determinar las transiciones de fase con alta sensibilidad, sin perder generalidad, pues incluye las variaciones en el nivel de todos los picos e incluso las variaciones de los anchos de los picos [3,4,5,6].

Pero, la experiencia indicaba que las transiciones de fase estaban asociadas a cambios en los tiempos de arribo (cambio en la velocidad del sonido), al cambio en los anchos de los picos y muy fuertemente a los corrimientos de fase que se presentaban de una temperatura a otra cuando el material estaba cambiando. En algunos casos, las señales se invertían 180°. Además era claro que para determinar la transición, el nivel de la señal importaba poco.

Por lo mismo se buscó una técnica de análisis que fuera más sensible a los cambios de fase. Se propuso utilizar el *análisis de correlación*. Las funciones de correlación permiten obtener esta sensibilidad, además de omitir la parte de la señal que esta relacionada con ruido.

La señal fotoacústica permanecerá invariable hasta que exista algún elemento que cambie las condiciones de equilibrio termodinámico del material. Así, cualquier cambio debido por ejemplo a cambios de temperatura que originan cambios en los parámetros termoelásticos del material se observarán como cambios en la señal fotoacústica. En esta sección se presentan los resultados de aplicar funciones de correlación en el análisis de señales fotoacústicas que varían en función de la temperatura [3].

IV.3. Análisis de correlación de las señales fotoacústicas.

Sea $PA(t, T_1)$ la señal promedio de N señales a una temperatura T_1 en un intervalo de tiempo t . Cuando este procedimiento se repite para diferentes temperaturas, se obtienen las funciones $PA(t, T_2)$, $PA(t, T_3)$, ...

Se asume que la correlación [1,6] entre $PA(t, T_1)$ y $PA(t, T_2)$ revelará los cambios que ocurren en la muestra para esas temperaturas. Por lo tanto se puede construir una función $f(T)$ con los valores máximos de las funciones de correlación para cada temperatura (estos máximos representan el valor cuadrático medio de las señales [1,6]). Esta función $f(T)$ construida a través de las señales fotoacústicas promedio, contiene la información del comportamiento de la muestra como una función de la temperatura.

Las señales fotoacústicas promedio de cada una de las n temperaturas de medición, se guardan en una matriz $M(t, n)$. El índice t de los renglones indica el tamaño de la señal temporal. Estos datos fueron analizados usando un programa comercial (MATLAB™).

La función de correlación para determinar los cambios de fase debidos a la temperatura se basa en el modelo mostrado en la *Figura 4.1*.

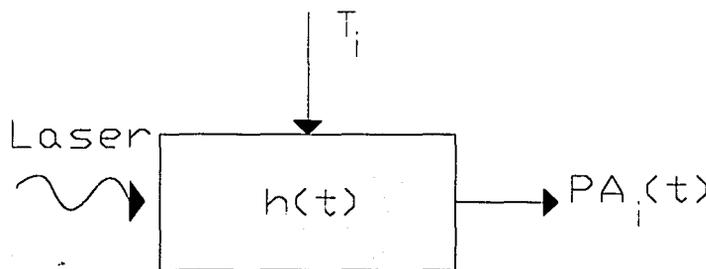


Figura 4.1. Modelo para las funciones de correlación.

En este modelo $h(t)$ representa la función de transferencia entre la señal del láser y la señal fotoacústica (PA). Las funciones $h(t)$ y $PA(t)$, para una temperatura dada, no cambian para sucesivos pulsos del láser. En cambio, tendremos diferentes señales $PA_i(t)$ correspondientes a diferentes T_i . De este modo tendremos reflejados en $PA_i(t)$ los cambios de $h(t)$ (denotados por $h_i(t)$), debidos a la temperatura.

Así, al calcular la correlación entre diversos $PA_i(t)$, tendremos una medida indirecta de los cambios que ha sufrido $h(t)$. Si la correlación es la misma, significará que $h(t)$ no a cambiado, pese que hay una temperatura diferente. De este modo, aunque no pueda determinarse directamente $h(t)$, podremos advertir sus cambios debido a la variación en la temperatura. La función $h(t)$ constituye una pseudo función propia del material, es decir, una función que refleja la composición y estructura del material. Nótese que en este análisis de correlación (*método estándar*), la señal fotoacústica obtenida para la temperatura T_1 se correlaciona con las señales de las temperaturas siguientes. Esto se podría interpretar como: que tanto se aleja el sistema de la condición inicial a la temperatura T_1 . Pero nada impide realizar el análisis de correlación tomando como origen de las correlaciones un máximo o un mínimo del comportamiento del sistema obtenido de otro análisis. También se puede realizar el análisis entre mediciones de temperaturas sucesivas, análisis denotado como *estabilidad* [7]. A continuación se presentan algunos ejemplos de los resultados obtenidos con estos diferentes análisis de correlación.

Para verificar el funcionamiento correcto de la técnica fotoacústica en geles se realizaron pruebas preliminares en un gel PZT. En la *Figura 4.2* se muestra la función de correlación estándar normalizada (MATLAB permite normalizar a uno o utilizar los valores reales, aquí se ha normalizado a 1) obtenida para un gel PZT, basado en alcóxido, donde se calculó la función de correlación estándar normalizada entre la $PA(t)$ correspondiente a la temperatura de 100°C , y las $PA_i(t)$ de las siguientes temperaturas en pasos de 2°C hasta 300°C , salvo los vectores correspondientes a las temperaturas 114 y 118°C . Se observa que la función de correlación no cambia hasta una temperatura cercana a los 250°C , donde se registra un cambio notable. Esto corresponde a una variación en $h(t)$ debido a un cambio de la temperatura.

En el análisis de funciones de correlación se comparan pares de señales, en este caso para diferentes temperaturas, tal que iniciando en los extremos se van recorriendo un intervalo τ , traslapando las señales. Este intervalo, τ , en MATLAB corresponde a la razón de muestreo de la medición, desde $-t$ a $+t$, siendo t el tiempo total que dura la medición, de modo que en $\tau=0$ las señales están encimadas, por lo tanto se tiene el máximo de correlación.

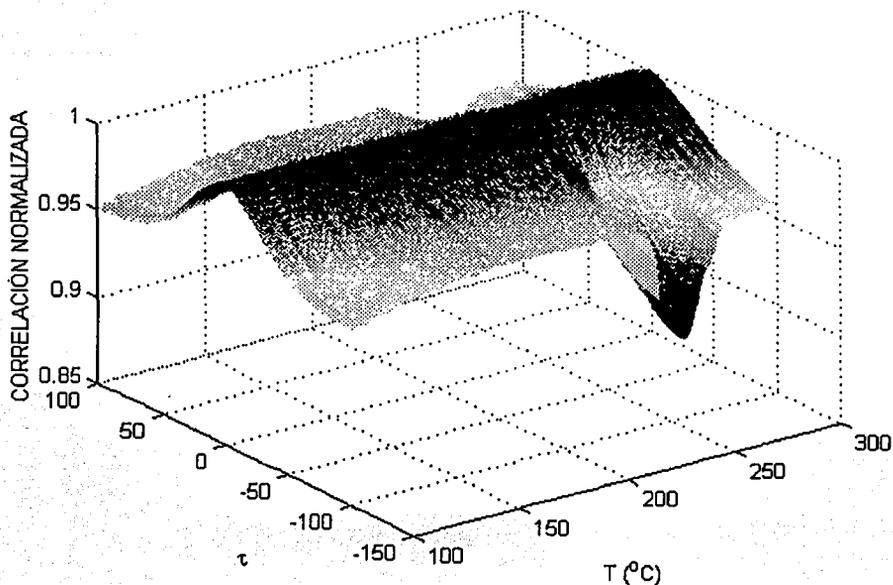


Figura 4.2. Función de correlación normalizada de señales fotoacústicas para un gel PZT.

A fin de poner de manifiesto estos cambios en la correlación, en la *Figura 4.3* se han graficado los valores máximos de las funciones de correlación de las señales fotoacústicas. Esta gráfica corresponde al perfil de la curva mostrada en la *Figura 4.2*. La ordenada muestra los valores de la correlación estándar y de estabilidad, un valor cercano a uno (valor máximo de la correlación) significa que no existe un cambio significativo en el material, por el contrario, un valor cercano a cero indica un cambio notable. La *Figura 4.3* muestra claramente la temperatura a la cual ocurre un cambio significativo durante la evolución del gel PZT. Se observa un pico centrado en los 260°C, que comienza en los 230°C y finaliza en los 280°C.

Mediante el análisis DTA (Análisis Térmico Diferencial), sabemos que este pico corresponde a un proceso exotérmico (ver *figura 4.4*), probablemente debido a una ruptura de enlace OH. Finalmente es fácil ver que prácticamente fuera de esta transición el gel se mantiene estable.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

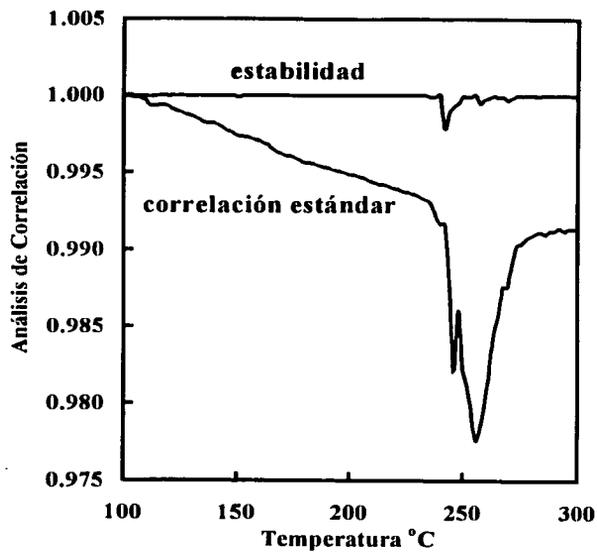


Figura 4.3. Análisis de correlación fotoacústica de un gel PZT

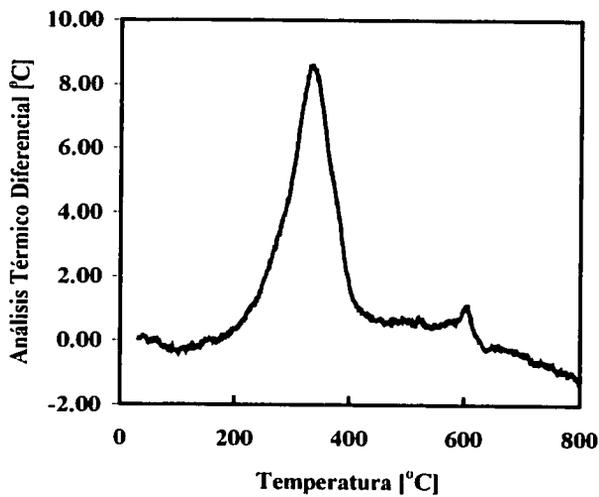


Figura 4.4. Proceso exotérmico medio por Análisis Térmico Diferencial de un gel PZT.

Se ha realizado también este tipo de análisis para materiales cerámicos cuyas transiciones de fase son conocidas. Tal es el caso del BaTiO_3 , en donde los cambios en las señales fotoacústicas están relacionados directamente con transiciones de fase estructurales [3]. Particularmente en este material se utilizó el análisis RMS, que mostró la misma información sobre la temperatura atribuida al cambio de fase. Sin embargo, la interpretación de los gráficos de correlación fue más sencilla.

El análisis de correlación permite una interpretación ligeramente diferente. Considérese que las señales fotoacústicas son datos de un proceso aleatorio $\{x(t)\}$ continuo y estacionario (al utilizar un arreglo experimental controlado se asegura esta última exigencia), y además, ahora utilizamos a τ como una variable independiente, que representa cambios sucesivos de temperatura. Entonces la función de correlación definida como:

$$R_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt \quad (4.1)$$

representa la comparación de señales fotoacústicas que sólo difieren en cuanto a la variable τ (variación de la temperatura).

Por lo tanto, en la función de correlación $R_{xx}(\tau)$ se reflejan los cambios del material debido a la temperatura. Adicionalmente, se sabe que la función de correlación en $\tau = 0$ tiene el máximo valor de correlación, es decir 1. Esta condición sería en nuestro caso una medida de la estabilidad del material (no ha sufrido cambio por la temperatura). De hecho la estabilidad fotoacústica se puede pensar como una medida análoga a la estabilidad térmica del sistema, donde solo se están contemplando los parámetros térmicos y elásticos del material [7].

El análisis de estabilidad fotoacústica considera el análisis de correlación normalizado [1,6,3] entre señales fotoacústicas de temperaturas sucesivas. En este análisis, se seguirá considerando que si la correlación entre las señales es igual a 1, el material no sufre cambios, y si la correlación es menor a 1 entonces el material está cambiando. Este análisis hace evidente el corrimiento de fase entre diferentes señales fotoacústicas (de temperaturas sucesivas) y da poco peso a la amplitud de la señal. Así, este análisis no será muy sensible a la amplitud.

En el análisis de estabilidad se pierde un intervalo de temperatura, ya que la última medición no tiene con quien correlacionarse, obteniendo $(n-1)$ correlaciones.

IV.4. Conclusiones.

Se aplicó un método sencillo y sensible, basado en el análisis de la correlación de la señal de fotoacústica para monitorear la evolución temporal del proceso de gelificación en la síntesis de materiales por la técnica SOL-GEL. De igual manera a partir de los resultados obtenidos para el BaTiO_3 [3], se ha confirmado su utilidad en el análisis de señales fotoacústicas. Igualando al menos, la capacidad de interpretación de métodos de análisis previos, tales como el valor RMS y variación del primer máximo o mínimo local. Con el análisis de correlación se hacen evidentes los cambios en los corrimientos de fase entre señales fotoacústicas a diferentes temperaturas, y por lo tanto resulta un método muy sensible para determinar las variaciones de las señales, en particular el análisis es muy sensible para determinar las transiciones de fase en materiales.

IV.5. BIBLIOGRAFÍA.

1. J. F. Bendat and Allan G. Piersol, "Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis", 1993, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed., New York, 63
2. R. Castañeda Guzmán "Fotoacústica aplicada al estudio de transiciones de fase en materia condensada: transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroeléctricas". Tesis de Maestría, UNAM, (1997)
3. R. Castañeda Guzmán; "Análisis de Transiciones de Fase en Materia Condensada por Fotoacústica de láser pulsado". Tesis de Doctorado, UNAM (2002)
4. Scruby C.B., Dewhurst R.J., Hutchins D.A., and Palmer S.B. "Quantitative studies of thermally generated elastic waves in laser-irradiated metal " (1980) , J. Appl Phys., 51 (12), p.p. 6210
5. Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, A. R. Sandoval. "Phase transition on pure and alloy metals by photoacoustic". SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - The International Society for Optical Engineering, 3572, pp. 327.30. (1999)
6. Rosalba Castañeda, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. "Detección Fotoacústica de transiciones de fase en cerámicas ferroelectricas". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio. 38 (5), p.439-442 1999.
7. Rosalba Castañeda, Santiago J.Pérez Ruiz, Mayo Villagrán, José M.Saniger Blesa., Thermal Stability and Phase Transitions by Photoacoustic Signal Analysis. Analytical Sciences, April 2001, VOL.17 Special Issue 2001. The Japan for Analytical Chemistry.

CAPITULO V.

ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

V.1. Introducción.

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos al usar las funciones de correlación en el análisis de señales fotoacústicas, para seguir los cambios que ocurren en la transición sol-gel-envejecimiento de las diferentes muestras a estudiar, tomando en cuenta la energía total absorbida por el material que ha sido transformada en energía mecánica. Los resultados obtenidos por fotoacústica se comparan con muestras réplica por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Se define estabilidad fotoacústica a la capacidad de una sustancia para mantener sus propiedades termoelásticas constantes en un intervalo de temperatura [1]. La estabilidad fotoacústica se puede pensar como una medida análoga a la estabilidad térmica del sistema, donde solo se están contemplando los parámetros térmicos y elásticos del material.

A continuación se describe el diseño experimental empleado para la realización del presente trabajo así como de las diferentes partes de la instrumentación asociadas.

V.2. Arreglo Experimental.

En la figura 5.1 se muestra el esquema del diseño experimental empleado para la detección fotoacústica. Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado Nd:YAG, modelo Surelite I de Continuum, operando a una frecuencia de 10 Hz, a 532 nm, con ancho del pulso de 5 ns. Como detector acústico se utilizó un piezoeléctrico PZT con una frecuencia de resonancia de 240 kHz, Este transductor fue encapsulado en un conector BNC (según diseño propuesto por Patel y Tam [2]), cuyas dimensiones son de 51 mm. de largo, y la carcasa tiene un diámetro exterior de 9.5 mm.

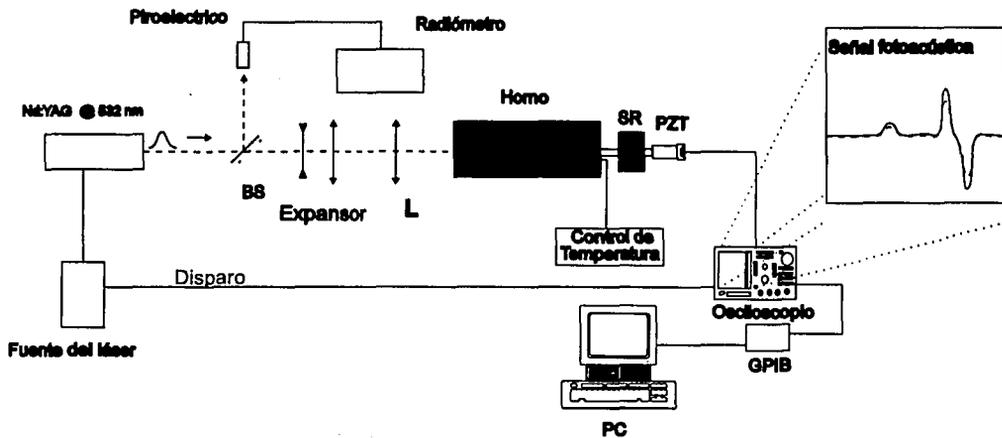


Figura 5.1. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas. Bs= Divisor de haz, L= lente, BNC= conector, SR= Sistema de refrigeración.

La variación de la temperatura se realizó mediante un horno Furnace Thermolyne modelo 21100 en forma de tubo de 15.5 cm. de longitud por 4.2 cm. de diámetro interior, el cual está destapado de ambos extremos con una resolución de 0.5°C. El tipo de termopar usado fue K. Los ciclos de programación variaron según el tratamiento térmico que se deseaba. En algunos casos la temperatura se mantuvo constante y en otros se aplicó una rampa de temperatura, desde ambiente hasta los 300°C. En la descripción de cada muestra se mencionará su velocidad de calentamiento y su ciclo de control general.

Las señales fueron registradas en un osciloscopio Tektronix TDS 520D que permitió almacenar las señales fotoacústicas directamente en disco flexible, para su posterior análisis en la

computadora. La muestra contenida dentro del horno se unió al detector PZT mediante una varilla de vidrio con celda para evitar el calentamiento del sensor.

El monitoreo de las variaciones de intensidad del láser, se llevó a cabo con un detector piroeléctrico RJP-735 de Laser Precision Corp. El haz fue expandido y colimado con un par de lentes de vidrio y enfocado sobre la muestra con el diámetro deseado.

La calibración de este sistema experimental, así como los estudios realizados para determinar las variaciones de la señal fotoacústica en función de parámetros tales como el enfoque del haz láser y la intensidad del láser, pueden verse en la referencia [3].

V.2.1. Transductor.

Los dispositivos que permiten detectar las ondas mecánicas generadas por procesos de tipo fototérmico, se pueden clasificar como: sensores de temperatura (materiales piroeléctricos), sensores de índice de refracción (asociados al fenómeno de lente térmica) y sensores de presión (materiales piezoeléctricos, micrófonos de condensador y de electrete).

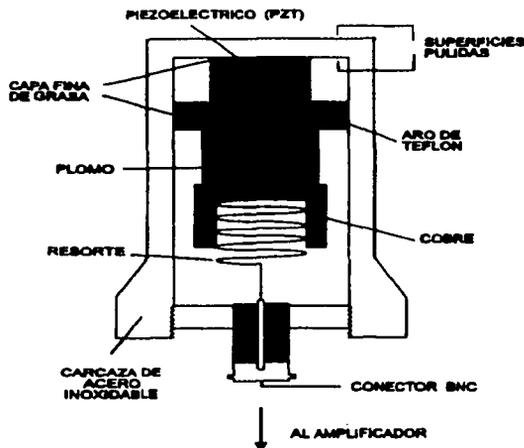
Los sensores basados en materiales piezoeléctricos tienen una alta eficiencia en el acoplamiento de impedancias acústicas ultrasónicas, especialmente en sólidos y líquidos, de ahí que un transductor de este tipo sea el empleado en la parte experimental del presente trabajo; pues además se ha probado que es el más apropiado a la detección fotoacústica en modo pulsado.

El transductor utilizado en la detección fotoacústica es un PZT, basado en el diseño de Patel y Tam [2]. Sobre la base de este modelo se construyó el transductor mostrado en la *Figura 5.2*.

El PZT es una cerámica cilíndrica de 3 mm. de diámetro y 4 mm. de longitud, con sus dos caras plateadas, cuya frecuencia de resonancia se encuentra en los 240 KHz. El cilindro del PZT se encuentra firmemente montado dentro de una carcasa de acero inoxidable. La tapa de la carcasa sirve como diafragma acústico, tiene un milímetro de espesor, y sus caras interior y exterior están pulidas para asegurar un buen acoplamiento de interfaces. Las caras del PZT se conectan, por un lado, a la base de la carcasa de acero inoxidable, a través de una delgada capa de grasa, ésta asegura un buen acoplamiento acústico y elimina posibles interfases de aire. Por el otro lado, se conecta a través de un bloque de plomo bien pulido, que a su vez está montado sobre un soporte de cobre soldado a un resorte. El plomo amortigua las ondas sonoras y evita la reflexión acústica en la interfase con el diafragma y la montura de cobre, evitando así posibles deformaciones a la señal de interés. Finalmente, el resorte se solda a un conector tipo BCN. La función del resorte es importante, porque empujando fuertemente se logra un acoplamiento mecánico eficiente entre las superficies. La

experiencia sugiere usar grasa de silicio entre estas superficies, mejorando aun más el acoplamiento mecánico y acústico.

Por ultimo el micrófono se conecta al osciloscopio digital Tektronix TDS 520D mediante un cable de BNC. Este osciloscopio permite la adquisición y promediación de un grado de señales en sincronía con cada pulso de excitación.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.2. Diseño del detector fotoacústico (PZT).

V.2.2. Acoplamientos Mecánicos.

La muestra se colocó dentro de la celda de la varilla de vidrio, que a su vez se unió al detector PZT con un pegamento comercial (Kola loca) previamente evaluado para garantizar que no sufriera variación alguna en el rango de temperaturas medido.

Dado que el efecto fotoacústico depende de la energía del pulso de excitación y de la absorbancia del material, es importante la elección de la longitud de onda del pulso, ya que si el material de prueba no absorbe dicha longitud de onda, no habrá respuesta fotoacústica. Por tal motivo se le aplicó a la celda de la varilla un recubrimiento de cerámica, debido a que el butóxido de Titanio no absorbe en la longitud de onda utilizada ($\lambda = 532 \text{ nm.}$), mientras que la cerámica sí. Se ha comprobado además que, dicha cerámica de base de agua (OMEGA), fragua en 12 horas y no sufre cambios hasta los 1400°C .

V.2.3. La señal fotoacústica.

Las señales acústicas generadas en la muestra, se transmiten a la varilla en forma de ondas transversales y longitudinales y, posiblemente también como ondas acústicas superficiales. Las ondas longitudinales llegan primero dado que viajan en la dirección de la energía de excitación, por lo tanto es fácil discriminarlas. Las ondas de superficie llegan mucho tiempo después (ordenes de magnitud), por lo mismo también es fácil discriminarlas. Las ondas transversales, llegan casi inmediatamente después de las longitudinales, así la señal fotoacústica será la suma de ambas. Dichas señales se visualizan en el osciloscopio, como curvas de voltaje vs. tiempo, cuya escala temporal comprende de 0 a 500 μs (la frecuencia de resonancia del PZT se encuentra en los 240 KHz), y una escala de voltaje del orden de -5 a 5 mV, (sin necesidad de amplificar, es decir las señales tenían magnitudes mayores a 1 mV, escala mínima del osciloscopio sin utilizar el Zoom). En la *Figura 5.3*, se muestra una curva típica de la señal fotoacústica para una cerámica. El primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal. La onda acústica transversal que arribó solo unos cuantos microsegundos después, se encuentra enmascarada por la onda longitudinal y por los picos subsiguientes que se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y del PZT.

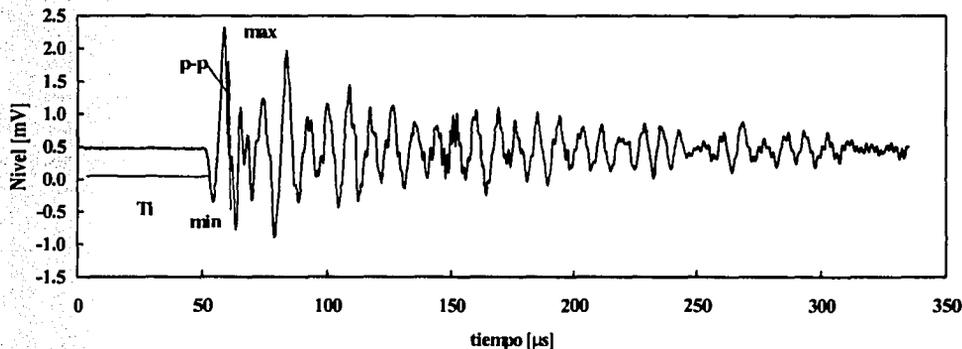


Figura 5.3. Señal Fotoacústica. T_i = tiempo de arribo, $p-p$ = pico a pico, $Max.$ = 1er. pico, $Min.$ = 1er mínimo.

En la literatura [4,5], se reporta únicamente el análisis de las variaciones del primer pico de la señal fotoacústica; así este análisis es obligado. Se sabe que la señal monitoreada tiende a decaer, mostrando los rebotes entre las caras del espécimen, y los rebotes entre las caras del PZT (muy atenuadas por el diseño del sensor).

Hay que hacer notar que las mediciones realizadas, son el promedio de cuando menos 100 señales; función que realiza el propio osciloscopio. El láser trabajando a 10 Hz, permite medir una señal cada 0.1 seg., como el osciloscopio es disparado con la señal del propio láser se tendrán 10 señales en un seg., monitoreando al menos 10 seg. se pueden promediar 100 señales. En general se buscó promediar más de 100 curvas, en ocasiones se pudo promediar mayor número de curvas. La promediación es una operación fundamental para reducir el ruido aleatorio que pudiera estar presente en la mediciones.

V.2.4. Calibración del sistema sin muestra.

Con el objeto de optimizar la técnica y garantizar que el recubrimiento de cerámica que se le aplicó a la varilla no sufriera cambio alguno, se tomaron mediciones del comportamiento del sistema sin muestra, es decir: PZT, varilla de vidrio con recubrimiento de cerámica sin muestra, y horno. La energía del láser se mantuvo constante, y fue monitoreada por un radiómetro. La varilla con recubrimiento se instaló dentro del horno, cuya velocidad de calentamiento fue de 2°C/min. comenzado en 24°C hasta 300°C, se tomaron lecturas cada 2°C. A continuación se muestra la grafica de correlación estándar y de estabilidad normalizadas de la calibración del sistema sin muestra.

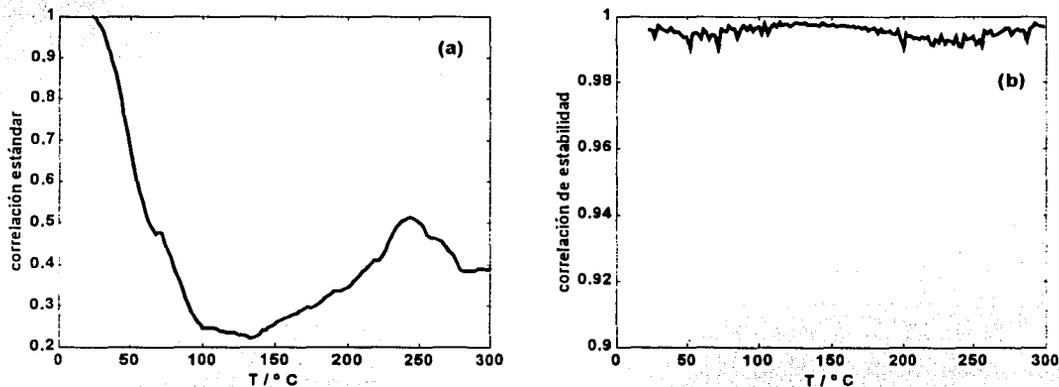


Figura 5.4. Análisis de Correlación Normalizada del sistema sin muestra. (a) correlación estándar. (b) correlación de estabilidad.

Se observa en la gráfica 5.4(a) una caída monótonica, que indica cambios probablemente debidos a la variación de energía de la fuente, en la gráfica de estabilidad 5.4(b), se minimizan estas variaciones y no se aprecian cambios sustanciales en la varilla.

En estas condiciones se comprobó que la señal fotoacústica monitoreada no cambia en el rango de temperatura empleado, de hecho, como ya se mencionó, se sabe que dicha cerámica de base de agua fragua en 12 horas, y no sufre cambios hasta los 1400°C. Esto permite asegurar que los posibles cambios de dilatación de la varilla, no se reflejan en la señal fotoacústica, ni tampoco hay cambios en la señal debidos a la cerámica.

V.3. RESULTADOS.

En esta sección se presentan los resultados fotoacústicos de los geles sintetizados en los diferentes medios. Se presenta en primer lugar el análisis de resultados obtenidos en la gelificación y secado de *alcogeles* preparados según lo descrito en el Capítulo III, mantenidos a distintas temperaturas en un lapso de tiempo aproximadamente de 80 min., cuya señal fue guardada cada minuto, después bajo tratamiento térmico cada 2°C/min.

V.3.1. Efecto de la temperatura en la gelificación y secado de geles sintetizados en medio alcohólico.

GELIFICACIÓN.

En la Figura 5.5 (a) y (b) se muestran las funciones de correlación estándar y de estabilidad normalizadas, respectivamente, de sol-geles de titanio sintetizados en medio alcohólico, durante la gelificación a distintas temperaturas (20, 30, 40, 50 y 60°C).

Se observa claramente como, para cada sistema, existen una serie de inestabilidades que se manifiestan en la correlación estándar normalizada, que se pueden dividir en tres regiones. La primera región corresponde a la caída inicial de la señal, que se relaciona con el comienzo de la gelificación del sistema (formación del *spanning cluster*), su pendiente aumenta con la temperatura lo que implica un menor tiempo de gelificación, t_g . Se comprueba que este comportamiento inicial no está vinculado con la *termalización* de la muestra (tiempo que la muestra tarda en alcanzar la temperatura del horno) pues en un experimento paralelo se determinó que dicho proceso no lleva más de 100 seg. para un volumen de muestra cuatro veces mayor que el empleado en las medidas fotoacústicas y para una temperatura de 60°C.

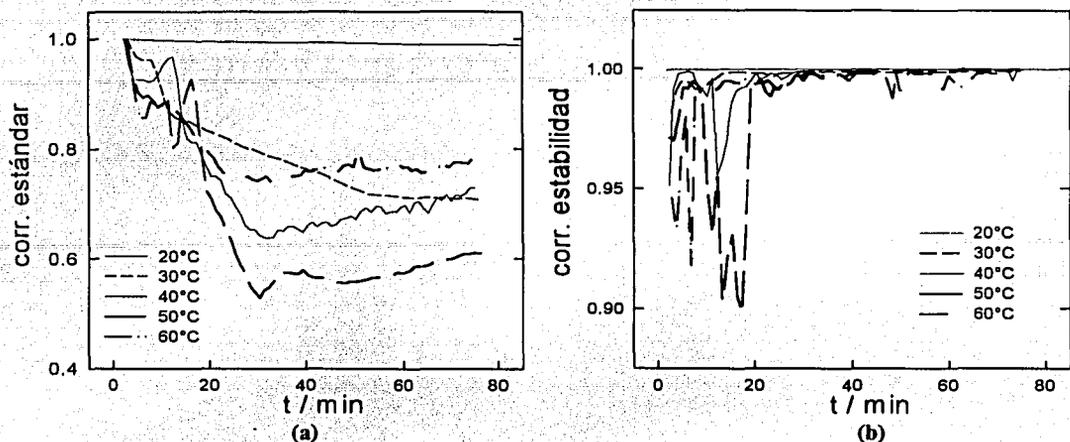


Figura 5.5. Análisis de Correlación Fotoacústica Normalizada de Alcoholes durante la gelificación a diferentes temperaturas. (a) correlación estándar, (b) correlación de estabilidad.

La siguiente etapa después de la caída, comprende una zona donde las muestras continúan con inestabilidades que se intensifican cuanto mayor es la temperatura. Esta respuesta es el resultado presumiblemente de la contribución de diferentes procesos que ocurren en la muestra. Se tiene la evolución de la polimerización con la generación de nuevos enlaces entre los oligómeros presentes, generando una red más compartimentalizada que ocluye solvente y pequeños oligómeros. También ocurre evaporación de solvente y ruptura de enlaces Ti-O-Ti entre unidades (partícula, oligómero, polímero) por efecto de la temperatura. Si se observa la función de correlación estándar normalizada, de cada sistema se puede considerar que el fin de esta zona de fluctuación está próxima al mínimo de cada muestra. Al compararse con la función de correlación de estabilidad normalizada se observa que en general esta región se extiende hasta los 30 min. aproximadamente y es menor cuanto mayor es la temperatura. En la última región el sistema es más estable y los cambios están relacionados a la evolución hacia una estructura más compacta, con retículos más pequeños, con menor cantidad de oligómeros y solvente.

SECADO.

En esta etapa, después de la gelificación, a cada uno de los alcoholes se les aplicó una rampa de temperatura. Para el alcohol que gelificó 20°C la rampa fue de 20°C hasta 180°C. para el de 30°C

la rampa fue de 32°C hasta 300°C, para el de 60°C la rampa fue de 60°C hasta los 300°C, y finalmente para el gel envejecido a temperatura ambiente la rampa fue de 26°C hasta 398°C.

En todos los casos la velocidad de calentamiento fue de 2°C por minuto tomando lecturas cada 2°C.

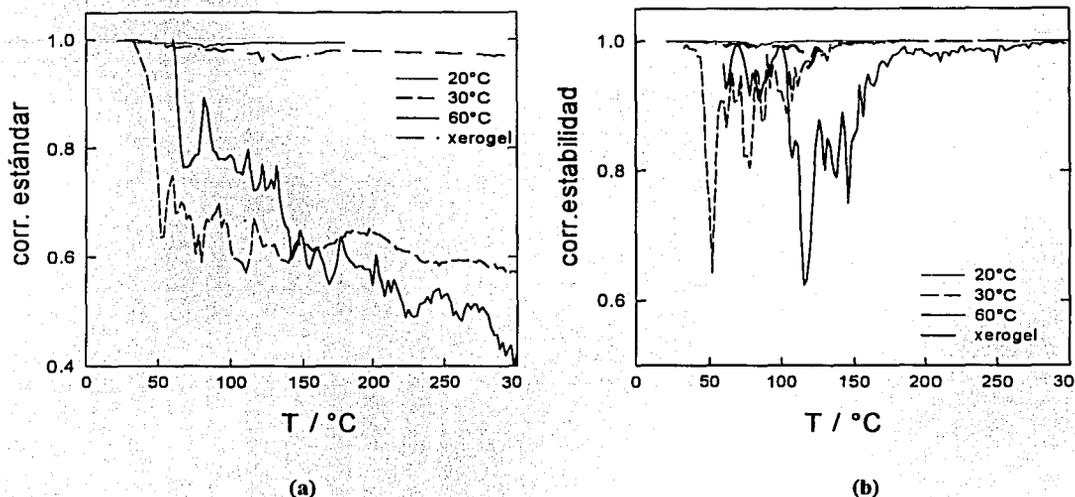


Fig. 5.6. Análisis de Correlación Fotoacústica Normalizada de Alcoholes durante el secado después de la gelificación a diferentes temperaturas. (a) correlación estándar, (b) correlación de estabilidad.

Se observa en los gráficos de la Figura 5.6 como luego de la gelificación el sistema continúa cambiando, probablemente hacia una red aun más entrecruzada con más pérdida de solvente. También se pueden iniciar procesos de ordenamiento a una estructura cristalina. Se aprecia que las muestras que gelifican a temperaturas más elevadas (30 y 60°C) son menos estables que aquellas que evolucionan a temperatura ambiente. Esto se puede deber a que a bajas temperaturas las reacciones ocurren en forma más ordenada, lográndose una red polimérica más continua y homogénea. En el caso en que la muestra fue envejecida a temperatura ambiente durante 4 meses, el sistema presenta fluctuaciones en menor grado que las muestras recién preparadas.

V.3.2. Efecto del Medio de Síntesis en la Gelificación y Secado de Diferentes Sistemas.

Se analiza la evolución de geles sintetizados en distintos medios. Los experimentos fotoacústicos fueron hechos para cada gel a temperatura constante o bajo tratamiento térmico cada 2°C/min. monitoreando desde el inicio la evolución del sistema.

TRANSICIÓN SOL-GEL.

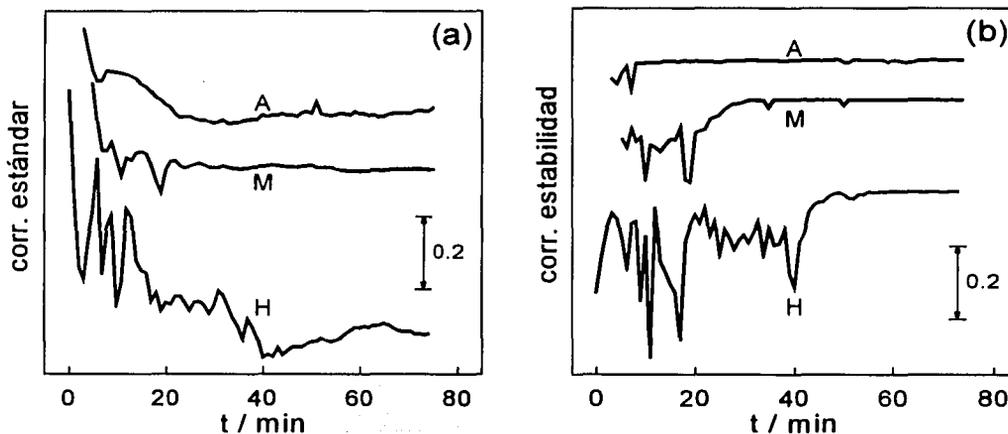


Fig. 5.7. (a) correlación estándar y (b) correlación de estabilidad, normalizadas, de señales fotoacústicas en función del tiempo para diferentes sistemas TiO_2 : Alcolgel (A), Hidrogel (H) y Micelar (M).

La Figura 5.7 (a) muestra la evolución del análisis de correlación estándar obtenida para la señal fotoacústica de sistemas basados en Titania en el estado inicial (sol). Cada curva es representante de un sol precursor diferente. En todos los casos se presenta al inicio del experimento el decremento de la señal, seguido por oscilaciones que son más pronunciadas en el sistema particulado, es decir, en el hidrogel.

El hidrogel es más inestable, por ser un sistema particulado donde el solvente se encuentra más libre y en mayor proporción que en los otros geles. Las interacciones físicas entre las unidades que lo forman son reversibles y por lo tanto más fáciles de romper, llevando a un mayor grado de inestabilidad.

El *micelar* es menos inestable que el hidrogel, con un rango de fluctuación entre los primeros 30 min. En un inicio el gel micelar está formado por partículas de óxido encerradas en los dominios acuosos de la micela, el sistema sigue reaccionando hasta que se va formando una red polimérica de óxido que se extiende por toda la muestra.

El *alcogel* es un sistema de tipo polimérico donde los oligómeros unidos por enlaces químicos, de tipo covalente (de mayor energía), forman una red polimérica donde las uniones son más difíciles de romper. Cuando se comparan los tres sistemas se observa que la sensibilidad de las medidas realizadas permite relacionar la estabilidad con el tipo de enlace que presenta el gel.

El análisis de estabilidad muestra de forma más clara el comportamiento de cada sistema, representado en la *figura 5.7 (b)*. Para el *alcogel*, el primer mínimo, que aparece alrededor de los 8 minutos, coincide visualmente con el t_g . Por otra parte, el hidrogel exhibe cinética de gelación baja [6], caracterizada por altas inestabilidades hasta los 50 min. El sistema micelar, con poco contenido de agua, exhibe un comportamiento intermedio con inestabilidades hasta los 35 min. Aunque, como se explicará más adelante, la evaporación del solvente y la gelificación ocurren simultáneamente, el pico discriminado en la gráfica de estabilidad a los 40 min. para el hidrogel, puede estar asociado a la transición sol-gel previamente determinada por medidas en la viscosidad [6]. Para el sistema micelar, deberá distinguirse estrictamente si la transición sol-gel (t_g) ocurre a los 12 min. o a los 20 min., para este sistema depende fuertemente la hidratación del AOT empleado en la preparación de la solución micelar [7].

EVOLUCIÓN TÉRMICA DE LOS DIFERENTES GELES.

En la etapa de secado los sistemas siguen evolucionando, continuando con fluctuaciones que son menores en los sistemas envejecidos. El gel *micelar* presenta un mayor intervalo de inestabilidad que coincide con el comportamiento de un sistema complejo con occlusión de agua, isooctano y surfactante entre los retículos de la red polimérica. Mientras que en el *hidrogel* y el *alcogel* las inestabilidades están más acotadas en tiempo.

Como se muestra en los gráficos de la *figura 5.7* a los 80 min., una alta fracción del solvente es evaporada, y todos los sistemas exhiben un comportamiento estable. Llegado este punto, la temperatura es elevada a 2°C /min., para promover el secado, la sinéresis y la cristalización del gel, así como la combustión de sustancias orgánicas. La *figura 5.8* muestra la correlación estándar y el análisis de estabilidad normalizadas de señales fotoacústicas como función de la temperatura.

La función de estabilidad de la *figura 5.8* muestra un claro pico centrado alrededor de los 120°C para el *alcogel*, a 110°C para el sistema *micelar* y a los 100°C para el *hidrogel*.

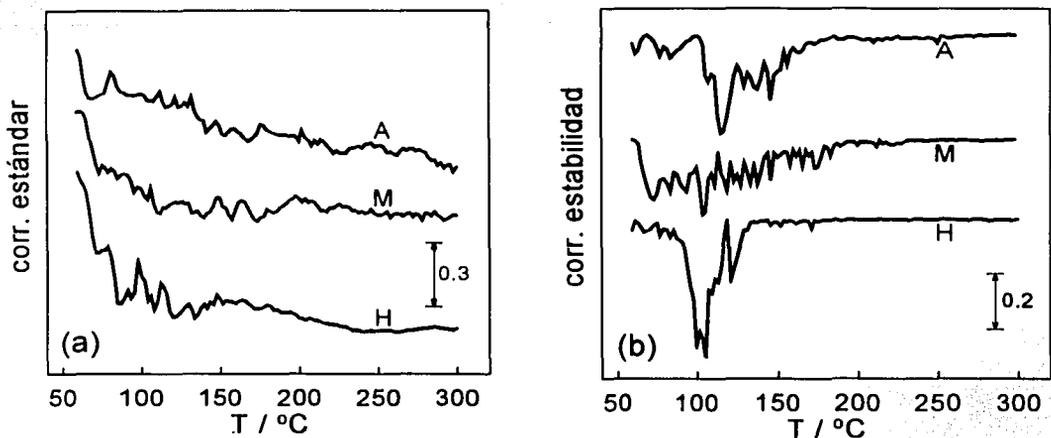


Fig. 5.8. (a) correlación estándar y (b) de estabilidad, normalizadas, de señales fotoacústicas en función de la temperatura para diferentes sistemas TiO_2 : Alcolgel, Hidrogel y Micelar.

En el caso de los sistemas envejecidos (xerogel), como se aprecia en la figura 5.9 el rango de mayor cambio esta más definido. El hecho es que los geles envejecidos, alcolgel y micelar, no muestran inestabilidades durante el tratamiento térmico, pero presentan un pico definido en los 130 y 140°C, respectivamente, que permiten afirmar que entre los 100 y 140°C hay una transición estructural intrínseca de los geles de titanio. Esta transición no está acompañada por una evolución térmica, y puede ser tentativamente asignada a un particular rearrreglo molecular [10].

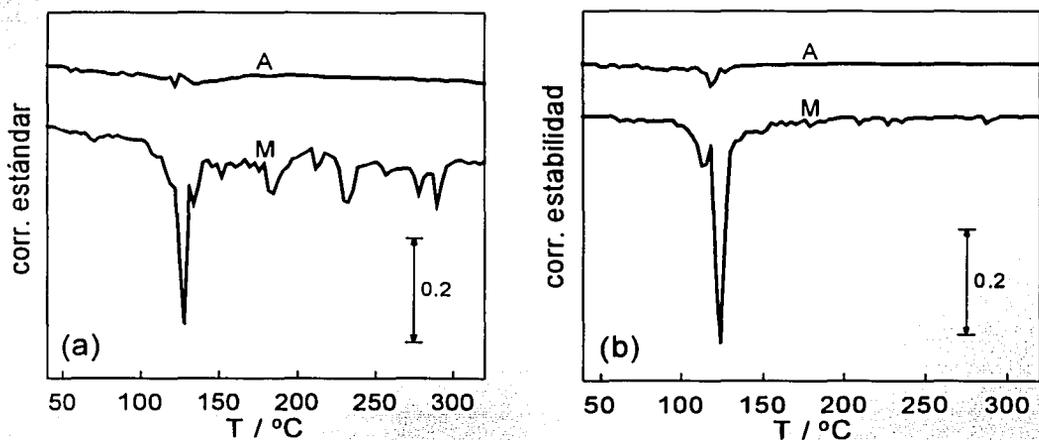


Fig.5.9 (a) correlación estándar y (b) de estabilidad de la señal fotoacústica en función de la temperatura para diferentes sistemas envejecidos TiO_2 : Alcolgel y Micelar.

En los geles envejecidos, se observa claramente ésta transición en los gráficos de correlación estándar y de estabilidad normalizados, mientras que para los geles frescos, las inestabilidades de los sistemas enmascaran el pico correspondiente, que claramente se distingue en la función de estabilidad.

V.4. Resultados obtenidos por DTA y TGA.

Con el objeto de corroborar y comparar los resultados obtenidos por fotoacústica se realizaron pruebas mediante el uso de las técnicas calorimétricas más conocidas: Análisis Térmico Diferencial (DTA-50 Shimadzu) y Termogravimetría (TGA-51 Shimadzu). Las medidas se realizaron en las mismas condiciones que los experimentos fotoacústicos con muestras replica de los diferentes sistemas. A continuación se presenta los resultados.

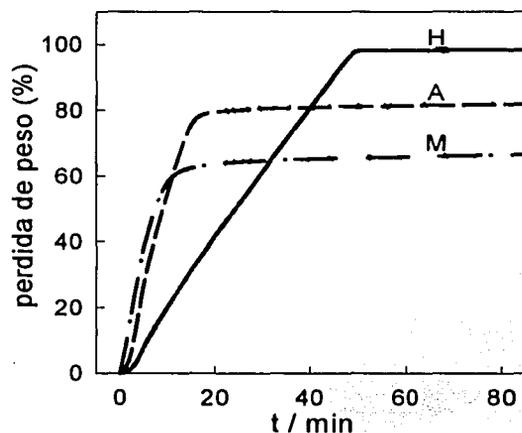


Fig.5.10. Pérdida de peso obtenido por TGA en función del tiempo para diferentes sistemas TiO_2 : Alcolgel (A). Hidrogel (H) y gel Micelar (M).

Los experimentos reproducidos con TGA (pérdida de peso en función del tiempo para los diferentes sistemas TiO_2) medidos a $60^\circ C$ durante 100 min. demostraron que el 80% de la masa se perdió en los primeros 20 min. para el alcolgel, 60% en los 10 min. para el sistema micelar, y casi el 100% en los 50 min. para el hidrogel. Esta pérdida de masa que se muestra en la Figura 5.10 corresponde a la evaporación del solvente, butanol en el caso del alcolgel, isooctano en el sistema micelar, y agua para el hidrogel. Estos resultados sostienen la idea de que las inestabilidades que

aparecen en los gráficos de correlación, no están directamente relacionadas con la evaporación del solvente. Por tanto, las inestabilidades representan cambios en la termoelasticidad de los geles, esto quizás asociado a un rearrreglo molecular, produciendo cambios en la estructura secundaria del gel, reversibilidad de enlaces O-Ti-O, ramificaciones y reacciones de entrecruzamientos o reacciones químicas oscilantes [10]. Por lo que sabemos, existen pocos reportes de inestabilidades en geles. Uno esperaría que estas inestabilidades ocurrieran en sistemas complejos. Sin embargo Kauffman y Avnir [8], encontraron inestabilidades por encima del t_g en sistemas de silica sol-gel-xerogel, mediante medidas de fluorescencia de pruebas sensibles (pyreno), durante la evolución del sistema. Guizard [9], también detectó oscilaciones en la emisión de pyreno o iones de lantánido durante la evolución de geles basados en silica y titanio sintetizados en solución micelar.

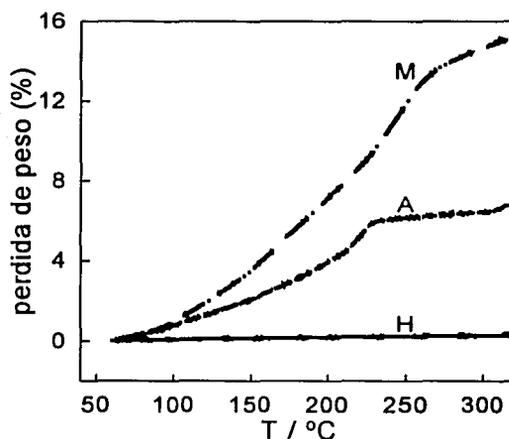


Fig. 5.11. Pérdida de peso obtenido por TGA en función de la temperatura para diferentes sistemas TiO_2 : Alcolgel (A), Hidrogel (H) y gel Micelar (M).

La Figura 5.11 muestra los resultados del TGA correspondientes al análisis de señales fotoacústicas como función de la temperatura para los diferentes geles, en un experimento réplica. Estos experimentos confirman que las inestabilidades obtenidas de las señales fotoacústicas no están relacionadas con cambios en la masa de la muestra y las características de los geles pueden ser sólo detectadas por técnicas sensibles. Así, estas inestabilidades pueden estar inequívocamente asociadas a los cambios a nivel molecular, como se propuso anteriormente.

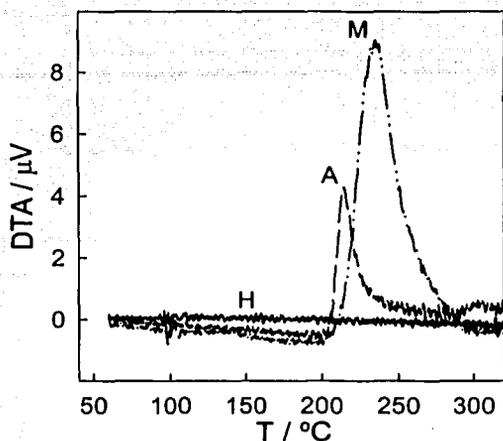


Fig. 5.12. DTA de diferentes geles TiO_2 : Alcogel (A), Hidrogel (H) y gel Micelar (M).

Es importante enfatizar que los trabajos previamente mencionados [8,9] que reportan inestabilidades están basados en experimentos sensibles localmente, mientras que el análisis de correlación de la señal fotoacústica da información de la evolución del sistema global. Aunque probablemente, el origen del rearrreglo molecular produce cambios oscilatorios en la termoelasticidad del material, no se puede decir que esto se concluye directamente de la señal fotoacústica. Cabe señalar que estas inestabilidades son más evidentes en sistemas particulados, tales como el hidrogel y el sistema micelar, y más insignificantes para los geles poliméricos. Siguiendo el razonamiento de Kauffman y Avnir [8], estas inestabilidades pueden estar tentativamente asociadas a reacciones oscilantes de naturaleza caótica. Otra posible explicación es que estas inestabilidades pueden ser reacciones químicas dirigidas por ramificaciones de cadenas o por entrecruzamiento entre cadenas [10].

Por medio del análisis de correlación fotoacústica, durante la rampa de temperatura, fue posible distinguir picos para cada uno de los sistemas: a los 120°C para el alcogel, a 110°C para el sistema micelar y a los 100°C para el hidrogel (Figura 5.9). A estas temperaturas no hay cambios apreciables en los resultados del TGA (Figura 5.11) y tampoco en los del DTA (Figura 5.12). Los experimentos de DTA exhiben un proceso exotérmico (cede calor) para el alcogel y el sistema micelar a los 215°C y 236°C, respectivamente. Estos procesos están relacionados con una pequeña pérdida de peso, como se encontró para estas muestras en el gráfico de TGA y se han relacionado a la descomposición de materia orgánica presente en la muestra. Así, los picos que se distinguen en las Figuras 5.8(b) y 5.9(b), representan un punto singular en la evolución del gel debido al particular

rearrreglo molecular. Esta singularidad es el rasgo principal en la evolución térmica del gel envejecido durante 4 meses en un frasco cerrado (*Figura 5.9*) [10].

A manera de resumir lo obtenido por cada una de las técnicas empleadas en este trabajo se presentan a continuación las siguientes tablas:

Muestras	Fotoacústica		TGA	
	Oscilaciones	t_g (estimado)	tiempo	Pérdida de masa
ALCOGEL	0-8 min.	~ 8 min.	20 min.	80%
HIDROGEL	0-50 min.	~ 40 min.	10 min.	60%
MICELAR	0-35 min.	12 ó 20 min.	50 min.	~100%

Tabla 5.1. Resultados obtenidos por fotoacústica y TGA para el Alcolgel, Hidrogel y Micelar. durante la evolución sol-gel.

Muestras	Fotoacústica (Pico sobresaliente)	DTA (Pico exotérmico)
ALCOGEL	120°C	215°C
ALCOGEL (envejecido)	130°C	—
MICELAR	110°C	236°C
MICELAR (envejecido)	140°C	—
HIDROGEL	100°C	—

Tabla 5.2. Resultados obtenidos por fotoacústica y DTA para el Alcolgel, Hidrogel, Micelar y sistemas envejecidos, durante la evolución térmica.

Cabe aclarar que en la tabla 5.2 se omitieron los resultados obtenidos por TGA, para cada muestra durante la rampa de temperatura, ya que la pérdida de masa en ese intervalo fue insignificante (Fig.5.11).

V.5. BIBLIOGRAFÍA.

1. Rosalba Castañeda Guzmán, Santiago J. Pérez Ruiz, Mayo Villagrán, José M. Saniger Blesa., *Thermal Stability and Phase Transitions by Photoacoustic Signal Analysis*, Analytical Sciences, April 2001, VOL.17 Special Issue 2001. The Japan for Analytical Chemistry
2. C. K. N. Pamel and A. C. Tam. *Rev.Mod.Phys.*53, 517, (1981).
3. Rosalba Castañeda Guzmán, *Fotoacústica aplicada al estudio de transiciones de fase en materia condensada: transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroeléctricas*. Tesis de Maestría, UNAM. (1997)
4. A. Rosencwaig, *A New Tool for Investigation in Solid*, *Anal. Chem.* 47, (1975).
5. R. M White. *Generation of elastic waves by transient surface heating*. *J.Appl.Phys.* 34, (1963).
6. M. C. Marchi, S. A. Bilmes, R. M. Negri; *Langmuir*, 13: 3665 (1997).
7. Ginzberg,B.;Bilmes, S.A. *Progr. Colloid Polym Sci.* 102: 51 (1996).
8. Kaufman, V.R.; Avnir,D. *Mat.Res. Soc. Symp. Proc.*; 73: 145 (1986)
9. Guizard, C.; Achddou, J.C.; Larbot, A.; Cot,L.: Le Flem, G.: Parent,C.: Lurin. C.: *SPIE*, 1328: 208 (1990).
10. M. Claudia Marchi, Rosalba Castañeda Guzmán, Argelia Pérez Pacheco, Sara A.Bilmes and Mayo Villagrán Muniz. *Photoacoustic Analysis of the evolution from sols to aged gels. Comparison of different initial titania sols. Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties*. June 22-27, 2003, Boulder, Colorado, USA.

CONCLUSIONES GENERALES.

En el presente trabajo se empleó la técnica fotoacústica inducida con láser pulsado para el estudio de la evolución durante la condensación y/o polimerización de oligómeros o nanopartículas de sistemas basados en titania sintetizados en distintos medios: H₂O, BuOH y micelas inversas de H₂O/AOT/isooctano.

La técnica fotoacústica ha demostrado tener una amplia gama de aplicaciones, así como ser una poderosa herramienta en la caracterización de materiales a partir de la absorción electromagnética de la longitud de onda de láser pulsado. Una de sus principales ventajas es que no requiere que la muestra tenga un determinado tamaño o forma ni preparación previa, además de resultar adecuada tanto para materiales con bajos coeficientes de absorción como para materiales altamente absorbentes o dispersivos. La sensibilidad de la técnica se basa en el hecho de que las señales que se miden son de naturaleza diferente a la radiación de excitación, el proceso se monitorea en tiempo real, y no se requiere amplificación ya que las señales acústicas tienen un alto nivel y una magnífica relación señal a ruido. El arreglo experimental empleado, a diferencia de la técnica convencional tiene la ventaja, además, de ser simple y confiable.

Mediante el uso del método fotoacústico con láser pulsado es posible seguir los cambios termoelásticos que ocurren durante la evolución sol-gel-xerogel, así como la de materiales obtenidos después de un tratamiento térmico, basándose en la correlación entre señales acústicas, y de este modo se pueden evaluar los procesos que ocurren a partir del sol, especialmente la estabilidad del sistema presenciando la difusión y evaporación del solvente.

La técnica fotoacústica proporciona evidencia clara del proceso que ocurre en tiempo real antes y después del tiempo de gelificación, período en el cual otras técnicas muestran pocas variaciones en la señal.

Se presenciaron inestabilidades en los diferentes sistemas (Fig.5.7, 5.8, 5.9). Se propone que estas inestabilidades representan cambios en la termoelasticidad de los geles asociadas a un rearrreglo molecular particular, que produce cambios en la estructura secundaria del gel, así como reversibilidad de enlaces O-Ti-O, ramificaciones y reacciones de entrecruzamientos o reacciones químicas oscilantes. Estos cambios fueron reportados para otros sistemas mediante espectroscopía de emisión de sondas fluorescentes (Kauffan and Avnir, V.5.7).

Se comprobó en este trabajo que, el análisis de correlación de la onda fotoacústica obtenidas por excitación de láser pulsado permite obtener valiosa información fenomenológica, en la estabilidad de sistemas para la evolución de soles a geles envejecidos.

Este análisis proporciona un instrumento poderoso para la comprensión de sistemas complejos que requieren más información que la obtenida por análisis convencionales donde se considera únicamente el primer pico de la señal fotoacústica.

Las principales conclusiones que pueden derivarse de las gráficas obtenidas por fotoacústica para los soles de titania son las siguientes:

1. Durante la evolución antes y después de la gelificación, los sistemas tienen un comportamiento oscilatorio ya sea a temperatura constante o bajo tratamiento térmico (Fig.5.7 y 5.8). Aunque por debajo de t_g , este comportamiento puede ser debido a la evaporación del solvente y la gelificación simultáneamente. Para el alcogel y el hidrogel es posible distinguir t_g de las gráficas de estabilidad (Fig.5.7 a).
2. Durante la transición sol-gel las oscilaciones son más pronunciadas en los sistemas particulados (hidrogel y micelar) que en el sistema polimérico (alcogel) (Fig.5.7).
3. Las oscilaciones durante el tratamiento térmico, son más evidentes en los geles frescos (Fig.5.8), y son insignificantes en los geles previamente envejecidos (Fig.5.9).
4. Por lo menos, para los geles de óxido de titanio, es posible distinguir una transición estructural en el rango de 100 y 140°C que probablemente corresponda a un específico rearrreglo molecular.

Para futuros trabajos con otros sistemas geles se prevee determinar la química involucrada en los procesos oscilatorios.

Por tanto, se ha mostrado la alta sensibilidad de la técnica empleada para observar los cambios termoelásticos que sufre la muestra sometida a diferentes temperaturas.

El resultado de la técnica fotoacústica demostró ser altamente sensible al ser comparada con las técnicas convencionales de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y de Termogravimetría (TGA). Con fotoacústica se obtuvieron tres picos sobresalientes correspondientes a una temperatura para cada muestra, a esas temperaturas no se presentó ningún cambio en los resultados del TGA ni del DTA (tabla 5.2).

La fotoacústica al basarse en el estudio de los parámetros termoelásticos del material, le confiere un carácter complementario, por lo que su aplicación puede resultar muy conveniente, sobre todo para casos que no resulten adecuados para el DTA (bajas entalpías) y TGA (cambios estructurales que no involucran pérdida de masa).

Sin embargo, a pesar de que la técnica tiene la virtud de ser especialmente sensible a los cambios termoelásticos ocurridos en el material, resulta difícil el análisis e interpretación de los

resultados, sobre todo al tratarse de materiales como los geles cuyas propiedades aún no ha sido posible determinar con precisión. Durante la evolución sol a gel pueden estar involucrados diversos procesos, de ahí, que no esperábamos que la señal fotoacústica se comportará de manera suave.

Pese a ello los resultados obtenidos en esta tesis aportan información significativa en la evolución del proceso sol-gel, que mediante otras técnicas no ha sido posible evaluar.

Finalmente para la optimización de la técnica, resulta indispensable controlar las condiciones experimentales, ya que cualquier agente externo del tipo contaminante puede interferir en la detección y por tanto alterar los resultados.

Una de las tareas pendientes de este trabajo es estudiar el comportamiento de cada uno de los distintos sistemas con altas temperaturas.

APÉNDICE.

Modelo Matemático para la fotoacústica pulsada, (Modelo de Rose).

Se describen los resultados principales del modelo matemático presentado por Rose [1.6.14], para la generación de ondas acústicas por un pulso láser, mostrado en la *Figura 1*, para cualquier punto R, θ y para el caso particular de una placa de grosor d en la dirección axial.

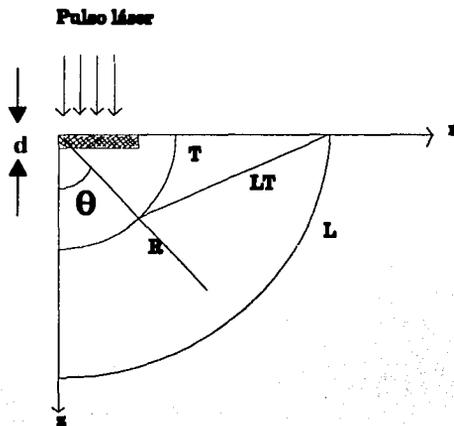


Figura 1. Sistema de coordenadas en la generación de las ondas fotoacústicas, donde L es la onda longitudinal, T es la onda transversal, y LT es la onda longitudinal-transversal.

De acuerdo a la densidad de potencia óptica aplicada sobre una superficie libre, pueden ocurrir mecanismos de generación de ondas elásticas que pueden ser de dos tipos: las que modifican la superficie irradiada (régimen de ablación) y las que no lo hacen (régimen termoelástico o expansión termoelástica), en esta última los pulsos cortos son de baja potencia, de forma tal que el sólido no se funde y la fuente acústica, debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie libre [1.6.15]. Para el régimen de ablación, la densidad de potencia es tan alta que ocurre fusión y evaporación, transfiriendo momento por el material removido del sólido, este régimen está caracterizado por fuerzas normales a la superficie irradiada.

Cuando un pulso de luz láser de baja potencia incide sobre una superficie sólida (régimen termoelástico), una parte de la energía incidente se refleja, la otra parte se absorbe y si no hay procesos radiativos esta energía se convierte en calor. La variación de temperatura, localizada en la

superficie produce una expansión térmica la cual a su vez crea un transitorio de campo de tensión elástico, es decir la expansión térmica resultante actúa como un volumen fuente de ondas elásticas.

Para la componente u_n ($n=1,2,3$) del desplazamiento elástico u de un sólido, usando coordenadas cartesianas x_1, x_2, x_3 , tenemos:

$$u_n(x, t) = \int_V c_{ijkl} \varepsilon_{kl}^T(\xi, t) * \frac{\partial G_{ni}(x; \xi; t)}{\partial \xi_j} dV(\xi) \quad (1)$$

donde c_{ijkl} denota los coeficientes del tensor de rigidez elásticos, ε_{kl}^T el tensor transpuesto de deformaciones, libre de tensión que especifica la fuente. $G_{ni}(x; \xi; t)$ es la función de Green de la n -ésima componente del desplazamiento para la posición (x, y) a un tiempo t debido a una fuerza puntual impulsiva paralela al eje x_i aplicado en el punto ξ para el tiempo $t=0$. La integral sobre ξ expande el volumen V en el cual la función fuente ε_{kl}^T es diferente de cero; este volumen puede constituir el total, o solo una parte del cuerpo elástico. En la (ec. 1) se ha supuesto que el cuerpo elástico se encuentre en estado de equilibrio antes de la aparición de la fuente en $t=0$. El asterisco usado en la (ec. 1) denota una convolución sobre t .

Suponiendo que una fuente de extensión finita puede aproximarse por una fuente puntual, se puede cambiar el origen de las coordenadas para coincidir con la posición de la fuente puntual equivalente, así la (ec. 1) será:

$$u_n(x, t) = M_{ij}(t) * \frac{\partial G_{ni}(x; 0; t)}{\partial \xi_j} \quad (2a)$$

$$M_{ij}(t) = \int_V c_{ijkl} \varepsilon_{kl}^T(\xi, t) dV(\xi) \quad (2b)$$

donde M_{ij} denota la fuerza de la fuente puntual.

Para el caso isotrópico con respecto tanto a propiedades mecánicas como térmicas, se obtiene la siguiente representación para el desplazamiento en lugar de las ecs. 2.

$$u(x, t) = M(t) * g(x; 0; t) \quad (3a)$$

$$M(t) = E(1 - 2\nu)^{-1} \alpha^T \int_V T(\xi, t) dV(\xi) \quad (3b)$$

$$\mathbf{g}_n(\mathbf{x}; \xi; \mathbf{t}) = \frac{\partial G_{ni}(\mathbf{x}; \xi; \mathbf{t})}{\partial \xi_i} \quad (3c)$$

donde $\mathbf{E} = 2\mu(1 + \nu)$ es el modulo de Young, μ es modulo cortante y ν la razón de Poisson, dos constantes elásticas independientes.

Así, la fuerza de la fuente puntual puede especificarse por una función escalar $M(\mathbf{t})$, en lugar del tensor en la (ec.2b), que se requiere para el caso anisotrópico. En este resultado se ha usado que, si $T(\mathbf{x}, \mathbf{t})$ denota la función de temperatura (arriba de la temperatura ambiente inicial) para (\mathbf{x}, \mathbf{t}) las deformaciones apropiadas libres de tensión en un material isotrópico está dado por:

$$\epsilon_{kl}^T(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = \alpha^T T(\mathbf{x}, \mathbf{t}) \delta_{kl}$$

donde δ_{kl} denota la delta de Kronecker, y α^T es el coeficiente de expansión térmica lineal. Además se han usado los coeficientes de rigidez isotrópicos dados por:

$$c_{ijkl} = \mu \left[(1 - 2\nu)^{-1} 2\nu \delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} \right]$$

Las velocidades de onda c_L , c_T de las ondas longitudinal y transversal respectivamente, pueden expresarse en termino de μ , ν y de la densidad del material ρ como sigue:

$$c_L^2 = 2\mu(1 - \nu) / [\rho(1 - 2\nu)], \quad c_T^2 = \mu / \rho$$

Es conveniente trabajar con los reciprocos de estas velocidades, sea $a = c_L^{-1}$ y $b = c_T^{-1}$, y definimos las siguientes constantes.

$$\kappa = (1 - 2\nu) / (2 - 2\nu) = c_T^2 / c_L^2 \quad (4a)$$

$$\Lambda = \kappa / (\pi\mu) \quad (4b)$$

Relación de la fuerza de la fuente y la forma del pulso láser.

La parte de la energía electromagnética convertida en calor actúa como una fuente de calor distribuido en la muestra. Si especificamos la densidad $h(\mathbf{x}, \mathbf{t})$ de la fuente en la forma:

$$h(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = QN(\mathbf{x})q(\mathbf{t}), \quad (5a)$$

$$\int_V N(\mathbf{x}) dV = 1, \quad \int_0^\infty q(\mathbf{t}) dt = 1 \quad (5b)$$

donde $N(x)$ describe la distribución espacial normalizada, $q(t)$ la forma del pulso láser normalizado, y Q representa el calor total de entrada debido al pulso láser. La función de temperatura resultante $T(x,t)$ se determina resolviendo la ecuación de difusión de calor:

$$\nabla^2 T - \frac{k^{-1} \partial T}{\partial t} = -K^{-1} h(x, t), \quad (6a)$$

sujeta a las condiciones iniciales:

$$T = \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad \text{para } t \leq 0, \quad (6b)$$

y las condiciones de frontera apropiadas. Donde los parámetros térmicos son: la difusividad térmica k y la conductividad térmica K .

Si suponemos que no se pierde calor por conducción o radiación en la muestra (lo cual es una suposición razonable para la escala de tiempo de interés experimental), la condición de frontera apropiada es:

$$n \cdot \nabla T(x, t) = 0, \quad x \in S, \quad t > 0, \quad (6c)$$

donde n denota la normal hacia afuera de la superficie S de la muestra. De las (ecs. 3-6) podemos deducir que la derivada en el tiempo de la fuerza de la fuente $M(t)$ esta dado por:

$$\dot{M}(t) = E \alpha^T (1 - 2\nu)^{-1} \int_V \frac{\partial T}{\partial t} dV = \Gamma q(t), \quad (7a)$$

$$\Gamma = E \alpha^T k Q [(1 - 2\nu) K]^{-1}, \quad (7b)$$

usando el teorema de Gauss y la condición de frontera, (ec. 6c), se demuestra que la integral de volumen de $\nabla^2 T$ desaparece. Integrando sobre t , obtenemos $M(t)$. Esto muestra que la fuerza de la fuente puntual puede determinarse directamente de los parámetros del pulso láser, sin tener que resolver la ecuación de difusión térmica (ec. 6) para obtener $T(x,t)$.

Substituyendo $M(t)$ en la (ec. 3) se puede derivar la siguiente representación:

$$u(x, t) = \Gamma q(t) * g^H(x; 0; t), \quad (8)$$

donde H indica que el termino de fuente singular que especifica la función de Green g^H fue cambiado por una función de paso de Heaviside $H(t)$ en lugar de una función delta.

Rose desarrolló las funciones de Green para los desplazamientos longitudinal, transversal, y ondas de superficie (Rayleigh). A continuación se resumen tales resultados para los casos de interés de este trabajo.

La función de Green Longitudinal para cualquier punto R, θ esta dado por:

$$\mathbf{g}_R^H(\mathbf{R}, \theta, t) \cong \Lambda a \mathbf{R}^{-1} A \delta(t - aR) + O(\mathbf{R}^{-2}) \quad (9)$$

donde

$$A = \frac{\text{sen } \theta \text{ sen } 2\theta (\kappa^{-1} - \text{sen}^2 \theta)^{1/2}}{(\kappa^{-1} - \text{sen}^2 2\theta)^2 + 2 \text{sen } \theta \text{ sen } 2\theta (\kappa^{-1} + \text{sen}^2 \theta)^{1/2}} \quad (10)$$

A es la función de directividad para la onda longitudinal, así, la función de desplazamiento longitudinal para cualquier punto R, θ (cc. 8) será:

$$\mathbf{u}_R(\mathbf{R}, \theta, t) = \frac{(1 + \nu) \alpha^T \mathbf{k} \mathbf{Q}}{\pi(1 - \nu) \mathbf{K}} \frac{1}{R} a A q(t - aR) + O(\mathbf{R}^{-2}) \quad (11)$$

Si se considera el caso particular de que $z = h$, donde h es el grosor del material para el desplazamiento axial, g_z^H para el punto $r=0, z=h$ suponiendo que la onda longitudinal se refleja 2 veces y tarda un tiempo $t = 3ah$. Así encontramos que para $t < 3ah$ el desplazamiento epicentral está dado por:

$$\mathbf{g}_z^H(0, h, t) = 4 \Lambda b^2 h [\dot{F}_L(t, h) + \dot{F}_T(t, h)] \quad (12)$$

donde

$$F_L(t, h) = -H(t - ah) (\zeta^2 \alpha^2 \beta \mathfrak{R}^2)_{\zeta=(t^2/h^2 - b^2)^{1/2}} \quad (13a)$$

y

$$F_T(t, h) = H(t - bh) (\zeta^2 \alpha \beta^2 \gamma \mathfrak{R}^2)_{\zeta=(t^2/h^2 - b^2)^{1/2}} \quad (13b)$$

Por lo tanto

$$\mathbf{u}_z(0, h, t) = \Gamma q(t) * \mathbf{g}_z^H(0, h, t) = \frac{4(1 + \nu) \alpha^T \mathbf{k} \mathbf{Q}}{\pi(1 - \nu) \mathbf{K}} b^2 q(t) h [\dot{F}_L(t, h) + \dot{F}_T(t, h)] \quad (14)$$

o bien,

$$u_z(0, h, t) = -\frac{8(1+\nu)\alpha T k Q}{\pi(1-\nu)K} \kappa^{3/2} h^{-2} q(t) \quad (15)$$

con:

$$\alpha = (a^2 + \zeta^2)^{1/2}, \quad \beta = (b^2 + \zeta^2)^{1/2},$$
$$\gamma = (b^2 + 2\zeta^2), \quad \Re = (\gamma^2 - 4\zeta^2\alpha\beta)^{-1}$$

La ecuación 15 describe el comportamiento de la función de desplazamiento elástico de un material sólido de grosor h excitado con pulsos láser en la dirección axial. Observe que este comportamiento depende de las propiedades elásticas y térmicas del material (como las ecuaciones 1.19 y 1.20 del modelo fenomenológico), pero incluye además, la forma y magnitud de la energía incidente.

La eficiencia con que esta señal se transmitirá al sensor PZT depende de las condiciones de acoplamiento mecánico, es decir de la impedancia acústica entre ambos medios (muestra-sensor), si el acoplamiento fuera bueno, la energía se transmitiría sin pérdida, así la señal eléctrica registrada con un osciloscopio dependería únicamente de las propiedades termoelásticas descritas en la ec. 15 y de las características del sensor PZT [I.6.19].

Si se logra que el sensor PZT mantenga constantes sus parámetros al variar la temperatura, las variaciones que aparezcan en la señal fotoacústica se deberán sólo al comportamiento del material de prueba ante los cambios de temperatura.

GLOSARIO.

Aerogel:

Sobrante de un alcogel cuando se le extrae la parte líquida sin dañar la parte sólida (esto se consigue normalmente mediante la extracción supercrítica). Si se hace correctamente, el aerogel conserva la forma original del alcogel y como mínimo un 50% (normalmente >85%) del volumen del alcogel.

Alcogel:

Producto del proceso de transición sol-gel. Cuando se alcanza el punto de gel, la mezcla forma una sustancia rígida denominada alcogel. Un alcogel consta de dos partes, una sólida y otra líquida. La parte sólida es la red tridimensional de partículas de óxido unidas. La parte líquida (el solvente original del sol) rellena el espacio libre que queda alrededor de la parte sólida.

Análisis Térmico Diferencial (DTA):

Método de cambio de temperatura en el cual se mide la diferencia en temperatura, entre una sustancia y un material de referencia mientras ambas están sujetas a un programa de temperatura controlado.

Catálisis:

Transformación química motivada por cuerpos que al finalizar la reacción aparecen inalterados.

Catalizador:

Sustancia cuya presencia hace reaccionar a dos o más productos entre sí, que por sí solos permanecerían prácticamente inertes unos frente a otros. En la química macromolecular también se denomina iniciador.

Coloide:

Una suspensión en la cual la fase dispersada es tan pequeña (1~1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por las fuerzas de corto alcance, tales como atracción de van der Waals y cargas superficiales.

Condensación:

Un proceso en el que los grupos hidróxilos se agrupan para formar enlaces del metal-oxígeno-metal, mientras que lanza una molécula de agua, dando por resultado la formación de partículas o de racimos sólidos. El crecimiento de partículas o racimos, al ligarse forman cadenas y redes que extienden a través del solenoide.

Compartimentalizar:

Dividir en compartimentos.

Diálisis:

Separación de los cristaloides y los coloides contenidos en una mezcla o solución, gracias a su diversa difusibilidad a través de una membrana porosa e impermeable.

Dispersión:

QUIM. Fluido que contiene uniformemente repartido en su masa un cuerpo en suspensión o en estado coloidal.

Enlaces:

Los átomos para formar moléculas o cristales, se unen mediante enlaces químicos. Los enlaces pueden ser iónicos, covalentes, metálicos y de Van der Waals. *Enlace iónico:* Cuando un átomo pierde o gana electrones en su órbita exterior, se dice que se forma un ion. *Enlace covalente:* En este tipo de enlace se comparten uno o más electrones de un átomo con los átomos vecinos. Estos enlaces son muy fuertes y pueden formar sólidos de un mismo elemento con propiedades físicas muy distintas. *Enlace de Van der Waals:* El enlace más débil de los cristales sólidos es el que se debe a las fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son el resultado de pequeños desequilibrios en la distribución de las cargas eléctricas del material. Por ello las moléculas se polarizan, es decir, durante un breve momento cargas negativas se agrupan en un lado de la molécula y el otro lado se carga positivamente.

Entalpía de formación:

El calor (exotérmico o endotérmico) liberado o absorbido, en la formación de un compuesto a partir de sus elementos a temperatura y presión constante, se llama calor de formación o entalpía de formación

Floculación:

Precipitación de los coloides de una solución en copos discretos, y no como una coagulación en masa.

Gel:

Red interconectada, rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas con longitud generalmente superior a 1 μm .

Isoeléctrico:

(iso eléctrico): 1º [cuerpo] Neutro eléctricamente; que posee el mismo número de cargas positivas que negativas. 2º De igual potencial eléctrico.

Micela:

Unidad estructural submicroscópica de protoplasma, integrada por moléculas polímeras.

Micropartículas:

Partículas con diámetro entre 1 a 1000 micrómetro.

Microviscosidad:

Término que se emplea para distinguir la fricción local que los microdominios ejercen sobre la sonda de la viscosidad macroscópica del sistema.

Monómero:

Molécula, generalmente de la química orgánica, capaz de combinarse con moléculas de su misma naturaleza para formar un producto de peso molecular muy elevado, denominado polímero.

Nanopartículas:

Partículas con diámetro entre 0.001 a 1 micrómetro.

Número de coordinación:

Número de átomos (o iones) que rodean a un átomo (o ion) en una red cristalina, o un arreglo molecular.

Ocluir:

Cerrar un conducto, como un intestino, con algo que lo obstruya, o un orificio, de modo que no se pueda abrir naturalmente.

Oligomerización:

Agregación de moléculas para la formación de una estructura más compleja formada por subunidades independientes. Hablamos de homo-oligomerización, si las distintas subunidades son idénticas entre sí y de hetero-oligomerización si éstas son distintas.

Polimerización:

Mecanismo por el cual las moléculas iguales se unen "n" veces, formando una gran molécula que se llama polímero.

Polímero:

Sustancia macromolecular cuyas moléculas están constituidas por un conjunto de monómeros enlazados en forma de cadena (moléculas lineales o ramificadas).

Precipitado:

Materia cristalina que se forma en un medio líquido, por adición de ciertos reactivos químicos.

Punto de gel:

Momento en que la red de partículas de óxido unidas abarca el contenedor donde se encuentra el sol. Cuando se alcanza el punto de gel, el sol se convierte en Alcolgel.

Reología:

Parte de la física que trata de la viscosidad, de la plasticidad, la elasticidad y, en general del flujo de la materia.

Sol:

Dispersión de partículas coloidales (1-100 nm) en líquido. Solución de varios reactivos que sufren reacciones de hidrólisis y de condensación. El peso molecular del tipo de óxido que se produce no deja de aumentar. A medida que crecen, estas especies suelen empezar a unirse unas a otras formando una red tridimensional.

Surfactivo:

Producto que en disolución acuosa, se halla más concentrado en la superficie de contacto con una sustancia no miscible que en la masa del disolvente.

Termogravimetría (TGA):

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra. sin embargo existen cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

Xerogel:

Producto después de evaporación del disolvente.