





Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPÓSITO  $\text{SiO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  CON PROPIEDADES HIDROFÓBICAS Y AUTOLIMPIABLES**

Opción de titulación  
**Tesis individual**

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Ingeniero en Nanotecnología

**Presenta:**

Juan Antonio López Rubio

**Dirigido por:**

Dra. Karen Esquivel Escalante

SINODALES

Dra. Karen Esquivel Escalante

Presidente

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña

Secretario

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Vocal

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Suplente

\_\_\_\_\_

Firma

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.



## RESUMEN

Tanto en la naturaleza como en la vida cotidiana la humectabilidad en la superficie de los sólidos es un fenómeno de gran importancia y relevancia. Años atrás se observó que dicho fenómeno depende en su mayoría de la composición química y de la microestructura de la superficie del sólido. Aquellas superficies sólidas que están en contacto con gotas de agua y son capaces de mantener un ángulo de contacto mayor a  $90^\circ$  se conocen como hidrofóbicas. Debido a sus características, las superficies hidrofóbicas tienen una amplia gama de aplicaciones y no sólo pueden ser usadas para evitar la humectación sino también para prevenir la contaminación y corrosión de la superficie.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un recubrimiento híbrido, hidrofóbico y auto-limpiable a base de dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y Polidimetil Siloxano (PDMS). La síntesis se llevó a cabo por el método Sol-Gel asistido por sonoquímica. Se obtuvo un recubrimiento con alto contenido de cerámica completamente hidrofóbico, que forma una barrera química, la cual podría producir un rechazo a nivel molecular contra los agentes corrosivos, evitando el paso de éstos a través del recubrimiento protector. Adicionalmente el carácter híbrido del recubrimiento puede hacerlo altamente resistente al desgaste. Para su caracterización se realizaron pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), s-BET, DSC y TGA, pruebas de ángulo de contacto, Difracción de rayos X y Espectroscopia Raman.

**Palabras Clave:** Recubrimiento híbrido, método Sol-Gel, Ultrasonido, hidrofóbico.

## SUMMARY

Both in nature and in daily life, the wettability on the surface of solids is a phenomenon of great importance and relevance. Years ago it was observed that this phenomenon depends mostly on the chemical composition and the microstructure of the surface of the solid. Those solid surfaces that are in contact with drops of water and are able to maintain a contact angle greater than  $90^\circ$  are referred to as hydrophobic surfaces. Due to their characteristics, hydrophobic surfaces have a wide range of applications and can not only be used to avoid the wetting but also to prevent the corrosion and contamination of the surface.

In this work we report the synthesis and characterization of a coating hybrid, hydrophobic and self-cleaning composite. The synthesis was performed by Sol-Gel method assisted by sonochemistry.

We obtained a coating with high content of ceramic completely hydrophobic, which forms a chemical barrier, which could produce a rejection at the molecular level against corrosive agents, preventing the passage of these through to the protective coating. In addition, the character hybrid of the coating could make it highly resistant to wear and tear. For its characterization some tests were performed with a Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (MET), s-BET, DSC, and TGA tests, contact angle, X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy.

**Key words:** Coating hybrid, Sol-Gel method, ultrasound, hydrophobic.



## **AGRADECIMIENTOS**

### **A Dios**

Gracias Dios porque hasta ahora todo ha salido como lo había planeado, sigo teniendo una hermosa familia y gente que me ama. Además, estoy seguro que a donde vaya, siempre contaré con tu protección y gracia.

### **A mi Madre**

No todos tienen la suerte de tenerte y me siento bendecido porque estás en mi vida. Siempre has sido una mujer muy fuerte, una mujer que no se deja vencer por las adversidades. Cuando me cuentas todo lo que viviste, todo por lo que tuviste que pasar siempre me digo que tal vez yo me hubiera dado por vencido. Gracias, Madre, por tus enseñanzas, por tu amor, tus sacrificios, por darme una buena vida. Sin duda eres la mejor Madre del mundo y le agradezco a Dios que me hayas tocado a mí. Te amo.

### **A mi novia**

Desde que nos conocimos siempre has tratado de ayudarme en todo lo que te pido, dando lo mejor de ti, desviviéndote por hacerme feliz. Quiero tenerte a mi lado, tener siempre tu consejo oportuno y enfrentarnos a lo que viene. Quiero darte las gracias por ser tan maravillosa, sincera y cariñosa. Gracias por ser mía.

### **A mis hermanos**

Porque me han brindado su apoyo incondicional y por compartir buenos y malos momentos.

***Yo, un universo en átomos, un átomo en el universo.***

Richard Feynman



# ÍNDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
2.	REVISIÓN DE LA LITERATURA.....	5
2.1.	PROCESO SOL-GEL.....	5
2.1.1.	<i>QUÍMICA DE ALCÓXIDOS</i> .....	7
2.1.2.	<i>EFFECTOS DE LAS VARIABLES EN EL PROCESO SOL-GEL</i> .....	10
2.2.	DIÓXIDO DE SILICIO (SiO <sub>2</sub> ) .....	13
2.3.	DIÓXIDO DE TITANIO (TiO <sub>2</sub> ).....	15
2.4.	POLIDIMETILSILOXANO (PDMS).....	19
2.5.	SONOQUÍMICA .....	20
2.5.1.	<i>PRESIÓN ACÚSTICA E INTENSIDAD</i> .....	22
2.5.2.	<i>CAVITACION ACÚSTICA</i> .....	23
2.5.3.	<i>DINÁMICA DE LAS BURBUJAS</i> .....	26
2.6.	HIDROFOBICIDAD Y AGENTES ACOPLANTES .....	29
2.6.1.	<i>PELICULA HIDROFÓBICA</i> .....	29
2.6.2.	<i>CARACTERÍSTICAS HIDROFOBICIDAD</i> .....	30
2.6.3.	<i>AGENTES ACOPLANTES</i> .....	36
3.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	39
3.1.	HIPÓTESIS .....	39
3.2.	OBJETIVO GENERAL .....	39
3.2.1.	<i>OBJETIVOS PARTICULARES</i> .....	39
4.	METODOLOGÍA.....	40
4.1.	SÍNTESIS DEL COMPÓSITO HÍBRIDO DE SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	40
4.2.	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN .....	42
4.2.1.	<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS X</i> .....	42
4.2.2.	<i>ESPECTROSCOPIA RAMAN</i> .....	42
4.2.3.	<i>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN</i> .....	42

4.2.4.	<b>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO</b> .....	43
4.2.5.	<b>ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (s-BET)</b> .....	43
4.2.6.	<b>CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)</b> .....	43
4.2.7.	<b>ÁNGULO DE CONTACTO</b> .....	43
4.2.8.	<b>DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO</b> .....	43
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>44</b>
5.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	45
5.2.	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	46
5.3.	S-BET .....	48
5.4.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) .....	50
5.5.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	53
5.6.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) .....	56
5.7.	ÁNGULO DE CONTACTO .....	57
5.8.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO .....	59
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO</b> .....	<b>60</b>
<b>7.</b>	<b>APÉNDICE</b> .....	<b>61</b>
7.1.	ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X .....	61
7.1.1.	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	61
7.1.2.	<b>CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X</b> .....	61
7.1.3.	<b>MÉTODOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b> .....	61
7.2.	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	69
7.2.1.	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	69
7.2.2.	<b>FENÓMENO RAMAN</b> .....	69
7.3.	MÉTODO DE B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT Y TELLER).....	72
7.3.1.	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	72
7.3.2.	<b>SORCIÓN DE GAS</b> .....	72
7.3.3.	<b>PRINCIPIOS DE MEDICIÓN</b> .....	73
7.4.	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN .....	75

**7.4.1. INTRODUCCIÓN .....75**

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.....	5
<b>FIGURA 2</b> ESTRUCTURA QUÍMICA DEL TETRAETIL ORTOSILICATO (TEOS).....	8
<b>FIGURA 3</b> FASES CRISTALINAS DEL DIÓXIDO DE SILICIO: A) CUARZO A (TRIGONAL), B) CUARZO $\beta$ (HEXAGONAL), C) CRISTOBALITA (TETRAGONAL) Y D) TRIMIDITA (ORTORRÓMBICA).....	14
<b>FIGURA 4</b> FASES CRISTALINAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO: A) RUTILO (ESTRUCTURA TETRAGONAL), B) ANATASA (ESTRUCTURA OCTAÉDRICA), C) BROOKITA (ESTRUCTURA ORTORRÓMBICA) .....	16
<b>FIGURA 5</b> GRUPOS HIDROXILO GENERADOS EN LA SUPERFICIE DEL TIO <sub>2</sub> .....	17
<b>FIGURA 6</b> FÓRMULA QUÍMICA DEL POLIDIMETILSILOXANO (PDMS) .....	19
<b>FIGURA 7</b> (A) SUPERFICIE RUGOSA, (B) SUPERFICIE LISA.....	30
<b>FIGURA 8</b> CAPA MONOMOLECULAR DE TITANIO POR EL MECANISMO DE ALCOHOLISIS DEL GRUPO MONOALCOXI DEBIDO AL USO DE UN AGENTE ACOPLANTE DE TITANIO, LLEVANDO EL PROTÓN A LA SUPERFICIE DE LA FASE INORGÁNICA. ....	37
<b>FIGURA 9</b> AGLOMERADO DE PARTÍCULAS INORGÁNICAS CON AGUA DE HIDRATACIÓN Y HUECOS DE AIRE MEZCLADOS DENTRO DEL MEDIO ORGÁNICO SIN LA PRESENCIA DE UN AGENTE ACOPLANTE PARA EL TITANIO.....	37
<b>FIGURA 10</b> ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	41
<b>FIGURA 11</b> DIFRACTOGRAMA DEL COMPÓSITO SIO <sub>2</sub> -TIO <sub>2</sub> -PDM .....	45
<b>FIGURA 12</b> ESPECTRO RAMAN DEL COMPÓSITO SIO <sub>2</sub> -TIO <sub>2</sub> -PDMS .....	47
<b>FIGURA 13</b> DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO DEL COMPÓSITO DE SIO <sub>2</sub> -TIO <sub>2</sub> .....	49
<b>FIGURA 14</b> ISOTERMA DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO DEL COMPÓSITO DE SIO <sub>2</sub> -TIO <sub>2</sub> .....	50
<b>FIGURA 15</b> IMÁGENES TEM A) DEL COMPÓSITO MESOPOROSO DE SIO <sub>2</sub> -TIO <sub>2</sub> Y B-D) DEL COMPÓSITO SIO <sub>2</sub> -TIO <sub>2</sub> -PDMS.....	51
<b>FIGURA 16</b> IMÁGENES SEM DEL COMPÓSITO DE SIO <sub>2</sub> -TIO <sub>2</sub> -PDMS.....	54
<b>FIGURA 17</b> ESPECTRO DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA PARA EL COMPUESTO OBTENIDO.....	55
<b>FIGURA 18</b> ANÁLISIS TÉRMICO DEL COMPÓSITO DE SIO <sub>2</sub> -TIO <sub>2</sub> -PDMS.....	56
<b>FIGURA 19</b> MEDICIONES DEL ÁNGULO DE CONTACTO DEL COMPÓSITO OBTENIDO .....	57
<b>FIGURA 20</b> RELACIÓN ENTRE EL ÁNGULO DE CONTACTO Y CONCENTRACIÓN DE PDMS.....	58
<b>FIGURA 21</b> MEMORIA FOTOGRÁFICA DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AZUL DE METILENO DEBIDO AL COMPÓSITO OBTENIDO .....	59
<b>FIGURA 22</b> DIAGRAMA DE LAUE.....	62

<b>FIGURA 23</b> PROYECCIÓN DE LA DIFRACCIÓN DE UN CRISTAL MEDIANTE EL MÉTODO DE LAUE EN MODO DE TRANSMISIÓN. .....	63
<b>FIGURA 24</b> MÉTODO DE LAUE EN MODO DE REFLEXIÓN.....	63
<b>FIGURA 25</b> ESQUEMA QUE EXPLICA LA PRODUCCIÓN DE UN DIAGRAMA DE WEISSENBERG DEL TIPO ROTACIÓN-OSCILACIÓN .....	64
<b>FIGURA 26</b> DIAGRAMA DE LA CÁMARA DE POLVO .....	66
<b>FIGURA 27</b> LOS MÁXIMOS DE DIFRACCIÓN DE UN CONJUNTO DE PLANOS. ....	66
<b>FIGURA 28</b> APARATO DE DIFRACCIÓN.....	67
<b>FIGURA 29</b> PATRÓN DE ARCOS GENERADOS POR LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ....	68
<b>FIGURA 30</b> DIAGRAMA DE UNA VIBRACIÓN DE ENLACES MOLECULARES. ....	70
<b>FIGURA 31</b> DIAGRAMAS DE JABLONSKI SIMPLIFICADOS ILUSTRANDO LOS PROCESOS DE DISPERSIÓN RAYLEIGH Y RAMAN (STOKES Y ANTI-STOKES) PARA UNA IRRADIACIÓN. ....	71
<b>FIGURA 32</b> ESQUEMA DE ABSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE UN GAS EN LA SUPERFICIE DE UN MATERIAL. ....	73
<b>FIGURA 33</b> ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE N <sub>2</sub> A 77 K PARA EL CARBÓN ACTIVADO EMPLEADO COMO SOPORTE CATALÍTICO. .....	74

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1</b> ENERGÍAS DE SUPERFICIE DE ALGUNOS MATERIALES COMUNES .....	33
<b>TABLA 2</b> ÁNGULOS DE CONTACTO EN DIFERENTES SUPERFICIES .....	35
<b>TABLA 3</b> RELACIONES MOLARES DEL COMPÓSITO HÍBRIDO. ....	40
<b>TABLA 4</b> PARÁMETROS TEXTURALES OBTENIDOS A PARTIR DE ISOTERMAS Y EL MÉTODO BJH PARA EL COMPÓSITO EN ESTUDIO.....	48
<b>TABLA 5</b> COMPOSICIONES DE LA SUPERFICIE DEL COMPÓSITO OBTENIDO POR EDS.....	54
<b>TABLA 6</b> COMPARACIÓN DE MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS .....	75

## 1. INTRODUCCIÓN

Con el inicio de la convivencia social surgió la necesidad de abastecer las demandas de la población. La ciencia y la tecnología constituyen un poderoso pilar del desarrollo cultural, social, económico y, en general, de la vida en la sociedad moderna. A tal punto llega su influencia que la vida actual se ha visto inundada en todos sus aspectos por una creciente avalancha de productos procedentes de diferentes sitios, que van desde un producto agrícola cuyo origen es un campo de cultivo, hasta productos provenientes de grandes parques industriales. Con toda acción se obtiene una reacción, y para poder dar abasto al consumidor, es necesario incrementar la producción del producto, desgraciadamente en ocasiones sin tomar en cuenta el daño directo o indirecto hacia el medio ambiente.

Los contaminantes, ya sean gaseosos, líquidos o sólidos, potencian el efecto de deterioro de los factores meteorológicos sobre los inmuebles, construcciones o cualquier edificación obra del ser humano. Así, el deterioro de la superficie de los ya mencionados, depende fundamentalmente de la humedad relativa del aire y de los contaminantes presentes en el medio que los rodea. Por lo dicho hasta el momento, es evidente que se requiere de algún tipo de protección para estas superficies. Las películas protectoras han respondido espléndidamente a esta cuestión.

Las aplicaciones comerciales con mayor posibilidad tecnológica utilizando precursores inorgánicos y los procesos sol-gel (donde un material con características de sol puede ser transformado a un material tipo gel) están relacionadas cabalmente con la obtención de películas protectoras que suministren resistencia a la agresión del medio ambiente y al mismo tiempo la capacidad de autolimpieza **[1]**.

La disposición de recubrimientos funcionales es un tema de interés que embelesa a profesionales de diferentes áreas, primordialmente por la gran variedad de propiedades físicas y químicas con aplicaciones industriales que estos exhiben **[2]**.

Un recubrimiento de dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ), obtenido a partir de uno de los precursores inorgánicos más comunes como lo es el Tetraetil Ortosilicato (TEOS), actúa como

obstáculo a la difusión del oxígeno ejerciendo una barrera antioxidante. Su desempeño depende en buena parte de la ausencia de grietas, poros y de su espesor. Una forma de obtener recubrimientos densos sin necesidad de altas temperaturas de síntesis es la incorporación de diversas especies orgánicas como el caso del polidimetil siloxano (PDMS) que además confiere propiedades hidrofóbicas en el recubrimiento inorgánico **[3]**.



Otro dióxido que ha llamado mucho la atención es el de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ). A tamaño nanométrico ha promovido un sinnúmero de aplicaciones en diversos campos como: fotocatalisis para purificación ambiental, sensores, conversión de energía solar y en dispositivos autolimpiables.

El Titanio en su forma de dióxido puede alcanzar un alto poder de oxidación cuando es iluminado con luz ultravioleta (UV) de longitud de onda menor de 365 nm. Cuando el  $\text{TiO}_2$  absorbe un fotón de energía igual o mayor a la de la banda prohibida, un par electrón-hueco se genera en su superficie. Los pares electrón-hueco son poderosos agentes oxidantes y reductores, lo cual, junto con los grupos hidroxilo, ayuda a las propiedades de auto limpieza [4].

El avance científico al cual actualmente se ha llegado como ya se ha mencionado anteriormente, no sólo genera los productos necesarios para satisfacer demandas, sino también cantidades considerables de sustancias peligrosas e indeseadas; esto genera la obligación de crear metodologías sintéticas que minimicen la contaminación [5].

En este sentido, la sonoquímica, que es la aplicación de radiación ultrasónica (20 KHz a 10 MHz) a reacciones químicas, se ha constituido en una alternativa a los métodos tradicionales, por cuanto se mejoran los tiempos de reacción y el rendimiento de los productos en condiciones más suaves, utilizando menor cantidad de solventes peligrosos, consumiendo menor energía e incrementando la selectividad de los productos. Características que han valido para incluir a la sonoquímica en la llamada Química Verde [6].

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de un recubrimiento a base de Silicio y Titanio, con la intención de obtener un material hidrofóbico y autolimpiable a través del método Sol-Gel asistido por sonoquímica.

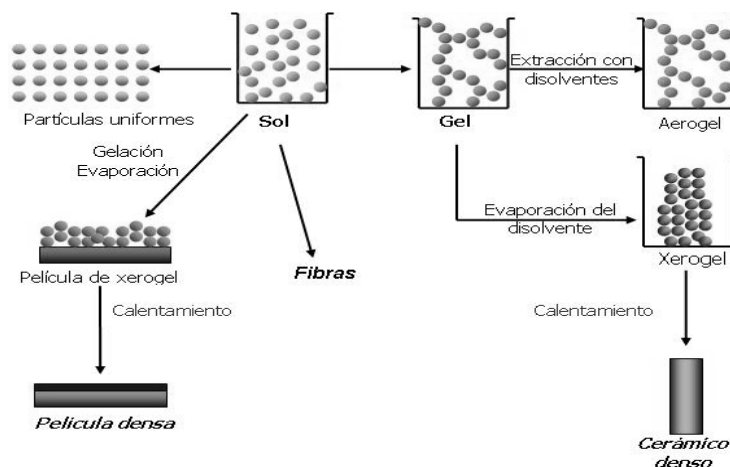


## 2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

### 2.1. PROCESO SOL-GEL

La técnica de sol-gel ha sido utilizada considerablemente durante varias décadas para producir una vasta gama de nuevos materiales. La transición de un sol a un gel se lleva a cabo mediante una reacción de hidrólisis, condensación y una posterior polimerización. El material solidifica al evaporarse los líquidos residuales, dejando un material poroso típico del proceso sol-gel [7].

Un sol es una suspensión de partículas sólidas en un líquido y puede ser utilizado para generar polímeros inorgánicos de los cuales se pueden obtener materiales cerámicos. En la técnica sol-gel (**Figura 1**) se parte de un precursor o compuesto inicial para formar la suspensión coloidal (sol), posteriormente las condiciones de la suspensión se alteran de tal forma que las partículas tienden a polimerizarse entre sí hasta formar un gel. Los precursores pueden ser de tipo orgánico, como un alcóxido, o inorgánico como una sal [8].



**Figura 1** Etapas del proceso Sol-Gel

El material de partida más utilizado en la técnica es una solución de alcóxidos metálicos en un alcohol apropiado. Los alcóxidos metálicos tienen una fórmula general  $M(OR)_x$  y se pueden considerar como derivados de un alcohol ROH, donde R es un grupo alquilo en el cual el hidroxilo es reemplazado por un metal M, o como un derivado de un hidroxilo

metálico  $M(OH)_x$ . A esta solución se le agrega agua sola o diluida en alcohol. Bajo una agitación constante a temperaturas por encima de la temperatura ambiente (por lo general de 50°C a 90°C) y con una concentración de reactivos y un pH de la solución, ocurren las reacciones de hidrólisis y de condensación, llevando a la formación de redes poliméricas [9].

En la actualidad, dicha técnica tiene un área de aplicación muy extensa, la diversidad de materiales posibles y sus potenciales usos pueden englobarse en los siguientes campos [10]:

- **Películas delgadas o recubrimientos.**- Aplicaciones ópticas, electrónicas, protectivas y recubrimientos o películas delgadas porosas.
- **Monolitos.**-Materiales en volumen secados sin fracturas. Aplicaciones en componentes ópticos, super-aislamiento transparente y vidrios de expansión ultra lenta.
- **Polvos, granos y esferas.**- Uso de polvos como precursores cerámicos, granos abrasivos, aplicaciones de esferas densas o huecas ya sea cerámicas o vítreas.
- **Fibras.**- Obtenidas directamente de soles viscosos, usadas principalmente para refuerzo o fabricación de textiles refractarios.
- **Compuestos.**- Geles usados como matrices para compuestos reforzados con fibras o partículas y como anfitriones de fases orgánicas, cerámicas o metálicas.
- **Geles porosos y membranas.**- Aplicaciones resultantes de la habilidad de adaptar la porosidad de membranas delgadas, así como xerogeles (geles secos) o aerogeles (geles secados bajo condiciones críticas, con proporción tan extrema como + 1% de sólido en aire).

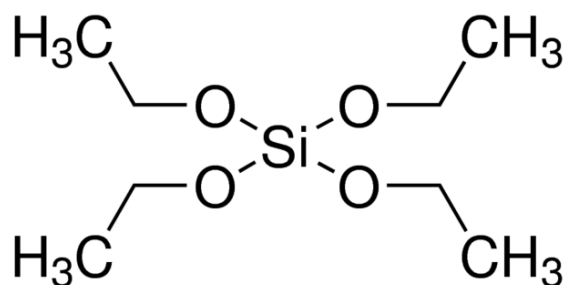
### 2.1.1. QUÍMICA DE ALCÓXIDOS

Comúnmente se le denomina sol a una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetro de 1-100 nm. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases, donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones ( $< 10^{-6}\text{m}$ ), que atrapa e inmoviliza una fase líquida y la otra fase está constituida por cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro [11].

El proceso sol-gel representa una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicos. En el proceso se obtiene una red de un oxi-hidróxido del metal base del compuesto metal orgánico mediante una serie de reacciones de polimerización. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios cerámicos a partir de polvos, algunas de las ventajas son las siguientes:

- Obtención de sistemas homogéneos multicomponentes con sólo mezclar las soluciones de los precursores moleculares.
- Disminución de la temperatura requerida para el procesamiento posterior de los materiales (calcinación y sinterización).
- Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas o compósitos por técnicas tales como centrifugado, inmersión o impregnadas.

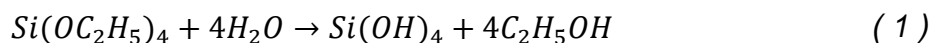
Los precursores más usados en el proceso sol-gel, son los alcóxidos metálicos de la familia de los compuestos metal orgánico, los cuales tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide. El compuesto más estudiado es el Tetraetóxido de Silicio TEOS (**Figura 2**) cuyo nombre desglosado es Tetraetosilano u Ortosilicato de Tetraetilo  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , el cual es fácilmente hidrolizable en agua para formar moléculas de  $\text{SiO}_2$ . Cuando la molécula alcanza dimensiones microscópicas de tal manera que se extiende a través de la solución, la sustancia es denominada gel. El punto de gelación es el tiempo en el cual se forma esta molécula. Así, un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrando una fase líquida continua [12].



**Figura 2** Estructura química del tetraetil ortosilicato (TEOS)

Los otros dos reactivos usados para que se lleve a cabo el proceso son el Alcohol Etilico (ETOH) y el agua destilada. Tan pronto como el TEOS es disuelto en el ETOH para hacerlo soluble en agua, se lleva a cabo la reacción de hidrólisis y condensación; el producto intermedio de reacción que existe como resultado de una hidrólisis parcial, incluye grupos SiOH, los cuales son llamados silanoles.

La hidrólisis completa de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  a  $\text{Si}(\text{OH})_4$  daría ácido silícico, pero esto no ocurre; en su lugar la condensación puede ocurrir entre cualquiera de los dos silanoles o un silanol y un grupo etoxi para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano Si-O-Si.



Ocurrida la reacción de hidrólisis se realiza la polimerización o condensación, en la cual se forman monómeros, dímeros, trímeros, cíclicos y tetrámeros, todos ellos de  $\text{SiO}_2$ , hasta formar cadenas de bajo peso molecular. La unión de las moléculas, se da entre las cadenas de menor a mayor tamaño, hasta que la cadena en crecimiento sea de alto peso molecular, que, al entrecruzarse con otras cadenas, propicie que la solución empiece a formar un gel.

Se conocen como alcóxidos los compuestos que poseen en su estructura un átomo metálico, M, con cuatro ligandos,  $\text{MR}_2(\text{OH})_2$ , de los cuales dos son grupos no reactivos R y dos son hidroxilos reactivos. Este compuesto solo puede polimerizar en forma de cadenas lineales o anillos. La polimerización de Alcóxido de Silicio puede conducir a una

compleja ramificación del polímero, ya que un monómero completamente hidrolizado  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  puede formar cuatro enlaces (tetrafuncional) **[13]**.

Los parámetros que afectan las reacciones químicas son: temperatura, pH, cantidad de agua, solvente y precursor. Altas temperaturas aceleran las reacciones.

## **2.1.2. EFECTOS DE LAS VARIABLES EN EL PROCESO SOL-GEL**

### **2.1.2.1. EFECTOS DE LA TEMPERATURA**

El efecto de la temperatura de envejecimiento de un gel en la distribución del tamaño de poro aumenta rápidamente conforme aumenta la temperatura [14].

### **2.1.2.2. EFECTOS DEL pH**

#### **2.1.2.2.1. CONDICIONES DE pH BAJO**

Por debajo de  $\text{pH}=2$  la hidrólisis y la condensación ocurren mediante una reacción bimolecular de desplazamiento nucleofílico involucrando grupos alcóxi protonados [15]. Bajo estas condiciones, la velocidad de hidrólisis es grande comparada con la velocidad de condensación. Cuando la reacción es llevada a cabo en cantidades no estequiométricas de agua ( $r < 4$ ), la condensación comienza antes de que la hidrólisis sea completa. La condensación entre especies hidrolizadas en forma incompleta se sospecha que ocurre también por un proceso racimo-racimo, aunque de uno u otro modo la velocidad de condensación y producción de alcohol es menor que la velocidad de condensación y producción de agua.

Para valores de  $r > 4$ , se observa que la hidrólisis será esencialmente completa en un estado temprano de reacción. Después de que los monómeros son reducidos, la condensación entre las especies completamente hidrolizadas ocurre mediante una reacción racimo-racimo, conduciendo a estructura de enramado débil.

Los grupos OR no hidrolizados reducen la funcionalidad, promoviendo la formación de más estructuras de enramado débil [16, 17].

Si se agrega agua en una segunda etapa de hidrolisis, ésta se da en forma completa rápidamente, volviéndose con esto todos los sitios aproximadamente igual de reactivos [14].

#### **2.1.2.2.2. CONDICIONES DE pH INTERMEDIO**



Por debajo de pH 7, la velocidad de hidrólisis aumenta y las velocidades de disolución y condensación disminuyen. La hidrólisis ocurre por un mecanismo ácido-catalizado involucrando un sustituyente alcoxi básico protonado. La condensación, ocurre por un mecanismo básico catalizado involucrando un silanol ácido desprotonado. Por eso, la hidrólisis ocurre preferentemente en monómeros y oligómeros de racimo débil que subsecuentemente se condensan en racimos.

Por debajo de pH 4, el proceso de condensación llega a ser esencialmente irreversible y predominan las estructuras de enramado débil.

Entre pH 7 y pH 8, las velocidades de hidrólisis y disolución aumentan [18].

### **2.1.2.3. CONDICIONES DE pH ALTO**

Por arriba de pH 7, la hidrólisis y la condensación ocurren mediante reacciones bimoleculares de desplazamiento nucleofílico involucrando aniones  $\text{OH}^-$  y  $\text{SiO}^-$  [19].

Para valores de  $r \gg 4$ , la hidrólisis de todas las especies poliméricas se espera sea completa. Las reacciones de disolución que ocurren preferentemente en sitios racimo-débil dando una fuente continua de monómeros. Reacciones de redistribución pueden dar lugar a monómeros no hidrolizados. Como la condensación ocurre preferentemente en especies débilmente ácidas que tienden a ser especies protonadas y fuertemente acidificadas que son desprotonadas. El crecimiento ocurre principalmente por agregación de monómero-racimo.

Adiciones no estequiométricas de agua ( $r \ll 4$ ) origina sitios no hidrolizados que se incorporan en racimos crecientes. La probabilidad de condensación en estos sitios es menor que en los sitios hidrolizados. Bajo estas condiciones el crecimiento, es descrito como un “envenenamiento”. Se supone que la agregación de agua adicional en una segunda etapa de hidrólisis, hidroliza completamente los racimos [20].

### **2.1.2.3. EFECTO DEL SOLVENTE**

Los solventes son adicionados para prevenir una separación de fases líquido-líquido durante los estados iniciales de la reacción de hidrólisis, así como para controlar las

concentraciones de silicato y agua que influyen en la cinética de gelación. Pueden clasificarse como polares, no-polares y próticos.

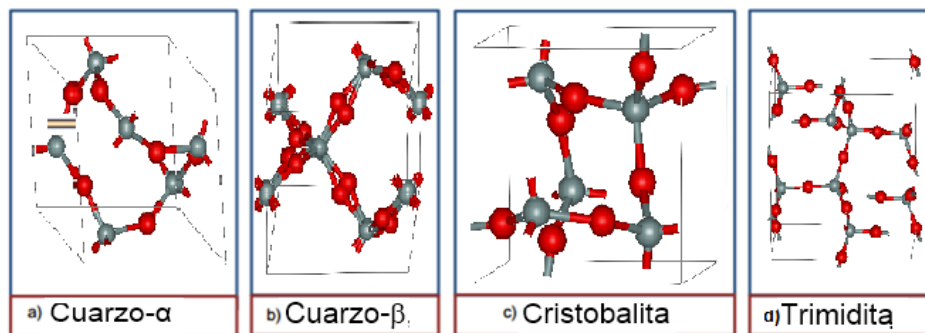
Muchos solventes polares se utilizan para solvatar especies de silicatos tetrafuncionales utilizados en el proceso sol-gel.

El momento dipolar de un solvente determina el alcance de las especies vecinas para cubrir la carga de una de las especies. Cuando más pequeño es el momento dipolar, más grande es este alcance **[21]**.

## 2.2. DIÓXIDO DE SILICIO (SiO<sub>2</sub>)

El SiO<sub>2</sub> se encuentra en la naturaleza en diferentes formas cristalinas. Las formas más comunes del SiO<sub>2</sub> son el cuarzo, la cristobalita y la trimidita. Destacando entre ellas el cuarzo por ser la estructura más estable. Todas las formas anteriores, tienen como unidad base un tetraedro, en el cual, el átomo de Silicio se encuentra unido a cuatro átomos de Oxígeno. Las estructuras polimorfas del SiO<sub>2</sub> (**Figura 3**) son capaces de existir tanto en baja como en alta temperatura con diferentes estructuras cristalinas. Sin embargo, cada una tiene estabilidad en un rango de temperatura limitada y adoptan una forma tridimensional particular. El cuarzo-β es hexagonal mientras que la trimidita es trigonal y la cristobalita es cúbica. Todas las formas cristalinas del SiO<sub>2</sub> contienen Silicio tetracoordinado con el Oxígeno. La diferencia entre éstas radica en la mutua orientación de los tetraedros interconectados en sentido apical [22].

Cuando el SiO<sub>2</sub> se somete a una temperatura de aproximadamente 1000°C funde y cristaliza a la forma de cuarzo-β, si se continúa el calentamiento, ocurren una transformación a la forma de cuarzo-α. Cuando se continúa el calentamiento alrededor de 1200°C ocurre la transformación a trimidita y finalmente a temperatura de 1470°C aparece la fase cristobalita. Un enfriamiento posterior permite la cristalización del material para la producción del vidrio. Sin embargo, la velocidad del mecanismo de cristalización de los vidrios basado en el SiO<sub>2</sub> varía con la composición química de la mezcla precursora inicial del vidrio y las condiciones de presión y temperatura, implicadas, entre otras variables de proceso.



**Figura 3** Fases cristalinas del dióxido de Silicio: a) Cuarzo  $\alpha$  (trigonal), b) Cuarzo  $\beta$  (hexagonal), c) Cristobalita (tetragonal) y d) Trimidita (ortorrómbica).

El comportamiento del Silicio y del Carbono en sus compuestos con oxígeno enmarca el del Boro. Aunque el Carbono tiene preferencia por la coordinación tres con el Oxígeno e incluso tiene un número de coordinación de dos en el  $\text{CO}_2$ , el Silicio es casi invariablemente tetracoordinado con el oxígeno. El enlace individual Si-O es uno de los más fuertes que se ha encontrado ( $466\text{kJ mol}^{-1}$ ) en comparación con  $359\text{ kJ}$  del C-O **[23]**.

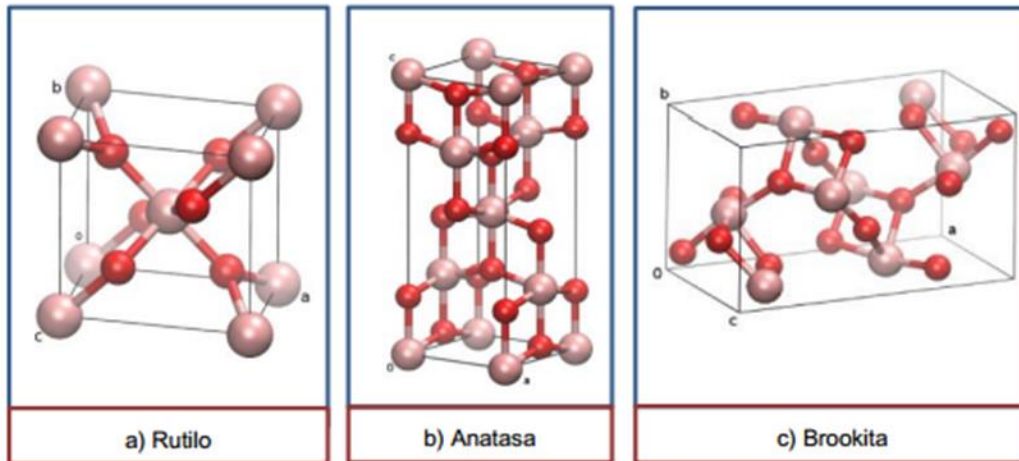
Las formas de gran área superficial de la sílice amorfa o gel de Sílice recién preparadas pronto manifiestan la débil acidez de la Sílice al re-disolverse para formar silicatos. Las sílices cristalinas y vítreas son mucho más resistentes al ataque químico de las bases acuosas, aunque los álcalis muy concentrados las graban lentamente. Las sílices resisten la disolución por ácidos acuosos, con excepción del ácido fluorhídrico (HF). Los silicatos se forman mediante la fusión del  $\text{SiO}_2$  con óxidos básicos (alrededor del 90% de todos los óxidos conocidos reaccionan con el  $\text{SiO}_2$ ).

### 2.3. DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>)

El TiO<sub>2</sub> es un óxido de carácter iónico, por lo que se puede considerar que está formado por iones Ti<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup>, presenta una brecha de banda prohibida (E<sub>g</sub>) de 3.2 eV. Sin embargo, su estructura es deficiente en oxígenos, lo cual origina estados electrónicos localizados cerca de la banda de conducción dándole características de semiconductor. El TiO<sub>2</sub> es uno de los semiconductores más resistentes a la corrosión e insoluble en medio acuoso además de no ser tóxico, es un excelente pigmento blanco, y es empleado como sensor de gas y en membranas cerámicas. Existe en tres formas polimórficas diferentes: brookita (ortorrómbica), anatasa (tetragonal) y rutilo (tetragonal) y se pueden observar en la **Figura 4**.

La única fase estable es el rutilo, mientras que la anatasa y la brookita son dos fases metaestables [24].

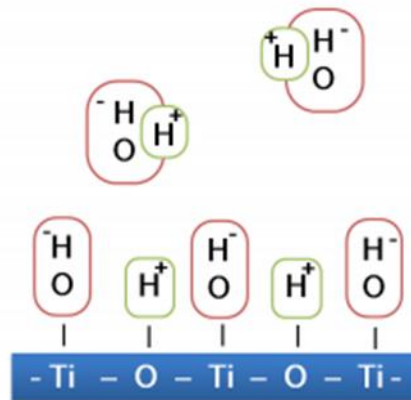
Estructuralmente todas las fases están conformadas por octaedros (TiO<sub>6</sub>)<sup>2-</sup> ligeramente elongados unidos por vértices o aristas. En el caso del rutilo, cada octaedro está rodeado de otros diez octaedros, ocho de los cuales comparten vértices y los otros dos comparten aristas a lo largo del eje c de la estructura. En el caso de la anatasa, cada unidad de TiO<sub>6</sub> está conectada a ocho octaedros, cuatro de ellos conectados por los vértices y otros cuatro por las aristas. De esta forma, la anatasa posee distancias entre los titanios más grandes que el rutilo, mientras que las distancias Ti-O son más cortas. Esto provoca que la fase anatasa sea ligeramente menos densa que la fase rutilo.



**Figura 4** Fases cristalinas del dióxido de Titanio: a) Rutilo (estructura tetragonal), b) Anatasa (estructura octaédrica), c) Brookita (estructura ortorrómbica)

En cuanto a la estructura electrónica, el  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de tipo n, posee una pequeña cantidad de vacancias de oxígeno que son compensadas por la presencia de  $\text{Ti}^{3+}$ . De manera simplificada, se considera que la banda de valencia (BV) está formada por orbitales 2p del oxígeno y la banda de conducción (BC) por los niveles  $t_{2g}$  de los cationes  $\text{Ti}^{4+}$ . La red de átomos constituye una red tridimensional infinita de forma que hay tantos niveles electrónicos como átomos que posee la red, y el solapamiento de los orbitales atómicos se extiende a través de la misma. El solapamiento de los niveles atómicos de los electrones da lugar a las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC). En el intervalo energético entre estas bandas, no hay estados electrónicos permitidos y constituye la brecha de banda prohibida ( $E_g$ ) [25].

Desde el punto de vista químico el dióxido de Titanio es un anfótero, mostrando un carácter ácido y básico débil, con un punto isoeléctrico alrededor de un pH igual a 6.5. Presenta una superficie polar, y por lo tanto, hidrofílica, en contacto con el agua ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del  $\text{TiO}_2$  generando grupos  $-\text{OH}$  (**Figura 5**) de diferentes grados de reactividad en función a su localización.



**Figura 5** Grupos hidroxilo generados en la superficie del  $\text{TiO}_2$

Las propiedades catalíticas del  $\text{TiO}_2$  están directamente relacionadas con los estados energéticos de los átomos que se encuentran en la superficie, los cuales tienen números de coordinación inferiores ( $\text{Ti}^{3+}$ ) respecto al interior del cristal ( $\text{Ti}^{4+}$ ) y en consecuencia, presentan una mayor reactividad.

Por lo tanto, dicha reactividad aumenta en las aristas, vértices y en los defectos como las vacancias de oxígeno comunes en el  $\text{TiO}_2$ . No obstante, estos mismos estados localizados pueden actuar como centros de recombinación de los portadores de carga, desfavoreciendo las propiedades fotocatalíticas del material, lo cual juega un papel importante en los mecanismos de degradación de contaminantes [26].

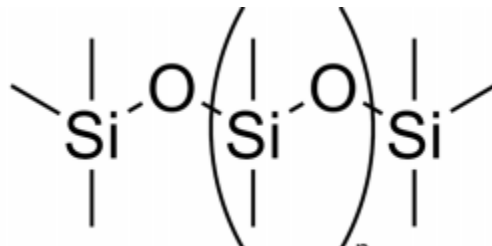
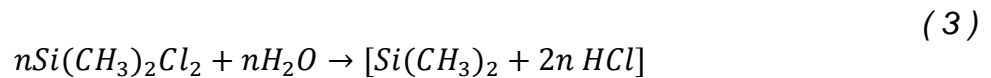


## 2.4. POLIDIMETILSILOXANO (PDMS)

PDMS es el polímero orgánico a base de silicón más utilizado actualmente, y es particularmente conocido por sus inusuales propiedades reológicas, su aplicación en lentes de contacto y dispositivos médicos. También puede ser encontrado en shampoos, aceites lubricantes y losas resistentes al calor. El PDMS es ópticamente claro, y es generalmente considerado por ser inerte, no tóxico e inflamable. Ocasionalmente es conocido como dimeticona y es uno de los muchos tipos de aceite de silicon (siloxanos polimerizados).

La estructura del PDMS puede ser usado como substratos para crecer células. Al variar la densidad de entrecruzamiento en la cadena polimérica permite afinar las propiedades mecánicas en un rango similar al de los tejidos vivos. Actualmente el efecto de la rigidez de la cadena del PDMS en el crecimiento y comportamiento de células es estudiado.

La fórmula química para el PDMS es  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , donde  $n$  es el número de unidades repetitivas del monómero  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ . Su estructura se muestra en la **Figura 6**. Su síntesis industrial se lleva a cabo con dimetilclorosilano y agua como se muestra en la **Ecuación (3)**.



**Figura 6** Fórmula química del polidimetilsiloxano (PDMS)

La red polimérica del PDMS resulta de ensamblar las cadenas del polímero. Las cadenas poliméricas de PDMS más extensa usualmente tienen grupos vinilos a sus extremos [27, 28].

## 2.5. SONOQUÍMICA

El ultrasonido se define como sonido de una frecuencia que está por encima del límite en el cual el oído humano puede responder. El rango normal de audición está entre 16Hz y 18 kHz, generalmente se considera que el ultrasonido se encuentra en frecuencias que van desde los 20 kHz hasta más allá de 100 MHz. La sonoquímica usa frecuencias entre 20 y 40 KHz y este es el rango empleado en los equipos de laboratorio. Sin embargo, desde que la cavitación acústica puede ser generada por encima de estos valores de frecuencias, investigaciones recientes en sonoquímica usan rangos mucho más amplios [29].

Como toda forma de energía, el ultrasonido es propagado por medio de una serie de ondas de compresión y rarefacción (expansión) inducidas en las moléculas del medio a través del cual pasa. Con suficiente potencia el ciclo de rarefacción puede exceder las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido y las burbujas de cavitación se formarán. Estas burbujas crecerán después de algunos ciclos tomando algo de vapor o gas del medio (difusión rectificada) hasta alcanzar un tamaño de equilibrio en el que coincide la frecuencia de resonancia de la burbuja con la frecuencia del sonido aplicado. El campo acústico (forma en que se distribuye el sonido) experimentado por la burbuja no es estable debido a la interferencia de otras burbujas que se forman y resuenan (se encuentran en la misma frecuencia) a su alrededor. Como resultado algunas burbujas sufren expansión repentina hasta alcanzar un tamaño inestable y colapsan violentamente [30]. Es el producto de estas cavidades que colapsan las que generan la energía para efectos mecánicos y químicos.

Se han propuestos varias teorías que tratan de explicar el proceso de liberación de energía involucrado en la cavitación generada cuando el ultrasonido viaja a través de un líquido, de las cuales la más aceptada y entendible desde el punto de vista cualitativo es la teoría del "hot spot" [31], esta teoría se basa en el colapso de la burbuja de cavitación en el líquido, el cual produce enormes cantidades de energía a partir de la conversión de la energía cinética del líquido en movimiento en calor, el cual está contenido en la burbuja. La compresión de las burbujas durante la cavitación es más rápida que el

transporte térmico, resultando en la generación de puntos calientes (hot spot) localizados de vida corta **[32]**.

A continuación, se dan algunos aspectos generales de los fenómenos involucrados en la sonoquímica.

### 2.5.1. PRESIÓN ACÚSTICA E INTENSIDAD

La frecuencia acústica del ultrasonido comprende el rango de 20 kHz a cientos de MHz. Los reactores sonoquímicos son típicamente operados entre 20 kHz a 2 MHz [33]. La presión local,  $P_T$ , impartida al medio por el frente de ondas está dado por:

$$P_T = P_h + P_a \quad (4)$$

Donde  $P_h$  es la presión hidrostática de la solución y  $P_a$  es la presión acústica aplicada. Bajo ondas acústicas o sinusoidales, la presión local puede ser representada por:

$$P_T = +P_a(t) = P_h + P_a \sin(2\pi ft) \quad (5)$$

Donde  $f(\text{s}^{-1})$  es la frecuencia de la onda.  $P_A$  es la amplitud de la presión acústica y  $t$  es el tiempo. La magnitud de la presión acústica está relacionada con la intensidad acústica,  $I$ , que es el promedio de la energía impartida a la solución por unidad de área y por unidad de tiempo. Para una onda plana progresiva esta relación es expresada como:

$$P_A = \sqrt{2I\rho c} \quad (6)$$

Donde  $\rho$  es la densidad de la solución y  $c$  es la velocidad del sonido en el medio particular.

Como las ondas de sonido se propagan a través de la solución, la intensidad del pulso de presión es mayor cerca de la superficie del transductor y disminuye cuando la distancia de la fuente acústica se incrementa. Esta disminución en la presión es debida a la reflexión y dispersión de la onda incidente, como también a la disipación de la energía cinética del fluido. La atenuación de esta intensidad puede ser representada como:

$$I = I_0 e^{(-2\alpha D)} \quad (7)$$

Donde  $\alpha$  es la absorción o coeficiente de atenuación y  $D$  es la distancia de la fuente acústica. De los factores que influyen en la propagación de sonido a través del líquido destacan la conductividad térmica y a la viscosidad. Para ondas de baja intensidad bajo condiciones isotérmicas,  $\alpha$ , es inversamente proporcional al cuadrado de la frecuencia

acústica debido a las pérdidas por fricción en la solución [34]. Por lo tanto, para desarrollar presiones similares es necesario incrementar la frecuencia de las ondas de ultrasonido.

Debido a que los líquidos no son perfectamente elásticos, estos sucesivos ciclos de compresión y expansión permiten un movimiento traslacional no uniforme de las moléculas individuales dentro de la solución, lo cual incrementa la velocidad de transporte. Cuando la potencia se incrementa, generalmente se observa un incremento en la eficiencia de mezclado. Asimismo, cuando esta presión se aplica por arriba de una intensidad crítica, la irradiación ultrasónica puede también inducir una oxidación y otras reacciones químicas. Sin embargo, este fenómeno no es similar a la radiación UV o radiación  $\gamma$ , en cuyo caso las reacciones químicas ocurren por interacción directa entre los fotones y las moléculas. El ultrasonido induce reacciones como resultado de un proceso indirecto conocido como cavitación acústica.

### **2.5.2. CAVITACION ACÚSTICA**

El primer reporte de este fenómeno fue hecho por Lord Rayleigh en el año 1917 [35]. La cavitación acústica se define como el fenómeno de formación, crecimiento y colapso de pequeñas burbujas dentro del líquido [36]. Se ha propuesto que cuando la amplitud de la onda de presión llega a ser lo suficientemente grande, la presión negativa desarrollada durante la fase de compresión del ciclo acústico, es posible sobrepasar las fuerzas intermoleculares incrementando la distancia molecular entre las moléculas del solvente lo que produce una cavidad. La cavitación es comúnmente observada en medios líquidos con presiones acústicas de varias atmósferas. Debido a que las presiones de compresión se ajustan muy bien a los valores de la fuerza de tensión de agua (500-1300 atmósferas) [37], la mayoría de las teorías sugieren que pequeños núcleos de gas o trazas de alguna impureza sirven como sitios de nucleación para la cavitación [38].

Durante la porción remanente de la fase de compresión del ciclo acústico ( $P_T \leq P_h$ ), el radio de la burbuja inicial,  $R_0$ , se expedirá a un radio máximo,  $R_{max}$ , debido a que el gas adicional del solvente se difunde dentro de la cavidad. En general, una mayor fuerza acústica y una menor frecuencia acústica incrementarán la  $R_{max}$ . Esto es debido al incremento en el tiempo y en la magnitud de la caída de presión en el ciclo de

compresión. Esta expansión es también dependiente de la densidad del líquido y de la presión hidrostática. Una estimación del radio máximo está dada por la siguiente ecuación [39] :

$$R_{max} = \frac{4}{3\omega} (P_A - P_h) \left( \frac{2}{\rho P_A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 + \frac{2(P_A - P_h)}{3P_h} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

Cuando la fase compresión del ciclo acústico es restituida, este proceso es reversible y los gases se difunden fuera de la burbuja y su radio comienza un proceso de implosión. Dependiendo de las condiciones dentro del sistema, dos tipos distintos de cavitación pueden ser identificados dentro del líquido. Estos procesos son conocidos como cavitación estable y cavitación transitoria.

### 2.5.2.1. CAVITACION ESTABLE

Para fuerzas moderadas dentro del sistema, la presión interna del gas es capaz de equilibrar la presión de la onda externa y la tensión superficial aplicada en la solución. Esto resulta en una expansión y compresión sucesiva de la burbuja para ciclos múltiples acústicos. Por arriba de la presión crítica acústica, el motivo de la burbuja se desacopla del campo acústico y esto resulta en una oscilación no lineal que incrementa el tiempo promedio para la difusión de masa dentro de la burbuja (crecimiento de la burbuja), este proceso es conocido como *difusión rectificada* [40]. Como se mencionó previamente, bajo un campo de presión oscilatoria el gas se difunde dentro y fuera de la burbuja similar a la transición de fases del ciclo acústico entre la expansión y compresión, respectivamente.

Debido a que el promedio de área superficial de la burbuja es mayor durante la expansión esta tendrá un influjo neto de gas dentro de la burbuja de cientos de oscilaciones. Este efecto se incrementa por la diferencia en el gradiente de concentración de la capa de fluido que rodea a la burbuja. Durante la expansión esta capa llega a ser muy delgada, lo que incrementa el gradiente de concentraciones a través del fluido. Debido a que la velocidad de difusión dentro de la burbuja es proporcional al gradiente del área de la burbuja, la velocidad neta de difusión es necesariamente mayor. Como el crecimiento de estas burbujas es mayor, estas eventualmente llegan a ser inestables y se transforman en *burbujas transitorias*.

### 2.5.2.2. CAVITACIÓN TRANSITORIA

La cavitación transitoria se caracteriza por un crecimiento significativo de la burbuja que cavita ( $R_{\max}/R_0 \geq 2$ ) durante la fase inicial del ciclo acústico, seguido por un completo y violento colapso de la cavidad con la re-aplicación de la fase de compresión [40]. Esta inestabilidad y rápida implosión es atribuida a un desequilibrio entre la presión interna y la fuerza inercial del fluido para llenar la cavidad ocupada por la burbuja.

Durante la fase de compresión del ciclo acústico se presentan cambios químicos debido a la cavitación. Para explicar las transformaciones químicas que resultan del colapso de la burbuja cavitando, mecanismos de descarga eléctrica han sido postulados pero recientemente estas teorías han sido abandonadas a favor de un mecanismo alternativo conocido como teoría de micro-zonas de alta temperatura (*hot-spot*) [41]. De acuerdo a este mecanismo que fue inicialmente propuesto por Noltingk y Neppiras [42] y posteriormente por Griffing [43], condiciones isobáricas e isotérmicas están presentes en la burbuja durante la mayor parte del ciclo acústico; sin embargo, durante la etapa final de la fase de compresión la velocidad de las paredes de la burbuja excede la velocidad de transferencia de calor y masa a través de la interfase líquido-gas, causando que el sistema llegue a ser adiabático. Como la burbuja continúa hasta colapsar, los gases atrapados son comprimidos generando microsistemas donde la temperatura puede aproximarse a miles de grados, y la presión puede exceder los cientos de atmósferas. Estos eventos de alta energía son los responsables de un gran número de efectos químicos tanto en la fase gaseosa de la burbuja como en el seno de la solución.

### 2.5.3. DINÁMICA DE LAS BURBUJAS

#### 2.5.3.1. MODELO DE LAS PAREDES DE LA BURBUJA

El primer modelo matemático desarrollado específicamente para describir el mecanismo del colapso debido a la cavitación de una burbuja dentro de un líquido fue presentado en 1917 por Lord Rayleigh [35]. Él consideró el colapso de una burbuja perfectamente esférica de un radio inicial,  $R_0$ , a un nuevo radio  $R$  a un tiempo  $t$ . el desarrollo matemático considera la presión hidrostática y la energía cinética del fluido que rodea a la burbuja, de acuerdo a la siguiente relación:

$$R \frac{dR}{dt} + R^2 = \frac{P(R) - P_\infty}{\rho} \quad (9)$$

Donde  $R$  es la velocidad de la cavidad de radio  $R$ .  $\frac{dR}{dt}$  es la aceleración de la pared,  $P(R)$  es la presión del líquido en la pared de la burbuja de radio  $R$ ,  $P_\infty$  es la presión en todo el líquido ( $P_\infty = P_T$ ) y  $\rho$  es la densidad del líquido. De esta ecuación no-lineal de segundo orden Rayleigh fue capaz de deducir la velocidad de la pared de la burbuja:

$$\frac{dR}{dt} = R = - \sqrt{\frac{2P_0}{3\rho} \left( \frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right)} \quad (10)$$

Donde  $R_0$  y  $P_0$  son el radio y la presión, de la cavidad y del inicio de colapso, respectivamente. Reacomodando la ecuación (10) e integrando de  $R_0$  a 0 un estimado del tiempo de colapso de esta burbuja.

$$\tau \approx 0.915 R_0 \left( \frac{\rho}{P_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

La formulación de las ecuaciones (9-11) omiten el efecto de la tensión superficial y la presión de vapor y consideran una presión acústica constante durante el colapso. Sin embargo, la ecuación (11) puede proporcionar una estimación razonable del tiempo de colapso de las burbujas a una frecuencia moderada de ultrasonido y presiones en soluciones a baja temperatura.



En un esfuerzo para extender el rango sobre el cual la física de la cavitación puede ser modelada, las ecuaciones de Rayleigh fueron posteriormente modificadas para incorporar la presión interna del gas y del vapor y se consideraron los efectos de la tensión superficial, viscosidad y oscilación de campo acústico [44]. La culminación de este trabajo produjo la ecuación (12) que es comúnmente referida como la ecuación de Rayleigh-Plesset [34, 44].

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}R^2 = \frac{1}{\rho} \left[ \left( P_h + \frac{2\sigma}{R_e} - P_v \right) \left( \frac{R_e}{R} \right) - 4\eta \frac{\dot{R}^{3k}}{R} - \frac{2\sigma}{R} - P_h + P_a(t) \right] \quad (12)$$

Donde  $R$  es la velocidad de la cavidad de radio  $R$ .  $\ddot{R}$  es la aceleración de la pared,  $k$  es el índice politrópico del gas,  $\eta$  y  $\sigma$  son la viscosidad del fluido y la tensión superficial, respectivamente. Las consideraciones más importantes son:

- La existencia de una burbuja en un líquido infinito.
- La burbuja es siempre esférica.
- Las temperaturas y presiones dentro de la burbuja son uniformes.
- El radio de la burbuja es más pequeño que la longitud de onda acústica.
- La gravedad y otras fuerzas sobre el cuerpo son omitidas.
- La densidad del líquido es grande y su compresibilidad es mínima.
- El contenido de gas dentro de la burbuja es constante.
- La evaporación y condensación ocurre libremente (la presión de vapor es constante durante el ciclo acústico).

A pesar de la coincidencia general entre observaciones experimentales y simulaciones teóricas de la dinámica de la burbuja con la ecuación de Rayleigh-Plesset, el uso de esta ecuación es para estimar las condiciones dentro de la cavidad de la burbuja durante el momento final del colapso son muy complicadas y difíciles. Por lo que, basados en soluciones aproximadas de la ERP, Noltingk y Neppiras y Flynn [45] desarrollaron una simple ecuación para estimar la presión teórica ( $P_{max}$ ) y temperatura ( $T_{max}$ ) dentro de la burbuja en el momento del colapso:

$$P_{max} = P \left( \frac{(P_m(k-1))}{P} \right)^{\left( \frac{k}{k-1} \right)} \quad (13)$$

$$T_{max} = T_0 \left( \frac{P_m(K - 1)}{P} \right) \quad (14)$$

Donde P es la presión de la burbuja a su máximo tamaño,  $T_0$  es la temperatura de la solución y  $P_m$  es la presión total de la solución al inicio del ciclo de compresión ( $P_h + P_a$ ) y P es la presión de vapor del líquido. Las aproximaciones de las ecuaciones (11 y 12) se ha estimado que son adecuadas para fuerzas acústicas de pequeñas a moderadas, proporcionando un resultado un resultado satisfactorio cuando son comparadas con mediciones experimentales que han estimado una temperatura de colapso entre 3000 a 6000K [43]. Sin embargo, para amplitudes mayores, la estimación se realiza empleando la ERP que predicen temperaturas del orden de  $10^5$  K a  $10^8$  K [43].

En un intento para corregir estas discrepancias entre la simulación matemática y observaciones experimentales, se han desarrollado un gran número de modelos para la dinámica de las burbujas para su uso en sonoquímica [44]. A pesar de que estos nuevos modelos fueron desarrollados directamente de la ERP, estos modelos modificados incorporados a otros procesos como a transferencia de masa y calor, difusión del vapor del disolvente dentro de la burbuja, reacciones químicas dentro de la burbuja y dinámica del colapso de la burbuja no-uniforme.

## **2.6. HIDROFOBICIDAD Y AGENTES ACOPLANTES**

La hidrofobicidad es la resistencia de la interfase entre un sustrato dado y el aire a ser mojado por agua líquida. Esta resistencia se puede definir más específicamente en función del ángulo que resulta entre el plano del sustrato y la superficie interior de las gotas de agua aplicadas al sustrato. La amplitud de los ángulos se puede determinar para gotas de agua y superficies lisas entre 100 y 110°. Tal magnitud en los ángulos ocurre cuando se tienen parafinas, ceras, compuestos polifluorocarbonados o silicones incorporados dentro de los recubrimientos. Esto nos demuestra que el ángulo se puede ver afectado significativamente por la estructura de un sustrato o el sustrato mismo, así como por un gran número de factores [46].

### **2.6.1. PELÍCULA HIDROFÓBICA**

Una película hidrofóbica es aquella que ejerce una alta repelencia al agua. Existen dos factores determinantes para que una película sea considerada hidrofóbica, uno es la rugosidad de la superficie y el otro, la energía superficial.

Cuando se habla de la rugosidad, se refiere a superficies no homogéneas en las cuales abundan gránulos, los cuales no permiten que la gota de agua se adhiera a la superficie, por ello superficies con un cierto grado de rugosidad muestran propiedades de repelencia al agua al no tener sitios donde pueda quedar retenida la gota de agua.

Por otro lado, la energía de la superficie también juega un papel importante en la hidrofobicidad, ya que de ella depende la fuerza de atracción entre la superficie y la sustancia que va a interactuar con ella, en este caso, el agua. A baja energía superficial, la fuerza de “atracción” que ejerce la superficie sobre la gota de agua será menor, lo cual permite que la gota de agua no se adhiera tan fácilmente permitiéndole así que esta se desplace libremente por la superficie. Entonces, cuando se tiene una superficie rugosa y logramos minimizar su energía superficial obtenemos una película hidrofóbica o incluso superhidrofóbica con características mejoradas [47].

## 2.6.2. CARACTERÍSTICAS HIDROFOBICIDAD

El acabado final y la textura de una superficie son de gran importancia para definir la capacidad de desgaste, lubricación, resistencia a la fatiga y aspecto externo de una pieza o material, por lo que la rugosidad es un factor importante a tener en cuenta. La rugosidad superficial es el conjunto de irregularidades de la superficie real, definidas convencionalmente en una sección donde los errores de la forma y las ondulaciones han sido eliminados.

“Las superficies de los cuerpos son muy complejas, en la superficie la composición química es en general diferente a la composición química dentro del cuerpo” [48]. El ordenamiento atómico es también muy distinto en las superficies y es mucho más complejo y difícil de describir. Aun así, las superficies consideradas como “muy lisas” muestran, cuando son analizadas a escala suficientemente fina, una compleja diversidad de particularidades geométricas.

En la **Figura 7** se observa la relación de gotas de agua con superficies lisas y rugosas. Cuando se tiene una superficie lisa en lo primero que se piensa es que, en este tipo de superficies, se deslizará más fácilmente un líquido, sin embargo, esto no es del todo cierto, ya que una superficie lisa tiende a adsorber el líquido. Por otra parte, una superficie rugosa al tener ciertas irregularidades, (crestas o valles), tendrá menos puntos de apoyo donde el líquido pueda retenerse y por ello, éste se deslizará con mayor facilidad.



**Figura 7** (a) Superficie rugosa, (b) Superficie lisa.

### 2.6.2.1. ENERGÍA DE SUPERFICIE

Las características de la superficie, además del tipo de enlace y de la estructura, desempeñan un papel importante en la regulación del comportamiento y las propiedades de los materiales [49]. Una característica importante en cualquier superficie es su energía superficial o energía de superficie, entendiéndose como superficie a una región limítrofe heterogénea entre dos fases adyacentes.

La interacción de las superficies solidas con los líquidos conduce a la adsorción física o química de las moléculas o átomos en la superficie del solido del sólido. El carácter de esta adsorción depende de la energía de superficie de los sólidos y de la naturaleza química de los adsorbentes. La adsorción física se efectúa por medio de fuerza de dispersión, mientras que la adsorción química se debe al intercambio de electrones entre el sólido y la molécula adsorbida, lo que conduce a la formación de un enlace químico, iónico o covalente.

De acuerdo con Zisman [49], las superficies solidas pueden clasificarse en superficies de baja y de alta energía (**Tabla 1**). Las superficies solidas de elevada energía como las de la mayor parte de los metales, algunos óxidos metálicos, el diamante, el cuarzo, el vidrio, entre otros poseen energías de superficie que fluctúan de 500 a 5000 mJ/m<sup>2</sup>, cuanto mayor sea la energía de la superficie, mayor será la dureza y los puntos de fusión del material. Las superficies solidas de baja energía, las cuales son típicas en los polímeros orgánicos, resinas, ceras y l mayor parte de los compuestos orgánicos, poseen energías de superficie específicas a menores de 10 mJ/m<sup>2</sup>.

Entonces, la energía de superficie de un material define qué tan fuertes son las interacciones de dicha superficie con otras sustancias que entren en contacto con ella, esto se aprecia en un material con alta energía de superficie como sería el vidrio en el cual se observa que cuando entra en contacto con el agua ésta es adsorbida por él, es decir, existe una mayor interacción, en cambio, si se tiene un material ceroso, éste al entrar en contacto con el agua, ejerce cierta repulsión a ella, debido a que no hay una gran fuerza de interacción.



**Tabla 1** Energías de superficie de algunos materiales comunes

<b>Material</b>	<b>Energía de superficie (mJ/m<sup>2</sup>)</b>
<b>Poliéster</b>	35
<b>Epoxi</b>	43
<b>Grafito</b>	70
<b>Vidrio</b>	560

Las moléculas de agua son atraídas entre sí por la energía molecular y las moléculas periféricas lo están solamente en dirección interior, lo que hace que se forme una gota de agua.

Si se coloca una gota en un material con escasa energía de superficie, las fuerzas de atracciones internas de la gota serán preponderantes y la gota tendrá un mínimo de contacto con el material. Si al contrario, el material desarrolla una energía molecular de superficie parecida a la del agua, esta energía tenderá a contrapesar las fuerzas dentro de la gota y ésta tenderá a aumentar su superficie interfacial con el material, generando que la gota pierda su esfericidad provocando un fenómeno de absorberencia [49].

Entonces, al tener una baja energía de superficie entre el agua y la película, se consigue que la fuerza de interacción entre ambos sea débil. Logrando así que la gota no pierda esfericidad y se deslice con mayor facilidad sin que sea absorbida, como se muestra en la **Figura 7** [50].

#### **2.6.2.1.1. DISMINUCIÓN DE ENERGÍA SUPERFICIAL**

Una superficie que conjugue un gradiente de rugosidad con una baja energía superficial tiene la propiedad de ser hidrofóbica, para el caso de energías superficiales bajas se utilizan silanos y sus derivados, los cuales promueven la disminución de la energía superficial al controlar la interacción del agua con la superficie. En la **Tabla 2**, se presentan diferentes superficies de materiales donde se observa el ángulo de contacto de materiales naturales y de superficies que fueron recubiertas con materiales sintéticos. Observando que los materiales recubiertos tienen un ángulo de contacto con el agua mayor que los materiales naturales.





**Tabla 2** Ángulos de contacto en diferentes superficies

<b>Superficie</b>	<b><math>\theta</math></b>
<b>Poly(propylene)</b>	108°
<b>Dimethyldichloro silane</b>	102°
<b>Heptadecafluoro decyltrimethoxysilane</b>	115°
<b>Diamante</b>	87°
<b>Silicón</b>	86-88°

Los silanos que controlan la interacción del agua con la superficie, son silicones que poseen un centro hidrolíticamente sensible que puede reaccionar con sustancias inorgánicas tales como el vidrio para formar enlaces covalentes estables y de sustitución orgánica que altera la interacción física de los sustratos tratados.

En la **Tabla 2** se observan diferentes sustratos con los que pueden tener interacciones los silanos. Los factores a considerar en esta interacción o modificación de la superficie de los sustratos son: la concentración de grupos hidroxil en la superficie, tipo de grupos hidroxil, estabilidad hidrolítica de los enlaces formados y las dimensiones físicas del sustrato.

La mayoría de los organosilanos ampliamente utilizados tienen un sustituyente orgánico y tres sustituyentes hidrolizables. En la mayor parte de superficies tratadas, los grupos alcoxi de los trialcoxisilanos son hidrolizadas para formar especies que contienen silanol [50].

### 2.6.3. AGENTES ACOPLANTES

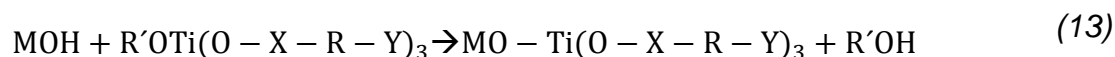
Los agentes acoplantes son puentes moleculares de interfase entre dos sustratos usualmente, pero no limitados a rellenos inorgánicos y a una matriz orgánica polimérica. Los agentes acoplantes derivados del Titanio son los únicos en los que su reacción con los protones libres de la interfase inorgánica dan como resultado la formación de capas mono moleculares orgánicas sobre la superficie inorgánica.

La ausencia de capas polimoleculares de la interfase junto con la estructura química de los titanatos crean nuevas modificaciones en la energía de superficie del sustrato e interacciones en la fase polimérica ocasionando una disminución en la viscosidad.

Típicamente los materiales inorgánicos a base de titanatos tratados son hidrofóbicos, organofílicos y organofuncionales. Cuando se incorporan dentro de sistemas poliméricos a menudo promueven la adhesión, mejoran la dispersión y reología, mejoran la resistencia al impacto, previenen la separación de fases, inhiben la corrosión, etc [51].

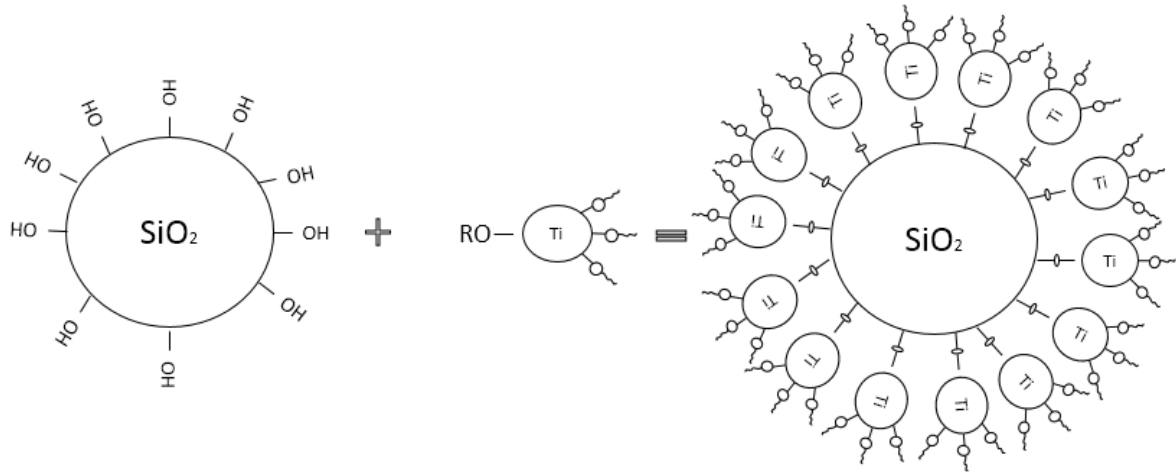
Los mecanismos de acoplamiento de los titanatos dependen del tipo de titanato, sustrato, solvente y enlace. Todos están dentro de una o más de las siguientes categorías: alcoholisis (solvólisis); quelación de superficie; cambio de coordinación; formación de sal por coordinación, interacción del ligando polimérico y catálisis por intercambio del ligando polimérico.

Lo anterior propone que monoalcoxis y neoalcoxis derivados de agentes acoplantes de tipo titanio reaccionan con los protones de la superficie del sustrato en la interfase inorgánica dando como resultado la formación de una matriz compatible de capas monomoleculares orgánicas reactivas sobre la superficie inorgánica de acuerdo al siguiente mecanismo químico de alcoholisis [52].

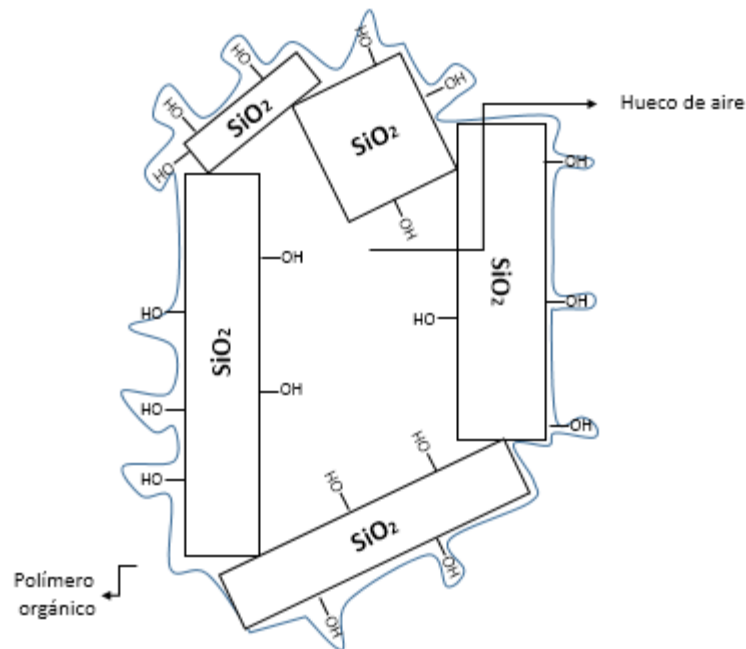


Dónde: **M**=sustrato, **H**=protón de la superficie, **R'O**= grupomonohidrolizable, **Ti**= Titanio tetravalente, **X**= grupo funcional de enlace, **R**=grupo funcional termoplástico, **Y**= grupo funcional termofijo, **3**= triorganofuncionalidad.

Las **Figuras 8 y 9** representan los mecanismos de asociación entre las especies de silicio, titanio y el polímero orgánico la **Figura 9** representa el mecanismo más realista e ilustra un aglomerado de partículas inorgánicas teniendo agua de hidratación y huecos de aire mezclados dentro de un medio orgánico, sin la presencia de un agente acoplante de titanio [46].



**Figura 8** Capa monomolecular de Titanio por el mecanismo de alcoholisis del grupo monoalcoxi debido al uso de un agente acoplante de titanio, llevando el protón a la superficie de la fase inorgánica.



**Figura 9** Aglomerado de partículas inorgánicas con agua de hidratación y huecos de aire mezclados dentro del medio orgánico sin la presencia de un agente acoplante para el titanio.

Por la revisión de la literatura reportada, se requiere estudiar y mejorar la síntesis y obtención de películas hidrofóbicas y autolimpiables de manera económica, rápida y amigable con el medio ambiente. De ahí la innovación de este proyecto al utilizar la sonoquímica como herramienta en síntesis de materiales hidrofóbicos y autolimpiables.

### **3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

#### **3.1. HIPÓTESIS**

La aplicación de radiación ultrasónica para la obtención de compósitos híbridos de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS reducirá los tiempos de reacción y optimizará el proceso de síntesis evitando la aglomeración de las partículas de dióxido de Titanio y Silicio para su aplicación como superficies hidrofóbicas y autolimpiables.

#### **3.2. OBJETIVO GENERAL**

Obtener recubrimientos hidrofóbicos y autolimpiables para su posible aplicación en vidrio, mediante sol-gel asistido por sonoquímica.

##### **3.2.1. OBJETIVOS PARTICULARES**

- Sintetizar un compósito híbrido de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS mediante el proceso sol-gel asistido por sonoquímica.
- Caracterizar físicamente (Rayos X, RAMAN, s-BET, Microscopía electrónica de barrido, Microscopía electrónica de transmisión, DSC y TGA) el compósito obtenido.
- Evaluar la hidrofobicidad del compósito obtenido mediante la técnica de ángulo de contacto.
- Evaluar la capacidad de autolimpieza del compósito obtenido mediante degradación de azul de metileno.

## 4. METODOLOGÍA

En esta sección se describe la técnica de síntesis utilizada en este trabajo, así como los materiales y reactivos empleados.

### 4.1. SÍNTESIS DEL COMPÓSITO HÍBRIDO DE SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

El compósito híbrido de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS fue preparado a partir de tetraetil-ortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich), Tetraisopropoxido de Titanio (IV) (TTIP, Sigma Aldrich) y polidimetilsiloxano (PDMS, Sigma Aldrich).

Etanol (J.T. Baker), 2-propanol (J.T. Baker) y agua se usaron como solventes, mientras que el ácido oxálico dihidratado (Ox, J.T. Baker) asistió la catálisis del TEOS y creó el pH conveniente para impedir la aglomeración excesiva del TiO<sub>2</sub>.

Primeramente, una solución de ácido oxálico, agua y etanol fue preparada y sonicada durante 15 minutos con un sonicador (hielscher UP200Ht) a amplitud 20% en ciclos continuos para iniciar la hidrólisis del ácido. Después, gota a gota, se agregó el PDMS y la agitación continuó 30 minutos asegurando una solución homogénea.

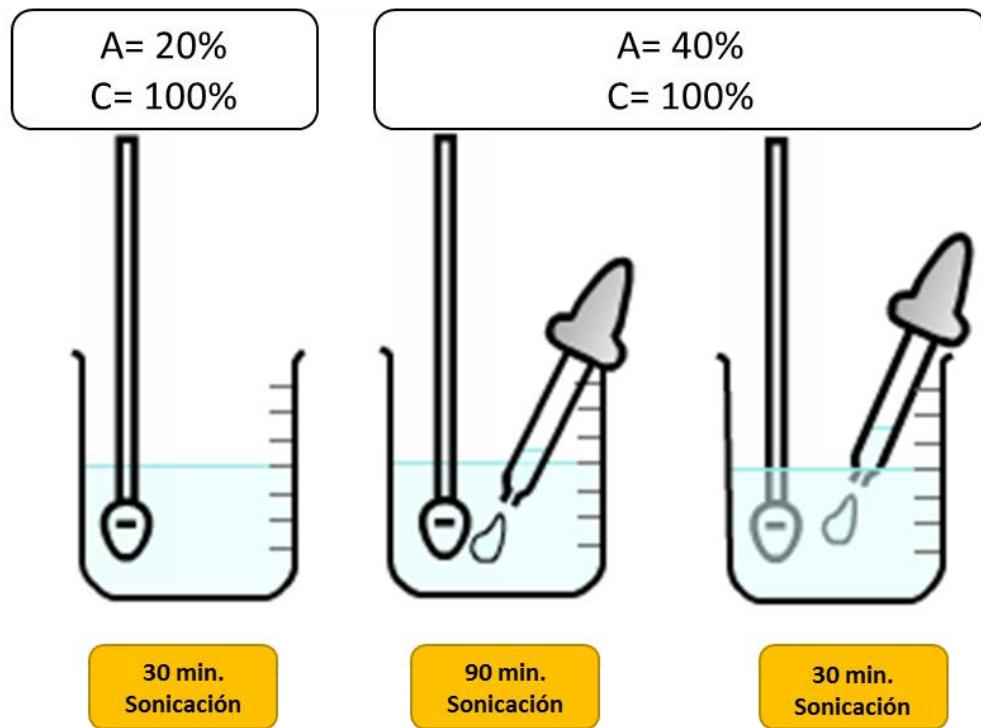
Posteriormente, el TTIP diluido en 2mL de isopropanol fue agregado gota a gota en un lapso de no más de 15 minutos a la solución anterior. Esta nueva solución fue sonicada durante 90 minutos, la amplitud se cambió al 40% buscando inducir la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. El aumento de la amplitud en la sonoquímica genera condiciones de cavitación más violentas. (**Figura 10**).

Para acabar, el TEOS fue agregado gota a gota a la solución, la sonicación continuó por 30 minutos. Los productos obtenidos fueron secados a 30°C por 48 horas.

Las relaciones molares usadas fueron aquellas reportadas por Kapridaki [53, 54] y se muestran en la **Tabla 3**:

**Tabla 3** Relaciones molares del compósito híbrido.

TEOS	ETOH	H <sub>2</sub> O	PDMS	TTIP	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1	5.6	4	0.08	0.17	0.17



**Figura 10** Esquema del procedimiento experimental

## **4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

### **4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

La caracterización por difracción de rayos X se realizó para el compuesto híbrido. Se utilizó un equipo Bruker D8 equipado con un tubo de cobre sellado para generar radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.15406 \text{ \AA}$ ). Con ángulos de  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  en paso de  $0.01^\circ$ .

### **4.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN**

El análisis de espectroscopia Raman para la determinación de los modos vibracionales, identificación de la estructura y monitoreo de las transformación de fase fue hecho en un equipo LabRAM HR, Horiba Scientific de Láser Nd: YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ , poder de salida  $80 \text{ mW}$ ). Se empleó una potencia e intensidad de laser media, con un desplazamiento espectras de  $1 \text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

### **4.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

Para el análisis de microscopia electrónica de transmisión (MET) se usó un equipo JEOL-JEM 1010 operando a  $80 \text{ kV}$  y utilizando una cámara digital ORIUS GATAN. Mediante el análisis de MET se determinó la morfología del compuesto



#### **4.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Para la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó un equipo Hitachi TM1000 operado a 15 kV y una distancia de trabajo de 15 mm.

#### **4.2.5. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (s-BET)**

El área superficial específica y la distribución del tamaño de poro fue determinada por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) mediante adsorción de nitrógeno en un equipo Autosorb iQ2

#### **4.2.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

El análisis térmico del compuesto obtenido fue realizado con un calorímetro Q2000 y un equipo termogravimétrico Q500 TA Instruments a tasa de calentamiento de 15 °C/min en atmósfera de aire.

#### **4.2.7. ÁNGULO DE CONTACTO**

Las mediciones de ángulo de contacto fueron llevadas a cabo utilizando agua destilada y un tensiómetro óptico DSA 100W Krüss bajo condiciones de laboratorio. Las alícuotas de agua destilada utilizada fueron de ~10µL.

#### **4.2.8. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO**

La degradación fotocatalítica se realizó utilizando una lámpara de UV de 100 W con longitud de onda principal a 354 nm. El tiempo de exposición fue de 6 horas.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

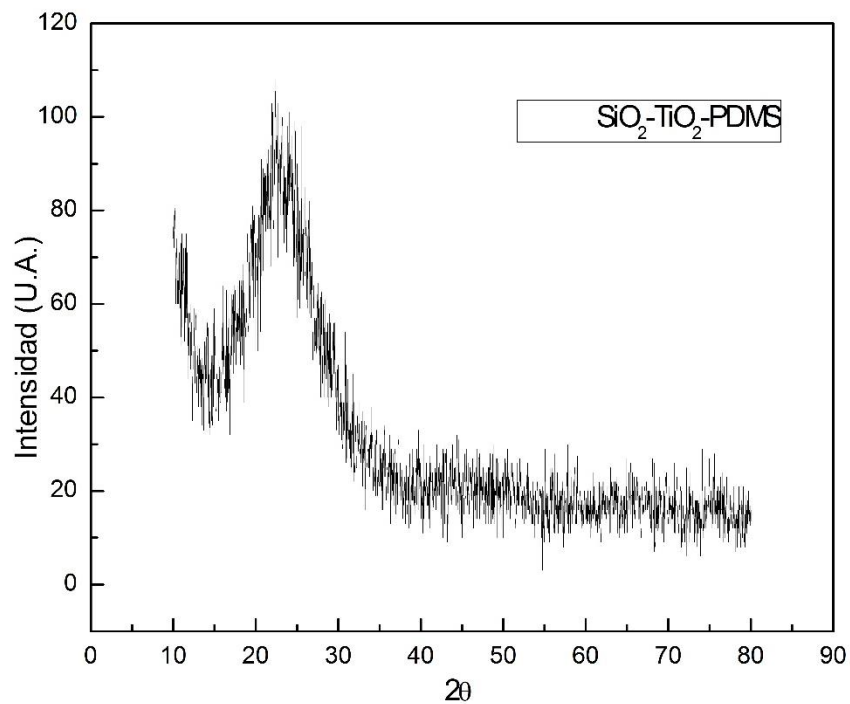
La caracterización de materiales se refiere a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. De acuerdo a la naturaleza del material será la técnica de análisis deseada para su identificación, es por ello que existen una gran variedad de técnicas de caracterización. El número de caracterizaciones a realizar dependerá del tipo de material que se tenga y las funciones que se deseen para el mismo, es decir, la variedad de caracterizaciones a dicho material dependerá del propósito de su síntesis.

Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como deducir sus posibles aplicaciones. Los parámetros que generalmente se caracterizan incluyen la estructura, la morfología, propiedades texturales, químicas, electrónicas y catalíticas. A partir de la caracterización se define si un material es útil o no. Sin embargo, para poder caracterizar un material, se necesita poseer un parámetro o sistema de referencia, en el cual, a partir de éste y con los resultados obtenidos del material sintetizado se realice una comparación de ambos y así obtener la relación entre resultados obtenidos y referencias; de este modo, se podrá conocer si el material que se ha obtenido, es realmente el que se esperaba para cumplir con los propósitos planteados.

A continuación, se muestran los resultados de las técnicas de caracterización que se utilizaron en este trabajo.

## 5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La **Figura 11**, se muestra el difractograma de XRD obtenido para el compuesto sintetizado, se puede observar un ancho de pico localizado aproximadamente a  $2\theta = 23.5^\circ$ . El tipo de pico en conjunto con la distribución de las señales son manifestaciones claras del  $\text{SiO}_2$ , por lo tanto, se puede deducir que es una muestra amorfa, **[19]**. Sin embargo, las estructuras cristalinas del dióxido de titanio no pueden ser determinadas por este método al encontrarse en relaciones molares muy bajas.



**Figura 11** Difractograma del compuesto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDM}$

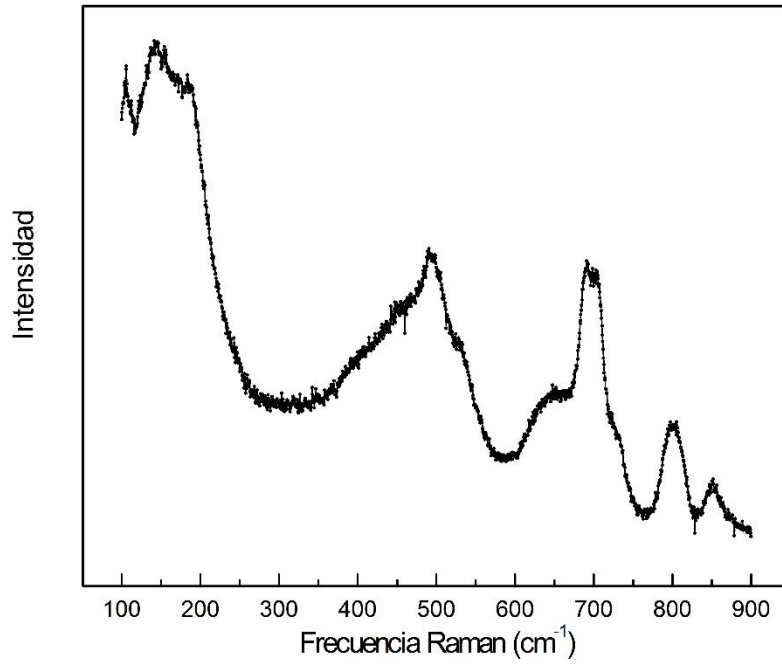
## 5.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El espectro obtenido de la muestra del compuesto híbrido en la región de 0-900  $\text{cm}^{-1}$  se muestra en la **Figura 12**. Se logran apreciar las bandas características del cristal de dióxido de titanio, específicamente, en fase anatasa a 144, 197, 515 y 639  $\text{cm}^{-1}$  siendo la banda de 144  $\text{cm}^{-1}$  la de mayor intensidad.

Los espectros a 450 y 490  $\text{cm}^{-1}$  están asociados al vidrio de silicio contenido en el compuesto. Estos picos son conocidos como “picos de Boson” y es una característica universal de los vidrios. Dichos picos están relacionados a la excesiva densidad vibracional de los estados del silicio y a la transformación del gel de dióxido de silicio a vidrio de dióxido de silicio [55].

Las bandas presentes a 668  $\text{cm}^{-1}$  y 683  $\text{cm}^{-1}$  son relacionadas con vibraciones Si-Si y Si-C en presencia del oligómero PDMS como se muestra en [56].

La banda presente a 805  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignada a una conexión Si-O-Si. Algunos autores [57, 58] han reportado que los átomos de silicio, si se mezclan íntimamente con átomos de titanio actúan como barreras para la difusión de los átomos de titanio, impidiendo la nucleación y desarrollo de cristales de  $\text{TiO}_2$  lo cual explica la baja definición de los picos de los cristales.



**Figura 12** Espectro Raman del compuesto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS

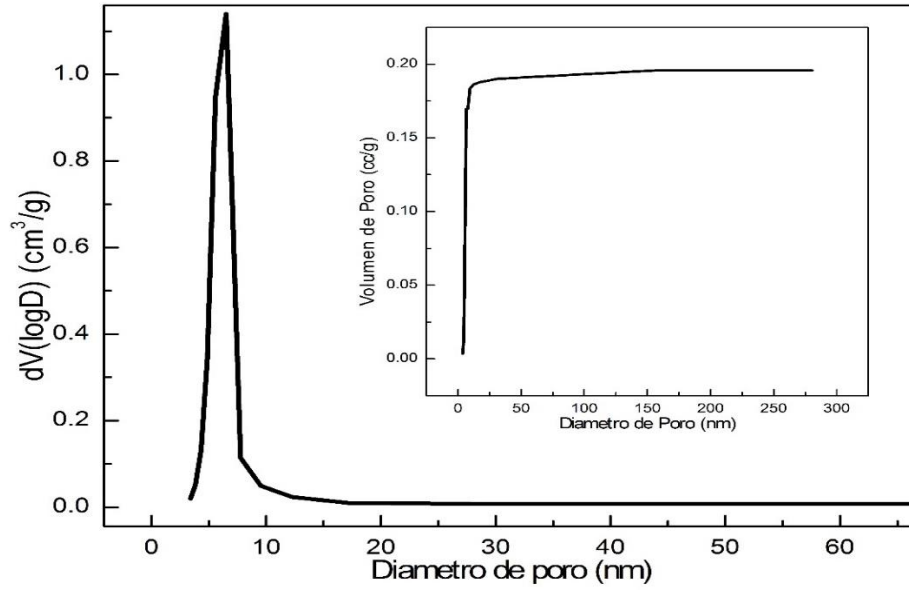
### 5.3. S-BET

Los resultados por S-BET del compuesto híbrido arrojaron un valor del área superficial 12.289 m<sup>2</sup>/g en comparación con el original de 126.333 m<sup>2</sup>/g (**Tabla 4**), se observa claramente un cambio notorio en el área superficial del compuesto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> en comparación con el SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS, esto posiblemente por la inmersión del PDMS dentro de la estructura inicial de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, puesto que disminuye el tamaño de poro del compuesto final con el polímero acoplado. La reducción del área superficial a causa de la incorporación del polímero, es un factor que ayudaría a evitar la entrada de partículas de agua dentro de la matriz de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

El cálculo se realiza con la aplicación de la ecuación de Barrett, Joyner y Halenda (método BJH) donde se puede determinar la distribución del tamaño de poro de los sólidos [59].

**Tabla 4** Parámetros texturales obtenidos a partir de isotermas y el método BJH para el compuesto en estudio.

<b>Compósito en estudio</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	126.333	0.196
<b>SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS</b>	12.289	0.021

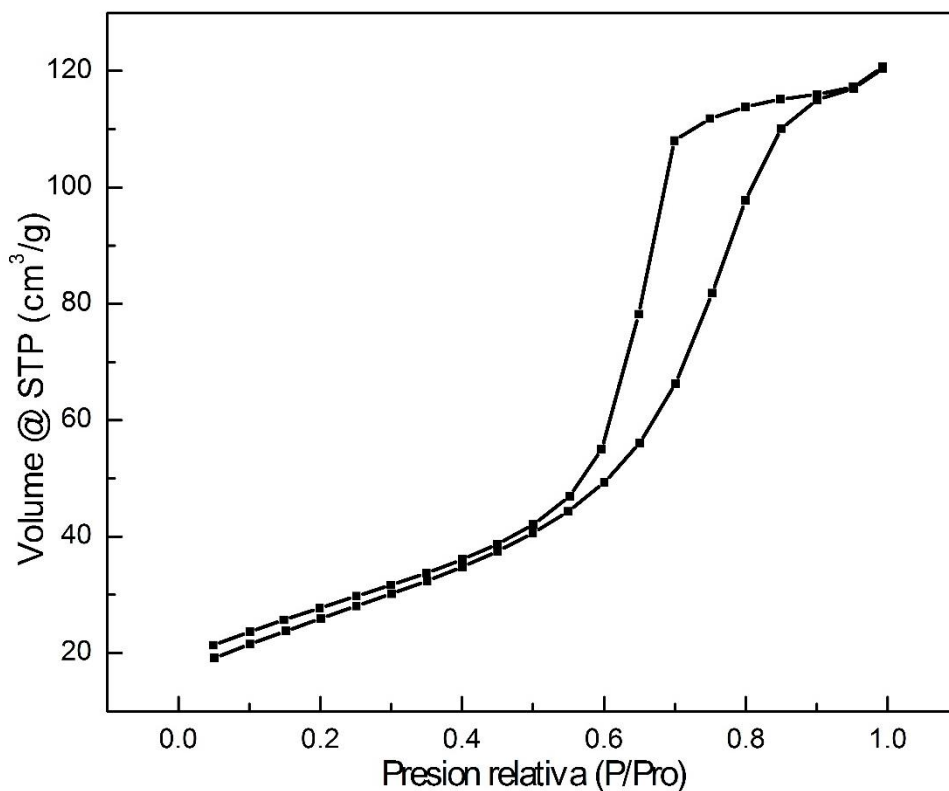


**Figura 13** Distribución del tamaño de poro del compuesto de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

La En la **Figura 13** se muestra la distribución del tamaño de poro, donde el valor promedio de adsorción está en un intervalo de 4-7 nm. Mientras que el volumen de poro es constante conforme aumenta el diámetro de poro.

isoterma de adsorción y desorción se muestra en la **Figura 14**. La apariencia de la isoterma de desorción corresponde al tipo IV en la clasificación de isoterma de la IUPAC [60]. Este tipo de isoterma son características de los materiales mesoporosos. Además, presentan el fenómeno de histéresis, en el que la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción debido a que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación.

La histéresis del compuesto híbrido (H2) es característica de sólidos formados por partículas cruzadas por canales cilíndricos y poros con tamaño y forma no uniforme [61].

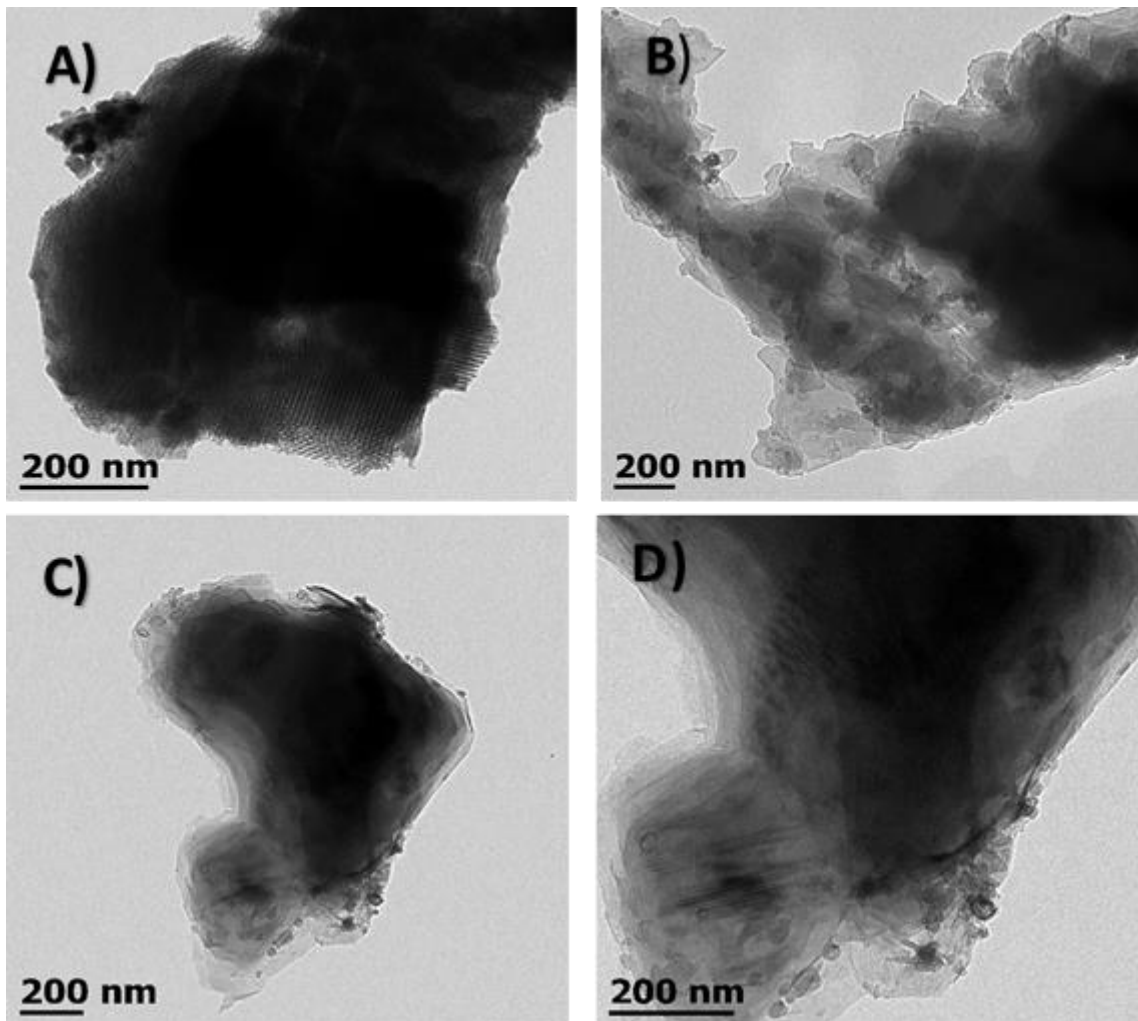


**Figura 14** Isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno del compuesto de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

#### 5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)



La morfología del compuesto híbrido fue examinada por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, en la **Figura 15** se muestran las imágenes obtenidas. La **Figura 15 A** corresponde al  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sin polímero, se puede observar que la matriz del compuesto es un material mesoporoso, deducido a partir de las pequeñas rejillas que se observan claramente en el centro y orillas de la figura, lo cual refuerza lo obtenido por el análisis s-BET y explica su buena área superficial. Las **Figuras 15 B-D** muestran al polímero PDMS rodeando la matriz de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , factor esencial en la hidrofobicidad del compuesto sintetizado. En la **Figura 15 D** se aprecia lo que podrían ser partículas aglomeradas de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 15** Imágenes TEM A) del compuesto mesoporoso de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y B-D) del compuesto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$

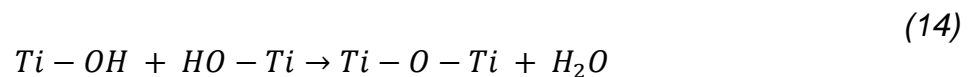


## 5.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

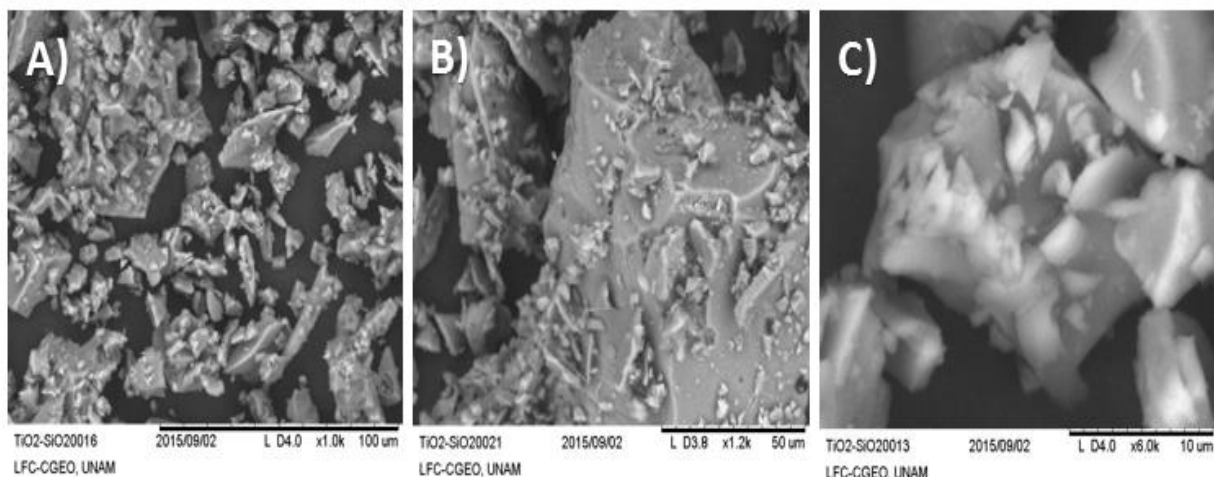
Para profundizar el estudio de la morfología de la película se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido.

La morfología de la película evaluada por SEM reveló superficies homogéneas y no homogéneas con presencia de cristales de tamaños irregulares.

Se puede decir que el uso de irradiación ultrasónica en un sistema continuo suspendido puede causar aglomeración tal como lo reportó *Enomoto* [62]. Quien atribuye esta aglomeración a la formación de enlaces Ti-O-Ti por combinación de enlaces TiOH presentes en la superficie del material. Esta reacción es referida como condensación de agua [62, 63].



Estos enlaces son creados por la energía provocada por las violentas colisiones ocasionadas por la irradiación ultrasónica. A mayor porcentaje de amplitud habrá mayor número de colisiones, lo que resulta en un mayor número de sitios activos para la formación de estos enlaces. Por tanto, habrá un mayor grado de aglomeración como lo reportado en [64] mostrado en la **Figura 16**. La superficie del compuesto presenta cúmulos de lo que se pudiera ser TiO<sub>2</sub>.

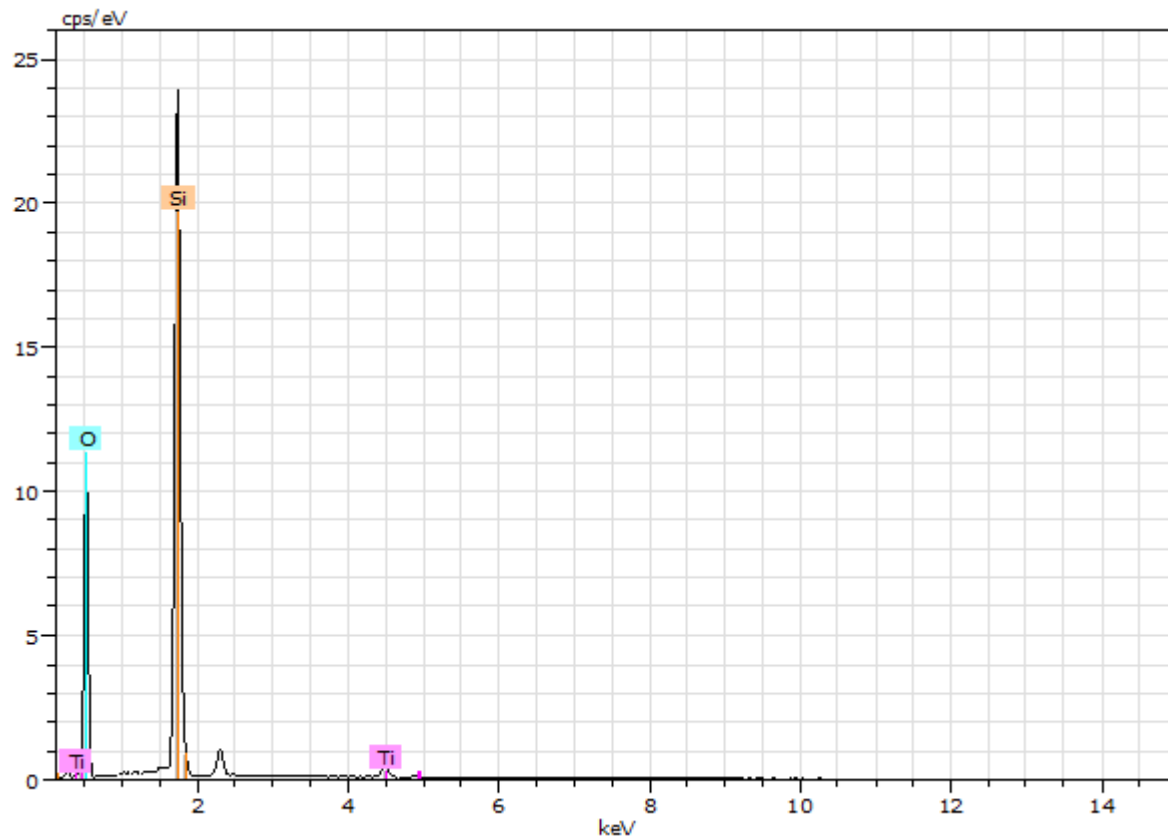


**Figura 16** Imágenes SEM del compuesto de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS

A partir de las micrografías obtenidas se tomaron espectros de dispersión de energía (**Figura 17**) para el compuesto obtenido, con el fin de verificar la composición química del mismo en tres distintas zonas (**Tabla 5**). Se refuerza la idea de la obtención de un recubrimiento no homogéneo y que presenta la aglomeración de partículas de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 5** Composiciones de la superficie del compuesto obtenido por EDS

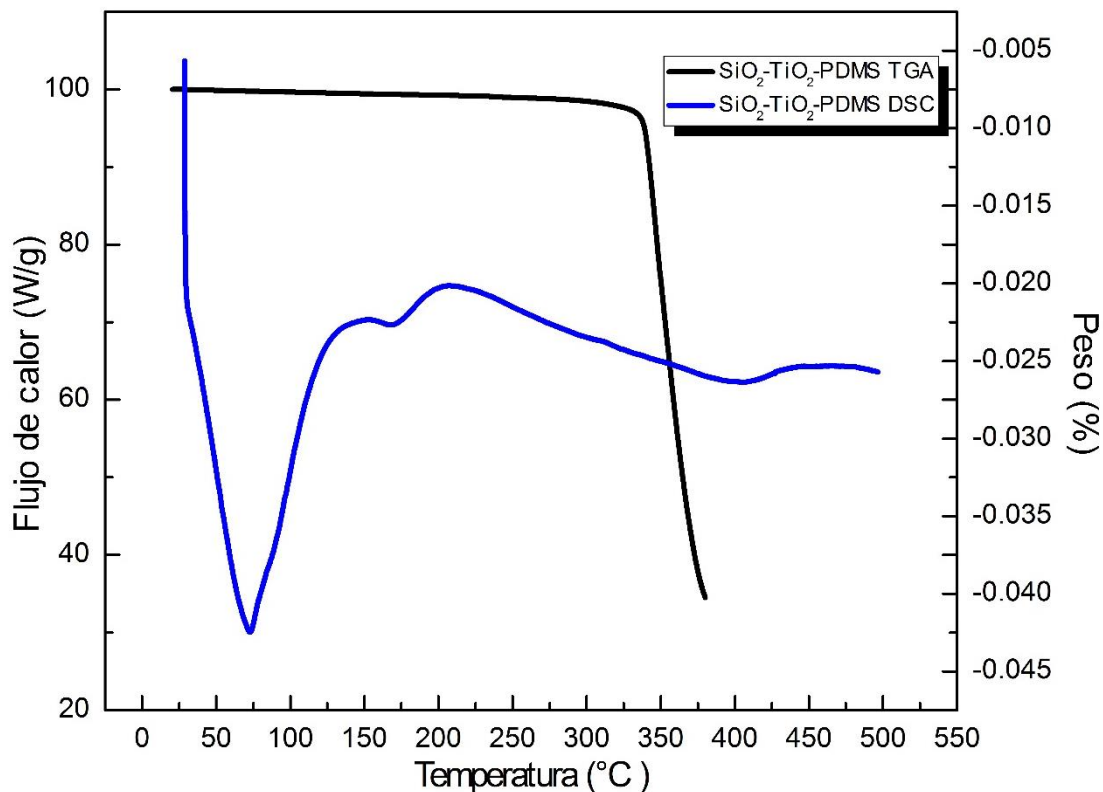
Nombre	O	Si	Ti
Espectro 1	53.78	45.37	1.93
Espectro 2	53.20	44.89	1.91
Espectro 3	66.99	32.20	0.81



**Figura 17** Espectro de dispersión de energía para el compuesto obtenido.

## 5.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

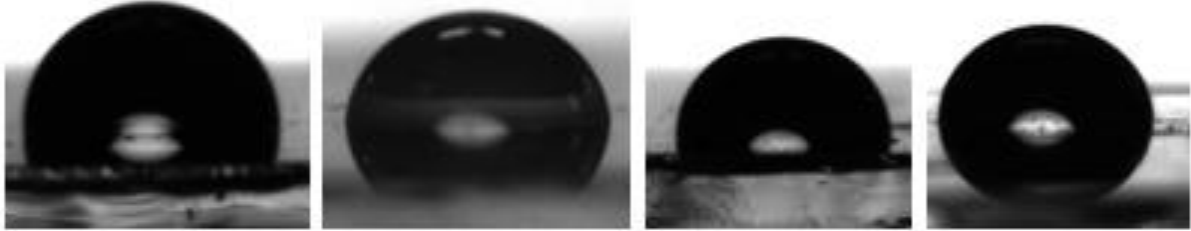
La **Figura 18**, muestra el comportamiento de la muestra preparada por sonoquímica durante la secuencia de calentamiento. Se puede observar la presencia de un pico endotérmico alrededor de los 100°C, el cual no está acompañado de una pérdida de masa, lo cual puede ser atribuido a la vaporización de la humedad de la superficie. La pérdida de masa de 200°C a 350°C corresponde a un pico endotérmico en el DSC y puede ser causado por la liberación del solvente atrapado en los poros de la red de la matriz. Como se puede observar en el TGA, el polímero no presentó pérdida de masa significativamente hasta después de los 350°C, lo cual concuerda muy bien con la literatura[53, 54].



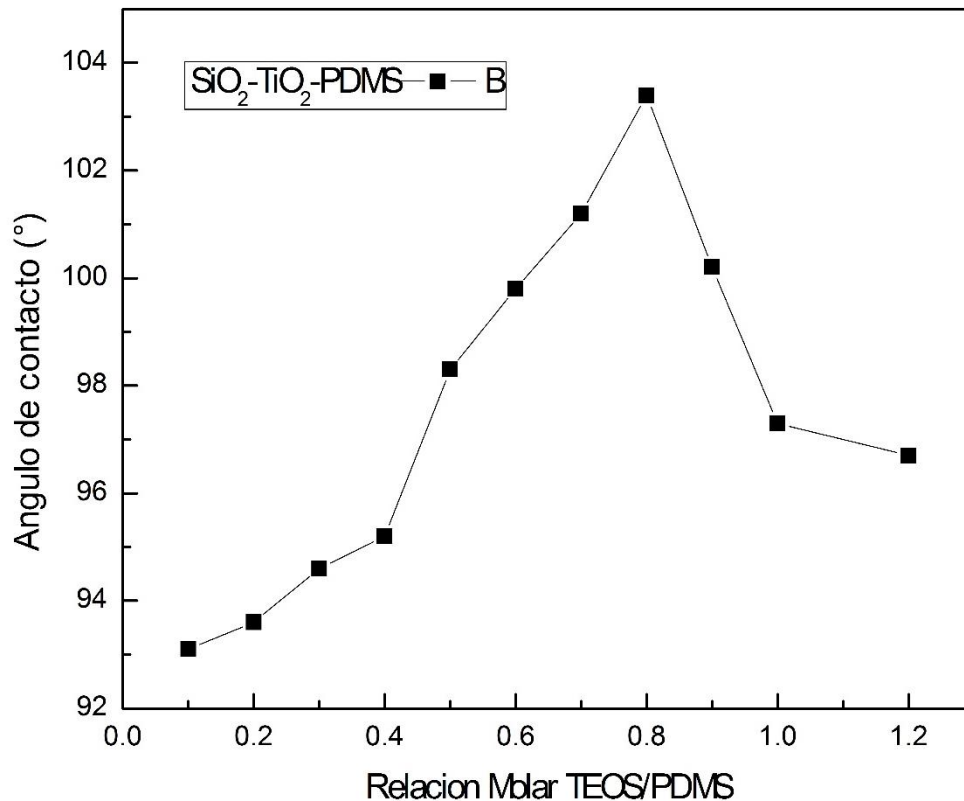
**Figura 18** Análisis térmico del compuesto de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS

## 5.7. ÁNGULO DE CONTACTO

La efectividad del recubrimiento para proveer características hidrofóbicas fue evaluada con la técnica de ángulo de contacto de gota sésil (**Figura 19**). Las alícuotas de agua destilada ( $\sim 10\mu\text{L}$ ) se colocaron a diferentes puntos de la muestra con una aguja a distancia suficiente para que la energía cinética de la gota fuera despreciable. Las mediciones fueron hechas al momento inmediato de tocar la superficie para medir el ángulo de contacto estático.



**Figura 19** Mediciones del ángulo de contacto del compuesto obtenido



**Figura 20** Relación entre el ángulo de contacto y concentración de PDMS

Se realizaron mediciones de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PDMS}$ , el ángulo de contacto para el compuesto sin polímero fue por mucho menor en comparación con el del polímero incorporado (**Figura 20**), el ángulo promedio de éste último fue producto de 30 mediciones de ángulo de contacto, el valor promedio obtenido fue de  $103,4^\circ\text{C}$ . Según referencias [65], se considera como superficie hidrofóbica aquella que presenta ángulos de contacto mayores a  $90^\circ\text{C}$  y menores a  $150^\circ$ , por lo tanto, se puede considerar que el compuesto con el polímero sintetizado posee características hidrofóbicas.

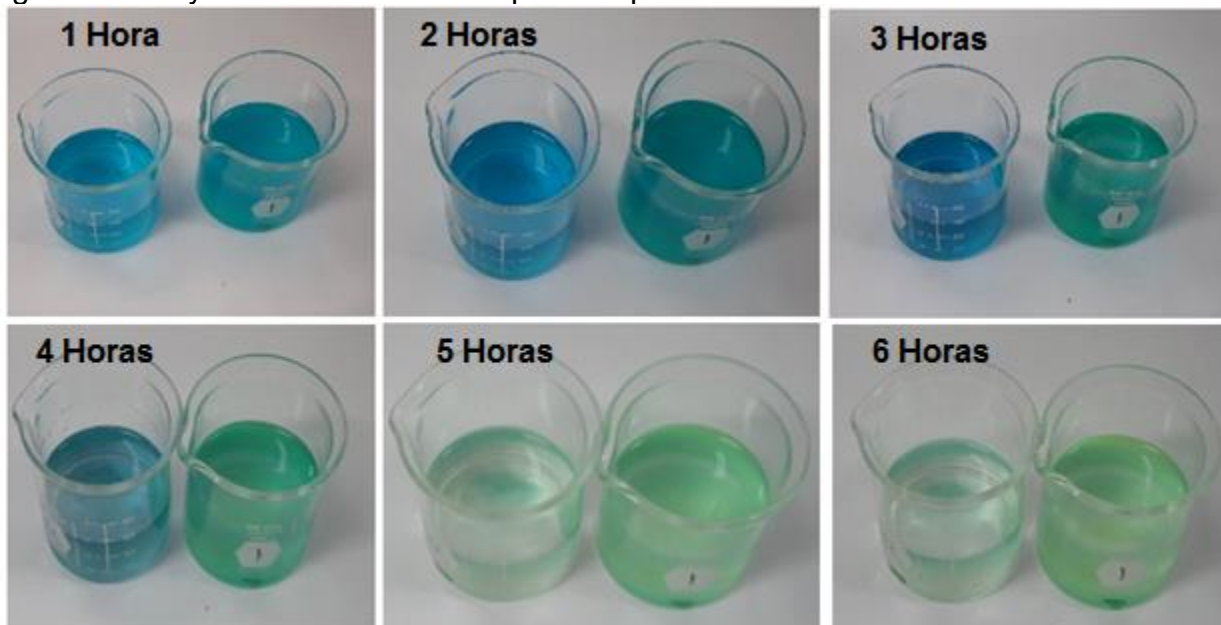


## 5.8. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO

En la prueba de degradación se utilizó como molécula sonda el colorante azul de metileno, con el cual se preparó una solución madre de 30 ppm. Para conocer el efecto del compuesto obtenido en la degradación de este colorante se utilizó una cámara cerrada provista por una lámpara UV irradiando durante 6 horas.

En la **Figura 21** se observa lo que es una memoria fotográfica del proceso de degradación del azul de metileno. Se puede decir que el compuesto obtenido sí posee propiedades fotocatalíticas, características del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa.

Para este estudio, se utilizó el compuesto directamente en agua (vaso de la derecha en cada cuadro) y el compuesto disuelto en solución etanol-agua (vaso de la izquierda). Se puede observar mayor turbidez en el vaso de precipitados con el compuesto aplicado directamente debido a las propiedades hidrofóbicas del mismo y los conglomerados que forma. Además, a pesar de llevar a cabo la fotodegradación, se aprecia una menor eficiencia. Lo cual es atribuido a la misma formación de aglomerados y reducción de área superficial para realizar la fotocatalisis.



**Figura 21** Memoria fotográfica de la degradación fotocatalítica del azul de metileno debido al compuesto obtenido

Lo anterior se puede explicar como sigue: cuando las moléculas del colorante orgánico se han adsorbido en la superficie del compuesto (en específico en las aglomeraciones del  $\text{TiO}_2$ ) empieza el proceso fotocatalítico al existir la interacción entre el sólido y la radiación UV que da lugar a la aparición de los pares electrón-hueco

## 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

Se ha diseñado una innovadora y simple ruta para la producción de compósitos fotoactivos e hidrofóbicos a base de  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -PDMS a través del método sol-gel asistido por sonoquímica.

Con el uso de sonoquímica se logró reducir casi un 90% los tiempos de reacción de la síntesis utilizada por *Kapridaki* en [53] obteniendo resultados muy similares.

La ruta utilizada consistió en mezclar alcóxidos de Silicio y Titanio en presencia de ácido oxálico que actúa como agente quelante retardando la hidrólisis del precursor de Titanio e induciendo la producción de cristales de anatasa a temperatura ambiente a través de la peptización. El oligómero orgánico de silicio se añadió para reducir el área superficial y subsecuentemente dar propiedades de hidrofobicidad.

Las micrográficas mostraron lo que pueden ser aglomeraciones de partículas de dióxido de titanio atribuidas a la formación de enlaces Ti-O-Ti por combinación de enlaces TiOH presentes en la superficie del material. Estos enlaces son creados por las violentas colisiones provocadas por la irradiación ultrasónica. Al incrementar la amplitud en la síntesis se obtiene un mayor número de colisiones, resultando en un mayor número de sitios activos para la formación de estos enlaces. Por tanto, habrá un mayor grado de aglomeración como lo reportado en [64].

Como perspectiva a futuro se puede mencionar la intención de aplicar el recubrimiento en superficies de construcciones monumentales para la preservación de la estética de la misma, así como la eliminación de compuestos orgánicos volátiles presentes en el aire.

## **7. APÉNDICE**

### **7.1. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X**

#### **7.1.1. INTRODUCCIÓN**

Los rayos X son la radiación electromagnética, invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos. Su longitud de onda se encuentra entre los 10 a 10.1 nanómetros (nm), correspondiendo a frecuencias del rango de 30-30 PHz. Los rayos X surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica, principalmente producidos por desaceleraciones de electrones.

La energía de los rayos X es del orden de 12.3 KeV y es debido a esto y al tamaño de su longitud de onda ( $\lambda$ ) que los rayos X pueden ser utilizados para explorar la estructura de los cristales por medio de experimentos de difracción de rayos X, pues la distancia entre los átomos de una red cristalina similar a  $\lambda$  de los rayos X.

#### **7.1.2. CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X**

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal. Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg.

#### **7.1.3. MÉTODOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provocará que los átomos que conforman a este dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción.

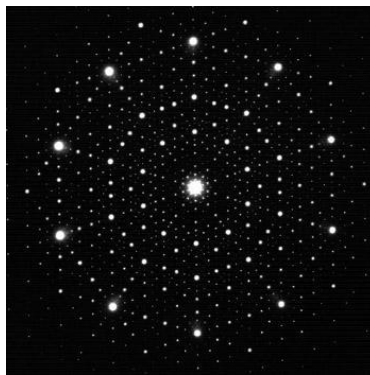
La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal.

En general, existen tres grandes métodos de DRX utilizados, como son:

### 7.1.3.1. MÉTODO DE LAUE

Históricamente fue el primer método de difracción. Se utiliza un policromático de rayos X que incide sobre un cristal fijo y perpendicularmente a este se sitúa una placa fotográfica plana encerrada en un sobre a prueba de luz. El haz directo produce un ennegrecimiento en el centro de la película y por lo tanto, se pone un pequeño disco de plomo delante de la película para interceptarlo y absorberlo. En sus primeros experimentos usó radiación continua incidida sobre un cristal estacionario. El cristal generaba un conjunto de haces que representan la simetría interna del cristal.

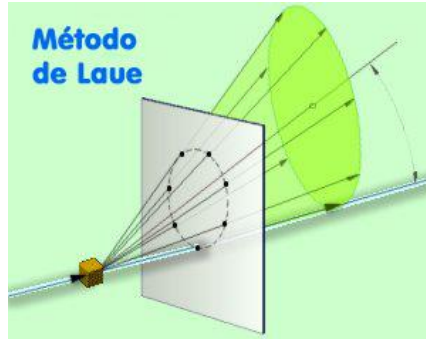
El diagrama de Laue es simplemente una proyección estereográfica de los planos del cristal (**Figura 22**).



**Figura 22** Diagrama de Laue.

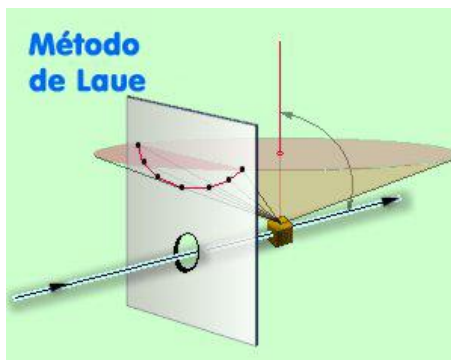
Existen dos variantes de dicho modelo, dependiendo de la posición del cristal respecto a la placa fotográfica, y puede ser:

- Método de Laue en modo transmisión. La película se coloca detrás del cristal para registrar los rayos que son transmitidos por el cristal. Un lado del cono de reflexiones de Laue es definido por el rayo de transmisión. La película cruza el cono, de manera que las manchas de difracción generalmente se encuentran sobre una elipse. **Figura 23.**



**Figura 23** Proyección de la difracción de un cristal mediante el método de Laue en modo de transmisión.

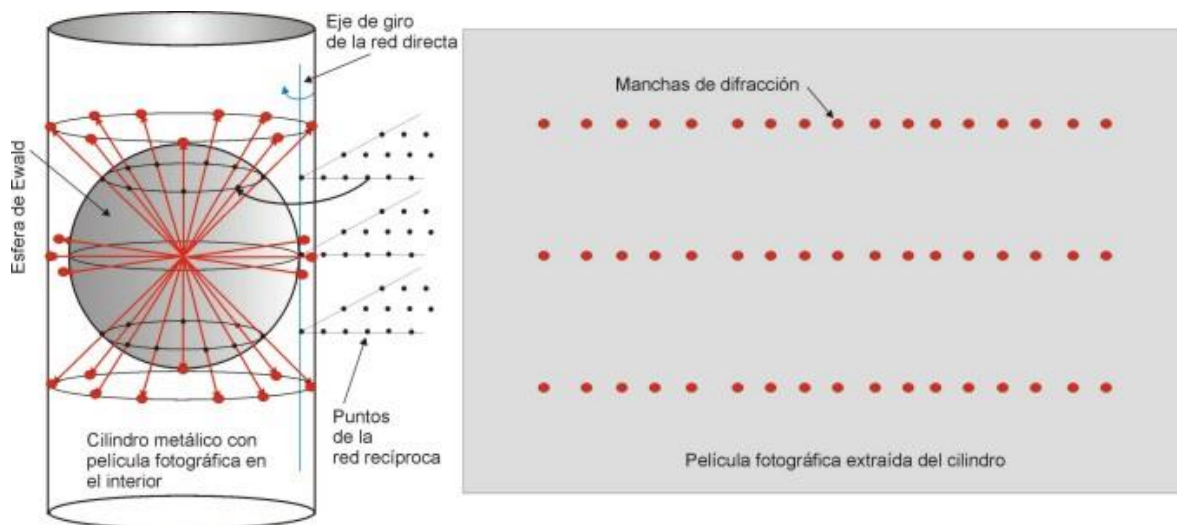
- Método de Laue en modo reflexión (**Figura 24**). La película es colocada entre la fuente de rayo X y el cristal. Los rayos que son difractados en una dirección anterior son registrados. Una parte del cono de reflexiones de Laue es definido por el rayo transmitido. La película cruza el cono, de manera tal que las manchas de difracción se encuentran, generalmente están sobre una hipérbola.



**Figura 24** Método de Laue en modo de reflexión.

### 7.1.3.2. MÉTODOS DE ROTACIÓN O DEL CRISTAL GIRATORIO

Se emplea un monocristal. El cristal se orienta de tal manera que puede hacerse girar según uno de los ejes cristalográficos principales. Como puede observarse en la **Figura 25** la cámara es un cilindro de diámetro conocido, coaxial con el eje de giro del cristal, y lleva en su interior una película fotográfica protegida de la luz por una cubierta de papel negro.



**Figura 25** Esquema que explica la producción de un diagrama de Weissenberg del tipo rotación-oscilación

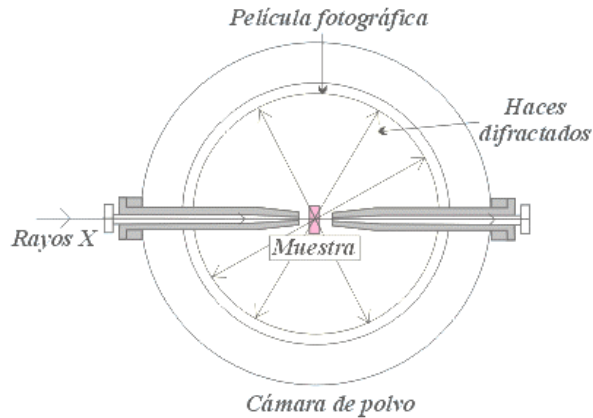
Cuando se toma una fotografía de rotación, el cristal gira alrededor de una de las filas reticulares principales, generalmente un eje cristalográfico. Esta fila reticular es perpendicular al haz incidente, y por lo tanto los rayos difractados estarán siempre contenidos en conos cuyos ejes son comunes con el eje de rotación del cristal. Este eje es el de la película cilíndrica, por lo que la intersección de los conos sobre la película será una serie de círculos, que al revelar la película y aplanarse aparecerá como líneas rectas paralelas. Cada una de ellas es una línea de capa, que corresponde a un cono de rayos difractados para las cuales  $n$  tiene un cierto valor entero. De esta forma, la línea de capa que incluye el rayo incidente se denomina capa cero o ecuador, la primera línea es la que cumple  $n=1$ , la segunda  $n=2$  y así sucesivamente. Las líneas de capa no son continuas puesto que las distintas manchas de difracción aparecen solo cuando los tres conos se cortan.

La separación de las líneas de capa viene condicionada por los ángulos de los conos, que a su vez depende de la periodicidad de la fila reticular alrededor de la cual se hace girar el cristal. Por lo tanto, conociendo el diámetro de la película cilíndrica, la longitud de onda de los rayos X y la distancia de la capa  $n$  sobre el ecuador en la película, podemos determinar el espaciado o periodo de identidad a lo largo del eje de rotación del cristal. Si en el método del cristal giratorio se toman fotografías de rotación con el cristal girando alrededor de cada uno de los tres ejes cristalográficos, podemos determinar las dimensiones de la celda unidad, de modo que los periodos de identidad determinados al girar el cristal sucesivamente son las aristas de la celda unidad, lo cual es cierto sea cual fuere la simetría del cristal.

### 7.1.3.3. MÉTODO POWDER

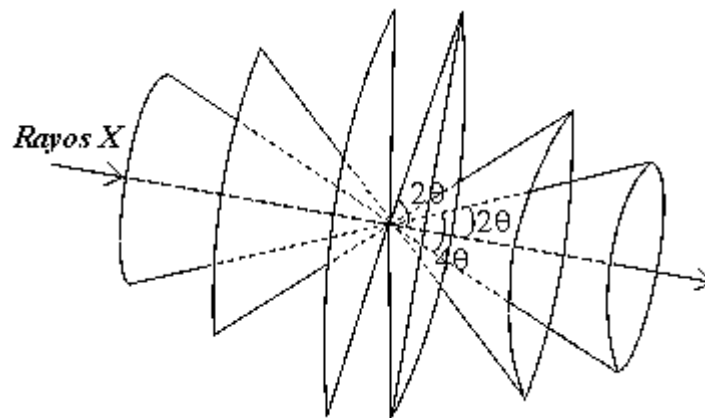
Debido a la escasez de los cristales verdaderamente bien formados y la dificultad de llevar a cabo la precisa orientación requerida por los métodos de Laue y de cristal giratorio llevaron al descubrimiento del método del polvo en la investigación de la difracción por los rayos X.

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo, en forma de eje acicular de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. Esta muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición. La cámara de polvo (**Figura 26**) es una caja plana en forma de disco con una aguja ajustable en el centro de la misma para montar la muestra. La pared cilíndrica está cortada diametralmente por un colimador y un obturador del rayo opuesto a aquel. Se sitúa la película dentro de la cámara, con dos agujeros perforados, de modo que el tubo del colimador y del obturador pasa a través de ellos una vez que la película se adapta adecuadamente a la superficie interna de la cámara.



**Figura 26** Diagrama de la cámara de polvo

Un fino haz de rayos X monocromáticos se hace pasar por el sistema colimador e incide sobre la muestra, que está cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara, de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira durante la exposición. Los rayos que no han sido desviados pasan a través y alrededor de la muestra y pasan por el obturador antes de salir de la cámara. Los máximos de difracción (**Figura 27**) de un conjunto de planos determinados forman 2 conos simétricos cuyo eje coincide con el haz incidente. El ángulo entre el haz no difractado y los haces difractados que constituyen los conos es de  $n\lambda$  y valores enteros  $n$ , dando lugar a conjuntos diferentes de conos de haces difractados. La intersección de cada cono de haces difractados con la película fotográfica produce dos arcos simétricos con respecto a dos centros que representan el lugar de entrada y salida del haz de rayos X de la cámara.

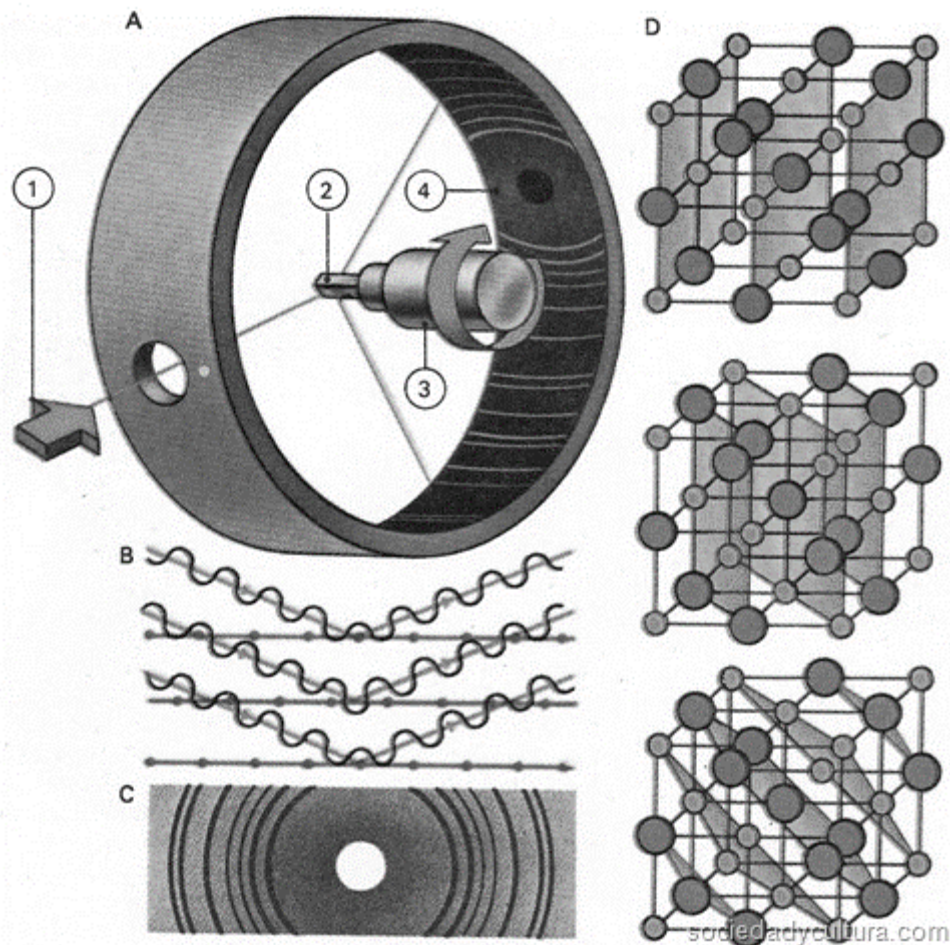


**Figura 27** Los máximos de difracción de un conjunto de planos.



La película se coloca de manera envolvente en la cámara (de manera circular) tal que registra el patrón de difracción. Cada cono que cruza la película da la línea de difracción, que son vistas como arcos.

En el aparato de difracción (**Figura 28**) [A], la fuente [1] genera rayos X de longitud de onda simple que inciden en un cristal orientado [2] colocado en un soporte giratorio [3]. Según la ley de Bragg, se produce difracción cuando el haz pasa entre los planos de la malla [B]. Los rayos difractados están en fase en ciertos ángulos, dibujando líneas curvas en una tira de película fotográfica [C] colocada en el interior [4] del aparato de difracción. En un mismo cristal pueden existir diferentes planos [D], cada uno de ellos con orientación diferente.



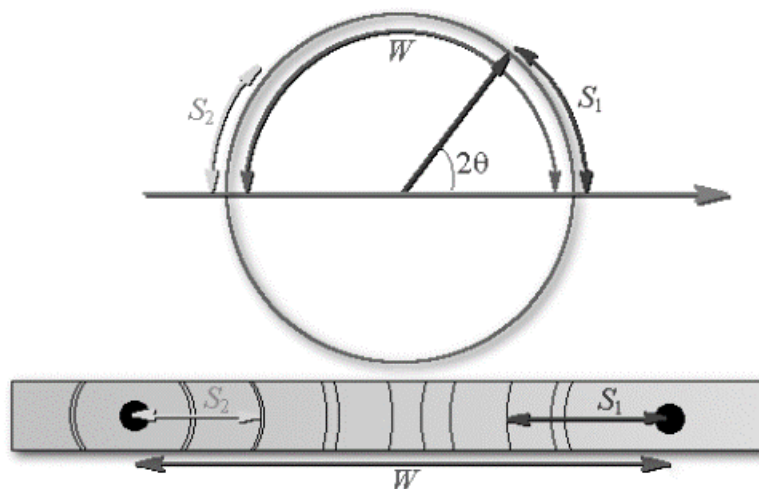
**Figura 28** Aparato de difracción.

Cuando la película se despliega se observa una serie de arcos concéntricos y simétricos con respecto a los dos orificios. Así, por ejemplo, consideraremos el modelo en polvo de un cristal de una muestra de la cual se sabe tiene estructura cúbica, pero se desconoce cuál.

Aplicando este método, obtenemos la tira de película de la cámara de Debye después de la exposición, desarrollamos y fijamos. De la tira medimos la posición de cada línea de difracción. De los resultados es posible asociar la muestra con un tipo particular de estructura cúbica y también determinar un valor para su parámetro de enrejado.

Cuando la película es puesta el punto  $S_1$  puede ser medido (**Figura 29**). Esto es la distancia a lo largo de la película, de una línea de difracción, al centro del agujero para el rayo transmitido directo. Para reflexiones traseras, por ejemplo, con  $2\theta > 90^\circ$  puede medirse  $S_2$  como la distancia del punto de entrada de rayo.

Determinando dichas cantidades y utilizando la ley de Bragg y lo que se conoce sobre los planos de la red recíproca, se obtiene el tipo de cristal que es (por analogía).



**Figura 29** Patrón de arcos generados por la difracción de rayos X.

## **7.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN**

### **7.2.1. INTRODUCCIÓN**

La espectroscopía Raman nos permite obtener información molecular en tan sólo unos cuantos segundos, consiguiendo identificar el material por comparación con otros espectros conocidos. El análisis de materiales con espectroscopia Raman se fundamenta en la gestión de la información contenida en un haz de luz dispersada por el material cuando éste es incidido con luz monocromática, es decir, un láser. Aunque un porcentaje muy elevado es dispersado elásticamente, uno muy pequeño lo hace inelásticamente y sufriendo cambios en la frecuencia que son característicos de la estructura química del material y totalmente independiente de la frecuencia de la luz incidente [66]. Es una técnica que se realiza directamente sobre el material, sin necesidad de prepararlo para la medida y sin que éste experimente ninguna modificación tanto permanente como temporal, es decir, se trata de una técnica no invasiva, lo cual es muy importante para las aplicaciones en obras de arte. Tras su descubrimiento en 1930, la espectroscopia Raman comenzó a situarse como preferente frente a otras técnicas de análisis como la espectroscopía de absorción infrarroja. A pesar de ello, la aplicación de esta técnica era complicada, requiriendo personal cualificado capaz de usar los primeros equipos consistentes en lámparas de mercurio, espectrógrafos o películas fotográficas para almacenar los espectros. Pero la espectroscopía Raman estaba cerca de experimentar grandes avances como la aparición del láser en 1960, que sustituyó a la lámpara de mercurio, el desarrollo de la fibra óptica en la década de los 80 y, por supuesto, la utilización en la década de los 90 de los CCD's, filtros, gratings o redes de difracción, convirtieron la espectroscopia Raman en una tecnología potente y fácil de usar. Actualmente incluso disponemos de un equipo portable de espectroscopia Raman, el cual ha comenzado su andanza en el Museo de Cerámica de Barcelona, donde he realizado medidas para este trabajo.

### **7.2.2. FENÓMENO RAMAN**

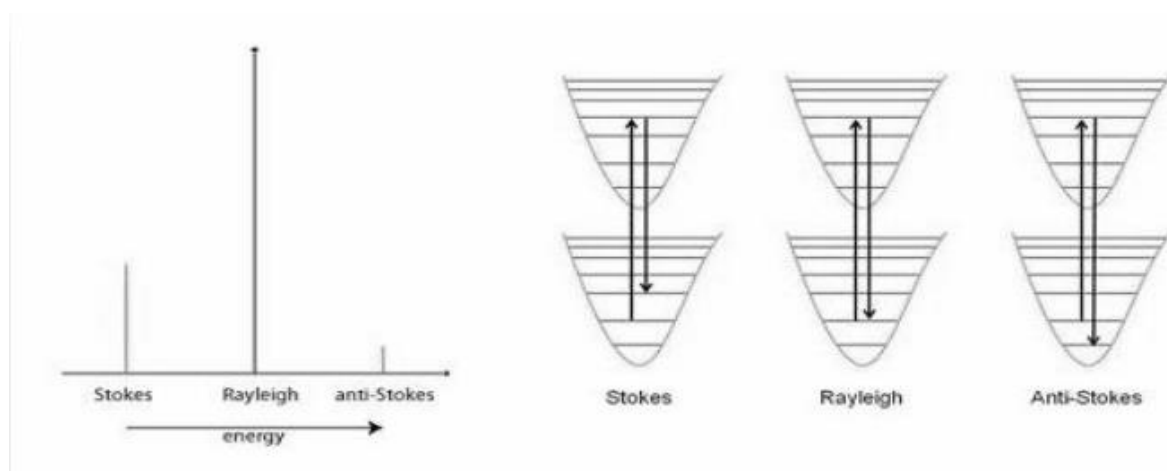
Si hacemos incidir un haz de luz monocromática (láser) sobre el material que se desea estudiar, la mayor parte de este haz de luz se dispersará y presentará la misma frecuencia que la onda incidente, lo que se conoce como radiación elástica. Ésta no aporta ningún tipo de información molecular. Otra pequeña parte de la luz es dispersada de forma inelástica y devuelve frecuencias propias de cada molécula que compone el material, lo que se conoce como efecto Raman.

Las variaciones de frecuencia (**Figura 30**) que se observan en este fenómeno se deben a ciertas variaciones de energía entre los enlaces moleculares. Intuitivamente, cada uno de estos enlaces se puede entender como un muelle que une dos masas y que al excitarlo con luz monocromática produce un movimiento (vibracional y rotacional) a una frecuencia propia de cada enlace. A cada uno de estos movimientos le corresponde un determinado valor de la energía molecular.



**Figura 30** Diagrama de una vibración de enlaces moleculares.

Para este tipo de dispersión no elástica se distinguen dos casos. Si el fotón dispersado tiene una energía menor que el incidente, se produce la dispersión Stokes. Si, por lo contrario, la energía es mayor, se produce la dispersión Anti-Stokes (**Figura 31**).



**Figura 31** Diagramas de Jablonski simplificados ilustrando los procesos de dispersión Rayleigh y Raman (Stokes y Anti-Stokes) para una irradiación.

Según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann, como la mayoría de moléculas se encuentran en el estado de menor energía, es mucho más probable que se produzca la dispersión Stokes. Por ello, la intensidad de la dispersión Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Anti-Stokes. Debido a esta diferencia, habitualmente se trabaja midiendo sólo el efecto Stokes situándolo en la parte positiva del eje de ordenadas cuando trabajamos en un eje de longitudes de ondas de números de onda normalizados [67].

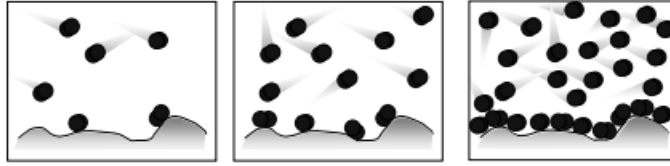
## 7.3. MÉTODO DE B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT Y TELLER)

### 7.3.1. INTRODUCCIÓN

La superficie de un material es la línea divisoria entre un sólido y su entorno, líquido, gas u otro sólido. Entonces puede anticiparse, que la cantidad de superficie, o área superficial, es un factor importante en el comportamiento de un sólido. El área superficial afecta, por ejemplo, la velocidad con la que se disuelve un fármaco, la actividad de un catalizador que tan rápido se hidrata un cemento, la capacidad de absorción de un purificador de aire y agua. Siempre que la materia sólida está dividida en pequeñas partículas nuevas superficies serán creadas entonces incrementará su área superficial. Algo similar ocurre, cuando se crean poros en el interior de una partícula (por disolución, descomposición o por algunos otros medios químicos o físicos) de esta manera igualmente se incrementa el área superficial. Por ejemplo, puede haber más de 2000 m<sup>2</sup> de área superficial en un solo gramo de carbón activado.

### 7.3.2. SORCIÓN DE GAS

La verdadera área superficial, incluyendo las irregularidades superficiales y el interior de los poros, no puede ser calculada a partir de la información que se tiene del tamaño de partícula, sino es más bien determinado a nivel atómico por la adsorción de un gas inerte o no reactivo. La cantidad absorbida, puede ser llamada  $x$ , es una función no sólo de la cantidad total de superficie expuesta, sino también de (a) temperatura, (b) presión de gas y (c) la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. Es porque la mayoría de los gases y sólidos interaccionan débilmente, la superficie debe estar enfriada substancialmente en orden de provocar cantidades medibles de absorción (suficientes para cubrir toda la superficie). Como es incrementada la presión del gas, más es absorbida en la superficie (de manera no lineal). Pero, la absorción (**Figura 32**) de un gas frío no se detiene cuando la superficie está cubierta completamente por una capa de una molécula de grosor (llamada la cantidad de una monocapa teórica de un gas como  $X_m$ ) como la presión relativa sea incrementada, el exceso de gas será adsorbido en forma de multicapas.



**Figura 32** Esquema de absorción de las moléculas de un gas en la superficie de un material.

Entonces, la adsorción del gas (como función de la presión) no sigue una relación simple, debe usarse un modelo matemático apropiado para calcular el área superficial, se utiliza la ecuación de B.E.T.:

$$\frac{1}{x\left[\left(\frac{P}{P_0}\right) - 1\right]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (16)$$

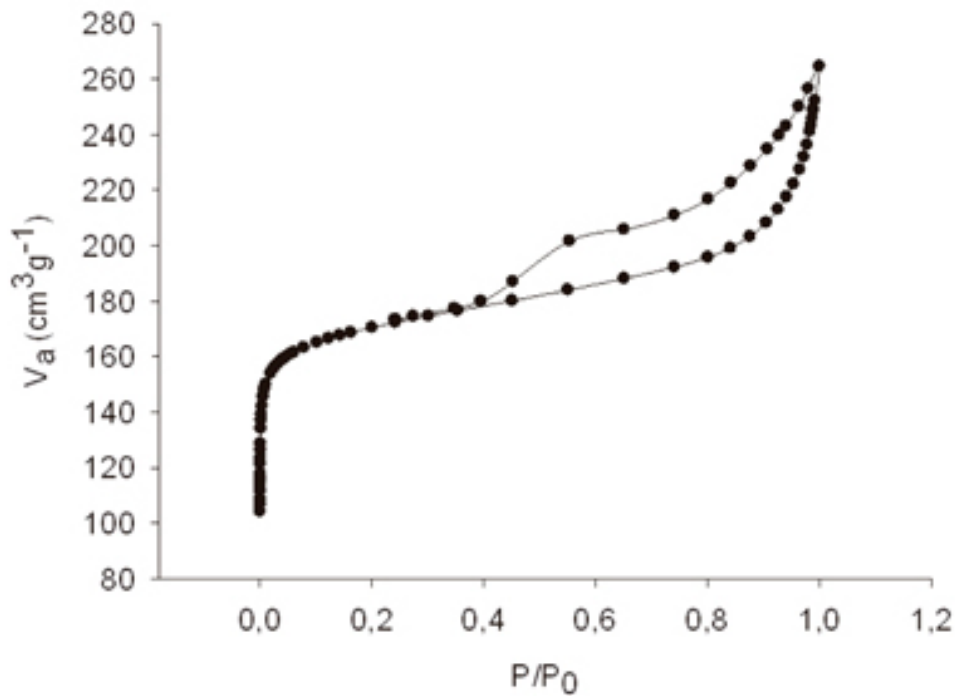
Donde  $\frac{P}{P_0}$  es la presión relativa del gas y la constante  $C$  esta relacionada a la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. El dato importante es que  $X$  y  $\frac{P}{P_0}$  son las medidas por el analizador de área superficial, y que  $X_m$  relaciona directamente al área superficial. Todo lo que queda es convertir la teórica (estadística) cantidad de gas  $X_m$  a un área.

### 7.3.3. PRINCIPIOS DE MEDICIÓN

El gas más comúnmente utilizado es nitrógeno, debido a: que es altamente disponible en alta pureza, es usado como congelante, la interacción del nitrógeno con la mayoría de las superficies sólidas es relativamente fuerte y por último, hay una amplia aceptación del área de sección transversal.

En la clásica técnica manométrica, presiones relativas menores que las unidades alcanzadas se crean bajo condiciones de vacío parcial (presiones absolutas de nitrógeno puro debajo de presión atmosférica). Transductores de presión exactos y de alta precisión monitorean esos cambios de presión (en un volumen conocido) provocados

debido al proceso de adsorción y permiten el cálculo de los volúmenes de gas. Este método es fácil de automatizar y la cantidad de gas adsorbido se realiza en un número diferente de presiones relativas. Usualmente el analizador obtiene al menos tres puntos de datos en el rango de presión entre 0.025 y 0.3. Experimentalmente los datos de medición son grabados como valores pares: la cantidad de gas adsorbido expresado como volumen STP ( $V_{STP}$ ) y la correspondiente presión relativa ( $\frac{P}{P_0}$ ). Una gráfica de esos datos es llamada una isoterma de adsorción física de langmuir.



**Figura 33** Isoterma de adsorción de N2 a 77 K para el carbón activado empleado como soporte catalítico.



## 7.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN

### 7.4.1. INTRODUCCIÓN

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Mientras que en el desarrollo de este último se hicieron grandes y rápidos progresos hasta el punto de que en 1939 Siemens y Halske comercializaron el primer TEM, la microscopía de barrido tendría que esperar hasta que, en 1965, la Cambridge Instrument Co. lanzase el primer SEM. Desde entonces hasta la fecha, este tipo de microscopía ha avanzado rápidamente constituyéndose en una técnica imprescindible en distintos tipos de estudio, tanto sobre material biológico como en el campo inorgánico. Aunque los fundamentos teóricos del TEM y del SEM son similares, conviene recalcar cuales son los puntos principales comunes y que diferencian ambos sistemas, a saber:

**Tabla 6** Comparación de microscopios electrónicos

TEM	SEM
Necesidad de alto vacío	Necesidad de alto vacío
Haz electrónico estático	Haz electrónico móvil
Haz electrónico no puntual	Haz electrónico puntual
Necesidad de secciones ultrafinas	Muestras íntegras
Electrones transmitidos	Electrones secundarios
Lente proyectora	Ausencia de lente proyectora
Pantalla en el interior de la columna	Pantalla en tubo Brown
Imagen en dos dimensiones	Imagen Tridimensional
Resolución de 0.5 nm	Resolución de 10 nm
Aumentos hasta 500,000	Aumentos hasta 140,000
Contraste químico de la muestra	Contraste no químico



## REFERENCIAS

1. C. Ararat, J.V.y.J.R., *Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema (Sn, Ti) O<sub>2</sub>*. Bol. Soc. Esp, 2005. **44**: p. 215-222.
2. P. Mendonca, A.M., D. Araújo, A. Garrido, J. Dantas and C. Silva, *Pechini Synthesis and Microstructure of Nickel Doped Copper Chromites*. Material Resarch, 2005. **8**: p. 221-224.
3. M. Aparicio, M.A.V., A. Durán. , *Protección antioxidante de materiales compuestos C SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel*. Bol. Soc. Esp. Cerán. Vidrio, 1997: p. 119-122.
4. J. Liqiang, S.X., C. Weimin, X. Zill, *The preparation and characterization of nanoparticle TiO<sub>2</sub>/Ti films and their photocatalytic activity*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003. **64**.
5. Kirchhoff, P.A.a.M., Acc. Chem, 2002. **35**: p. 686-694
6. S. Tagliapietra, E.C.-G., G. Cravotto, *The use of power ultrasound for organic synthesis in Green chemistry*. Power Ultrasonics. Application of High-Intensity Ultrasound, 2014: p. 997-1022.
7. Sakka, S., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Processing Characterization and Applications, 2004(Kluwer Academic Publishers).
8. C.J: Brinker, W.S., *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press. Inc. San Diego 1985.
9. Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering*. University of Missouri- Rolla. Marcel Dekker. Inc, 2009.
10. M.G. Garnica, J.G.-H., M.A Hernández-Landaverde, Y. Vorobiev, F. Ruiz, J.R. Martinez, *Structure of heat treated sol-gel SiO<sub>2</sub> glasses containing silver*. Mat. Research 2001. **16**.
11. E.F. Vansant, P.V.D.V.a.K.C.V., *Studies in surface science and catalysis*. The surface chemistry of silica, 1995. **2**.
12. G. Skandan, A.S., Y. Gugotsi, *Nanomaterials Handbook*. 2006.
13. Mackenzie, J.D., *Applications of the Sol-Gel Process*. J Non-Cryst. Solids: p. 162-168.
14. Kaijihara, K., *Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-bases glasses*. Journal of Asian Ceramic Societies, 2013. **1**.
15. Z. Xia, L.L., *Advances in Ceramic Matrix Composites*. WOODHEAD PUBLISHING, 2014. **Chapter 12 "Understanding interfaces and mechanical properties of ceramic matrix composites"**.
16. Andrianov, K.A., *Organic Silicon Compounds*. State Scientific Publishing House for Chemical Literature, 1986.
17. S. Rani, P.S., P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Mater. Solar cells 2008: p. 98.
18. Mackenzie, J.D.,, *Ultrastructure Processing of Glasses, Ceramics and Composites*. Wiley, New York 1984: p. 45.
19. Iller, R.K., *The Chemistry of Silica*. Wiley, New York 1989.
20. Marghussian, V., *Nano-Glass Ceramics: Processing, properties and applications*. Elsevier Inc, 2014.
21. R. A. Morrison, R.N.B., *Organic Chemistry* Allyn& Bacon, Boston.
22. K.Ralph, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface properties and Biochemistry of Silica*. Willey-Interscience, 2003.
23. Butler G.B, H.R.J., *Macromolecules*. Chem. Soc, 1992. **79:3128**.
24. M.T. Mohammed, Z.A.K., A.N. Siddiquee, *SurfaceModifications of Titanium for developing corrosion behavior in human body environment: A review*. Procedia Materials Science, 2014.

25. Serra, A.B., *Síntesis, caracterización y ensayos cinéticos del nanocomposite RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/MWCNT/Pt en la producción fotocatalítica de combustibles solares bajo iluminación UV y vis.* Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Barcelona UAB, España, 2011. **1**.
26. L. Benea, E.M.-D., M. Mardare, *Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy surface and electrochemical behavior in bio-simulated fluid solution.* Corrosion Science 2014. **80**: p. 331-338.
27. D. Fuard, T.T.-C., S. Decossas, P. Tracqui, P. Schiavone., *Optimization of poly-di-methyl-siloxane (PDMS) substrates for studying cellular adhesion and motility.* Microelectronic Engineering, 2008. **85**: p. 1289-1293.
28. I. Wong, C.M., Ho., *Surface molecular property modifications for poly(dimethylsiloxane) based microfluidic devices.* . Microfluid Nanofluid, 2009. **7**: p. 291-306.
29. T. Mason, P.C., *Handbook of Green Chemistry and Technology.* Blackwell Science, Oxford, 2012.
30. J.A. Gallego-Juárez, K.F.G., *Power Ultrasonics: Applications of High-intensity Ultrasound, Chapter 1: Introduction to power ultrasonics.* Elsevier Inc, 2014.
31. K. Jadidi, R.G., M. Mehrdad, H.R. Darabi, H.R. Khavasi, D. Asgari, *Ultrason Sonochem*, 2008. **15**: p. 124-128.
32. W. Lauterborn, R.M., *Power Ultrasonics: Applications of High-Intensity ultrasound, Chapter 3: Acoustic cavitation: bubble dynamics in high-power ultrasonic fields.* Elsevier Inc, 2014. **3**.
33. Kenneth S. Suslick, D.A.H., Raymond E. Cline, *The sonochemical hot spot.* J. Am. Chem. Soc., 1986. **108**: p. 5641-5642.
34. Elpiner, I.E., *Ultrasound: Physical, chemical, and biological effects.* Consultants Bureau, 1964 (New York).
35. Rayleigh, L., *Phil. Mag*, 1917. **34**: p. 94.
36. Shafi, K.V.P.M., *Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles.* 2001: p. 5093-5097.
37. Chen, S., *Sonochemical synthesis of crystalline nanoporous zinc oxide spheres and their application in dye-sensitized solar cells.* Israel Journal of Chemistry, 2001. **41**: p. 51-54.
38. Wang, Y.-Q., *Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells.* J. Mater. Chem., 2001. **11**: p. 521-526.
39. Cheeke, J.D., *Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves.* CRC Press, 2002.
40. J. David, N.C., *Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves.* CRC Press., 2002.
41. Kenneth S. Suslick, m.M.M., Jeffrey T. Ries, *Chemistry induced by hidrodinamic cavitation.* J. Am. Chem. Soc., 1997. **119**: p. 9303-9304.
42. Neppiras, E.A.N., *Cavitation produced by ultrasonics: Theoretical conditions for the onset of cavitation.* Science, 1951. **247**: p. 1032-1038.
43. Suslick, K.S., *Sonochemistry.* Science, 1990. **247**: p. 1439-1445.
44. Brian D. Storey, A.J.S., *A reduced model of cavitation physics for use in sonochemistry.* Proc. R. Soc. Lond. A., 2001. **457**: p. 1685-1700.
45. J., M.T., *Sonochemistry: current uses and future prospects in the chemical and processing industries.* Phil. Trans. R. Soc. Lond, 1999. **A-357**: p. 355-369.
46. Monte S.J, S.G., *Corrosion resistant one hundred percent solids, environmentally sound coatings.* Sol-Gel Sci. Technol., 1980. **32:2151**.
47. Neinhuis C., W.B., *Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces.* 1997.
48. Moisés hinojosa, E.B.N., *Rugosidad a larga distancia en superficies de fractura de materiales heterogéneos.* Ingenierías, 2000. **III**: p. 16-21.

49. Jastrzebski, Z.D., *naturaleza y propiedades de los materiales para la ingeniería*. Interamericana, México, 1979: p. 154-164.
50. Walid A. Daoud, J.H.X., Yi He Zhang, *Pulsed laser deposition of superhydrophobic thin Teflon films on cellulosic fibers*. Coatings, 2006: p. 835-837.
51. J.M., S., *Titanate, zirconate and aluminate coupling agents*. Ken-React reference Manual, 1988. **Bulletin KR 35**.
52. J.M, S., *Heavy metal free, high solids anticorrosive baked coatings* Sol-Gel Sci. Technol., 1994. **27:156**.
53. Chrysi Kapridaki , L.P., Maria J. Mosquera , Pagona Maravelaki-Kalaitzak, *Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO<sub>2</sub>-crystalline TiO<sub>2</sub> nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014: p. 416-427.
54. Chrysi Kapridaki, P.M.-K., *TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection*. Progress in Organic Coatings, 2013. **76**: p. 400-410.
55. E. Duval, A.B., T. Achibat, *Matter*. Physics, 1990. **2**(10227).
56. L. A. Leites, S.S.B., T.S. Yadritzeva, M.K. Mokhov, B.A. Antipova, T.M. Frunze and V.V. Dementév, *Vibrational and Electronic Spectra and Structure of crystalline Poly(dimethylsilane)*. Macromolecules, 1992. **25**: p. 2991-2993.
57. Machida M., N.K., Watanebe T., Hashimoto K.,, *The effect of SiO<sub>2</sub> addition in superhydrophobic property of TiO<sub>2</sub> photocatalyst*. Matter Science, 1999. **34**: p. 2569-2574.
58. Smitha V., M.K., Baiju K., Ghosh S., *Sol-gel route to synthesize titania-silica nanoprecursor for photoactive particulates and coatings*. Sol-Gel Science, 2010. **54**: p. 203-211.
59. Corporation, Q., *Analizadores de área superficial y de tamaños de poros*. 2010.
60. Rodrigo Pereira Cavalcante, R.F., *Synthesis and characterization of B-doped TiO<sub>2</sub> and their performance for the degradation of metoprolol*. Catalysis Today, 2014.
61. M., T., *Nanotecnología y Nanomedicina: La ciencia del futuro hoy*. 2011: ARKHÉ. 170-171.
62. N. Enomoto, T.K., Z. Nakagawa, *Effect of ultrasound on synthesis of spherical silica*. Ultrason Sonochem, 1996. **3**: p. s105-s109.
63. L. Frost Ray, M.D., *Synthesis and Characterization of clay supported titania photocatalyst* Colloid an interface science, 2007. **316**: p. 72-79.
64. D.V. Pinjar, A.B.P., S.T Mhaske, *Synthesis of titania by ultrasound assisted sol-gel technique: Effect of amplitude (power density) variation*. Ultrason Sonochem, 2010. **17**: p. 697-703.
65. Tandford, E., *The hydrophobic effect*. New York: Wiley, 1980.
66. Ian R. Lewis, H.E., *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*. CRC Press, 2001.
67. Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier Inc, 2011.