

Tesis de Posgrado

Estudio de la transición SOL-GEL y de la estructura de geles de titania con sondas fotofísicas

Marchi, María Claudia

2001

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Marchi, María Claudia. (2001). Estudio de la transición SOL-GEL y de la estructura de geles de titania con sondas fotofísicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3311_Marchi.pdf

Cita tipo Chicago:

Marchi, María Claudia. "Estudio de la transición SOL-GEL y de la estructura de geles de titania con sondas fotofísicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2001. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3311_Marchi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ANALÍTICA Y QUÍMICA FÍSICA – INQUIMAE

**ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN SOL-GEL Y
DE LA ESTRUCTURA DE GELES DE
TITANIA
CON SONDAS FOTOFÍSICAS**

AUTORA:

LIC. MARÍA CLAUDIA MARCHI

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. SARA ALDABE BILMES - DR. RICARDO MARTÍN NEGRI

433

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

2001

RESUMEN

En la presente Tesis se utilizan diversas técnicas experimentales, principalmente fotofísicas, para estudiar la transición sol-gel de sistemas basados en titania. La síntesis de los mismos se realizó en diversos medios -acuoso, alcohólico y en micelas inversas- a partir de la hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OB}^n\text{u})_4$. Se empleó una variedad de sondas ópticas en estudios de anisotropía de fluorescencia y optoacústica, obteniéndose información sobre cambios de microviscosidad y de la evolución de las cavidades formadas al desarrollarse redes de polímeros o de nanopartículas de titania, según el tipo de gel. Complementariamente se utilizaron técnicas de caracterización de los materiales obtenidos: espectroscopía IR y UV-visible, difracción de RX, mediciones con balanza de cuarzo y de viscosidad macroscópica.

Las características del material obtenido dependen del medio en el que se realiza la síntesis. En cada caso se discute el tipo de estructura obtenida. La variación de los parámetros viscoelásticos, microscópicos y macroscópicos, durante la transición sol-gel se analiza empleando modelos de percolación.

Palabras claves: transición sol-gel; titania; sondas fotofísicas; microviscosidad; anisotropía de fluorescencia; optoacústica; percolación.

ABSTRACT

Different experimental methods, with emphasis on photophysical experiments using optical probes, were performed to study the sol-gel transition in titania. The synthesis were done in several media: water, butanol and reversed micelles, using $\text{Ti}(\text{OBnu})_4$ as precursor. A variety of optical probes were used for measurements of fluorescent anisotropy and laser-induced optoacoustic. Information about the changes of viscoelastic parameters and the evolution of microcavities through the sol-gel transition was obtained. Characterization techniques, such as IR and UV-visible spectroscopy, X-ray diffractometry and quartz microbalance were also employed.

Polymeric or nanoparticle-based gels were obtained depending on the synthetic media. The variation of the microscopic and macroscopic viscoelastic parameters is discussed on the basis of percolation models.

Key Words: sol-gel transition; titania; optical probes; microviscosity; fluorescence anisotropy; optoacoustics; percolation.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, Sara y Martín por su constante apoyo e interés por entender un poco más de geles.

A los Señores del Jurado por haber dedicado parte de su tiempo en leer esta Tesis.

A todos los grupos de investigación que me permitieron usar sus equipos, principalmente al grupo de Fotoquímica que varios días me tuvieron de inquilina. Al grupo de Inorgánica por las medidas de DSC y FTIR. A Diego Fernández por facilitarme la línea de vacío para secar al AOT. A Elsa Sileo por los difractogramas de RX. A Roberto Etchenique por las medidas con la balanza de cuarzo.

A Mayo Villagrán y Rosalba Castañeda por compartir su experiencia con el tratamiento de datos por análisis de correlación.

A Carlos, Pablo, Javier, Coco y Dolores mis compañeros de laboratorio con los que compartimos las peripecias cotidianas, y a Roberto que además corrigió parte del trabajo. A Galo por su aporte bibliográfico desde el exterior.

A María Rosa por su constante interés.

A mi familia por estar siempre presente.

A todos los que colaboraron, aun sin saberlo, en la realización de este trabajo.

A la Universidad de Buenos Aires, INQUIMAE-DQIAyQF, por brindar el marco necesario para que esto fuera posible.

INDICE

RESUMEN

AGRADECIMIENTOS

INTRODUCCION1

CAPITULO I: EL PROCESO SOL-GEL7

I.1. INTRODUCCION7

I.2. HIDROLISIS Y CONDENSACION.....8

I.3. SOLES PARTICULADOS Y POLIMERICOS10

I.4. TRANSFORMACION DE SOL A GEL. TIEMPO DE GELIFICACION10

I.5. MODELOS DE LA TRANSICION SOL-GEL11

I.6. TECNICAS EXPERIMENTALES PARA EL SEGUIMIENTO DE LA EVOLUCION ESTRUCTURAL13

I.6.a. Técnicas Espectroscópicas y de Dispersión.13

I.6.b. Métodos Reológicos.14

I.7. BIBLIOGRAFIA16

CAPITULO II: METODOS FOTOFISICOS PARA EL ESTUDIO DE SISTEMAS MICROHETEROGENEOS17

II.1. SONDAS FOTOFISICAS18

II.1.a. Sondas Fotofísicas en Sistemas Microheterogéneos.18

II.1.b. Criterios de Elección de la Sonda Luminiscente.19

II. 2. ANISOTROPIA DE FLUORESCENCIA19

II.2.a. Teoría General.19

II.2.b. Sensibilidad del Sistema de Detección.21

II.3. OPTOACUSTICA23

II.3.a. Introducción.23

II.3.b. Optoacústica Inducida por Láser.24

II.3.c. Sondas Calorimétricas.26

II.3.d. Montaje Experimental Empleado.27

II.4. BIBLIOGRAFIA29

CAPITULO III: <u>REACTIVOS Y TECNICAS DE MEDIDAS</u>	31
<i>III.1. MATERIALES Y REACTIVOS</i>	<i>31</i>
<i>III.2. PURIFICACION DE AOT</i>	<i>32</i>
<i>III.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y EQUIPOS EMPLEADOS</i>	<i>32</i>
<i>III.4. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>36</i>
CAPITULO IV: <u>GELES SINTETIZADOS EN MEDIO ACUOSO</u>	37
<i>IV.1. ANTECEDENTES</i>	<i>37</i>
<i>IV.2. SINTESIS DE SOL-GELES DE TITANIA EN MEDIO ACUOSO</i>	<i>37</i>
<i>IV.3. RESULTADOS</i>	<i>39</i>
<i>IV.3.a. Sondas: Absorción, Emisión y Eficiencia Cuántica de Fluorescencia.</i>	<i>39</i>
<i>IV.3.b. Efecto de la Temperatura sobre la Fluorescencia de las Sondas.</i>	<i>43</i>
<i>IV.4. ANALISIS DE RESULTADOS</i>	<i>47</i>
<i>IV.4.a. Anisotropía Fundamental y Residual.</i>	<i>47</i>
<i>IV.4.b. Tiempo de Vida de Fluorescencia y Tiempo de Correlación Rotacional en Función de la Temperatura.</i>	<i>48</i>
<i>IV.4.c. Fricción Local.</i>	<i>50</i>
✳ <i>VIOLETA DE CRESILO</i>	<i>50</i>
✳ <i>OXAZINA 1</i>	<i>50</i>
<i>IV.5. ESTRUCTURA DE HIDROGELES</i>	<i>52</i>
<i>IV.6. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>54</i>
CAPITULO V: <u>GELES SINTETIZADOS EN MEDIO ALCOHOLICO</u>	55
<i>V.1. INTRODUCCION</i>	<i>55</i>
<i>V.2. SINTESIS DE GELES DE TITANIA EN MEDIO ALCOHOLICO</i>	<i>55</i>
<i>V.3. RESULTADOS</i>	<i>57</i>
<i>V.3.a. Sondas Fotofísicas</i>	<i>57</i>
<i>V.3.b. Anisotropía de Fluorescencia, AF.</i>	<i>59</i>
✳ <i>VIOLETA DE CRESILO, VC.</i>	<i>59</i>
✳ <i>4-(DICIANOMETILENO)-2-METIL-6(P-DIMETILAMINOSTIRIL)-4H-PIRANO, DCM.</i>	<i>60</i>
<i>V.3.c. Optoacústica, OA.</i>	<i>60</i>
✳ <i>VIOLETA DE CRESILO, VC.</i>	<i>61</i>
✳ <i>4-(DICIANOMETILENO)-2-METIL-6(P-DIMETILAMINOSTIRIL)-4H-PIRANO, DCM.</i>	<i>62</i>
✳ <i>PERCLORATO DE 1-ETIL-2-(4-(P-DIMETILAMINOFENIL)-1,3-BUTADIENIL)-PIRIDINIO, P1.</i>	<i>63</i>

<i>V.3.d. Impedancia de Balanza de Cristal de Cuarzo.</i>	<i>64</i>
<i>V.4. ANALISIS DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS FOTOFISICOS</i>	<i>65</i>
<i>V.5. TRANSICION SOL-GEL Y ESTRUCTURA DE ALCOGELES</i>	<i>69</i>
<i>V.6. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>72</i>
CAPITULO VI: <u>GELES SINTETIZADOS EN MEDIO MICELAR</u>	73
<i>VI.1. INTRODUCCION</i>	<i>73</i>
<i>VI.2. PROPIEDADES DE MICELAS INVERSAS DE AOT</i>	<i>74</i>
<i>VI.3. SINTESIS DE SOL-GELES DE TITANIA EN MEDIO MICELAR</i>	<i>76</i>
<i>VI.4. RESULTADOS</i>	<i>78</i>
<i>VI.4.a. Seguimiento de la Evolución del Sistema por Densidad Optica.</i>	<i>78</i>
<i>VI.4.b. Seguimiento por Espectroscopía FTIR.</i>	<i>79</i>
<i>VI.4.c. Anisotropía de Fluorescencia, AF.</i>	<i>81</i>
<i>VI.4.c.1. SEGUIMIENTO DE LA FASE ACUOSA</i>	<i>82</i>
<i>VI.4.c.2. SEGUIMIENTO DE LA FASE ORGANICA</i>	<i>84</i>
⊗ <i>PERILENO, PR.</i>	<i>84</i>
⊗ <i>DIFENIL-1,3,5,-HEXATRIENO, DPH.</i>	<i>86</i>
<i>VI.4.d. Optoacústica, OA.</i>	<i>88</i>
<i>VI.5. ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES</i>	<i>92</i>
<i>VI.6. TRANSICION SOL-GEL Y ESTRUCTURA DE GELES EN MICELAS INVERSAS</i>	<i>97</i>
<i>VI.7. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>100</i>
APENDICE: <u>FOTOS DE ALGUNOS SISTEMAS ESTUDIADOS</u>	103
CONCLUSIONES	107

Introducción

INTRODUCCION

El proceso sol-gel es un método de síntesis a temperatura ambiente que emplea precursores moleculares para producir materiales cerámicos y vidrios de alta pureza y más homogéneos que los obtenidos por los procesos convencionales de alta temperatura. Mediante este proceso se controla la composición del material a nivel molecular y por lo tanto, se producen materiales (mayormente óxidos) “a medida” con composición y estructura bien definidas¹⁻⁸. Desde el punto de vista básico, el proceso sol-gel implica una descripción de la química de los precursores y de la dinámica de agregación, polimerización y envejecimiento.

El interés en el procesamiento sol-gel comenzó a mediados del siglo XIX con los geles de sílica⁹. A partir de geles viscosos se prepararon materiales con características diversas tales como vidrios, fibras, lentes ópticas monolíticas y materiales compuestos. Sin embargo, el impacto tecnológico fue bajo debido a los tiempos extremadamente largos de secado para evitar la fractura de los geles. Actualmente, las aplicaciones de los productos derivados por la tecnología sol-gel son numerosas. Una de las áreas más desarrolladas es la de películas delgadas y cubrimientos antirreflectantes^{9,10-12} y protectores (químicos y mecánicos)^{10,13} usados en componentes y dispositivos electrónicos, ópticos y electro-ópticos, tal como sustratos, capacitores, dispositivos de memoria, detectores infrarrojos y guías de ondas^{9-11,14}. Además, por la tecnología sol-gel se han desarrollado nuevos catalizadores, materiales compuestos¹⁵⁻¹⁹, materiales micro y mesoporosos^{15,16} con potencial aplicación en catálisis, tecnologías de separación, dispositivos biomédicos y sensores^{20,21}.

En la mayoría de las aplicaciones mencionadas la eficiencia de los materiales está dada por el tamaño de partículas y de los poros del material y el control de la estructura es clave para el desarrollo de materiales más específicos^{1,15}. Las características de los materiales porosos obtenidos a partir de geles húmedos dependen de la estructura de los geles precursores^{1,5,22}, y la optimización de sus propiedades requiere un buen conocimiento de las distintas etapas de síntesis. Por otra parte, las propiedades del gel y su respuesta al tratamiento térmico son muy sensibles a la estructura de las partículas que componen el sol que, dependiendo de las condiciones iniciales abarcan desde polímeros aleatoriamente ramificados hasta partículas coloidales cristalinas¹. Estos ejemplos son demostrativos de la importancia de la caracterización del material en las distintas etapas del proceso sol-gel.

Los geles inorgánicos son sistemas de dos fases en los que las moléculas de solvente (usualmente H₂O) están atrapadas dentro de una red de óxido. Tales materiales se pueden considerar como compuestos H₂O-óxido con propiedades dependientes de la composición y de

la cinética de gelificación. La síntesis sol-gel de estos materiales se basa en la hidrólisis de alcóxidos metálicos seguida de etapas de condensación y/o agregación que conducen a la formación de una red de óxido^{1,8,9,14,23}. Las condiciones (temperatura, precursor metal-orgánico, solvente) en las que se realizan los procesos sol-gel son similares a la de la mayoría de las reacciones orgánicas de polimerización lo cual favorece la asociación de pequeñas moléculas orgánicas con óxidos robustos, como la titania. A partir de aquí, se abren numerosas vías para la obtención de materiales híbridos con los componentes orgánicos e inorgánicos asociados a nivel molecular. El control de la polimerización de óxidos se puede lograr por diferentes métodos: modificación química mediante aditivos^{1,14,24,25}, inhibición de la condensación por protones²⁶, síntesis en micelas inversas^{27,28}. En este último caso la hidrólisis es controlada por la limitada movilidad de las moléculas de H₂O que están confinadas en una cavidad rodeada por moléculas de surfactante²⁹, pudiéndose obtener materiales híbridos óxido-surfactante con “jaulas” de solvente con funcionalidad muy específica³⁰.

La mayoría de los estudios presentados en la literatura están dedicados al procesamiento sol-gel de silicatos⁹ por sus propiedades ópticas y por su potencial uso como matriz para almacenamiento de fármacos con liberación controlada y encapsulamiento de proteínas. En este campo se han desarrollado numerosos métodos de caracterización estructural³¹⁻³⁴. Por el contrario, hay muy pocos trabajos realizados con precursores de óxidos de metales de transición debido a que la alta reactividad de los mismos hacia reactivos nucleofílicos como el H₂O dificulta el control cinético¹⁴. Sin embargo, en particular la titania es un material con numerosas aplicaciones: catalizador, pigmento blanco, carga en alimentos y cosméticos, así como fotocatalizador para el tratamiento de aguas de desecho y para conversión y almacenamiento de energía solar¹³. Para todas estas aplicaciones, el rendimiento depende de la estructura cristalina y del tamaño de partícula.

En esta Tesis, se analiza la evolución durante la condensación y/o polimerización de oligómeros o nanopartículas de sistemas basados en titania, que conducen a precursores para la preparación de películas, membranas y matrices para materiales híbridos. El objetivo central es la determinación del tamaño de las cavidades en el gel, el grado de entrecruzamiento y el tiempo de gelificación de sistemas obtenidos a partir de la hidrólisis de tetrabutoóxido de titanio en: (i) medio acuoso, (ii) medio alcohólico y (iii) micelas inversas. El eje del trabajo fue desarrollar una metodología experimental basada en el análisis de la desexcitación radiativa y no radiativa de sondas fotofísicas seleccionadas para registrar los cambios en la estructura molecular del sistema durante su evolución de sol a gel. Se emplearon principalmente técnicas de anisotropía de fluorescencia y espectroscopía optoacústica, complementadas con mediciones de parámetros macroscópicos y con espectroscopías convencionales (turbidimetría, FTIR). A partir del análisis

de la depolarización de las sondas ópticas se determinó la evolución del tamaño de las cavidades en el entorno de las sondas. Por otra parte, a partir del análisis de la señal optoacústica generada por la desexcitación no radiativa de sondas calorimétricas, se determinó que el cambio en las propiedades viscoelásticas del sistema en la transición sol-gel responde a un modelo de percolación.

La presentación está organizada de la siguiente manera. En el *Capítulo I* se describen los conceptos básicos involucrados en la síntesis sol-gel y los métodos experimentales que suelen emplearse para la caracterización de las distintas etapas del proceso. En el *Capítulo II* se analizan los criterios para la elección de sondas fotofísicas para el estudio de sistemas microheterógeneos y en el *Capítulo III* se presentan los fundamentos de los métodos fotofísicos empleados. La elección de cada vía de síntesis se basó en criterios diferentes y cada una conduce a la formación de partículas y geles con distinta estructura, presentando una dinámica sol-gel particular. Los hidrogeles obtenidos a partir de la hidrólisis en exceso de agua con posterior diálisis y tratamiento térmico, se emplean en el laboratorio para la preparación de films para la fotodegradación de contaminantes en sistemas acuosos^{35,36}. En el *Capítulo IV* se presentan los resultados de anisotropía de fluorescencia y se discute la estructura de estos geles obtenidos a distintas temperaturas. Los alcogeles sintetizados por hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ en butanol son sistemas simples, con pocos componentes, y han sido bien caracterizados por distintos métodos, incluyendo acústicos y fotoacústicos³⁷⁻³⁹. Este sistema fue tomado como referencia para validar la metodología que se propone en esta Tesis y los resultados de anisotropía de fluorescencia y de optoacústica con sondas calorimétricas así como el análisis y la interpretación de los mismos se presenta en el *Capítulo V*. Por último, los geles sintetizados en micelas inversas han abierto una nueva perspectiva para la obtención de materiales nano y mesoestructurados^{15,16,40}. La complejidad del sistema microheterógeno en micelas inversas de AOT constituyó un desafío para la caracterización con sondas fotofísicas, y los resultados de anisotropía de fluorescencia y optoacústica que se presentan en el *Capítulo VI* han permitido avanzar en la comprensión de la redistribución del agua y del surfactante durante los procesos de hidrólisis y condensación que conducen a la formación de geles particulados.

BIBLIOGRAFIA

- Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., 1990.
- Lecomte, M.; Viana, B.; Sanchez, C., *J. Chim. Phys.*, **1991**, *88*, 39.
- Devlin, K.; O'Kelly, B.; Tang, Z.R.; McDonagh, C.; McGilp, I.F., *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, *135*, 8.
- Aguado, M.A.; Anderson, M.A., *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, **1993**, *28*, 345.
- Sanchez, C.; Ribot, F., *New J. of Chem.*, **1994**, *18*, 1007.
- Kim, D.H.; Anderson, M.A., *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, *28*, 479.
- Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H., *Química Nova*, **1995**, *18*, 171.
- Livage, J.; Sanchez, C.; Babonneau, F., *Chemistry of Advanced Materials*, **1998**, 389.
- Hench, L.L.; West, J.K., *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 33.
- Pileni, M.P., *Langmuir*, **1997**, *13*, 3266.
- Sakka, S., *Struct. Bond.*, **1996**, *85*, 1.
- 12 Sanchez, C., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **1992**, *31*, 5.
- Judin, V.P., *Chemistry in Britain*, **1993**, 503.
- Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C., *Prog. Solid St. Chem.*, **1988**, *18*, 259.
- 15 Guizard, C.G.; Julbe, A.C.; Ayrat, A., *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 55.
- 16 Takahashi, R.; Takenaka, S.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Ogura, K.; Nakanishi, K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 3161.
- 17 Aylott, J.W.; Richardson, D.I.; Russell, D.A., *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2261.
- Almeida, R.M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1994**, *2*, 465.
- Soler-Illia, G.J. de A.A.; Sclan, E.; Louis, A.; Albouy, P.-A.; Sanchez, C., *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 156.
- 20 Bronshtein, A.; Aharonson, N.; Avnir, D.; Turmiansky, A.; Altstein, M., *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2632.
- Wolfbeis, O.S.; Reisfeld, R.; Oehme, I., *Struct. Bond.*, **1996**, *85*, 51.
- Marignan, J.; Guizard, C.; Larbot, A., *Europhys. Lett.*, **1989**, *8*, 691.
- Bischoff, B.L.; Anderson, M.A., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1772.
- Sclan, E.; Sanchez, C., *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3217.
- Kato, K.; Niihara, K., *Sol-Gel Processing of Advanced Materials*. **1998**, *81*, 55.
- Kallala, M.; Sanchez, C.; Cabane, B., *Phys. Rev. E*, **1993**, *48*, 3692.
- Peres-Durand, S.; Rouviere, J.; Guizard, C., *Coll. Surf.*, **1995**, *98*, 251.
- Pileni, M.P., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6961.
- De, T.K.; Maitra, A., *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **1995**, *59*, 95.
- Rottman, C.; Grader, G.; De Hazan, Y.; Melchior, S.; Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8533.
- Winter, R.; Hua, D.W.; Song, X.; Mantulin, W.; Jonas, J., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2706.
- Seeboth, A.; Kniwanek, J.; Vetter, R., *J. Matter. Chem.*, **1999**, *9*, 2277.
- Avnir, D., *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 328.

-
- 34 Garcia M, J.; Castaño, V.M.; Mondragón, M.A.; Ramírez, E.; González, F.; Campero, A.; Rentería, V., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1997**, *8*, 911.
- 35 Carey, J.H.; Lawrence, J.; Tosine, H.M., *Bull. Env. Cont. Toxic.*, **1976**, *16*, 697.
- 36 Vinodgopal, K.; Bedja, I.; Kamat, P.V., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2180.
- 37 Bleuzen, A.; Barboux-Doeuff, S.; Flaud, P.; Sanchez, C., *Mat. Res. Bull.*, **1994**, *12*, 1223.
- 38 Serfaty, S.; Griesmar, P.; Gouedard, G.; Figuière, P., *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2229.
- 39 Puccetti, G.; Leblanc, R.M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1731.
- 40 Moran, P.D.; Bartlett, J.R.; Bowmaker, G.; Woolfrey, J.L.; Cooney, R.P., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1999**, *15*, 251.

Capítulo /

EL PROCESO

SOL-GEL

CAPITULO I: EL PROCESO SOL-GEL

<i>I.1. INTRODUCCION</i>	<i>7</i>
<i>I.2. HIDROLISIS Y CONDENSACION.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3. SOLES PARTICULADOS Y POLIMERICOS</i>	<i>10</i>
<i>I.4. TRANSFORMACION DE SOL A GEL. TIEMPO DE GELIFICACION</i>	<i>10</i>
<i>I.5. MODELOS DE LA TRANSICION SOL-GEL</i>	<i>11</i>
<i>I.6. TECNICAS EXPERIMENTALES PARA EL SEGUIMIENTO DE LA EVOLUCION ESTRUCTURAL</i>	<i>13</i>
<i>I.6.a. Técnicas Espectroscópicas y de Dispersión.</i>	<i>13</i>
<i>I.6.b. Métodos Reológicos.</i>	<i>14</i>
<i>I.7. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>16</i>

CAPITULO I: EL PROCESO SOL-GEL

La ventaja de sintetizar un material por el proceso sol-gel incluye el procesamiento a baja temperatura y la posibilidad de obtener materiales con propiedades específicas, más fácilmente que por el procesamiento convencional. Una desventaja de la técnica es que el producto final depende de muchas variables como precursores, condiciones de reacción y tratamiento térmico¹⁻³. La viscosidad es un parámetro clave en el procesado sol-gel y su control es crítico para estirar fibras cerámicas o realizar cubrimientos de películas delgadas^a.

En este *Capítulo* se describen las reacciones que ocurren en el proceso sol-gel, los parámetros que determinan la estructura de los diferentes tipos de geles y su influencia en la morfología del material sintetizado. También se mencionan las técnicas experimentales y las teorías usualmente empleadas para el estudio de sistemas que gelifican.

1.1. INTRODUCCION

Un bosquejo de los diferentes productos que se pueden obtener por el proceso sol-gel se presenta en la **Figura 1.1**. En un típico *proceso sol-gel*, el precursor participa en una serie de reacciones de hidrólisis y condensación que conducen a formar partículas (*soles particulados*) o polímeros (*soles poliméricos*), uniformemente distribuidos en el seno del solvente¹. Las interacciones partícula-partícula y partícula-solvente entre estas unidades conducen a un aumento de viscosidad de la solución hasta que se forma un *gel*¹. La evolución sol-gel tiene gran influencia en la estructura porosa del material final, y para obtener uno con características específicas se requiere controlar las reacciones de hidrólisis y condensación pues la competencia entre ellas es la que determina la naturaleza de los productos finales. Estos conceptos son los que se detallan a continuación.

^a La jerga propia del área distingue entre *hidrogel* (gel basado en agua) y *alcogel* (basado en alcohol). El gel seco se denomina *xerogel*, o bien *aerogel* para materiales secos de alta porosidad.

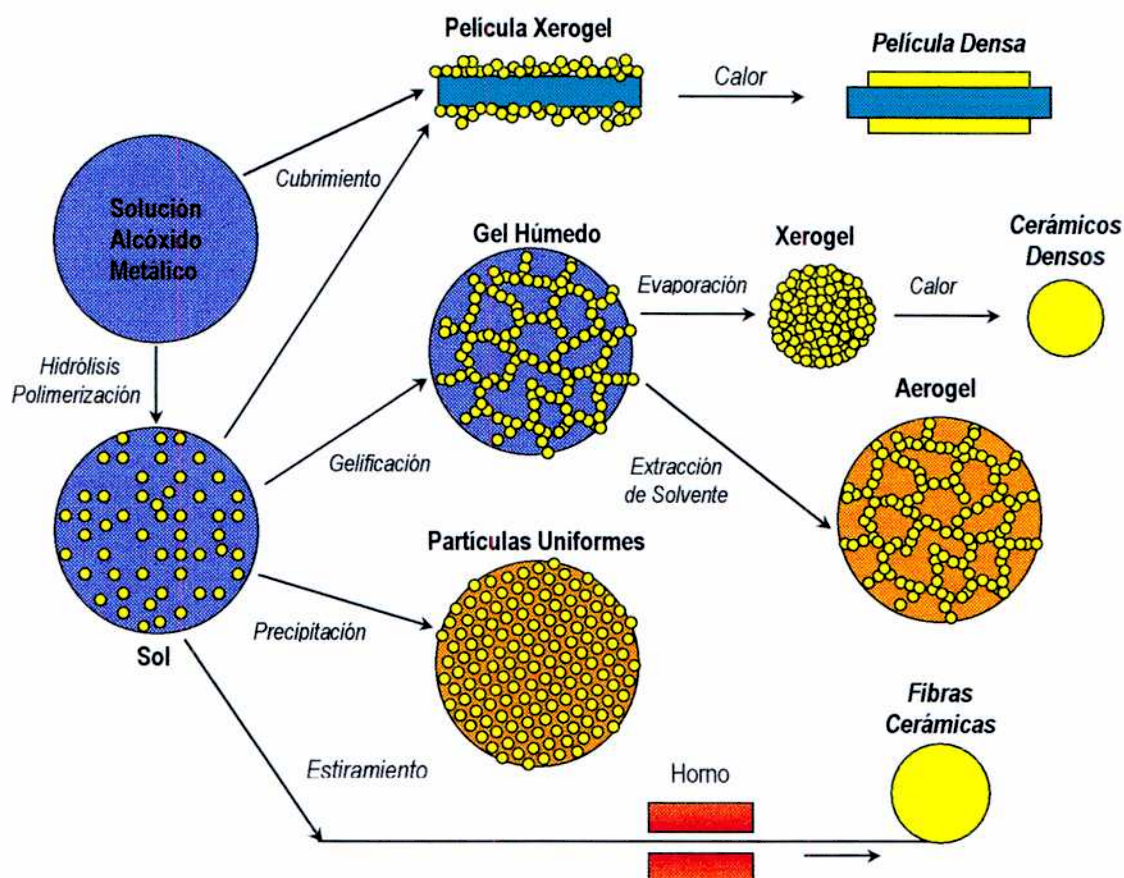


Figura I.1: Tecnologías sol-gel y sus productos.

1.2. HIDROLISIS Y CONDENSACION

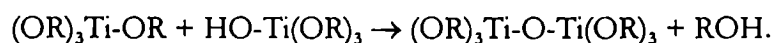
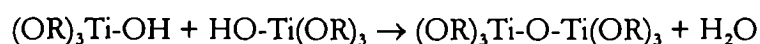
En el proceso sol-gel, los componentes de partida o *precursores* son un metal o un metaloide, M , rodeado por varios ligandos. La mayoría de los geles óxido de interés tecnológico son preparados por hidrólisis de *alcóxidos*, $M(OR)_n$ y sus derivados, donde R es un *grupo alquilo*^{1,2}. Existen pocos datos concernientes a la hidrólisis y la condensación de *alcóxidos de metales de transición*, $MT(OR)_n$ y generalmente su reactividad química se compara con la de los *alcóxidos de silicio*, $Si(OR)_4$ ⁴, siendo los $MT(OR)_n$ mucho más reactivos que $Si(OR)_4$ (por ejemplo, la velocidad de hidrólisis de $Ti(OR)_4$ es cuatro órdenes de magnitud mayor que para $Si(OR)_4$)¹. Esta diferencia en reactividad se debe al mayor carácter electrofílico del metal, ya que como el número de coordinación del metal en el alcóxido no es máximo, existe la posibilidad de expansión de la coordinación al reaccionar con H_2O .

La *hidrólisis* de $Ti(OR)_4$ ocurre con la transferencia de carga desde el orbital enlazante $3a_1$ de la molécula del agua a los orbitales vacíos d del metal, produciendo un ion hidroxilo unido al átomo metálico⁴,

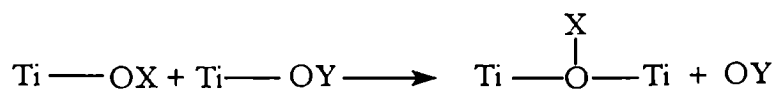


Según la cantidad de agua y del catalizador que se emplee, la hidrólisis puede ser completa o parcial.

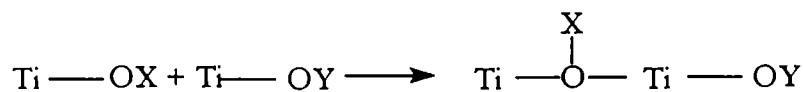
Dos moléculas parcialmente hidrolizadas se pueden unir por reacciones de *condensación* con liberación de una molécula pequeña, tal como agua o alcohol



Dependiendo de la coordinación del metal la condensación puede ocurrir por dos mecanismos: cuando el número de coordinación es máximo, ocurre condensación por *sustitución nucleofílica*, S_N ,



y, cuando la esfera de coordinación no está saturada, ocurre la condensación por *adición nucleofílica*, A_N ,



La estructura y la morfología del óxido resultante dependen de la contribución relativa de las reacciones de hidrólisis y condensación. Una buena regla para la química sol-gel sugiere que los diferentes productos obtenidos dependen de estas velocidades relativas de la siguiente forma⁴:

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

Estas contribuciones se pueden optimizar por el ajuste cuidadoso de las condiciones experimentales que están relacionadas a parámetros internos (naturaleza del átomo metálico y grupos alquilo, estructura del precursor molecular) y externos (relación $\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_n$, catalizador, concentración, solvente, temperatura, modo y velocidad de agitación, orden de mezcla de reactivos y geometría del recipiente). Por ejemplo, a partir de un mismo $\text{M}(\text{OR})_n$, se pueden obtener diferentes precursores moleculares al cambiar de solvente. En muchos casos, se optimizan las características del material estabilizando a los precursores o empleando catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizantes o aditivos químicos para controlar el secado⁴.

1.3. SOLES PARTICULADOS Y POLIMERICOS

Un *sol particulado* o *coloidal* está formado por pequeñas partículas no poliméricas dispersas en un medio líquido, usualmente acuoso. El sol se puede preparar por diversos métodos. Por ejemplo, peptizando el hidróxido metálico precipitado obtenido por hidrólisis completa de $M(OR)_n$, o por diálisis⁵. Un *sol polimérico* se produce por polimerización en una solución, donde la fase dispersada contiene oligómeros que resultan de la hidrólisis y la condensación controlada de $M(OR)_n$ u otros componentes órganometálicos en solventes no acuosos. Ambos soles pueden sintetizarse a partir de un mismo precursor, variando las condiciones de preparación.

1.4. TRANSFORMACION DE SOL A GEL. TIEMPO DE GELIFICACION

La desestabilización de la suspensión coloidal conduce a un *gel particulado* en el que las partículas se enlazan por interacciones físicas (fuerzas de van der Waals). La formación del gel, en contraste con la precipitación en la cual se forman agregados, conduce a un red continua tridimensional de partículas. Estos geles están generalmente relacionados a medios acuosos. Si ocurre precipitación o gelación, depende de factores de procesamiento (como gradientes de pH, temperatura, y velocidad de mezcla) y de la cinética de condensación¹. En el caso de soles poliméricos, la condensación continua de las unidades conduce a la formación de una red de óxido, llamado *gel polimérico*.

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

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

cuando se forma el último enlace entre dos *clusters* grandes, para crear el *spanning cluster*. Este enlace no es diferente de los otros innumerables enlaces que se forman antes y después del punto gel, pero marca un umbral de elasticidad por formación de una red continua. En el punto gel no hay calor latente involucrado, la viscosidad aumenta abruptamente y aparece respuesta elástica¹.

El aumento brusco de la viscosidad congela al gel en una estructura reticular particular cuya evolución posterior o *envejecimiento* depende de las condiciones de temperatura, solvente y pH, o de la remoción del solvente¹. El envejecimiento puede involucrar condensación adicional, disolución y reprecipitación de monómeros u oligómeros, o transformaciones de fase dentro de las fases sólido o líquido. Algunos geles exhiben contracción espontánea o *sinéresis*, inducida por la formación de enlaces o la atracción entre partículas que puede ser acompañada por expulsión de líquido desde los poros.

1.5. MODELOS DE LA TRANSICION SOL-GEL

Se han propuesto diferentes modelos termodinámicos y cinéticos para explicar el fenómeno de gelación y la dependencia temporal de las propiedades de un sistema que gelifica. A continuación se describen algunos de ellos, como base para la discusión de los *Capítulos IV* a *VI*.

Teoría de Gelación Clásica o de Campo Medio. Los enlaces entre nodos adyacentes se forman al azar y la estructura base es como la de un árbol, llamado árbol de Cayley. Es una teoría cualitativamente exitosa porque describe correctamente el origen de un *cluster* infinito y provee una buena predicción del punto gel. La deficiencia más importante es que desprecia la formación de anillos cerrados en el crecimiento de los *clusters* y por lo tanto no predice la geometría de los retículos¹.

Modelos Cinéticos. Estos modelos están basados en el análisis de Smoluchowski del crecimiento y agregación de *clusters*¹. Las predicciones se realizan respecto de la distribución de tamaño de los *clusters* y de las condiciones necesarias para producir la gelación, pero la teoría no dice nada acerca de la geometría de los *clusters*.

Teoría Fractal. La formación de estructuras fractales es frecuente en polímeros y en partículas agregadas^{1,2}. En estos casos la *masa*, M , de una estructura de *radio* R es proporcional a R^{d_f} (donde d_f es la *dimensión fractal*), y no a R^3 como para objetos euclidianos. Para un fractal $d_f < 3$ y su *densidad* ($\rho \propto M/R^3$) disminuye cuando el objeto crece. La dimensión fractal describe cómo los polímeros llenan el espacio pero no indica la conectividad y la descripción en términos fractales no es suficiente para entender las propiedades dinámicas del sistema ya que las propiedades de transporte dependen de la conectividad. Dado que dos polímeros con distinta

conectividad pueden tener la misma dimensión fractal, es necesaria una dimensión adicional que considere la conectividad, es decir anillos cerrados, extremos colgantes y todos los parámetros que gobiernan la difusión y el transporte de la red. Dicha dimensión es la llamada *dimensión espectral*, d_s ⁶. En general, $d_s \leq d_f \leq d$, donde d es la dimensión euclidiana.

Teoría de Percolación (TP). El carácter general y la simplicidad de la teoría permitió que fuera aplicada a transiciones de fase y luego al problema de la gelación. Esta descripción de gelación que no excluye la formación de anillos cerrados, y se elimina el error del modelo clásico. Por simulación computacional se analiza la probabilidad de que sean formados aleatoriamente enlaces entre sitios (que representan a las partículas) de una red d -dimensional. La predicción de esta teoría converge a la de la teoría clásica cuando d aumenta y coincide para $d \geq 6$. Esta teoría predice propiedades de sistemas que gelifican que concuerdan razonablemente bien con las observaciones experimentales.

La percolación es un fenómeno crítico de conectividad, donde una cantidad continuamente creciente, p , induce un abrupto cambio cualitativo. El comportamiento crítico de todas las cantidades que son afectadas por la transición sólo depende de la dimensión del espacio. Según la TP, la *fracción de enlaces*, p , aumenta hasta que en el *umbral de percolación*, p_c , se forma un *cluster* que se expande por toda la red. La transición desde un *cluster* finito a uno infinito es rápida y la *longitud de conectividad*, que da una medida del tamaño medio del *cluster*, diverge como una ley de potencia de la forma $\zeta = \zeta_0 \Delta p^\nu$, donde $\Delta p = |p - p_c|/p_c$. Más allá de p_c , *clusters* más pequeños se incorporan al *cluster* infinito y su masa aumenta rápidamente.

Como se mencionó anteriormente, una de las manifestaciones de la transición sol-gel es que el sistema pasa de ser un líquido cada vez más viscoso a un sólido viscoelástico cuando aparece un *cluster* infinito. El comportamiento de las propiedades de transporte tal como la viscosidad, η , y el *módulo elástico*, G' , de sustancias en el entorno del umbral de gelación ha sido ampliamente discutido⁷. Experimentalmente se encuentra que estas propiedades presentan variaciones rápidas al aproximarse a p_c . La viscosidad diverge como una ley de potencia según

$$\eta \approx \Delta p^{-k}, \quad \text{para } p < p_c, \quad (1.1)$$

mientras que el módulo elástico disminuye en el entorno de p_c según

$$G' \approx \Delta p^m \quad \text{para } p_c < p. \quad (1.2)$$

El exponente refleja la naturaleza del mecanismo involucrado mientras que el pre-factor depende de las particularidades locales del sistema⁶.

Cabe señalar que la TP sólo considera la conectividad y por lo tanto, formalmente no puede describir el comportamiento de las propiedades de transporte. El vínculo de la TP con las

propiedades de transporte es por analogía con la conductividad de una red de elementos conductores que percola⁷. Para la *fase sol* ($p < p_c$) la viscosidad se comporta como la conductividad de una mezcla de superconductores y resistencias, mientras que para la *fase gel* ($p_c < p$), el módulo elástico sigue la conductividad de una mezcla de resistencias y aisladores. Estos modelos reproducen las leyes de potencia de las *Ecs. I.1* y *I.2*, respectivamente y esta aproximación tiende un puente entre la *TP* y las propiedades de transporte sin necesidad de considerar detalles microscópicos.

I.6. TECNICAS EXPERIMENTALES PARA EL SEGUIMIENTO DE LA EVOLUCION ESTRUCTURAL

Como se dijo anteriormente, la estructura de los productos condensados depende de la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación. Dado que las reacciones son rápidas y ocurren en paralelo, hay poca información disponible respecto a la progresiva evolución estructural en los sistemas de óxidos de metales de transición¹.

Existen varias técnicas experimentales que han sido empleadas para analizar la estructura de geles de sílica. Cada una de ellas da información sobre distintas escalas de longitud. En la escala de longitud más corta, el vecino más cercano de M en $M(OR)_n$ puede ser un grupo alcóxido, OR , un grupo hidróxido, OH , o un puente de oxígeno, OM . En escalas intermedias, las especies oligoméricas (dímeros, trímeros, etc.) pueden ser lineales, ramificadas o cíclicas. En escalas más grandes respecto al monómero y pequeñas respecto al polímero, las estructuras pueden ser densas con interfaces sólido-líquido bien definidas, uniformemente porosas, o redes tenues caracterizadas por una dimensión fractal¹. Los métodos empleados para determinar la estructura en estas diferentes escalas de longitud se basan en medidas reológicas y en métodos espectroscópicos tales como RMN, Raman e IR, UV-visible y dispersión de RX, neutrones y luz.

En las siguientes subsecciones, se presenta en orden creciente de escala de longitud la información estructural obtenida por cada método.

I.6.a. Técnicas Espectroscópicas y de Dispersión.

Una de las técnicas más poderosas para seguir la hidrólisis y la primera etapa de la polimerización de los precursores $M(OR)_n$ es la RMN porque permite determinar la concentración de las diferentes especies presentes y registrar el contenido de H_2O y solvente^{1,8,9}.

Las espectroscopías IR y Raman se suelen emplear en combinación con RMN para identificar oligómeros y seguir la evolución de estructuras por comparación con componentes modelo de estructura conocida. A partir de la combinación de espectroscopías vibracionales se puede determinar la evolución de la hidrólisis de los distintos componentes^{1,10,11}. Una forma de evaluar cualitativamente el tamaño de las partículas o la escala de la estructura durante la gelación², es a partir de la intensidad Raman que es proporcional a la concentración de dispersores.

La evolución estructural de sistemas sol-gel a la escala de 0.1 nm a 1 μm se suele realizar por: SAXS (*small angle X-ray scattering*), SANS (*small angle neutron scattering*), dispersión de luz y TEM (*transmission electron microscopy*). Estas técnicas permiten investigar el crecimiento y la topología de redes macromoleculares que preceden la gelación, la agregación de coloides y la estructura de geles porosos y aerogeles¹.

La dispersión de luz recibió poca atención en la aplicación sol-gel. Las dimensiones características, analizadas por la dispersión de luz visible, son mayores a 10 nm, por lo cual no se pueden usar para caracterizar las primeras etapas del proceso de gelación², aunque con luz UV, este intervalo se reduce a 3 nm.

La fotofísica o fotoquímica de sondas ópticas incorporadas a un medio proveen información estructural relacionada a su entorno, sobre una escala de longitud de uno a varios nanómetros. La incorporación de sondas fotofísicas en un sistema que evoluciona de sol a gel, provee un medio para registrar cambios estructurales *in situ*, con la previsión que la sonda adicionada no interfiera y/o altere el curso de las reacciones de hidrólisis y condensación en su entorno. Esta metodología se detalla en el *Capítulo II*.

I.6.b. Métodos Reológicos.

Un parámetro relevante en el procesamiento sol-gel es la viscosidad, que es función del tiempo y está relacionada al tamaño de las cadenas; cuanto mayor es su tamaño, mayor es la viscosidad². Generalmente, se emplea el cambio repentino en la viscosidad para identificar crudamente el t_g ^{1,2}. Este tipo de medidas son usadas para identificar las condiciones de envejecimiento necesarias para extraer fibras o láminas delgadas directamente desde la solución.

Un método para medir t_g es el desarrollado por Sacks y col.², a partir de la respuesta viscoelástica del sistema medida con un viscosímetro de brecha angosta cuyo cilindro oscila a la frecuencia ω . El método se basa en la medición de las componentes del *módulo de corte complejo*, G :

$$G = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad (1.3)$$

el *módulo de almacenamiento*, G' , asociado a los efectos elásticos (relacionado a la energía almacenada durante la deformación), y el *módulo de pérdida*, G'' , asociado al efecto viscoso (relacionado con la energía disipada durante la deformación). G' provee información acerca de la estructura de la red y su evolución sirve para seguir la cinética de gelación. En este contexto, se define t_g como el tiempo para el cual, a una dada frecuencia, G' y G'' son iguales. El rápido aumento de G' cerca de t_g es consistente con el concepto de que la interconexión de las partículas se torna suficiente como para que el sol adquiriera un comportamiento elástico (Figura I.2¹).

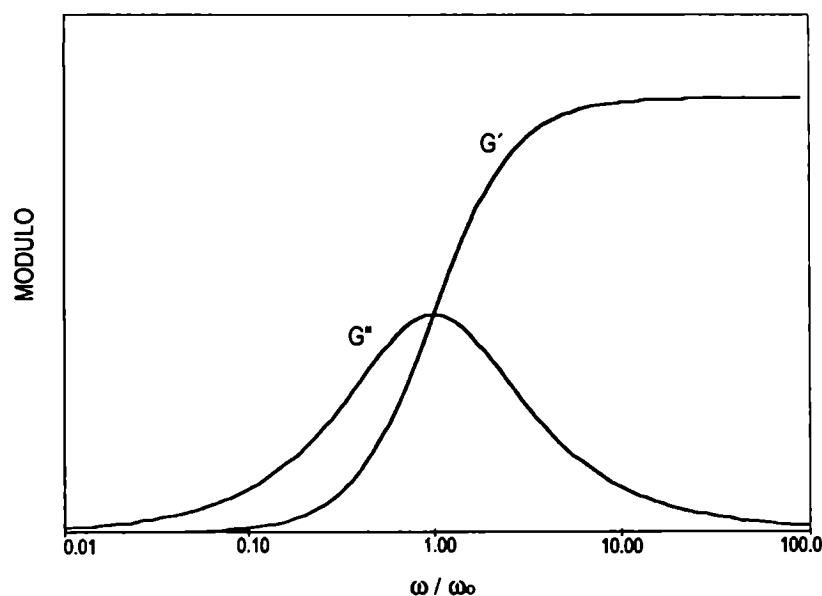


Figura I.2: Diagrama esquemático del módulo de almacenamiento, G' , y de pérdida, G'' , vs. la frecuencia, ω , normalizada por la frecuencia natural del movimiento molecular, ω_0 .

1.7. BIBLIOGRAFIA

- Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., 1990.
- 2 Hench, L.L.; West, J.K., *Chem. Rev.*, 1990, 90, 33.
- 3 Devlin, K.; O'Kelly, B.; Tang, Z.R.; McDonagh, C.; McGilp, J.F., *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, 135, 8.
- 4 Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C., *Prog. Solid St. Chem.*, 1988, 18, 259.
- 5 Xu, Q. *Physical-Chemical Factors Affecting the Synthesis and Characteristics of Transition Metal Oxide Membranes* University of Wisconsin-Madison, 1991.
- 6 Adam, M.; Lairez, D. *Physical Properties of Polymeric Gels*. Ed. Cohen Addad, J.P., John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, 1996, Capítulo 4.
- 7 Sidebottom, D.L., *Phys. Rev. E*, 1993, 48, 391.
- 8 Scolan, E.; Sanchez, C., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 3217.
- 9 Barthez, J.M.; Ayral, A.; Hovnanian, N.; Guizard, C.; Cot, L.; Maignan, J., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1994, 2, 283.
- 10 Moran, P.D.; Bartlett, J.R.; Bowmaker, G.; Woolfrey, J.L.; Cooney, R.P., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1999, 15, 251.
- Leadley, J.G.; Vong, M.S.W.; Sermon, P.A., *Sol-Gel Processing of Advanced Materials*, 1998, 81, 61.

Capítulo //

MÉTODOS
FOTOFÍSICOS

SISTEMAS
PARA EL ESTUDIO DE
MICROHETEROGÉNEOS

CAPITULO II: METODOS FOTOFISICOS PARA EL ESTUDIO DE SISTEMAS MICROHETEROGENEOS

<i>II.1. SONDAS FOTOFISICAS</i>	<i>18</i>
<i>II.1.a. Sondas Fotofísicas en Sistemas Microheterogéneos.</i>	<i>18</i>
<i>II.1.b. Criterios de Elección de la Sonda Luminiscente.</i>	<i>19</i>
<i>II. 2. ANISOTROPIA DE FLUORESCENCIA</i>	<i>19</i>
<i>II.2.a. Teoría General.</i>	<i>19</i>
<i>II.2.b. Sensibilidad del Sistema de Detección.</i>	<i>21</i>
<i>II.3. OPTOACUSTICA</i>	<i>23</i>
<i>II.3.a. Introducción.</i>	<i>23</i>
<i>II.3.b. Optoacústica Inducida por Láser.</i>	<i>24</i>
<i>II.3.c. Sondas Calorimétricas.</i>	<i>26</i>
<i>II.3.d. Montaje Experimental Empleado.</i>	<i>27</i>
<i>II.4. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>29</i>

CAPITULO II: METODOS FOTOFISICOS PARA EL ESTUDIO DE SISTEMAS MICROHETEROGENEOS

La base de este trabajo fue el análisis de la respuesta de sondas fotofísicas incluidas en el sistema sol-gel para investigar la evolución del mismo.

Diversas sondas ópticas han sido empleadas para estudiar la evolución de la estructura de geles de silica en el curso de la transición sol-gel-xerogel¹⁻¹². Lecomte y col.² demostraron que el comportamiento de las sondas luminiscentes (inorgánicas: Eu^{+3} , y orgánicas: rodamina 6G, R6G, y cumarina 4) depende del óxido de la matriz (*Ti*, *Zr* y *Al*). Si bien en todos los casos hay una fuerte luminiscencia de las sondas, las matrices de titanio exhiben un efecto más pronunciado debido a la prevención de la agregación de las sondas^{2,13}. Como la fricción viscosa determina la movilidad y la accesibilidad de dopantes químicamente selectivos, en vista del uso final del material es importante tener información sobre la microviscosidad local que circunda a un dopante atrapado en la matriz del gel. Si bien la viscosidad macroscópica de los geles diverge en el punto gel (*Sec. I.4*), a nivel molecular la rigidificación del gel no afecta necesariamente la viscosidad local de la fase solvente que llena las cavidades¹.

Se han empleado medidas de anisotropía de fluorescencia de rodamina 6G para determinar la fricción local de geles de silica^{5,6}. Para este sistema se encontraron grandes variaciones en $\langle r \rangle$ cuando el gel comienza a secarse y el solvente es expelido de la red siloxano⁶. Por otro lado, Winter y col.¹ encontraron cambios muy pequeños en la polarización de fluorescencia en la vecindad del punto de gelación que además, depende fuertemente de la sonda empleada.

A continuación, se describen las características del sistema sonda/sistema microheterogéneo y se detallan las técnicas de anisotropía de fluorescencia y optoacústica. Para cada técnica se presenta el método de selección de la sonda en base a sus propiedades fotofísicas y espectroscópicas.

II.1. SONDAS FOTOFISICAS

II.1.a. Sondas Fotofísicas en Sistemas Microheterogéneos.^{14,15}

Se denominan *sondas fotofísicas* a aquellos compuestos para los cuales alguna propiedad fotofísica es altamente sensible al microentorno de las mismas. La propiedad fotofísica en cuestión puede ser el rendimiento cuántico de fluorescencia, el corrimiento Stokes, la anisotropía de fluorescencia, etc. En cada caso se obtiene información diferente sobre el microentorno de la sonda. Por ejemplo, en el caso de estudios del corrimiento de Stokes se obtiene información de la *micropolaridad* mientras que por el método de anisotropía de fluorescencia se estudia la *microviscosidad*, $\xi^{\oplus}$, en el entorno de la sonda.

Los principales atractivos del método basado en sondas luminiscentes son la alta sensibilidad y el gran intervalo dinámico de la escala de tiempo que puede ser explorado. Además, las concentraciones de sonda necesarias son bajas ($< 10^{-5}$ M) y por lo tanto minimizan las perturbaciones en el sistema.

En los estudios de sistemas microheterogéneos con sondas moleculares, se busca que la incorporación de la sonda cause una perturbación despreciable en el sistema que se estudia. La distribución de la sonda es a menudo no uniforme, debido a la microheterogeneidad del sistema. En entornos donde existen restricciones en la movilidad y la difusión de la sonda, las moléculas pueden estar forzadas a tomar una orientación y/o conformación diferente de la presente en medios homogéneos. Esto puede promover o inhibir la eficiencia de aquellos fotoprocesos que requieren una conformación preferida para que ellos ocurran. Además, la presencia de una interfaz cargada, característica de los sistemas microheterogéneos, también que puede influir en los procesos fotofísicos de la sonda.

La sonda se puede introducir en el microdominio de distintas formas. Una posibilidad es que la sonda quede unida al agregado, mediante un procedimiento de síntesis apropiado. En otros casos, la sonda se puede mover libremente. La información respecto a su localización se basa sobre algún conocimiento previo de los detalles estructurales del agregado, posibles modos de solubilización del soluto e información adicional obtenida por otros métodos. Una sonda neutra/apolar puede estar localizada, en promedio, en los dominios hidrofóbicos, mientras que una polar o iónica puede encontrarse en los dominios hidrofílicos y/o adsorbida en la superficie.

[⊕]Se emplea el término *microviscosidad* para distinguir la *fricción local* que los microdominios ejercen sobre la sonda de la viscosidad macroscópica del sistema.

II.1.b. Criterios de Elección de la Sonda Luminiscente.

Las sondas para la anisotropía de fluorescencia empleadas en este trabajo fueron elegidas según los siguientes criterios:

- ↳ alta estabilidad térmica y fotoquímica a los pH de los geles (entre 2 y 4);
- ↳ espectros de absorción y fluorescencia en la región visible, que evita la excitación de impurezas que absorben en el UV y reducen los efectos de dispersión de luz;
- ↳ tiempos de vida de fluorescencia en el orden de unos pocos nanosegundos, que es el intervalo apropiado para recuperar el tiempo de correlación rotacional^{16,17}. Además se buscó que los tiempos de vida de fluorescencia fueran invariantes con el medio, para asegurar que los cambios de anisotropía de fluorescencia estacionaria se debieran exclusivamente a la rotación molecular.

II.2. ANISOTROPIA DE FLUORESCENCIA

II.2.a. Teoría General.

La anisotropía de fluorescencia provee información sobre la dinámica rotacional de moléculas fluorescentes y la influencia de su entorno sobre la misma^{6,18,19}. Es una técnica ampliamente empleada en la investigación bioquímica porque cualquier factor que afecta el tamaño, la forma o la flexibilidad de una macromolécula puede influir en la anisotropía de una sonda ubicada en el microentorno de la misma²⁰.

La anisotropía de fluorescencia se basa en una serie de suposiciones¹⁸:

- ↳ No existe relación de fase entre la excitación y la emisión, o sea, ambos procesos están temporalmente separados (tiempo característico de absorción $\sim \text{fs}$ y de emisión $\sim \text{ns}$). Esta suposición es válida si la intensidad de excitación es suficientemente baja.
- ↳ Las moléculas emisoras son fuentes incoherentes, tal que no existen relaciones de fase entre la luz emitida por las diferentes moléculas.
- ↳ La dirección del momento dipolar de la transición para la emisión molecular, relativo al eje de la molécula, no depende del método de excitación sino sólo de los estados moleculares entre los que ocurre la transición.

En una solución isotrópica de moléculas fluorescentes, los momentos dipolares de la transición para la absorción están orientados al azar. Como resultado de la excitación con luz polarizada, se excitan mayoritariamente aquellos fluoróforos con componente del momento dipolar de la transición para la absorción paralelo al vector eléctrico del haz incidente. Esta

excitación selectiva de fluoróforos parcialmente orientados (*fotoselección*) resulta en una emisión de fluorescencia parcialmente polarizada, llamada *anisotropía de fluorescencia*, AF . Cada fluoróforo tiene momentos dipolares de la transición para la absorción y la emisión con orientaciones definidas. El ángulo relativo entre estos momentos, Θ , determina la AF máxima medida.

La *anisotropía de fluorescencia estacionaria*, $\langle r \rangle$, está dada por el cociente entre la componente polarizada y la intensidad total^{18,20}:

$$\langle r \rangle = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + 2 I_{\perp}} \quad (II.1)$$

donde $I_{//}$ y $I_{\perp}$ indican la *intensidad de fluorescencia polarizada* emitida en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de polarización de la luz de excitación, respectivamente. Estas intensidades se pueden medir empleando polarizadores de excitación y emisión²¹. Para luz no polarizada es $I_{//} = I_{\perp}$ y $\langle r \rangle = 0$.

La emisión puede ser depolarizada por varios fenómenos: movimientos rotacionales, migración de energía excitación entre los fluoróforos, vibraciones torsionales de los mismos. La difusión rotacional de fluoróforos que ocurre durante el tiempo de vida del estado excitado, es una de las causas más comunes de depolarización. Si el tiempo de vida de fluorescencia permanece constante, cuanto más rápido rota la molécula, más isotrópica es la emisión de fluorescencia y más bajos son los valores de $\langle r \rangle$. Dado que la rotación de la sonda es influenciada fuertemente por la fricción local ejercida por las moléculas circundantes que se oponen al movimiento molecular¹⁶, a partir de las medidas de $\langle r \rangle$ se puede estimar sobre la fricción local percibida por la sonda.

El modelo más simple es cuando la difusión rotacional es el único proceso significativo de depolarización y se supone que la rotación molecular de la sonda está caracterizada por un único *tiempo de correlación rotacional*, ϕ . La aproximación más sencilla para el estudio de las sondas en sistemas microheterogéneos se basa en la misma suposición²¹⁻²³. Si la fluorescencia total decae exponencialmente con el *tiempo de vida de fluorescencia*, τ , del fluoróforo en el estado excitado, se puede relacionar fácilmente $\langle r \rangle$ con ϕ , mediante la *ecuación de Perrin*^{16,20}:

$$\langle r \rangle = \frac{(r_c - r_{\infty})}{(1 + \frac{\tau}{\phi})} + r_{\infty} \quad (II.2)$$

²¹En la Secc.II.2.b, se describen los detalles experimentales.

El parámetro r_0 es la *anisotropía fundamental*, que es característica de cada sonda y depende del ángulo Θ . Para excitación en la banda $S_0 \rightarrow S_1$, el máximo valor de r_0 es 0.4, que corresponde al caso de momentos dipolares colineales. Para transiciones $S_0 \rightarrow S_2$, generalmente en la región UV, el valor teórico máximo es -0.2. Para moléculas donde los momentos de transición no tienen una orientación definida, como en el caso de moléculas con simetría D_{4h} , el valor teórico de r_0 es cero. Es interesante analizar los efectos de la difusión rotacional o equivalentemente el tiempo de correlación rotacional, sobre la AF. Para una solución altamente viscosa donde $\phi \gg \tau$, $\langle r \rangle \rightarrow r_0$. Si se considera una molécula en una solución fluida donde $\phi \ll \tau$, $\langle r \rangle \rightarrow 0$. Por ejemplo, para el perileno en etanol a 20°C se predice $\langle r \rangle = 0.005$, mientras que en propilen-glicol es $\langle r \rangle = 0.10$.

La *fricción local*, ξ , en la sonda está relacionada con ϕ por la *relación de Stokes*^{18,20}

$$\phi = \frac{\xi V_{eff}}{k T} \quad (II.3)$$

donde V_{eff} es el *volumen efectivo de la entidad rotante*, T la *temperatura* y k la *constante de Boltzmann*.

En síntesis, mediante estudios de AF de un fluoróforo inmerso en un gel, se puede obtener información sobre la microviscosidad en el entorno de la sonda y así analizar las modificaciones estructurales del sistema durante la gelificación. Estos son algunos de los estudios realizados en esta Tesis, los cuales se describen en los *Capítulos IV a VI*. Este análisis necesita de la medición, estimación o determinación previa de los diferentes parámetros característicos de cada sonda fotofísica, que aparecen en las *Ecs. II.1 a II.3*, como por ejemplo r_0 , r_∞ , τ , ϕ , ξ , V_{eff} .

II.2.b. Sensibilidad del Sistema de Detección.

Para medir $\langle r \rangle$ se emplea el método de canal simple o formato en L. Este método se utiliza frecuentemente en la mayoría de los fluorómetros con un único canal de emisión (Figura II.1).

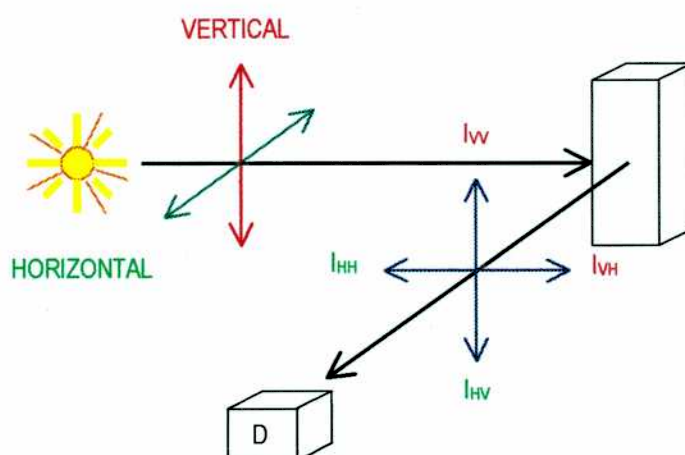


Figura II.1: Diagrama esquemático para medidas de anisotropía de fluorescencia.

Las longitudes de onda de excitación y emisión son seleccionadas mediante los monocromadores del fluorómetro. La muestra se excita con luz vertical y horizontalmente polarizada. A 90° , se miden las *intensidades de emisión*, I , a través del polarizador emisión, orientándolo paralelo y perpendicular a la dirección de excitación: I_{VV} , I_{VH} , I_{HV} , I_{HH} . El primer y segundo subíndice se refieren a la orientación de los polarizadores excitación y emisión, respectivamente. La orientación vertical, V , denota la dirección perpendicular al plano de los haces excitación y emisión. La orientación horizontal, H , es perpendicular a V y a la dirección de propagación del haz.

Al excitar con luz verticalmente polarizada, todos los factores instrumentales son los mismos, entonces I_{VV} es proporcional a I e I_{VH} a $I_\perp$. Sin embargo las propiedades ópticas del dispositivo experimental (lentes, red de difracción, fotomultiplicador, etc.) suelen ser anisótropas, es decir que varían con el estado de polarización de la radiación que reciben. Estos efectos son tenidos en consideración por medio del denominado *factor G*, que se puede determinar a partir de consideraciones de simetría, como se describe a continuación^{18,20}.

Sean S_V y S_H las *sensibilidades* del canal emisión para las componentes vertical y horizontalmente polarizada, respectivamente. Para la excitación polarizada verticalmente, las intensidades polarizadas observadas son

$$I_{VV} = k' S_V I_{//}$$

$$I_{VH} = k' S_H I_\perp$$

donde k' es el *factor de proporcionalidad* que considera la eficiencia cuántica del fluoróforo y otros factores instrumentales. Al dividir estas ecuaciones resulta

$$\frac{I_{VV}}{I_{VH}} = \left(\frac{S_V}{S_H} \right) \left(\frac{I_{//}}{I_\perp} \right) = G \left(\frac{I_{//}}{I_\perp} \right) \quad (11.4)$$

Por lo tanto, para calcular el cociente de intensidad real, $I_{//}/I_\perp$, se necesita determinar el factor G . Este factor es el cociente entre las sensibilidades del sistema de detección, para luz vertical y horizontalmente polarizada

$$G = \frac{S_V}{S_H}$$

Es importante notar que el factor G depende de la longitud de onda de emisión y de las condiciones instrumentales y en algún grado del ancho de banda del monocromador^{20,21}. En general, la transmisión del monocromador y la sensibilidad del fotomultiplicador son los componentes más sensibles a la polarización.

El factor G es medido fácilmente usando excitación polarizada horizontalmente. En este caso, las dos componentes polarizadas son proporcionales a $I_{\perp}$. Esto es porque ambas orientaciones son perpendiculares a la polarización de la excitación. Por lo tanto, las diferencias medidas en I_{HV} y I_{HH} son debidas a las propiedades del sistema de detección. Específicamente,

$$\frac{I_{HV}}{I_{HH}} = \left(\frac{S_V}{S_H} \right) \left(\frac{I_{\perp}}{I_{\perp}} \right) = \left(\frac{S_V}{S_H} \right) = G \quad (II.5)$$

Frecuentemente se emplea una formulación alternativa de $\langle r \rangle$, que resulta de combinar las Ecs. II.1, II.4 y II.5:

$$\langle r \rangle = \frac{I_{VV} - G I_{VH}}{I_{VV} + 2 G I_{VH}} \quad (II.6)$$

En la Ec. II.1, I representa la intensidad emitida total con una polarización fija. Mientras que en la Ec. II.6, I es la *intensidad polarizada* colectada por el instrumento bajo condiciones instrumentales fijas.

II.3. OPTOACUSTICA

II.3.a. Introducción.

En 1880, A.G. Bell descubrió el *efecto fotoacústico* cuando observó que al incidir luz de sol intermitente sobre un material absorbente, se produce un sonido audible. *Fotoacústica* significa la generación de ondas acústicas en un medio, emitidas por los procesos de desactivación no radiativos desde estados excitados por la interacción con radiación.

Los métodos fotoacústicos son particularmente útiles en sistemas donde la detección óptica no es posible, debido a un fuerte solapamiento espectral entre las especies transitorias y del estado fundamental (por ejemplo en fotólisis *flash*), o debido a la opacidad o turbidez que presenta el medio.

La generación y la propagación de ondas acústicas dependen de las propiedades termoelásticas de la muestra. Por el registro de la señal fotoacústica se puede realizar un análisis no destructivo del sistema y obtener información sobre propiedades tales como velocidades acústicas, elasticidad, densidad, espesor, calor específico, propiedades a alta presión, coeficientes electrostrictivos, discontinuidades del material, cristalinidad, transiciones de fase, etc.^{25,26}.

II.3.b. Optoacústica Inducida por Láser.

Existen diversos mecanismos de generación de ondas acústicas en medios condensados que dependen de la naturaleza, la absorción y las propiedades termoelásticas del medio. En este trabajo, se analizan brevemente aquellos mecanismos originados en la expansión termoelástica local del medio, producida luego de la absorción de un pulso láser.

La técnica llamada *optoacústica*, *OA*, involucra el uso de láseres pulsados y un detector piezoeléctrico en contacto directo con la muestra. La técnica *OA* láser ofrece ventajas de simplicidad, conveniencia y utilidades generales. Sólo se necesita un arreglo experimental simple y un transductor de sonido adecuado. Además, se necesita la preparación de poca muestra.

Cuando en un medio incide radiación de determinada energía, éste puede absorber parte de la misma excitando a los átomos o moléculas que lo componen. Estas especies decaen mediante distintos mecanismos. Los procesos de desactivación no radiativos que no dan lugar a reacciones químicas, generan calor en la región que ha sido excitada por la radiación incidente. Si esta excitación tiene carácter intermitente o periódico, el calor produce variaciones de densidad en el medio, originando así ondas de presión y por lo tanto, ondas acústicas que se propagan fuera de la fuente y que pueden ser detectadas mediante un transductor adecuado (Figura II.2).

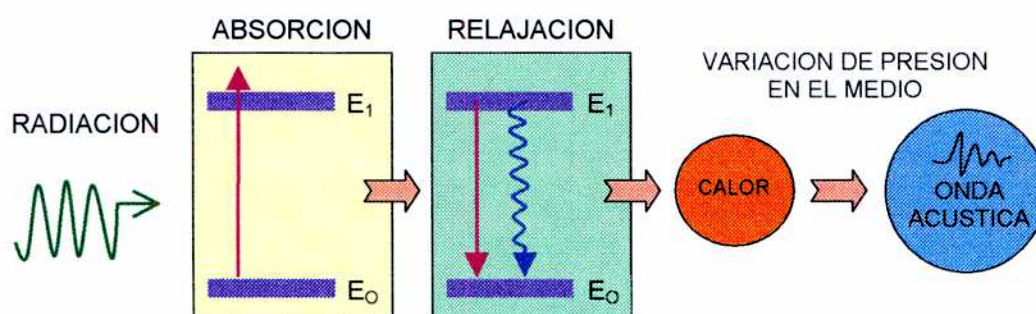


Figura II.2: Proceso de generación de señales fotoacústicas.

Cuando la excitación se realiza con láseres pulsados, la duración del pulso es generalmente menor a $1 \mu\text{s}$ y la distancia de propagación acústica, durante el tiempo de excitación, es típicamente mucho menor que las dimensiones de la muestra. Entonces, en muchos casos, la forma del pulso acústico es independiente de las reflexiones en los contornos y la muestra puede tratarse como de dimensión infinita.

Para una reacción fotoinducida, existen dos contribuciones posibles al cambio de volumen: los *cambios de volumen estructural*, ΔV_r , (debidos a la diferencia en volumen entre reactivos y productos) y la *contracción o expansión termoelástica del medio*, ΔV_{te} , (con la absorción o liberación de calor por procesos no radiativos)²⁷. Sin embargo a temperatura ambiente, ΔV_r presenta una contribución despreciable.

El problema de la generación de ondas acústicas en un medio, después de la absorción de luz cuya intensidad varía con el tiempo ha sido analizado por diversos autores. Por ejemplo, según un modelo sencillo de carácter semicuantitativo desarrollado por Tam²⁸, el cambio de volumen producido térmicamente (al despreciar las pérdidas térmicas), se expresa en solventes orgánicos según

$$\Delta V_{th} = \alpha E_a \left[\frac{\beta}{C_p \rho} \right]$$

donde α es la *fracción de energía absorbida* disipada en el medio como calor *rápido* (es decir, dentro del tiempo de integración del calor), $E_a = E_{ex}(1-10^{-A})$ es la *energía absorbida*, E_{ex} es la *energía total del pulso láser* y A es la *absorbancia de la muestra* a la longitud de onda de excitación. ΔV_{th} depende de los parámetros termoelásticos del medio: *coeficiente de expansión volumétrica*, $\beta = (1/V)*(\partial V/\partial T)$, *capacidad calorífica a presión constante* por unidad de masa, C_p y *densidad*, ρ .

Después del disparo del pulso láser, la señal *OA* comienza en un tiempo de retardo bien definido. Este tiempo de retardo entre el disparo del pulso láser y la llegada del pulso de presión al transductor piezoeléctrico, ubicado a una *distancia r* del cilindro iluminado por el láser, se interpreta como el tiempo de propagación de la onda entre ambos. El *tiempo de retardo*, t_{OA} , está dado por $t_{OA} = r/v_r$. Se establece que t_{OA} es linealmente dependiente de la distancia entre el haz láser y la superficie del transductor. Por lo tanto, como el tiempo de llegada del pulso *OA* depende de v_r , entonces la medida de este último parámetro es directa.

El modelo presentado no provee información respecto a la forma del pulso acústico y de su dependencia temporal, pero existen diversos tratamientos teóricos que los describen. En estos trabajos se muestra que la señal presenta un primer pulso acústico positivo, que corresponde a la compresión del medio. Luego de un tiempo, aproximadamente igual a la duración del pulso láser, le sigue un pulso de signo opuesto que corresponde a la rarefacción del medio (**Figura II.3**). Los picos subsiguientes se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y del piezoeléctrico.

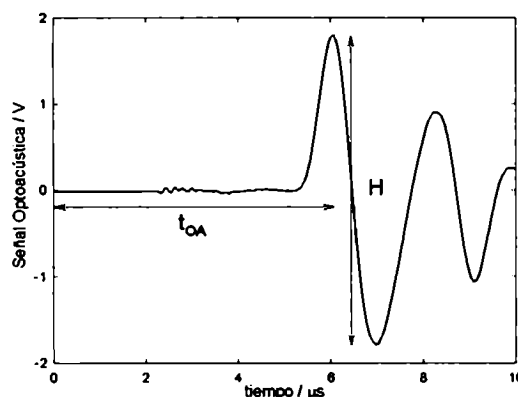


Figura II.3: Dependencia temporal de la señal optoacústica, además se indica el tiempo de retardo, t_{OA} , y la amplitud, H , de la misma.

La *amplitud de la señal OA*, H (ver **Figura II.3**), para una muestra es proporcional al cambio de volumen total durante el tiempo de *tránsito acústico efectivo*, ($\tau_e = d/v$, donde d es el *diámetro del haz* y v es la *velocidad del sonido en el medio*), mediante una *constante*, κ , que contiene parámetros geométricos e instrumentales. Entonces, la contribución a la amplitud OA , inducida térmicamente es

$$H = \kappa \alpha E_a \left[\frac{\beta}{C_p \rho} \right] \quad (II.7)$$

Para este tratamiento, se considera que αE_a es independiente de la temperatura sobre el intervalo, típicamente pequeño, de temperatura analizado.

La magnitud de las señales obtenidas con cualquier método *fotoacústico* depende de las propiedades termoelásticas del sistema y la cantidad de energía absorbida transformada en calor. Usualmente, para obtener información fotofísica sobre un soluto se trabaja con soluciones diluidas para suponer que las propiedades termoelásticas de la solución son las del solvente y las propiedades ópticas son las del soluto. Pero estas suposiciones no son aplicables a los sistemas estudiados en esta Tesis donde se busca estudiar justamente la evolución de los parámetros termoelásticos durante la transición sol-gel. La aplicabilidad de la técnica OA para estudiar procesos de gelificación es uno de los aportes originales de este trabajo.

II.3.c. Sondas Calorimétricas

Cuando se realiza una detección acústica, normalmente se usa una referencia calorimétrica con algún valor conocido de α para eliminar la constante instrumental, κ , y así calibrar el arreglo experimental. En este trabajo se utilizaron distintos compuestos para operar no como referencia sino como sonda calorimétrica, donde a partir de la evolución de la señal optoacústica de la sonda durante la gelificación de la muestra, se infieren las características termoelásticas del medio. De esta forma es posible analizar la respuesta del sistema mediante el análisis de señales de mayor amplitud, minimizando la relación señal/ruido. Si bien hay antecedentes de estudios fotoacústicos de sistemas que tienen una transición sol-gel, éstos se basan en la generación de la onda acústica por calentamiento directo con el pulso láser. El empleo de sondas calorimétricas para este tipo de estudios es otro aporte original de esta Tesis.

Para la elección de la sonda calorimétrica se consideran diferentes características: sonda soluble y estable en el medio analizado; importante absorción a la longitud de onda de excitación láser; sin reacción fotoquímica en el sistema dopado; estable en la celda OA . Además, la constante de tiempo para el calor liberado de la sonda calorimétrica debe ser más corto que τ_e . La

posibilidad de excitación multifotónica se excluye verificando la linealidad de H en un amplio intervalo de fluencias láser (empleando un filtro de densidad neutra para evitar la perturbación del perfil láser).

II.3.d. Montaje Experimental Empleado.

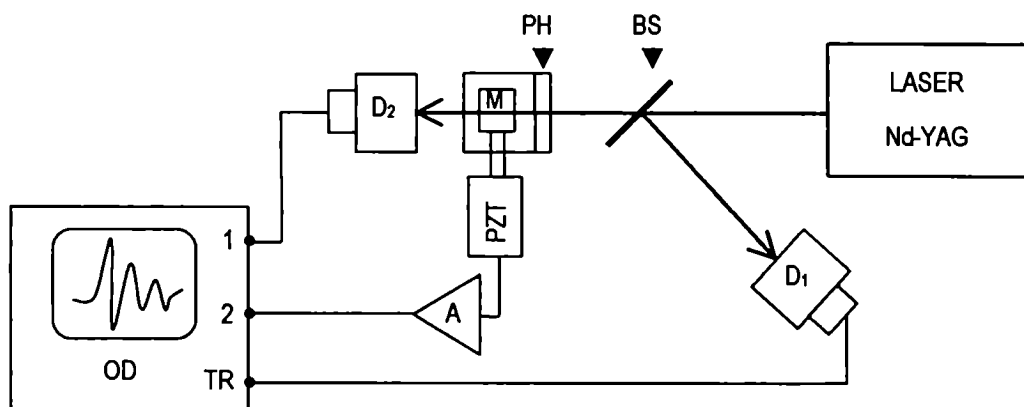


Figura II.4: Montaje experimental empleado para realizar las medidas fotoacústicas.

En la Figura II.4 se muestra esquemáticamente el montaje experimental empleado para efectuar las medidas optoacústicas. La fuente de excitación es un láser pulsado de Nd:YAG (Spectron SL 800). Los pulsos de luz tienen una duración del orden de los 10 ns, una frecuencia de repetición de 10 Hz y una energía < 1 mJ. El haz de excitación incide sobre una cubeta de absorción de cuarzo de 1 cm de paso óptico que contiene a la muestra (M). La sección del haz en la cubeta se controla usando un orificio calibrado (PH, *pinhole*), colocado justo delante de la muestra de modo de tener un diámetro (~ 1 mm) constante a través de la misma. El detector externo presiona la pared de la cubeta en el plano paralelo a la dirección de propagación del haz láser incidente. En esta configuración a 90° , la onda acústica se propaga perpendicular a la dirección del haz láser. A baja absorbancia, la fuente de calor tiene una geometría cilíndrica con dimensiones iguales al diámetro del láser y la longitud de la cubeta, que se expande radialmente. Las señales acústicas generadas se detectan mediante un cristal piezoeléctrico (PZT). Dado que las señales típicas detectadas están en el orden de los μV , se amplifican mediante un amplificador de instrumentación (A), de bajo ruido y ancho de banda adecuado. La señal se promedia para reducir el ruido aleatorio de la medición y se registra mediante un osciloscopio digital (Hewlett-Packard 54502 A, OD), para aumentar la relación señal/ruido y se almacena en una computadora para su posterior análisis. Para asegurar la transmisión de sonido entre el detector y la pared de la cubeta que contiene a la muestra, se coloca grasa de siliconas para vacío. Las variaciones de energía de

excitación se controla por un fotodiodo (Silicon Corp. 444-42) (D_1), tomando una fracción de la misma por medio de un divisor del haz (BS, *beam splitter*), detector que además provee la señal de sincronismo para el osciloscopio (TR, *trigger*). Mediante otro fotodiodo (D_2) se controla la transmisión de las muestras.

En los experimentos se utiliza una longitud de onda de excitación fija, $\lambda = 532$ nm, que pertenece al intervalo de absorción de las diferentes sondas calorimétricas empleadas para analizar los distintos geles. En general se trató de evitar excitar con la otra longitud de onda disponible del láser de Nd:YAG (354 nm) para evitar la absorción por parte del gel. El láser se emplea sin su amplificador para evitar el deterioro de la muestra debido a una excitación muy intensa. La energía del haz incidente sobre la muestra se mantiene constante, salvo para la verificación de la linealidad entre la señal OA y la energía del láser. Antes de cada serie de medidas se alinea el dispositivo experimental utilizando como muestra la sonda calorimétrica disuelta en el solvente correspondiente. Se ajusta la posición de los diferentes componentes ópticos a fin de obtener máxima señal.

II.4. BIBLIOGRAFIA

- 1 Winter, R.; Hua, D.W.; Song, X.; Mantulin, W.; Jonas, J., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2706.
- 2 Lecomte, M.; Viana, B.; Sanchez, C., *J. Chim. Phys.*, **1991**, *88*, 39.
- 3 Dunn, B.; Zink, J.I., *J. Mater. Chem.*, **1991**, *1*, 903.
- 4 Wang, R.; Narang, U.; Bright, F.V.; Prasad, P.N., *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 2671.
- 5 Narang, U.; Jordan, J.D.; Bright, F.V.; Prasad, P.N., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 8101.
- 6 Narang, U.; Wang, R.; Prasad, P.N.; Bright, F.V., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 17.
- 7 Avnir, D., *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 328.
- 8 Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H., *Química Nova*, **1995**, *18*, 171.
- 9 Ilharco, L.M.; Santos, A.M.; Silva, M.J.; Martinho, J.M.G., *Langmuir*, **1995**, *11*, 2419.
- 10 Dunn, B.; Zink, J.I., *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2280.
- 11 Momose, F.; Maeda, K.; Matsui, K., *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, *244*, 74.
- 12 Qian, G.; Wang, M., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, *32*, 2462.
- 13 Sanchez, C.; Ribot, F., *New J. of Chem.*, **1994**, *18*, 1007.
- 14 Kalyanasundaram, K. *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, **1987**.
- 15 Ramamurthy, V (Ed.). *Photochemistry in Organized and Constrained Media*, VCH Publ. Inc., New York, **1991**.
- 16 Flom, S.R.; Flendler, J.H., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 5908.
- 17 Crutzen, M.; Ameloot, M.; Boens, N.; Negri, R.M.; De Schryver, F. C., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 8133.
- 18 Kawski, A., *Critical Rev. Anal. Chem.*, **1993**, *23*, 459.
- 19 Levitus, M.; Negri, R.M.; Aramendía, P.F., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 14231.
- 20 Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, New York, **1983**.
- 21 Gudgin-Templeton, E.F.; Kenney-Wallace, G.A., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 2896.
- 22 Alavi, D.S.; Hartman, R.S.; Waldeck, D.H., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 4055.
- 23 Wittouck, N.; Negri, R.M.; Ameloot, M.; De Schryver, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10601.
- 24 Dale, R. E. *Time-resolved Fluorescence Spectroscopy in Biochemistry and Biology*. Cundall, R. B.; Dale, R. E.; Eds. NATO ASI Series A: Life Sciences; Plenum Press: New York, **1983**; Vol.69, pp 605-606.
- 25 Patel, C.K.N.; Tam, A.C., *Rev. Mod. Phys.*, **1981**, *53*, 517.
- 26 Braslavsky, S.E.; Heibel, G.E., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1381.
- 27 Borsarelli, C.; Corti, H.; Goldfarb, D.; Braslavsky, S.E., *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 7718.
- 28 Tam, A.C., *Rev. Mod. Phys.*, **1986**, *58*, 381.

Capítulo ///

REACTIVOS Y

TÉCNICAS DE MEDIDAS

CAPITULO III: REACTIVOS Y TECNICAS DE MEDIDAS

<i>III.1. MATERIALES Y REACTIVOS</i>	<i>31</i>
<i>III.2. PURIFICACION DE AOT</i>	<i>32</i>
<i>III.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y EQUIPOS EMPLEADOS</i>	<i>32</i>
<i>III.4. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>36</i>

CAPITULO III: REACTIVOS Y TECNICAS DE MEDIDAS

III.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Como *precursor* para la síntesis de todos los geles de titania preparados en este trabajo se utilizó n-butóxido de titanio (IV), $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, (Strem Chemical, Inc., 98+%) sin purificación previa. Este alcóxido es uno de los precursores preferidos para TiO_2 pues no reacciona muy rápido con agua y se puede manipular fácilmente. Esto se debe a que el grupo O-Bu, con 4 átomos de carbono, es suficientemente grande pero no evita la oligomerización. Cuando es disuelto en benceno da principalmente trímeros, $[\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4]_3$, y en butanol forma dímeros, $[\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4, \text{BuOH}]_2$ ¹.

Los *colorantes* orgánicos fluorescentes de calidad láser se utilizaron sin purificación adicional: rodamina 101 (R101; Kodak), violeta de cresilo perclorato (VC; Exciton), oxazina 1 perclorato (Ox1; Lambda Physik), difenil-1,3,5,-hexatrieno (DPH; Molecular Probes), perileno (PR; Molecular Probes), ioduro de 3,3' dietil tiocarbocianina (DTCI; Lambda Physik), 4-(dicianometileno)-2-metil-6(p-dimetilaminostiril)-4H-pirano (DCM; Radiant Dyes Chemie), perclorato de 1-etil-2-(4-(p-dimetilaminofenil)-1,3-butadienil)-piridinio (piridin 1, P1; Radiant Dyes Chemie). Cloruro de tris(2,2'-bipyridyl)rutenio(II) hexahidratado (*Rbpy*), fue sintetizado con alto grado de pureza en el Laboratorio de Química Inorgánica de INQUIMAE.

Para las síntesis y diluciones se empleó H_2O Milli-Q (Millipore Corp.).

Los solventes orgánicos fueron de grado analítico y sin secado previo: isooctano (Merck), n-hexano (Dorwil), metanol (Merck), 2,2-dimetoxipropano (Aldrich), 1-butanol (Dorwil).

Para acidificar la solución durante la preparación de los soles dializados se usó HNO_3 (Fluka Chemika, p.a. > 65%). Para el caso de los geles sintetizados en medio alcohólico se usó HCl (Merck).

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

En la síntesis de geles en medio micelar se empleó como surfactante 2 etil hexil sulfosuccinato de sodio (AOT; Sigma, 99% pureza) que en algunos casos se purificó como se menciona en la Secc.III.2.

III.2. PURIFICACION DE AOT

Con el objetivo de reducir la posible hidratación del surfactante, se purificó AOT modificando diferentes parámetros del proceso. Por el primer método, el surfactante se secó en estufa de vacío durante 48 horas. La temperatura de la estufa se modificó en los diferentes procesos de secado (35, 50, 70 °C). Por otro método, se disolvió AOT en un volumen mínimo de MeOH y el líquido se evaporó en un rotavapor. La temperatura se modificó en diferentes experimentos (30-40 °C). Luego, el sólido se colocó en estufa de vacío como se indicó anteriormente. Por el último método, se disolvió AOT en MeOH y en 2,2-dimetoxipropano, para favorecer la eliminación de H₂O. El líquido se evaporó en línea de vacío (presión ~ μbar) colocando la muestra en un baño térmico cuya temperatura se modificó en diferentes experimentos (50-70 °C). Al concluir el secado se inyectó N₂(g) para evitar la hidratación de AOT, hecho que se realizó cada vez que se abrió el balón con tapa esmerilada que contiene al AOT. En todos los casos, el balón se guardó en desecador con P₂O₅. El secado más efectivo se obtuvo por el último método. En este caso se determinó por titulación Karl-Fischer la presencia de 0.1 moles de H₂O (por mol de AOT).

III.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y EQUIPOS EMPLEADOS

Cubetas. Para las medidas de absorción, fluorescencia y optoacústica las muestras se colocan en cubetas de cuarzo de 10 mm de paso óptico y con tapa de teflon. Para las medidas de anisotropía de fluorescencia a diferentes temperaturas se emplean cubetas de cuarzo (con 10 mm de paso óptico en la excitación y 4 mm en la emisión), provistas con una camisa de termostatación. La temperatura se controla con un termostato-criostato Lauda RC6.

Absorción y Densidad Óptica. Se prepara una solución saturada de colorante en el solvente homogéneo correspondiente, para que el volumen adicionado, necesario para obtener la concentración deseada de colorante en el gel, sea mínimo y no cambie sustancialmente la estequiometría de la muestra.

Antes de cada experimento, se inyecta un pequeño volumen ($\cong 100 \mu\text{L}$) de una solución acuosa saturada de colorante a 2 ó 3 mL de gel sintetizado en medio acuoso. Para el caso de los geles sintetizados en micelas inversas o en medio alcohólico las sondas se introdujeron en la mezcla de reacción durante la preparación de la muestra. En todos los casos la absorbancia se mantiene debajo de 0.1 (típicamente 0.05) en 10 mm de paso óptico, para minimizar la

dimerización del colorante y para evitar efectos de depolarización debidos a autoabsorción u otros procesos de transferencia de energía.

A temperatura ambiente, se registran los espectros de absorción con un espectrofotómetro Shimadzu UV-160, Shimadzu UV-3101 PC o con un Hewlett-Packard 8452A.

Para los geles sintetizados en medio micelar, las medidas de densidad óptica se realizaron en el modo absorbancia a 800 nm con un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 o Shimadzu UV-3101 PC. Se eligió esa longitud de onda porque en ese valor los reactivos son transparentes y es medible un aumento de la *densidad óptica*, DO_{800} , que evoluciona paralelamente a las reacciones que ocurren en la muestra. En estudios con geles de sílica, Winter y col.² relacionaron esta respuesta con el cambio en las propiedades dinámicas macroscópicas que divergen en el punto gel debido a la interconexión de grandes *clusters*, resultando así una forma de realizar una estimación grosera de t_g .

Esta medida complementaria resultó de suma importancia dado que se trabajó con sistemas altamente sensibles a las condiciones de preparación y por lo tanto su evolución era afectada por una pequeña variación en las mismas. A modo de ejemplo, en la **Figura III.1** se presenta la diferente respuesta de muestras de la misma composición.

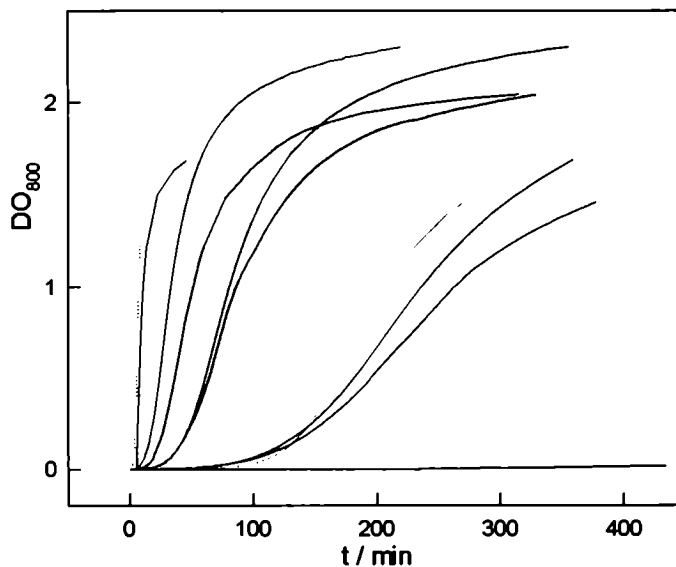


Figura III.1: Evolución temporal de DO_{800} para diferentes muestras con la misma composición, AOT/Ti(OBu)₄/H₂O: 0.1/0.1/0.2.

Emisión y Anisotropía de Fluorescencia. Los espectros de fluorescencia de estado estacionario no corregidos y las componentes I_{VV} , I_{VH} , I_{HH} , I_{HV} se tomaron con un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS5 o PT1. Los valores de $\langle r \rangle$ se obtienen según la Ec. II.6, donde G está dado por la Ec. II.5.

Para cada sonda, se mide la intensidad de fluorescencia polarizada a una longitud de onda de emisión fija, cerca del máximo de emisión. La longitud de onda de excitación se selecciona *ca.* 30 nm menor que el máximo del espectro de excitación. Se verificó que todos los valores de $\langle r \rangle$ son independientes de las longitudes de onda de excitación y emisión. Las medidas se repiten varias veces con muestras nuevas y la dispersión de los resultados es menor que el 5%. Se usaron diferentes filtros de corte en la emisión para evitar las dispersiones de luz debidas a los geles. El ancho de las rendijas excitación y emisión fue de 1 a 3 nm. Las longitudes de onda y los filtros empleados para cada sonda son

colorante	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Filtro Schott
R101	570	600	OG590
Rbpy	450	600	GG495
VC	570	620	OG590
Ox1	620	670	RG630
PR	435	470	GG455
DPH	370	460/490	GG435
DCM	470	600	OG570

Espectroscopía FTIR. Los espectros FTIR se tomaron con un espectrofotómetro Nicolet 510P. Una o dos gotas de muestra se colocaron entre ventanas de GeSeAs que son ubicadas en un accesorio usualmente empleado para muestras líquidas.

Rayos X. Los difractogramas de rayos X según el método de Debye-Scherrer se tomaron con un difractómetro Siemens D5000, utilizando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Para evitar orientaciones cristalinas preferenciales que puedan alterar los difractogramas, las muestras se muelen en mortero de ágata. Dada la poca cantidad de sólido, se utiliza un portamuestras de silicio monocristalino. A partir de la ecuación de Scherrer

$$I_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta_{hkl} \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}$$

se estima la *dimensión de la mínima unidad de difracción*, L_{hkl} (en Å), donde K es el *factor de estructura*, β_{hkl} es el *ancho a mitad de altura del pico de índices [hkl]* en la *posición 2θ* . Los valores de β_{hkl} se obtienen a partir del *ancho de pico experimental*, B , y se corrigen según

$$\beta_{hkl} = B - b$$

donde b representa el *ancho instrumental*. Según las condiciones experimentales empleadas se considera $b \approx 0.03^\circ$ y $K \approx 0.94$ ³.

Viscosidad. La viscosidad macroscópica del gel se midió con un viscosímetro rotacional Brookfield, LVDVII, con adquisición digital de datos.

Evaporación. Para evaporar el solvente de diferentes muestras se empleó un rotavapor Büchi R-114, operando a una presión de vacío de ~ 8 mbar.

III.4. BIBLIOGRAFIA

- 1 Livage, J.; Sanchez, C.; Babonneau, F. *Chemistry of Advanced Materials*, 1998, 389.
- 2 Winter, R.; Hua, D.W.; Song, X.; Mantulin, W.; Jonas, J. J. *Phys. Chem.*, 1990, 94, 2706.
- 3 Soler Illia, G.J.A.A. *Estudio de la Síntesis de Precursores de Óxidos Mixtos de Cu-Ni y Cu-Zn por el Método de Alcalinización Homogénea*. 1998, FCEyN, UBA.

Capítulo IV

GELES SINTETIZADOS EN MEDIO ACUOSO

CAPITULO IV: GELES SINTETIZADOS EN MEDIO ACUOSO

<i>IV.1. ANTECEDENTES</i>	<i>37</i>
<i>IV.2. SINTESIS DE SOL-GELES DE TITANIA EN MEDIO ACUOSO..</i>	<i>37</i>
<i>IV.3. RESULTADOS</i>	<i>39</i>
<i>IV.3.a. Sondas: Absorción, Emisión y Eficiencia Cuántica de Fluorescencia.</i>	<i>39</i>
<i>IV.3.b. Efecto de la Temperatura sobre la Fluorescencia de las Sondas.</i>	<i>43</i>
<i>IV.4. ANALISIS DE RESULTADOS</i>	<i>47</i>
<i>IV.4.a. Anisotropía Fundamental y Residual.</i>	<i>47</i>
<i>IV.4.b. Tiempo de Vida de Fluorescencia y Tiempo de Correlación Rotacional en Función de la Temperatura.</i>	<i>48</i>
<i>IV.4.c. Fricción Local.</i>	<i>50</i>
<i>* VIOLETA DE CRESILO</i>	<i>50</i>
<i>* OXAZINA 1</i>	<i>50</i>
<i>IV.5. ESTRUCTURA DE HIDROGELES</i>	<i>52</i>
<i>IV.6. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>54</i>

CAPITULO IV: GELES SINTETIZADOS EN MEDIO ACUOSO

IV.1. ANTECEDENTES

La síntesis de partículas y geles de titania en medio acuoso ha tenido un desarrollo interesante por su empleo como precursores en la obtención de polvos, films y recubrimientos ópticos con interesantes aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, a diferencia de los sistemas basados en sílica, hay poca información respecto a la estructura de geles de titania. Brinker y col.¹ realizan una descripción general de las propiedades mecánicas del gel y ofrecen una analogía pensando al sistema como una esponja para explicar el comportamiento viscoelástico y distinguen entre las propiedades de la red (fase sólida que sería revelada si el líquido fuera drenado) y las del fluido que llena al gel (sólido más líquido). Por otro lado, Xu² caracteriza membranas de TiO₂ obtenidas a partir de geles sintetizados a partir de Ti(OP_i)₄, encontrando que el gel preparado por el proceso de diálisis promueve la agregación partícula-partícula, resultando una estructura esponjosa.

En este *Capítulo* se describe la síntesis de geles por hidrólisis homogénea en medio acuoso para los cuales se determina la evolución del tamaño de las microcavidades en el proceso de entrecruzamiento empleando anisotropía de fluorescencia. Se presentan los criterios de selección de sondas apropiadas y la determinación de parámetros fotofísicos. Se analizan las distintas variables que influyen en la estructura final del material (pH, tiempo de diálisis, etc.) y su respuesta a diferentes temperaturas.

IV.2. SINTESIS DE SOL-GELES DE TITANIA EN MEDIO ACUOSO

Los soles acuosos de titania se sintetizan por hidrólisis de Ti(OBuⁿ)₄ en una solución ácida 3.2 M de HNO₃.³ La proporción molar H₂O:Ti(OBuⁿ)₄ es 185:1. El sol obtenido se dializa frente a 2 litros de H₂O neutra hasta que el sol llega al pH deseado (entre 2 y 4). De este modo, se obtienen sol-geles con viscosidad macroscópica diferente. A 25 °C, el *sol A* (pH = 2.5) presenta una viscosidad macroscópica menor que el *sol B* (pH = 3.5). La síntesis se realiza a temperatura ambiente. Los soles se almacenan a 4 °C en recipientes cerrados. La Foto IV.1 (*Apéndice*) muestra el *gel B*, con y sin sonda.

Para obtener un sol de buena calidad se deben controlar diversos factores durante la síntesis. El material de vidrio debe estar perfectamente seco para evitar la hidrólisis adicional de Ti(OBuⁿ)₄. La adición de Ti(OBuⁿ)₄ a la solución de HNO₃, se realiza por goteo y bajo agitación magnética permanente. La velocidad de goteo y de agitación son variables importantes en el

proceso de hidrólisis. Las mismas se deben ajustar para que la solución permanezca transparente durante la adición de alcóxido. Generalmente el tiempo de adición ronda los 30 minutos. La agitación se mantiene unos 60 minutos más para favorecer la homogeneidad del sol. Una vez en la membrana, el pH es el único factor que es controlado durante la diálisis. Del proceso de diálisis resulta un aumento del pH del sol. Al comienzo de la diálisis el pH es negativo, a medida que el sol evoluciona, el pH aumenta hasta que el sol es retirado de la membrana.

El tiempo de formación de la muestra depende del volumen a dializar, la temperatura, el volumen y la frecuencia de cambio de H_2O en el recipiente de diálisis. Con el aumento de cualquiera de estas tres últimas variables, se obtiene un mayor aumento en el pH del sol. En general, la muestra alcanza la consistencia de un sol viscoso en 2 ó 3 días. Si el tiempo de diálisis es muy largo, la muestra pasa a ser un gel cuya viscosidad impide la incorporación de las sondas empleadas para su análisis.

El sol que resulta de la mezcla de reactivos se dispone en el interior de una membrana de diálisis tubular que se coloca en H_2O . Una de las funciones de este proceso es crear aglomerados en el sol que aumentan el volumen gelificado y la porosidad del gel². Con el aumento de pH, aumenta la viscosidad hasta un máximo que es representado por el punto isoeléctrico. Se ha sugerido que durante este proceso ocurren dos fenómenos: a $pH \sim 1$, se formarían partículas debido a la hidrólisis de iones metálicos disueltos y a $pH > 2$, se formarían agregados debido a interacciones partícula-partícula². Como el proceso de difusión de protón del interior al exterior de la membrana es conducido por un gradiente suave de potencial químico, el pH dentro de la solución cambia suave y uniformemente, lo que efectivamente disminuye la velocidad de crecimiento de la partícula y permite que éstas comiencen a cargarse, y por lo tanto a estabilizarse, más que a crecer. Este es el punto clave en la preparación de los soles de partículas pequeñas de carga estabilizada.

Cuando el sol es secado a temperatura ambiente, el material se transforma en un gel transparente y consistente hasta que se obtiene un xerogel de titania que no forma monolitos sino escamas. El difractograma de RX de este polvo corresponde a un material cristalino de tipo anatasa (Figura IV.1). El tamaño estimado del cristal es de $38 \pm 3 \text{ \AA}$ (Secc.III.3)

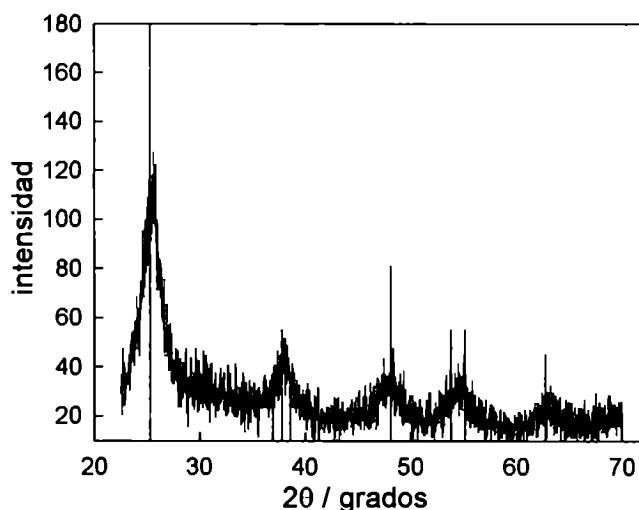


Figura IV.1: Difractograma de RX del gel secado a temperatura ambiente. En rojo se muestra el patrón de difracción correspondiente a cristales de anatasa.

IV.3.RESULTADOS

IV.3.a. Sondas: Absorción, Emisión y Eficiencia Cuántica de Fluorescencia.

En la Figura IV.2 se muestra la estructura molecular de los colorantes R101, Rbpy, VC y Ox1. Sus espectros de absorción y de emisión a 25 °C tienen la misma forma en los soles y en H₂O al pH de trabajo, respectivamente (Figuras IV.3 y IV.4). Se determinó la *eficiencia cuántica de fluorescencia*, Φ_f , de cada colorante a 25 °C en H₂O y en los *soles A* y *B* por integración del espectro de emisión completo según el procedimiento usual⁴. En cada caso, se usaron como referencia las soluciones del mismo fluoróforo en EtOH ($\Phi_f = 1.00, 0.54, 0.20$ y 0.06 para R101, VC, Ox1 y Rbpy, respectivamente)⁵⁻⁸. Se consideró la diferencia de índices de refracción⁹, aunque es mínima¹⁰. Las cuatro sondas tienen valores similares de *longitud de onda del máximo de absorción*, λ_a , de *emisión*, λ_e , y Φ_f en los soles y en H₂O (Tabla IV.1), lo cual indica que el entorno percibido por la sonda en los soles a 25 °C es similar a estos sistemas.

Las sondas adecuadas para el estudio de estos sistemas de titania son aquellas que son estables en los intervalos de pH (2.5-3.5) y de temperatura (20-95 °C) analizados.

¹⁰El índice de refracción de los soles, 1.336 (sol A) y 1.335 (sol B), se determinó por el método de Abbe usando una lámpara de sodio.

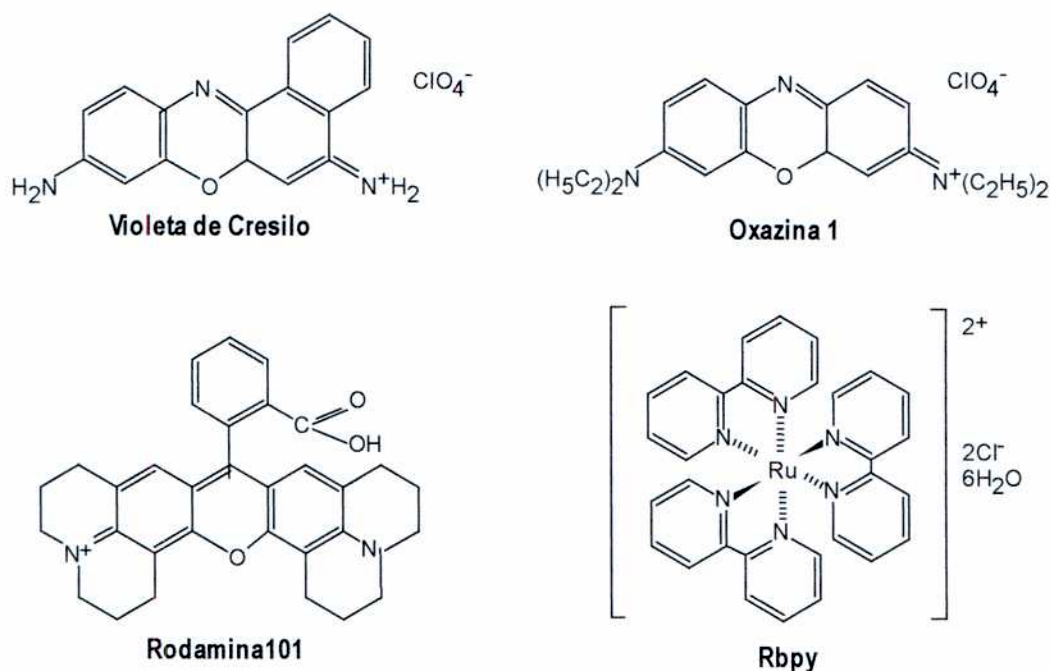


Figura IV.2: Estructura molecular de las sondas fluorescentes empleadas: violeta de cresilo perclorato (VC), oxazina 1 perclorato (Ox1), rodamina 101 (R101) y cloruro de tris(2,2'-bipyridil)rutenio(II) hexahidratado (Rbpy).

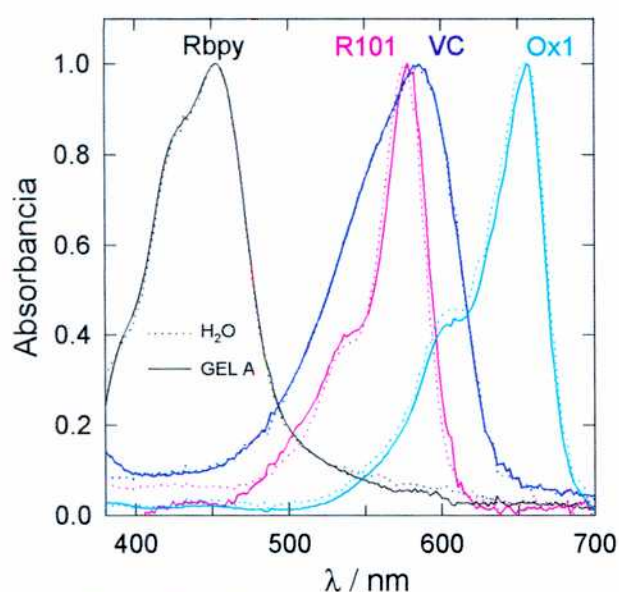


Figura IV.3: Espectro de absorción normalizado de Rbpy, R101, VC y Ox1, en H₂O (.....) y gel A (—) a 25 °C.

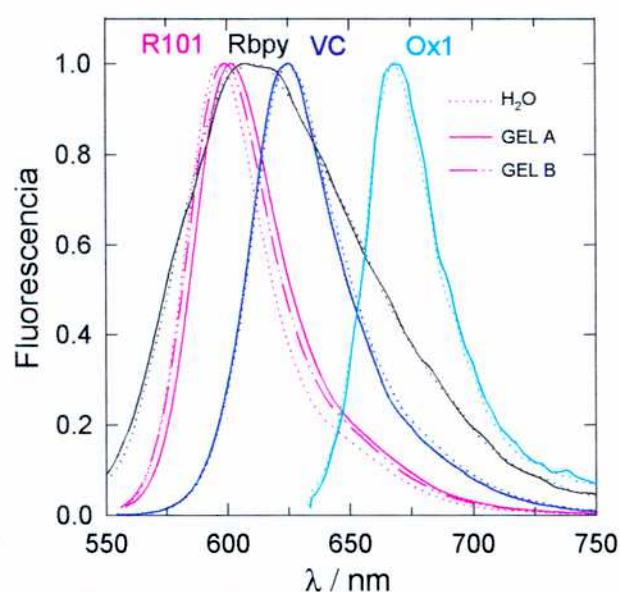


Figura IV.4: Espectro de emisión normalizado de Rbpy, R101, VC y Ox1, en H₂O (.....), sol A (—) y sol B (---) a 25 °C. λ_{exc} : 440 nm, 540 nm, 540 nm, y 620 nm respectivamente. Excepto para R101, los espectros emisión en los geles son coincidentes.

Tabla IV.1: Eficiencia cuántica de fluorescencia, Φ_f , longitudes de onda del máximo de absorción, λ_a , y emisión no corregido, λ_e , en EtOH, H₂O (pH = 5), sol A y sol B, a 25 °C.

COLORANTE	SISTEMA	λ_a / nm	λ_e / nm	Φ_f / ns
R101	EtOH	567	589	1.00 ⁶
	H ₂ O	575	597	0.86
	Sol A	578	602	0.77
	Sol B	578	600	0.77
Rbpy	EtOH	449	603	0.06 ⁸
	H ₂ O	451	610	0.04
	Sol A	450	607	0.04
	Sol B	450	607	0.04
VC	EtOH	600	623	0.54 ⁵
	H ₂ O	584	626	0.33
	Sol A	583	626	0.30
	Sol B	585	626	0.30
Ox1	EtOH	643	656	0.20 ⁷
	H ₂ O	655	668	0.06
	Sol A	653	668	0.07
	Sol B	653	668	0.07

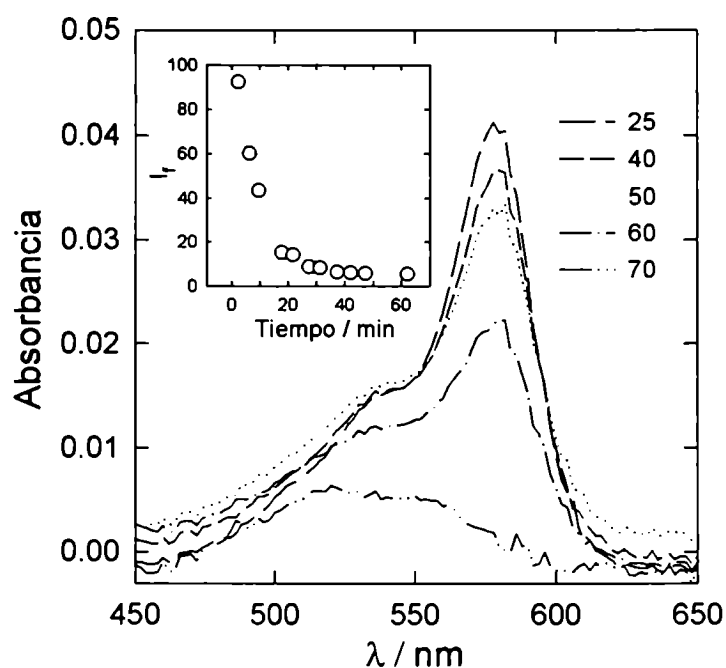


Figura IV.5: Espectro de absorción de R101 en sol A a diferentes temperaturas, desde 25 °C a 70 °C, observándose la descomposición de la sonda. Recuadro: intensidad de emisión, en unidades arbitrarias, a 602 nm y 85 °C en función del tiempo.

R101 es un compuesto fluorescente *standard* comúnmente usado como referencia en la determinación de eficiencias cuánticas de fluorescencia^{6,6}. Es muy estable en soluciones acuosas de $\text{pH} > 5$, pero no en soluciones acuosas de HCl ó HNO_3 con $\text{pH} < 4$. En los sistemas *A* y *B*, el decrecimiento irreversible de la absorbancia e intensidad de emisión después de su inyección en los geles (Figura IV.5) indica descomposición de este colorante. Un comportamiento similar fue descrito para rodamina 640 en geles basados en óxido de titanio¹⁴. La velocidad de descomposición a 25 °C es suficientemente baja como para medir Φ_f en los soles a esa temperatura. Pero la sonda fue descartada para estudios de anisotropía debido a la rápida descomposición por encima de 60 °C. *Rbpy* es un conocido sensibilizador para procesos de transferencia electrónica. Debido a su simetría molecular, el valor de r_0 es casi cero y no es apropiado para estudios de anisotropía en geles. Además, el gran *tiempo de vida de emisión* ($\tau \approx 0.7 \mu\text{s}$ en H_2O ⁸) no es apropiado para medios no muy rígidos, donde $\tau/\phi \gg 1$ y por lo tanto $\langle r \rangle \ll r_0$. En efecto, los valores medidos de $\langle r \rangle$ fueron positivos o negativos, con valores absolutos menores que 0.01. Otros compuestos sensibles al entorno, como carbocianinas simétricas que son sondas fluorescentes muy utilizadas con Φ_f muy sensibles a la fricción del solvente¹¹, no son estables en soluciones acuosas diluidas de HNO_3 .

VC y *Ox1* cumplen las condiciones para ser sondas apropiadas, y sólo estos colorantes fueron empleados para las medidas de anisotropía de fluorescencia en geles: son estables en los intervalos de pH y T considerados, tienen alto valor de r_0 y valores de τ de unos pocos nanosegundos (*Secc.II.1.b*).

VC es un compuesto de referencia para determinaciones de eficiencia cuántica de fluorescencia. Los parámetros rotacionales de *VC* han sido medidos en soluciones homogéneas^{12,24} y en micelas inversas²⁵ por anisotropía de fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo. Por lo tanto las medidas de $\langle r \rangle$ de *VC* en geles se pueden comparar directamente con aquellas realizadas en otros sistemas y ξ se puede obtener sin cálculos adicionales como se muestra más adelante.

Por el contrario, las propiedades fotofísicas y la dinámica rotacional de *Ox1* en sistemas homogéneos no se conocen en detalle. En principio son necesarios experimentos resueltos en el tiempo para caracterizar completamente la rotación difusional y los parámetros fotofísicos. Sin embargo la simetría molecular de *Ox1* permite describir a la molécula como un elipsoide prolado con el momento dipolar de la transición para la absorción en la dirección del eje de simetría. De esta forma es posible obtener expresiones simples del volumen efectivo de la molécula.

IV.3.b. Efecto de la Temperatura sobre la Fluorescencia de las Sondas.

En estos experimentos la temperatura inicial fue 25 °C. Luego de realizar la medición de $\langle r \rangle$ a dicha temperatura, ésta se aumentó a otro valor y se siguió la evolución de $\langle r \rangle$ hasta alcanzar un valor constante durante al menos 100 minutos. La temperatura se cambió nuevamente y se repitió el procedimiento. Para cada temperatura (65, 80 ó 95 °C), se observaron los mismos valores de anisotropía e intensidad de fluorescencia cuando se realizó un programa inverso, desde 95 °C a 25 °C.

Para cada sonda fluorescente los valores de G medidos en los geles y en H₂O fueron coincidentes, indicando que las medidas de $\langle r \rangle$ no son afectadas por dispersión de luz. G es independiente del tiempo de envejecimiento y de la temperatura, aun al realizar ciclos ascendente y descendentes de cambio térmico.

Los resultados de anisotropía de fluorescencia para VC y Ox1 en función de la temperatura se muestran en la Figura IV.6. Las barras de error corresponden a las desviaciones medias para las medidas entre diferentes muestras bajo condiciones idénticas. Para VC (Figura IV.6.a), los valores de $\langle r \rangle$ en los geles A y B son similares y presentan un suave decrecimiento con la temperatura, el cual es más pronunciado en H₂O que en los geles. Los valores de $\langle r \rangle$ obtenidos para VC en H₂O a 25 °C son muy próximos a los de Wittouck y col.²⁵ a 19 °C. Para Ox1 (Figura IV.6.b), los valores de $\langle r \rangle$ son 5-10 veces mayores que para VC, debido al menor valor de τ para Ox1 (Secc.IV.4.b).

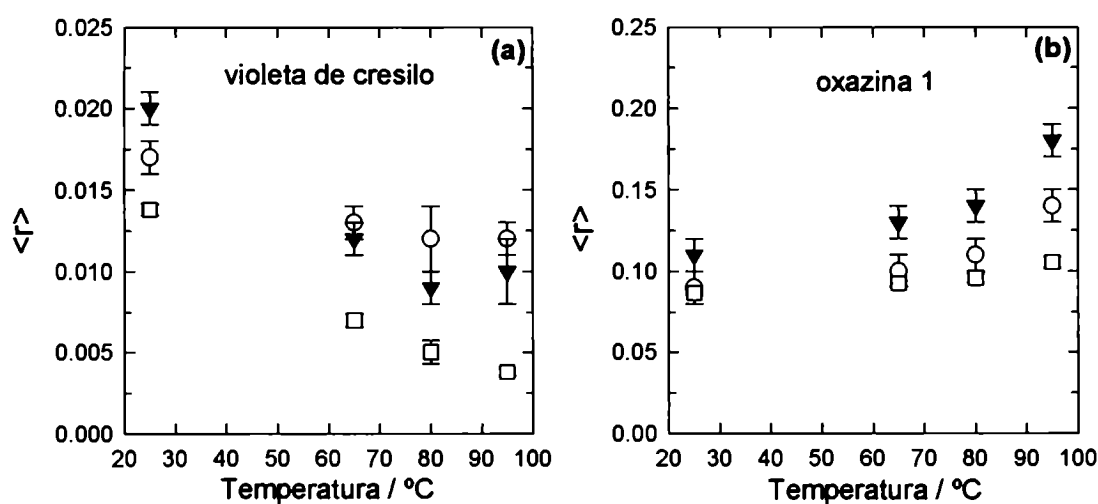


Figura IV.6: Anisotropía de fluorescencia, $\langle r \rangle$, de VC (a) y Ox1 (b) en gel A (O), gel B (▼) y H₂O a pH=3 (□) a 25, 65, 80 y 95 °C.

Para $T \geq 65^\circ\text{C}$, los *geles* A y B exhiben un notable aumento de la viscosidad macroscópica con el tiempo, que es característica de la transición sol-gel (Figura IV.7). Si bien la viscosidad macroscópica aumenta más de dos órdenes de magnitud, $\langle r \rangle$ permanece constante, reflejando una gran diferencia entre los parámetros macroscópicos y locales.

El envejecimiento del gel a 25°C durante 10 horas conduce a un material más duro y más viscoso sin un cambio significativo en $\langle r \rangle$. No se observó expulsión de agua o separación de fase y se puede considerar que el sistema es macroscópicamente homogéneo.

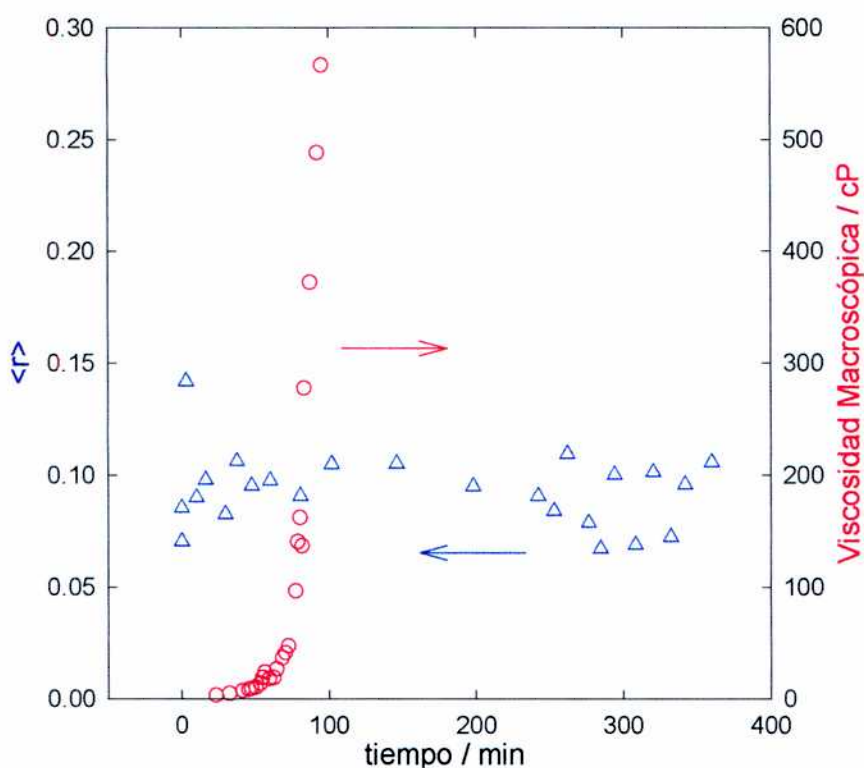


Figura IV.7: Anisotropía de fluorescencia de estado estacionario, $\langle r \rangle$, de Ox1 en gel A ($\circ$) y viscosidad macroscópica del gel a 65°C en función del tiempo (Δ).

Se calculó la *intensidad de fluorescencia total* en el máximo de emisión según, $I_f = I_{VV} + 2 G I_{VH}$, en unidades arbitrarias²⁶. El cociente $I_f(T) / I_f(25^\circ\text{C})$ para VC y Ox1 en ambos sol-geles se muestra en las Figuras IV.8 y IV.9. Sólo para VC se observa un comportamiento transitorio al cambiar la temperatura. Por otro lado, para Ox1 se obtiene un valor constante de $I_f(T)$ casi inmediatamente después que ocurre el cambio de temperatura (Figura IV.9).

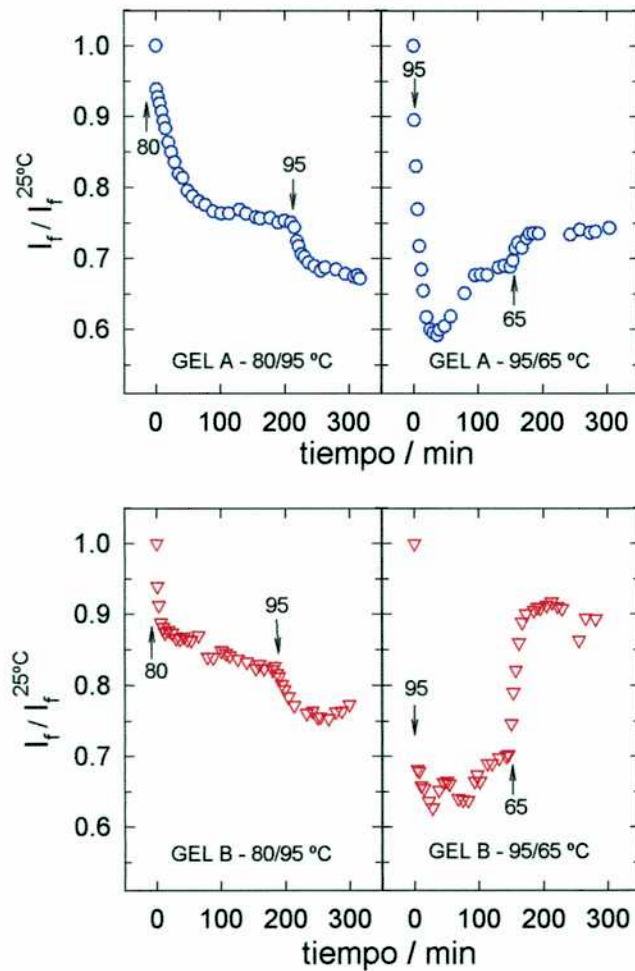


Figura IV.8: I_f de VC a 620 nm en función del tiempo, para diferentes temperaturas. I_f está normalizada a su valor a la temperatura inicial (25 °C). (○): gel A; (▽): gel B.

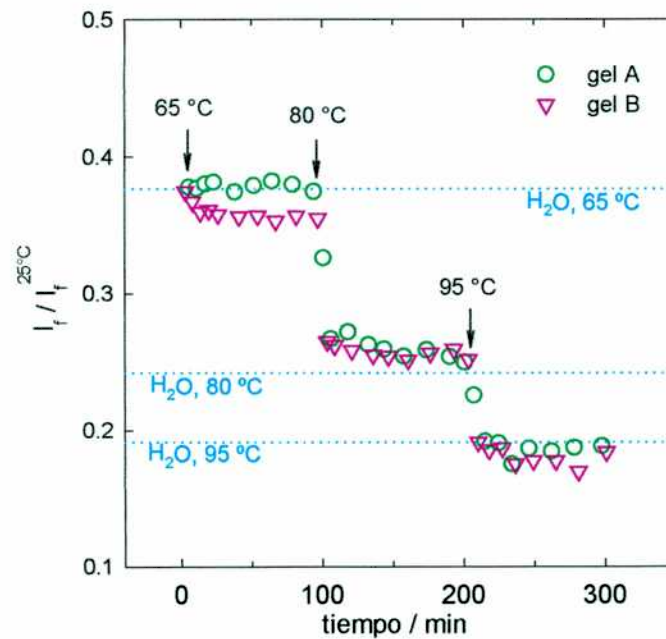


Figura IV.9: I_f de Ox1 a 670 nm, normalizada a su valor a 25 °C, como una función del tiempo para diferentes temperaturas: gel A (○) y gel B (▽). Las líneas punteadas corresponden al caso de la sonda en agua, a cada temperatura.

En la **Figura IV.10** se muestra la evolución temporal de $I_f(T) / I_f(25^\circ\text{C})$ cuando diferentes muestras del mismo lote son llevadas de 25°C a una temperatura final $T_f = 65, 80$ ó 95°C . Comparando las **Figuras IV.9** y **IV.10**, se observa que el valor de $I_f(T)$ es independiente del ciclo térmico aplicado.

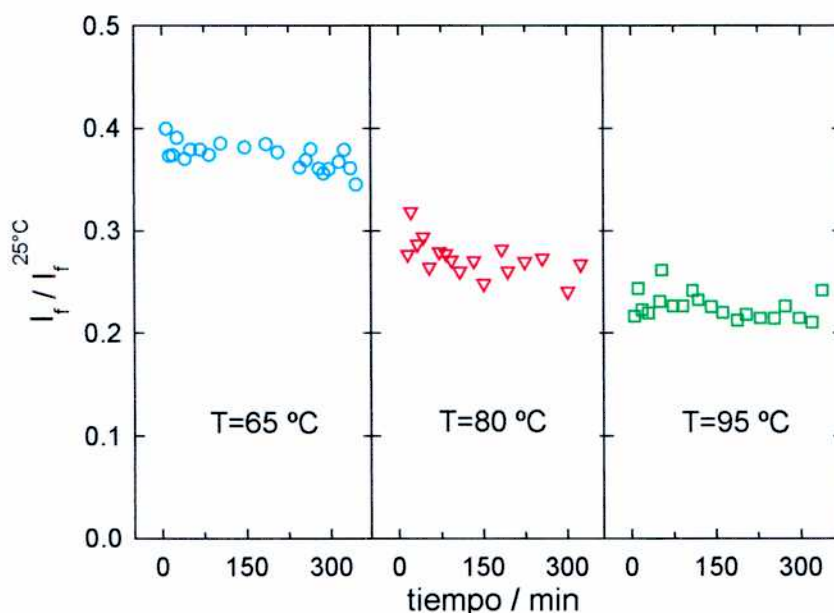


Figura IV.10: Intensidad de fluorescencia normalizada a 25°C de Ox1 en gel B, en función del tiempo para diferentes temperaturas. Cada gráfico corresponde a una muestra diferente.

Los valores de $I_f(T) / I_f(25^\circ\text{C})$ en los sistemas A y B son similares a los medidos en H_2O . En todos los casos, $I_f(T)$ disminuye cuando la temperatura aumenta. Esta es una característica general de muchos compuestos fluorescentes, asignado al decrecimiento de τ , a causa de una desactivación no radiativa más eficiente a altas temperaturas. Para Ox1 estos procesos no radiativos están asociados a la rotación de los grupos etilo ligados a los átomos de nitrógeno.

IV.4. ANALISIS DE RESULTADOS

El cálculo de *fricción local*, ξ , a partir de $\langle r \rangle$ (Ecs.II.2 y II.3) necesita de algunos parámetros adicionales: i) r_∞ , la *anisotropía de fluorescencia residual*; ii) $\tau(T)$, el *tiempo de vida de fluorescencia* a cada temperatura; iii) V_{eff} , el *volumen efectivo del rotor*. Para ambas sondas, estos parámetros se calcularon considerando sus respectivas estructuras moleculares y su comportamiento fotofísico.

IV.4.a. Anisotropía Fundamental y Residual.

Para VC, la *anisotropía fundamental*, $r_0 = 0.35$ determinada experimentalmente es levemente inferior al máximo teórico (0.4)^{14,23,25}. Para Ox1, r_0 no ha sido medida pero por ser una molécula con mayor simetría se puede aproximar $r_0 \sim 0.4$. Los valores de $\langle r \rangle$ a 25 °C, en geles y en H₂O son muy similares y muy bajos comparados con r_0 .

Sólo en sistemas donde la rotación de la sonda está restringida a las paredes de una cavidad se observan valores de r_∞ distintos de cero. Este es el caso de sondas en matrices de polímeros y en micelas inversas, para los cuales se obtienen valores de $\langle r \rangle$ entre 0.2 y 0.4 debido a $r_\infty \neq 0$. Para VC los valores de $\langle r \rangle$ en micelas inversas²⁵ son un orden de magnitud mayor que en los geles (Figura IV.6) y por lo tanto se puede considerar que en los geles la rotación de la sonda no está espacialmente impedida y $r_\infty = 0$ es una buena aproximación. Para Ox1, se supone es válida la misma aproximación.

Las superficies de titania de las microcavidades de los geles al pH de trabajo están cargadas positivamente²⁷ y como VC y Ox1 son compuestos catiónicos, se espera una repulsión electrostática con las paredes de la cavidad, reforzando la suposición de $r_\infty = 0$.

IV.4.b. Tiempo de Vida de Fluorescencia y Tiempo de Correlación

Rotacional en Función de la Temperatura.

El tiempo de vida de fluorescencia del fluoróforo a cada temperatura, $\tau(T)$, se puede calcular según¹¹,

$$\tau(T) = \tau(25^\circ\text{C}) \frac{I_f(T)}{I_f(25^\circ\text{C})} \quad (\text{IV.6})$$

$\tau(25^\circ\text{C})$ se puede expresar en términos de la eficiencia cuántica de fluorescencia en el gel a 25°C , $\Phi_f(25^\circ\text{C})$, y de la *constante de velocidad radiativa*, $k_f(25^\circ\text{C})$, según

$$\tau(25^\circ\text{C}) = \frac{\Phi_f(25^\circ\text{C})}{k_f(25^\circ\text{C})} \quad (\text{IV.7})$$

Los valores de $\Phi_f(25^\circ\text{C})$ se muestran en la Tabla VI.1. Debido a la similitud de los espectros de absorción y de emisión en H_2O y en los geles, es razonable suponer que en ambos medios las sondas tienen el mismo k_f . La forma en que se calcula k_f en H_2O , depende de la información que se tiene de las propiedades fotofísicas del colorante.

Para VC, $k_f = 1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ a 25°C en H_2O y en EtOH ha sido determinado experimentalmente²⁸. Este valor se usa en la Ec.IV.7 obteniéndose $\tau(25^\circ\text{C}) = 1.8 \text{ ns}$.

Para Ox1 en H_2O no hay datos experimentales de k_f . En este caso, k_f se calcula a partir del espectro de absorción por la ecuación de Stickler y Berg²⁹, validada por la muy buena correlación que se encuentra en aquellos solventes para los cuales existen medidas de k_f ¹¹:

$$k_f = 2.88 \times 10^{-9} \text{ M cm}^4 \text{ s}^{-1} \frac{n^2}{\lambda_e^3} \frac{\epsilon_{MAX}}{A_{MAX}} \int \frac{A(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (\text{IV.8})$$

donde ϵ_{MAX} es el *coeficiente de absorción molar* en el máximo del espectro de absorción, A es la *absorbancia*, n es el *índice de refracción del medio* y la integral es calculada sobre el espectro de absorción completo. La Ec.IV.8 es válida cuando el espectro de emisión es la imagen especular del espectro de absorción, condición que se cumple para Ox1 en H_2O , en EtOH y en los geles (Figuras IV.3 y IV.4). Para el valor medido de $\epsilon_{MAX} = 9.46 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, se obtiene $k_f(25^\circ\text{C}) = 1.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ y $\tau(25^\circ\text{C}) = 0.44 \text{ ns}$ ó 0.38 ns para Ox1 en geles y en H_2O , respectivamente.

Con los valores de τ se calculó el *tiempo de correlación rotacional*, ϕ , para ambas sondas, a partir de los valores medidos de $\langle r \rangle$ a cada temperatura (ver Tablas IV.2 y IV.3)⁶.

Tabla IV.2: Anisotropía de fluorescencia de estado estacionario, $\langle r \rangle$, tiempo de correlación rotacional, ϕ , y fricción local, ξ , obtenida para VC. η representa la viscosidad del agua. ξ y η son expresados en centipoises.

SISTEMA	T / °C	25	65	80	95
gel A	$\langle r \rangle$	0.017 ± 0.001	0.013 ± 0.001	0.012 ± 0.002	0.012 ± 0.001
	ϕ / ns	0.093 ± 0.012	0.052 ± 0.009	0.048 ± 0.011	0.044 ± 0.008
	ξ / cP	0.923 ± 0.13	0.584 ± 0.11	0.571 ± 0.11	0.533 ± 0.11
gel B	$\langle r \rangle$	0.020 ± 0.001	0.012 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.010 ± 0.002
	ϕ / ns	0.110 ± 0.013	0.058 ± 0.009	0.040 ± 0.007	0.039 ± 0.010
	ξ / cP	1.096 ± 0.16	0.655 ± 0.11	0.467 ± 0.09	0.479 ± 0.13
H ₂ O	η / cP ³⁰	0.899	0.435	0.354	0.298

Tabla IV.3: Anisotropía de fluorescencia de estado estacionario, $\langle r \rangle$, tiempo de correlación rotacional, ϕ , y fricción local, ξ , obtenida para Ox1 modelada como un elipsoide prolado. η representa la viscosidad del agua. ξ y η son expresadas en centipoises.

SISTEMA	T / °C	25	65	80	95
Gel A	$\langle r \rangle$	0.09 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.14 ± 0.01
	ϕ / ns	0.122 ± 0.021	0.051 ± 0.015	0.042 ± 0.016	0.048 ± 0.023
	ξ / cP	0.891 ± 0.18	0.422 ± 0.13	0.363 ± 0.15	0.433 ± 0.21
Gel B	$\langle r \rangle$	0.11 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.18 ± 0.01
	ϕ / ns	0.159 ± 0.016	0.073 ± 0.022	0.059 ± 0.023	0.073 ± 0.035
	ξ / cP	1.161 ± 0.16	0.605 ± 0.19	0.510 ± 0.21	0.661 ± 0.32
H ₂ O	η / cP ³⁰	0.899	0.435	0.354	0.298

⁶La diferencia de los valores de $\langle r \rangle$ de ambas sondas (tanto en geles como en H₂O) al aumentar la temperatura se debe a la dependencia de τ con T (Figuras IV.6.a y b).

IV.4.c. Fricción Local.

El procedimiento para el cálculo de la fricción local es diferente para cada una de las sondas pues, como se mencionó anteriormente, no se dispone de información experimental de los parámetros fotofísicos de Ox1.

✱ VIOLETA DE CRESILO

La similitud de Φ_f , la forma espectral y la posición de los espectros de absorción y emisión en H₂O y en geles, sugiere que se mantiene el mismo valor de V_{eff} en ambos sistemas. Por otro lado, la excelente linealidad obtenida para ϕ vs. η/T en H₂O indica que V_{eff} es independiente de la temperatura en el intervalo estudiado (la contribución de la fricción dieléctrica del solvente en ϕ es despreciable en H₂O)^{22,31}. Por lo tanto, de la Ec.II.3, a partir del cociente entre ϕ en ambos medios, se obtiene el cociente entre ξ en las microcavidades del gel y en H₂O a cada temperatura:

$$\xi_{gel}(T) = \eta_{agua}(T_R) \cdot \frac{\phi_{gel}(T)}{\phi_{agua}(T_R)} \cdot \frac{T}{T_R} \quad (IV.9)$$

donde $\eta_{agua}(T_R)$ es la *viscosidad macroscópica* del agua a la *temperatura de referencia*, T_R , que es una buena evaluación de la fricción del agua como solvente. T_R se toma como 19 °C, dado que ϕ en H₂O ha sido medido a esta temperatura con gran exactitud y precisión en experimentos de *single-photon-timing* en el intervalo de picosegundos con detección polarizada ($\phi_{agua}(T_R) = 0.106 \pm 0.008$ ns)^{19,22,25}. Los valores de ξ a cada temperatura se presentan en la Tabla IV.2.

✱ OXAZINA 1

En este caso, para obtener ξ es necesario evaluar V_{eff} . El cálculo de V_{eff} involucra suposiciones respecto a la forma de la molécula y a la dirección del momento dipolar de la transición. Para un elipsoide de revolución, V_{eff} es el volumen de van der Waals multiplicado por un factor que considera la forma del rotor. Este factor se puede calcular si se conoce la dirección del momento dipolar de la transición para la absorción.

Ox1 es una molécula con alta simetría y para los cálculos de V_{eff} se modeló como un elipsoide prolado (cálculos como un elipsoide oblado dieron valores físicamente absurdos de V_{eff}). También se supuso que se mantiene la misma simetría para el estado fundamental y para el excitado. El elipsoide tiene tres ejes perpendiculares: x e y están sobre el plano molecular, y z está

fuera del plano. Las dimensiones del elipsoide están dadas por las longitudes de los tres semiejes, a , b y c asociados a x , y y z , respectivamente (Figura IV.11). Para un elipsoide prolado con el eje

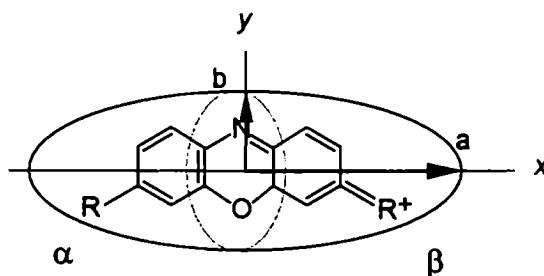


Figura IV.11: Modelo molecular de Ox1, superpuesto en el plano de proyección del elipsoide prolado modelado. El eje z es perpendicular al plano de la molécula.

mayor coincidente con el eje x , el parámetro que caracteriza al rotor es el cociente, $\rho = a/b > 1$, con $c = b$. Las expresiones analíticas que relacionan ϕ a ρ dependen del ángulo entre el momento dipolar de absorción y el eje x . El momento dipolar de la transición para la absorción de Ox1 es perpendicular a la dirección nitrógeno-oxígeno y coincide con el eje x , como para resorufina y tionina, colorantes con estructura molecular similar^{19,20,22,24,30,31}. Por lo tanto, V_{eff} se calcula mediante la Ec.IV.10²⁶:

$$V_{eff} = \frac{2(\rho^4 - 1)}{3\rho[(2\rho^2 - 1)S - \rho]} V_{vol} \quad (IV.10)$$

donde S es un factor geométrico,

$$S = (\rho^2 - 1)^{-1/2} \ln \left[\rho + (\rho^2 - 1)^{1/2} \right] \quad (IV.11)$$

Para calcular ρ , a se tomó fijo e igual a la mitad de la distancia entre átomos de H ligados a los grupos etilo (α y β en la Figura IV.11). Esta longitud se calculó optimizando la geometría molecular mediante cálculos cuánticos semiempíricos AM1 ($2a = 15 \text{ \AA}$). b se calculó a partir de

$$V_{vol} = \frac{4}{3} \pi a b^2 \quad (IV.12)$$

donde $V_{vol} = 317 \text{ \AA}^3$, por el método de adición de Edward y Bondi^{32,33}. Mediante la Ec.IV.12, se obtuvo $b = 6.4 \text{ \AA}$ y $\rho = 2.36$. Con este valor de ρ en la Ec.IV.10, resulta $V_{eff} = 564 \text{ \AA}^3$. Consistentemente, los valores experimentales de $\langle r \rangle$ en H_2O concuerdan muy bien con los calculados usando las Ecs. II.2 y II.3, con $r_\infty = 0$, $V_{eff} = 564 \text{ \AA}^3$, $\xi = \eta_{agua}$ (suponiendo condiciones de contorno *stick*) y con τ calculado como se describió en la Secc.IV.4.b.

Para los geles,

$$\phi = 564 \text{ \AA}^3 (\xi/kT) \quad (IV.13)$$

Con los valores de ϕ de la Tabla IV.3, se calculó ξ a cada temperatura. A modo de comparación, se grafica el cociente entre la fricción local y la viscosidad macroscópica en H_2O , ξ/η , a la misma la temperatura vs. la temperatura, para Ox1 en ambos geles (Figura IV.12.a) y para ambos colorantes en el *gel A* (Figura IV.12.b).

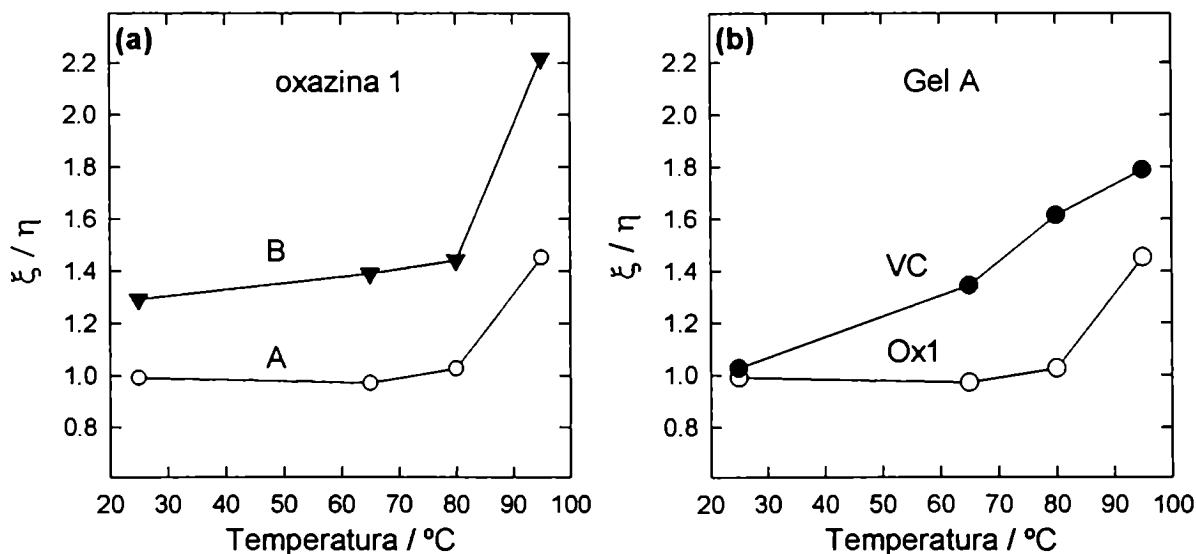


Figura IV.12: Cociente entre la fricción local y la viscosidad del H_2O , ξ/η en función de la temperatura. (a): para Ox1 en *gel A* (O) y *gel B* (▼). (b): para Ox1 (O) y VC (●) en *gel A*.

IV.5. ESTRUCTURA DE HIDROGELES

Los valores de ξ obtenidos para VC y Ox1 son del mismo orden de magnitud. Este es un resultado notable, considerando que los valores de ξ fueron obtenidos después de varios cálculos y usando diferentes aproximaciones. Además para ambas sondas se observa que ξ/η aumenta con la temperatura.

Si bien ambos geles exhiben un comportamiento similar, algunas diferencias pueden ser mencionadas. A cualquier temperatura, el *gel B* tiene una viscosidad macroscópica mayor que el *gel A*. Se puede observar (Figura IV.12) que la rotación de las sondas es más lenta en el *gel B*, inicialmente más viscoso (salvo para VC a las dos temperaturas más altas, donde se obtuvieron similares ξ). Además la microviscosidad de cada sonda es mayor en el gel más viscoso. Este resultado indica que el entrecruzamiento es mayor en el *gel B* que en el *gel A*.

A 65 °C, la transición sol-gel es claramente observada por un abrupto aumento de la viscosidad macroscópica (Figura IV.7). Sin embargo la anisotropía de fluorescencia permanece aproximadamente constante indicando que la sonda fluorescente permanece dentro de las cavidades llenas con el solvente, como se encuentra para geles de silica y aluminosilicatos³¹. Estos

resultados sugieren el siguiente modelo: el sol va adquiriendo una estructura que se va rigidizando en el transcurso de la gelificación y después del punto gel, que ocurre alrededor de 50-60 minutos para la muestra de la Figura IV.7, el entrecruzamiento continúa y se forma una estructura más rígida que constaría de paredes de TiO_2 que forman microcavidades encerrando a la fase acuosa del sistema. A nivel microscópico, este entrecruzamiento conduce a un decrecimiento del tamaño de las cavidades llenas con solvente. Durante este proceso, el H_2O no es expelida de las cavidades pues no se observa separación de fase. El grado de entrecruzamiento es más pronunciado a 95 °C, donde se obtiene un material más compacto y que no fluye. Estas conclusiones coinciden con las propuestas por Xu² y Brinker y col.¹ para otras síntesis. Sin embargo, en ese caso hay una turbidez significativa debido a la presencia de partículas más grandes en el sol, que hace dificultoso o imposible realizar determinaciones fluorescentes precisas. Estos problemas son objeto de investigaciones futuras en este campo.

Ubicación de las sondas en las cavidades. Basados en los resultados experimentales, VC y Ox1 tienen bastante espacio para rotar casi tan libres como en H_2O , excepto a 95 °C. Esto significa que las cavidades donde las sondas están situadas son más grandes que V_{gr} (400-600 Å³), si bien no es posible determinar la amplitud de la cavidad y la distribución de tamaños, se puede suponer que la sonda se ubica en las cavidades más grandes, o que la presencia de la sonda en una cavidad modifica su tamaño. En este último caso la repulsión electrostática entre las paredes de titania cargadas y la sonda, ambas cargadas positivamente, pueden restringir el entrecruzamiento y la sonda estaría sensando el entorno de alguna cavidad particular que representa sólo una baja fracción de las cavidades totales posibles.

A temperaturas menores que 80 °C no se observa un aumento significativo de ξ aun cuando el sistema gelifica y por lo tanto las cavidades son suficientemente grandes como para restringir la rotación de la sonda. A temperaturas mayores (Figura IV.12) se producirá un mayor entrecruzamiento con disminución del tamaño de las cavidades, aumentando ξ .

El conjunto de los resultados obtenidos, y en particular la diferencia notable de comportamiento entre ξ y la viscosidad macroscópica, se pueden explicar postulando un modelo de “esponja”. En dicho modelo la “esponja” es macroscópicamente rígida, pero contiene microcavidades donde el movimiento de la sonda es similar al que tiene en H_2O a la temperatura de trabajo.

Estos resultados y el modelo que se deduce de los mismos pueden extrapolarse al movimiento de solutos en geles y podrían ser tomados como referencia para el análisis de procesos difusionales en estas matrices. En particular, un aspecto interesante es la liberación de fármacos donde la difusión está controlada por la microviscosidad en las cavidades más que por la viscosidad macroscópica.

IV.6. BIBLIOGRAFIA

- Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemist of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., 1990.
- 2 Xu, Q. *Physical-Chemical Factors Affecting the Synthesis and Characteristics of Transition Metal Oxide Membranes* University of Wisconsin-Madison, 1991.
- Marchi, M.C.; Bilmes, S.A.; Negri R.M., *Langmuir*, 1997, 13, 3665.
- Parker, C.A., *Photoluminescence of Solutions*, 1968, Elsevier, Amsterdam.
- 5 Magde, D.; Brannon, J.H.; Olmsted, J., III. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 696.
- 6 Karstens, T; Kobs, K., *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1871.
- 7 Blau, W.; Dankesreiter, W.; Penzkofer, A., *Chem. Phys.*, 1984, 85, 473.
- 8 Juris, A.; Balzani, V; Barigelletti, F.; Capagna, S.; Belser, P; von Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 84, 85.
- 9 Eaton, D.F., *Pure and Appl. Chem.*, 1988, 60, 1107.
- 10 Fitremann, J.; Doeuff, S.; Sanchez, C., *Ann. Chim. Fr.*, 1990, 15, 421.
- 11 Aramendía, P. F.; Negri, R. M.; San Román, E., *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 3165.
- 12 Von Jena, A.; Lessing, H.E., *Chem. Phys.*, 1979, 40, 245.
- 13 Millar, D.P.; Shah, R.; Zewail, A.H., *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 66, 435.
- 14 Beddard, G.S.; Doust, T.; Porter, G., *Chem. Phys.*, 1981, 61, 17.
- 15 Waldeck, D.; Cross, Jr., A.; McDonald, D.; Fleming, G.R., *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 3381.
- 16 Baran, J.; Langley, A.J.; Jones, W.J., *J. Chem. Phys.*, 1984, 87, 305.
- 17 Blanchard, G.J.; Wirth, M.J., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 39.
- 18 Blanchard, G.J.; Wirth, M.J., *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 2521.
- 19 Gudgin-Templeton, E.F.; Kenney-Wallace, G.A. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 2896.
- 20 Blanchard, G.J., *J. Phys. Chem.*, 1987, 87, 6803.
- 21 Blanchard, G.J., *J. Anal. Chem.*, 1989, 61, 2394.
- 22 Dutt, G. B.; Doraiswamy, S.; Periasamy, N.; Venkataraman, B., *J. Chem. Phys.*, 1990, 93, 8498.
- 23 Alavi, D.S.; Hartman, R.S.; Waldeck, D.H., *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 4055.
- 24 Dutt, G. B.; Doraiswamy, S.J., *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, 2475.
- 25 Wittouck, N.; Negri, R.M.; Ameloot, M.; De Schryver, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 10601.
- 26 Kawski, A., *Critical Rev. Anal. Chem.*, 1993, 23, 459.
- 27 Rodríguez, R.; Blesa, M.A.; Regazzoni, A.E., *J. Coll. Interface Sci.*, 1996, 177, 122.
- 28 Negri, R. M; comunicación personal.
- Strickler, S. J.; Berg, R. A., *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 814.
- Handbook of Chem. and Phys. 75th Ed.CRC Press, 1994.
- Dutt, G. B.; Doraiswamy, S.; Periasamy, N., *J. Chem. Phys.*, 1991, 94, 5360.
- Bondi, A., *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 441.
- Edward, J.T., *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, 261.

Capítulo V

GELES
SINTETIZADOS

EN
MEDIO ALCOHOLICO

CAPITULO V: GELES SINTETIZADOS EN MEDIO ALCOHOLICO

<i>V.1. INTRODUCCION</i>	<i>55</i>
<i>V.2. SINTESIS DE GELES DE TITANIA EN MEDIO ALCOHOLICO</i>	<i>55</i>
<i>V.3. RESULTADOS</i>	<i>57</i>
<i>V.3.a. Sondas Fotofísicas</i>	<i>57</i>
<i>V.3.b. Anisotropía de Fluorescencia, AF.</i>	<i>59</i>
<i>* VIOLETA DE CRESILO, VC.</i>	<i>59</i>
<i>* 4-(DICIANOMETILENO)-2-METIL-6(P-DIMETILAMINOSTIRIL)-4H-PIRANO, DCM.</i>	<i>60</i>
<i>V.3.c. Optoacústica, OA.</i>	<i>60</i>
<i>* VIOLETA DE CRESILO, VC.</i>	<i>61</i>
<i>* 4-(DICIANOMETILENO)-2-METIL-6(P-DIMETILAMINOSTIRIL)-4H-PIRANO, DCM.....</i>	<i>62</i>
<i>* PERCLORATO DE 1-ETIL-2-(4(P-DIMETILAMINOFENIL)-1,3-BUTADIENIL)-PIRIDINIO, P1.....</i>	<i>63</i>
<i>V.3.d. Impedancia de Balanza de Cristal de Cuarzo.</i>	<i>64</i>
<i>V.4. ANALISIS DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS FOTOFISICOS.....</i>	<i>65</i>
<i>V.5. TRANSICION SOL-GEL Y ESTRUCTURA DE ALCOGELES.....</i>	<i>69</i>
<i>V.6. BIBLIOGRAFIA</i>	<i>72</i>

CAPITULO V: GELES SINTETIZADOS EN MEDIO ALCOHOLICO

V.1. INTRODUCCION

Un método para obtener geles de titania transparentes es por hidrólisis en medio alcohólico. Estos materiales constan de una oxo-red amorfa de titanio formada por polímeros unidos con puentes Ti-O-Ti muy estables y entrecruzados¹⁻³. La evolución de estos sistemas durante la gelificación fue estudiada por diferentes técnicas: reología dinámica, RMN, SAXS, SANS³⁻⁶. Más recientemente, se ha seguido la evolución sol-gel a partir de la respuesta espectral acústica, encontrándose que cuando en el sistema se pasa por t_g hay un cambio en las frecuencias de resonancia, aunque la interpretación de los resultados es básicamente cualitativa^{7,8}.

En este *Capítulo* se estudia un sistema basado en la polimerización de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ controlado cinéticamente con un inhibidor ácido que evita la precipitación del óxido o la formación de heterogeneidades de gran tamaño⁹. La evolución de sol a gel se analiza por medidas de anisotropía de fluorescencia y medidas optoacústicas empleando sondas apropiadas. El eje de esta parte del trabajo es proponer una metodología experimental basada en sondas fotofísicas con un sistema simple, razonablemente bien caracterizado, que puede considerarse como modelo. Dado que estos materiales compuestos son potencialmente útiles como sensores fotocromáticos, láseres, filtros y ventanas⁹⁻¹¹, el interés está centrado en el estudio de la transición sol-gel de estos sistemas compuestos y, en particular, en la posibilidad de emplear técnicas fotofísicas para determinar los cambios viscoelásticos y el tiempo de gelificación.

V.2. SINTESIS DE GELES DE TITANIA EN MEDIO ALCOHOLICO

Entre las posibles vías de síntesis en fase acuosa u orgánica, ésta última es más versátil pues permite ajustar la velocidad de hidrólisis y obtener geles transparentes. Los geles se sintetizan según el método descrito por Puccetti y col.⁷ que es una variante del método propuesto por Sanchez y col.¹²: una mezcla de 0.2 mL de HCl 2.5 M y 2.4 mL de BuOH se agita magnéticamente durante 15 minutos y se adiciona gota a gota a 1.6 g de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, manteniendo la agitación hasta la completa homogeneización de la muestra.

La hidrólisis del precursor molecular, $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, produce un gel compuesto por una matriz porosa interconectada, formada por oxo-polímeros de Ti que contiene alcohol, precursor que no reaccionó, oligómeros y H_2O . La acidez del medio actúa como freno y motor del proceso de crecimiento de oxo-polímeros de Ti conduciendo a precipitados, soles o geles (transparentes o turbios)¹³. En alta concentración de protón, parte de los núcleos nucleofílicos Ti-OH tienden a

ser protonados conduciendo a especies Ti-OH_2^+ . Estas especies protonadas no son nucleófilas y por lo tanto su presencia disminuye la probabilidad reacciones de condensación¹². El papel del catalizador ácido es entonces retardar la velocidad de condensación de las especies acuo-hidroxo, $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{4-x}]^{(4-x)+}$, obteniéndose cadenas más largas cuando decrece la velocidad de reacción^{6,14}.

Una vez que las muestras fueron empleadas en las diferentes medidas realizadas se observó que cuando son expuestas a radiación solar, presentan una coloración típica del ion Ti^{3+} en un campo de ligandos con simetría octaédrica⁹. Este comportamiento es una indicación de la presencia de partículas dado que las mismas son necesarias para la formación de Ti^{3+} . La coloración azul desaparece por reacción con el O_2 del aire. La Foto V.1 (*Apéndice*) muestra la coloración que toma la muestra cuando es expuesta a radiación solar.

Estos geles fueron secados a temperatura ambiente, obteniéndose monolitos fracturados de tonalidad amarillenta. El difractograma de RX de estos xerogeles indica que el material secado en estas condiciones está compuesto por cristales de anatasa (Figura V.1) de $\sim 44 \pm 5 \text{ \AA}$ de diámetro⁶.

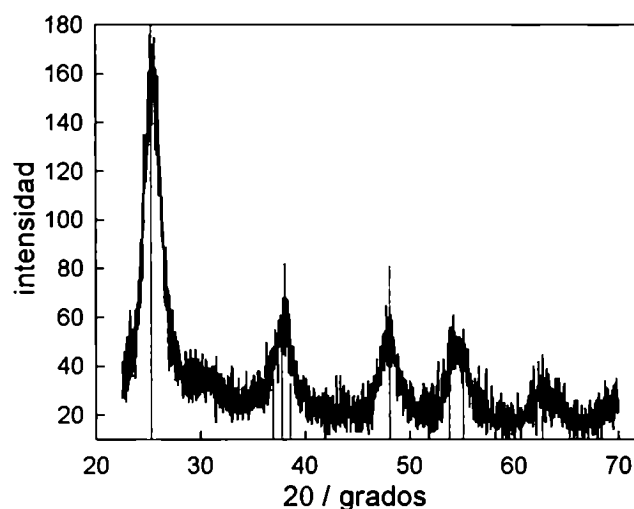


Figura V.1: Difractograma de RX del xerogel obtenido del proceso de secado a temperatura ambiente. En rojo se muestra el patrón de difracción correspondiente a la estructura cristalina anatasa.

⁶ Este valor se obtuvo a partir de la ecuación de Scherer (Secc.III.3).

V.3. RESULTADOS

V.3.a. Sondas Fotofísicas.

Las sondas seleccionadas para estudiar la evolución de la muestra durante la gelificación son VC (Figuras IV.1), DCM y P1 (Figura V.2). Los espectros de absorción y de emisión de los colorantes disueltos en BuOH a 25 °C se muestran en las Figuras V.3 y V.4, respectivamente.

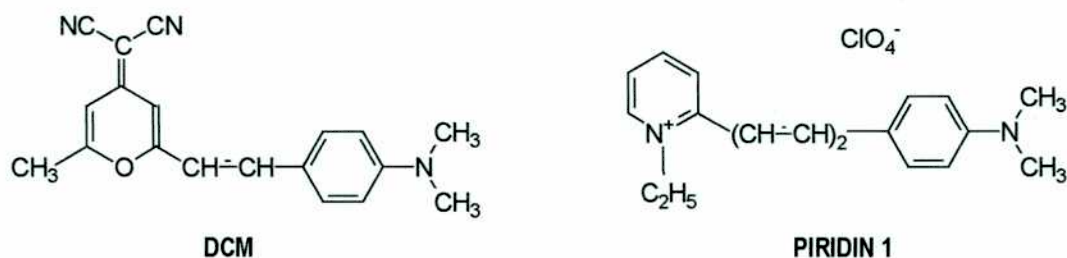


Figura V.2: Estructura molecular de las sondas fluorescentes empleadas: 4-(dicianometileno)-2-metil-6(p-dimetilaminostiril)-4H-pirano (DCM), 1-etil-2-(p-dimetilaminofenil)-1,3-butadienil-piridinium perclórico (piridin 1, P1).

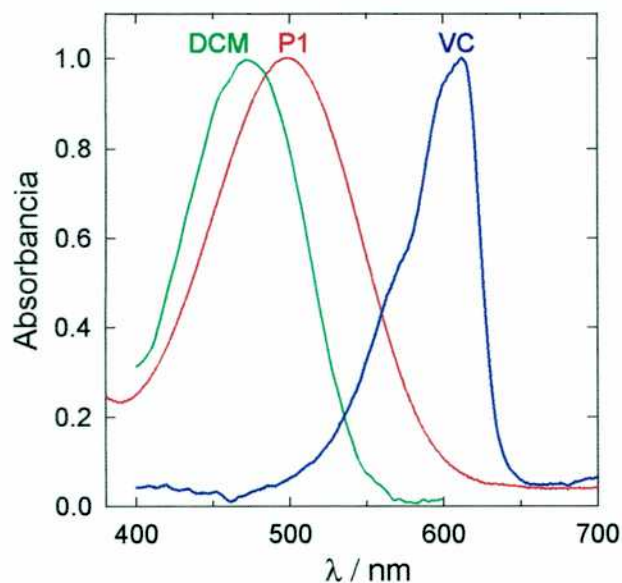


Figura V.3: Espectro de absorción normalizado de DCM, P1 y VC en BuOH a 25 °C.

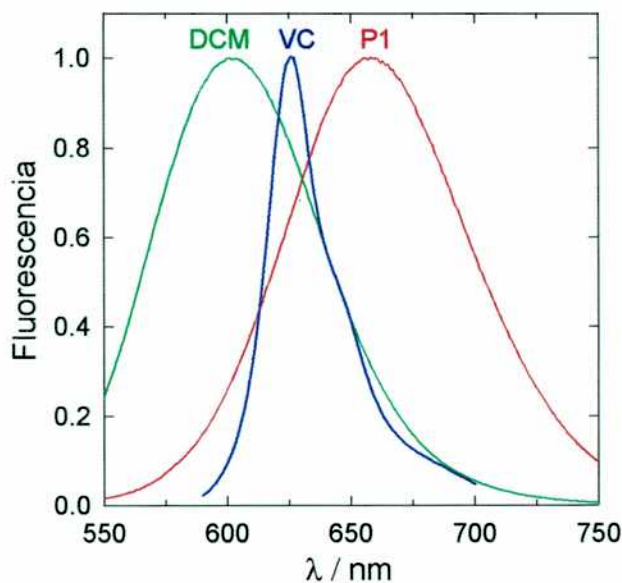


Figura V.4: Espectro de emisión normalizado de DCM, P1 y VC en BuOH a 25 °C.

De acuerdo con los criterios presentados en el *Capítulo II*, de las diversas sondas estudiadas *V'C* resultó ser la más apropiada para realizar los estudios por anisotropía de fluorescencia y optoacústica pues no presenta degradación en el gel. En la **Figura V.5** se puede apreciar que *DCM* en el gel presenta una degradación relativamente baja durante la gelificación, por lo tanto este colorante también fue empleado como sonda para analizar el sistema. Por otro lado, la absorción de *P1* en el gel a la longitud de onda de excitación en los experimentos optoacústicos (532 nm) presentó una disminución más importante, y en consecuencia este colorante sólo se empleó en algunas medidas. Otros compuestos analizados presentaron una rápida descomposición o bien participaban en reacciones con el material de partida, generando heterogeneidades (*DTCl*, *acridingellB*, *tropeolina 00*). La **Foto V.2** (*Apéndice*) muestra al gel con los diferentes colorantes y el efecto de la degradación en uno de ellos.

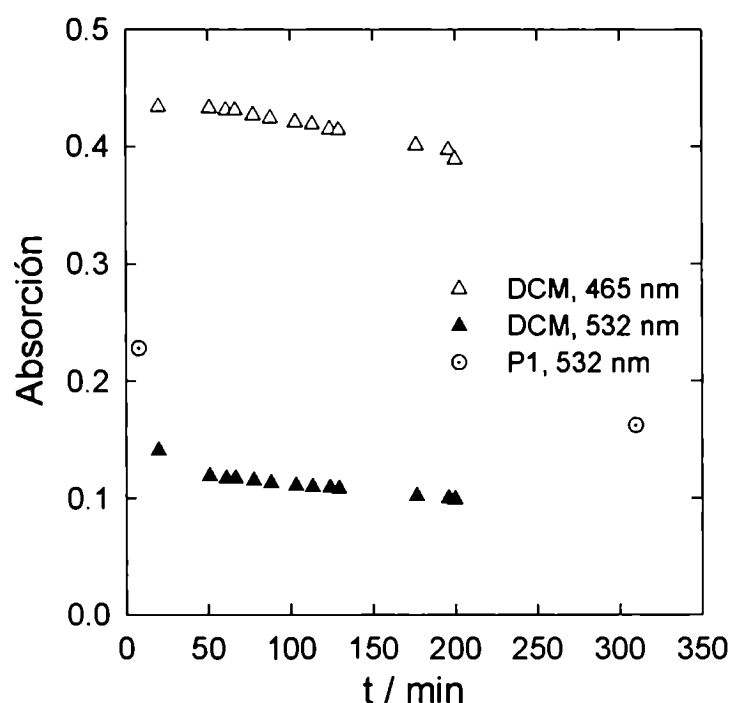


Figura V.5: Evolución de la absorción de *DCM* y *P1* en el gel, a las longitudes de onda del máximo (560 nm para *DCM*) o a 532 nm.

V.3.b. Anisotropía de Fluorescencia, AF .

* VIOLETA DE CRESILO, VC .

En la Figura V.6 se muestra la evolución de AF de VC durante la gelificación del sistema. Además se compara con el valor tomado en BuOH y en una mezcla de BuOH/ $Ti(OBu^n)_4$, a la misma concentración que la empleada al sintetizar el gel. Desde tiempos cortos, $\langle r \rangle$ en el gel es mayor que el valor medido en BuOH y en BuOH/ $Ti(OBu^n)_4$ permaneciendo prácticamente constante durante el resto del experimento. En la misma se muestra la variación de la intensidad en el máximo de emisión, $I_f^{máx}$, durante el tiempo de medida. En cada una de las muestras analizadas, el factor G es similar y se mantiene constante durante la gelificación. El mismo comportamiento se observa cuando se trabaja con concentraciones de colorante mucho mayores ($A_{609} = 0.333$) a las usualmente empleadas en este tipo de medidas (Sec. III.3). Una respuesta similar se observó con DCM en el gel.

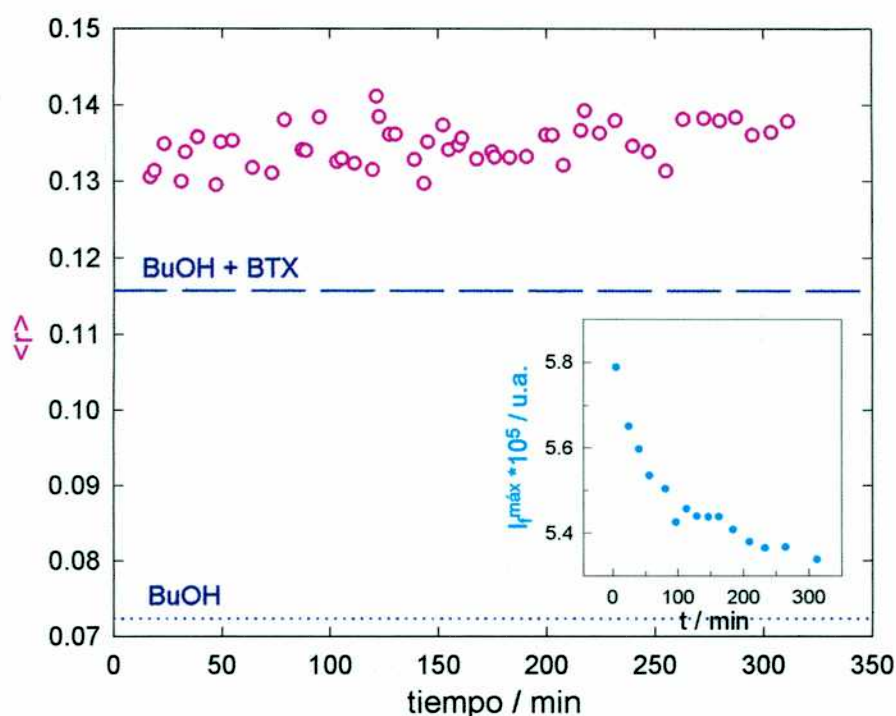


Figura V.6: Anisotropía de fluorescencia de VC en BuOH, en $Ti(OBu^n)_4$ +BuOH y en gel (○). Recuadro: Intensidad del máximo de fluorescencia en función del tiempo (●).

✱ **4-(DICIANOMETILENO)-2-METIL-6(P-DIMETILAMINOSTIRIL)-4H-PIRANO, DCM.**

La evolución de $\langle r \rangle$ para DCM durante la gelificación del sistema sigue una tendencia similar a VC (Figura V.7). Es probable que la ligera disminución de $\langle r \rangle$ a tiempos largos se deba a la degradación del DCM (Figura V.5). También en este caso los espectros de excitación y emisión de la sonda en BuOH y en gel son similares.

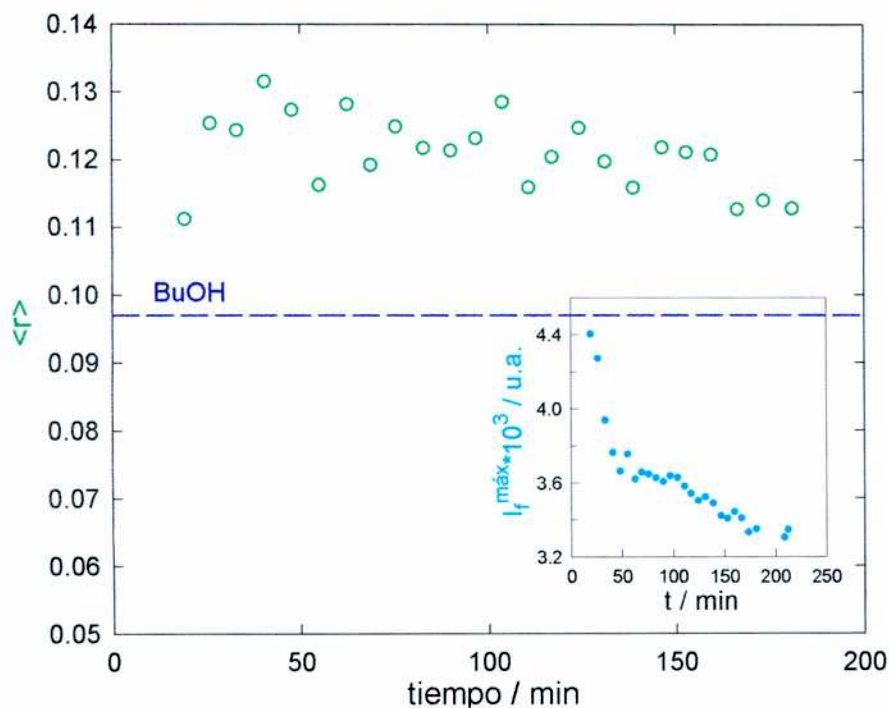


Figura V.7: Anisotropía de fluorescencia de DCM en BuOH y en gel (○).
Recuadro: Intensidad del máximo de fluorescencia en función del tiempo (●).

V.3.c. Optoacústica, OA.

Se analizó la evolución de la señal OA de las diferentes sondas incluidas en el sistema que gelifica. La señal acústica característica es la de la Figura II.3 y el análisis de los datos se basa en la variación de la amplitud de la primera señal, H , normalizada por la energía del haz incidente, $E_{\text{láser}}$. En todos los casos el tiempo de retardo de la señal, t_{OA} ($\cong 6 \mu\text{s}$) y $E_{\text{láser}}$ permanecieron constantes durante cada experimento.

* VIOLETA DE CRESILO, VC.

En la Figura V.8 se presenta la variación de $H/E_{\text{láser}}$ para muestras con distinta concentración de VC. Se observa un mínimo que es más definido y se resuelve para tiempos ligeramente mayores para el sistema con mayor concentración de colorante. Paralelamente, se siguió visualmente la evolución de una réplica del sistema y se determinó el tiempo en el que dicha muestra presenta un aumento perceptible de la viscosidad (tipo “clara de huevo”) ($\downarrow$ ó $\uparrow$) y el tiempo en el que la muestra deja de fluir ($\downarrow$ ó $\uparrow$). Esto permite una estimación del intervalo en el que puede hallarse t_g . Se estudiaron muestras con distinta concentración de sondas, identificadas por la absorbancia a la longitud de onda de excitación (en el intervalo 0.10 - 0.36). En la Tabla V.I se detallan las características de los geles cuya evolución se presenta en la Figura V.8. Se puede observar que el comportamiento de la señal no está relacionado con la variación de la absorbancia de la muestra (que en este caso es pequeña), dado que al corregir el último valor de $H/E_{\text{láser}}$ por el cambio en la absorción (10^{-4}) se obtiene casi la misma magnitud.

La Foto V.3 (Apéndice) muestra la falta de fluidez del sistema finalizadas las medidas.

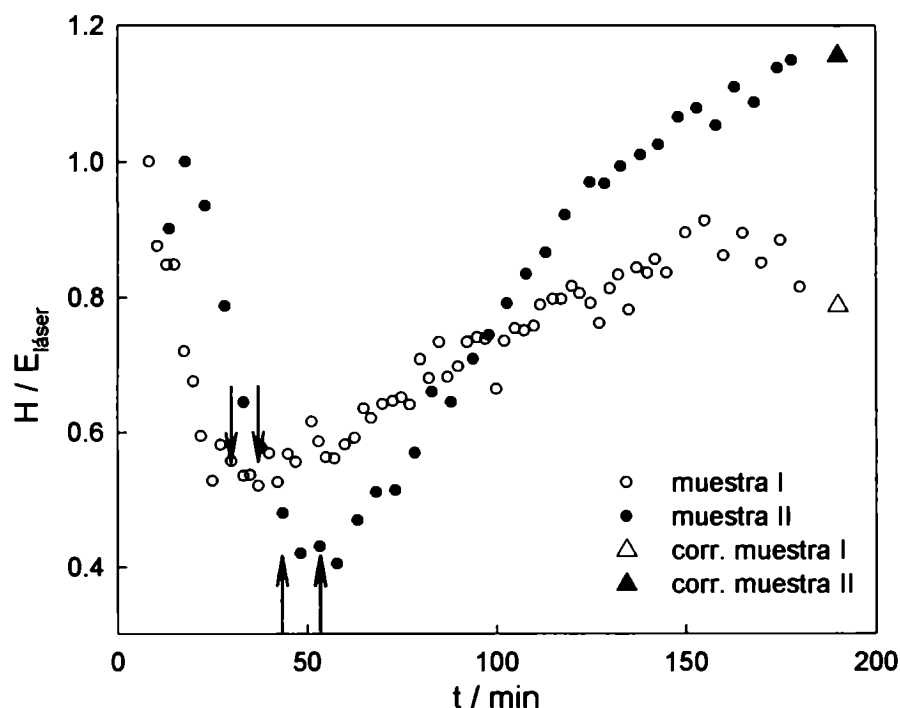


Figura V.8. Evolución temporal de la amplitud de la señal optoacústica para distintas concentraciones de VC durante la gelificación ($\circ$, $\bullet$) y la correspondiente corrección que se obtiene al considerar el cambio de absorbancia de la muestra ($\triangle$, $\blacktriangle$). Las flechas indican el tiempo en el que la muestra presenta un aumento perceptible de la viscosidad ($\downarrow$ ó $\uparrow$) y el tiempo en el que la muestra deja de fluir ($\downarrow$ ó $\uparrow$).

Tabla V.1: Características de las muestras cuya evolución se grafica en la Figura V.8. A_{532} se refiere al valor inicial y final de la absorbancia a la longitud de onda de excitación del experimento, t_{OA} es el tiempo de llegada del pulso OA, t_{min} es el tiempo de aparición del mínimo en H/E_{laser} .

muestra	A_{532} (inicial-final)	$t_{OA} / \mu s$	t_{min} / min	t (más viscoso) / min	t (no fluye) / min
I	0.103-0.107	5.88	37	30 (↓)	37 (↓)
II	0.182-0.206	5.64	52	43 (↑)	53 (↑)

✱ **4-(DICIANOMETILENO)-2-METIL-6(P-DIMETILAMINOSTIRIL)-4H-PIRANO, DCM.**

En la Figura V.9 se presenta la evolución de H/E_{laser} para muestras con distinta concentración de DCM. Se observa un comportamiento más suave que el encontrado para VC. Si bien la disminución de H/E_{laser} es rápida, el aumento de la señal después de pasar por el mínimo es menor que en VC. Al realizar la corrección por la variación de la absorbancia de la muestra se observa que ambas señales se superpondrían si el colorante no se degradara. En la Tabla V.2 se detallan las características de las muestras.

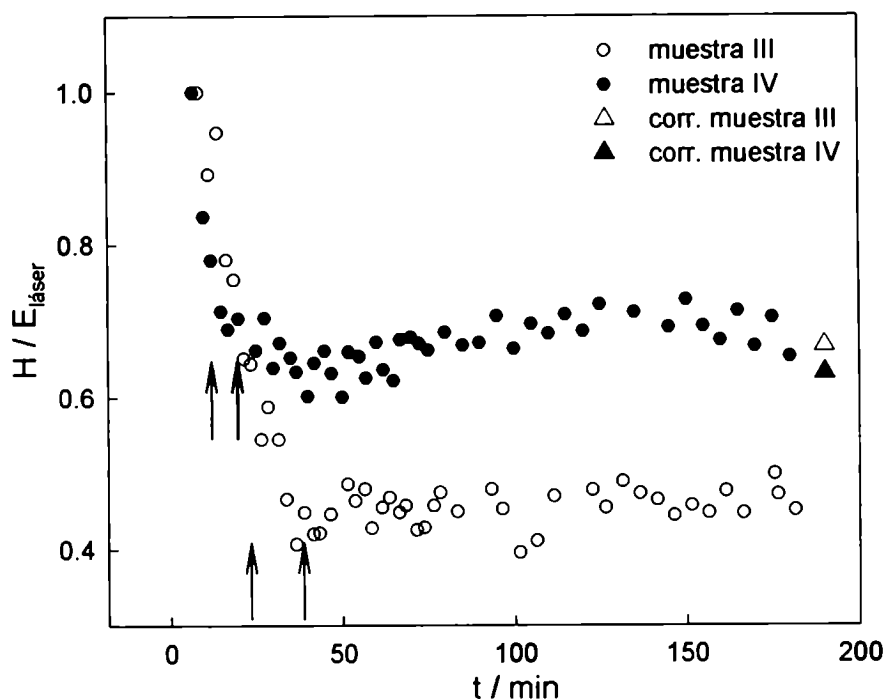


Figura V.9. Evolución temporal de la amplitud de la señal optoacústica para distintas concentraciones de DCM durante la gelificación (○, ●) y la correspondiente corrección que se obtiene al considerar el cambio de absorbancia de la muestra (△, ▲). Los datos fueron normalizados por el valor inicial de H/E_{laser} . Las flechas indican el tiempo en el que la muestra presenta un aumento perceptible de la viscosidad (↑ ó ↑) y el tiempo en el que la muestra deja de fluir (↑ ó ↑).

Tabla V.2: Características de las muestras cuya evolución se grafica en la Figura V.9. A_{532} se refiere al valor inicial y final de la absorbancia a la longitud de onda de excitación del experimento, t_{OA} es el tiempo de llegada del pulso OA, t_{min} es el tiempo de aparición del mínimo de H/E_{laser} .

muestra	A_{532} (inicial-final)	$t_{OA} / \mu s$	t_{min} / min	t (más viscoso) / min	t (no fluye) / min
III	0.092-0.063	5.68	36	23 (↑)	39 (↑)
IV	0.310-0.343	6.08	45	12 (↑)	20 (↑)

✱ **PERCLORATO DE 1-ETIL-2-(4-(P-DIMETILAMINOFENIL)-1,3-BUTADIENIL)-PIRIDINIO, P1.**

En la Figura V.10 se muestra la evolución de H/E_{laser} para P1 en el gel. En este caso, H/E_{laser} decrece hasta los 140 minutos con una pendiente mayor que en tiempos sucesivos y $t_{OA} = 6.20 \mu s$. La variación de A_{532} durante la medida fue de 0.228 a 0.162, si ésta se mantuviera constante se obtendría una menor variación en la señal.

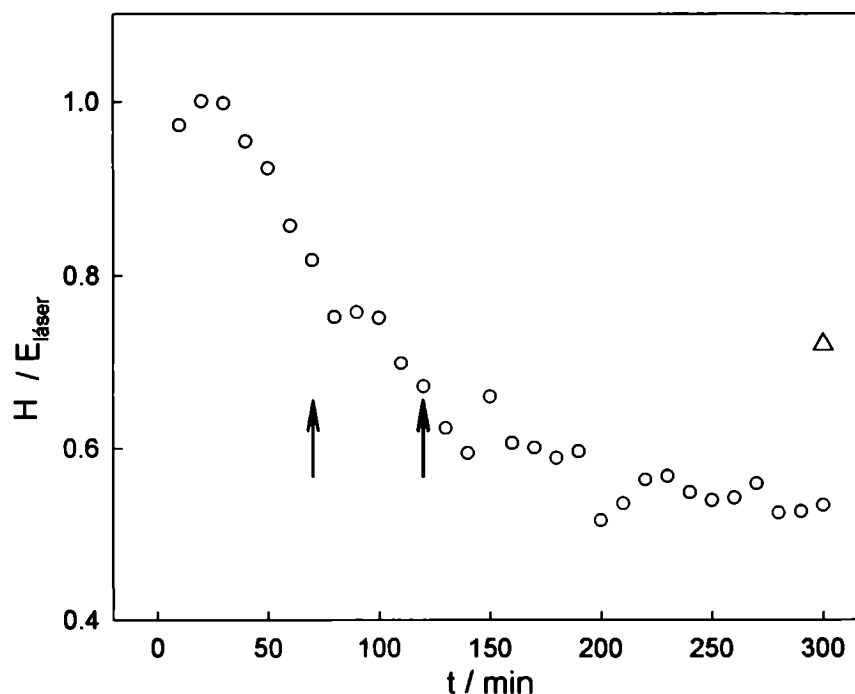


Figura V.10: Evolución temporal de la amplitud de la señal optoacústica de P1 durante la gelificación (O) y la correspondiente corrección que se obtiene al considerar el cambio de absorbancia de la muestra (Δ). Las flechas indican el tiempo en el que la muestra presenta una viscosidad mayor que al comienzo de las medidas (↑, 70 min) y el tiempo en el que la muestra deja de fluir (↑, 120 min).

V.3.d. Impedancia de Balanza de Cristal de Cuarzo.

Se realizó un experimento adicional de impedancia con una balanza de cristal de cuarzo con excitación de 10 MHz. En dicho experimento, la muestra forma parte de un circuito eléctrico que permite medir su impedancia, Z , a la frecuencia de trabajo:

$$Z = R + X_L = R + i\omega L.$$

Para cada tiempo, t , se midieron R y X_L . La comparación de la respuesta de R vs. X_L indica que el sistema pasa de comportarse como un fluido newtoniano a un gel poco newtoniano¹⁵. El análisis de los datos permite obtener el módulo de almacenamiento, G' , asociado con los efectos elásticos y el módulo de pérdida, G'' , asociado a la energía disipada obtenidos del análisis de impedancia se grafican en la **Figura V.11**. Ambas magnitudes tienen poca variación en el transcurso del proceso sol-gel y no se observa un tiempo para el cual ambas coincidan. A lo largo de todo el proceso $G'' > G'$, en contraste con los resultados obtenidos para alcogeles similares³. Esta diferencia se atribuye a la frecuencia de excitación empleada en cada caso, 10 MHz en este experimento y 1 Hz en la referencia mencionada. Cabe mencionar que a altas frecuencias como las empleadas en este trabajo, el módulo dinámico corresponde mayormente a las contribuciones del solvente dado que éste puede seguir rápidamente las oscilaciones a 10 MHz. El aumento de la *tangente de pérdida*, $\tan\delta = G''/G'$, durante la evolución del sistema indica un incremento de la elasticidad y no se alcanza un valor estacionario para tiempos largos.

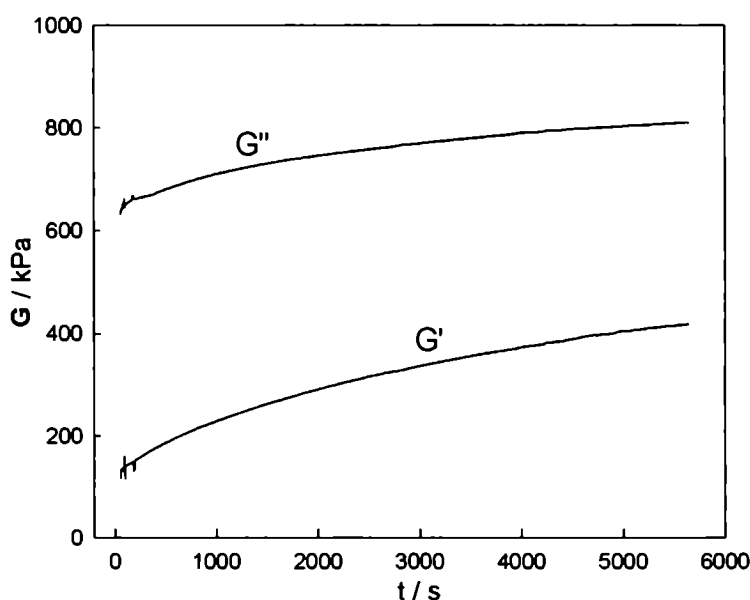


Figura V.11: Evolución temporal de las componentes del módulo elástico durante la gelificación del alcogel.

V.4. ANALISIS DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS

FOTOFISICOS

Anisotropía de fluorescencia. Como se observa en las Figuras V.6 y V.7, las medidas de anisotropía de fluorescencia indican un aumento de la microviscosidad a tiempos cortos, mucho antes que t_g . La primera etapa de disolución del alcóxido en el alcohol produce un aumento de $\langle r \rangle$, probablemente porque la ruptura de trímeros de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, vía la formación de solvatos, ocurre simultáneamente con la hidrólisis parcial del mismo con trazas de H_2O presentes en el sistema¹³. El agregado de H_2O produce un nuevo incremento de $\langle r \rangle$ al completarse la hidrólisis mientras que las reacciones de condensación que conducen a la formación del gel no alteran significativamente el entorno de la sonda. En consecuencia, se puede adelantar que la formación y entrecruzamiento de los polímeros produce una estructura con cavidades de solvente dentro de las cuales se ubica la sonda, cuyo tamaño es suficientemente grande como para no restringir por completo el movimiento de la sonda. De las Ecs. II.2 y II.3 se obtiene la relación de la fricción local en los distintos sistemas analizados. Por ejemplo, para VC es

$$\xi_{\text{BuOH}+\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4} = 1.91 \xi_{\text{BuOH}}$$

$$\xi_{\text{alugel}} = 2.42 \xi_{\text{BuOH}}$$

Optoacústica. Usualmente la técnica optoacústica se emplea para analizar la fotofísica de colorantes en sistemas homogéneos en los que las propiedades termoelásticas son constantes. Por el contrario, en este trabajo la técnica OA se emplea para registrar el cambio en las propiedades termoelásticas del medio sobre la base que la fotofísica de la sonda no cambia durante el proceso. Las ecuaciones usuales de OA (Sec. II.3.b) no son estrictamente aplicables para describir estos sistemas microheterogéneos, especialmente porque la transición sol-gel es una transición dinámica y no a una transición de fase con cambio en C_p ⁶.

Se han determinado temperaturas de transición de fase o de propiedades elásticas (considerando al material homogéneo e isotrópico) mediante la función de autocorrelación de la señal fotoacústica¹⁶. Asimismo, este análisis fenomenológico ha sido empleado para obtener las componentes de los módulos elásticos de corte y volumétrico de caucho natural con diferentes porcentajes de inclusiones¹⁷. En este análisis, los cambios del material se evalúan a través de la *función de autocorrelación*:

⁶ Medidas de DCS no evidenciaron cambios de C_p durante la gelificación del sistema.

con τ la variable que considera la evolución temporal, $x(t') = S_{\infty}$ y t , la extensión de la misma. Por lo tanto, para $\tau = 0$ se tiene el máximo valor de R_{∞} que corresponde al caso en el que la muestra no ha sufrido ningún cambio. Para los alcogeles, no se obtuvo una indicación precisa de la transición sol-gel mediante este procedimiento probablemente debido a que el intervalo de tiempo entre dos medidas sucesivas es mayor que el requerido para aplicar esta metodología.

Para un medio viscoelástico, el *módulo de corte complejo*, G , consiste de dos contribuciones: una *elástica*, G' , y otra *viscosa*, G'' (Sec.1.6.b). Cuando el sistema es sometido a un esfuerzo oscilatorio resultan dos comportamientos distintivos que dependen de la frecuencia. En el límite de baja frecuencia, el esfuerzo aplicado resulta mayormente en la disipación de energía en calor debido al flujo viscoso, $|G| = \omega\eta_0$ para $\omega \rightarrow 0$, donde η_0 es la *viscosidad a frecuencia cero*. A frecuencia alta, el esfuerzo aplicado es principalmente almacenado como energía elástica, $|G| = G_{\infty}$ para $\omega \rightarrow \infty$, siendo G_{∞} la *elasticidad a frecuencia infinita*.

La propagación de una onda acústica longitudinal en un medio viscoelástico está relacionada con G' y G'' y la variación de estos parámetros puede obtenerse siguiendo la evolución de la atenuación de la onda, α , y de la velocidad de propagación de la onda, v_l ¹⁸:

$$\rho v_l^2 = K' + 4/3 G'$$

$$(2 \rho \alpha v_l^3) / \omega^2 = \zeta + 4/3 \eta$$

con ρ la densidad, K' el módulo en volumen, ζ la viscosidad en volumen y $\eta = G'' / \omega$ la viscosidad de corte. Por lo tanto, se pueden obtener η y G' (a menos de un factor de proporcionalidad), para un sistema en el cual la densidad de la muestra permanece constante durante la transición sol-gel (variación del ~5%).

En el caso de geles poliméricos los enlaces formados son permanentes y estables y el comportamiento en el umbral de gelificación puede ser evaluado con el modelo de percolación, como se propuso para resinas epoxi¹⁶. Para un sistema que percola (Sec.1.5), η diverge y G' tiende a cero según leyes de potencia o sea, tienen una dependencia opuesta con la frecuencia. En el límite de baja frecuencia, la energía se disipa como calor debido al flujo viscoso y a altas frecuencias la fuerza aplicada se almacena como energía elástica. Según la teoría de percolación, η y G' se pueden describir según leyes de potencias en Δp y en ω en el entorno de p_c ¹⁶:

$$\eta \approx \Delta p^k \quad G' \approx \Delta p^m \quad \text{cuando } p > p_c$$

$$\eta \approx \omega^{k-1} \quad G' \approx \omega^m \quad \text{cuando } p < p_c$$

donde $\Delta p = p - p_c$, k y m varían con ω y $u = m_\infty / (k_0 + m_\infty)$, con

$$m_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} m(\omega)$$

$$k_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} k(\omega)$$

Suponiendo que suficientemente cerca de p_c , la velocidad de formación de enlace es constante, $t - t_g \approx p - p_c$, donde t_g corresponde a $p = p_c$. Se obtiene entonces una relación entre α y ν_i con $t - t_g$:

$$\Delta \nu_i^2 \approx G' \approx \Delta t^m, \quad p > p_c \quad (\text{V.1})$$

$$\Delta(\alpha \nu_i^3) \approx \eta \approx \Delta t^k, \quad p < p_c \quad (\text{V.2})$$

donde
$$\Delta t = |t - t_g| / t_g \quad (\text{V.3})$$

Como se mencionó en la Secc.V.3.c, el tiempo de retardo de la señal OA (y por lo tanto, ν_i) no cambia durante el experimento y por lo tanto se puede calcular el parámetro crítico relacionado con la viscosidad (Ecc.V.2) a partir de la atenuación de la S_{OA} :

$$\Delta \alpha \approx H(t=0) - H(t) \quad (\text{V.4})$$

Si bien pueden existir otros procesos que contribuyen a la atenuación, se supone que cerca de t_g la contribución dominante proviene de los cambios macroscópicos en la viscosidad¹⁹. Por lo tanto, en base a las Ecc.V.2 y V.4 para el caso en que ν_i es constante se obtiene:

$$H(t=0) - H(t) \approx \Delta t^k \quad (\text{V.5})$$

En la Figura V.12 se presenta el ajuste de los datos experimentales por la ley de potencia con k (Ecc.V.2) para tiempos menores a t_g , para los sistemas I-IV. A falta de un criterio mejor se definió t_g como el tiempo en que se manifiesta el mínimo de H . En la Tabla V.3 se presentan los valores de k obtenidos para cada muestra que en todos los casos resultaron ser mayores que los predichos por el modelo de Rouse (1.32) o por analogía eléctrica (0.75)²⁰. Cuando Δt se aproxima a cero, la ley de potencia colapsa y $\Delta \alpha$ pasa a ser independiente de Δt debido a que el sistema

¹⁹ La definición de $\Delta \nu_i^2$ se introduce en la Secc.VI.5.

pasa al régimen de dispersión en frecuencia. Se puede observar que el parámetro k depende de la concentración de la sonda y no de su estructura molecular, lo cual indicaría que la conectividad de los oligómeros se ve afectada por la cantidad de moléculas extrañas. Cabe señalar que en este análisis no es importante la posible degradación de la sonda dado que se están considerando las medidas correspondientes a $t < t_g$, donde este efecto es mínimo.

Tabla V.3: Valores hallados del parámetros crítico correspondiente a la viscosidad de los sistemas presentados en la Secc. V.3.c.

muestra	sistema I VC diluido	sistema II VC concentrado	sistema III DCM diluido	sistema IV DCM concentrado
simbolo	○	●	○	●
k	2.2	3.2	2.2	3.1

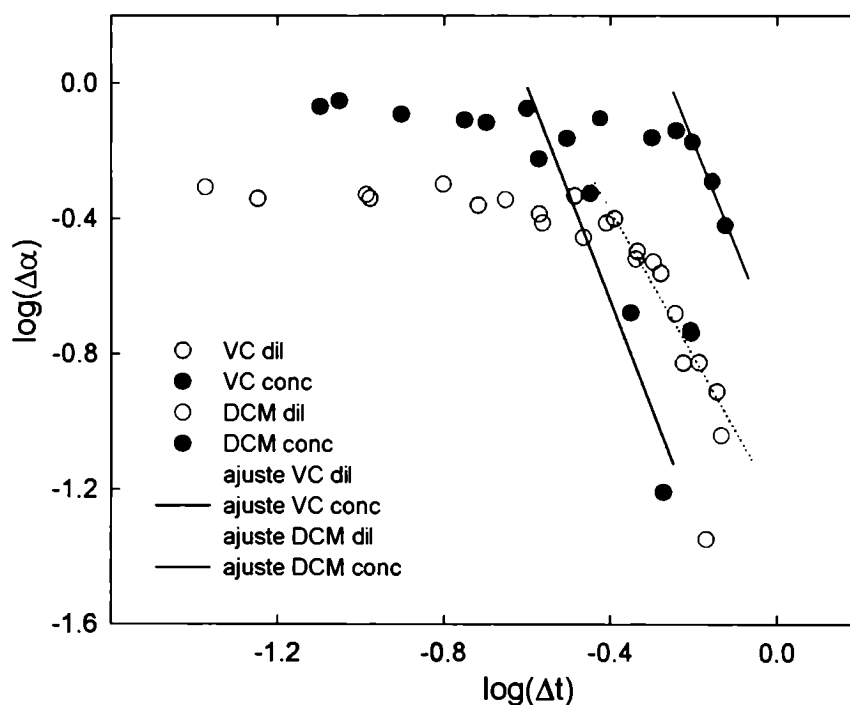


Figura V.12: Cambio de atenuación de la señal OA de distintas concentraciones de sonda en el alcohol. Las rectas representan el ajuste según la Ec. V.2.

V.5. TRANSICION SOL-GEL Y ESTRUCTURA DE ALCOGELES

El sistema sol-gel presentado en este *Capítulo* puede considerarse modelo ya que contiene pocos componentes y ha sido bien caracterizado por diversos métodos experimentales^{3,21}. A diferencia de los hidrogeles presentados en el *Capítulo IV*, en las primeras etapas de la fase gel, el material está constituido por polímeros con algún grado de entrecruzamiento, formándose nanopartículas después de la transición sol-gel. Por otra parte, comparando con los hidrogeles, este sistema evoluciona de sol a gel a temperatura ambiente, sin necesidad de un tratamiento térmico.

A partir de los resultados de anisotropía de fluorescencia y optoacústica se obtuvo información sobre las propiedades viscoelásticas, macroscópicas y microscópicas, del sistema. La viscosidad obtenida a partir de experimentos de *OA* es un parámetro macroscópico que responde al conjunto formado por estructuras inmersas en el solvente, mientras que la microviscosidad obtenida a partir de *AF* responde a pequeños dominios localizados. En el caso particular de estos alcogeles, las propiedades de transporte microscópicas están dadas por el solvente confinado en el interior de las cavidades definidas por estructuras con enlaces Ti-O-Ti y las macroscópicas están dadas por la longitud de las cadenas poliméricas.

La microviscosidad en el alcogel es el doble que en butanol y aumenta en tiempos cortos debido a la presencia de oligómeros y/o polímeros de cadena corta que confinan al solvente. Esta imagen es consistente con la idea de que las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren en un lapso de tiempo comparable, del orden del minuto, como se determinó para sistemas similares por RMN ^{17}O ⁵. Es interesante notar que todas las magnitudes medidas que dependen de la microviscosidad, $\langle r \rangle$ y G' , indican que ésta aumenta en los primeros tiempos de la reacción y se mantiene constante durante la gelificación y posterior envejecimiento. Para la misma sonda (*VC*), los valores de $\langle r \rangle$ en los alcogeles son un orden de magnitud mayor que para los hidrogeles. Si bien la viscosidad de los solventes es diferente ($\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}} = 0.899$ y $\eta_{\text{BuOH}}^{20^\circ\text{C}} = 2.98$), esto confirma que el entorno de la sonda está más estructurado en los alcogeles.

El resultado más atractivo de esta parte del trabajo es el seguimiento de la transición sol-gel con la señal acústica generada por la desexcitación no radiativa de una sonda calorimétrica. La atenuación de la onda acústica a medida que el sistema evoluciona de sol a gel está directamente asociada con el cambio de la viscosidad macroscópica debido al aumento de la longitud y entrecruzamiento de las cadenas Ti-O-Ti. La evolución de la amplitud de la onda acústica responde satisfactoriamente a un modelo de percolación. Si bien en las cercanías de t_g el sistema pasa a un régimen de dispersión en frecuencia, se obtuvieron valores de k consistentes con los que se encuentran para geles en los cuales la conectividad es por enlaces químicos²⁰. En el caso

límite de polimerización en ausencia de solvente (por ejemplo, una resina epoxi) se han determinado valores de $k \approx 4$ ¹⁶. Los valores del exponente k (entre 2 y 3) sugieren que tanto el solvente como la formación de enlaces juega un rol importante en la polimerización del alcogel.

A esta altura, es interesante comparar la información obtenida para este sistema con otras técnicas acústicas y fotoacústicas. Serfaty y col.⁸ analizaron las resonancias acústicas en el intervalo de 0-1.5 kHz en sistemas sol-gel de sílica, encontrando nuevas resonancias cuando se pasa a la fase gel. Si bien estos autores no dan números, afirman que la evolución de las frecuencias de resonancia siguen una ley exponencial acorde con el modelo de percolación para una red polimérica entrecruzada. Por otra parte, Puccetti y Leblanc⁷ utilizan el método fotoacústico (sin sonda calorimétrica) y analizan la evolución de la transformada de Fourier de la onda acústica en el intervalo de 0 a 4 kHz para geles de sílica y de titanía (este último con idéntica composición que el presentado en este *Capítulo*). En el caso del silano, encuentran un aumento abrupto de la amplitud del espectro en $t = t_g$ asignado a la polimerización global de unidades siloxano con distinto tamaño. Por el contrario, para el sistema basado en titanía hay un aumento pequeño de la amplitud del espectro en $t = t_g$ que interpretan por la formación de una estructura arborescente en lugar de una red. Una diferencia con los resultados de OA presentados en este *Capítulo* es el intervalo de frecuencia del espectro acústico, que en nuestro caso es entre 0.2 y 1 MHz. Por otro lado, el empleo de la sonda calorimétrica mejora notablemente la relación señal/ruido, que permitió determinar la transición sol-gel y realizar un análisis de datos como el presentado en la *Figura V.12*. Si bien la presencia de la sonda modifica la conectividad, como se vio claramente en dicha *Figura*, para sistemas diluidos esta modificación es despreciable ya que sondas diferentes presentan la misma pendiente y punto de cruce a la ley de dispersión en frecuencia.

El análisis de las propiedades elásticas a partir de OA no fue posible debido a que la frecuencia de la onda acústica, generada por desexcitación no radiativa de la sonda, seguramente es suficientemente baja como para seguir los cambios de G' durante la transición sol-gel. Por otra parte en la *Figura V.11* se ve un cambio en G' , (a 10 MHz), especialmente a tiempos cortos, que corresponde a la respuesta elástica de las cadenas cortas formadas por condensación en las primeras etapas del proceso. Para hacer un seguimiento del comportamiento elástico durante la transición sol-gel, queda para el futuro la realización de experimentos a otras frecuencias, empleando otros detectores acústicos u otros diseños experimentales.

Este estudio basado en el empleo de sondas fotofísicas permite seguir la evolución de las propiedades ópticas y reológicas de materiales compuestos basados en titania y abren un nuevo campo en la fabricación de materiales con propiedades ópticas y reológicas definidas para dispositivos ópticos y otras aplicaciones. La incorporación de sondas en concentración apropiada es potencialmente aplicable al diseño de materiales con conectividad variable (materiales “a medida”) cuya evolución y estructura puede ser fácilmente seguida por métodos fotofísicos.

V.6. BIBLIOGRAFIA

- Lecomte, M.; Viana, B.; Sanchez, C., *J. Chim. Phys.*, **1991**, *88*, 39.
- Livage, J.; Sanchez, C., *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *145*, 11.
- Bleuzen, A.; Barboux-Doeuff, S.; Flaud, P.; Sanchez, C., *Mat. Res. Bull.*, **1994**, *29*, 1223.
- Blanchard, J.; In, M.; Schaudel, B.; Sanchez, C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1115.
- Blanchard, J.; Ribot, F.; Sanchez, C.; Bellot, P.-V.; Trokiner, A., *J. Non-Cryst. Sol.*, **2000**, *265*, 83.
- Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., New York, USA, **1990**.
- 7 Puccetti, G.; Leblanc, R.M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1731.
- 8 Serfaty, S.; Griesmar, P.; Gouedard, G.; Figuière, P., *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2229.
- 9 Fitremann, J.; Doeuff, S.; Sanchez, C., *Ann. Chim. Fr.*, **1990**, *15*, 421.
- 10 Livage, J., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1997**, *2*, 132.
- Livage, J.; Sanchez, C.; Babonneau, F., *Chemistry of Advanced Materials*, **1998**, 389.
- 12 Kallala, M.; Sanchez, C.; Cabane, B., *Phys. Rev. E*, **1993**, *48*, 3691.
- 13 Sanchez, C.; Ribot, F., *New J. Chem.*, **1994**, *18*, 1007.
- 14 Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C., *Prog. Solid St. Chem.*, **1988**, *18*, 259.
- 15 Christensen, R.M., *Theory of Viscoelasticity*. Academic Press, Inc., New York, USA, **1982**.
- 16 Castañeda, R.; Villagrán, M.; Saniger, J.M.; Pérez, S.J.; Pérez, O., *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 3087.
- 17 Navarrete, N.; Pozos, G.; Castañeda, R.; Villagrán, M., *Instrumentation and Development*, **2000**, *4*, 70.
- 18 Landau, L.D.; Lifshitz, E.M., *Fluid Mechanics*. Pergamon Press, Londres, **1959**.
- Sidebottom, D.L., *Phys. Rev. E*, **1993**, *48*, 391.
- Adam, M.; Lairez, D., *Physical Properties of Polymeric Gels*. Ed. Cohen Addad, J.P., John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, **1996**, Capítulo 4.
- Blanchard, J., *Etude de l'Hydrolyse-Condensation des Alcoxydes de Titane (IV): des Précurseurs aux Oxopolymères*. **1997**, Université Pierre et Marie Curie.

Capítulo V

GELES
SINTETIZADOS

EN
MEDIO MICELAR

CAPITULO VI: GELES SINTETIZADOS EN MEDIO MICELAR

VI.1. INTRODUCCION	73
VI.2. PROPIEDADES DE MICELAS INVERSAS DE AOT	74
VI.3. SINTESIS DE SOL-GELES DE TITANIA EN MEDIO MICELAR	76
VI.4. RESULTADOS	78
VI.4.a. Seguimiento de la Evolución del Sistema por Densidad Optica.	78
VI.4.b. Seguimiento por Espectroscopía FTIR.	79
VI.4.c. Anisotropía de Fluorescencia, AF.	81
VI.4.c.1. SEGUIMIENTO DE LA FASE ACUOSA	82
VI.4.c.2. SEGUIMIENTO DE LA FASE ORGANICA	84
* PERILENO, PR.	84
* DIFENIL-1,3,5,-HEXATRIENO, DPH.	86
VI.4.d. Optoacústica, OA.	88
VI.5. ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	92
VI.6. TRANSICION SOL-GEL Y ESTRUCTURA DE GELES EN MICELAS INVERSAS	97
VI.7. BIBLIOGRAFIA	100

CAPITULO VI: GELES SINTETIZADOS EN MEDIO MICELAR

VI.1. INTRODUCCION

Las dispersiones de micelas inversas presentan aplicaciones en la ciencia de materiales para la síntesis de nanopartículas y en biotecnología para el estudio de actividad enzimática y encapsulado de fármacos, etc.¹⁻³. Las micelas inversas se comportan como un nanorreactor que es altamente apropiado como medio de reacción en catálisis heterogénea^{4,5} y para el crecimiento de nanopartículas⁶.

Dentro de la técnica sol-gel se han desarrollado procesos de síntesis de partículas coloidales y geles de óxidos a partir de alcóxidos de metales de transición usando dispersiones micelares como medio de reacción⁷⁻¹². La principal ventaja de este método es prevenir la precipitación del hidróxido metálico controlando los procesos de hidrólisis y condensación⁷. En contraste con las partículas de sílica que son estables y monodispersas¹³, la síntesis de titania en micelas inversas tiende a la agregación y/o flocculación descontrolada, a menos que se empleen bajas concentraciones de reactivos^{7,14}. A pesar de esto, se han obtenido resultados interesantes para la preparación de titania poroso y mesoporoso¹⁵.

Hay pocas investigaciones sobre la formación de geles de óxidos de metales de transición en una dispersión micelar y la mayoría se refiere a la síntesis de nanopartículas^{3,6,10,11,14}. Hirai y col.¹⁴ estudiaron el mecanismo de formación de partículas ultrafinas de TiO_2 en micelas inversas de AOT en isooctano por hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ disuelto en 1-butanol. En estas condiciones la formación de partículas está controlada por la concentración de alcóxido y el número de micelas y los procesos de hidrólisis, nucleación y crecimiento de partículas ocurrirían en las micelas. Zang y col.⁶ estudiaron las interacciones de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en micelas inversas de AOT en isooctano empleando sondas ópticas solubles en H_2O , de distinta carga; los resultados de estos autores indican que los colorantes situados en distintos lugares de la micela, tienen diferente eficiencia de transferencia electrónica interfacial fotoinducida desde el colorante al TiO_2 .

Los antecedentes sobre geles sintetizados a partir de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ en micelas inversas de AOT son escasos^{16,17}. Según los parámetros de síntesis, Moran y col.^{10,18} obtienen soles, geles y nanopartículas de titania por hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio (TPT) en micelas inversas de AOT. A partir del análisis de los procesos de formación y agregación, de las fases cristalinas y de las dimensiones de los precipitados estos autores desarrollaron un modelo para interpretar la formación de partículas. Stathatos y col.^{19,20} analizaron la estructura de películas delgadas de TiO_2 obtenidas a partir de geles preparados con TPT en micelas inversas de AOT en ciclohexano,

obteniendo un material altamente estructurado formado por filamentos largos paralelos. Estos autores proponen que la reorganización del surfactante induce a la formación de estas estructuras.

Esta síntesis en medio microheterogéneo abre varios interrogantes ya que se desconoce si la hidrólisis tiene lugar dentro de la micela o se produce como consecuencia del intercambio micelar. Por otra parte, hay evidencias de formación de nanopartículas cuya interacción conduce a la formación de geles o precipitados, pero hay dudas acerca de la participación del surfactante en estos procesos y, en particular, acerca de la localización del surfactante en los geles. Sobre esta base, el objetivo de esta parte del trabajo fue seguir la transición sol-gel y la estructura de los geles de titania sintetizados en micelas inversas de AOT (2 etil hexil sulfosuccinato de sodio) en hidrocarburo. Al igual que para los sistemas presentados en los *Capítulos IV* y *V*, se emplearon sondas fotofísicas y se analizó la anisotropía de fluorescencia y la evolución de la señal optoacústica.

VI.2. PROPIEDADES DE MICELAS INVERSAS DE AOT

AOT es un sólido blando y blanco que produce dispersiones transparentes en solventes orgánicos⁴. En la Figura VI.1 se muestra la estructura molecular de este surfactante que se caracteriza por solubilizar significativas cantidades de H₂O formando micelas inversas en una amplia variedad de líquidos hidrofóbicos^{4,21-23}.

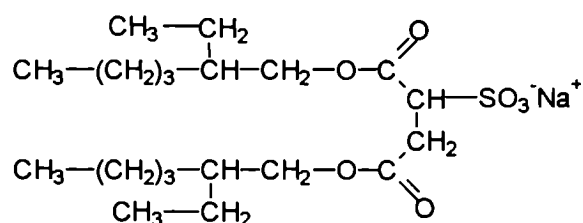


Figura VI.1: Estructura molecular de AOT.

Los métodos empleados para la determinación de las propiedades de estas micelas abarcan una gran variedad de técnicas dispersivas y espectroscópicas⁴. Un aspecto importante ha sido la caracterización del estado de H₂O en micelas inversas de diferente tamaño empleando sondas ópticas con espectros de absorción²⁴⁻²⁷ y/o de fluorescencia sensibles al solvente^{28,29}. En estos estudios se han empleado sondas fluorescentes sensibles a la polaridad^{5,28,30,31} y a la microviscosidad^{28,31-35} así como sondas de pH³⁶. Del análisis global de esta información se sabe que las micelas inversas de AOT son altamente estables, térmica y fotoquímicamente. A los fines prácticos, las dispersiones de AOT se pueden considerar como formadas por agregados esféricos monodispersos, con las colas alifáticas de las moléculas AOT orientadas hacia la fase orgánica

(Figura VI.2). Las cabezas de los grupos anfífilos y los contraiones Na^+ residen en el núcleo o dominio acuoso esférico de la micela, donde son hidratados por las moléculas de H_2O . El tamaño de las micelas se puede controlar por la relación molar entre H_2O y surfactante, usualmente expresada por $w_o = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{AOT}]$. Se confirma la variación lineal del radio del dominio acuoso de la micela, R_w , con w_o según la siguiente relación, válida para $w_o > 10$ ^{1,37}:

$$R_w(\text{\AA}) = 1,5 w_o.$$

Por medidas de SANS se determinó el radio hidrodinámico de la micela, R_{hid} , que considera la longitud de la molécula de AOT ((11-12 Å)¹⁰):

$$R_{hid}(\text{nm}) = 0,175 w_o + 1,5.$$

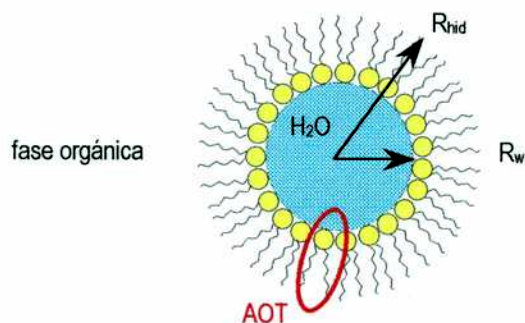


Figura VI.2: Diagrama de micela inversa de AOT.

Otros factores tales como la naturaleza del solvente, temperatura y fuerza iónica también afectan el tamaño del dominio acuoso³⁸.

Las propiedades de la fase acuosa atrapada en el surfactante dependen de w_o y difieren de las propiedades macroscópicas del agua. Para valores bajos de w_o (< 12), el agua disponible en las cavidades se encuentra completamente ligada a las cabezas polares (*agua de hidratación*). Para $w_o > 12$, las moléculas de H_2O libre ocupan el centro de las micelas, con propiedades similares a las del agua líquida. Las moléculas de H_2O ligadas y libres coexisten y se intercambian rápidamente. Para el agua ligada se propone que hay 1-2 moléculas de H_2O por molécula AOT atrapadas en la interfaz y que no interactúan por enlaces de H con sus vecinos³⁹, formando una capa de agua de 3-4 Å⁴⁰. La capacidad de solubilizar H_2O , dada por $w_o^{m\acute{a}x}$, es fuertemente dependiente del solvente, de la presencia de iones y/o impurezas y de la temperatura ($w_o^{m\acute{a}x} \cong 60$ para isooctano a 25 °C⁴¹).

Cuando se solubilizan reactivos en las micelas, el control de la reactividad depende de las concentraciones de agua y surfactante, de la fuerza de interacción entre ambos, del tamaño y de la polaridad del dominio acuoso y de la viscosidad microscópica^{1,4,29}. Las reacciones químicas también son influenciadas por el proceso de intercambio entre los dominios acuosos cuando ocurren colisiones debidas al movimiento Browniano de las micelas^{22,42,43}.

VI.3. SINTESIS DE SOL-GELES DE TITANIA EN MEDIO MICELAR

Los sol-geles de titania se sintetizaron por hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ en micelas inversas de $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{hidrocarburo}$, según un método desarrollado en el laboratorio^{16,17}. El tamaño de las micelas se controló por la adición de H_2O a una solución madre 0.4 M de AOT en hidrocarburo⁶. Se agregó $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ a la solución micelar, rápidamente y con agitación manual vigorosa durante 10 segundos (Figura VI.3). Las muestras se prepararon por peso y en frascos o tubos con tapa, cada una de ellas se identificó por la relación de concentraciones molares $\text{AOT}/\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4/\text{H}_2\text{O}$. Todas las muestras se prepararon a temperatura ambiente y presión atmosférica. En la mayoría de las síntesis se utilizó isooctano como solvente orgánico y en algunos casos se empleó n-hexano.

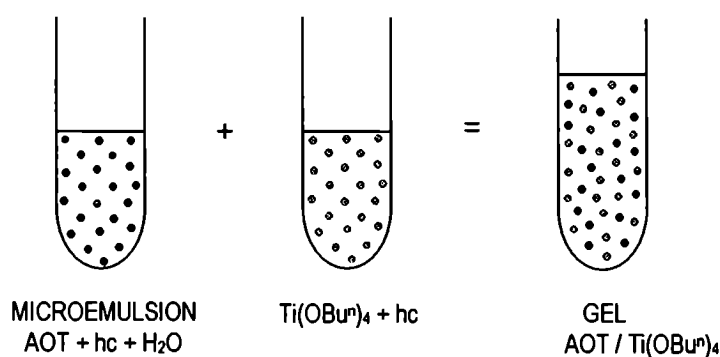


Figura VI.3: Método de síntesis en micelas inversas.
hc: hidrocarburo (isooctano o n-hexano).

Las características del material sintetizado dependen de la proporción de reactivos y de las condiciones de síntesis (temperatura, presión, humedad, etc.). Los parámetros principales que gobiernan las reacciones de hidrólisis y condensación son w_o y la relación de concentraciones molares $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4] = b$. Cuando b aumenta la estructura es más densa y ocurre precipitación. Este método de síntesis permite obtener materiales con distintas características (soles, geles, precipitados), donde t_x puede variar de segundos a meses.

Se sintetizaron geles de titania en micelas inversas de AOT variando los valores de w_o , b y en algunos casos, el hidrocarburo que constituye la fase orgánica. Si bien se hicieron numerosos ensayos, sólo se obtuvieron geles para algunos sistemas. Por otra parte, en muchos casos la evolución de los sistemas con idénticas concentraciones de reactivos fue diferente, probablemente debido a parámetros incontrolables (humedad ambiente, contenido de agua en solventes orgánicos). Teniendo en cuenta que el objetivo del trabajo es comprobar la utilidad de los métodos fotofísicos para el seguimiento de la transición sol-gel, en todos los casos las

⁶No se contabiliza el agua de hidratación de AOT o de hidrocarburo.

medidas se contrastan con una estimación independiente de t_g (ver *Secc. VI.4.a*). La composición inicial de los sistemas que se presentan en este *Capítulo* se detallan en la *Tabla VI.1*.

Tabla VI.1: Composición inicial de AOT, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ y H_2O de los sistemas que se presentan en este *Capítulo* (I a VI en isooctano, VII en n-hexano).

Sistema	AOT / $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ / H_2O	w_o	h
I	0.2/0.4/8	40	20
II	0.2/0.8/8	40	10
III	0.1/0.1/0.2	2	2
IV	0.1/0.16/0.32	3.2	2
V	0.1/0.2/0.4	4	2
VI	0.1/0.25/0.5	5	2
VII	0.1/0.25/0.5	5	2

Los geles obtenidos en los *sistemas I y II* resultaron transparentes pero el *sistema I* forma un gel elástico y compacto mientras que el *sistema II* es prácticamente un líquido no muy viscoso. Los geles obtenidos con micelas pequeñas (*sistemas III-VII*) fueron mucho más opacos. Después de varios días los *sistemas I y II* eran geles monolíticos con pocas fracturas y una cierta tonalidad amarillenta, mientras que generalmente se observaron geles fracturados (*Apéndice, Foto VI.1*) o una separación de fases para los sistemas sintetizados en micelas con $w_o < 10$ (*Apéndice, Foto VI.2*). También se obtuvieron monolitos en forma de disco (*Apéndice, Foto VI.3*). En todos los casos los sistemas envejecidos presentaron el color típico del Ti^{3+} por exposición a la luz, que desaparece luego de un período prolongado de oscuridad.

Los difractogramas de RX de los productos envejecidos sintetizados en micelas grandes ($w_o = 40$) presentan una estructura de tipo anatasa con partículas de (44 ± 6) Å (*Figura VI.4.a*). Los sintetizados en micelas pequeñas ($w_o < 10$) presentan características de un sólido amorfo (*Figura VI.4.b*).

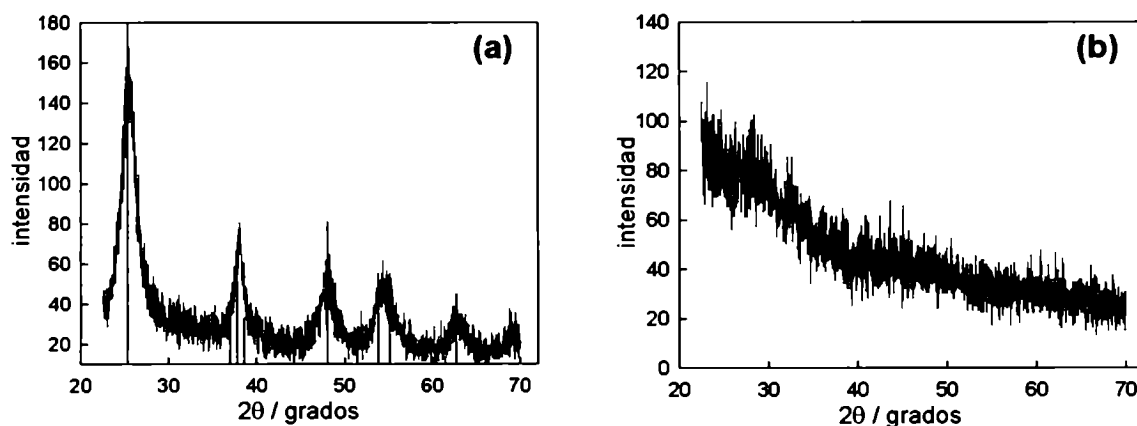


Figura VI.4: Difractogramas de RX de los *sistemas I* (a) y *VI* (b) secados a temperatura ambiente. En rojo aparece el patrón de difracción correspondiente a la estructura cristalina anatasa.

VI.4. RESULTADOS

VI.4.a. Seguimiento de la Evolución del Sistema por Densidad Óptica.

A diferencia de los alcogeles, para estos sistemas micelares hay un aumento importante de la densidad óptica debido a la dispersión de luz por las partículas formadas. La variación de la atenuación a 800 nm (DO_{800}) provee un criterio para estimar t_g que coincide con la detección visual de la transición sol-gel y con la evolución de la viscosidad^{16,17}. A partir de la evolución de DO_{800} (Figura VI.5) se estimó t_g como el umbral de divergencia⁵. La determinación de t_g por este método no es muy precisa pero es un criterio menos subjetivo que la determinación visual^{7,44}.

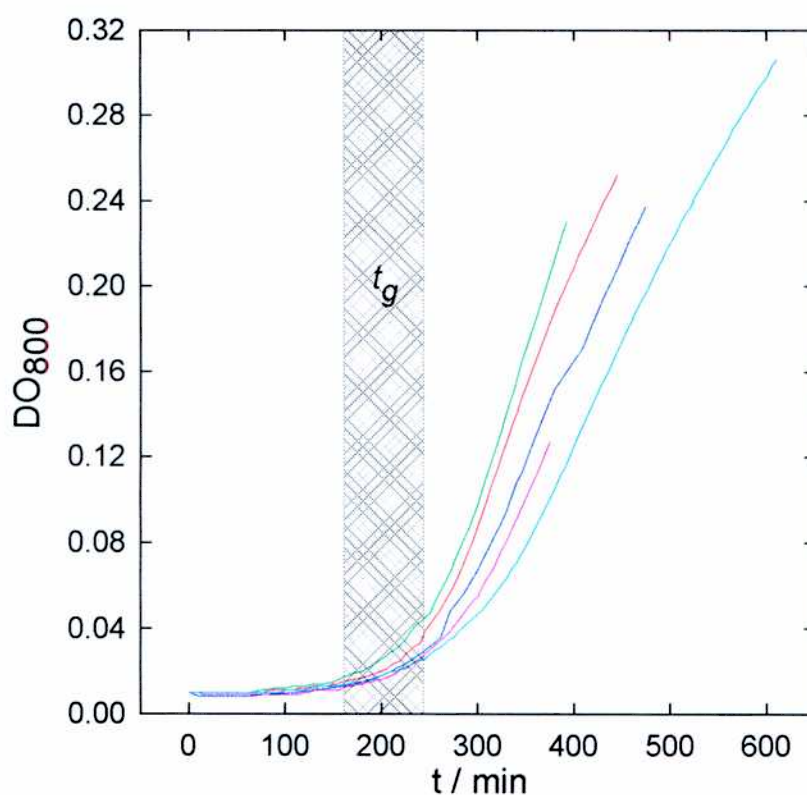


Figura VI.5: Evolución temporal de DO_{800} de distintas muestras del sistema I.

⁵Notar que las curvas de la Figura VI.5 corresponden a diferentes muestras con la misma composición.

VI.4.b. Seguimiento por Espectroscopía FTIR.

Este método se empleó sólo para el seguimiento de los sistemas sintetizados en micelas grandes, para los cuales se tiene una buena definición de la banda alrededor de 2100 cm^{-1} , asignada a agua asociada⁴⁵⁻⁴⁷. La Figura VI.6 muestra el espectro FTIR entre 1800 y 2600 cm^{-1} para microemulsiones de $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{isooctano}$ con distinto w_o . A medida que aumenta w_o esta banda tiene un ligero desplazamiento hacia energías mayores y prácticamente no es detectable para $w_o < 5$.

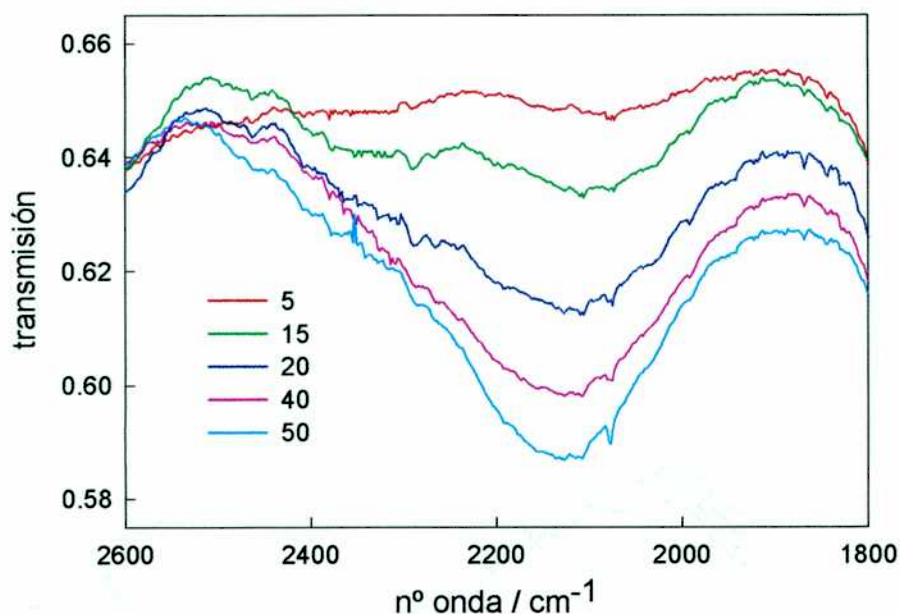


Figura VI.6: Banda IR a $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ para microemulsiones con diferente cantidad de H_2O . Se indica el valor w_o de cada muestra.

En la Figura VI.7 se muestra el espectro FTIR completo del *sistema I* apenas preparado y en la Figura VI.8, el espectro durante la gelación para el intervalo correspondiente a las vibraciones del agua asociada ($1800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$). En este sistema la banda está ubicada a $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$ y su intensidad disminuye con el tiempo.

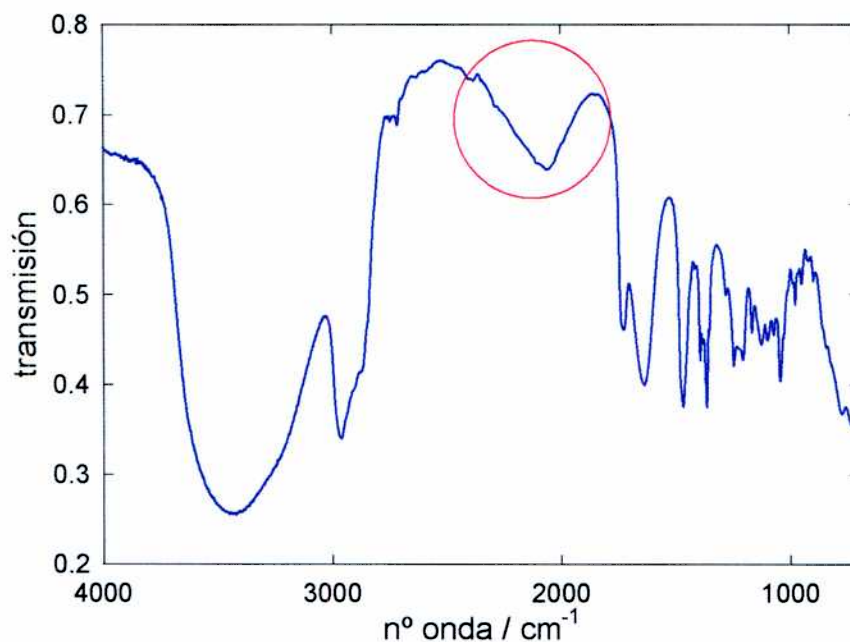


Figura VI.7: Espectro IR completo de *sistema I* apenas preparado. El círculo indica la banda que es analizada.

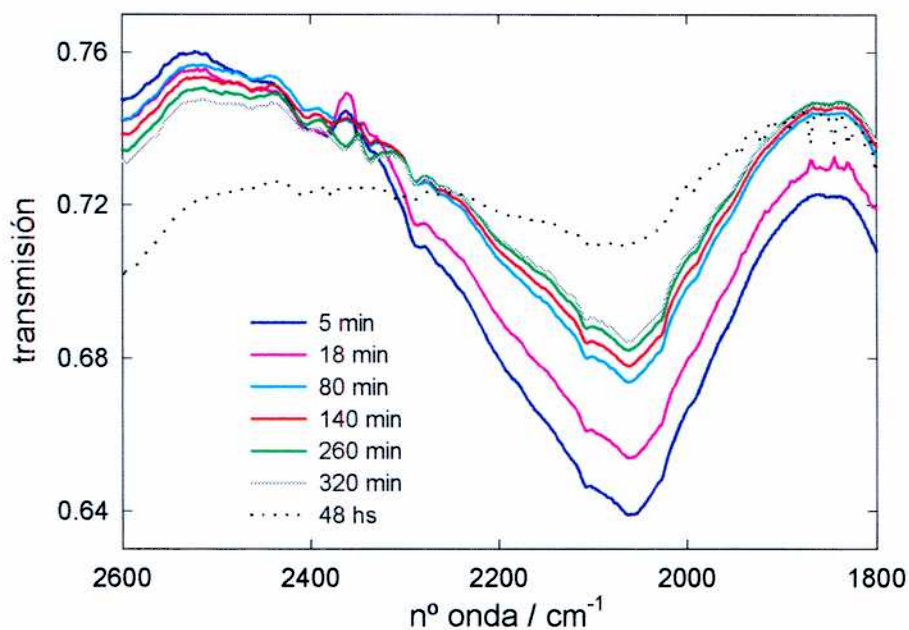


Figura VI.8: Evolución de la banda a 2070 cm^{-1} de *sistema I* durante la gelificación. Se indica el tiempo en el que fue tomado el espectro, a partir de la mezcla de reactivos. (El espectro a 48 hs. fue tomado con otro blanco).

VI.4.c. Anisotropía de Fluorescencia, AF.

Se seleccionaron sondas hidrofílicas e hidrofóbicas, según los criterios mencionados en el *Capítulo II*. La síntesis en micelas inversas con $w_o = 40$ permitió analizar tanto la respuesta en la fase acuosa como en la fase orgánica, mientras que para $w_o \leq 5$ sólo se realizó el seguimiento de la fase orgánica pues la rotación de sondas en la fase acuosa está, desde el inicio, fuertemente impedida.

Las sondas elegidas fueron *VC* para la fase acuosa y *DPH* y *PR* para la fase orgánica. En las Figuras VI.9, VI.10 y VI.11 se muestran la estructura molecular y los espectros de absorción y de emisión de las sondas en isooctano.

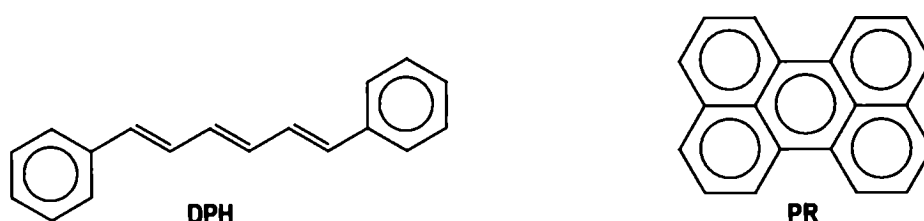


Figura VI.9: Estructura molecular de las sondas fluorescentes empleadas en la fase orgánica: difenil-1,3,5,-hexatrieno (*DPH*) y perileno (*PR*).

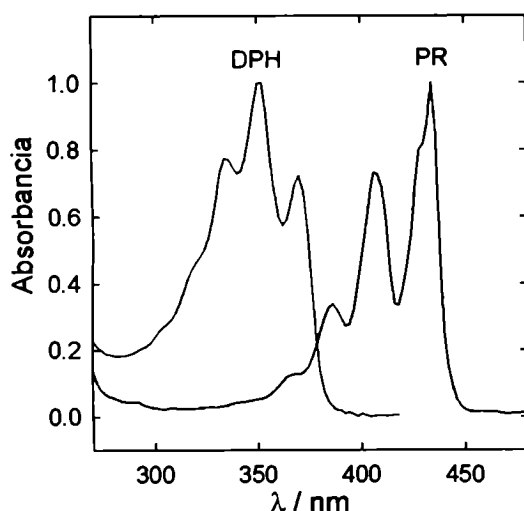


Figura VI.10: Espectro de absorción normalizado de *DPH* y *PR* en isooctano a 25 °C.

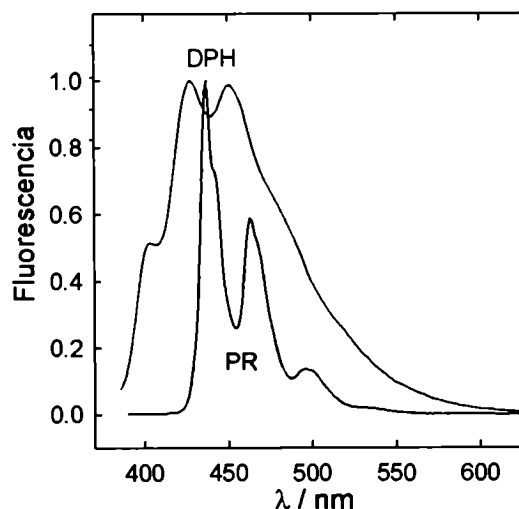


Figura VI.11: Espectro de emisión normalizado de *DPH* ($\lambda_{exc} = 370\text{nm}$) y *PR* ($\lambda_{exc} = 435\text{nm}$) en isooctano a 25 °C.

VC en H_2O fue descrito en el *Capítulo III*. En micelas inversas, VC se solubiliza sólo en la fase acuosa y, por ser una molécula con carga positiva se ubica cerca de las cabezas polares del surfactante⁴⁸ $\square$. DPH es una sonda fluorescente hidrofóbica que se emplea para estudiar cambios de fase en vesículas lipídicas⁴⁹. En micelas inversas tiende a ubicarse entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante⁵⁰. PR es una sonda hidrofóbica que se ubica en el seno de la fase orgánica⁵¹.

Para cada sonda se midió AF en el gel y en el solvente puro. Simultáneamente se registró DO_{800} del gel sin sonda para estimar t_g como se detalló en la *Secc. VI.4.a*.

VI.4.c.1 SEGUIMIENTO DE LA FASE ACUOSA

En la *Figura VI.12* se muestra la variación de $\langle r \rangle$ y de la intensidad en el máximo de fluorescencia, I_f^{max} , de VC durante la evolución del *sistema I* junto con DO_{800} . Durante la medida, el factor G se mantuvo constante dentro de un 5%. $\langle r \rangle$ aumenta rápidamente alcanzando un

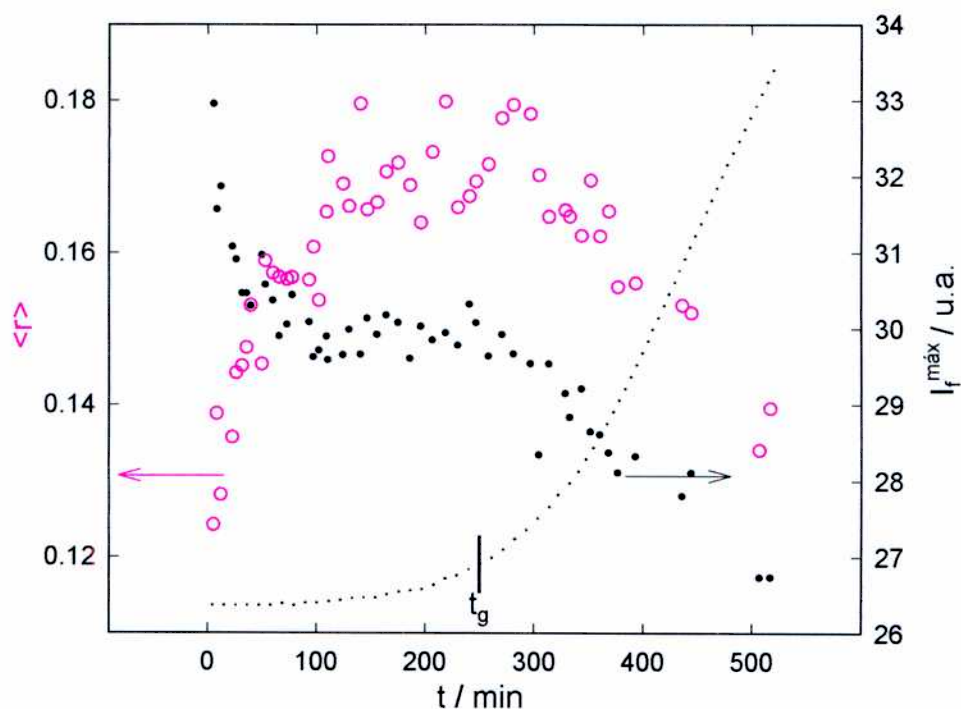


Figura VI.12: Anisotropía ($\circ$) e intensidad en el máximo de fluorescencia ($\bullet$) de VC durante la evolución del *sistema I* y DO_{800} (.....) en unidades arbitrarias. Se indica t_g estimado según se mencionó en la *Secc. VI.4.a*.

⁴⁸ Se verificó que VC es insoluble en isooctano.

valor máximo, $\langle r \rangle = 0.171 \pm 0.005$. A partir de los 300 minutos, $\langle r \rangle$ disminuye hasta llegar a valores próximos a los iniciales, que son superiores a los medidos en H_2O (Figura IV.6). Al mismo tiempo, $I_f^{máx}$ disminuyó, manteniendo un valor constante desde 100 min hasta t_g^{52} . El valor de $\langle r \rangle$ en el sistema micelar medido sin agregado de alcóxido coincide con los de Wittouck y col.⁴⁸ para sistemas similares y es prácticamente un orden de magnitud mayor que el de VC en agua. Notar que el aumento de $\langle r \rangle$ de VC durante la evolución de los geles micelares es mucho mayor que el registrado para los alcogeles y para los hidrogeles. Sin embargo, el valor máximo es inferior al correspondiente a una rotación completamente restringida ($r_0 = 0.35$)

La Figura VI.13 muestra los resultados para VC en el *sistema II*. Durante la evolución del sistema el factor G no cambió y $\langle r \rangle$ aumentó más rápido que en el *sistema I*, para luego permanecer constante. Se observa que en ambas muestras se alcanzó el mismo valor máximo de $\langle r \rangle$. Es destacable que el *sistema II* presenta el mismo tipo de aumento en $\langle r \rangle$ que el *sistema I*, a pesar que, al finalizar las medidas presenta propiedades más próximas a un líquido.

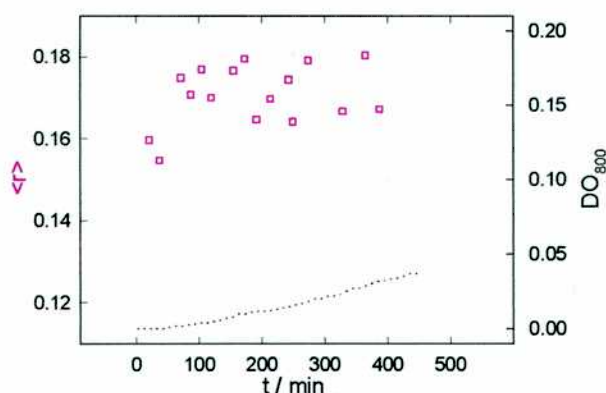


Figura VI.13: Anisotropía de fluorescencia ($\square$) de VC durante la evolución del *sistema II* y DO_{800} (.....) en unidades arbitrarias.

⁵²La intensidad de fluorescencia se puede analizar mediante el espectro de emisión de la muestra o bien a partir de las medidas de $\langle r \rangle$ donde se verifica que $I_f = I_{VV} + 2 G I_{VH}$. Se comprobó que ambas respuestas coinciden.

VI.4.c.2 SEGUIMIENTO DE LA FASE ORGANICA

* PERILENO, PR.

En la **Figura VI.14** se muestra $\langle r \rangle^{\text{a}}$ y la intensidad en el máximo de fluorescencia, $I_f^{\text{máx}}$, de PR en el *sistema I*. En este caso, G permanece constante hasta los ~200 minutos y luego aumenta un 6%. Inicialmente $\langle r \rangle$ tiene un valor mayor al de PR en isooctano, se mantiene constante hasta los 200 minutos y a partir de allí aumenta hasta $\langle r \rangle = 0.045$. Este comportamiento es similar al de DO_{800} y opuesto al de $I_f^{\text{máx}}$ del colorante en el gel que presenta una caída a partir del mismo tiempo, que es próximo a t_g .

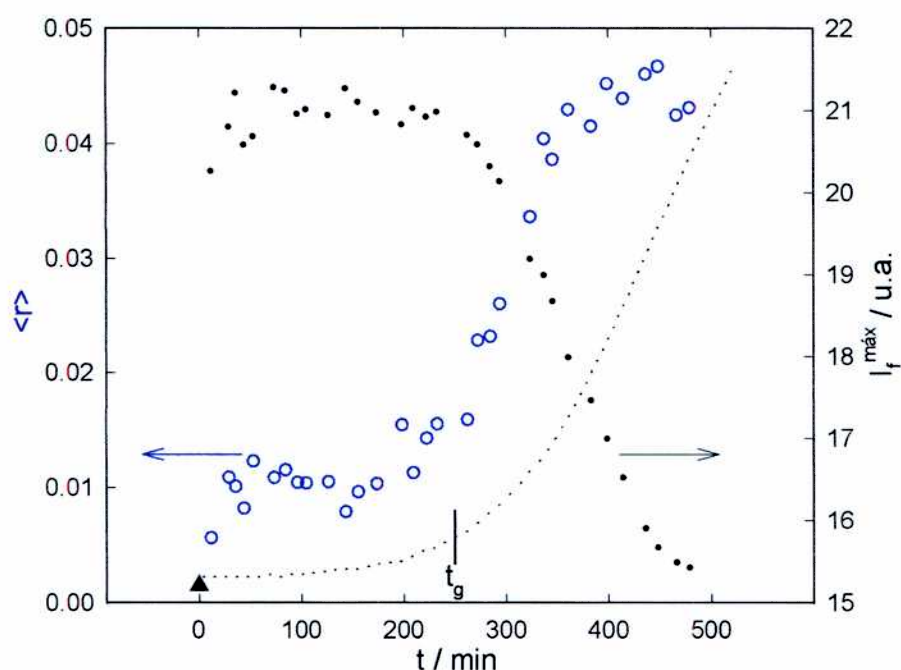


Figura VI.14: Anisotropía (○) e intensidad en el máximo de fluorescencia (●) de PR durante la evolución del *sistema I*, anisotropía de fluorescencia de PR en isooctano (▲) y DO_{800} (.....) en unidades arbitrarias. Se indica t_g estimado según se mencionó en la Secc. VI.4.a.

Por el contrario, en la **Figura VI.15** se observa que para el *sistema II* hay un incremento de $\langle r \rangle$ mucho menor y levemente superior al de AF de la sonda en isooctano. En este caso el valor final de $\langle r \rangle$ es cuatro veces menor que en el *sistema I*, que indica un entorno menos rígido. Durante la medida, el factor G permanece constante.

^aPara las medidas de $\langle r \rangle$ se eligieron λ_{exc} y λ_{em} como las correspondientes a las bandas de mayor intensidad.

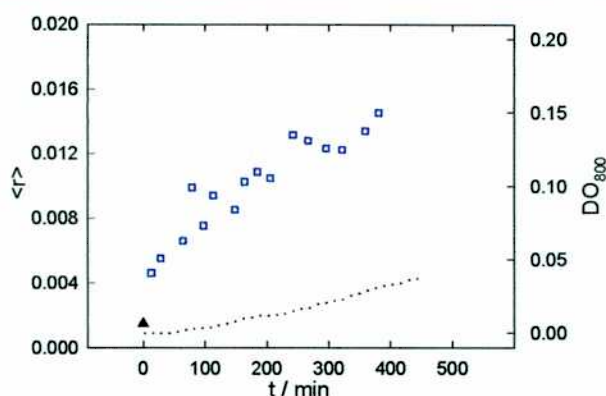


Figura VI.15: Anisotropía de fluorescencia (□) de PR durante la evolución del sistema II, anisotropía de fluorescencia de PR en isooctano (▲) y DO_{800} (.....) del sistema II en unidades arbitrarias.

Los valores de $\langle r \rangle$ para esta sonda son relativamente bajos y no se encontraron datos en la literatura para sistemas micelares de AOT. Sin embargo, los valores de la Figura VI.14 son del orden de las medidas para el PR disuelto en cloroformo en mezclas de surfactantes no iónicos y SDS ($0.02 \leq \langle r \rangle \leq 0.08$)⁵² y significativamente más chicos que el correspondiente a la rotación completamente restringida ($r_0 = 0.36$).

En la Figura VI.16 se muestra el comportamiento de la intensidad en el máximo de fluorescencia, $I_f^{máx}$, y AF de PR y DO_{800} durante la evolución del sistema III. $I_f^{máx}$ permanece constante durante la gelificación, al igual que el factor G, mientras que $\langle r \rangle$ presenta un máximo al comienzo de las medidas y luego decae. El valor máximo de $\langle r \rangle$ para este sistema es 2.5 veces menor que para el sistema I y similar al observado a tiempos largos para el sistema II.

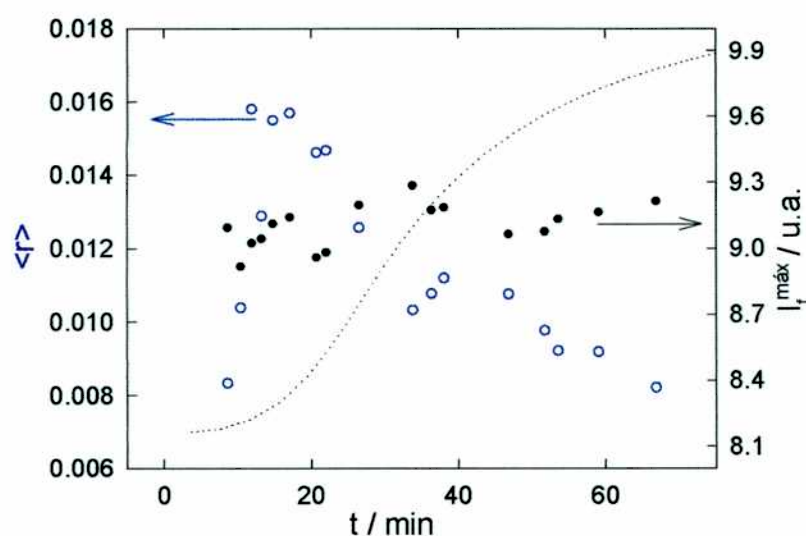


Figura VI.16: Anisotropía de fluorescencia (○) e intensidad del máximo de fluorescencia (●) de PR durante la evolución del sistema III. DO_{800} (.....) del gel en unidades arbitrarias.

✱ DIFENIL-1,3,5-HEXATRIENO, DPH.

No se observan diferencias entre los espectros de absorción de la sonda en isooctano y en microemulsión y los valores de $\langle r \rangle$ son similares en ambos casos⁵.

En la Figura VI.17 se muestra $\langle r \rangle$ y la intensidad en el máximo de emisión de DPH durante la gelificación del sistema I. En este caso hay una variación en G (22%) después de t_g , mayor que en los casos anteriores. Nuevamente, $\langle r \rangle$ pasa por un máximo decreciendo para $t > 300$ min hacia los valores próximos a los iniciales. $I_f^{máx}$ decae a partir de los 30 min y para $t > 300$ min tiene un valor comparable a la emisión medida para el sistema sin DPH, ya que $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ a $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm presenta una intensidad de fluorescencia no despreciable.

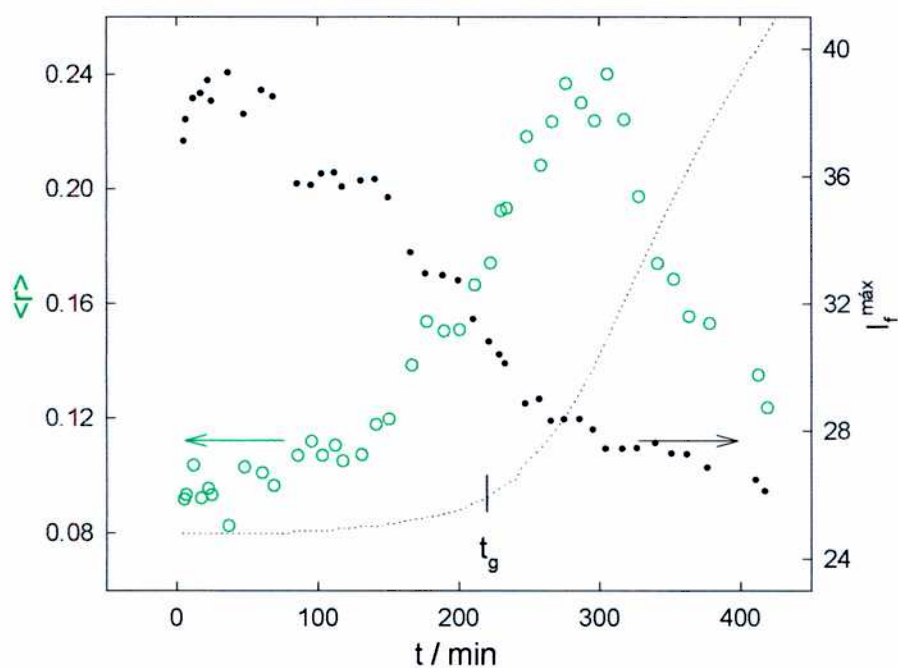


Figura VI.17: Anisotropía (○) e intensidad en el máximo de fluorescencia (●) de DPH durante la evolución del sistema I y DO_{800} (.....) en unidades arbitrarias. Se indica t_g estimado según se mencionó en la Secc. VI. 4. a.

⁵ Para las diferentes combinaciones de λ_{exc} y λ_{em} , correspondientes a los distintos máximos del espectro, los valores de $\langle r \rangle$ de DPH en isooctano son pequeños (0.004 a 0.012).

En la Figura VI.18 se representan las misma magnitudes para el *sistema III*. $I_f^{máx}$ disminuye durante los primeros 40 minutos y luego permanece constante. Mientras que DO_{800} aumenta a partir de los 40 min. $\langle r \rangle$ aumenta desde el comienzo, presenta un máximo a un tiempo que coincide con el de la subida de DO_{800} . Para otros sistemas con $w_0 \leq 5$ y para $\lambda_{em} = 460$ y 490 nm se obtuvo un valor máximo de $\langle r \rangle$ similar ($\langle r \rangle_{máx} = 0.10$) que es 2.5 veces menor que el registrado para el *sistema I*.

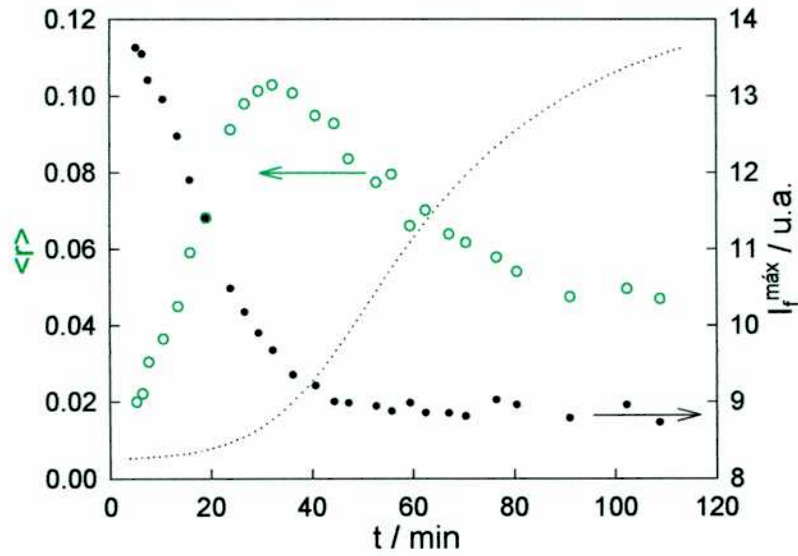


Figura VI.18: Anisotropía de fluorescencia ($\circ$) e intensidad del máximo de fluorescencia ($\bullet$) de DPH durante la evolución del sistema IV. DO_{800} (.....) del gel en unidades arbitrarias.

VI.4.d. Optoacústica, OA.

Mediante la evolución de la señal OA, S_{OA} , de una sonda calorimétrica inmersa en la fase orgánica del *sistema I* se detectaron los cambios durante la gelificación, independientemente de la calidad óptica de la muestra. En todos los casos se registró DO_{800} simultáneamente en un experimento replicado. Se eligió como sonda calorimétrica al ferroceno (compuesto habitualmente usado como referencia en OA) por su alta solubilidad en medios orgánicos y porque absorbe a la longitud de onda de excitación del experimento (Figura VI.19). La sonda se disolvió en la solución $Ti(OBu^i)_4$ /hidrocarburo que luego se incorporó a la microemulsión.

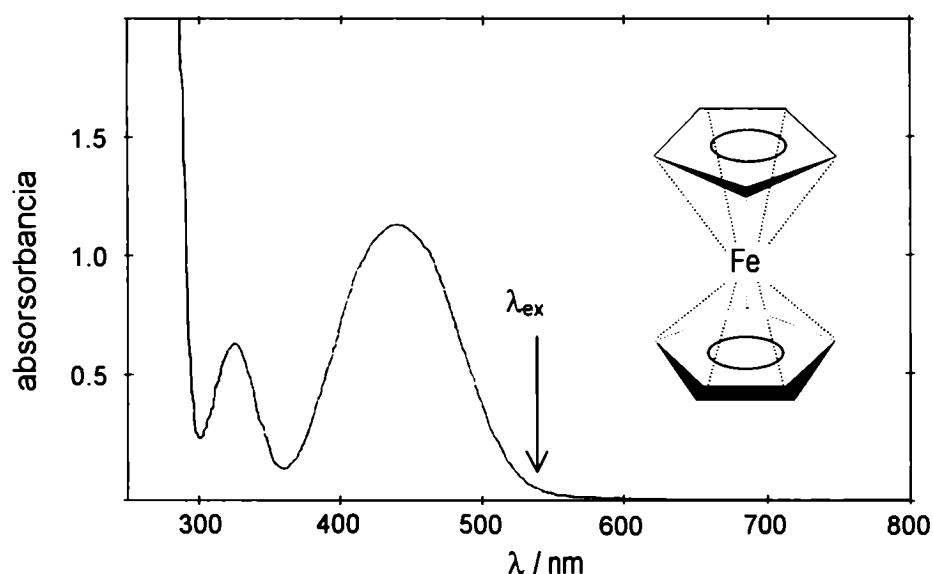


Figura VI.19: Estructura molecular y espectro de absorción de ferroceno. La flecha indica la longitud de onda de excitación.

La forma de S_{OA} de la sonda durante la gelificación del *sistema I* se presenta en la Figura VI.20. Los picos a tiempos largos son producidos por el rebote de la señal sobre las paredes de la celda. A tiempos cortos ($< 2 \mu s$) se originan picos debidos probablemente a ondas transversales que se propagan por la pared de la celda cuando el gel se va rigidizando.

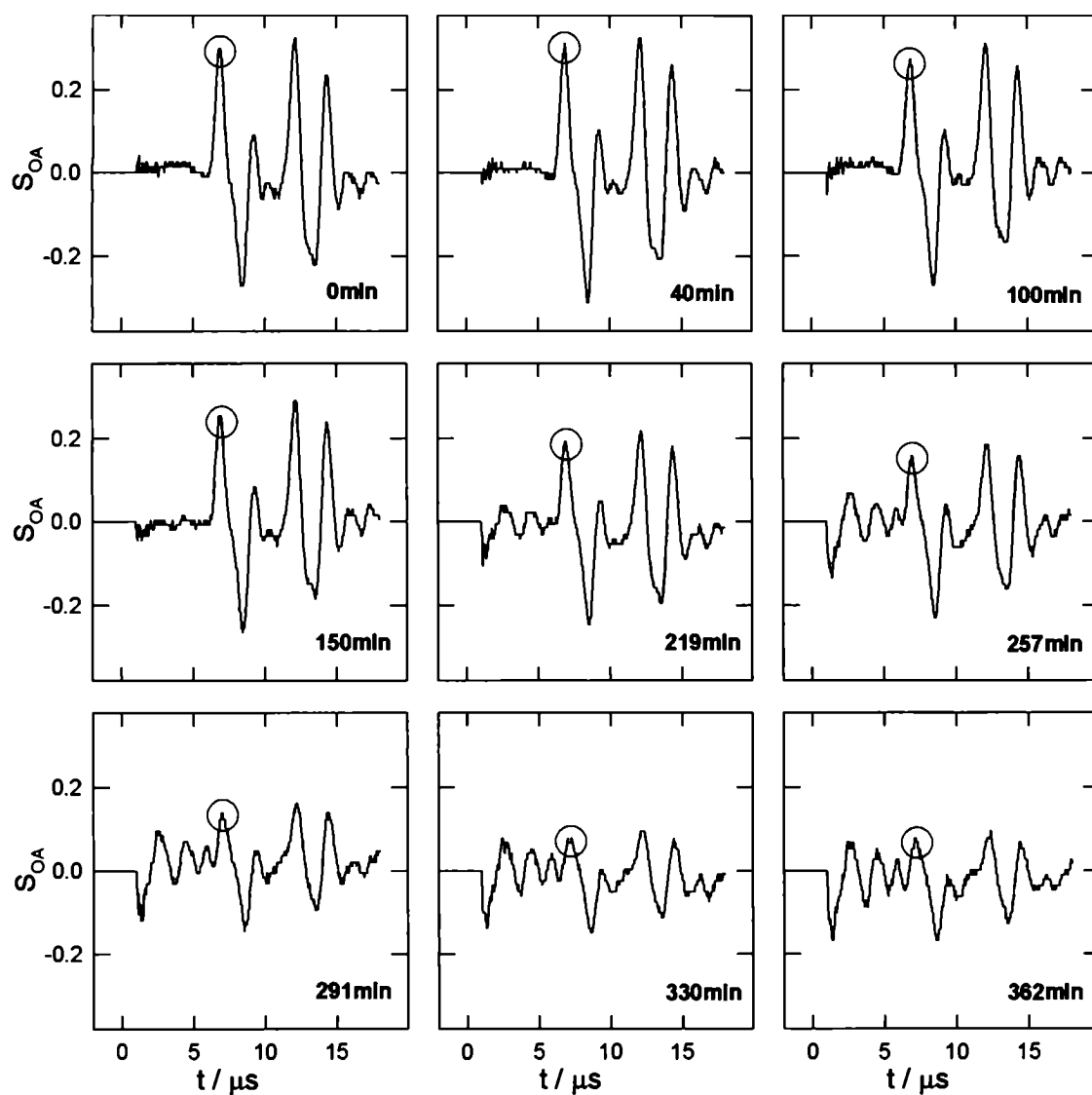


Figura VI.20: Señales OA de ferroceno en el proceso de gelificación del *sistema I*. En cada caso se indica el tiempo transcurrido desde la mezcla de reactivos y el pico que señala el tiempo de retardo de la señal OA, t_{OA} . Nota: sólo se muestran algunas de las medidas tomadas durante el experimento.

A medida que el *sistema I* evoluciona la amplitud de S_{OA} , H , disminuye (Figura VI.21) y se verifica una relación lineal entre H y la energía transmitida por la muestra. Durante este proceso, el tiempo de retardo de S_{OA} , t_{OA} , se desplaza hacia tiempos mayores y presenta la misma tendencia que DO_{800} (Figura VI.22).

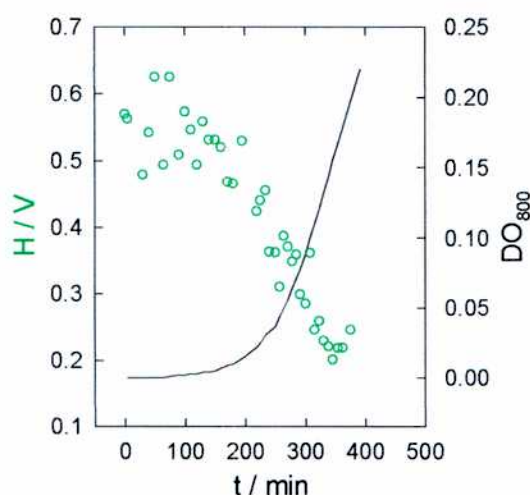


Figura VI.21: Evolución de la amplitud de la S_{OA} de ferroceno durante gelificación del sistema I. Se compara con DO_{800} .

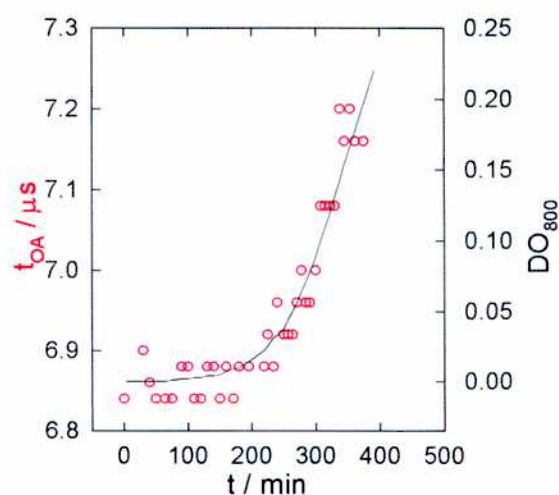


Figura VI.22: Evolución de t_{OA} durante la gelificación del sistema I con ferroceno. Se compara con DO_{800} .

En la Figura VI.23 se muestra la señal OA de ferroceno durante la evolución del *sistema V*. Para las primeras medidas, S_{OA} es similar a la de ferroceno en isooctano. El tiempo de retardo de la señal permaneció constante durante el experimento. En la Figura VI.24 se muestra la evolución temporal de H que, en este caso, no correlaciona con DO_{800} . En la Figura VI.25 se muestran la respuesta OA para el *sistema VII* que tiene básicamente la misma forma que el gel sintetizado en isooctano. En la Figura VI.26 se puede apreciar como la amplitud de la señal OA normalizada por la energía del haz láser incidente, H/E_{laser} , disminuye durante la gelificación y el retardo de la primera onda acústica aumenta siguiendo el cambio de DO_{800} (Figura VI.27). El comportamiento de H y t_{OA} es similar al observado en geles con $w_o = 40$.

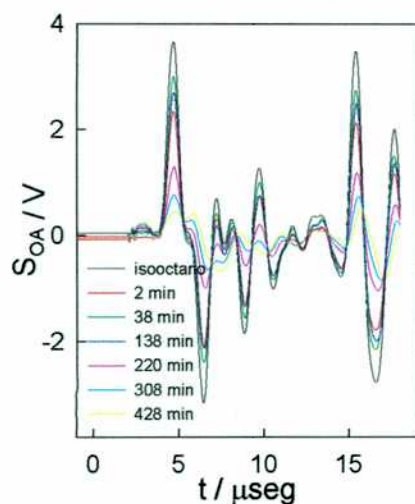


Figura VI.23: Señal OA de ferroceno en isooctano y durante la evolución del sistema V.

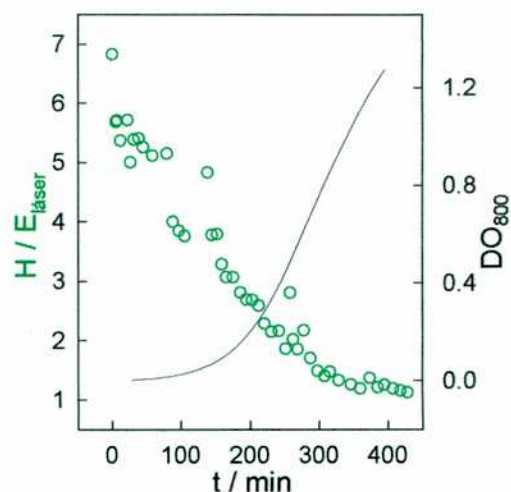


Figura VI.24: Amplitud normalizada de S_{OA} correspondientes a la Figura VI.23 y la evolución de DO_{800} .

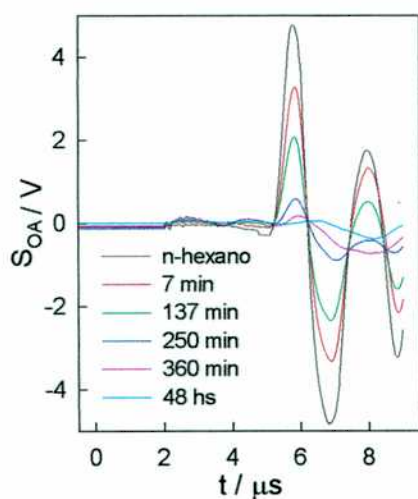


Figura VI.25: Señal OA de ferroceno en n-hexano y durante la evolución del sistema VII.

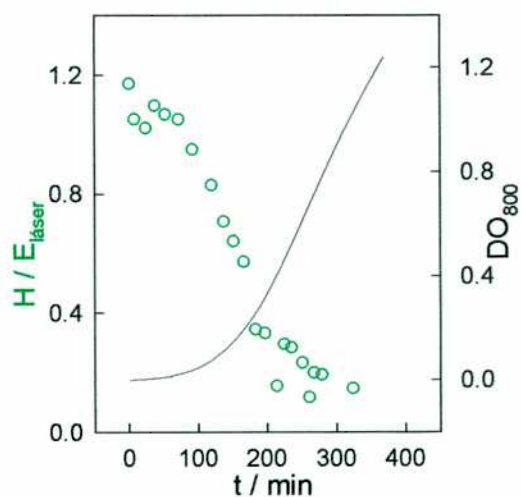


Figura VI.26: Amplitud normalizada de S_{OA} del sistema correspondiente a la Figura VI.25 y la evolución de DO_{800} .

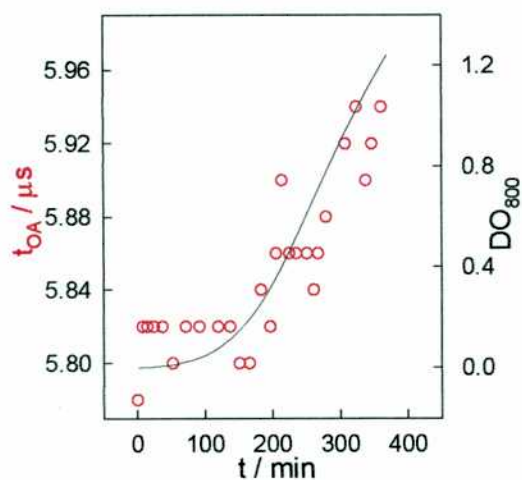


Figura VI.27: Evolución del tiempo de retardo de S_{OA} del sistema correspondiente a la Figura VI.25 y la evolución de DO_{800} .

VI.5. ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

FTIR. La banda a 2070 cm^{-1} da una medida de la cantidad de agua asociada. La variación del área de dicha banda en función del tiempo de gelación, ajusta con un decaimiento biexponencial, con tiempos característicos $\tau_1 = 8$ minutos y $\tau_2 = 107$ minutos (Figura VI.28).

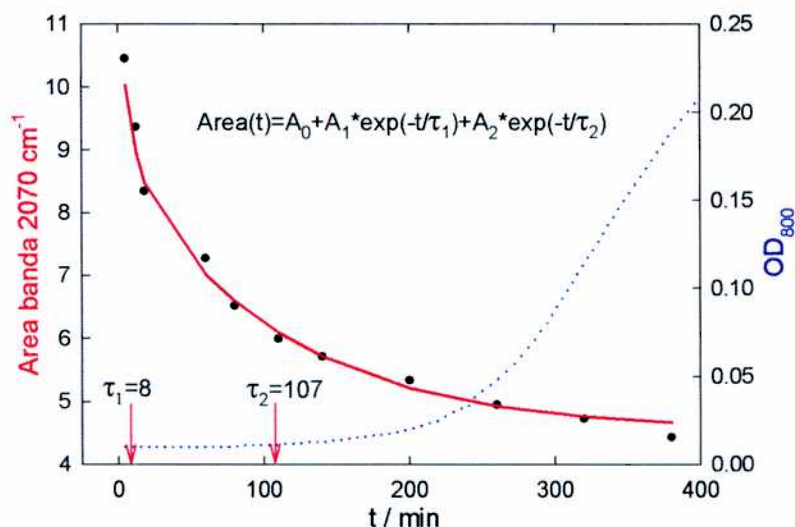


Figura VI.28: Evolución temporal del área de la banda a 2070 cm^{-1} y su ajuste por una función biexponencial. Se grafica la medida correspondiente de DO_{800} .

Anisotropía de fluorescencia. La evolución temporal de $\langle r \rangle$ para *VC* y *DPH* tiene como rasgo distintivo la definición de un máximo en el entorno de t_g (Figuras VI.12 y 17) mientras que para *PR* se registra un aumento para $t > t_g$ (Figuras VI.14). Este comportamiento podría deberse a la contribución de la luz dispersada por partículas de mayor tamaño que produce el aumento de DO_{800} . Sin embargo, no se encuentra una relación lineal entre $\langle r \rangle$ y DO_{800} ⁴⁹ que lleve a pensar en una depolarización por dispersión. Por otra parte, la disminución de I_f permite descartar un aumento ficticio de la anisotropía por detección de la luz dispersada de la excitación como fluorescencia. En base a estos argumentos y al comportamiento distintivo de cada sonda se descartó una contribución significativa de la dispersión a la variación de $\langle r \rangle$. La constancia del factor G observada en todas las muestras, con excepción de algunas con $w_0 < 10$, refuerza dicho argumento.

Por otra parte, la evolución de $\langle r \rangle$ tampoco sigue a la de I_f y por lo tanto su variación se debe a cambios en el entorno de la sonda. La contribución de I_f a $\langle r \rangle$ se evaluó suponiendo que para todo tiempo, t ,

$$\tau(t) = K I_f(t).$$

Tomando como referencia los parámetros a $t = 0$ ($\langle r \rangle(0)$, $\tau(0)$, $I_f(0)$) y suponiendo que la difusión rotacional es la principal contribución a la depolarización, de las Ecs. II.2, II.3 y IV.7, resulta:

$$\frac{\phi(t)}{\phi(0)} = \frac{\xi(t)}{\xi(0)} = \frac{I_f(t) \langle r \rangle(t)}{I_f(0) \langle r \rangle(0)} \frac{r_0 - \langle r \rangle(0)}{r_0 - \langle r \rangle(t)} \quad (\text{VI.1})$$

La Ec. VI.1 permite evaluar el cambio relativo de la microviscosidad del entorno sentido por cada colorante que se grafica en la Figura VI.29 para el sistema I. Aún con este tratamiento de los datos no se observa un máximo en el sistema II cuyas propiedades viscoelásticas son más parecidas a la de un líquido. Es interesante notar que el aumento relativo de la fricción local en el entorno de cada sonda es diferente, pues cada una está sensando entornos diferentes.

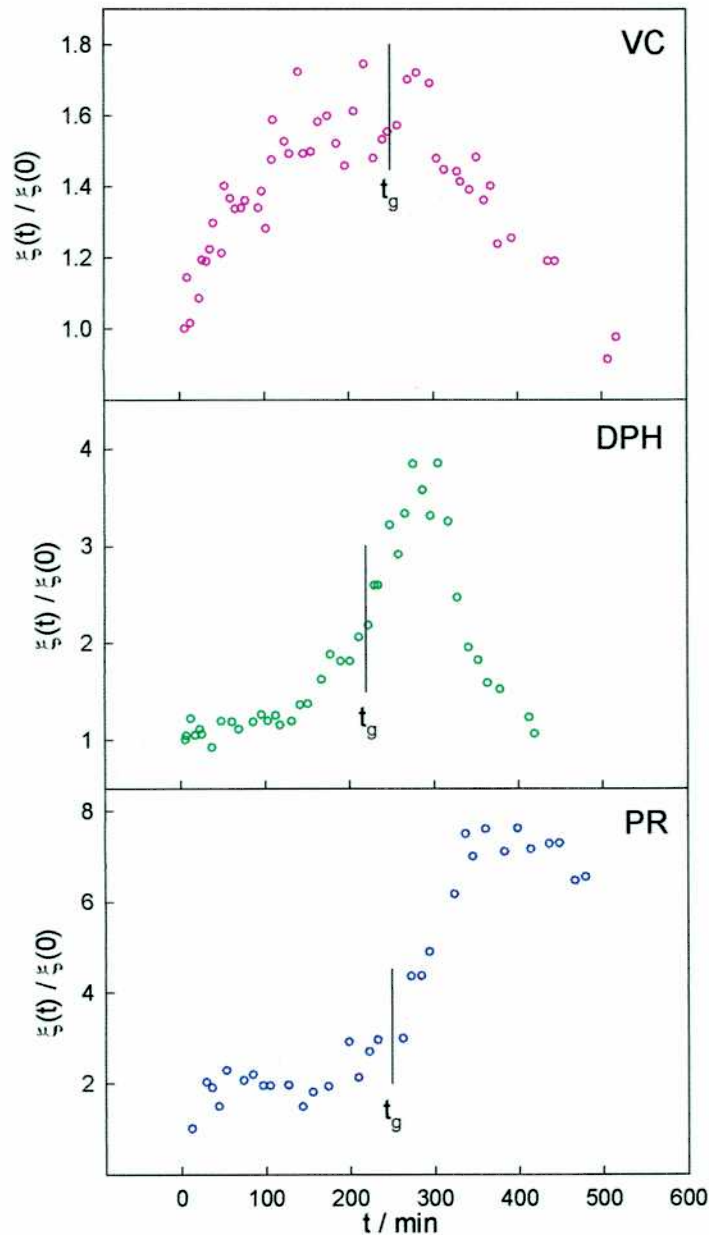


Figura VI.29: Variación de la fricción local respecto al valor inicial

En las Figuras 30 y 31 se muestran los resultados de este análisis para los sistemas III y IV respectivamente.

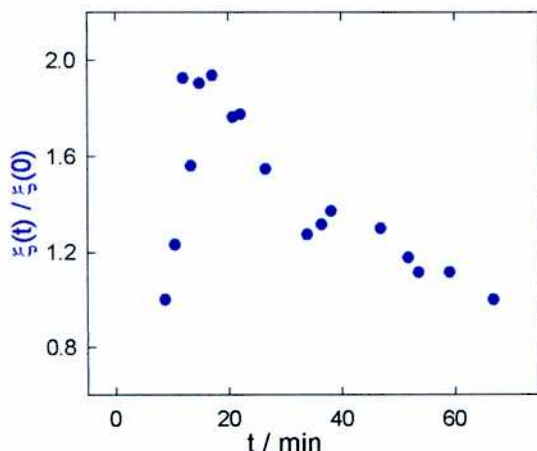


Figura VI.30: Variación de la fricción local respecto al valor inicial de PR durante la evolución del sistema III.

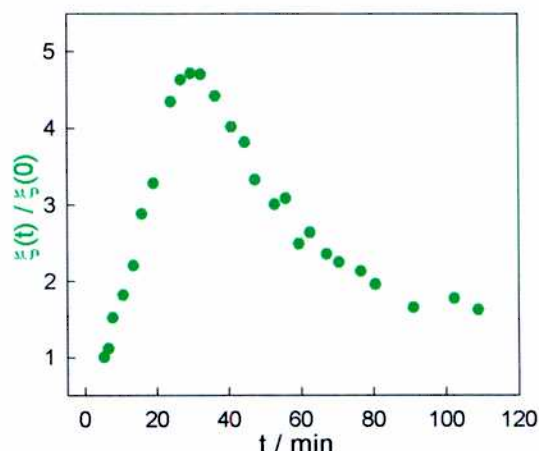


Figura VI.31: Variación de la fricción local respecto al valor inicial de DPH durante la evolución del sistema IV.

Optoacústica. Para identificar las frecuencias fundamentales que constituyen S_{QA} se calculó la transformada de Fourier, FFT , de las señales presentadas en la Figura VI.20. A modo de ejemplo, en la Figura VI.32 se muestra la transformada correspondiente a la medida a tiempo cero. Durante la gelificación, la amplitud de FFT disminuye y el mismo comportamiento se encontró para el área de cada uno de los picos de FFT . En la Figura VI.33 se muestra que el área del pico más intenso tiene un punto de inflexión que concuerda con t_g estimado según DO_{800} .

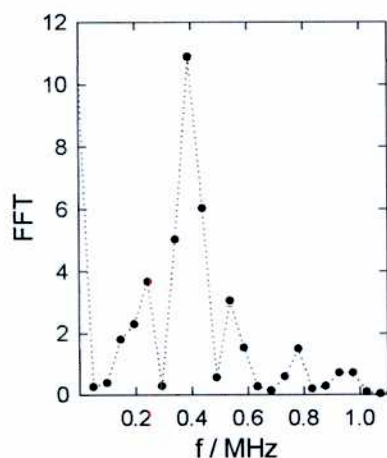


Figura VI.32: Transformada de Fourier de SOA para ferroceno en sistema I, al comienzo de la gelificación.

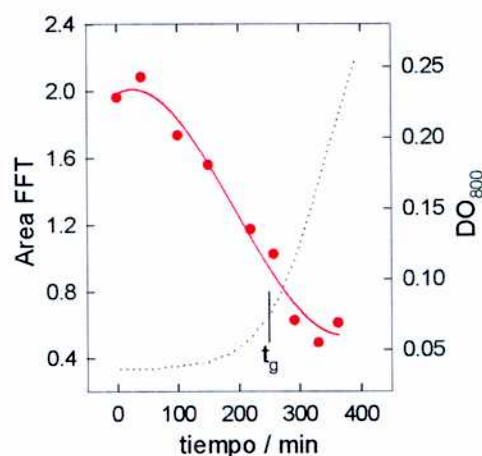


Figura VI.33: Variación del área del pico más intenso de FFT y DO_{800} durante la evolución del sistema I.

Dado que a diferencia de los alcogeles, no se registra una atenuación máxima se realizó un análisis de autocorrelación⁵³ que no aportó una definición más precisa de t_g .

Para estos sistemas se observa que, para $t < t_g$ el tiempo de la primera onda acústica (t_{OA}) es constante, registrándose un retardo para $t > t_g$ (Figuras VI.22 y VI.27). Dado que t_{OA} está asociado con la velocidad del sonido en el medio, se realizó una calibración midiendo t_{OA} para ferroceno en distintos solventes. Las medidas se realizaron sin cambiar la posición de la cubeta para evitar errores por factores geométricos⁵⁴. Los resultados de la calibración se muestran en la Figura VI.34.

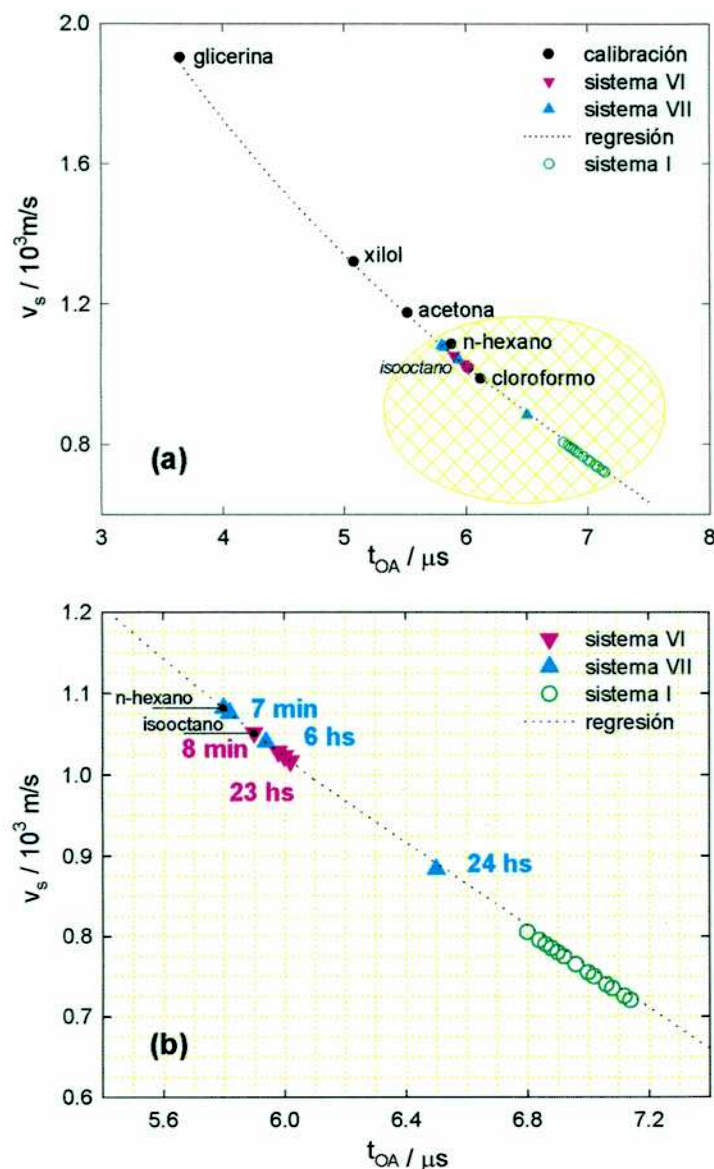


Figura VI.34: (a) Puntos empleados para la calibración (●), ajuste logarítmico (.....) y v_s obtenidos para los sistemas I, VI y VII. (b) Ampliación de la zona coloreada en (a).

⁵⁴ La medición de isooctano en este serie se toma como referencia para el ajuste del dispositivo antes de cada medida. Como ferroceno no es soluble en glicerina, se utilizó porfirina 4 como sonda calorimétrica en dicho solvente.

Para el análisis de datos con el modelo de percolación (ver *Sec. V.4*) se consideró que para $t < t_g$ la velocidad del sonido es constante y se graficó directamente la variación de la atenuación con Δt , se tomó como t_g el determinado por DO_{800} que coincide aproximadamente con el punto de inflexión en el gráfico de la **Figura VI.32**. En la **Figura VI.35** se muestra el resultado de este análisis para el *sistema I*.

Por otra parte de la **Figura VI.34** se obtuvo

$$\Delta v_s^2 = |v_s^2(t) - v_s^2(t_g)| / v_s^2(t_g)$$

para $t > t_g$ que también responden a un modelo de percolación como se ve en la **Figura VI.36**. En la **Tabla VI.2** se presentan los resultados de este análisis para algunos de los sistemas estudiados.

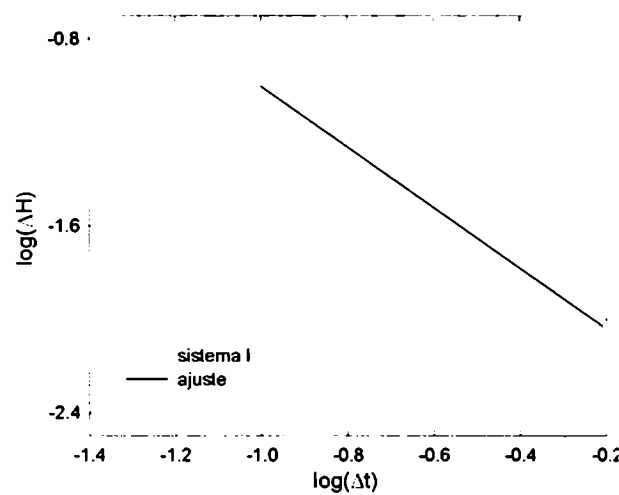


Figura VI.35: Variación de la atenuación, ΔH , de la señal acústica de ferroceno en el *sistema I* para $t < t_g$. De la pendiente resulta el correspondiente exponente dinámico, k .

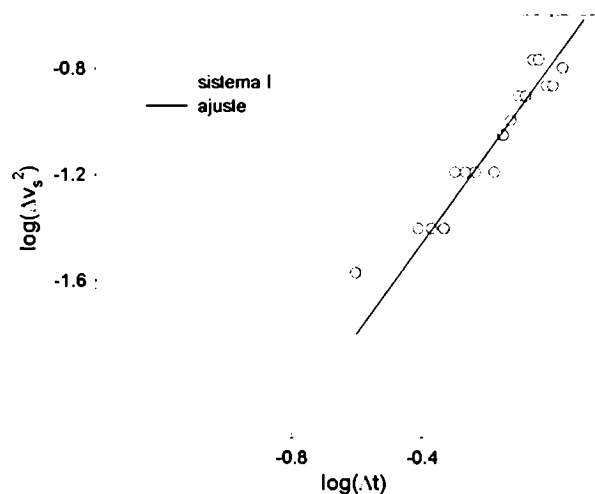


Figura VI.36: Variación de Δv_s^2 vs. Δt obtenida a partir de las medidas OA de ferroceno en el *sistema I*. De la pendiente resulta el correspondiente exponente dinámico, m .

Tabla VI.2: Parámetros obtenidos del análisis de la atenuación de la onda acústica y de la velocidad del sonido en función del tiempo según el modelo de percolación.

Sistema	AOT / Ti(OBu ⁿ) ₄ / H ₂ O	$\eta \approx \Delta t^k$ k	$G' \approx \Delta t^m$ m
I	0.2/0.4/8	1.3±0.3	1.7±0.4
V	0.1/0.2/0.4	0.6±0.1	—
VII	0.1/0.25/0.5	0.5±0.1	1.1±0.1

VI.6. TRANSICION SOL-GEL Y ESTRUCTURA DE GELES EN MICELAS INVERSAS

Los materiales sintetizados en micelas inversas de AOT presentan características particulares según el tamaño de la micela y la relación alcóxido/H₂O. Para todos los sistemas presentados en las *Secciones* anteriores se observa un aumento de la turbidez que se asigna a la formación de unidades con tamaño suficiente como para dispersar luz. Estas unidades pueden ser cadenas ramificadas que forman geles particulados con cierto grado de entrecruzamiento o aglomeración de partículas que conduce a precipitados. En líneas generales, después de un envejecimiento prolongado, los sistemas formados en micelas con $w_0 = 40$ dieron geles monolíticos, transparentes, sin fracturas visibles, con partículas de anatasa, mientras que los producidos en micelas con $w_0 \leq 5$ generalmente presentaron separación de una fase líquida y un sólido amorfo. A partir de estas observaciones se infiere, en primera aproximación, que los *sistemas I y II* tienden a formar geles particulados y que los *sistemas III a VII* tienden a formar agregados de partículas que conducen a precipitados.

La imagen precedente es consistente con los resultados obtenidos a través del análisis de la evolución de las propiedades viscoelásticas (macroscópicas) determinadas a partir de la evolución de la atenuación y del retardo de la onda acústica (Figuras VI.35 y VI.36). En las cercanías de t_g , tanto la viscosidad ($\eta \approx \Delta H \approx \Delta t^k$) como la elasticidad ($G' \approx \Delta v_r^2 \approx \Delta t^m$) responden a un modelo de percolación. Los exponentes dinámicos obtenidos a partir de la atenuación de la onda acústica son en todos los casos menores que los obtenidos para los alcogeles (*Secc. V.4*) y disminuyen con la tendencia a formar precipitados a tiempos largos. Generalmente los exponentes de la ley de potencia de la viscosidad para sistemas donde el entrecruzamiento está dado por uniones químicas covalentes, con poca o nula participación de solvente, (geles “químicos”) son mayores ($k \geq 2$) que para aquellos sistemas donde el entrecruzamiento proviene por agregación o

interacciones iónicas o tipo puente hidrógeno (geles “físicos”)^{13,54}. Sobre esta base, se puede afirmar que la formación de cadenas ramificadas en sistemas micelares ocurre por agregación de partículas producidas en la primera etapa del proceso y que el entrecruzamiento es mayor en el caso de los sistemas sintetizados en micelas grandes. La misma idea surge del análisis de los valores del exponente m . En este caso no puede establecerse una referencia a los alcogeles, pero su disminución con w_0 indica la formación de geles particulados con interacciones entre partículas más débiles.

La síntesis en micelas inversas de AOT puede describirse con una cinética en dos etapas; la primera es la hidrólisis y formación de nanopartículas y la segunda, la interacción y/o condensación de partículas que da lugar a la formación del gel. Las distintas etapas de la cinética de gelación pueden analizarse a partir de los resultados obtenidos para el *sistema I*, donde fue posible sensar la evolución de la fase acuosa. A diferencia de los alcogeles, estas etapas ocurren en distintas ventanas temporales, cada una relacionada con los tiempos de decaimiento, τ_1 y τ_2 , de la banda correspondiente a las vibraciones del agua asociada en el interior de la micela (Figura VI.28). Por otra parte, se observa un gran aumento de la microviscosidad en el entorno de VC a tiempos cortos, comparables con τ_1 . En este intervalo de tiempo, la respuesta de las sondas que están en la fase orgánica es constante e igual al valor inicial y por lo tanto el proceso predominante es la hidrólisis del $Ti(OBu^i)_4$ en el interior de la micela que conduce a la formación de partículas que quedarían momentáneamente confinadas dentro de la micela. Esta idea implica que el alcóxido disuelto en el hidrocarburo pasa a través del surfactante y difunde hacia el interior de la micela probablemente debido a que la reacción de hidrólisis es muy exergónica. Otra posibilidad es una colisión de tres cuerpos en la fase orgánica durante el intercambio micelar pero, para las concentraciones de micelas empleadas ($\sim 10^{-4}M$) el intercambio micelar es lento y por lo tanto esta representación es muy poco probable.

Las tres sondas empleadas en las medidas de anisotropía de fluorescencia tienen una sensibilidad específica para cada parte del sistema y sensan cambios que ocurren en diferentes escalas de tiempo. En la Figura VI.37 se esquematiza la ubicación de las sondas en el sistema cuando se ha formado un retículo de titania y la evolución de $\langle r \rangle$ con $t-t_g$.

La formación del gel en el *sistema I* debería originarse por la interacción entre las partículas de titania que se formaron en el interior de las micelas en tiempos del orden de τ_1 . Dicha interacción debe involucrar procesos de deformación micelar y posterior redistribución del agua y del surfactante en tiempos del orden de τ_2 , lo cual es coincidente con los tiempos del aumento de $\langle r \rangle$ de *DPH*. Las nuevas partículas de titania de mayor tamaño interactuarían con las cabezas polares y también es probable que se generen micelas más pequeñas.

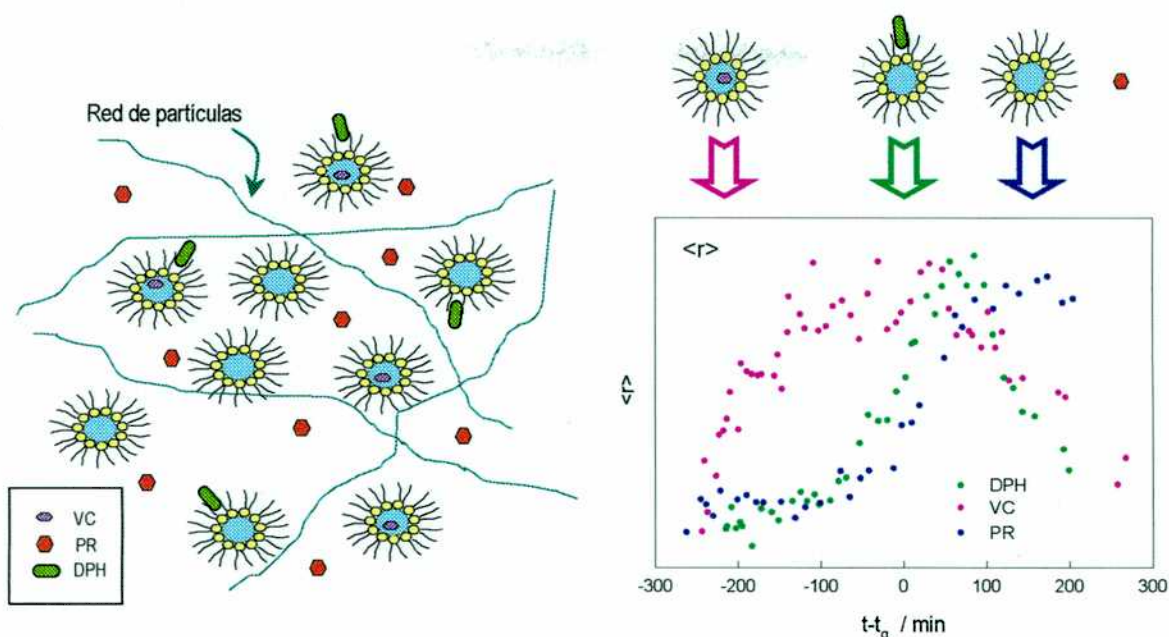


Figura VI.37: Esquema propuesto para la distribución de sondas en el gel (el diseño no está realizado en escala) y comparación de la evolución de $\langle r \rangle$ respecto a t_g .

La depolarización de *VC* por movimientos de las cabezas polares ha sido detalladamente verificada⁴⁸. Considerando que *VC* interactúa principalmente con las cabezas polares, los movimientos de las mismas en los procesos anteriores deben conducir a depolarización de la emisión de *VC*, en concordancia con la disminución de $\langle r \rangle$ observada a $t > t_g$. Es probable, aunque requiere un estudio específico más extenso, que también sean la causa de la disminución de $\langle r \rangle$ de *DPH* a $t > t_g$.

Los cambios en la fase orgánica ocurren para $t > t_g$, que es cuando se encuentra un aumento de la microviscosidad en el entorno de *PR*. El aumento de microviscosidad de la fase orgánica es mucho mayor para el *sistema I* que para los restantes y por lo tanto, el aumento de la microviscosidad en el entorno de *PR* se debe a la formación de un gel con alto grado de entrecruzamiento. Esta idea se ve reforzada por el comportamiento de *PR* en los otros sistemas. Para el *sistema II* que no presenta transición sol-gel en el tiempo de medida de la anisotropía, el aumento de $\langle r \rangle$ es muy pequeño. Por otra parte, para los sistemas donde a tiempos largos hay formación de precipitados, la depolarización de *PR* indica una desestructuración de la fase orgánica por la formación de agregados que preceden a la precipitación.

VI.7. BIBLIOGRAFIA

- Pileni, M.P., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6961.
- 2 Andrade, S.; Kamenskaya, E.O.; Levashov, A.V.; Moura, J.J.G., *Bioch. Biophys. Res. Communications*, **1997**, 234, 651.
- Sakai, H.; Kawahara, H.; Shimazaki, M.; Abe, M., *Langmuir*, **1998**, 14, 2208.
- De, T.K.; Maitra, A., *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, **1995**, 59, 95.
- 5 Kalyanasundaram, K., *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, **1987**.
- 6 Zang, L.; Liu, Ch.; Ren, X., *J. Photochem. Photobiol.*, **1995**, 88, 47.
- Peres-Durand, S.; Rouviere, J.; Guizard, C., *Coll. Surf.*, **1995**, 98, 251.
- 8 Sato, H.; Hirai, T.; Komazawa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 2493.
- 9 Pileni, M.P., *Langmuir*, **1997**, 13, 3266.
- 10 Moran, P.D.; Bartlett, J.R.; Woolfrey, J.L.; Bowmaker, G.A.; Cooney, R.P., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1997**, 8, 65.
- Ial, M.; Chhabra, V.; Ayyub, P.; Maitra, A., *J. Mater. Res.*, **1998**, 13, 1249.
- 12 Rees, G.D.; Evans-Gowing, R.; Hammond, S.J.; Robinson, B.H., *Langmuir*, **1998**, 15, 1993.
- 13 Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemist of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., San Diego, California, **1990**.
- Hirai, T.; Sato, H.; Komazawa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 3014.
- Guizard, C.G.; Julbe, A.C.; Ayral, A., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 55.
- 16 Ginzberg, B.; Bilmes, S.A., *Progr. Colloid Polym Sci.*, **1996**, 102, 51.
- 17 Francois, N.; Ginzberg, B.; Bilmes, S.A., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1998**, 13, 341.
- 18 Moran, P.D.; Bartlett, J.R.; Bowmaker, G.; Woolfrey, J.L.; Cooney, R.P., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1999**, 15, 251.
- Stathatos, E.; Lianos, P.; Del Monte, F.; Levy, D.; Tsiourvas, D., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1997**, 10, 83.
- 20 Stathatos, E.; Lianos, P.; Del Monte, F.; Levy, D.; Tsiourvas, D., *Langmuir*, **1998**, 13, 4295.
- 21 Friberg, S.E.; Bothorel, P. *Microemulsions: Structure and Dynamics*. CRC Press, Inc., Florida, **1987**.
- 22 Rosen, M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, **1989**.
- 23 Zana, R., *Heterog. Chem. Rev.*, **1994**, 1, 145.
- 24 Heitz, M.P.; Bright, F.V., *App. Spectroscopy*, **1995**, 49, 20.
- 25 Mandal, A.K.; Pal, M.K., *J. Coll. Interface Sci.*, **1997**, 192, 83.
- 26 Raju, B.B.; Costa, S.M.B., *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 4309.
- 27 Falcone, R.D.; Correa, N.m.; Biasutti, M.A.; Silber, J.J., *Langmuir*, **2000**, 16, 3070.
- 28 Wong, M.; Thomas, J.K.; Grätzel, M., *J. Chem. Soc.K*, **1976**, 98, 2391.
- 29 López-Cornejo, P.; Costa, S.M.B., *Langmuir*, **1998**, 14, 2042.
- 30 Karukstis, K.K.; Frazier, A.A.; Martula, D.S.; Whiles, J.A., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 11133.
- Altamirano, M.S.; Borsarelli, C.D.; Cosa, J.J.; Previtali, C.M., *J. Coll. Interface Sci.*, **1998**, 205, 390.
- 32 Zinsli, P.E., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 3223.
- 33 Keh, E.; Valeur, B., *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, 79, 465.

-
- 34 Hasegawa, M.; Sugimura, T.; Suzaki, Y.; Shindo, Y., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 2120.
- 35 Hasegawa, M.; Sugimura, T.; Shindo, Y.; Kitahara, A., *Coll. Surf.*, **1996**, *109*, 305.
- 36 Xie, J.-W.; Xu, J.-G.; Chen, G.-Z., *Analyt. Chim. Acta*, **1995**, *312*, 337.
- 37 Zulauf, M.; Eicke, H.F., *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 480.
- 38 Lang, J.; Jada, A.; Malliaris, A., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 1946.
- 39 Jain, T.K.; Varshney, M.; Maitra, A., *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 7409.
- 40 Maitra, A., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 5122.
- 41 Moran, P.D.; Bowmaker, G.A.; Cooney, R.P.; Bartlett, J.R.; Woolfrey, J.L., *Langmuir*, **1995**, *11*, 738.
- 42 Motte, L.; Billoudet, F.; Pileni, M.P., *J. Mater. Sci.*, **1996**, *31*, 38.
- 43 Mays, H.; Ilgebfritz, G., *J. Chem. Soc.*, **1996**, *92*, 3145.
- 44 Winter, R.; Hua, D.W.; Song, X.; Mantulin, W.; Jonas, J., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2706.
- 45 Fox, J.J.; Martin, A.E., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1940**, *174*, 234.
- 46 Draeger, D.A.; Stone, N.W.B.; Cumutte, B.; Williams, D., *J. Opt. Soc. Am.*, **1966**, *56*, 64.
- 47 Christensen, P.A.; Eameaim, J.; Hamnett, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 5315.
- 48 Wittouck, N.; Negri, R.M.; Ameloot, M.; De Schryver, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10601.
- 49 Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**.
- 50 Chen, V.; Warr, G.G.; Evans, D.F.; Prendergast, F.G., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 768.
- 51 Valeur, B.; Keh, E., *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 3305.
- 52 McCarroll, M.; Toerne, K.; Wandruszka, R., *Langmuir*, **1998**, *14*, 2965.
- 53 Castañeda, R.; Villagrán, M.; Saniger, J.M.; Pérez, S.J.; Pérez, O., *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 3087.
- 54 Adam, M.; Lairez, D. *Physical Properties of Polymeric Gels*. Ed. Cohen Addad, J.P., John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, **1996**, Capítulo 4.

Apéndice

FOTOS DE
ALGUNOS

SISTEMAS ANALIZADOS

APENDICE: FOTOS DE ALGUNOS SISTEMAS ESTUDIADOS

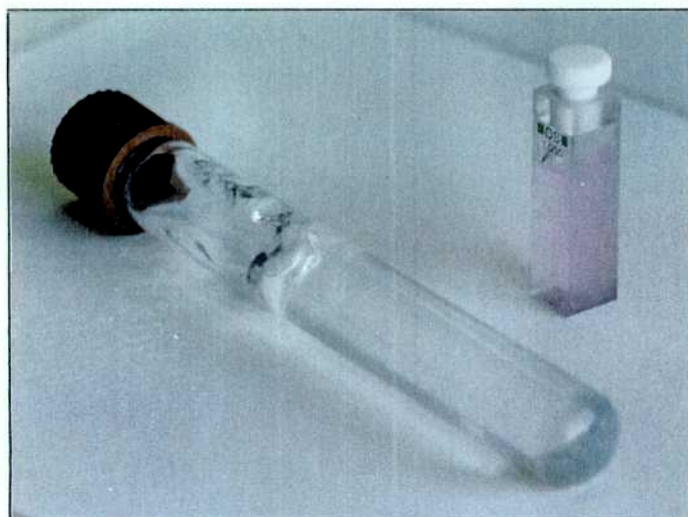


Foto IV.1: Gel B (tubo) y gel B con VC (cubeta).

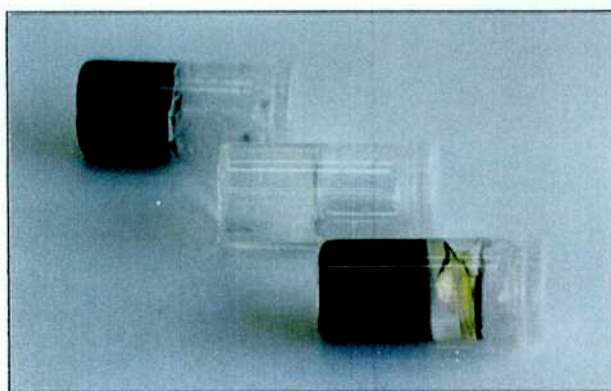


Foto V.1: De arriba hacia abajo: gel expuesto a la radiación solar, gel no expuesto, decoloración del primero en oscuridad.

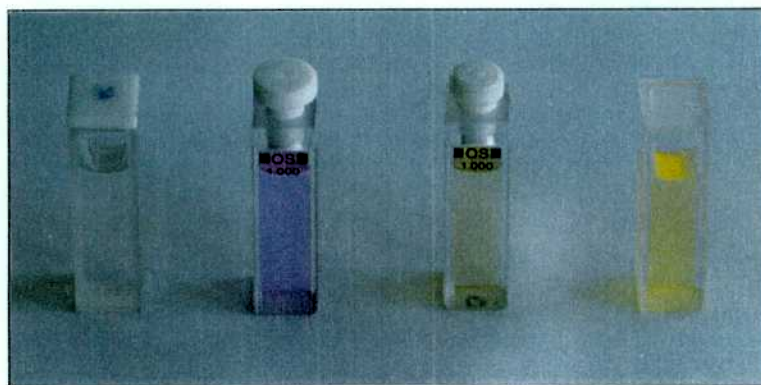


Foto V.2: De izquierda a derecha, gel con diferentes colorantes: DTCl degradado, VC, P1 y DCM.

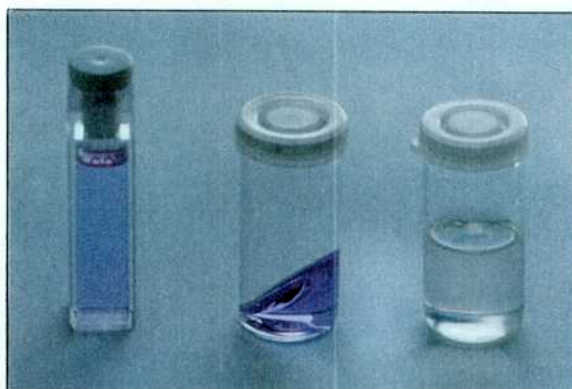


Foto V.3: De izquierda a derecha: gel con VC después de experimento de AF, réplica del anterior y gel sin sonda.

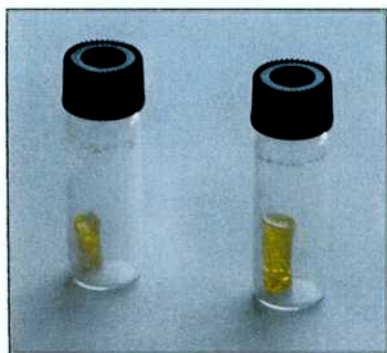


Foto VI.1: Monolitos secos. Notar el volumen inicial de la muestra. Composición inicial de los geles: como *sistema V* (izquierda) y *I* (derecha).

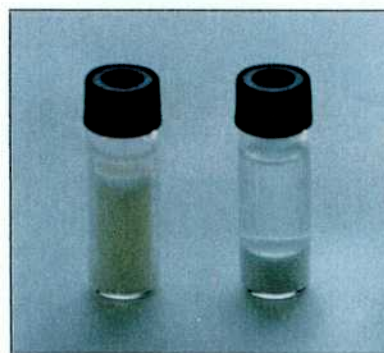


Foto VI.2: A la izquierda, monolito húmedo (composición inicial como *sistema VI*). A la derecha, precipitado (composición inicial 0.1/0.2/0.2).



Foto VI.3: Diferentes formas de los xerogeles obtenidos. El monolito amarillento corresponde a un gel de composición inicial como *sistema VI* y el disco a 0.2/0.2/0.3.

conclusion

CONCLUSIONES

En esta Tesis se demostró que el análisis de la desexcitación radiativa y no radiativa de colorantes provee herramientas para el seguimiento de la transición sol-gel y para comparar el grado de entrecruzamiento de redes de titania. Uno de los parámetros claves para la implementación de estos métodos es la elección de sondas apropiadas.

La polarización de la emisión radiativa del colorante da información directa de la microviscosidad en el entorno de la sonda lo cual permite determinar la existencia de cavidades de solvente mayores que el volumen efectivo del colorante. La amplitud y el retardo de la onda acústica producida por la desexcitación no radiativa de un colorante permite evaluar la variación de las propiedades viscoelásticas (macroscópicas) relacionadas con la longitud y ramificación de las cadenas formadas por condensación de oligómeros o por agregación de partículas. A partir de los resultados obtenidos por estos métodos se caracterizaron tres sistemas de titania bien diferentes: hidrogeles, alcogeles y geles sintetizados en micelas inversas de AOT:

- Los hidrogeles son geles particulados donde la red forma una estructura tipo esponja con cavidades de agua mayores que $\sim 600 \text{ \AA}^3$.
- Los alcogeles son geles poliméricos con enlaces Ti-O-Ti producidos por reacciones de condensación. La transición sol gel responde a un modelo de percolación, con valores del exponente de la ley de potencia de la viscosidad que corresponden a un gel "químico".
- Los geles sintetizados en micelas inversas son geles particulados que también responden a un modelo de percolación y que la formación de precipitados a tiempos largos está asociada a valores de los exponentes de las leyes de potencia correspondientes a geles "físicos". Los sistemas sintetizados en micelas grandes presentan mayor grado de entrecruzamiento e interacciones más fuertes entre las partículas. Para sistemas formados por micelas grandes es posible monitorear cada fase del sistema microheterogéneo y los resultados indican que hay una redistribución del agua y del surfactante durante la etapa de agregación, formándose micelas más pequeñas que quedan "atrapadas" en las cavidades del retículo.

Si bien es probable que en estos sistemas el colorante modifique las propiedades en ciertos entornos localizados (que son los que se sensan), la metodología desarrollada en esta Tesis se puede extender fácilmente para el monitoreo de la estructura y dinámica de sistemas compuestos para aplicaciones en dispositivos específicos.