



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**“ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN SELECTIVA  
Y FLOCULACIÓN DE IONES DE METALES PESADOS  
EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE SOLES  
ESTRUCTURADOS DE SÍLICE Y ALÚMINA”**

**T E S I S**

**QUE PRESENTA**

**M. en C. SADOTT U. PACHECO ALCALÁ**  
**PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

**OCTUBRE 2000**

**SINODALES**

**DR. JOSÉ ROGELIO RODRÍGUEZ TALAVERA.**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**DR. ROBERTO OLAYO GONZÁLEZ**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**DR. RUBÉN ARROYO MURILLO**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL**

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL CINVESTAV**

**DR. LAURO BUCIO GALINDO**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**A mis Padres:  
Sadott Pacheco Castillo  
Guadalupe Alcalá Muñoz  
Que me dieron la vida, amor y ser un ejemplo para mí.**

**A mis hermanos:  
David, Aída, Erick y Javier  
Por ser un motivo más para continuar con este proyecto**

**A Josefina:  
Con Amor.**

**A mis hijas:  
Giselle y Ericka Violeta  
Por su entusiasmo y gran Cariño.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa y en especial a los laboratorios de Polímeros.**

**Al Dr. José Rogelio Rodríguez Talavera.  
Por su generosa amistad, apoyo y guía para la elaboración de este trabajo de investigación de tesis.**

**Al jurado integrado por:**

**Dr. Roberto Olayo González**

**Dr. Rubén Arroyo Murillo.**

**Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval**

**Dr. Lauro Bucio Galindo.**

**Con todo mi agradecimiento por las sugerencias y amables comentarios en la revisión de esta tesis**

**Al Dr. Roberto Alexander-Katz K.  
Por su apoyo al facilitar su equipo de dispersión de luz para la realización de esta tesis.**

**A la M. en C. Josefina Tapia Cervantes.  
Por su colaboración en la redacción de esta tesis.**

**Al Instituto Mexicano del Petróleo.  
Por todo el apoyo otorgado para la realización de los estudios de Doctorado.**

**Al Dr. Alfredo Arriola Torres**

**Por ser una persona amable y proporcionarme toda la ayuda necesaria para lograr mi meta.**

**Al Dr. José Manuel Domínguez Esquivel**

**Por apoyarme en todo momento para la realización de esta tesis**

**Al Químico Lino Conroy Paz**

**Por su inestimable colaboración en el trabajo de investigación.**

**A la Q.F.B. Lilia H. Aguilar Bazavilvazo**

**Por su gran calidad humana y por apoyarme en los análisis de Absorción Atómica.**

**A la Química Victoria Aguilar Iris**

**Por su ayuda incondicional en la elaboración de los espectros de IR.**

**Al Ingeniero José Agapito Ortiz Velázquez**

**Por apoyarme en todo momento y ser un gran compañero.**

**A la Técnico Químico Ma. Soledad Bernal Villegas**

**Por el apoyo en las pruebas de Absorción Atómica.**

**A todos mis compañeros que me prestaron su apoyo incondicional para realizar este trabajo de tesis, mil gracias.**

# CONTENIDO

	Páginas
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO I</b>	
I.- Generalidades	5
I-1.- Método sol-gel	6
I-2.- Propiedades físicas	10
I-3.- Propiedades químicas	13
I-4.- Etapas del proceso sol-gel	16
I-5.- Conceptos fundamentales del proceso sol-gel	21
I-6.- Aplicaciones del proceso sol-gel	27
I-7.- Tamaño de las partículas en el sol	27
I-8.- El proceso sol-gel en el estudio de los procesos de adsorción y floculación de iones de metales pesados en soluciones acuosas	28
I-9.- Caolines	30
I-10.- Caolines sintéticos (alumino-silicatos)	31
<b>CAPÍTULO II</b>	
Teoría de floculación de coloides	
II-1.- Introducción	32
II-2.- Sistemas coloidales	33
II-3.- Datos históricos	33
II-4.- Definición y propiedades	36
II-5.- Clasificación	37
II-6.- Coloides y sólidos porosos	37
II-7.- Dispersiones coloidales como precursores de sólidos porosos	38
II-8.- Óxido de silicio coloidal	38
II-9.- Naturaleza de las partículas	40
II-10.- Estabilidad coloidal	41
II-11.- Fenómenos eléctricos en las interfaces: Doble capa eléctrica	43

II-12.- Estabilidad por adsorción de macromoléculas	47
II-13.- Floculación y coalescencia	50
II-14.- Determinación experimental de la estabilidad coloidal	51
II-15.- Caracterización	53
 <b>CAPÍTULO III</b>	
Desarrollo experimental	
III-1.- Síntesis de alcóxidos metálicos	57
III-2.- Propiedades físicas de los alcóxidos metálicos	58
III-3.- Métodos de síntesis de los alcóxidos de aluminio	59
III-4.- Condiciones de síntesis	64
III-5.- Síntesis de los soles de sílice, a partir de TEOS	65
III-6.- Síntesis de los soles de alúmina, a partir de IPAL	68
III-7.- Síntesis de los soles de sílice/alúmina	69
III-8.- Determinación del contenido de metales por Absorción Atómica	70
 <b>CAPÍTULO IV</b>	
IV.- Resultados de los procesos de floculación	74
IV-1.- Resultados del proceso de floculación de soles de sílice	74
IV-2.- Resultados del proceso de floculación de soles de alúmina	95
IV-3.- Resultados del proceso de floculación de soles de sílice/alúmina	114
 <b>CAPÍTULO V</b>	
V.- Análisis de resultados para los diferentes tipos de soles	135
V-1.- Análisis de resultados para soles de sílice	136
V-2.- Análisis de resultados para soles de alúmina	142
V-3.- Análisis de resultados para soles de sílice/alúmina	146
V-4.- Análisis comparativo para soles de sílice, alúmina y sílice/alúmina	151
 <b>CONCLUSIONES</b>	 156
 <b>BIBLIOGRAFÍA</b>	 158
 <b>APÉNDICE I</b>	
Dispersión de luz dinámica	164

<b>APÉNDICE II</b>	
Espectrometría de emisión de flama y de absorción atómica	179
<b>APÉNDICE III</b>	
Detalles de los reactivos empleados	188
<b>APÉNDICE IV</b>	
Síntesis de isopropóxido de aluminio	189
<b>APÉNDICE V</b>	
Espectros de Infrarrojo de la muestra de IPAL.	191

# INTRODUCCIÓN

Como consecuencia del acelerado desarrollo industrial que ha sucedido en los últimos años, existe una gran preocupación en el ámbito mundial por el grave deterioro ecológico producido por las industrias, automóviles, desarrollo urbano, etc. Dentro de esta complicada e importante problemática que estamos viviendo, existe un aspecto el cual es de fundamental importancia: la contaminación del agua por materia orgánica e inorgánica de alta toxicidad. La descarga de aguas de desecho provenientes de la industria, contiene contaminantes altamente tóxicos como: cianuro, arsénico, metales pesados (plomo, cromo, cobre, cadmio, mercurio, zinc, etc.) La contaminación producida por estas aguas de desecho, no solo contaminan los mantos superficiales, sino también los mantos freáticos, de los cuales se obtiene una gran parte del agua potable para consumo humano.

Por esta razón, se han implementado restricciones severas a las concentraciones máximas permitidas para cada especie metálica tóxica en las aguas de descarga de las industrias. Como consecuencia de estas restricciones en cuanto el nivel máximo de contaminantes permitidos que puede llevar el agua residual, mucho trabajo se ha hecho en el desarrollo de métodos eficientes para el tratamiento de estas aguas residuales.

La remoción de iones metálicos disueltos en agua es un problema difícil ya que, entre otras cosas, requiere añadir una gran cantidad de compuestos químicos (grande comparada a la cantidad de metal que se requiere remover) para adsorber y eliminar tales iones de los medios acuosos. Esto, además de incrementar el costo del proceso de eliminación de iones metálicos del agua, produce una adicional contaminación con sustancias del tipo usado para el tratamiento del agua. Existe el problema adicional de que la presencia de otras sustancias químicas pueden interferir en los procesos de remoción de estos iones metálicos; por ejemplo, se pueden producir complejos con los metales reduciendo su adsorción.

En años recientes ha habido un gran auge <sup>[1-11]</sup> en el estudio de la formación de soles de sílice pura y dopada con una gran variedad de metales. Esto ha permitido hacer uso de estas estructuras altamente porosas y con alta actividad química en su superficie para la adsorción y consecuente remoción de iones de metales pesados altamente tóxicos los cuales se encuentran en solución acuosa en vertederos de aguas residuales provenientes principalmente de industrias.

## MATERIALES SOL-GEL

Una de las revoluciones científico-tecnológicas más importantes de la época actual, consiste, sin duda, en el diseño y la fabricación de nuevos materiales, con estructuras y propiedades controladas. El amplio uso de cierto tipo de sustancias metal-orgánicas complejas llamadas alcóxidos metálicos, ha abierto la posibilidad de obtener, a partir del método conocido como sol-gel <sup>[12-20]</sup>, materiales cerámicos vítreos con propiedades químicas y físicas a la medida. Además de que este método de polimerización permite obtener vidrios de gran pureza y homogeneidad a baja temperatura, es posible incorporar en la estructura cerámica, tanto compuestos inorgánicos, como polímeros orgánicos, pudiéndose obtener materiales híbridos <sup>[21]</sup>.

El proceso sol-gel se remonta al siglo pasado <sup>[22]</sup>, pero no es sino hasta la década de los 70's cuando este método cobró mucho auge debido al interés que la industria cerámica mostró en los geles inorgánicos. Lebene & Thomas <sup>[23]</sup> y Dislich <sup>[24]</sup> desarrollan vidrios multicomponentes y fibras cerámicas las cuales han sido comercializadas por varias compañías <sup>[25-27]</sup>.

Una de las características importantes del método sol-gel es que la fabricación de los vidrios se lleva a cabo a bajas temperaturas. La baja temperatura del proceso tiene como ventaja el poder controlar la micro-estructura generada, con lo cual es posible el desarrollo de nuevos materiales. Este tipo de técnicas tienen muchas aplicaciones, dentro de las cuales podemos mencionar: Películas delgadas, recubrimientos antireflejantes, filtros ópticos, aplanado de espejos en frío <sup>[28]</sup>, fabricación de rejillas de difracción, películas ferro-eléctricas <sup>[29]</sup>, fabricación de pre-formas para fibras ópticas y vidrios con índice de refracción graduado <sup>[30-32]</sup>.

Como ya mencionamos, la técnica sol-gel permite producir partículas de sílice de tamaño y porosidad controlada; sin embargo debido a que el proceso sol-gel es autocatalítico <sup>[15-20]</sup>, se producen estructuras inestables al comienzo de la reacción, por lo que la reacción debe continuarse hasta que el tamaño de las partículas del sol de sílice haya alcanzado su valor de estado estacionario <sup>[15-19]</sup>.

Hay que mencionar que la reacción debe detenerse antes de que el sistema alcance su valor de gelación; esto se debe a que se quiere obtener la mayor cantidad de partículas de sol y consecuentemente tener una área superficial alta para aumentar la eficiencia del material floculante. El procedimiento sol-gel es un método que ha atraído, a partir de los últimos diez años, la atención de diferentes campos: física, química e ingeniería. Se trata pues, de un campo multidisciplinario que podría catalogarse dentro de la ciencia de materiales.

En el proceso sol-gel se somete un alcóxido metálico a reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación. El precursor molecular se transforma hasta la obtención de oligómeros con longitud de cadena relativamente corta. El proceso es controlado e influenciado por la presencia de catalizadores tanto ácidos como básicos.

Cuando el peso molecular del polímero que se está formando alcanza cierto valor mínimo necesario, la solución alcanza su punto de gelificación. En este momento el material es un "gel", es decir un sistema en el cual las cadenas del polímero pierden casi totalmente su movilidad, estando rodeados de buena parte de los disolventes (agua, alcohol) usados en la síntesis.

Existen tres etapas en el proceso sol-gel: La primera es la formación de soles, posteriormente la gelificación y por último la vitrificación. La última es la que ha sido más estudiada por los científicos de materiales. La primera etapa, esto es, los fenómenos de oligomerización y polimerización para formar los soles han sido extrañamente pasados por alto. Esta es una etapa clave del proceso sol-gel que merecía ser estudiada con más detalle. Por esa razón decidimos emprender el estudio de la química de los alcóxidos de silicio y aluminio en solución cuando se emplea el proceso sol-gel en la preparación de soles estructurados para la adsorción de metales pesados.

El objetivo general de este trabajo es:

#### **OBJETIVO GENERAL.**

Estudio de los procesos de adsorción y floculación de iones de metales pesados en soluciones acuosas, usando partículas estructuradas de tamaño controlado hechas a partir de alcóxidos de silicio y aluminio.

#### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- a).- Síntesis de soles de sílice, alúmina y sílice/alúmina con tamaños y morfología controlada, obtenidos por el método sol-gel a partir de los alcóxidos respectivos.
- b).- Caracterización de los soles de sílice, alúmina y sílice/alúmina, en su tamaño.
- c).- Estudio de los procesos de floculación de estos soles de sílice, alúmina y sílice/alúmina en presencia de varios iones de metales pesados disueltos en agua (soluciones stock).  
Se usaron sistemas acuosos que contengan Pb, Cr, Cu, Cd y Hg; se probaron diferentes concentraciones de partículas de sol respecto a la concentración de iones metálicos.

- d).- Se caracterizó la cantidad de metal adsorbido en los soles de sílice, alúmina, y sílice/alúmina como función de las concentraciones relativas de partículas de sol y de los iones metálicos.
- e).- Se estudió cada uno de estos soles por separado para conocer si mejoraban sus propiedades adsorptivas de estos materiales.

### **OBJETIVOS SECUNDARIOS**

- a).- Sintetizar alcóxidos de aluminio a partir de aluminio metálico y diferentes alcoholes (metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, secbutanol y terbutanol).
- b).- Estudiar los procesos de oligomerización (sol-gel) mediante dispersión de luz dinámica.
- c).- Determinar cual de los alcóxidos obtenidos nos proporciona mejores resultados.
- d).- Del alcóxido seleccionado, sintetizar suficiente cantidad para llevar a cabo los objetivos particulares.

# CAPÍTULO I

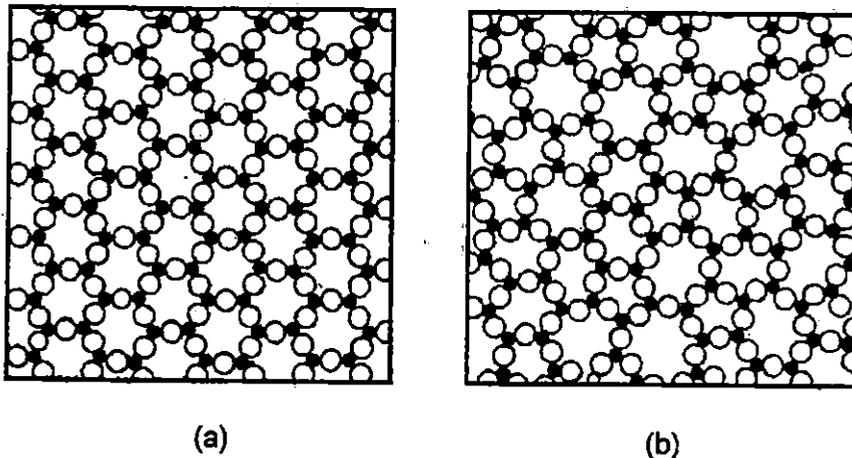
## I.- GENERALIDADES.

Los materiales sólidos pueden ser clasificados sobre la base de su estructura en dos grupos que son:

- a).- Sólidos cristalinos.
- b).- Sólidos amorfos.

En el primer grupo se consideran todos los materiales que poseen un carácter esencialmente cristalino, es decir, cuyos átomos están ordenados mostrando simetría translacional en tres dimensiones.

En el caso de los sólidos amorfos quedan todos los materiales que no muestran simetría translacional son imperfectos en tres dimensiones (Figura I-1).



**Figura I-1** Esquemas bidimensionales que permiten comparar (a) un óxido cristalino y (b) un óxido no cristalino. El material no cristalino conserva el orden a corto alcance (el bloque básico coordinado triangularmente) pero pierde el orden de largo alcance (cristalinidad).

Esta figura es una representación bidimensional en donde la parte (a) muestra la estructura repetitiva de un óxido cristalino hipotético, mientras que la parte (b) muestra una versión no cristalina de este material. Esta última estructura ilustra de manera sencilla las características de los vidrios de óxido (recuérdese que "vidrio" por lo general se refiere a un material no cristalino cuya composición química es comparable a la de las cerámicas). En estas sustancias, los átomos o moléculas pueden estar enlazadas con bastante firmeza entre sí, aunque como ya se dijo presenten poca o ninguna periodicidad. Los vidrios son ejemplos comunes de materiales amorfos, por otro lado las cerámicas pueden presentar diferente grado de cristalinidad cuando la estructura es predominantemente cristalina se le llama cerámica cristalina y cuando la cerámica cristalina de grano fino se produce mediante la desvitrificación controlada de un vidrio se le denomina "cerámica de vidrio" (cerámicas-vítreas). Este tipo de materiales presentan algunas propiedades de gran importancia en cuanto a sus aplicaciones científicas y tecnológicas (baja expansión térmica, baja conductividad térmica, gran dureza, excelente resistencia a la corrosión por agentes químicos).

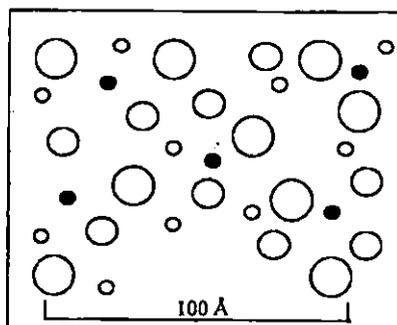
El método más común para la preparación de vidrios y cerámicas es el enfriado de mezclas de óxidos fundidos a alta temperatura, aunque en los últimos años se ha incrementado el uso del método sol-gel para la preparación de este tipo de materiales; la expresión método sol-gel se ha estado usando frecuentemente para referirse a las formas de preparación de vidrios en los cuales no está incluido el proceso de fusión. Muchos de estos materiales tienen una composición química idéntica a los preparados por el método convencional de enfriado de mezclas fundidas. El método sol-gel también ha recibido gran interés para la preparación de cerámicas y cerámicas-vítreas. Los vidrios preparados mediante el método sol-gel no involucran la fusión de mezclas de materias primas cristalinas, sino que en lugar de ello, se utilizan mezclas líquidas que reciben ciertos tratamientos hasta la obtención del vidrio o cerámica correspondiente. Ambos métodos tienen ventajas y desventajas importantes de uno con respecto al otro y serán mencionadas más adelante.

### **I.1.- MÉTODO SOL-GEL.**

Durante los últimos años <sup>[33-35]</sup> el proceso sol-gel, ha tenido una gran importancia científica y tecnológica debido a que este proceso ofrece nuevas opciones y ventajas sobre otros métodos en la preparación de vidrios, cerámicas, etc.

El método sol-gel consiste básicamente en la formación de redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que inicia a partir

de una solución homogénea (alcóxido metálico, disolvente, agua y catalizador de hidrólisis) llamada sol, la cual involucra un sistema coloidal. Esta puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de entre 1 y 1000 nm; cabe señalar que las partículas individuales de los precursores puros son menores a las micelas formadas en el sol durante la reacción. (Figura I-2).

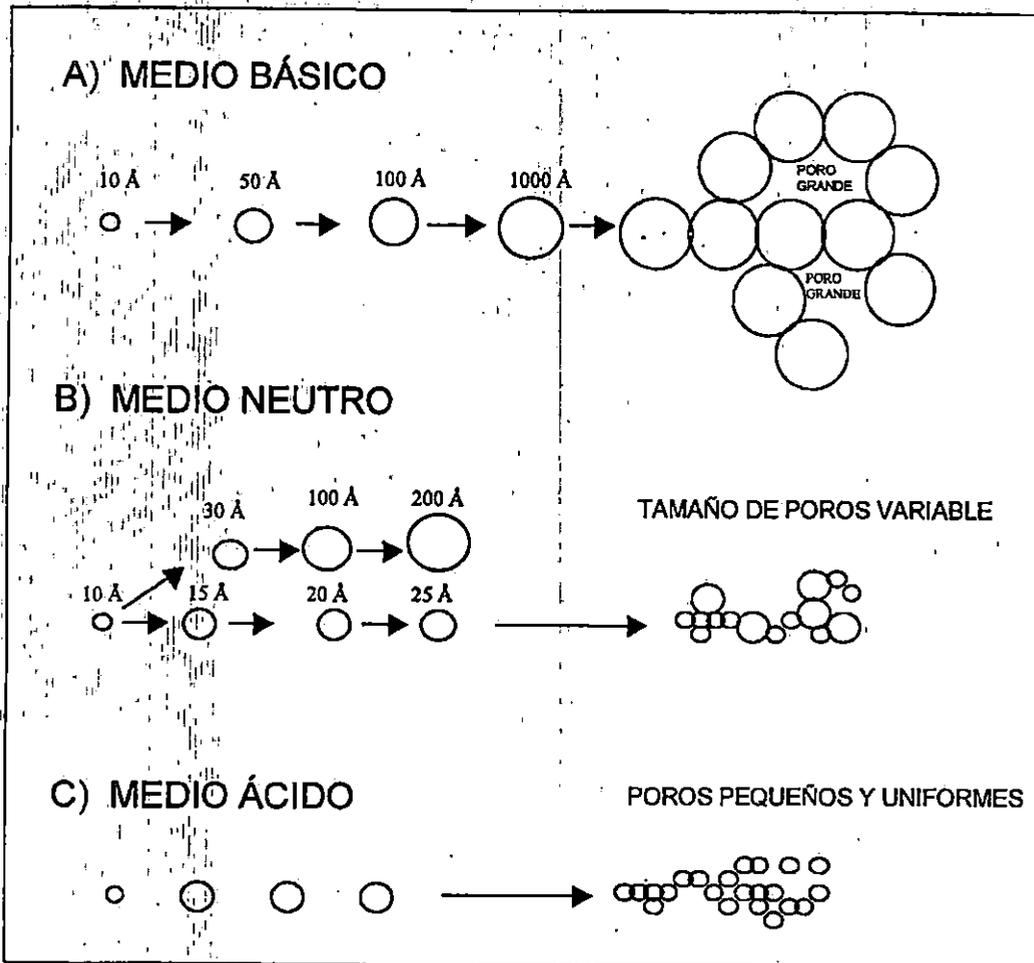


- $M(OR)_n$
- ROH
- $H_2O$
- catalizador

**Figura I-2. Solución**

En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo hasta la formación del gel (Figura I-3). El gel es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca a  $70^\circ\text{C}$  forma generalmente un polvo, pero aún conserva algunas de las propiedades y características del sol.

El sol puede prepararse en medio ácido (pH 3-6), básico (pH 8-12) o neutro (pH 7). En medio básico, las partículas iniciales formadas por la solución homogénea, tienen una distribución ancha de tamaños de partícula de 1.0 nm a  $0.3\ \mu\text{m}$  y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el gel, se obtienen materiales macroporosos (diámetro de poro grande), (Figura I-3A). Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el tamaño de partícula en el sol es polidispersa pero no tanto como en el caso anterior de 1.0 a 30 nm, por lo tanto cuando el gel se forma tendrá poros grandes y pequeños, entonces se dice que la distribución de diámetro de poro no es uniforme. (Figura I-3B). Pero si el medio es ácido el tamaño de partícula tanto en el sol como en el gel es muy uniforme, éste varía de 1.0 a 3.0 nm. aproximadamente y los materiales que se obtienen son microporosos (diámetro de poro pequeño), (Figura I-3C).



**Figura I-3. Formación de un gel a partir de una solución coloidal**

### I.1.1.- Precursores empleados en el método sol-gel.

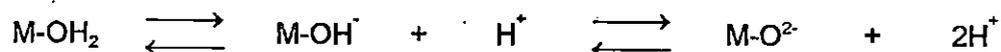
Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos:

A).- Soluciones acuosas de sales inorgánicas.

B).- Alcoxidos metálicos.

### A).- SOLUCIONES ACUOSAS DE SALES INORGÁNICAS.

Una manera simple de preparar geles es a partir de soluciones acuosas de sales inorgánicas. En tales soluciones, el catión  $M^{2+}$  es solvatado por las moléculas dipolares de agua y forma enlaces del tipo  $M-OH_2$ . Debido a la polaridad, se debilita el enlace O-H dando lugar a las siguientes especies <sup>[36]</sup>:



Estos equilibrios dependen principalmente de la carga  $Z^{2+}$  del catión y del pH de la solución. Para un catión dado, se tienen intervalos de pH en donde  $H_2O$ ,  $OH^-$  y  $O^{2-}$  son ligandos comunes en el ion central. Generalmente los enlaces  $M-OH_2$  se observan en cationes en estados de oxidación bajos y en medio ácido, mientras que los enlaces  $M-O^-$  se presentan para cationes en estado de oxidación alta y en medio básico. A un pH intermedio, se forman los enlaces  $M-OH$ . Una de las principales propiedades de esos ligandos hidroxilo es que dan lugar a la reacción de condensación o policondensación <sup>[36]</sup>.

Durante el proceso de policondensación, la carga del poli-ión disminuye progresivamente y llega hasta un punto de carga cero que corresponde al pH en el que ocurre la precipitación del óxido. Así,  $Al_2O_3$  y  $V_2O_5$  se consideran como polímeros infinitos en los cuales la carga total es cero. Por otro lado, se pueden obtener coloides estables si el pH del sistema se mantiene cerca del punto de carga cero.

### B).- ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R), como lo establecen Guglielmi et al <sup>[37]</sup>. Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes, puesto que al reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Así, de esta manera se obtienen compuestos tales como:  $NaOCH_3$  (metóxido de sodio);  $Al(OC_3H_7)_3$  isopropóxido de aluminio, etc.

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores como:

- 1.- El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
- 2.- El efecto electrónico del radical alquílico -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de la densidad electrónica del grupo alquilo.
- 3.- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

## I-2.- PROPIEDADES FÍSICAS:

Algunas de estas propiedades son descritas a continuación:

**I-2.1.- Grado de oligomerización o polimerización.** La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal, por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxidos vecinos. La oligomerización de los alcóxidos metálicos, por poseer la tendencia de maximizar su número de coordinación, puede ser llevada a cabo utilizando los orbitales vacíos del metal que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcoxi. El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquilo, en algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución es función de la naturaleza del disolvente y de la concentración de soluto.

En términos generales se puede decir que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central, es decir que hay una tendencia de elevar el número de coordinación del metal, el cual puede disminuir por el volumen y longitud de los radicales alquílicos debido a efectos estéricos.

La influencia del átomo metálico (grupo IV de la Tabla periódica) se muestra en la Tabla I-1 y en la Tabla I-2 se observa el efecto del volumen y longitud del radical alquilo, sobre la asociación molecular.

**Tabla I-1 Grado de oligomerización en función del átomo metálico**

Compuesto	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Hf(OEt) <sub>4</sub>	Th(OEt) <sub>4</sub>
Radio covalente (Å)	1.32	1.45	1.44	1.55
Grado de Oligomerización	2.40	3.60	3.60	6.00

**Tabla I-2 Grado de oligomerización sobre la base del tamaño y volumen del radical alquílico.**

	$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)$
	Etóxido	n-Butóxido	Ter-Butóxido	Iso-Pentóxido
$\text{Ti}(\text{OR})_4$	2.4	3.0	1.0	1.0
$\text{Zr}(\text{OR})_4$	3.6	3.4	1.0	1.0
$\text{Al}(\text{OR})_3$	4.1	3.9	1.9	1.9

Desde el punto de vista estructural Bradley <sup>[38]</sup> propone una teoría la cual relaciona el grado de oligomerización con el número de coordinación del átomo central. De acuerdo a esta teoría, los alcóxidos optan por la unidad estructural más pequeña posible, cuando los átomos alcanzan un alto número de coordinación. Finalmente el grado de polimerización varía en función del alcance de la reacción de hidrólisis. Esto se observa en la Tabla I-3

**I-2.2.- Volatilidad.** La gran volatilidad de algunos alcóxidos utilizados en el proceso sol-gel, es una propiedad muy importante, debido a que permite llevar a cabo fácilmente la purificación de dichos precursores por destilación. La volatilidad de los alcóxidos esta relacionada con el tamaño y forma molecular del grupo alcoxi y de la naturaleza del átomo central, el cual afecta la polarización del enlace -M-O-C-. También se ve afectada por el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares. El enlace -M-O-C- puede aumentar o disminuir su polaridad por el efecto inductivo de los grupos alquílicos y con ello su volatilidad también se ve afectada. Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares, el tamaño y forma de los grupos alcoxi afecta la volatilidad, la cual será menor cuando la cadena del grupo alquilo sea mayor, mientras que las ramificaciones de los de grupos alcoxi y el átomo central influyen grandemente en el grado de asociación molecular: esto se debe a que se establece un fuerte enlace del tipo metal-alcóxi-metal, por lo que el grado de oligomerización es mayor, mientras que la volatilidad disminuye.

Aunque muchos parámetros contribuyen a la volatilidad de los alcóxidos, generalmente se acepta que a un mayor grado de oligomerización, se tiene una menor volatilidad. Debido a esto, algunos alcóxidos monoméricos como los de boro y silicio pueden ser purificados por destilación a presión atmosférica, mientras que los alcóxidos poliméricos, como los alcóxidos de los metales de transición Co, Cr, Ni, Cu y Mn no son tan volátiles y no es fácil purificarlos por destilación.

Tabla I-3 Oligomerización de algunos alcóxidos metálicos.

GRUPO	COMPUESTO	OLIGOMERIZACIÓN
I	LiOBut <sup>t</sup>	Hexámero
II	Be Alcóxido primario	Polimerización infinita
	Be Alcóxido secundario	Dímeros y trímeros
III	Al(OEt) <sub>3</sub>	Tetra-Hexámeros (fresco/seco)
	Al(OEt) <sub>3</sub>	Polímeros
	Al(OBut <sup>t</sup> ) <sub>3</sub>	Dímero
	Ga(OPr <sup>t</sup> ) <sub>3</sub>	Dímero
IV	Sn n-Alcóxidos	Tetrámero
	Sn(OR <sup>t</sup> ) <sub>4</sub>	Monómero
V	As n-Alcóxidos	Monómero
	Bi n-Alcóxidos	Monómero
VI	S n-Alcóxidos	Monómero
	Se n-Alcóxidos	Monómero
	Cu( II )	Polímero
ELEMENTOS	Mn( II )	Polímero
DE	Cr(OBu <sup>t</sup> ) <sub>3</sub>	Dímero
TRANSICIÓN	V(OEt) <sub>4</sub>	Dímero
	Ti(Omet) <sub>4</sub>	Tetrámero

**I-2.3.- Viscosidad.** La viscosidad de los alcóxidos metálicos es afectada por el tamaño y ramificaciones de los grupos alquílicos, así como por el grado de asociación molecular de los mismos. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización se tendrá una mayor viscosidad. La hidrólisis de los alcóxidos algunas veces tiende a restringir la viscosidad.

En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven generalmente en sus alcoholes correspondientes, por lo que la viscosidad de la solución depende de la cantidad de disolvente así como de la cantidad de alcóxido disuelto y de las posibles interacciones de las moléculas entre ambos.

### I-3.- PROPIEDADES QUÍMICAS.

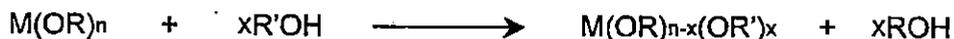
Las propiedades químicas de interés en el proceso sol-gel son discutidas ampliamente por Bradley et al <sup>[39]</sup>, por lo que aquí únicamente nos limitaremos a revisar algunas de ellas. Entre las más importantes están las siguientes:

**I-3.1.- Reacciones de los alcóxidos con los alcoholes.** Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes, en las preparaciones sol-gel, se considera que el disolvente es un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Se conocen dos casos diferentes <sup>[39]</sup>:

- a).- Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- b).- Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

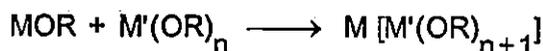
En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo, se obtiene como subproducto de las reacciones de hidrólisis y condensación y forma parte del equilibrio de reacción como se estableció anteriormente. En el caso en que los alcóxidos sean disueltos en alcohol con grupos alquílicos diferentes, la interacción se hace más compleja, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquílico y esto se le conoce como *reacción de alcoholísis*:

Este proceso se representa de la siguiente manera:



En el proceso sol-gel las reacciones de alcoholísis se utilizan para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, así como para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores metálicos. La facilidad de las reacciones de alcoholísis depende de los grupos alcoxi involucrados en el intercambio. En este tipo de reacciones es posible desplazar el equilibrio hacia la formación de productos, por una destilación continua de un alcóxido más volátil o por la separación de alcóxidos insolubles. Las reacciones de alcoholísis siguen un mecanismo de reacción nucleofílica bimolecular  $SN_2$ , aunque este mecanismo se ve afectado por el impedimento estérico que causan los grupos alcoxi voluminosos.

**I-3.2.- Reacciones de asociación molecular entre alcóxidos:** Este tipo de reacciones han sido consideradas por Dislich <sup>[40]</sup> y por Mukherjee <sup>[41]</sup>, como la primera etapa para la preparación de óxidos metálicos, materiales cerámicos y sistemas multicomponentes, sobre la base del siguiente esquema:



donde:

M = Metal alcalino o alcalino térreo

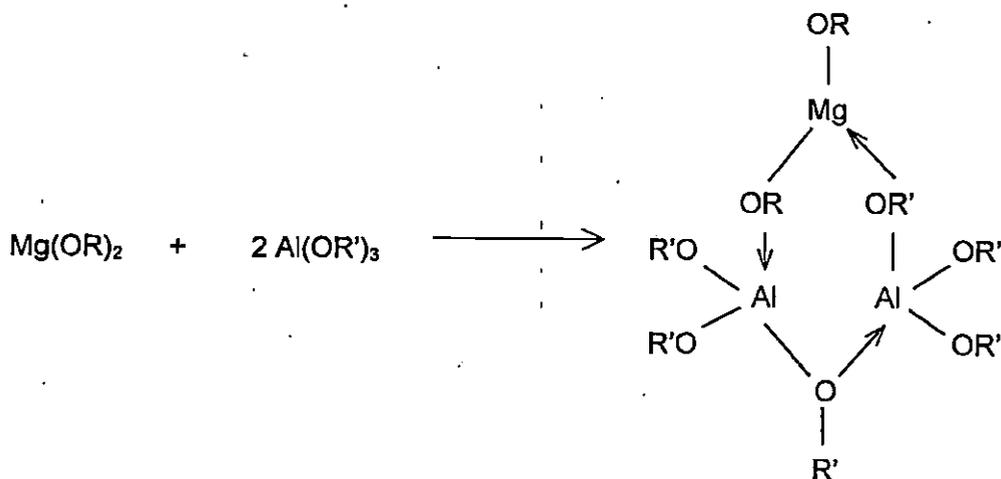
M' = Metal menos electropositivo.

Este tipo de reacciones, entre alcóxidos metálicos con diferente electronegatividad es posible siempre y cuando éstos sean capaces de ampliar su número de coordinación, lo cual constituye la base para la química de alcóxidos dobles. Este tipo de reacción se lleva a cabo mediante la interacción de alcóxidos de metales fuertemente electropositivos y aquellos de menor carácter electropositivo, bajo condiciones anhidras para formar alcóxidos dobles.

Meerwein et al <sup>[42]</sup> han estudiado este tipo de reacciones de manera esquemática para la preparación de compuestos como:  $\text{Na}_2 [\text{Zn}(\text{OR})_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ , además de que proponen que la estabilidad de estos compuestos aumenta al incrementar el carácter electropositivo de los alcóxidos metálicos involucrados. Este tipo de alcóxidos pueden formar:

- a).- Compuestos como  $\text{KNb}(\text{OMe})_6$  y  $\text{NaTi}_2(\text{OPr}^i)_9$ , que solamente existen en solución ligeramente disociados, los cuales no pueden ser cristalizados.
- b).- Compuestos como  $\text{K}[\text{B}(\text{OMe})_4]$  y  $\text{KTi}(\text{OPr}^i)_5$  que son estables en solución, pero se disocian cuando son calentados.
- c).- Compuestos como  $\text{KAl}(\text{OPr}^i)_4$  y  $\text{KZr}_2(\text{OPr}^i)_9$  que son estables en solución y cuando son calentados a presión reducida no pueden ser destilados sin disociarse.

Sobre la base de la química de los alcóxidos dobles Dislich <sup>[24]</sup> ha logrado preparar un compuesto tipo espínela a partir de alcóxidos metálicos de magnesio y aluminio:



También se pueden preparar geles de aluminosilicatos, a partir de  $(\text{O}i\text{Bu})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3$  como propone Riman et al <sup>[43]</sup>.

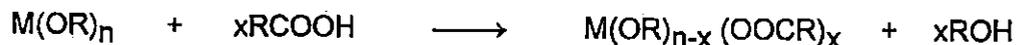
**I-3.3.- Reacción de hidrólisis de los alcóxidos:** La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua, es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma formando como intermediarios grupos hidroxilo y alcóxi. Una vez formados estos, la reacción de condensación se lleva a cabo inmediatamente para formar el óxido. Las dos reacciones ocurren casi simultáneamente por lo que es difícil describir el proceso por separado.

Como se mencionó anteriormente el control de la concentración de agua es muy importante, ya que de esto depende el tipo de gel que se obtiene. Cuando la reacción ocurre con cantidades estequiométricas de agua se obtienen productos poliméricos del tipo:



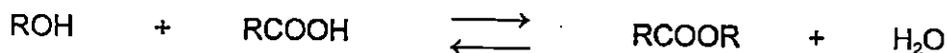
Estos compuestos han sido estudiados por Bradley et al <sup>[44]</sup> y constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

**I-3.4.- Reacciones de los alcóxidos con ácidos orgánicos.** Los ácidos orgánicos son usados generalmente como catalizadores de hidrólisis, pero reaccionan con el alcóxido de acuerdo con el siguiente esquema:



Doeuff et al <sup>[45]</sup> recientemente mostraron que el ácido ataca en primer lugar a los ligandos alcoxi formando ligandos bidentados, los cuales pueden ser removidos fácilmente cuando son atacados por moléculas de agua.

Campero et al <sup>[46]</sup>, establecieron que cuando el ácido acético interacciona con el  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , lo hace mediante un ataque nucleofílico sobre el átomo de silicio.



Al formarse un exceso de ácido acético como producto, este reacciona con el alcohol para formar un éster y agua, la cual puede promover la reacción de hidrólisis del  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ .

#### 1-4.- ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol-gel se puede dividir en dos etapas principales:

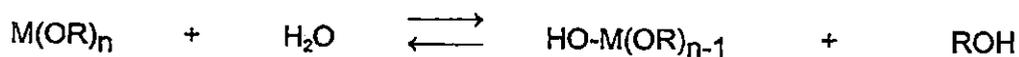
**1-4.1.- Etapa de preparación del Gel:** En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como disolvente un alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular, en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido.

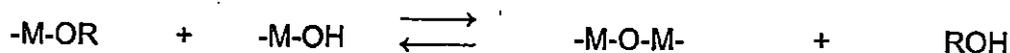
Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como: grupos alcoxi (-M-OR), grupos hidroxilo (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-) <sup>[33]</sup>.

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes <sup>[47, 48]</sup>:

## HIDROLISIS.



## CONDENSACION.



donde:

M = Si, Al, Mg, Ti, etc.

R = Radical alquilo.

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo -M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como de sus propiedades.

Como las reacciones, tanto de hidrólisis como de condensación, se llevan a cabo casi simultáneamente no se realizan de manera total. Es importante hacer notar que la reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel <sup>[49, 50]</sup>.

Para que las reacciones en el proceso sol-gel (hidrólisis y condensación) se lleven a cabo, es indispensable que exista agua como reactivo. Sin el agua no podrían iniciarse las reacciones de hidrólisis y de condensación.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

- 1.- pH de reacción.
- 2.- Concentración de agua.
- 3.- Naturaleza del disolvente.
- 4.- Temperatura de reacción.
- 5.- Tiempo de reacción.

Como se ha establecido, la gelificación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización, condensando más rápidamente, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

**1-4.2.- Etapa de postgelación:** Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e involucra todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles [51, 52] tales como: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del disolvente, remoción de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material. (Figura 1-4)

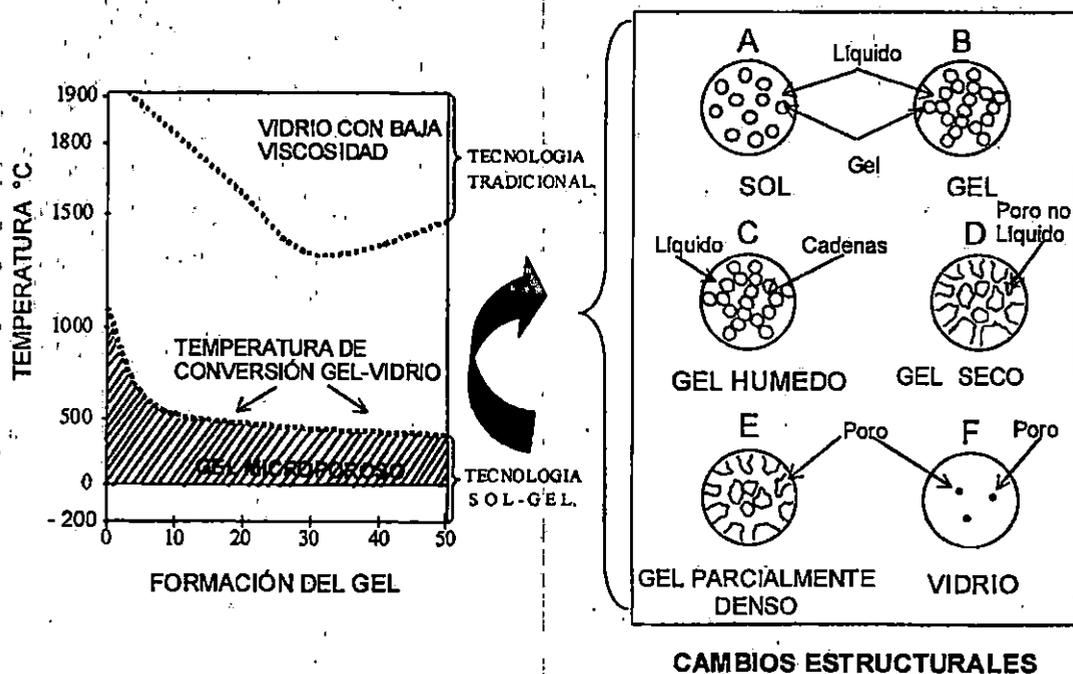


Figura 1-4. Etapa de gelación y postgelación.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como *xerogel*. La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa de preparación del gel <sup>[53]</sup>, y los parámetros que influyen son:

- a).- Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
- b).- Naturaleza del disolvente, así como la solubilidad de los reactivos en el disolvente.
- c).- Cantidad de agua.
- d).- pH de reacción, el cual está en función de los catalizadores ácidos y básicos adicionados en la reacción de hidrólisis.
- e).- Tiempo y temperatura de reacción.

El proceso sol-gel se aplica para la síntesis de la sílice y titanía coloidal <sup>[35]</sup>, las cuales han sido probadas en la producción de fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y recientemente se ha aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas <sup>[54]</sup> y semiconductoras <sup>[55]</sup>.

Este proceso, como lo establece Mackenzie <sup>[56]</sup>, presenta ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar los mismos materiales antes citados. Dentro de estas ventajas se encuentran las siguientes:

- 1).- Los precursores usados en el proceso sol-gel (alcóxidos metálicos y las soluciones de sales inorgánicas) pueden ser purificados fácilmente.
- 2).- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
- 3).- Se pueden introducir trazas metálicas en las redes del sólido final.
- 4).- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en solución.
- 5).- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- 6).- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final. (Figura I-5)

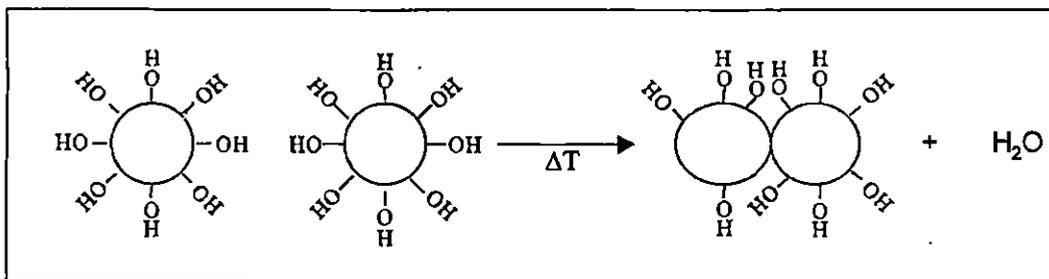
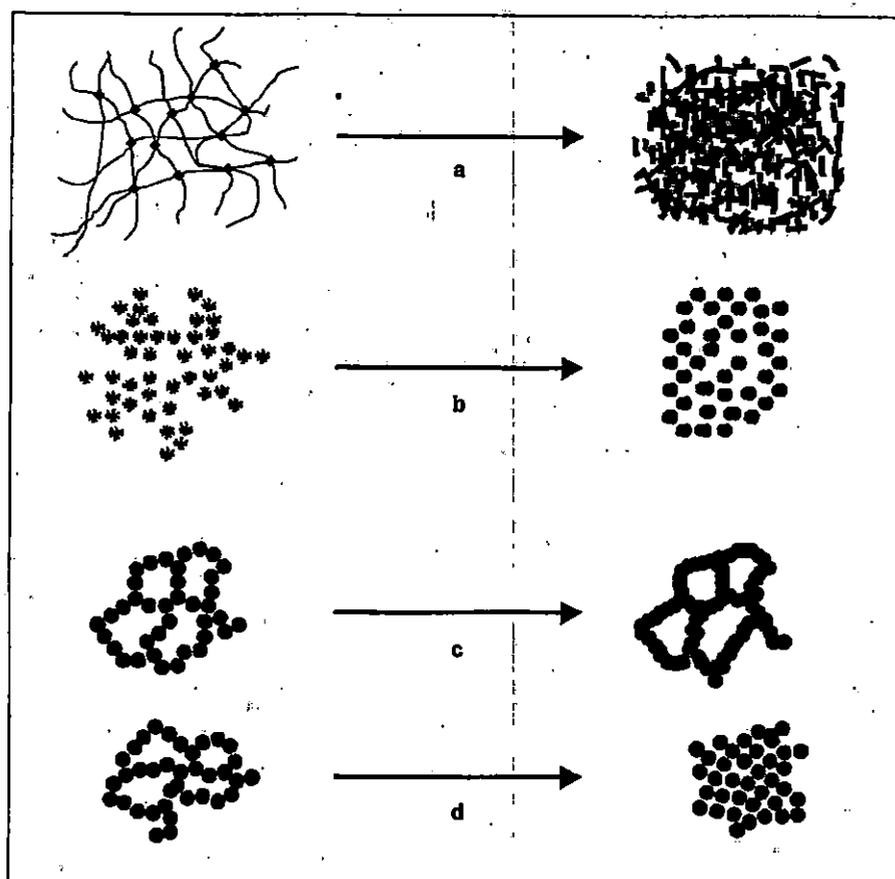


Figura I- 5. Deshidroxilación de la superficie del sólido final

- 7).- La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos. (Figura I-6)



- a) CATALISIS ÁCIDA.  
 b) CATALISIS BÁSICA.  
 c) SIN CATALIZADOR Y  
 d) PARTICULAS ENLAZADAS.

Figura I-6. Estructura de los geles obtenidos.

- 8).- Se minimizan las pérdidas por evaporación.  
 9).- Se minimiza la contaminación del aire.  
 10).- Se puede evitar la interacción con el recipiente de reacción.  
 11).- Se pueden formar nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.

Esta última, es una de las ventajas más promisorias. La preparación de fibras de vidrio con alta resistencia a los álcalis conteniendo altas concentraciones de circonio, es un ejemplo de esta ventaja <sup>[57]</sup>.

El método Sol-Gel tiene además de ventajas, algunas desventajas importantes, las cuales se enlistan a continuación:

- 1).- Alto costo de las materias primas.
- 2).- Alta contracción durante el procesado de los materiales de partida.
- 3).- Poros residuales muy finos.
- 4).- Hidroxilos residuales.
- 5).- Carbón residual.
- 6).- Calentamiento peligroso de soluciones orgánicas.
- 7).- Tiempos de procesado un poco largos.

Muchas de estas desventajas pueden ser eliminadas en la preparación de algunos vidrios y otras presentan problemas sólo para ciertas aplicaciones de los materiales preparados por el proceso sol-gel.

De lo anterior podemos concluir lo siguiente:

- 1).- Para composiciones químicas similares, la estructura y propiedades de los vidrios preparados por este método son semejantes a la de los vidrios formados por fusión.
- 2).- Debido al alto costo de las materias primas, el proceso para preparar vidrios es poco atractivo para la producción de recipientes y otros productos de uso común. Este proceso es económicamente viable para preparar productos especiales de vidrio.
- 3).- La principal ventaja del proceso sol-gel se relaciona con la posibilidad de preparar nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos que no puedan ser normalmente preparados usando las técnicas convencionales de alta temperatura.

En este último punto los alcóxidos metálicos tienen una gran aplicación.

## I-5.- CONCEPTOS FUNDAMENTALES DEL PROCESO SOL-GEL.

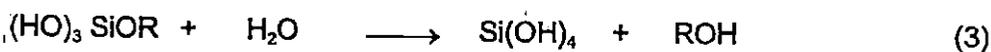
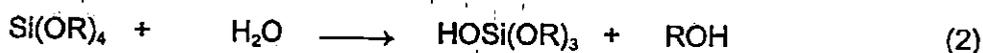
### I-5.1.- Aspectos básicos del proceso sol-gel:

La química de la hidrólisis de alcóxidos de silicio ha sido extensamente investigada <sup>[58-65]</sup>. La reacción inicial involucra el rompimiento de la unión "Si-OR" por la acción del agua:



La reacción de  $\text{Si}(\text{OR})_4$  con agua se lleva a cabo en un disolvente común (como es un alcohol), puesto que estos compuestos son inmiscibles mutuamente. La velocidad de reacción se afecta por la presencia de los catalizadores y por la temperatura.

Una vez que se han creado los enlaces hidroxilo, las reacciones subsecuentes involucran polimerización e hidrólisis en una competencia de reacción compleja donde la movilidad de las especies en el medio de reacción, las distancias de difusión promedio y otros factores, juegan papeles importantes dentro del arreglo de la morfología de la estructura polimérica, estableciendo el tamaño y la distribución molecular <sup>[58, 66]</sup>.



Desde el punto de vista puramente químico la eliminación total de los enlaces "Si-OR" requiere 2 a 4 moles de agua: 2 moles para la formación del óxido por ejemplo  $\text{SiO}_2$  y 4 moles para la formación de un ácido monomérico.



Sin embargo, cualquiera de las 2 reacciones, es poco probable en estas condiciones experimentales. La reacción (6) presenta una polimerización de  $\text{SiO}_2$  infinita sin formar enlaces terminales; la reacción (7) requiere una separación infinita de las especies del  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . En realidad, los polímeros contienen tanto grupos "OR" y "OH", como puentes de oxígeno, esto es:  $\text{Si}_n\text{O}_{2n-(x+y)/2}(\text{OR})_x(\text{OH})_y$ .

Las proporciones relativas de los enlaces terminales, el tamaño molecular y distribución son principalmente determinados por las reacciones químicas descritas en la literatura. Conforme el tamaño del polímero va aumentando, los cambios en la composición y el tamaño de la expansión puede solamente ocurrir por la eliminación de los grupos terminales OR y OH. Así, la composición, por ejemplo, para el óxido presente de la reacción (6), puede ser relacionada al tamaño molecular, una vez que sean hechas ciertas suposiciones acerca de la morfología y de la naturaleza de los enlaces terminales. Esto significa que es muy difícil dar una descripción termodinámica exacta de cual debería ser la posible ruta de reacción.

En los últimos 15 años han aparecido en la literatura numerosas publicaciones relacionadas con el proceso de hidrólisis y condensación de alcóxisilanos dado que éste juega un papel muy importante en la preparación de vidrios, cerámicas y cerámicas-vítreas, como ya se mencionó anteriormente.

Cuando los alcóxisilanos son hidrolizados para preparar materiales sólidos, durante el desarrollo de la reacción es muy difícil separar la hidrólisis de la condensación. Esto significa que en la mayoría de los casos las reacciones de acuerdo con las ecuaciones (4) y (5) empiezan tan pronto como la reacción de la ecuación (2) lo hace y si el grado de polimerización ha alcanzado un valor suficiente, entonces, la gelificación ocurre. Desde 1844 a la fecha se han realizado una gran cantidad de estudios sobre como influye la condensación en la formación del gel y también sobre cuales parámetros permiten la precipitación (para formación de polvos) y cuales la gelificación. En estos estudios se han encontrado que la reacción de condensación determina las propiedades y la estructura primaria de los geles preparados, y estos geles preparados por diferentes métodos muestran diferentes aptitudes para formar vidrios monolíticos.

Las investigaciones sobre la reacción de alcóxisilanos para formar geles se iniciaron en 1844 con los trabajos de Ebelmen <sup>[67]</sup>, quién encontró que la reacción de hidrólisis y condensación de tetraetoxisilano daba como productos oligómeros bien definidos como función de la adición de agua. El también observó que era posible la formación de geles de silica, los cuales después de algunos meses de permanecer a temperatura ambiente daban productos monolíticos con el brillo del cuarzo cristalino y dureza capaz de raspar el vidrio.

Los trabajos de Ebelmen, Friedel y colaboradores <sup>[68]</sup> probaron experimentalmente que la reacción no ocurre de forma tan simple como muestra la ecuación (1). Dado que bajo condiciones suaves de reacción, la hidrólisis es una etapa indispensable para que esta reacción se efectúe y además que en esta etapa se requiere agua como reactivo, entonces debería ser

posible aislar intermediarios restringiendo la cantidad de agua de la mezcla de reacción, de esta forma solamente una parte de los grupos  $\equiv\text{Si-OR}$  es capaz de reaccionar con grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  y condensar a enlaces siloxano ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ).

Basándose en lo anterior, Konrad y colaboradores <sup>[69]</sup> investigaron sistemáticamente el papel del agua en la reacción con alcóxidos y encontraron que la hidrólisis es acompañada de condensación y que el grado de polimerización puede ser escogido por la adición de una determinada cantidad (por abajo de la estequiométrica) de agua.

Bechtold y Vest <sup>[63]</sup> confirmaron que la hidrólisis bajo reflujo de tetraóxido de silicio da primero como producto polímeros del tipo  $Z[\text{Si}(\text{OH})_2\text{-O-Si}(\text{OH})_2\text{-O}]_n\text{Z}$ , donde Z es un grupo final no reactivo. Sakka y Kamiya <sup>[70]</sup> demostraron que la hidrólisis parcial de tetraóxido de silicio da polímeros lineales del tipo  $[\text{Si}(\text{OR})_2\text{-O}]_n$  con alto valor de n. Yoldas <sup>[66]</sup> publicó recientemente una teoría donde relaciona el contenido de hidroxilos de un gel con la cantidad de agua adicionada a la mezcla de reacción de tetraóxido de silicio y etanol.

En conclusión, Yoldas propone diferentes modelos estructurales con diferentes grados de conectividad de la red sin dar explicaciones mecánicas. Contrariamente a otros autores <sup>[63, 69, 70]</sup>, él propone un sistema esférico de expansión para la red durante el proceso de crecimiento de la partícula.

Debería esperarse que existiera un mecanismo para la condensación y el crecimiento de la partícula, pero debido a la influencia de numerosos parámetros de reacción, este mecanismo no ha sido establecido hasta ahora.

Para usos prácticos, la hidrólisis y condensación en un proceso sol-gel son llevados a cabo en solución alcohólica. Esto causa en general una hidrólisis incompleta y lleva a un equilibrio en el cual existe una notable cantidad de grupos  $\equiv\text{Si-OR}$  no hidrolizados <sup>[71]</sup>, los cuales afectan el proceso de sinterizado.

Desde el punto de vista de la preparación de materiales, es interesante conocer algo acerca de la velocidad de hidrólisis y condensación para formar oligómeros y polímeros.

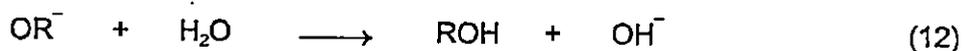
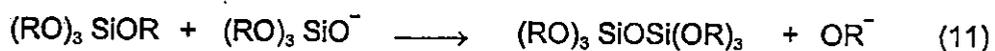
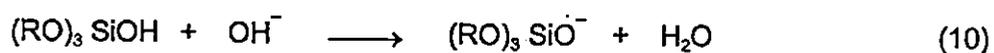
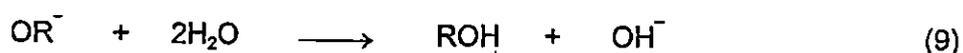
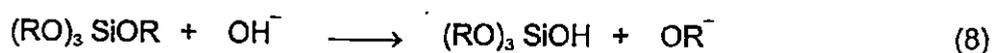
Aelion <sup>[61]</sup> investigó la influencia de los radicales alquilo sobre la velocidad de hidrólisis de tetraalcoxidos y mostró que la constante de velocidad de la hidrólisis catalizada por protones decrece significativamente con el incremento en la longitud de la cadena del radical.

Yamane <sup>[65]</sup> estudió la hidrólisis del metóxido de silicio en medios con pH básico, ácido y neutro, además de observar el efecto del catalizador sobre el tiempo de gelificación y las propiedades del gel obtenido. Él determinó que en medio ácido la hidrólisis parcial del metóxido de silicio es casi completa después de treinta minutos de iniciada la reacción, aunque el tiempo de gelificación es de aproximadamente 150 horas.

En un medio básico, las velocidades de la reacción de policondensación y la coagulación de las partículas fueron muy grandes y la gelificación ocurre después de algunas horas de reacción (aproximadamente 6 horas), pero en este caso más de la mitad del metóxido de silicio permaneció sin reaccionar después de dos tercios del tiempo de gelificación.

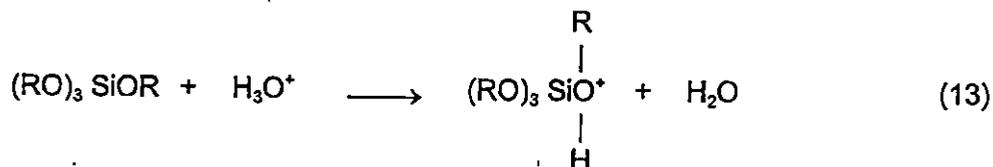
En un medio de pH neutro las reacciones de hidrólisis y policondensación procedieron a velocidades intermedias de las encontradas para medios con pH ácido y básico.

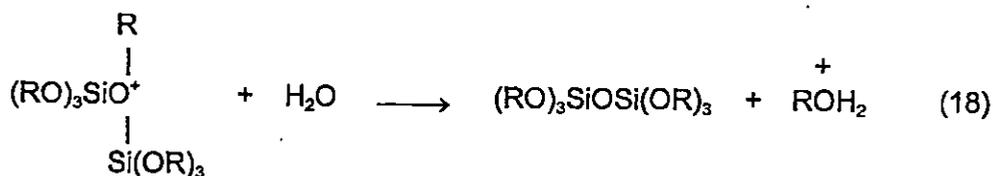
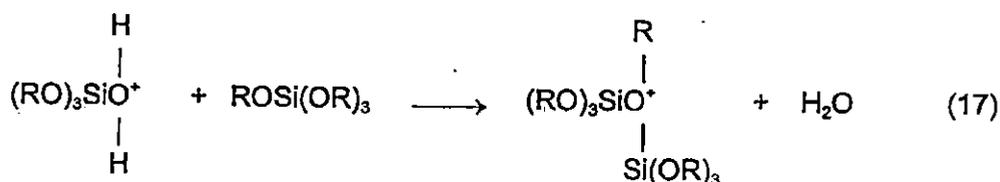
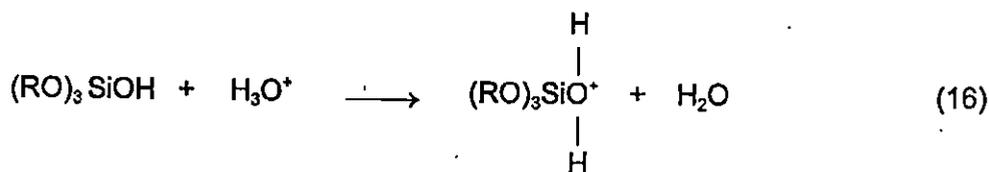
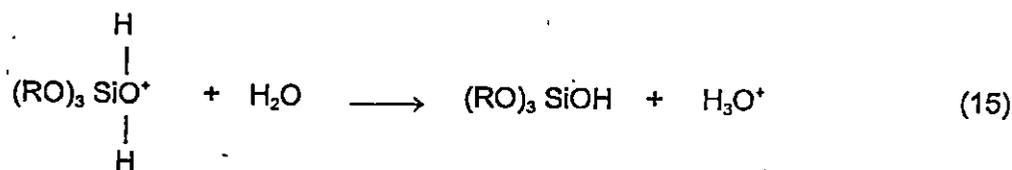
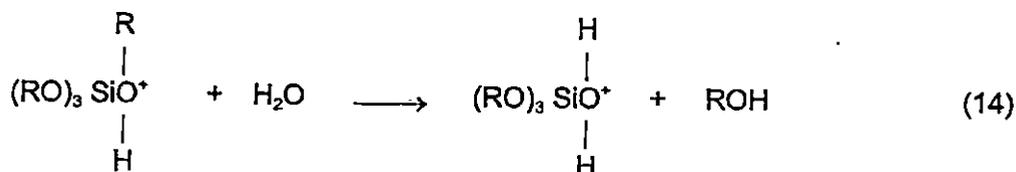
Los mecanismos de hidrólisis y condensación de tetraalcoxisilanos son diferentes en un pH ácido o básico. En el caso de pH mayores de 7 la velocidad de condensación es alta aunque la de hidrólisis es baja, lo cual provoca que la gelificación sea rápida. Las ecuaciones (8) a (12) muestran el mecanismo propuesto por Pope <sup>[72]</sup> para la reacción catalizada con una base ( $\text{OH}^-$ ).



(Las dos primeras reacciones corresponden a la hidrólisis y las siguientes a la condensación).

Para la reacción con pH ácido, la velocidad de hidrólisis es grande y la velocidad de condensación es lenta, lo que ocasiona que la gelificación ocurra lentamente. Pope <sup>[72]</sup> propuso un mecanismo como el mostrado en las ecuaciones (13) a (19).





De lo anterior tenemos que la cantidad de agua agregada, la clase de radical alquilo del alcóxido y la presencia de catalizadores ácidos o básicos influyen directamente sobre las reacciones de hidrólisis y condensación, y consecuentemente sobre las propiedades de los geles obtenidos.

Yamane <sup>[65]</sup> observó que un gel formado en presencia de un catalizador básico contiene grupos orgánicos que no reaccionaron y da productos con alta porosidad que son fácilmente sinterizados a vidrios sin fractura. Por otro lado, un gel obtenido por hidrólisis usando agua que contiene un catalizador ácido es muy puro con respecto a residuos orgánicos, pero tiene baja

porosidad y difícilmente sinterizan a vidrio sin fractura. Los geles obtenidos por hidrólisis con agua sin catalizador presentan propiedades intermedias entre los dos anteriores.

Una vez preparados, estos geles reciben ciertos tratamientos, dependiendo de la temperatura a la cual se tratan estos se obtienen materiales sólidos ya sea cristalinos o amorfos.

Debido a que los geles mencionados anteriormente son preparados usando alcohol como medio líquido, al gel formado se le llama alcogel <sup>[58]</sup> y éste es sometido a la eliminación del líquido para formar un material sólido llamado xerogel. Este xerogel es un gel del cual se ha removido el medio líquido, provocando una compresión de la estructura y una reducción en la porosidad como consecuencia de las fuerzas de tensión superficial con el líquido que está siendo retirado.

#### 1-6.- APLICACIONES DEL PROCESO SOL-GEL.

Recientemente Mackenzie <sup>[73, 74]</sup> reporta la aplicación del proceso sol-gel en la preparación de compuestos como SiC/SiO<sub>2</sub> y SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la obtención de fibras ópticas.

La preparación de polvos ultrafinos, así como la producción de vidrios de SiO<sub>2</sub> de alta pureza para enmascaramiento fotográfico ha sido desarrollada por SEIKO-EPSON company. La preparación de fibras Nextel elaboradas basándose en boroaluminosilicatos para usos a altas temperaturas, desarrolladas por 3M Company ha sido un gran éxito de la aplicación del proceso sol-gel. La calcitita es una fibra obtenida por CALCITEK Company basándose en el método sol-gel y tiene grandes aplicaciones médicas, como es la restauración de los huesos.

#### 1-7.- TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS EN EL SOL.

La determinación del tamaño de las partículas de sol y de los flóculos formados por la agregación de estas partículas, se hace mediante el uso de la técnica de dispersión de luz dinámica (se discute más ampliamente sobre esta técnica en el apéndice II), con la cual es posible medir el coeficiente de difusión de las partículas en el sol y de los flóculos. A partir de la relación de Stokes-Einstein es posible obtener el tamaño de las partículas, suponiéndolas esféricas e impenetrables (compactas) no fractales:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta_0 R}$$

en donde  $k_B$  y  $T$  son: la constante de Boltzman y la temperatura absoluta,  $\eta_0$  y  $R$  corresponden a la viscosidad de corte del disolvente y al radio hidrodinámico de las partículas.

Una vez que el proceso de adsorción ha empezado, los soles comienzan a agregarse formando micro-flóculos los cuales son los precursores de estructuras más grandes las cuales se sedimentan por acción de la gravedad. La velocidad de sedimentación  $V_S$  para partículas sólidas viene dada por:

$$V_S = \frac{2(\rho - \rho_0)gR^2}{9\eta_0}$$

en donde  $\rho$  y  $\rho_0$  son las densidades de la partícula y del disolvente y  $g$  es la aceleración de la gravedad.

Sin embargo, debido a la forma en que crecen estos agregados, la velocidad de sedimentación no sigue una ley del tipo cuadrática con el tamaño de los agregados; esto es, debido a que en estas estructuras el proceso de agregación se lleva a cabo en forma aleatoria, dando lugar a las llamadas estructuras fractales, las partículas fractales siguen una ley del tipo:

$$V_S \propto R^{\alpha-1}$$

en donde  $\alpha$  es el exponente fractal que relaciona la masa con el tamaño de la partícula. Para una partícula sólida (no-fractal),  $\alpha$  es igual a 3. El conocer el exponente fractal para estas estructuras es importante por que controla la velocidad  $V_S$  con que se precipitan los agregados que tienen adsorbidos los iones metálicos y por que da información sobre la estructura de los mismos.

#### **I-8.- EL PROCESO SOL-GEL EN EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN Y FLOCULACIÓN DE IONES DE METALES PESADOS EN SOLUCIONES ACUOSAS.**

Las dispersiones de partículas de sílice tienen un gran potencial de uso en la adsorción de iones metálicos en fase acuosa. Este potencial proviene del hecho de que las partículas en la dispersión sol, además de ser muy porosas, son extraordinariamente pequeñas (de 10 a 1000 Å) con superficies altamente hidratadas, que son activas para la adsorción. Además de la capacidad adsortiva, estas partículas tienen la virtud de flocular en medio acuoso formando agregados de gran tamaño los cuales se precipitan removiendo el material contaminante del agua [1-10].

El uso de adsorbentes y precipitantes en el tratamiento de agua residual se encamina principalmente a:

- a).- Tratamientos para potabilización.
- b).- Tratamientos para acondicionar agua para usos específicos (regadíos, calderas, sistemas de enfriamiento o transferencia de calor, etc.)
- c).- Tratamiento para acondicionar aguas de desecho, principalmente de industrias y
- d).- Tratamiento para recuperación de productos valiosos descargados en líneas de producción <sup>[2]</sup>.

En estos procesos es muy importante evaluar tanto la concentración de las especies disueltas en el agua cruda y las formas fisicoquímicas en las que éstas se encuentran <sup>[3]</sup>, como las concentraciones máximas, que por norma legal pueden estar contenidas en el fluido final y el costo del proceso de tratamiento.

En las descargas de aguas industriales, es común que el ó los contaminantes a tratar se encuentren en concentraciones suficientemente altas como para que los procesos de alcalinización sean adecuados para la recuperación de metales ó para obtener concentraciones finales aceptables. En cambio, el tratamiento de aguas crudas para el abastecimiento urbano es un problema más difícil porque los contaminantes se encuentran en muy bajas concentraciones, pero deben de eliminarse debido a su toxicidad.

Dentro de los procesos más usados en el tratamiento de aguas residuales, el más conocido es la llamada alcalinización. Los procesos de alcalinización se rigen de acuerdo a la ecuación general:



El proceso de alcalinización se logra adicionando cal  $Ca(OH)_2$  al agua cruda. La eficiencia del tratamiento depende del producto de solubilidad de la sustancia a precipitar y de la concentración original del ion metálico.

Sin embargo, la ventaja que se tiene con los soles de sílice es que se pueden controlar tanto el tamaño de las partículas, como su actividad química; esto permite optimizar tanto el proceso de adsorción como el de floculación. Al crear este tipo de materiales se desea conseguir un adsorbente:

- a).- Muy eficiente debido a las características de la superficie de las partículas del sol, o sea a su alta porosidad.
- b).- De gran selectividad, y
- c).- De características inocuas, ya que al estar el metal enlizado químicamente a la superficie de un material de sílice que finalmente floculará y se precipitará, quedará eliminado de la solución sin modificar sus propiedades químicas y organolépticas.

### I-9.- CAOLINES:

Los caolines han sido usados tradicionalmente como adsorvedores de ciertas especies químicas en el tratamiento de aguas residuales, debido principalmente a su bajo costo y a su gran capacidad para entrapar dichas especies.

Los caolines forman parte de una gran familia de materiales llamados arcillas. Podemos definir las arcillas como un sistema coloidal proveniente del desgaste de las rocas ígneas por agentes atmosféricos, en los cuales predominan partículas minerales del tipo silicatos hidratados de aluminio y los cuales tienen dimensiones inferiores a 2 micras <sup>[64]</sup>; esta dispersión está mezclada con arena y otros minerales, y se hace plástica cuando se mezcla con cantidades apropiadas de agua. Los minerales arcillosos comúnmente encontrados son la caolinita, la montmorillonita y la illita.

Como ya mencionamos, dentro de los materiales arcillosos, un grupo importante lo forman la caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la cual tiene una red cristalina de dos capas: una lámina de sílice tetraédrica y una lámina de alúmina octaédrica, separadas aproximadamente 7.1Å. Adicionalmente, un análisis calorimétrico muestra que estos minerales tienen un pico angosto endotérmico aproximadamente en 620°C y un fuerte pico exotérmico a 980°C.

Estos silicatos con estructura de capas, están hechos de una combinación de dos unidades estructurales, un tetraedro formado por la combinación de silicio-oxígeno y un octaedro formado por la combinación aluminio-oxígeno-hidroxilo. Las placas individuales de la caolinita son simétricas, con los tetraedros  $\text{SiO}_2$  en un lado y los octaedros  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el otro. Los grupos hidróxilo de la hoja octaédrica están en contacto con los oxígenos básicos del tetraedro de la siguiente hoja. Los minerales caoliniticos tienen entonces dos superficies, cada una de las cuales tiene diferente composición y diferente estructura química.

En virtud del tamaño extremadamente pequeño de estas partículas de arcilla (menos de 2 micrones), estas muestran una gran cantidad de actividad superficial. Adicionalmente, las arcillas caoliniticas, las cuales poseen una red cristalina relativamente abierta, presentan también una gran actividad superficial interna.

Se han realizado muchos estudios <sup>[75, 79]</sup> sobre la adsorción de iones de metales pesados por arcillas minerales, mostrando claramente que los procesos de adsorción involucran más que un simple intercambio iónico; por ejemplo <sup>[76]</sup>, la unión entre  $Fe^{3+}$  y la caolinita es mucho más fuerte que la atracción electrostática asociada con sitios activos en resinas de intercambio. Las arcillas también adsorben específicamente ciertos aniones como por ejemplo ciertos silicatos <sup>[77, 78]</sup>, lo cual puede llevar un incremento en la cantidad del ion metálico removido.

#### **I-10.- CAOLINES SINTÉTICOS (ALUMINO-SILICATOS).**

En este proyecto se desarrolló la fabricación de aluminosilicatos sintéticos con morfología controlada, o sea no tiene una estructura de capas como los aluminosilicatos naturales. Esto permite tener un comportamiento muy diferente al de los caolines naturales ya que tanto la concentración de sitios activos, como su ambiente químico es diferente; esto cambia la afinidad de las especies metálicas en solución por los sitios activos. Este tipo de estructura abre una amplia posibilidad en el uso de los aluminosilicatos hidratados para la adsorción selectiva de iones de metales pesados en sistemas acuosos.

El tipo de estructura generada no es cristalina, como en el caso de los caolines naturales. Este hecho modifica también los procesos de adsorción y de floculación de las partículas.

## CAPÍTULO II

### TEORÍA DE FLOCULACIÓN DE COLOIDES.

#### II-1.- INTRODUCCIÓN.

Cuando el azúcar se disuelve en agua, las moléculas se separan de la superficie del cristal y se distribuyen al azar por toda el agua. Este tipo de solución se llama *solución verdadera* por que las partículas del soluto son moléculas individuales que no sedimentan de la solución con el tiempo.

Cuando se mezcla arcilla con agua y se deja en reposo, las partículas de aquella sedimentan lentamente en el fondo del recipiente. Esta condición se llama una suspensión y las partículas de arcilla son en realidad *agregados*.

En condiciones que después describiremos, pueden existir agregados de moléculas de sustancias en una condición conocida como "estado coloidal". Tales partículas son generalmente intermedias en tamaño entre las moléculas y las partículas en suspensión. El estado coloidal no es característico de ningún grupo particular de sustancias, sino que se refiere a las condiciones en que la sustancia esta sujeta y a la naturaleza de las partículas formadas.

No hay que confundir los agregados de moléculas que constituyen una partícula coloidal con las moléculas polímeras. Las unidades moleculares que forman la molécula de un polímero están enlazadas químicamente, formando generalmente una molécula alargada. Los agregados moleculares que forman una partícula coloidal se mantienen unidos más por atracciones físicas que químicas y muestran las propiedades tridimensionales de una partícula.

## II-2.- SISTEMAS COLOIDALES.

Un sistema coloidal consiste en partículas coloidales llamadas *fase dispersa*, y el medio en el que están, llamado *fase dispersante*. Un sistema coloidal sólo puede existir cuando las fases son insolubles entre sí. Puede ser preparado de modo que una de las fases sea sólida líquida o gaseosa, pero no que ambas sean gaseosas. Las mezclas de gases son siempre soluciones verdaderas porque las partículas gaseosas son necesariamente de dimensiones moleculares.

A los sistemas coloidales se les han dado varios nombres según el estado de las fases dispersas. Un sistema coloidal se llama *suspensioide* si la fase dispersa es sólida y *emulsoide* si es líquida. Cuando la fase dispersante está en estado líquido, el sistema coloidal se llama *sol* y cuando está en estado semisólido, *gel*. Los términos *sol* y *gel* pueden llevar un prefijo que indique la fase dispersante. Por ejemplo, un *hidrosol* es un sistema en el que la fase dispersante es agua, y un *alcosol* es un sistema en el que la fase dispersante es el alcohol.

## II-3.- DATOS HISTORICOS.

Desde tiempos prehistóricos al ser humano se ha familiarizado con las propiedades de las dispersiones coloidales y sus transformaciones, la leche que cuaja y la sangre que coagula son cosas que seguramente conocieron nuestros antepasados más remotos.

En la antigüedad egipcios y chinos preparaban en forma mecánica dispersiones de carbón negro y otros pigmentos, molturándolos y mezclándolos con goma arábica o resinas naturales <sup>[80]</sup>. Durante la edad media los coloides sintetizados químicamente como el *aurum potable*, se lograron de muy diversas maneras, si bien transitoria o accidentalmente, en operaciones realizadas por alquimistas y químicos <sup>[81]</sup>. Entre los primeros trabajos reportados con relación a sistemas coloidales sobresale el publicado en 1781 por el científico sueco Carl Wilhelm Scheele. Scheele describe la preparación de una dispersión de dióxido de manganeso en ácido clorhídrico, también observa que el color pardo característico de ésta débese a partículas finísimas de dióxido de manganeso suspendidas sin las cuales la solución se torna roja, y finalmente señala: "El dióxido de manganeso se adhiere tan débilmente al ácido que puede ser precipitado por la adición de agua, y este precipitado se comportará como el dióxido de manganeso ordinario" <sup>[81]</sup>. Paralelamente se desarrollaba la comprensión de los fenómenos coloidales; en el renacimiento europeo Leonardo da Vinci observó la presencia del color azul cielo en humos, con base en esto Isaac Newton atribuyó el color azul del cielo a la interferencia de pequeñísimas entidades de vapor condensado, dispersas en el aire. No obstante este

intento, el color y la polarización de la luz del cielo permanecieron sin una explicación satisfactoria durante largo tiempo.

En 1843 Selmi fue el primero en investigar los coloides sistemáticamente. Preparó soluciones coloidales de azufre, azul de Prusia y caseína, realizando numerosos experimentos. Llegó a la conclusión de que éstas no eran soluciones verdaderas sino suspensiones en agua de pequeñas partículas.

Thomas Graham (1805-1869) químico británico quien introdujo el término "coloide" (1861) para sustancias las cuales en solución mostraban una velocidad de difusión muy pequeña comparada con otras como las soluciones de azúcares o sales, es generalmente considerado como el fundador de la química coloidal experimental clásica. Investigó la difusión de diferentes sustancias encontrando que algunas tenían alta velocidad de difusión, pero otras se movían muy lentamente. Por ejemplo, los iones o moléculas disueltas de hidróxido de potasio, sulfato de magnesio y azúcar son muy móviles, en tanto que las de albúmina o gelatina se mueven con relativa lentitud. De acuerdo con sus velocidades de difusión, Graham clasificó a todas las sustancias en dos grupos: *cristaloides* y *coloides*. Señaló que los primeros pueden ser fácilmente cristalizados pero no los últimos. La diferencia entre las dos clases era aún más pronunciada si la sustancia en particular fuese disuelta en agua y separada del solvente puro por una membrana semipermeable: los cristaloides pasarían a través de ella fácilmente pero no los coloides. Por medio de este procedimiento, llamado *diálisis* <sup>[82]</sup>, fue posible purificar una solución coloidal mezclada con cristaloides. El nombre "coloide" fue propuesto por Graham; *kolla* en griego significa pegamento y Graham deseaba enfatizar que él consideraba a todos los coloides en un grado mayor o menor semejantes al pegamento conocido como cola. Para las soluciones coloidales fue usado el nombre "Sol". Algunos soles, bajo condiciones apropiadas, pueden ser transformados en jaleas sólidas o "geles".

Aunque el trabajo de Graham fue de una fundamental importancia, más tarde se encontró que su clasificación en cristaloides y coloides no era siempre conveniente. Muchos coloides, por ejemplo algunas proteínas; pueden ser cristalizados. Por otro lado, casi todos los llamados cristaloides pueden ser preparados en el estado coloidal. Uno de los ejemplos más antiguos es el azufre: hay cristales de azufre, soles de azufre y azufre amorfo.

Faraday en 1857 fue otro científico británico que hizo interesantes descubrimientos sobre coloides. Preparó soluciones estables de oro coloidal (coloides de oro) los cuáles todavía hoy en día son estables (se guardan en el Museo Británico de Ciencias, en Londres, Inglaterra), e investigó algunas propiedades ópticas de éstas. Un bien definido haz de luz, al pasar a través de sol de oro, al ser observado lateralmente, aparecía como una trayectoria blanca. Este fenómeno, como Faraday señaló correctamente, es causado por las partículas de oro que

dispersan la luz. En soluciones de sales simples y otras soluciones verdaderas, este fenómeno no ocurre.

Además Faraday describió los efectos que los métodos de preparación, coagulación, ebullición, etc. tienen sobre las propiedades ópticas de los soles <sup>[83]</sup>.

En 1868 John Tyndall retomó la idea de Newton, al observar el color azul cielo en un rayo de luz que utilizaba para fabricar fotoquímicamente un aerosol. En una serie de célebres experimentos con aerosoles, Tyndall demostró que en sistemas diluidos con partículas suficientemente finas la luz emitida lateralmente es de color azul y la emitida perpendicularmente respecto al rayo de luz incidente, se encuentra totalmente polarizada sin importar que material constituya las partículas. Con base a estas experiencias, infirió que el color del cielo y la polarización de la luz celestial se deben a la dispersión de luz solar causada por pequeñas partículas suspendidas en el aire <sup>[84]</sup>.

Lord Rayleigh (John William Strutt) objetó los argumentos de Tyndall al observar que los gases puros constituyentes de sus aerosoles eran vacíos ópticos, es decir entes incapaces de dispersar luz, no así la mezcla de sustancias que componían el aire. En 1899 demostró que aún en ausencia de microentidades sólidas, el aire dispersa la luz solar, por lo que concluyó que el color celestial es debido principalmente a la dispersión provocada por las moléculas que lo componen; años más tarde Jean Cabannes, estudiante de Charles Fabry dio la razón a Rayleigh, al comprobar experimentalmente la existencia de la dispersión molecular de la luz <sup>[85, 86]</sup>.

El trabajo pionero de Scheele no encontró eco en los químicos de la época, debido a que entre 1770 y 1840 los mejores esfuerzos de los químicos se dirigieron hacia los terrenos vírgenes de la química orgánica y la química inorgánica, obteniéndose un gran desarrollo bajo la influencia de hombres como Lavoisier, Berzelius, Liebig, Wöhler, Dalton, Avogadro y el mismo Scheele <sup>[87]</sup>.

La estabilidad de las soluciones coloidales o soles fue investigada por Schulze. Trabajando principalmente con coloides inorgánicos, descubrió en 1883 que pueden ser precipitados muy fácilmente. Por ejemplo, un sol de oro rojo inicialmente cambia de color al azul con la adición de muy pequeñas cantidades de cloruro de sodio; en corto tiempo, el color azul es cambiado a un café grisáceo. Después el sol se vuelve turbio y finalmente, se precipita lentamente. Schulze investigó completamente este fenómeno de floculación o coagulación, especialmente con relación al poder floculante de diferentes reactivos.

Considerable progreso en la investigación de coloides tuvo lugar al principio del siglo. Freundlich investigó los fenómenos de adsorción y estableció su ley de adsorción (1903). Siedentopf y Zsigmondy en 1903 inventaron el ultramicroscopio. Este se basó en la vieja observación de Faraday y Tyndall de que las partículas coloidales dispersan fuertemente la luz. Si se pasa un intenso haz de luz a través de un coloide y la trayectoria del haz se observa con un microscopio perpendicularmente a su dirección de incidencia y contra un fondo negro, las partículas separadas pueden ser detectadas. Si el sol está suficientemente diluido, las partículas aparecen como discos coloreados que se mueven rápidamente, los cuales pueden ser contados. A partir de este número conocido, de la cantidad de sustancia y de su densidad el tamaño de la partícula puede determinarse.

Importantes contribuciones hacia la solución del problema del tamaño de partícula, al igual que para el movimiento y la coagulación de las mismas fueron hechas por Smoluchowski (1906), Svedberg (1906), Perrin (1908) y Einstein (1908).

En el presente siglo, debido a su inmediata utilidad tanto básica como aplicada, la ciencia coloidal se ha desarrollado enormemente, por medio de los inmensurables recursos técnicos de nuestro tiempo y con las contribuciones de investigadores de todas partes del mundo.

#### II-4.- DEFINICIÓN Y PROPIEDADES

Las dispersiones coloidales son sistemas generalmente bifásicos constituidos por el medio de dispersión y la fase dispersa formada por partículas cuyas dimensiones oscilan entre 1 nm y 1  $\mu\text{m}$ .

Debe señalarse que una definición del estado coloidal basada solamente en el tamaño de la partícula no es completamente satisfactoria. Por un lado esta definición admite que las partículas en el intervalo especificado actúan como partículas independientes. Sin embargo, en algunos casos las partículas pueden agruparse adicionalmente para formar estructuras mayores y bien organizadas y la sustancia aun presentara propiedades característicamente coloidales. Así, pues, las propiedades coloidales, lo mismo que el tamaño de partícula, ayudan a definir el estado coloidal.

La característica fundamental de estos sistemas es la gran superficie de la fase dispersa en comparación con la misma cantidad de material ordinario. Por ejemplo un cubo de un centímetro de arista de algún material posee un área superficial de 6  $\text{cm}^2$ , pero cuando el mismo material se divide en pequeños cubos con arista de 10 nm, el área superficial total de los

$10^{18}$  cubos resultantes es de  $6 \times 10^6 \text{ cm}^2$ . Otras características de estos sistemas son que presentan sedimentación y difusión particularmente lentas y además pueden dispersar la luz en forma significativa <sup>[69]</sup>.

## II-5.- CLASIFICACIÓN

Los coloides abarcan un espacio amplio en la naturaleza y se han clasificado con base en los estados físicos de sus fases constituyentes <sup>[69]</sup>:

**TABLA II-1. CLASIFICACIÓN FÍSICA DE SISTEMAS COLOIDALES.**

FASE DISPERSA	MEDIO DE DISPERSIÓN	NOMBRE	EJEMPLO
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla, pulverizado líquido.
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo, polvo.
Gas	Líquido	Espuma	Espumas de todo tipo, mayonesas.
Líquido	Líquido	Emulsión	refresco.
Sólido	Líquido	Sol, látex	sol de Au, leche, tintas.
Gas	Sólido	Espuma sólida	Sólidos porosos, piedra pomex.
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	mantequilla.
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	vidrio coloreado, compositos, concreto.

Los coloides *lióforos* son aquellos que exhiben poca atracción por el medio disolvente; el oro coloidal y los precipitados inorgánicos pueden citarse como ejemplos. Los coloides *liófilos* son aquellos que tiene una gran atracción por el medio disolvente; las proteínas en el agua y el poliestireno en el benceno son ejemplos ilustrativos.

## II-6.- COLOIDES Y SÓLIDOS POROSOS.

La ciencia coloidal y las estructuras porosas presentan varias características en común, como una superficie específica relativamente grande, lo que se traduce en amplias interfases en

donde los efectos relacionados con la curvatura juegan un papel relevante <sup>[90]</sup>. Además los sólidos con una estructura porosa inconexa son clasificados como coloides y en reciprocidad una emulsión sólida o una espuma sólida puede ser considerada como un sólido poroso.

## II-7.- DISPERSIONES COLOIDALES COMO PRECURSORES DE SÓLIDOS POROSOS.

Es de importancia la preparación de sólidos porosos debido a su utilidad tecnológica, militar y científica de éstos como adsorbentes y recubrimientos protectores <sup>[91, 92]</sup>. Entre los métodos de preparación existen algunos que consisten en el empleo de dispersiones coloidales como precursores de sólidos porosos globulares. Estos procesos se dividen en dos grupos: el método sol-gel y la preparación de sólidos porosos globulares de carbón a partir de látex poliméricos.

II-7.1.- El proceso sol-gel consiste en la preparación química de soles constituidos de partículas integradas de polímeros inorgánicos, para posteriormente provocar la gelificación de la dispersión coloidal con el fin de obtener un sólido poroso. Por medio de éste método se han obtenido sólidos de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, silico-aluminatos, y otros más <sup>[93, 94]</sup>.

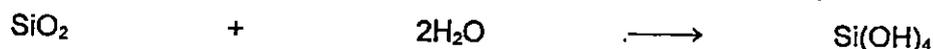
En 1944 Radezewski y Richter <sup>[95]</sup> reportaron por primera vez la obtención de soles de óxido de silicio muy puros a partir de la hidrólisis del  $\text{SiCl}_4$  a pH 6.8, siendo estas partículas esféricas con un diámetro mayor a 200 nm. Stöber y Fink <sup>[96]</sup> reportaron la preparación de partículas esféricas uniformes de óxido de silicio de tamaños menores a 1 micrón. La preparación es a partir de la hidrólisis de alquil-silicatos en medio alcohólico en presencia de amoníaco; técnica que han mejorado otros como Tan <sup>[97]</sup>.

## II-8.- ÓXIDO DE SILICIO COLOIDAL.

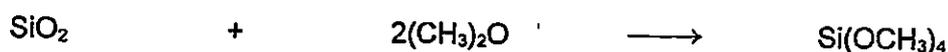
El término óxido de silicio (sílice) coloidal <sup>[98]</sup> se refiere a las dispersiones estables o soles de partículas discretas de óxido de silicio amorfo. Debido a una definición arbitraria, el término excluye a las soluciones de ácido polisilícico en las cuales las moléculas del polímero son tan pequeñas que no son estables. (Las soluciones del ácido polisilícico se obtienen a partir de la acidificación de soluciones de silicato de sodio o bien por la hidrólisis de ésteres de silicio <sup>[99]</sup> o halogenuros a temperatura ordinaria).

La hidrólisis catalizada por ácidos o bases de alcóxidos de silicio es de especial interés en el proceso de producción de cerámicos y vidrios. Un alcóxido puede verse como un derivado del

ácido silícico. Es interesante recordar que el ácido silícico se deriva de la reacción de disolución de la sílice en exceso de agua de acuerdo a la reacción.

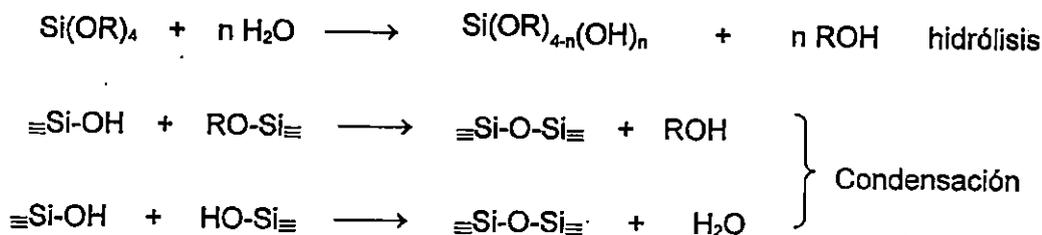


Esta no es una disolución simple como podría ser azúcar en agua, donde la molécula de azúcar existe en la solución igual que en el estado cristalino. En lugar de esta disolución se tiene una reacción análoga al equilibrio hipotético entre sílice y eter en un exceso de eter como se muestra enseguida.



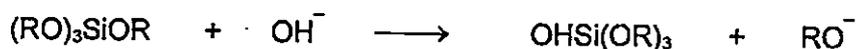
Estos alcóxidos al estar en presencia de agua forman siloxanos en una reacción de condensación comúnmente denominada "polimerización".

Ocurren dos tipos de reacciones <sup>[100]</sup> en la formación de partículas de óxido de silicio, formándose grupos silanol por hidólisis y puentes siloxanos por polimerización condensación:



Dependiendo de las condiciones experimentales la gelación puede afectar a la condensación a través de especies parcialmente hidrolizadas. Se han estudiado ampliamente los factores que afectan los pasos de reacción durante el proceso Sol-Gel. Se demostró que la temperatura <sup>[97, 99]</sup>, presión, disolvente, concentración de los alcóxidos <sup>[96, 97, 100]</sup>, y catalizador <sup>[100]</sup> juega un papel muy importante en los resultados de la morfología y estructura polimérica.

El modelo de la hidrólisis básica por sustitución nucleofílica de iones hidróxido es:



Esta ruta es factible para valores de pH mayores a 8, es decir, no sólo el pH sino también el catalizador provoca cambios en el mecanismo de reacción.

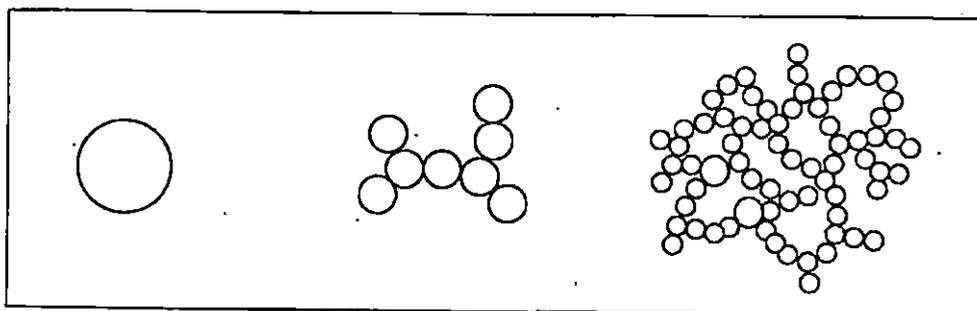
Iler <sup>[98]</sup> demostró que a valores de pH entre 8 y 13 la superficie de la partícula tiene carga negativa y está estabilizada en contra de la agregación. El bajo nivel de dispersión indica que la nucleación se lleva a cabo solo durante las primeras etapas de la reacción, después el monómero reacciona con las partículas ya existentes, de modo que estas crecen.

El empleo de amoníaco como catalizador minimiza aparentemente el crecimiento de partícula. Waldes y Derolf reportaron soles de tamaño de partícula entre 2-3 nm si se preparaban con concentraciones mayores a 12 % de algún álcali; y a la vez explicaron que la posible adsorción de amoníaco en la superficie de las partículas de SiO<sub>2</sub> reduce la velocidad de disolución, es decir, retarda el crecimiento.

### II-9.- NATURALEZA DE LAS PARTÍCULAS <sup>[98]</sup>.

La naturaleza de las partículas coloidales de SiO<sub>2</sub> fue examinada por primera vez por Radczewski y Richte mediante rayos-X y difracción electrónica quienes concluyeron que presentaban un estado vídrioso, más no mostraban señal alguna de cristalización.

Bryant describió a las partículas de SiO<sub>2</sub> como "esponjas" en las cuales el área superficial es mucho mayor que una esfera del mismo radio, ya que tienen la propiedad de adsorber agua (Figura II-1). Por otro lado Bechtold obtuvo partículas más densas y con una área superficial igual a la de una esfera.



**Figura II-1** Partículas coloidales que contiene el mismo peso de sílice, sin embargo, las partículas más densas no contienen agua mientras que las más porosas, consisten en agregados de partículas pequeñas, que ocupan un gran espacio debido al agua que encierran. Dada una concentración de sólido, un sol de partículas "esponjosas" incrementa su viscosidad.

Fueron Kruyt y Postma quienes primero estudiaron la agregación de las partículas discretas de SiO<sub>2</sub>, que formaban agregados esponjosos o porosos, al mismo tiempo encontraron que las partículas estaban hidratadas debido a que entre los espacios intermoleculares estaban

contenidas moléculas de agua, de aquí que la fase dispersa, la cual determina la viscosidad del sistema aumente gradualmente. Conforme aumenta la fase dispersa, es decir, la viscosidad, aumenta el grado de agregación de las partículas en el sol, transformándose eventualmente en gel.

Del método sol-gel hablamos muy ampliamente en el capítulo I.

## II-10.- ESTABILIDAD COLOIDAL.

En ciencia coloidal la palabra estabilidad significa la capacidad del sistema para oponerse a los procesos de agregación y sedimentación que generan la segregación de fases <sup>[101]</sup>; en la Figura II-2 esquematizo los diferentes arreglos coloidales.

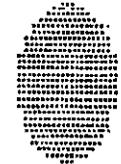
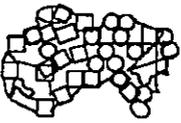
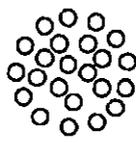
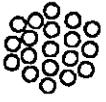
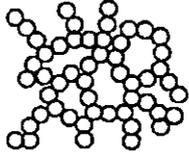
	COACERVADOS	TACTOIDES	CRISTALOIDES	FLOCULOS
CILINDROS				
PLACAS				
ESFERAS				

Figura II-2. Arreglos de agregados de partículas coloidales rígidas

### II-10.1.- Sedimentación

Por lo general las partículas coloidales poseen una densidad mayor a la del medio de dispersión, lo que las hace tender a acumularse en el fondo del sistema bajo la acción del campo de gravedad. Sin embargo la velocidad de sedimentación para partículas de diámetro no mayor a  $1\mu\text{m}$ , es baja y es contrarrestada parcialmente por el movimiento Browniano generado térmicamente a temperatura ambiente <sup>[102]</sup>.

### II-10.2.- Agregación

Las dispersiones poliméricas como todos los sistemas liófilos son termodinámicamente inestables, ya que su amplia interfase implica una gran energía de exceso <sup>[103]</sup>. La inestabilidad se manifiesta en fuerzas de atracción entre partículas (fuerzas de Van der Waals); estas fuerzas conducen a la agregación de partículas y en consecuencia a la disminución de la contribución energética superficial <sup>[101]</sup>. Un sistema liófilo para ser estable respecto a la agregación necesita adquirir fuerzas de repulsión interpartícula que contrarresten las fuerzas de Van der Waals, y éstas son de origen eléctrico y/o estérico.

### II-10.3.- Potencial atractivo.

Hamaker calculó el potencial atractivo entre dos partículas esféricas de radio  $a$ , a la distancia  $H$  (distancia entre centros  $r = 2a + H$ ) ( $V_A$  = potencial atractivo)

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left( \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] \quad (\text{II-1})$$

Donde la constante de Hamaker  $A$ , depende de las características del material que forma las partículas y del medio de dispersión <sup>[104]</sup>. Se asume que las partículas coloidales están sujetas a fuerzas atractivas obtenidas a partir de la ecuación II-1.

### II-10.4.- Estabilidad por carga eléctrica.

La repulsión eléctrica se origina por cargas localizadas en la superficie de las partículas; las cargas se producen por la disociación de moléculas ubicadas en la superficie particular o por adsorción de especies cargadas por ejemplo surfactantes iónicos. La energía potencial entre

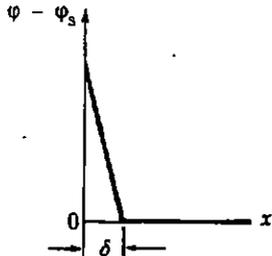
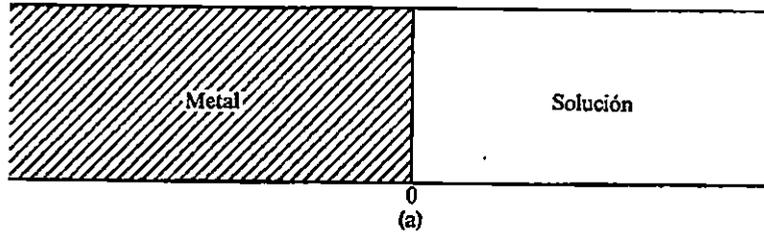
partículas coloidales cargadas no puede ser descrita acertadamente por la ley de Coulomb, debido a la presencia de contraiones en solución, que se distribuyen alrededor de las partículas cargadas, de manera tal que el arreglo de iones se representa por el modelo de la doble capa eléctrica [105, 106, 107].

## II-11.- FENÓMENOS ELÉCTRICOS EN LAS INTERFASES: DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

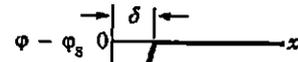
Si dos fases de diferente composición química están en contacto, entre ellas se establece una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial va acompañada de una separación de carga un lado de la interfaz se carga positivamente y la otra negativamente.

Por simplicidad, supondremos que una fase es un metal y la otra una solución electrolítica (Figura II-3 (a)). Supongamos que el metal está cargado positivamente y la solución electrolítica tiene una carga negativa equivalente. Entonces son posibles varias distribuciones de carga que corresponden a diferentes valores de potencial, como se muestra en la Figura II-3. El metal se encuentra en la región  $X \leq 0$  y la solución electrolítica en la  $X \geq 0$ . El potencial eléctrico en el eje vertical es el valor relativo al de la solución. La primera posibilidad fue propuesta por Helmholtz: la carga negativa equivalente está localizada en un plano a corta distancia,  $\delta$ , de la superficie del metal. La Figura II-3 (b) muestra la variación del potencial en la solución como una función de  $X$  esta doble capa, compuesta por las cargas a una distancia fija, se conoce como doble capa de Helmholtz. La segunda posibilidad, propuesta por Gouy y Chapman, es que la carga negativa equivalente se distribuye de manera difusa por toda la solución (de forma parecida a la atmósfera difusa al rededor de un ion en una solución). La variación del potencial para esta situación se muestra en la Figura II-3 (c). Esta capa difusa se conoce como capa de Gouy o capa de Gouy-Chapman.

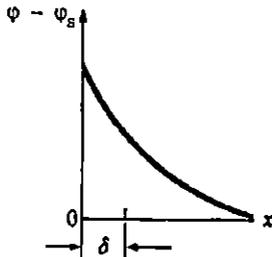
En soluciones concentradas,  $c \geq 1 \text{ mol/dm}^3$ , el modelo de Helmholtz es razonablemente apropiado, aunque en soluciones más diluidas, ningún modelo es adecuado. Stern propuso una combinación de las capas fija y difusa. A la distancia  $\delta$  existe una capa fija de carga negativa insuficiente para equilibrar la carga positiva sobre el metal. Más allá de la distancia  $\delta$ , una capa difusa contiene el resto de la carga negativa (Figura II-3 (d)). La capa fija puede también portar carga negativa más que suficiente para equilibrar la carga positiva sobre el metal. Cuando esto ocurre, la capa difusa tendrá carga positiva. La variación del potencial se muestra en la Figura II-3 (e). Cualquiera de estas capas compuestas se llama doble capa de Stern. La teoría de Stern también contempla la posibilidad de la adsorción específica de los aniones y cationes sobre la superficie. Si el metal tuviera carga negativa, podrían encontrarse cuatro posibilidades adicionales análogas a éstas (véase Figuras II-3 f, g, h e i).



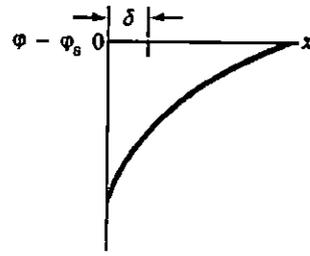
(b) Doble capa de Helmholtz (metal positivo)



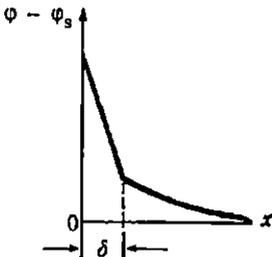
(f) Doble capa de Helmholtz (metal negativo)



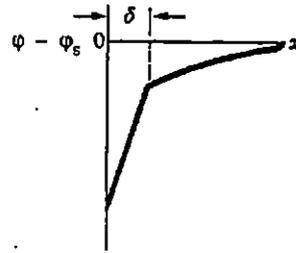
(c) Doble capa de Gouy



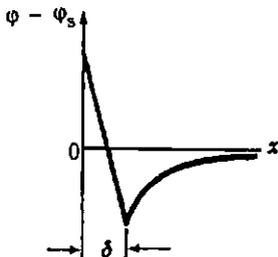
(g) Doble capa de Gouy



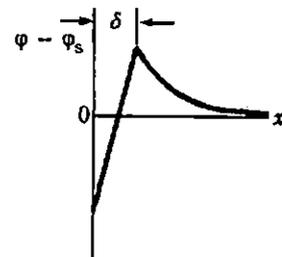
(d) Doble capa de Stern



(h) Doble capa de Stern



(e) Doble capa de Stern



(i) Doble capa de Stern

Figura II-3 Diferentes tipos de doble capa eléctrica

En un elegante y acertado modelo, Grahame distingue entre dos planos de iones. Más cercano a la superficie se encuentra el plano a la distancia de máximo acercamiento de los centros de los aniones adsorbidos químicamente a la superficie del metal; éste se llama plano interno de Helmholtz. Algo más alejado de este plano está el plano exterior de Helmholtz, que se encuentra a la distancia de máximo acercamiento de los centros de los cationes hidratados. La capa difusa empieza en la capa exterior de Helmholtz. Este modelo mostrado en la Figura II-4, ha sido utilizado con mucho acierto en la interpretación de los fenómenos asociados a la doble capa.

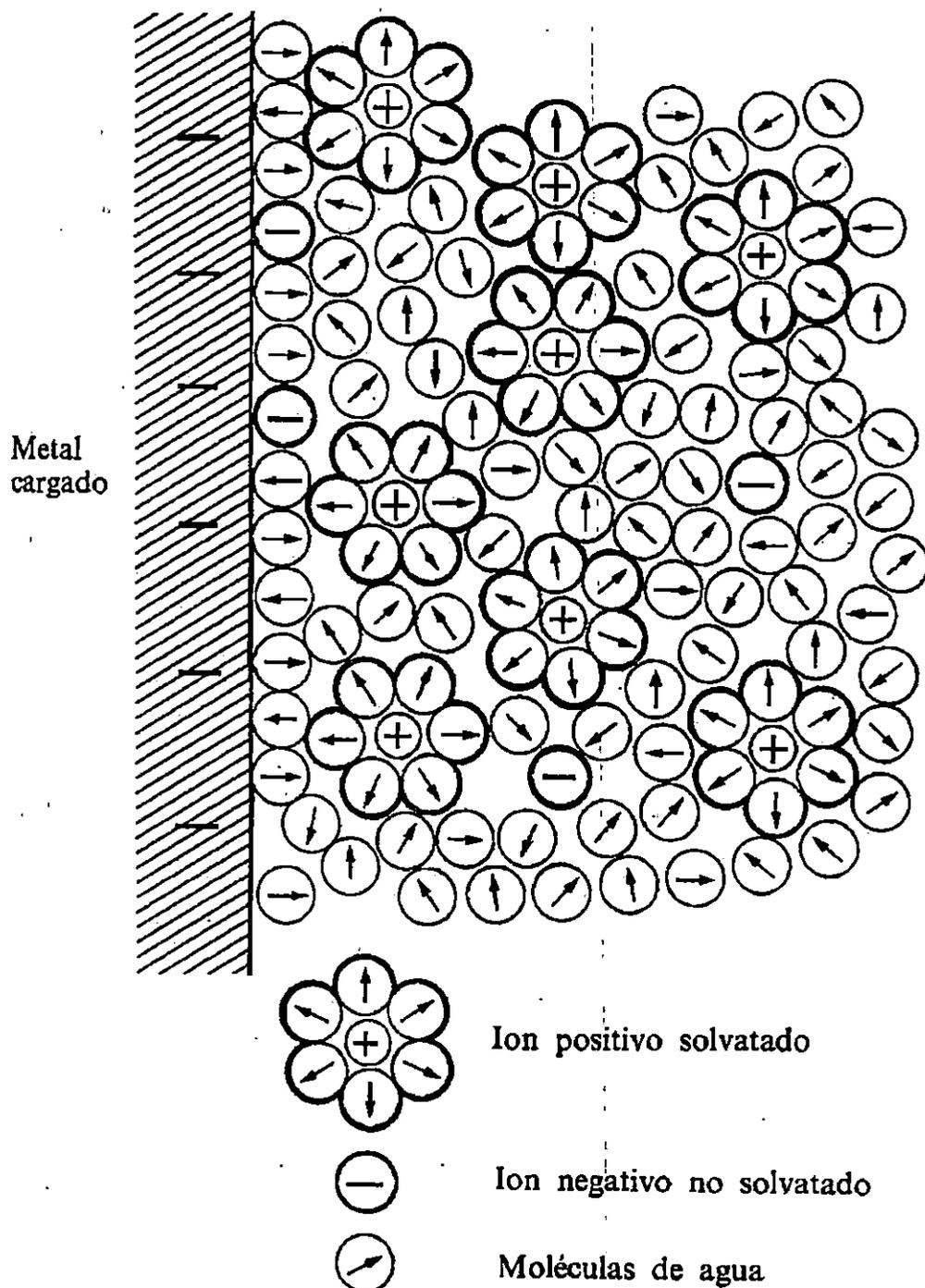
Al aproximarse entre sí dos entidades cargadas sus dobles capas eléctricas se traslapan, por lo que la una siente la influencia electrostática de la otra. Para cargas del mismo signo la interacción es siempre repulsiva y para esferas de radio  $a$ , esta dada de manera aproximada por la expresión <sup>[108]</sup>.

$$V_E = 2 \pi \varepsilon \varepsilon_0 a \phi_0^2 \exp(-kH) \quad (II-2)$$

Donde:  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $\varepsilon$  es la permitividad relativa del medio de dispersión,  $\phi_0$  es el potencial superficial de la partícula y  $k$  es la inversa de la longitud de Debye-Hückel, dada por:

$$k = \left[ \frac{F^2 \sum C_i Z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \right]^{1/2} \quad (II-3)$$

Donde:  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta,  $C_i$  y  $Z_i$  son respectivamente la concentración y la valencia del ion  $i$ . Obsérvese que el incremento en la concentración o valencia del electrólito compacta la doble capa eléctrica, es decir disminuye el alcance del potencial repulsivo, permitiendo un mayor acercamiento entre las partículas.



**Figura II-4** Representación esquemática de la estructura de una interfaz electrificada. Los pequeños iones positivos tienden a solvatare, mientras que los iones negativos, más grandes, se encuentran generalmente no solvatados.

Las características generales de la curva de la energía potencial de interacción  $V = V_A + V_E$  en función de la separación interparticular  $H$  se presentan en la Figura II-5. A separaciones pequeñas la combinación de potenciales produce un mínimo denominado "mínimo primario", la posición de éste determina la aproximación máxima. A separaciones intermedias la repulsión eléctrica se torna dominante, presentándose un máximo en la curva de energía. Finalmente a distancias mayores la energía eléctrica repulsiva decae más rápidamente que el potencial atractivo produciéndose otro mínimo denominado "mínimo secundario" [108, 109].

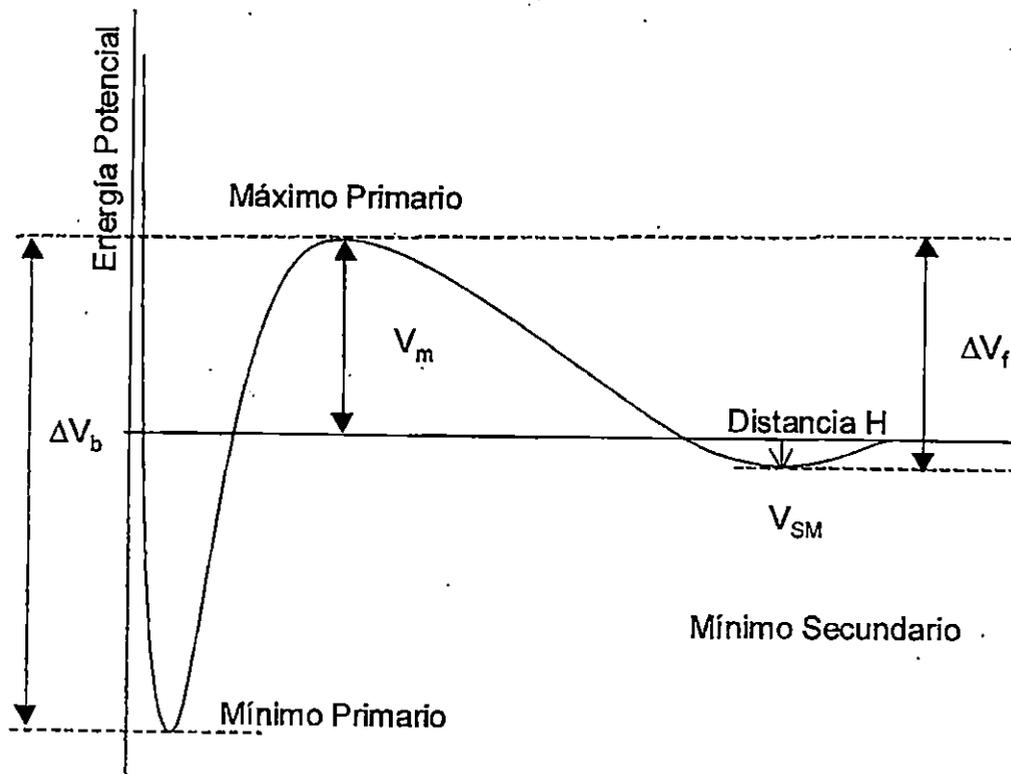
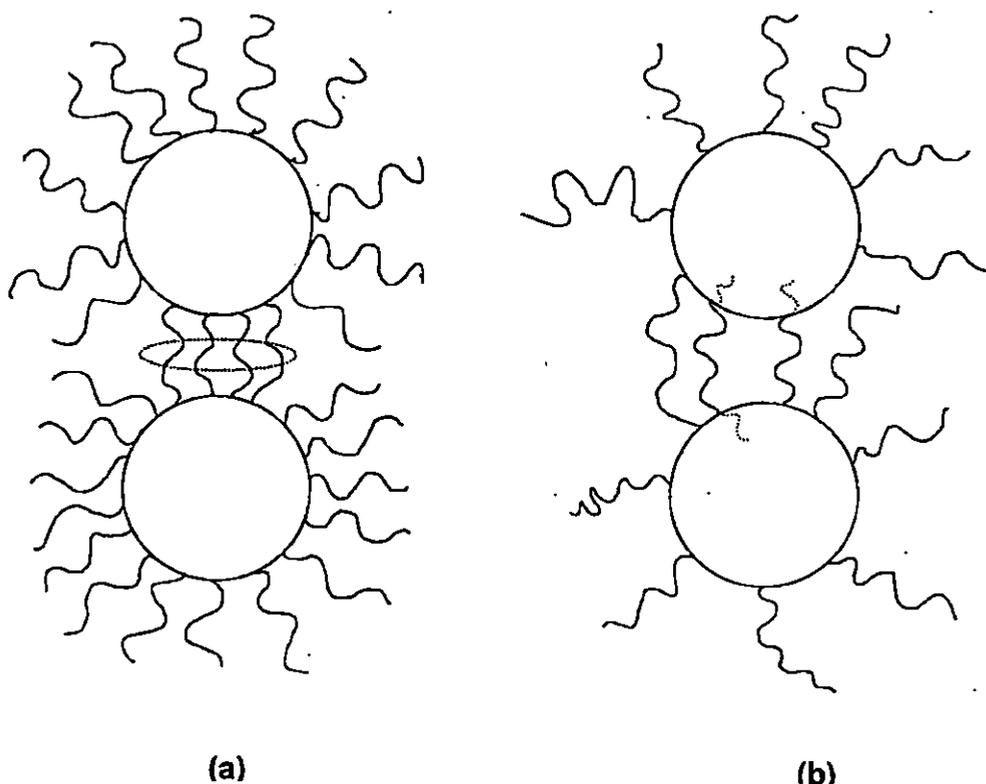


Figura II-5 Curva esquemática de la energía potencial ( $V = V_A + V_E$ ) vs separación interparticular.

## II-12.- ESTABILIDAD POR ADSORCIÓN DE MACROMOLÉCULAS

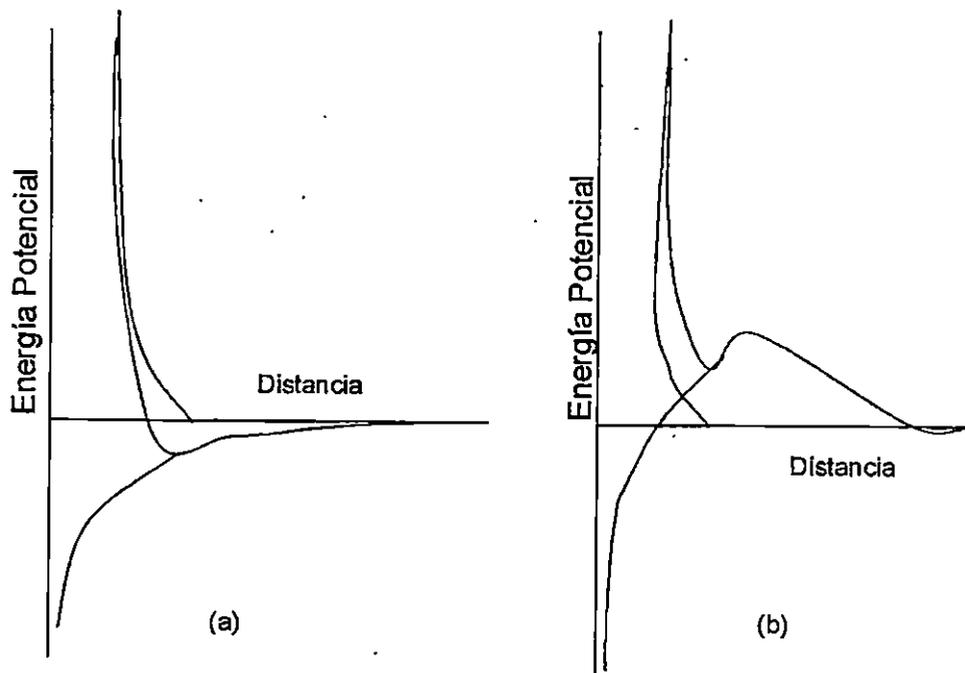
Si las superficies particulares son cubiertas por moléculas voluminosas (surfactantes no iónicos), se genera un potencial repulsivo  $V_s$ . Tales surfactantes son usualmente cadenas poliméricas de longitud relativamente grande, compuestas básicamente de dos partes, una llamada "ancla", la cual se adsorbe fácilmente a la partícula y otra la "cadena", que es soluble

en el medio de dispersión, por lo cual estas moléculas se sitúan sobre la partícula, proveyéndola de una capa de flagelos <sup>[110]</sup>. Cuando dos partículas coloidales, cada una con sus moléculas adsorbidas, se aproximan una a la otra al grado que sus recubrimientos polarizados se traslapan, se presentan dos efectos repulsivos, uno llamado "repulsión osmótica", generado por la alta concentración local de moléculas estabilizantes en la región de traslape (Figura II-6a); y otro llamado "impedimento estérico", que se produce cuando la distancia interpartícula es menor que la longitud de las moléculas estabilizantes por lo que éstas funcionan como "topes" que impiden la agregación (Figura II-6b); ambos dan lugar a lo que se conoce como "presión osmótica de repulsión".



**Figura II-6 Efectos repulsivos por adsorción de macromoléculas**  
**a).- repulsión osmótica; b).- impedimento estérico.**

La combinación del potencial de Van der Waals y la repulsión causada por moléculas adsorbidas se muestra esquemáticamente en la Figura II-7a, a distancias pequeñas la presencia de una capa adsorbida impide la existencia de un mínimo primario, pero a separaciones grandes la ausencia de un potencial repulsivo que contrarreste al potencial atractivo genera un mínimo secundario <sup>[108, 109]</sup>.



**Figura II-7 Estabilización por adsorción de macromoléculas.**  
**Curva de energía potencial vs distancia para la interacción de dos partículas.**  
**a).- en ausencia de repulsión electrostática ( $V = V_A + V_S$ ),**  
**b).- en presencia de repulsión electrostática.**

#### II-12.1.- Estabilidad por combinación de potenciales repulsivos.

Es frecuente el uso de combinaciones de surfactantes iónicos con no iónicos para estabilizar dispersiones acuosas; en estos casos la energía de interacción presenta las tres contribuciones  $V = V_A + V_s + V_E$ , la Figura II-7 b esquematiza el potencial total de interacción. A separaciones pequeñas el término dominante es  $V_s$  lo que produce la desaparición o desplazamiento del mínimo primario, a distancias intermedias, en donde el término  $V_E$  es dominante, lo cual genera una barrera de potencial que hace que el mínimo primario sea más inaccesible. Finalmente a separaciones mayores las fuerzas de atracción no tienen competencia alguna produciéndose el mínimo secundario <sup>[108, 109]</sup>.

## II-13.- FLOCULACIÓN Y COLESCENCIA

Observamos que dos fases coloidales son termodinámicamente inestables con respecto a un proceso ordinario. Es importante que definamos este proceso ordinario en mayor detalle. Específicamente, necesitamos definir entre coalescencia y floculación. Por coalescencia queremos decir el proceso por el cual dos (o más) partículas pequeñas se fusionan juntas para formar una simple partícula grande. La característica central de la coalescencia es el hecho que el total del área superficial es reducida. Floculación es el proceso en el cual pequeñas grupos de partículas se juntan como un racimo de uvas (floculo) pero no se fusionan en una nueva partícula. En floculación no hay reducción de superficie, aunque ciertos sitios superficiales pueden estar bloqueados en el punto en que las partículas pequeñas se tocan.

Cuando pequeñas partículas coalescen, toda la evidencia de las partículas pequeñas se borra: solamente permanecen las nuevas, partículas grandes. Con la floculación, sin embargo las pequeñas partículas retienen su identidad; solo pierden su independencia cinética: El floculo se mueve como una unidad sola. Los terminos agregación y coagulación son también usados para describir los procesos que llamamos floculación. Igualmente, los grupos (racimos) que forman el producto del proceso puede ser llamado flóculos agregados. Las partículas individuales desde que los flóculos son reunidos son llamadas partículas primarias. Un sistema puede ser relativamente estable en el sentido cinético con respecto a uno de estos procesos, por decir coalescencia y ser inestable con respecto al otro, floculación.

Finalmente, la palabra estabilidad es también usada para describir la cantidad de pequeñas partículas que permanecen uniformemente distribuidas por todas partes de una muestra.

Otro punto importante es la tendencia de partículas más pesadas a depositarse en el fondo del recipiente, un proceso conocido como sedimentación.

Esto es completamente posible para un sistema que es inestable con respecto a sedimentación, pero relativamente estable (cinéticamente) con respecto a floculación o coalescencia. Por otro parte, una serie de partículas primarias pueden ser bastante pequeñas y ser relativamente estables con respecto a sedimentación pero inestables con respecto a floculación.

Sistemas que son "estables" e "inestables" en uno de estos procesos no son igualmente estimados en todas las áreas de aplicación. Una dispersión la cual es demasiado pequeña para depositarse fuera puede ser una fuente de gran frustración en alguna parte de un proceso de manufactura. Una dispersión que deposite tan rápido puede ser igualmente problemática a quien tiene que bombear un material.

En resumen, entonces, podrían guardar varios cosas en mente cuando la palabra estabilidad es usada en química coloidal. Primero cada vez que describimos una dispersión de dos fases en

estos términos, las palabras son usadas relativamente y en un sentido cinético. Segundo, hay poca unanimidad entre los que trabajan con respecto a la nomenclatura de varios procesos. Finalmente, si un sistema es estable o inestable depende del contexto.

Las Figuras II-5 y II-7 presentan los aspectos potenciales de la interacción coloidal, sin embargo dada la metaestabilidad de las dispersiones lióforas las contribuciones cinéticas (movimiento browniano o térmico) juegan un papel importante en la estabilidad coloidal. A nivel energético existen al menos dos formas distintas de agregación <sup>[109]</sup>, una de ellas es la coalescencia, asociación particular en el mínimo primario, por ejemplo separación interparticular de dimensiones atómicas o formación de una estructura compacta con pérdida de la identidad particular; la barrera de energía cinética involucrada en la coalescencia, es representada en la Figura II-5 por  $\Delta V_r$  y la energía involucrada en la redispersión a partir del mínimo primario con  $\Delta V_b$ , como  $\Delta V_b > \Delta V_r$ , la coalescencia es un proceso irreversible. El segundo tipo de agregación es la floculación, asociación particular en el mínimo secundario, por ejemplo agrupación reversible de partículas a separaciones que permiten mantener la identidad particular; un sistema lióforo para ser estable frente a la floculación debe presentar un mínimo secundario con energía equiparable a la energía térmica de las partículas de manera que permita la redispersión de las partículas que hubieran floculado.

#### **II-14.- DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ESTABILIDAD COLOIDAL.**

La evaluación de la estabilidad se basa en la destrucción controlada de la misma, asociándola con alguna variable del sistema que permita asignar valores numéricos y efectuar comparaciones. Este párrafo se refiere a algunos de los parámetros empleados en la estimación experimental de la estabilidad coloidal.

##### **II-14.1.- Escala temporal de estabilidad.**

Un método pasivo y frecuentemente utilizado es la determinación del lapso entre la preparación de la dispersión y la separación macroscópica de las fases constituyentes <sup>[111, 112]</sup>, es el método más antiguo, es el más dilatado e impreciso que se utiliza hoy en día.

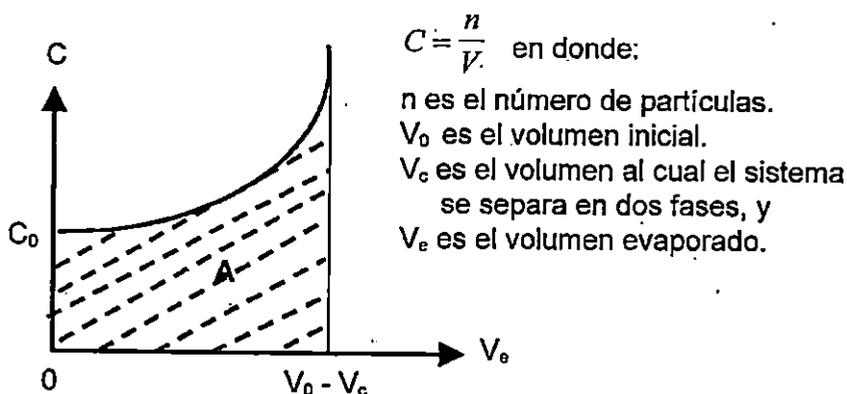
##### **II-14.2.- Concentración de floculación crítica.**

Un parámetro bastante empleado es la concentración de floculación crítica requerida para la coagulación de la dispersión (CFC); la adición de electrólitos provoca la reducción del potencial repulsivo de la doble capa eléctrica, por lo que la barrera de energía contra la coagulación

decrece a medida que la fuerza iónica se incrementa y finalmente se reduce a un valor cercano a  $kT$  al alcanzar la CFC. Existen diferentes formas para la evaluación de este parámetro, una de las más simples es la serie de precipitación de Schulze-Hardy <sup>[104, 113]</sup>, que consiste en un conjunto de tubos de ensaye conteniendo la muestra a estudiar, a los que se les agregan cantidades progresivas de sal o de electrólitos para una serie de concentraciones iónicas distintas. Después de mezclar perfectamente y de esperar un lapso de tiempo arbitrario pero constante en todos los casos, se analizan visualmente los tubos en busca de huellas de precipitación. Por lo general se observan evidencias claras de sedimentación causada por la coagulación particular en los tubos con mayor concentración iónica, estas huellas decrecen hasta desaparecer conforme la fuerza iónica se debilita en la serie. Se escoge el intervalo de concentraciones en donde se observa la transición precipitado no-precipitado y se repite el experimento en forma cada vez más fina, hasta aproximarse satisfactoriamente a la CFC.

### II-14.3.- Grado de estabilidad

Una nueva manera de evaluar la estabilidad es sometiendo la muestra a un proceso de evaporación isotérmica de la fase continua. Durante la evaporación se produce un incremento gradual tanto en la concentración de partículas coloidales como en la concentración de iones en solución, con la consiguiente disminución de la estabilidad coloidal. Este comportamiento continua hasta que al evaporar un volumen  $V_0 - V_c$  se alcanza la CFC, presentándose la separación de fases, en el esquema II-1. se representa este proceso. El área bajo la trayectoria de evaporación esta dada por:



Esquema II-1. Proceso de evaporación.

$$A = \int_0^{V_0 - V_c} \frac{n}{V_0 - V_e} dV_e \Rightarrow -\frac{A}{n} = \ln \frac{V_c}{V_0} \quad (1.6)$$

$$\text{Sea "GRADO DE INESTABILIDAD"} = \mathbf{GI} = \text{Exp} \left[ -\frac{A}{n} \right] = \frac{V_c}{V_0} \quad (1.7)$$

Como  $V_c \leq V_0$ ,  $\mathbf{GI} \in [0,1]$ . Se define:

$$\text{"GRADO DE ESTABILIDAD"} = \mathbf{GE} = 1 - \mathbf{GI} \quad (1.8)$$

-Si  $V_c = V_0$  Separación de fases inmediata,  $\mathbf{GE} = 0$

-Si  $V_c = QV_0$   $0 < Q < 1$ ,  $\mathbf{GE} = 1 - Q$

-Si  $V_c = 0$  No presenta separación de fases,  $\mathbf{GE} = 1$

La escala  $\mathbf{GE}$  (grado de estabilidad) ha sido empleada en sistemas liófilos como hidrosoles <sup>[114]</sup> metálicos y látexes poliméricos <sup>[115, 116]</sup>. Esta escala proporciona valores equiparables por su utilidad y precisión a los aportados por las series de precipitación.

## II-15.- CARACTERIZACIÓN.

Las propiedades físicas de las dispersiones poliméricas presentan una fuerte relación con el tamaño y forma de las partículas. Los métodos de determinación de tamaño de partícula, su distribución y finalmente la forma de la partícula han sido desarrollados a la par del enorme crecimiento electrónico del siglo XX. Los métodos clásicos de determinación del tamaño de las partículas se basan en estudios de adsorción, capacidad de dispersión, velocidad de sedimentación, equilibrio de sedimentación, electroforesis, dispersión de luz, dispersión de rayos x de bajo ángulo y efectos de campos ultracentrífugos. Estos métodos proporcionan generalmente el tamaño promedio de partícula y su distribución, sin embargo, la forma de la partícula debe ser inferida. Es aquí donde un enfoque relativamente nuevo, ofrecido por la naturaleza ondulatoria del electrón se torna ventajoso. La construcción de un microscopio basado en un haz de electrones en lugar de en rayo de luz, se realizó gracias a las propiedades análogas a las lentes ópticas que presentan los campos eléctricos y magnéticos. Este instrumento ha permitido la visualización directa de la forma de las partículas. Dos de las

técnicas más empleadas para caracterizar dispersiones son la dispersión de luz y la microscopía electrónica de transmisión.

### II-15.1.- Microscopía electrónica.

El microscopio óptico y el microscopio electrónico presentan un paralelismo total. El microscopio óptico utiliza las radiaciones electromagnéticas constituyentes de la luz visible y se compone básicamente de tres partes: la fuente de luz que ilumina el objeto vía el condensador; el objetivo, que consta de varias lentes y forma una primera imagen ampliada del objeto; el ocular, que suele consistir en dos lentes convergentes, funciona como una lupa que da una imagen virtual y magnificada de la imagen real proyectada por el objetivo, además es el ocular quien trasmite la imagen al observador, ya sea directamente o mediante una película fotográfica. En el microscopio electrónico, el rayo de luz es reemplazado por un haz de electrones, las lentes del condensador y objetivo son sustituidas por lentes magnéticas o electrostáticas, y finalmente, la observación es hecha indirectamente por medio de una pantalla fluorescente o, con micrografías mediante placas fotográficas.

Para un microscopio ideal, la imagen de un punto del objetivo es un punto, sin embargo, para un microscopio real debido a las aberraciones esféricas de las lentes y a los fenómenos de difracción, la imagen ampliada no es rigurosamente puntual. Esta limitación es caracterizada por el poder de resolución, el cual es la separación mínima que debe existir entre dos puntos del objeto para que en la imagen ampliada aparezcan como dos puntos separados. La magnificación determina el tamaño de la imagen, pero el poder de resolución determina la percepción del detalle. Por otra parte el poder de resolución, esta limitado por la longitud de onda de la radiación empleada.

Para que el poder de resolución de un microscopio permita la observación de materia con dimensiones coloidales, se requieren longitudes de onda del orden de décimas de angstrom. La razón básica de la utilización del microscopio electrónico es su pequeña longitud de onda, y por ende superior resolución en comparación con otras formas de radiación, como se aprecia en la tabla II-2 [117].

TABLA II-2. RADIACIONES ÚTILES EN MICROSCOPIA

Partícula	Longitud de onda	Energía cinética	Resolución
Fotones (visible)	4000 → 7000 Å	2.0 eV	0.5 μm
Electrones	1.0 → 3*10 <sup>-2</sup> Å	0.1 → 1MeV	2 Å
Protones	3*10 <sup>-3</sup> Å	10 → 100 kev	10 → 100 Å
Neutrones	1.5 Å	0.025 eV	1 μm
Iones	10 <sup>-3</sup> Å	10 kev	1 Å

La utilidad del microscopio electrónico en el estudio de dispersiones coloidales viene severamente limitada por el hecho de que los haces de electrones solo pueden ser controlados en alto vacío, por este hecho sistemas con una cierta presión de vapor han de ser desecados antes de observarse, alterándose sensiblemente el sistema, lo que conlleva posiblemente a interpretación errónea de los resultados. Finalmente, la mayor parte de los productos orgánicos o biológicos, en donde es muy factible que la radiación electrónica origine un rearrreglo atómico, presentan cierta inestabilidad a la intensidad de la irradiación electrónica, estos productos resisten una intensidad crítica que no debe ser alcanzada (menor a 3000 electrones por (Å)<sup>2</sup>) ya que ello implica la observación de los restos de la muestra original destruida por una irradiación mas que adecuada <sup>[118, 119]</sup>.

En este trabajo solo hablaremos de la técnica más empleada para caracterizar dispersiones poliméricas como es la dispersión de luz dinámica.

### II-15.2.- Dispersión de luz dinámica.

El análisis de sistemas coloidales mediante la dispersión de alguna forma de radiación presenta varias ventajas: la información obtenida es estadística, la perturbación aplicada al sistema es usualmente pequeña, por lo que las muestras pueden ser observadas durante lapsos sin sufrir daño, además existe una amplia variedad de detectores y radiaciones útiles de distintas longitudes de onda como se aprecia en la Tabla II-2. Por lo que esta técnica es sumamente versátil.

Desde los trabajos pioneros de Raleigh en la segunda mitad del siglo pasado, hasta nuestros días, pasando por las notables contribuciones de Mie, Smoluchowski y Einstein entre otros, la dispersión de luz visible ha sido reconocida como una valiosa herramienta para el análisis del tamaño, forma, masa e interacción de partículas grandes disueltas o dispersas en un líquido.

La luz dispersada proviene de fluctuaciones en la constante dieléctrica del medio, originadas por los movimientos térmicos de las partículas. En los experimentos de dispersión de luz, el haz de luz incidente debe ser suficientemente débil como para asumir una respuesta lineal por parte de los centros dispersores, así también el sistema debe estar tan diluido que garantice la ausencia de interacción partícula-partícula. Bajo estas condiciones, para partículas con movimiento Browniano, la función de correlación de primer orden del campo eléctrico dispersado esta dada por:

$$\|g^1(k, \tau)\| = \exp \{-D_T k^2 \tau\} \quad (1.9)$$

Donde  $k$  es el vector de dispersión,  $\tau$  es el tiempo y  $D_T$  es el coeficiente de difusión traslacional de la partícula, que esta dado por la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_T = kT/6\pi\eta R_h \quad (1.10)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman,  $R_h$  es el radio hidrodinámico de la partícula,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\eta$  es la viscosidad del disolvente. De esta forma la medida del coeficiente de difusión traslacional a través de la correlación fotónica provee de un método para determinar el tamaño de partícula <sup>[120, 121]</sup>. La dispersión de luz es una técnica adecuada cuando se requiere información a la escala de las partículas coloidales, como son el tamaño de partícula y la masa molar. Sin embargo al requerirse información relativa a partes de la partícula coloidal, la dispersión de radiaciones con longitudes de onda menores se torna ventajosa. La dispersión de neutrones ha sido empleada con bastante éxito en el estudio de partículas coloidales constituidas heterogéneamente (partículas núcleo-cáscara) y en el estudio de moléculas adsorbidas sobre las partículas <sup>[122]</sup>. En el apéndice hacemos una mayor discusión sobre la técnica de dispersión de luz dinámica, ya que es muy importante para el estudio de soluciones coloidales.

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL.

#### III.- LOS ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Tienen como fórmula general  $M(OR)_x$ . Pueden considerarse como derivados de alcoholes (ROH) en que el hidrógeno hidroxílico ha sido reemplazado por un metal (M). Otra forma de definir los alcóxidos es considerarlos como derivados de los hidróxidos metálicos  $M(OH)_x$ .

Los alcóxidos metálicos involucran enlaces del tipo M-O-C. Debido al elevado carácter electronegativo del oxígeno; algunos de los elementos electronegativos que forman monómeros volátiles son: silicio, germanio, fósforo y azufre; y algunos de los elementos electropositivos que forman sólidos poliméricos electrovalentes son: metales alcalinos, metales alcalinotérreos y los elementos lantánidos.

Para derivados del mismo elemento, el carácter iónico del enlace M-O es menor, conforme es mayor el efecto inductivo +I del grupo alquilo, (el efecto inductivo depende de la tendencia intrínseca de un sustituyente de atraer (-I), o ceder (+I) electrones que actúa ya sea a lo largo de la cadena molecular, o a través del espacio). Por ejemplo, entre los butóxidos isoméricos de un elemento, el butóxido terciario debe ser el de mayor carácter covalente.

En general, los derivados alcoxí de los elementos con electronegatividad de dos o menos se denominan alcóxidos, mientras que los otros se conocen como ortoésteres <sup>[123]</sup>.

#### III-1.- SÍNTESIS DE ALCÓXIDOS METÁLICOS.

El método de síntesis generalmente depende de la electronegatividad del elemento metálico. Los elementos altamente electropositivos (metales alcalinos, metales alcalinotérreos y lantánidos) reaccionan directamente con alcoholes produciendo hidrógeno y formando alcóxidos metálicos.

Cuando se trabaja con metales menos activos como el berilio o aluminio, se requiere generalmente un catalizador.

Para elementos electronegativos (como: boro, silicio y fósforo) el método consiste en hacer reaccionar sus haluros covalentes con el alcohol apropiado. Empleando el cloruro anhidro como material inicial en este método, no se efectúa el reemplazo total del haluro cuando el átomo metálico central es comparativamente menos electronegativo. Sin embargo, en la mayoría de los casos (por ejemplo: Fe, Ti, Th, Nb y La), el reemplazo de los haluros puede forzarse por competencia con el uso de bases tales como: piridina, amoníaco, o los alcóxidos de metales alcalinos.

Esterificación de los oxácidos u óxidos de elementos electronegativos con alcoholes, removiendo el agua producida en la reacción continuamente.

### III-2.- PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Los derivados alcoxi de metales tienen por lo menos un sistema M-O-C. Debido al carácter fuertemente electronegativo del oxígeno que tiene el valor de 3.44 en la escala de Pauling <sup>[124]</sup> comparado con otros iones metálicos por ejemplo: Al (III) 1.50; Si(IV) 1.80, los alcóxidos de elementos metálicos exhiben un carácter fuertemente polar. Sin embargo, estos alcóxidos muestran poca volatilidad y solubilidad en disolventes orgánicos comunes, propiedades consideradas características de compuestos covalentes.

Se han postulado dos factores para explicar la atenuación de la polaridad del enlace metal-oxígeno:

- 1.- El efecto inductivo (empuje de electrones) de los grupos alquil o aril en el átomo de oxígeno (esto aumenta con la ramificación de la cadena alquilo)
- 2.- la formación de oligómeros a través de enlaces donadores del tipo que se muestra en la Figura III-1.

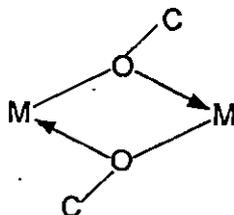


Figura III-1. Formación de oligómeros mediante enlaces de oxígeno

Reacciones de metales con alcoholes. Este método involucra la reacción directa de un metal con alcohol:



En vista del débil carácter ácido de los alcoholes (aún más débil que el agua), esta reactividad se limita a elementos altamente electropositivos tales como metales alcalinos y metales alcalinotérreos. En el caso de los metales alcalinotérreos y para los elementos menos electropositivos parece ser necesario el empleo de un catalizador ( $I_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgI_2$ , etc.) Este método se ha extendido recientemente a los lantánidos incluyendo itrio y escandio.

El papel del catalizador no está bien entendido pero puede involucrar la limpieza de la superficie del metal o tal vez la formación de intermediarios como cloruros o ioduros que podrían reaccionar más fácilmente con alcoholes. Parece que el oxígeno juega un papel similar en las reacciones de talio con alcohol; el óxido taloso o el hidróxido formado en la superficie del metal parece reaccionar con el alcohol mientras que la superficie metálica parece ser inerte.

Los alcóxidos de metales alcalinos se han preparado disolviendo el metal en alcohol a reflujo en atmósfera inerte de argón o nitrógeno. Las reacciones con alcoholes terciarios son extremadamente lentas. Este efecto puede correlacionarse fácilmente con la acidez decreciente de los alcoholes ramificados debido al bien conocido efecto inductivo +I de los grupos alquilo, y al impedimento estérico.

### III-3.- MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ALCÓXIDOS DE ALUMINIO.

Los alcóxidos de aluminio son generalmente preparados por la acción de un alcohol sobre el aluminio (Gladstone and Tribe, *J. Chem Soc.*, 1881, 39, 4; Tischtschenko *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1899, 31, 694, 784) El método requiere un exceso de alcohol, e incluso con la ayuda de un catalizador es extremadamente lento en algunos casos, por ejemplo ter-butanol. La acción de los alcóxidos de aluminio con otros alcoholes ha sido mencionada por Tischtschenko (loc. cit) y Adkins and Cox (*J. Amer. Chem Soc.*, 1938, 60, 1151). Baker (ibid., 1938, 60 2673) estudió la acción de ésteres orgánicos con isopropóxidos de aluminio.

### III-3.1.- Método de interacción directa.

Este método fue empleado por R.C. MEHROTRA <sup>[125]</sup> para preparar alcóxidos de aluminio a partir de papel de aluminio y diferentes alcoholes; a continuación se presenta un resumen de estos procedimientos.

#### 1.- ETOXIDO DE ALUMINIO:

El etóxido de aluminio fue preparado por el método de Chalmers ("Org. Synthesis" 1935; Vol. 15, p. 182) El rendimiento que se obtuvo es del 80%. El producto se purificó por destilación a presión reducida, se ha encontrado que el 90% del producto destila de 162-163°C a 1.3 mm de mercurio. El análisis cuantitativo reportó que la muestra contenía 16.71% de aluminio y 83.4 % de EtO. Del cálculo estequiométrico para  $\text{Al}(\text{OEt})_3$  (etóxido de aluminio) reportó que contenía 16.63 % de aluminio y 83.37 % de EtO. El punto de ebullición para el etóxido de aluminio a diferentes presiones reducidas es como sigue: 162°C /1.3 mm; 169°C /1.5 mm; 171°C /2.2 mm; 181°C /4.2 mm; 184°C /5.0 mm; 188°C /6.0 mm; 190°C /6.8 mm; 194°C /8.5 mm; y 197°C /10.0 mm.

#### 2.- ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO:

El isopropóxido de aluminio fue preparado como lo describe Young, Hartung y Crossley (J. Amer. Chem. Soc. 1936, 58, 100). El rendimiento obtenido fue del 85%. El producto se purificó por destilación a presión reducida y se encontró que el 90% del producto destiló a 94°C y 0.5 mm. Del análisis cuantitativo se encontró que contenía aluminio 13.22%; y 87.0% de isoPro. Del cálculo estequiométrico para  $\text{Al}(\text{OisoPro})_3$  reportó el 13.20% de aluminio y el 86.8% de iso-Pro. El punto de ebullición para el producto a diferentes presiones reducidas fue: 106°C /1.5 mm; 111°C /2.3 mm; 113°C /2.5 mm; 118°C /3.8 mm; 122°C /4.6 mm; 124°C /5.2 mm; 125.5°C /5.5 mm; 131°C /7.5 mm; 132°C /8.3 mm y 135°C / 10.0 mm.

### III-3.2.- Método de intercambio de alcoholes.

Consiste en preparar un alcóxido con un radical alquilo grande a partir de un alcóxido que contiene un radical alquilo pequeño.

**3.- n-PROPÓXIDO DE ALUMINIO:**

El n-propóxido de aluminio fue preparado por el intercambio del Isopropóxido de aluminio con n-propanol en presencia de benceno. (12.0 g.) de isopropóxido de aluminio en (60.0 cc) de benceno y (12 g) de n-propanol (Punto de ebullición 97.2°C/755 mm) se mantuvo la mezcla de 150 a 160°C bajo una columna de reflujo. Aproximadamente 30 cc del azeótropo benceno-isopropanol fue recuperado a 71°C y entonces un poco de líquido fue destilado entre 73 y 78°C. Finalmente, la temperatura del líquido destilado se incrementó hasta 80°C donde continuó destilando el benceno a una baja relación para remover algún rastro de isopropanol que pudiera estar presente. Del producto fue removido el benceno por destilación bajo presión reducida y un líquido claro incoloro destiló a 205°C a 1.0 mm. El destilado, 11.5 g del producto corresponde a un rendimiento del 95.83%. Del análisis cuantitativo se encontró que contenía 13.24% de aluminio. El cálculo estequiométrico para  $\text{Al}(\text{O n-Pro})_3$  reporta 13.20% de aluminio. El punto de ebullición para el producto a diferentes presiones reducidas fue: 205°C /1.0 mm; 211°C /1.9 mm; 214°C /1.9 mm; 215°C /2.0 mm; 221.5°C /3.0 mm; 228°C /4.0 mm; 233°C /5.0 mm; 234°C /5.2 mm; 238°C /6.9 mm 239.5°C /7.5 mm, 243°C /9.0 mm; y 245°C /10.0.

**4.- n-BUTÓXIDO DE ALUMINIO:**

El n-butóxido de aluminio fue preparado por el intercambio de isopropóxido de aluminio con n-butanol en presencia de benceno. Se mezclaron (10.2 g) de isopropóxido de aluminio en (60.0 cc) de benceno y (13.3 g) de n-butanol (Punto de ebullición 117.5°C/755 mm). La mezcla de reacción fue refluída de 140 a 150°C. El intercambio del alcohol fue completo en aproximadamente una hora y media y el benceno remanente fue destilado totalmente a una alta velocidad de reflujo. El producto fue purificado por destilación bajo presión reducida usando un escape con un capilar, 13.0 g de un líquido claro incoloro destiló a 235°C bajo 0.3 mm de presión. Del análisis cuantitativo se encontró que contenía 10.99% de aluminio. Del cálculo estequiométrico para  $\text{Al}(\text{O n-Buo})_3$  reporta 10.95% de aluminio. El punto de ebullición para el n-butóxido de aluminio a diferentes presiones reducidas es como sigue: 242°C /0.7 mm; 258°C /2.7 mm; 262°C /3.6 mm; 272°C /6.0 mm; 276°C /7.5 mm; 281°C /8.8 mm; y 284°C /10.0

**5.- Sec-BUTÓXIDO DE ALUMINIO:**

El sec-butóxido de aluminio fue preparado por el intercambio de (11.3 g) de etóxido de aluminio con (18.2 g) de alcohol sec-butílico (2 butanol) (Punto de ebullición 99°C/750 mm.) en presencia de (60.0 cc) de benceno. El intercambio del alcohol sec-butílico fue más lento que

con alcohol n-butílico. Aproximadamente 30 cc del azeotropo benceno-etanol fue recuperado a una temperatura de 68 a 70°C; después de lo cual la reacción llegó a ser muy lenta y el etanol remanente fue removido en un reflujo vigoroso, el destilado tenía una relación de benceno a etanol de (25:1). El tiempo total requerido fue de 6 horas. Finalmente, el benceno fue destilado a 80°C. El producto fue purificado por destilación a 183°C bajo presión reducida de 9.0 mm y un líquido claro incoloro (16.2 g) fue obtenido. Del análisis cuantitativo se encontró que contenía 10.91% de aluminio y del cálculo estequiométrico para  $\text{Al}(\text{O Sec-But})_3$  reporta el 10.95% para aluminio. El punto de ebullición para el producto a diferentes presiones reducidas es como sigue: 134°C /0.25 mm; 151°C /1.3 mm; 156°C /2.0 mm; 164°C /3.5 mm; 170°C /4.6 mm; 173°C /5.7 mm; 177°C /6.6 mm; 181°C /8.0 mm; y 185°C /10.0 mm

## 6. INTERCAMBIO DE ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO CON ALCOHOL TER-BUTÍLICO.

El intercambio de isopropóxido de aluminio con alcohol ter-butílico se realizó de la siguiente manera: Se mezclaron (23.4 g) de Isopropóxido de aluminio con (66.2 g) de alcohol ter-butílico (Punto de ebullición 82.5°C/745 mm) y (135 g) de benceno. La mezcla fue refluída con una columna de 60 cm de longitud llena con Fenske hélices en un baño a temperatura de 140°C. El destilado a temperatura de reflujo de 72 a 74°C fue colectado por 26 horas recuperándose el benceno a una relación de 25:1 cuando la temperatura del destilado comenzó a aumentar. Entonces aproximadamente 30 cc de benceno fueron destilados en una relación mayor de la composición y de la solución en el matraz que es clara, durante la noche comenzó a formarse un sedimento o depósito de cristales transparentes. El benceno fue removido por destilación bajo presión reducida y el polvo blanco obtenido fue analizado. Del análisis se encontró que contenía una composición del 11.56% de aluminio; 45.0% de iso-PrO y una relación de iso-PrO: Al de 1.76. Evidentemente el producto es una mezcla de  $\text{Al}(\text{O-iso-Pro}) (\text{O-ter-But})_2$  y  $\text{Al}(\text{O-iso-Pro})_2 (\text{O-ter-But})$  en una relación molar de 1:3.

Nuevamente los 24.0 g del polvo blanco obtenido fue tratado con (41.0 g) de ter-butanol y con (123.0 g) de benceno. El destilado a la temperatura de 72 a 73°C fue recuperado a una relación mayor de reflujo y finalmente el benceno fue totalmente destilado. El tiempo total de reflujo fue de 28 horas.

De la solución clara obtenida, el benceno fue removido bajo presión reducida y el polvo blanco fue secado de 70-80°C bajo 0.1 mm de presión por 1 hora. Del análisis se encontró que contenía una composición de Al, 11.71%; iso-PrO, 20.5%; iso-PrO : Al, 0.81. El polvo fue después sublimado. Se sublimó fácilmente en baño de temperatura de 100-105°C a presión

reducida de 0.2 mm. El polvo cristalino sublimado tuvo el siguiente análisis: Al, 11.57%; iso-PrO, 25.2%. Al(O-iso-pr) (O-ter-But)<sub>2</sub> y el requerido es Al, 11.61%; iso-PrO, 25.45%.

## 7. INTERCAMBIO DE ETÓXIDO DE ALUMINIO CON ALCOHOL TER-BUTÍLICO.

El intercambio de etóxido de aluminio con alcohol ter-butílico se realizó de la siguiente manera: Se mezclaron (4.9 g) de etóxido de aluminio con (30.0 g) de alcohol ter-butílico y (40 g) de benceno; la mezcla fue refluida en un baño de temperatura de 140 a 150°C. El destilado fue recolectado de 70 a 73°C bajo un reflujo alto y una relación de la composición de 1:25 y finalmente el disolvente fue destilado lentamente. El producto fue cristalizado de la solución clara por enfriamiento. El líquido madre claro fue decantado y el sólido fue sublimado en un baño a la temperatura de 170 a 180°C con una presión reducida de 0.2 mm. El rendimiento fue de 4.2 g de un sólido blanco. Del análisis se encontró que contenía: Al 11.95%; EtO, 13.8%; EtO : Al, de 0.70. Una mezcla de Al(OEt)(O-ter-But)<sub>2</sub> y Al(O-ter-But)<sub>3</sub> en una relación molar de 2:1; del cálculo estequiométrico para esta mezcla resulta: Al 11.85%; EtO, 13.3%.

## 8.- INTERCAMBIO DE ETÓXIDO DE ALUMINIO CON ACETATO DE TER-BUTILO.

El intercambio de etóxido de aluminio con acetato de ter-butilo se realizó de la siguiente manera: Fue refluida la mezcla de: (6.1 g) de etóxido de aluminio con (47.0 g) de acetato de ter-butilo seco en un baño de temperatura de 150 a 160°C. Una pequeña cantidad del destilado (alrededor de 5.0 g) fue recogida a la temperatura de 77-79°C durante 5 horas de reflujo y posteriormente destilando a una temperatura de 80-85°C. Continuó aumentando la relación del destilado cuando finalmente llegó a la temperatura de 95°C permaneciendo constante por 3 horas. El disolvente fue entonces destilado a una mayor relación de reflujo. La sustancia no se había disuelto completamente en el disolvente aun al final de la reacción. El producto fue secado por 6 horas a temperatura ambiente bajo presión reducida de 0.1 mm de vacío dando 8.8 g de un polvo blanco que fue sublimado a 140°C con 0.1 mm de presión, el rendimiento final fue de 7.9 g de un sólido cristalino. Del análisis se encontró que contenía: Al, 11.57%; EtO, 9.3%; una mezcla de (OEt)(O-ter-But)<sub>2</sub> y Al(O-ter-Bu)<sub>3</sub> en relación equimolecular, del cálculo estequiométrico para esta mezcla resulta: Al, 11.61% y OEt 9.7%.

## 9.- TRITER-BUTÓXIDO DE ALUMINIO.

El triter-butóxido de aluminio fue preparado de acuerdo al método de Wayne y Adkins ("Org. Synthesis", 1941, vol. 21, pag. 8); el producto fue purificado por doble sublimación a una temperatura de 160 °C con 10 mm de presión y del análisis se encontró que contenía 10.97% de aluminio y el cálculo estequiométrico para  $\text{Al}(\text{O-ter-Bu})_3$  reportó 10.95% de aluminio.

En la presente investigación se ha utilizado un método general para la preparación de diferentes alcóxidos de aluminio; este consiste en refluir bajo una columna Isopropóxido de aluminio en benceno con otro alcohol de mayor peso molecular, el isopropanol producido comienza a ser removido azeotropicamente con el benceno:



El n-butóxido, sec-butóxido y ter-butóxido de aluminio fueron preparados por el método antes descrito con rendimiento cuantitativo. Las principales ventajas del método son:

(1) Un pequeño exceso de alcohol y (2) Un rendimiento cuantitativo.

Sin embargo, sobre el intento de preparar ter-butóxido por el método antes descrito, se encontró que la reposición del primer grupo isopropóxido ocurre fácilmente, pero la velocidad de reposición del segundo grupo isopropóxido fue lenta, mientras que el tercer intercambio no procedió del todo aun cuando el isopropanol producido fue continuamente removido.

### III-3.3. Métodos analíticos.

En todas los análisis anteriores el aluminio fue determinado disolviendo el alcóxido en ácido clorhídrico y precipitándolo y pesándolo como *oxinato*. (Apéndice III)

El etóxido e isopropóxido fueron determinados por un método de titulación reversa (Bradley y Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3450). Para el análisis de etóxido e isopropóxido en la presencia de ter-butóxido, se encontró que ter-butanol no interfería en el método de estimación arriba mencionado, si la mezcla de reacción se mantenía en un lugar frío.

### III-4.- CONDICIONES DE SÍNTESIS

Entre los métodos de síntesis de alcóxidos de aluminio, se eligió el método de interacción directa por las siguientes razones:

- 1.- Se trata de un procedimiento relativamente sencillo.
- 2.- El producto principal de la reacción se puede separar fácilmente de los demás productos de la reacción. (ROH, Al, Al(OH)<sub>3</sub>).
- 3.- En la literatura <sup>[123]</sup> se reporta que es posible emplear diferentes alcoholes para preparar alcóxidos de aluminio con diferentes radicales OR.

De los alcóxidos descritos anteriormente el que se utilizó para las pruebas fue el triisopropóxido de aluminio dado que este alcóxido es el más sencillo de reaccionar y tiene una reactividad moderada.

El procedimiento descrito por VOGEL'S <sup>[126]</sup> sirvió como punto importante de partida del presente trabajo para poder sintetizar el isopropóxido de aluminio. El tratamiento posterior consistió en integrarlo con el alcóxido de silicio para así formar los soles estructurados de silicio y aluminio.

### III-5.- SÍNTESIS DE LOS SOLES DE SÍLICE; A PARTIR DE TETRAETIL ORTOSILICATO (TEOS)

#### III-5.1.- Preparación de las muestras de soles de sílice:

Las partículas de sílice se prepararon mezclando, a temperatura ambiente 16 moles de etanol grado reactivo (J.T. Baker) y un mol de tetraetil ortosilicato (TEOS) (Aldrich Chem. Co). Separadamente 4 moles de agua libre de CO<sub>2</sub>, tridestilada se mezclaron con 4 moles de etanol grado reactivo. Finalmente, estas dos soluciones fueron mezcladas bajo fuerte agitación. La mezcla final se calentó hasta que alcanzó condición de reflujo ( $\approx 80^{\circ}\text{C}$ ) y se mantuvo a esta temperatura por espacio de 72 horas hasta que se completo la reacción. Conforme transcurría la reacción y el tamaño de las partículas crecía se fue agregando alcohol etílico lentamente hasta completar 45 moles, con lo cual logramos evitar la posible gelación de las partículas.

Los reactivos TEOS y agua fueron previamente diluidos en el disolvente etanol para reducir concentraciones locales de reactivos dentro de la reacción sol-gel que producen grandes estructuras inestables <sup>[15, 16, 18]</sup>. Con este método es posible producir soles con diferente tamaño de partícula, solamente cambiando el pH del agua antes de mezclarlo con el etanol. El pH del agua se ajustó a 9.5 adicionando hidróxido de amonio. La composición final molar del sistema es 1:4:45 (TEOS:agua:etanol).

Se ha reportado <sup>[15, 16, 18]</sup> que bajo condiciones similares el perfil del tamaño de partícula del sol muestra un conjunto de picos característicos en la primera etapa de reacción los cuales corresponden a oscilaciones inestables del sistema debidos a procesos de naturaleza auto catalítico. Después de esto, el perfil alcanza una condición donde el tamaño del sol permanece

prácticamente constante con el tiempo. Una vez que el sistema alcanza el régimen estacionario y antes que la gelación tenga lugar, la reacción se detiene. De esta forma una gran cantidad de partículas del sol son creadas sin alcanzar el régimen de gelación. Las partículas del sol preparadas se diluyeron en etanol a una concentración (sol-alcohol etílico 1:10.53 en volumen) y son enfriadas abajo de 7°C para tener un stock. La estabilidad de este stock se verificó antes de cada experimento monitoreando el tamaño de partícula del sol y la concentración (midiendo la intensidad relativa de dispersión de luz) <sup>[16, 18]</sup>. Ambos, el perfil del tamaño de partícula del sol y la velocidad de crecimiento del floculo se obtuvieron usando dispersión de luz dinámica (DLS).

Las partículas de sol preparados bajo diferentes condiciones de pH, requieren diferentes tiempos de reacción para la formación del sol. Entonces, los perfiles del tamaño de partícula se obtuvieron como una función del tiempo de reacción, con el fin de tener conocimiento para detener la reacción sol-gel antes de alcanzar la gelación. En la Figura IV-1A es posible observar un perfil del tamaño de partícula típico como una función del tiempo de reacción; este perfil corresponde a un pH del agua de 9.5. La concentración de las partículas de sol, preparadas bajo estas condiciones se midió por evaporación dando un valor de  $1.4 \times 10^{-3}$  g/g.

Soluciones stock de 1000 ppm de los cinco metales (Pb, Cr, Cd, Cu y Hg) fueron preparadas a partir de nitratos de cada uno de los metales en soluciones acuosas, utilizando agua tridestilada desionizada y valoradas por absorción atómica contra soluciones SPEX (Standard para análisis por Absorción Atómica certificados).

### III-5.2.- Medición del tamaño de partícula.

La técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) ha sido ampliamente usada para medir el tamaño de partículas suspendidas o disueltas en un líquido, a través de determinar el coeficiente de difusión de la partícula <sup>[127]</sup>.

El dispersor de luz dinámica usado para medir el tamaño de las partículas de los agregados es muy similar a los que se describen en otros trabajos <sup>[128]</sup>. Un láser de argón (LEXEL modelo 75) operando a una longitud de onda  $\lambda_0 = 488$  nm se usó como fuente de luz; el haz de luz se enfocó en la celda de dispersión con un diámetro de haz de 100 micrones. Una celda de vidrio de borosilicato estándar de 10 mm de paso de luz se usó como celda de dispersión y en todos los experimentos el ángulo de dispersión fue de 90°. La luz dispersada se colectó en un sistema óptico y se enfocó sobre un PMT rápido (ITT modelo FW 130) cuya salida fue a un pre-amplificador digital con banda ancha alta, luego a un amplificador, discriminador y finalmente la señal fue procesada por un correlador digital (Brookhaven Instruments modelo 9000). Los datos

fueron ajustados usando los dos primeros cumulantes en una expansión de cumulantes <sup>[129]</sup> en función del tiempo de autocorrelación.

### III-5.3.- Caracterización del proceso de floculación.

La forma de mezclar los iones metálicos con el sol es muy importante ya que, tanto el tiempo de gelación como la estructura del agregado formado, dependen de esta forma de mezclado. Debido a esto, el proceso de floculación fue el siguiente:

Diferentes cantidades de solución stock del sol (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, y 3.5 ml) se diluyeron en 10 ml de etanol o agua con agitación. Diferentes volúmenes de la reserva de los metales (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) fueron adicionados a la solución de sol en dos formas diferentes: inyección múltiple e inyección simple; en ambos casos con agitación moderada durante el proceso de mezclado. El sol fue diluido en etanol o agua para incrementar el tiempo de floculación y tener el tiempo necesario para poder seguir cuidadosamente la cinética de agregación; las cantidades de sol y de cada uno de los metales utilizados para cada experimento se resumen en las Tablas III-1 y III-2.

En la primera forma de inyección, llamada inyección múltiple (I.M.), cada uno de los metales fue adicionado al sol en pequeñas cantidades (0.1 ml) en periodos regulares de tiempo (3 minutos) hasta alcanzar la concentración de floculación crítica (CFC), que es la concentración mínima requerida de material floculante para que el sistema flocule. En la segunda forma de adición, la CFC total de iones de cada uno de los metales fue adicionada toda en una sola inyección, lo cual corresponde al llamado proceso de inyección sencilla (I.S.). Obviamente estos dos métodos producen resultados diferentes respecto a la cinética de floculación.

El experimento de inyección múltiple se realizó previamente al experimento de inyección sencilla, para determinar la CFC y así poder realizar el proceso de I.S.; todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Tanto la caracterización de la síntesis de las partículas de sílice como el proceso de floculación de éstas, se realizó mediante el uso de la técnica de dispersión de luz dinámica, (Apéndice II).

Una vez que el proceso de adsorción de iones metálicos ha comenzado en el sistema, se produce una reducción en la carga de la partícula, reduciendo consecuentemente su potencial zeta, lo cual se traduce en una reducción en el radio de Debye permitiendo que las partículas se aproximen unas a otras para formar agregados llamados micro-flóculos, los cuales son los precursores de estructuras más grandes las cuales se sedimentan por acción de la gravedad.

### III-6.- SÍNTESIS DE LOS SOLES DE ALÚMINA, A PARTIR DE ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO (AIP).

#### III-6.1.- Preparación de las muestras de soles de alúmina:

Los soles de alúmina se prepararon mezclando alcóxido de aluminio bajo condiciones de hidrólisis alcalina para producir materiales de aluminio.

La solución de un mol de isopropóxido de aluminio (AIP) fue mezclada en 18.73 moles de ciclohexano con agitación fuerte dentro de un matraz de tres bocas que contenía 41 moles de etanol grado reactivo. Otra solución de 4 moles de etanol con 3 moles de agua tridestilada libre de  $\text{CO}_2$  se adicionó gota a gota al alcóxido, también con agitación fuerte; el pH del agua se ajustó previamente a 9.5 usando  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La composición final de la muestra: AIP:Agua:Etanol:Ciclohexano fue 1:3:45:18.73.

El AIP usado en este trabajo fue sintetizado y purificado en nuestro laboratorio siguiendo el procedimiento reportado por Mehrotra <sup>[125, 130, 131]</sup> y guardado a 4°C en una atmósfera inerte de nitrógeno para después consumirlo; este alcóxido se usó dentro de la semana de su preparación. La pureza del alcóxido se verificó por Absorción Atómica. (Apéndice III)

La mezcla resultante se calentó a reflujo ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ) por 36 horas. Un perfil de tamaño de partícula como función del tiempo de reacción se obtuvo muestreando el sistema a intervalos regulares de tiempo y analizándolo por dispersión de luz dinámica; las muestras se enfriaron a temperatura ambiente antes de medir el coeficiente de difusión porque éste depende de la temperatura. Una vez que se obtuvo un diámetro de partícula constante, la reacción sol-gel se detiene por dilución con etanol 1:10.53 en volumen y se enfría el sistema a 7°C para prevenir gelación. Típicamente, bajo estas condiciones, el diámetro de las partículas fue de 50.0 nm.

Los experimentos de floculación se efectuaron diluyendo diferentes cantidades de este sol (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, y 3.5 ml) en 10 ml de etanol o agua; la cantidad requerida de iones metálicos necesarios para flocular estos soles se obtuvo y están reportados en las Tablas III-1 y III-2.

La concentración del sol, preparado bajo estas condiciones se midió por evaporación dando un valor de  $1.4 \times 10^{-3}$  g/g.

#### III-6.2.- Medición del tamaño de partícula.

La técnica empleada para determinar el tamaño de las partículas fue por dispersión de luz dinámica, como se describió en el procedimiento del inciso III.5.1 en el cual abordamos las características del equipo utilizado para este fin.

### III-6.3.- Caracterización del proceso de Floculación.

El procedimiento descrito en el inciso III-5.2 se utilizó para preparar las diferentes cantidades de soluciones stock de sol de alúmina utilizando los cinco metales para flocular, en la Tabla III-1 y Tabla III-2 se presenta un resumen de los experimentos llevados a cabo.

### III-7.- SÍNTESIS DE LOS SOLES DE SÍLICE-ALÚMINA, A PARTIR DE LA MEZCLA DE LOS DOS ALCOXIDOS (TETRAETIL ORTOSILICATO/ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO)

#### III-7.1.- Preparación de las muestras de soles de sílice/alúmina:

Los soles de sílice/alúmina se prepararon mezclando TEOS y AIP bajo condiciones de hidrólisis alcalina para producir materiales con una relación molar Sílice/Alúmina 1:1. Una solución de un mol de isopropóxido de aluminio (AIP) (preparado y purificado por nosotros) <sup>[125, 130, 131]</sup> se mezcló con 18.73 moles de ciclohexano con agitación fuerte y se vertió dentro de un matraz de dos bocas que contenía una solución de un mol de Tetraetil Ortosilicato (TEOS) (Aldrich Chem. Co.) con 62 moles de etanol grado reactivo (Baker Co.). Otra solución de 28 moles de etanol con 7 moles de agua tridestilada libre de CO<sub>2</sub> se adicionó gota a gota a la mezcla de alcóxidos, también con agitación fuerte; el pH del agua se ajustó previamente a 9.5 usando NH<sub>4</sub>OH. La composición final de la muestra TEOS:AIP:Agua:Etanol:Ciclohexano fue 1:1:7:90:18.73.

La mezcla resultante se calentó a reflujo por 48 horas. Un perfil de tamaño de partícula como función del tiempo de reacción se obtuvo haciendo un muestreo del sistema a intervalos regulares de tiempo y analizando por dispersión de luz dinámica.

Los experimentos de floculación se efectuaron como anteriormente se menciona y están reportados en las mismas Tablas. La concentración de la solución de sol, preparada bajo estas condiciones se midió por evaporación y dio un valor igual a las anteriores preparaciones de  $1.4 \times 10^{-3}$  g/g.

### III-8.- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA (AA).

#### III-8.1.- Procedimiento para la determinación del contenido de metales.

Una vez que se concluyó la determinación de la CFC se procedió a determinar el contenido de cada uno de los metales en la fase líquida y en la fase sólida (flóculo), para ello fue necesario separar ambas fracciones. El proceso para separar las fracciones consistió en:

- 1).- centrifugar todo el contenido de la celda de dispersión que se utilizó en la prueba de floculación de cada uno de los cinco metales.
- 2).- colocar la muestra en una centrifuga a 5000 RPM por tres horas o hasta que todo el material este completamente separado.
- 3).- decantar la parte líquida, haciendo dos lavados con agua tridestilada de la parte sólida para evitar residuos de metal no adsorbido.

De esta operación se obtuvieron dos fracciones, tratándose de la siguiente manera:

- 1).- La fracción líquida fue depositada en un vaso de teflón y digerida con una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico (5.0 ml de cada uno) en un horno de microondas (Marca CEM modelo MDS-2100) durante 10 minutos, posteriormente se deja enfriar y se filtra a través de un papel Whatman No. 41 y se aforo a 25 ml con agua tridestilada, (dilución 1).
- 2).- La fracción sólida se deposito también en un vaso de teflón especial para el horno y fue digerida con una mezcla de los dos ácidos (clorhídrico y nítrico) con 10 ml de cada uno y 5 gotas de ácido fluorhídrico. En esta muestra empleamos una rampa de temperatura programada para lograr la completa digestión esta, ya que en esta fracción contenemos la mayor concentración del metal adsorbido en la muestra del sol. Posteriormente se filtro y aforo a 50.0 ml (dilución 2).

#### III-8.2.- Medición de la concentración de metales.

La espectroscopia de Absorción Atómica (AA) de llama ha sido, el más utilizado de los métodos espectrales atómicos debido a su simplicidad, efectividad y bajo costo relativo.

El equipo utilizado usado para medir la concentración de los metales en las dos fracciones fue un espectrofotómetro marca Varian Modelo SpectrAA 20 Plus (Atomic Absortion Spectrometer). Acoplado a un generador de Hidruros, utilizando Super lámparas y lámparas de cátodo hueco,

a las longitudes recomendadas dependiendo el metal por analizar y su concentración. También se utilizaron llamas de aire/acetileno u óxido-nitroso/acetileno según sea el caso. (Apéndice II). De las dos diluciones obtenidas en el inciso III-8.1 se procedió a leer directamente su concentración de cada uno de los cinco metales Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg por adsorción atómica, utilizando dos grupos de estándares (Marca SPEX) ya que hay que recordar que en la fracción sólida se encuentra la mayor concentración de estos.

El primer grupo de estándares es de baja concentración (2.50, 5.00, 10.00 ppm) ya que en la fracción líquida es donde tenemos la menor concentración de metales como posteriormente veremos; el segundo grupo de estándares es de alta concentración (25.00, 50.00, 75.00 y 100.00 ppm) utilizados para leer la concentración que viene de la fracción sólida, que es donde se encuentra la mayor cantidad de los cinco metales.

Una vez realizado este proceso se obtiene los resultados que están descritos en las Tablas III-1 y III-2 en dichas tablas se presentan los resultados de dos maneras.

En la Tabla III-1 se presentan los resultados sobre la base de la cantidad mínima necesaria de solución de iones metálicos agregados en los diferentes soles en  $\mu\text{l}$  para lograr la concentración de floculación crítica (CFC).

En la Tabla III-2 se describe que concentración de metal se tiene (ppm o  $\mu\text{l/ml}$ ) en el volumen total de muestra, ya que hay que recordar que las muestras se diluyen con alcohol o agua para poder identificar mejor el punto donde se lleva a cabo la floculación por medio de la dispersión de luz dinámica como lo mencionamos anteriormente. En el siguiente capítulo haremos una discusión más amplia acerca de dichos resultados.

**Tabla III-1**

**CANTIDAD MÍNIMA DE SOLUCIÓN DE IONES METÁLICOS AGREGADOS EN LOS DIFERENTES SOLES PARA FLOCULAR.**

Cantidad del sol en ml

**SOLES DE SÍLICE**  
Tetraetil Ortosilicato

**SOLES DE ALÚMINA**  
Isopropóxido de Aluminio

**SOLES DE SÍLICE/ALÚMINA**  
Tetraetil Ortosilicato/Isopropóxido de Al

Iny. Múltiple  
Medio Etanol

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
µl	µl	µl	µl	µl

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
µl	µl	µl	µl	µl

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
µl	µl	µl	µl	µl

0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50

100	100	100	100	500
200	200	100	100	800
300	300	200	100	900
400	400	200	200	1,100
500	500	200	200	1,200
600	600	300	200	1,500
700	700	300	200	1,800

600	500	600	700	600
800	600	700	800	700
900	700	800	900	800
1,000	800	900	1,000	900
1,100	900	1,000	1,100	1,000
1,200	1,000	1,100	1,200	1,100
1,300	1,100	1,200	1,300	1,200

400	100	100	300	500
500	200	200	500	800
700	300	300	600	1,100
800	500	400	700	1,400
900	600	500	800	1,700
1,000	700	600	900	2,000
1,100	800	700	1,000	2,200

Iny. Sencilla  
Medio Etanol

100	100	100	100	500
200	200	100	100	800
300	300	200	100	900
400	400	200	200	1,100
500	500	200	200	1,200
600	600	300	200	1,500
700	700	300	200	1,800

600	500	600	700	600
800	600	700	800	700
900	700	800	900	800
1,000	800	900	1,000	900
1,100	900	1,000	1,100	1,000
1,200	1,000	1,100	1,200	1,100
1,300	1,100	1,200	1,300	1,200

400	100	100	300	500
500	200	200	500	800
700	300	300	600	1,100
800	500	400	700	1,400
900	600	500	800	1,700
1,000	700	600	900	2,000
1,100	800	700	1,000	2,200

Iny. Múltiple  
Medio Acuoso

0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50

300	600	300	600	1,300
400	800	500	700	2,400
500	900	700	800	3,000
600	1,000	900	900	3,400
700	1,100	1,100	1,000	3,600
800	1,200	1,300	1,100	4,000
900	1,500	1,400	1,200	4,300

800	700	900	800	800
900	800	1,000	900	900
1,000	900	1,100	1,000	1,000
1,100	1,000	1,200	1,100	1,100
1,200	1,100	1,300	1,200	1,200
1,300	1,200	1,400	1,300	1,300
1,400	1,300	1,500	1,400	1,400

1,200	1,000	500	500	600
1,400	1,200	800	900	1,100
1,600	1,300	1,100	1,100	1,700
1,700	1,400	1,300	1,400	2,200
1,800	1,500	1,400	1,500	2,700
2,000	1,600	1,500	1,700	3,000
2,200	1,700	1,600	2,000	3,300

**Tabla III-2**

**CONCENTRACIÓN DE FLOCULACIÓN CRÍTICA EN LOS DIFERENTES SOLES.**

Cantidad del sol en ml

**SOLES DE SÍLICE**  
Tetraetil Ortosilicato

**SOLES DE ALÚMINA**  
Isopropóxido de Aluminio

**SOLES DE SÍLICE/ALÚMINA**  
Tetraetil Ortosilicato/Isopropóxido de Al

Iny. Múltiple  
Medio Etanol

0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml

9.43	9.43	9.43	9.43	45.45
17.86	17.86	9.01	9.01	67.80
25.42	25.42	17.09	8.62	72.58
32.26	32.26	16.39	16.39	83.97
38.46	38.46	15.75	15.75	87.59
44.12	44.12	22.56	15.15	103.45
49.30	49.30	21.74	14.40	117.65

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml

54.05	45.45	54.05	62.50	54.05
67.80	51.72	59.83	67.80	59.83
72.58	57.38	65.04	72.58	65.04
76.92	62.50	69.77	76.92	69.77
80.88	67.16	74.07	80.88	74.07
84.51	71.43	78.01	84.51	78.01
87.84	75.34	81.63	87.84	81.63

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml

36.70	9.43	9.43	27.78	45.45
43.48	17.86	17.86	43.48	67.80
57.38	25.42	25.42	49.59	87.30
62.50	40.00	32.26	55.12	104.48
67.16	45.80	38.46	60.15	119.72
71.43	51.09	44.12	64.75	133.33
75.34	55.94	49.30	68.97	140.13

Iny. Sencilla  
Medio Etanol

0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50

9.43	9.43	9.43	9.43	45.45
17.86	17.86	9.01	9.01	67.80
25.42	25.42	17.09	8.62	72.58
32.26	32.26	16.39	16.39	83.97
38.46	38.46	15.75	15.75	87.59
44.12	44.12	22.56	15.15	103.45
49.30	49.30	21.74	14.40	117.65

54.05	45.45	54.05	62.50	54.05
67.80	51.72	59.83	67.80	59.83
72.58	57.38	65.04	72.58	65.04
76.92	62.50	69.77	76.92	69.77
80.88	67.16	74.07	80.88	74.07
84.51	71.43	78.01	84.51	78.01
87.84	75.34	81.63	87.84	81.63

36.70	9.43	9.43	27.78	45.45
43.48	17.86	17.86	43.48	67.80
57.38	25.42	25.42	49.59	87.30
62.50	40.00	32.26	55.12	104.48
67.16	45.80	38.46	60.15	119.72
71.43	51.09	44.12	64.75	133.33
75.34	55.94	49.30	68.97	140.13

Iny. Múltiple  
Medio Acuoso

0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50

27.78	54.05	27.78	54.05	110.17
35.09	67.80	43.48	59.83	179.10
41.67	72.58	57.38	65.04	206.90
47.62	76.92	69.77	69.77	220.78
53.03	81.56	80.88	74.07	223.60
57.97	90.91	90.91	78.01	235.29
62.50	100.00	93.96	81.63	241.57

70.80	62.50	78.95	70.80	70.80
75.63	67.80	83.33	75.63	75.63
80.00	72.58	87.30	80.00	80.00
83.97	76.92	90.91	83.97	83.97
87.59	80.88	94.20	87.59	87.59
90.91	84.51	97.22	90.91	90.91
93.96	87.84	100.00	93.96	93.96

102.56	86.96	45.45	45.45	54.05
112.90	98.36	67.80	75.63	90.91
122.14	101.56	87.30	87.30	128.79
124.09	14.48	97.74	104.48	154.93
125.87	107.14	100.72	107.14	177.63
133.33	109.59	103.45	115.65	187.50
140.13	111.84	105.96	123.38	196.43

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS DE LOS PROCESOS DE FLOCULACIÓN.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante este trabajo. Para una mejor exposición estos resultados se dividirán en tres diferentes secciones las cuales son:

- Resultados del proceso de floculación de soles de sílice
- Resultados del proceso de floculación de soles de alúmina
- Resultados del proceso de floculación de soles de sílice/alúmina.

### IV-1.- RESULTADOS DEL PROCESO DE FLOCULACIÓN DE SOLES DE SÍLICE.

En esta parte analizaremos los resultados obtenidos cuando se usan los soles de sílice en los diferentes medios (alcohólicos y acuoso) y cuando se añadieron los cinco iones metálicos en dos diferentes formas (inyección múltiple e inyección sencilla).

De las síntesis de los soles de sílice se obtuvieron partículas de aproximadamente 50 nm. de diámetro.

En la Figura IV-1, se muestra un perfil típico de tamaño de partícula de la reacción de formación del sol de sílice tomada desde el inicio de la reacción sol-gel en donde se observan dos regímenes: el régimen inestable caracterizado por las oscilaciones al inicio de la reacción y el régimen de estado estacionario, donde el tamaño de las partículas permanece prácticamente constante.

El tamaño de partícula en el estado estacionario y las características del régimen inestable dependen, entre otras cosas, de la cantidad de catalizador (hidróxido de amonio) usado para ajustar el pH del agua. La dependencia del tamaño de partícula con el pH del agua esta dado en la Figura IV-2

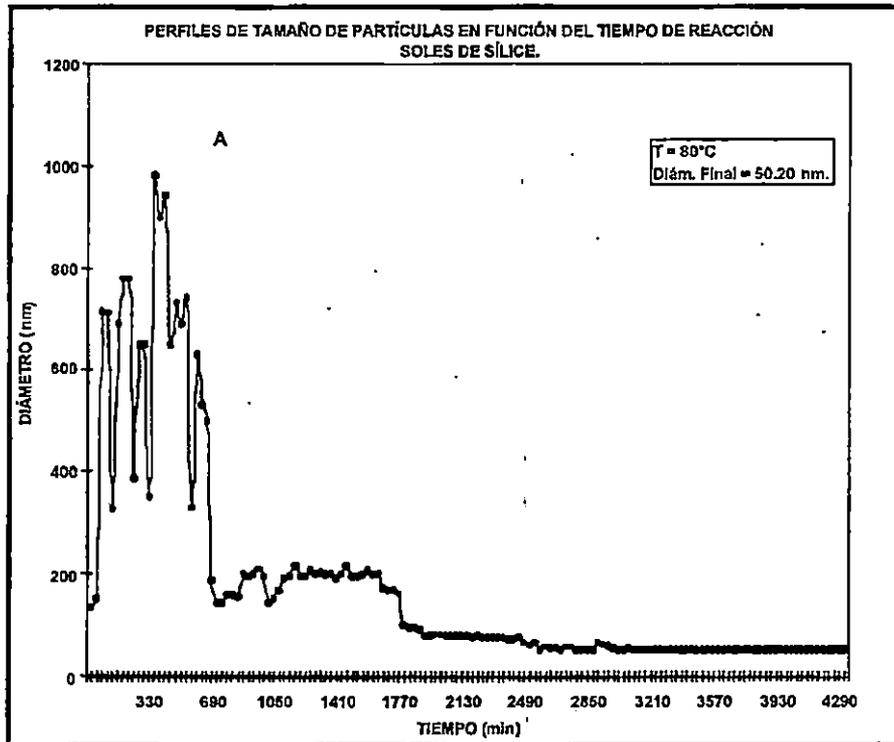


Figura IV-1. Este perfil corresponde a la síntesis de los soles de sílice la cual se llevo a cabo a un pH de 9.5 y temperatura de 80°C; en este caso el diámetro de las partículas en el régimen de estado estacionario fue de 50.2 nm.

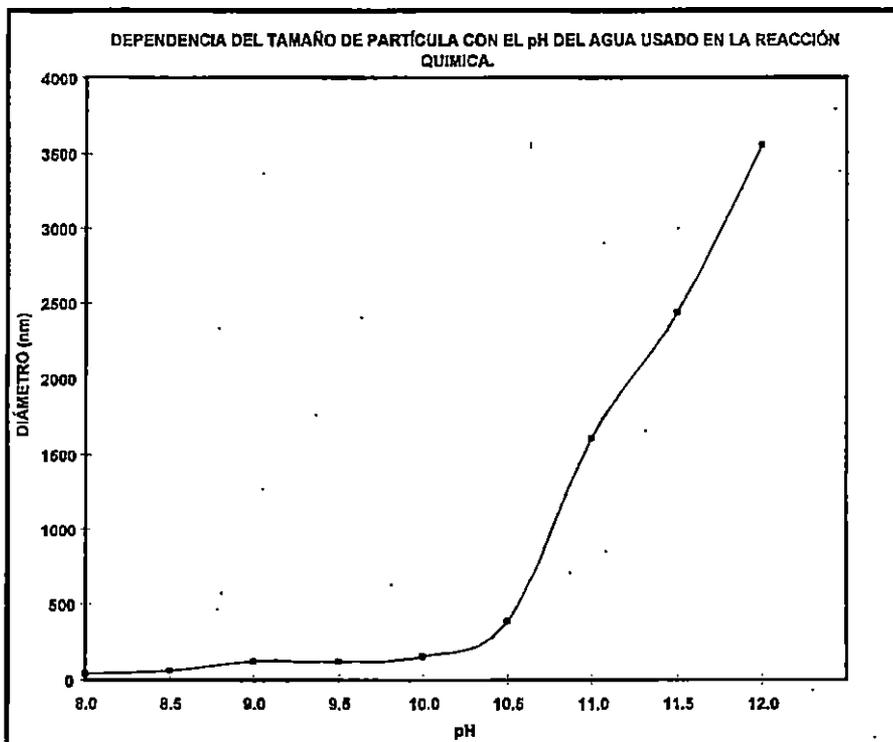
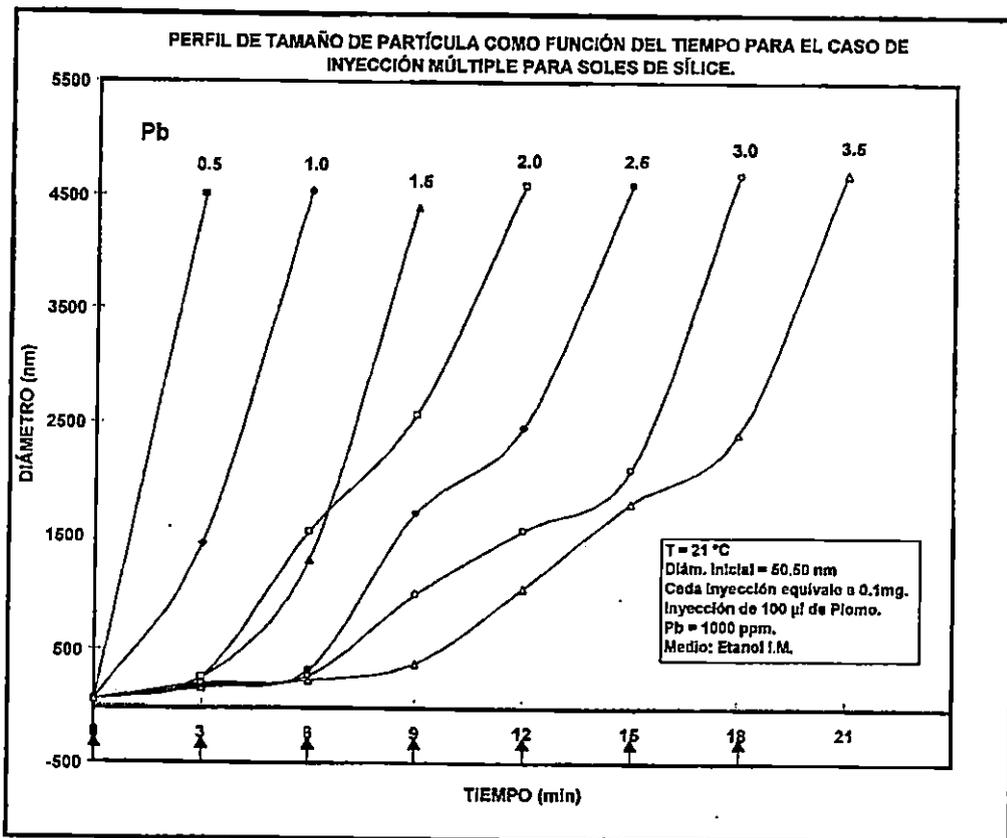


Figura IV-2. Esta gráfica muestra que, bajo estas condiciones, el tamaño de partícula y el pH siguen un comportamiento no lineal.

#### IV-1.1 SÍLICE: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ALCOHÓLICO.

La dinámica de agregación de las partículas de sílice, para el caso de inyección múltiple (I.M.) en soles de sílice se muestran en las Figuras IV-3 (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg) donde en la parte superior izquierda de cada gráfica se indica el símbolo del ion metálico utilizado (Nitratos de: Plomo, Cromo, Cobre Cadmio, y Mercurio). En este proceso se adicionaron 0.1 ml de solución stock de los iones de los cinco metales estudiados en forma secuencial, cada tres minutos, hasta que el sistema se floculó. Se utilizaron diferentes cantidades de sol (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5 ml) con cada uno de los iones metálicos trabajados; la cantidad de iones requeridos para flocular cada uno de los sistemas corresponde a la concentración de floculación crítica (CFC). Las flechas pequeñas mostradas en las Figuras IV-3 corresponden a los tiempos cuando los iones metálicos se adicionaron al sol; como puede notarse de estas figuras, la CFC de cada uno de los iones depende de la cantidad de sol. El perfil de agregación fue obtenido monitoreando el tamaño de los agregados cada 30 segundos después de realizar cada adición de los cinco metales.



**Figura IV-3 (Pb).** Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en etanol para los soles de sílice. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

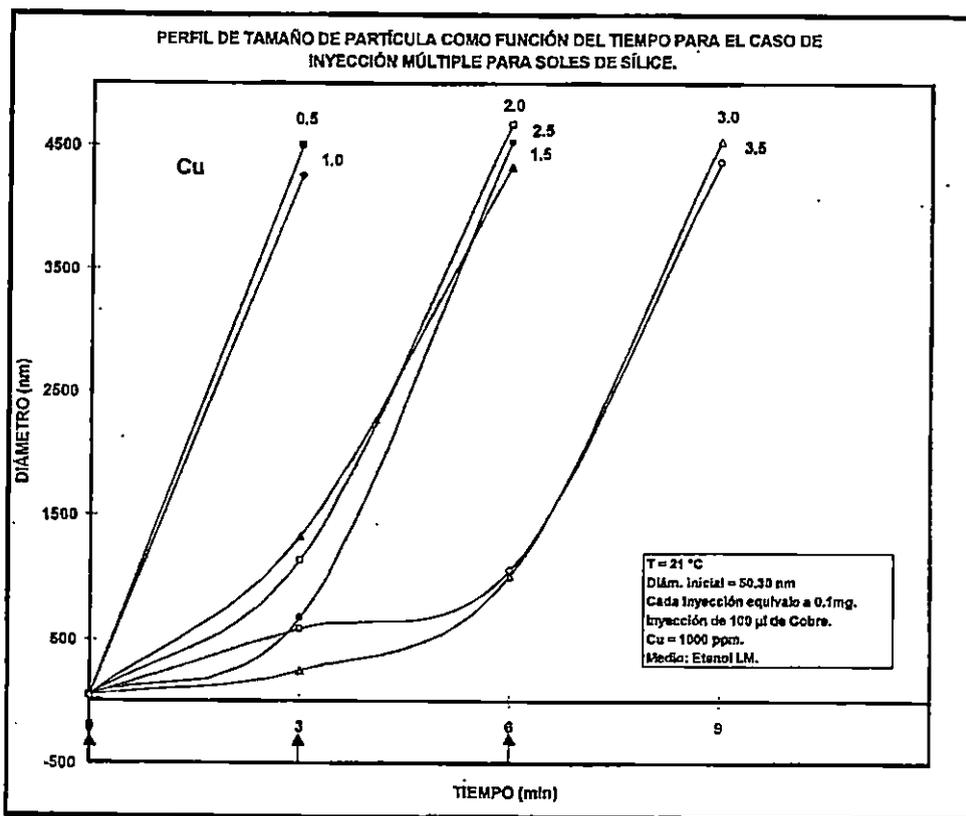
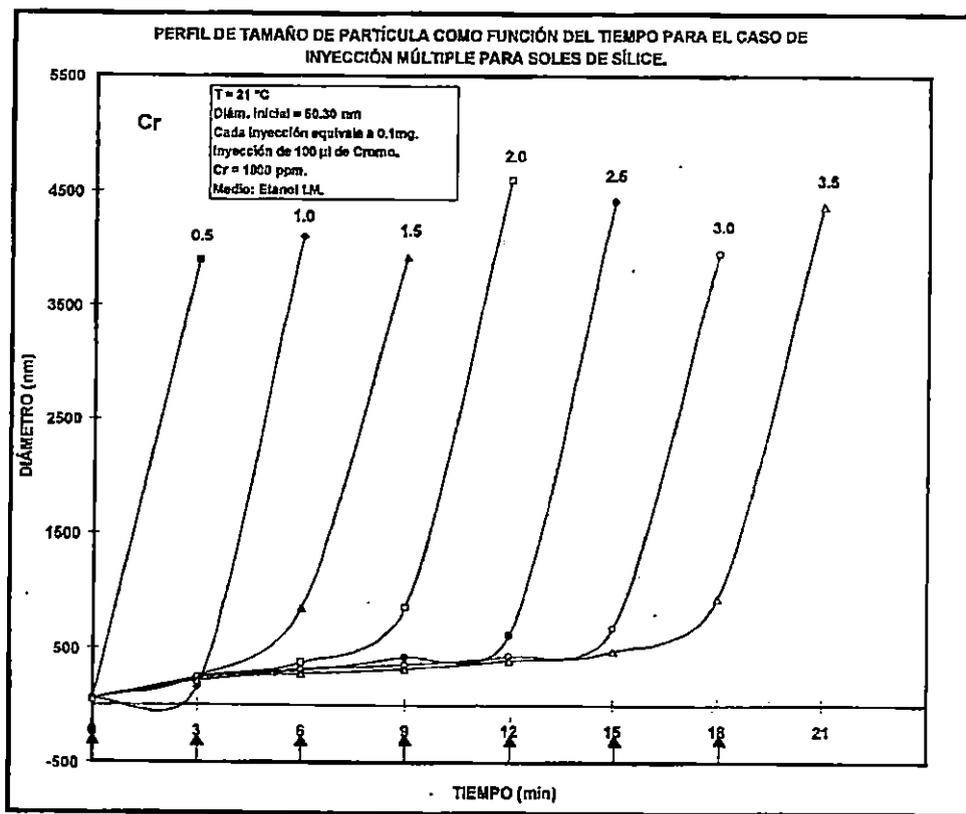


Figura IV-3 (Cr, Cu). Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en etanol para los soles de sílice. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

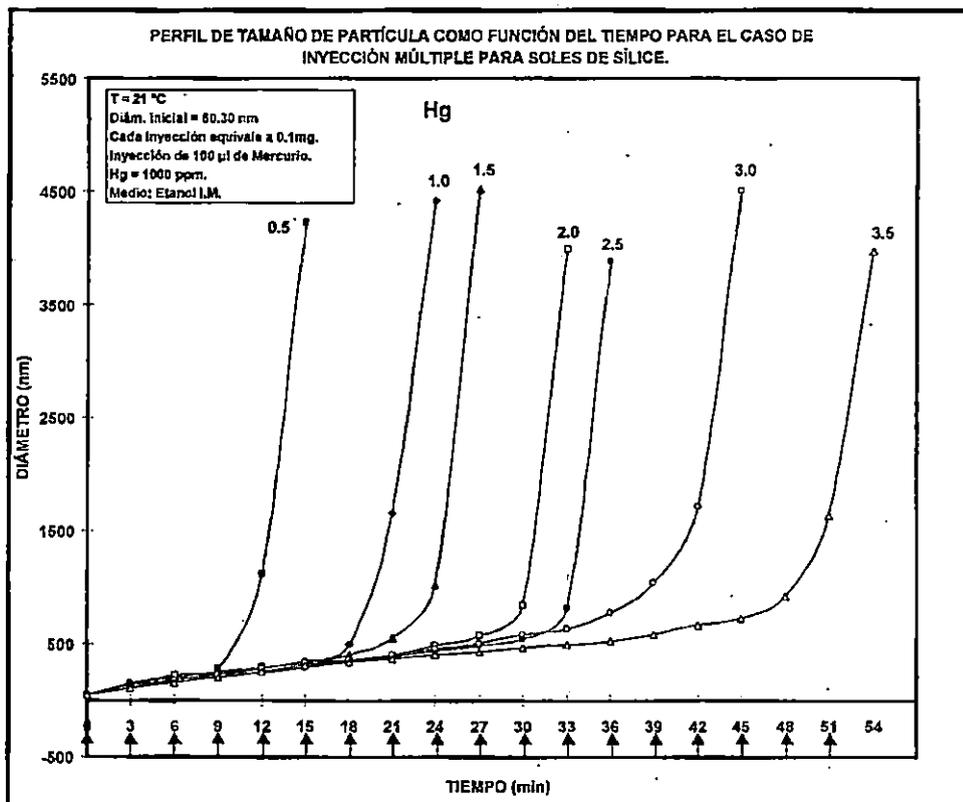
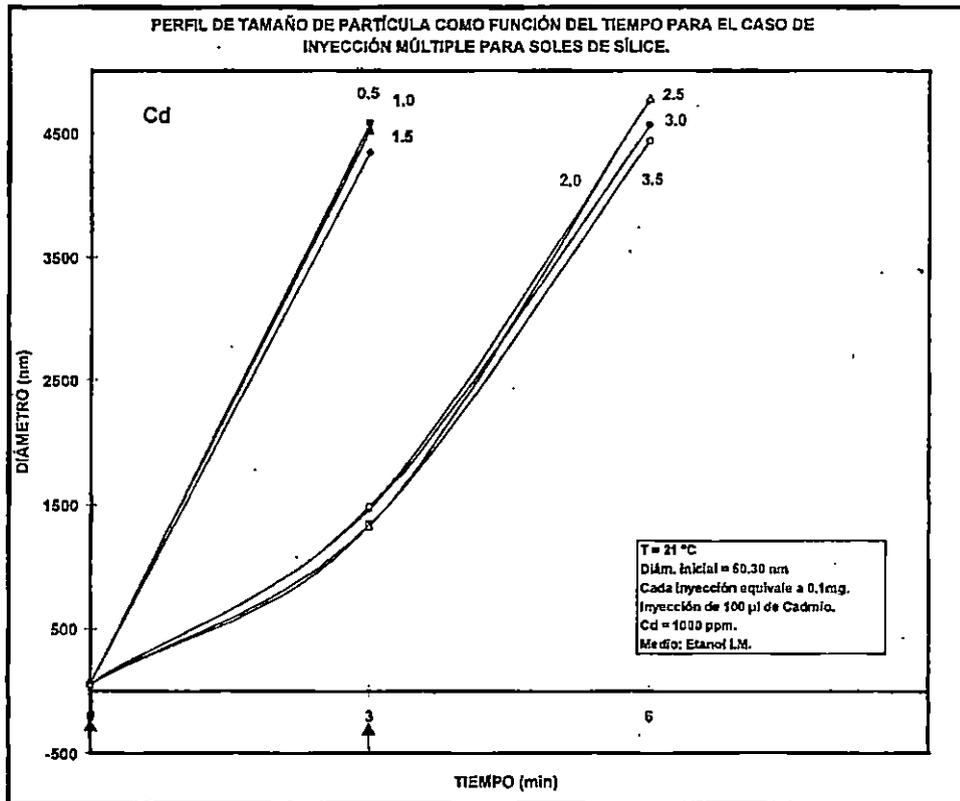


Figura IV-3 (Cd, Hg). Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo para el caso de I.M. en etanol para los soles de sílice. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

En el proceso de I.M. es posible observar dos regímenes: el primero consiste de la formación de micro-flóculos y esta caracterizada por un crecimiento lento del tamaño de las partículas con el tiempo, correspondiendo a una velocidad de floculación pequeña. El segundo régimen corresponde a la formación de grandes agregados el cual esta caracterizado por un crecimiento rápido de los agregados con el tiempo, o sea una velocidad de agregación grande. Estos dos regímenes se observan debido a que los iones metálicos (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg), se van adicionando poco a poco de manera que al principio no hay en el sistema suficientes iones metálicos para neutralizar la carga de las partículas y permitir que estas se aproximen y se unan, pero al ir aumentando la cantidad de iones, estos se van adsorbiendo cada vez más en la superficie de las partículas interaccionando por intercambio iónico con los grupos silanoles y neutralizando la carga de las partículas. La CFC es la cantidad mínima de iones metálicos necesaria para reducir la doble capa eléctrica lo suficiente para permitir que las partículas se aproximen unas a otras de tal manera que queden unidas a través del ion metálico estos iones metálicos pueden servir como puente para unir las partículas; o también mediante la condensación de dos grupos  $\text{OH}^-$  de partículas diferentes. Cuando la concentración de iones metálicos alcanza la CFC, los agregados comienzan a crecer más rápidamente con respecto al tiempo. En la Figura IV-4 es graficado el tiempo de floculación como una función de la concentración de sol para el caso de I.M. Como puede verse, estas dos variables siguen aproximadamente una relación lineal.

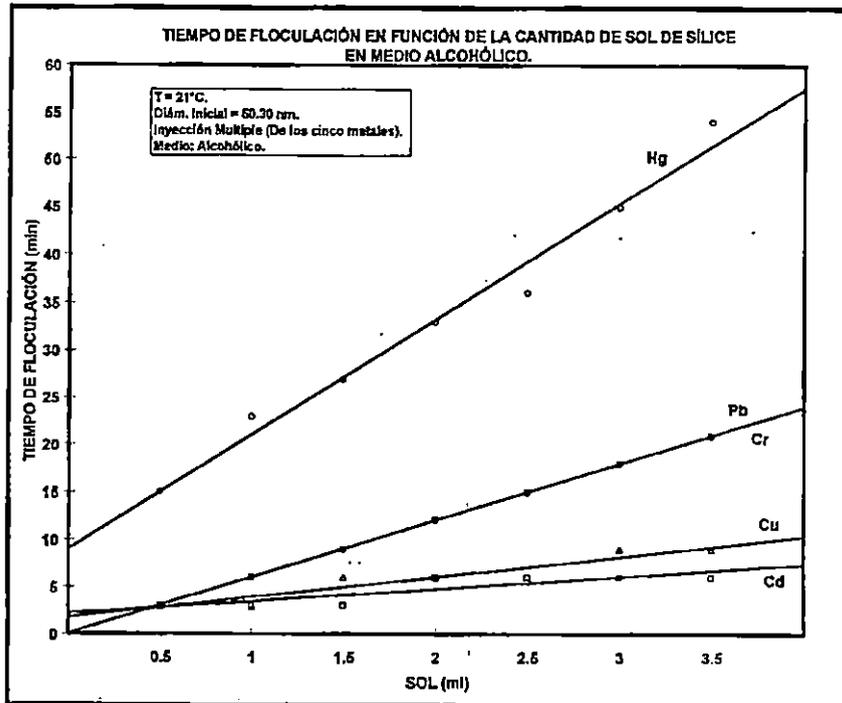


Figura IV-4. Tiempos de floculación para IM en función de la concentración del sol.

La CFC de los iones metálicos tiene una dependencia lineal con la cantidad de partículas de sol como puede verse en la Figura IV-5.

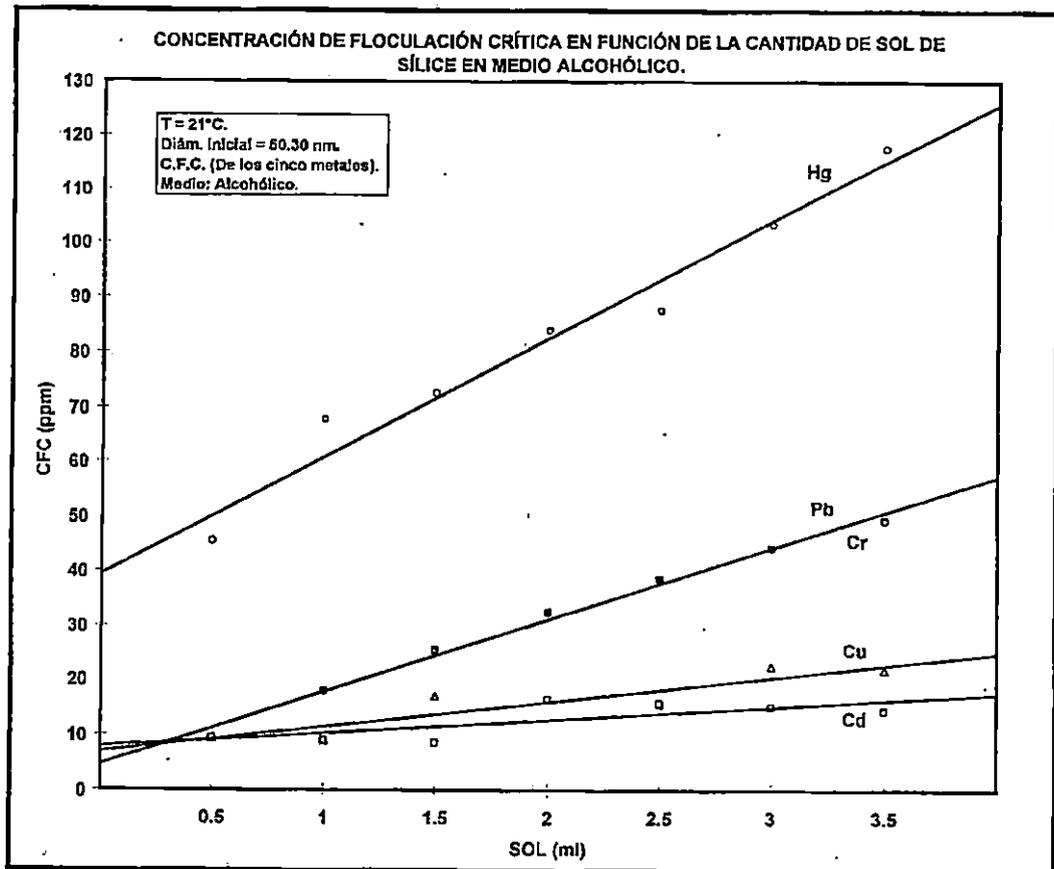
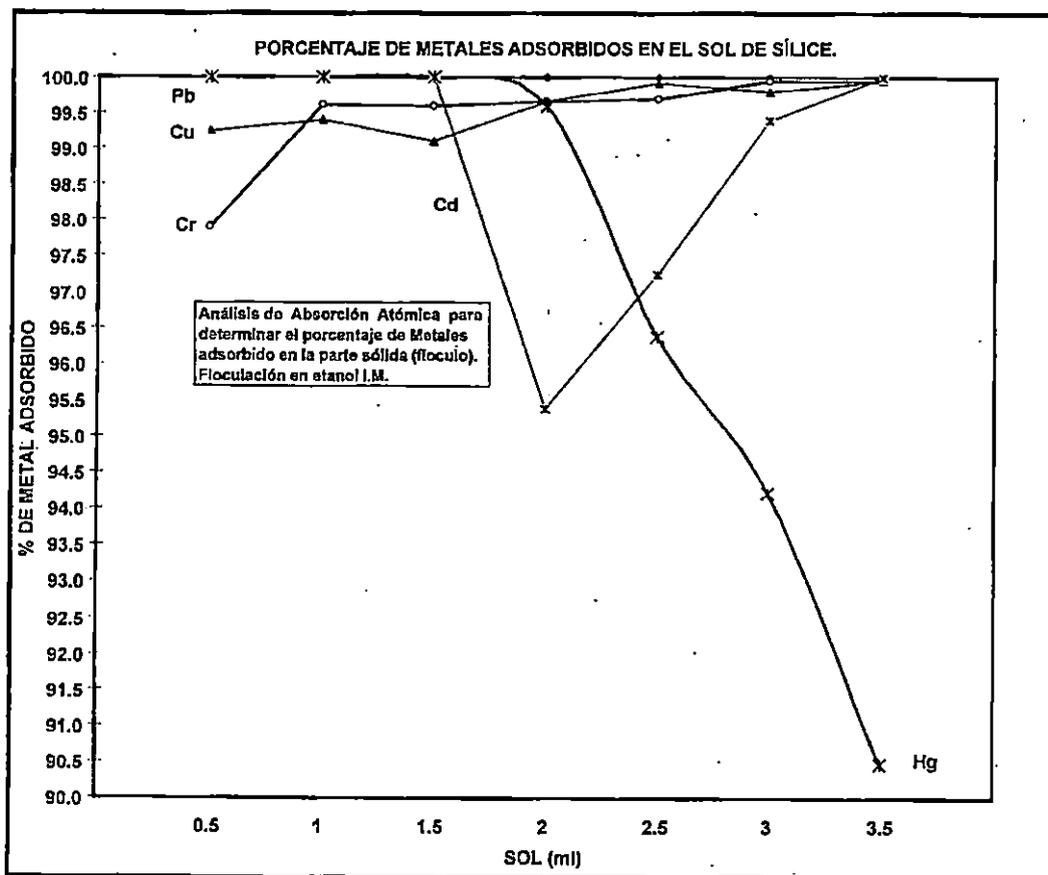


Figura IV-5. La CFC de los iones metálicos es graficado como una función de la cantidad de sol.

Con este resultado es posible determinar la cantidad de iones metálicos que pueden ser adsorbidos y por lo tanto removidos del medio, al usar una cantidad dada de partículas de sílice. Cuando la velocidad de floculación alcanza un valor grande para el caso de I.M., los agregados crecen muy rápido alcanzando tamaños grandes los cuales eventualmente sedimentan.

Después de exponer las propiedades de agregación de los soles para inyección múltiple en medio alcohólico, se procedió a determinar el contenido de iones metálicos por absorción atómica (AA) en ambas fracciones líquida y sólida.

En la Figura IV-6 se muestra el comportamiento de los soles de sílice en etanol (I.M.)

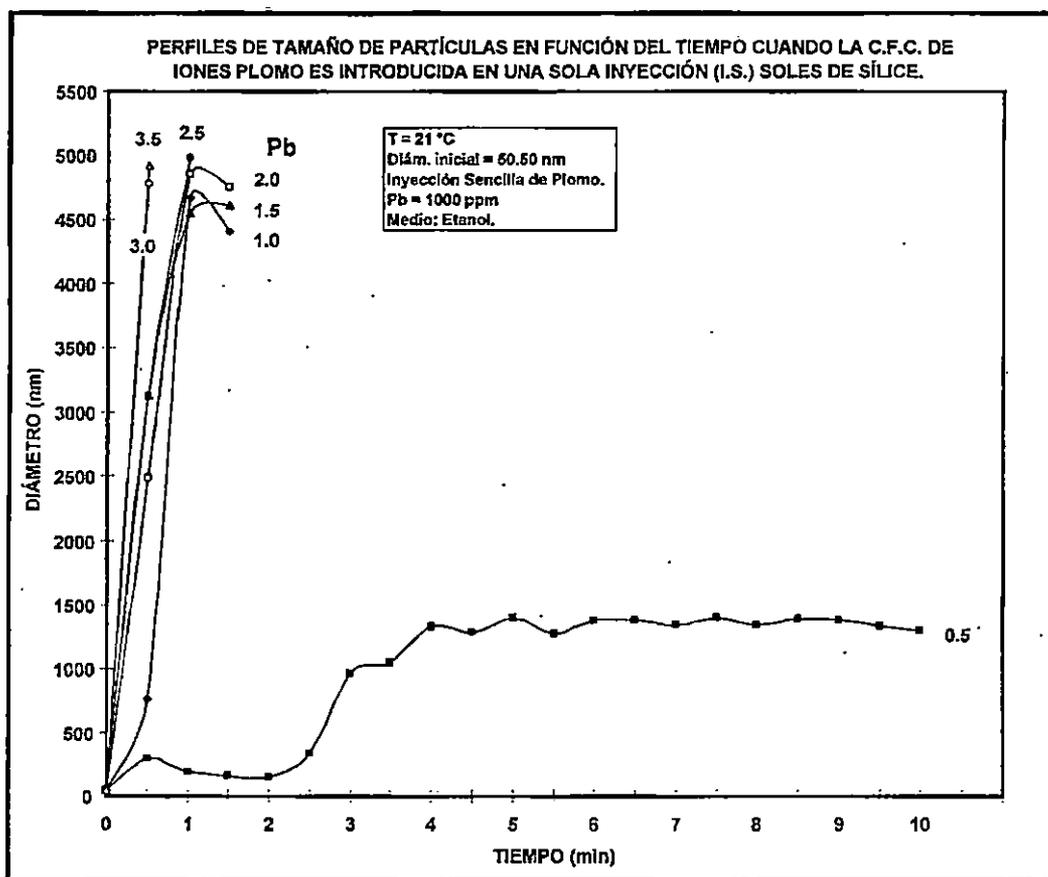


**Figura IV-6.** Análisis de absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (floculo) soles de sílice, inyección múltiple etanol.

#### IV-1.2 SÍLICE: INYECCIÓN SENCILLA EN MEDIO ALCOHÓLICO.

De las Figuras IV-7 es posible observar los perfiles de agregación de las partículas de soles de sílice para el caso de inyección sencilla (I.S.); estas curvas corresponden a la situación donde la CFC de los cinco iones metálicos (Pb, Cu, Cr, Cd, y Hg) fueron adicionadas al sol en una sola inyección. La cinética de agregación fue también seguida midiendo el tamaño de los agregados cada 30 segundos después de adicionar el ion metálico al sol. De estos perfiles es posible observar un crecimiento rápido de los agregados al inicio del proceso producido por la alta concentración inicial de los iones metálicos; este crecimiento rápido de los floculos reduce proporcionalmente la concentración de los iones metálicos de la solución. Consecuentemente, este efecto produce una reducción en la velocidad de crecimiento de los floculos, los cuales, eventualmente alcanzan un tamaño asintótico que depende de la concentración relativa de los iones metálicos con respecto a la concentración de partículas de los soles.

Como puede verse de estas figuras, para concentraciones de sol bajas, el valor asintótico del tamaño de los agregados es también pequeño y crece conforme la cantidad de las partículas de sílice aumenta este valor asintótico. En todos los casos de los soles trabajados, se observa este comportamiento para bajas concentraciones de sol, pero cuando la cantidad de sol es grande el tamaño de los agregados es tan grande que se sedimentan antes de alcanzar el valor asintótico.



**Figura IV-7 (Pb).** Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducida en una sola inyección (I.S.) en etanol. Estas curvas corresponden a los soles de sílice.

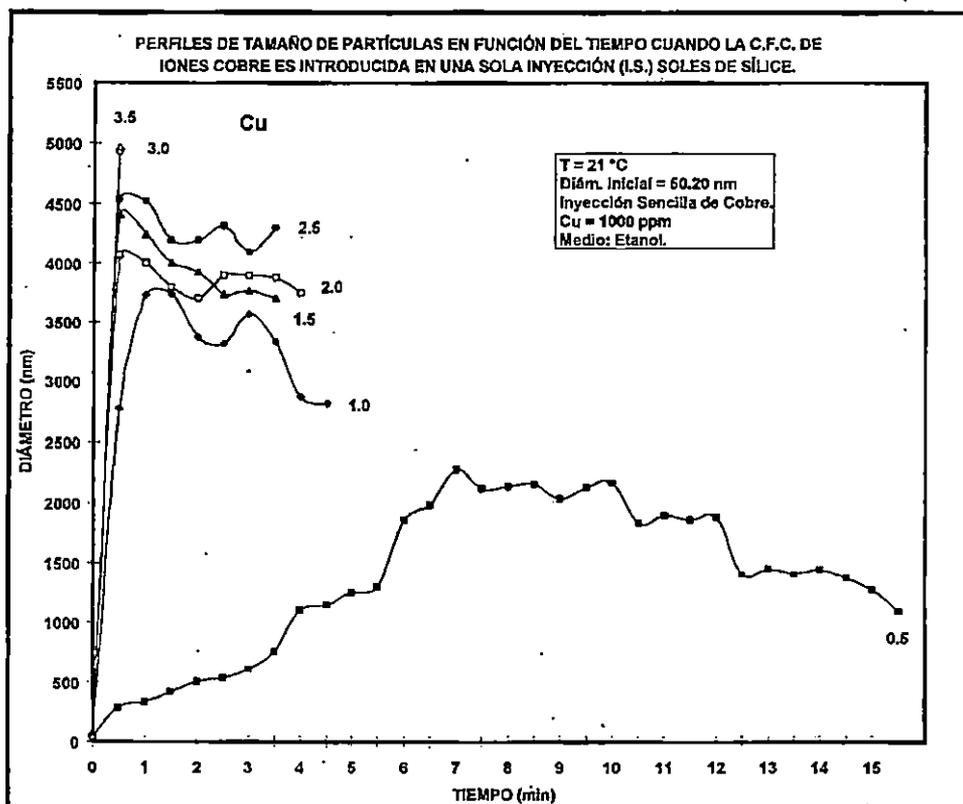
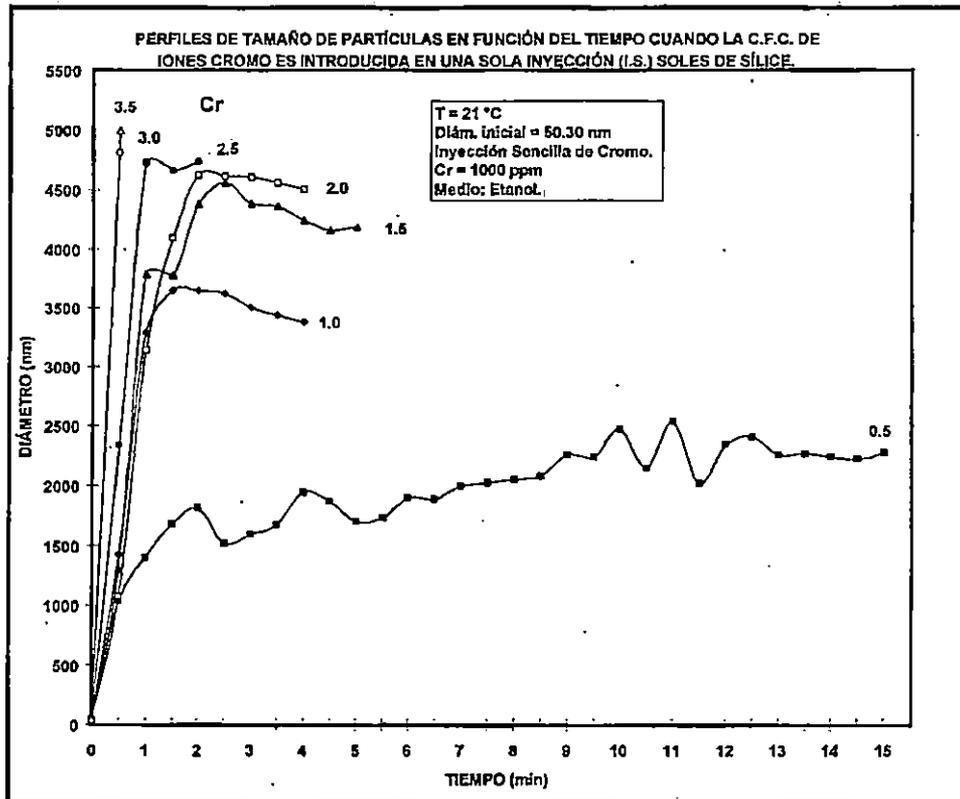


Figura IV-7 (Cr, Cu). Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducida en una sola inyección (I.S.) en etanol. Estas curvas corresponden a los soles de sílice.

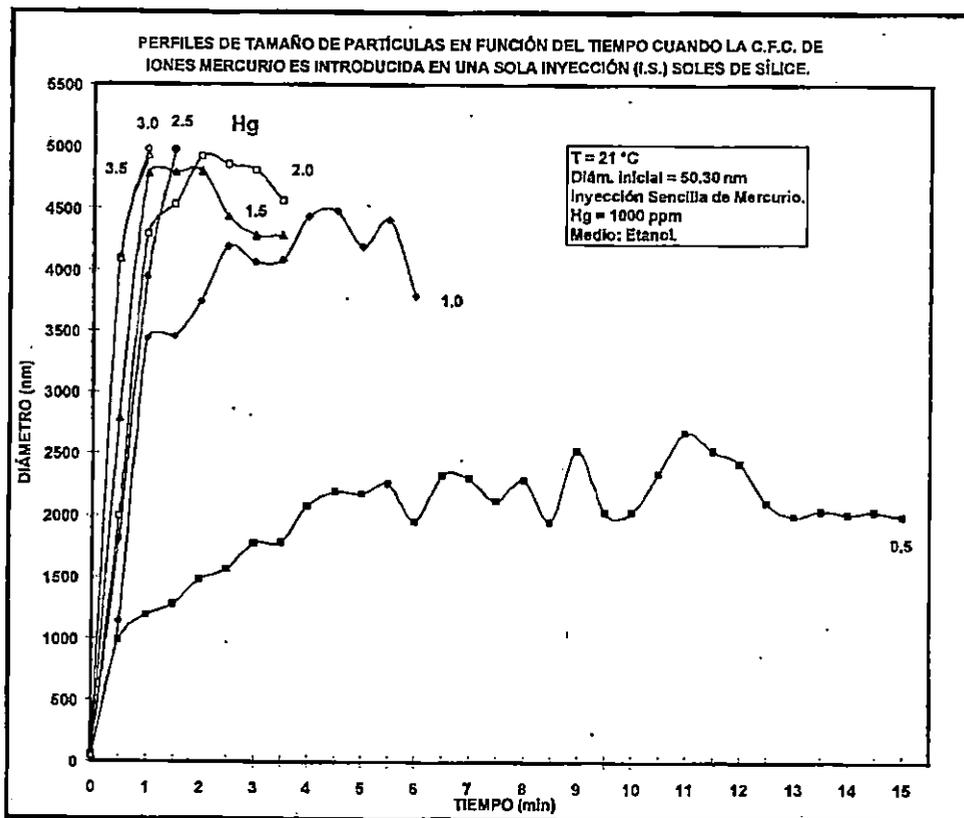
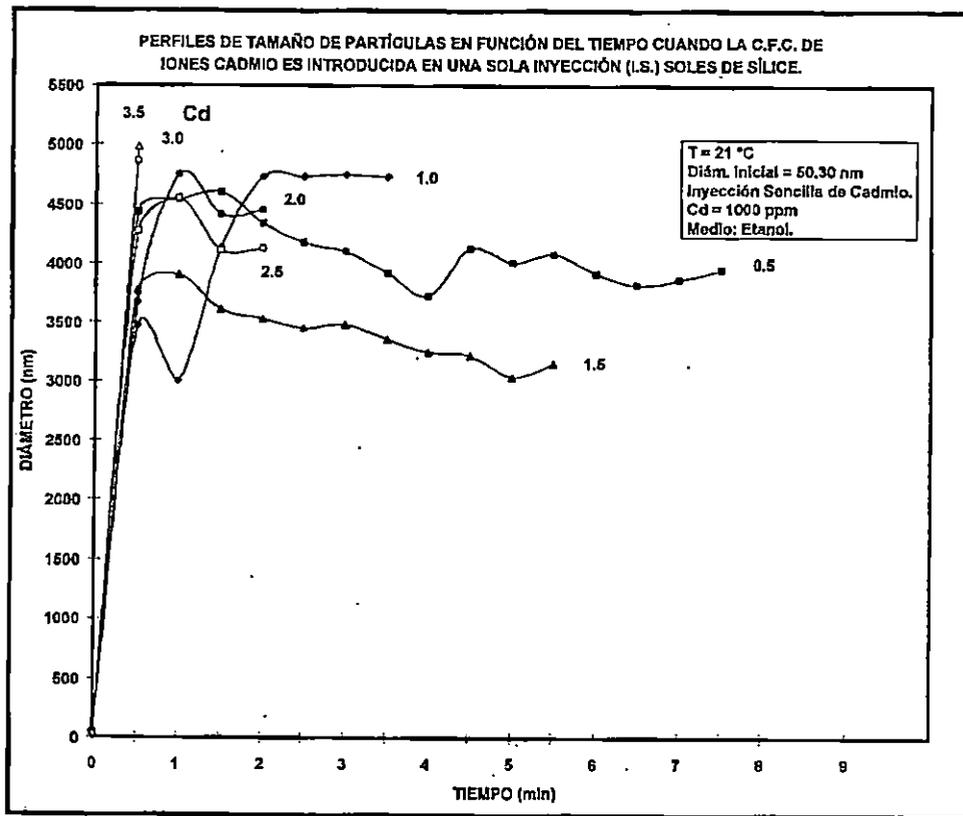


Figura IV-7 (Cd, Hg). Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducida en una sola inyección (I.S.) en etanol. Estas curvas corresponden a los soles de sílice.

Las partículas preparadas por el método sol-gel tienen una superficie químicamente activa. Cuando el sistema está en condiciones básicas, los grupos silanoles se desprotonan resultando en una carga negativa que da estabilidad a las partículas de sílice, durante un periodo relativamente grande de tiempo. Debido a esto, cuando los iones metálicos son adicionados a los soles, hay una adsorción de iones metálicos en la superficie de las partículas la cual reduce la carga eléctrica, generando lugares de carga positiva ya que los iones metálicos son divalentes o trivalentes. La reducción de carga disminuye el potencial zeta de las partículas permitiendo que éstas se aproximen unas a otras para formar los agregados. Consecuentemente, los iones metálicos son los causantes de los procesos de floculación, produciendo un incremento substancial en la velocidad de crecimiento del tamaño de las partículas como función del tiempo.

En el caso de I.S., es posible obtener la rapidez de crecimiento de los flóculos de la pendiente inicial de los perfiles de agregación mostrados en las Figuras IV-7 (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg); las gráficas de la rapidez de crecimiento de agregación se muestran como una función de la cantidad de sol en las Figura IV-8, para los soles de sílice.

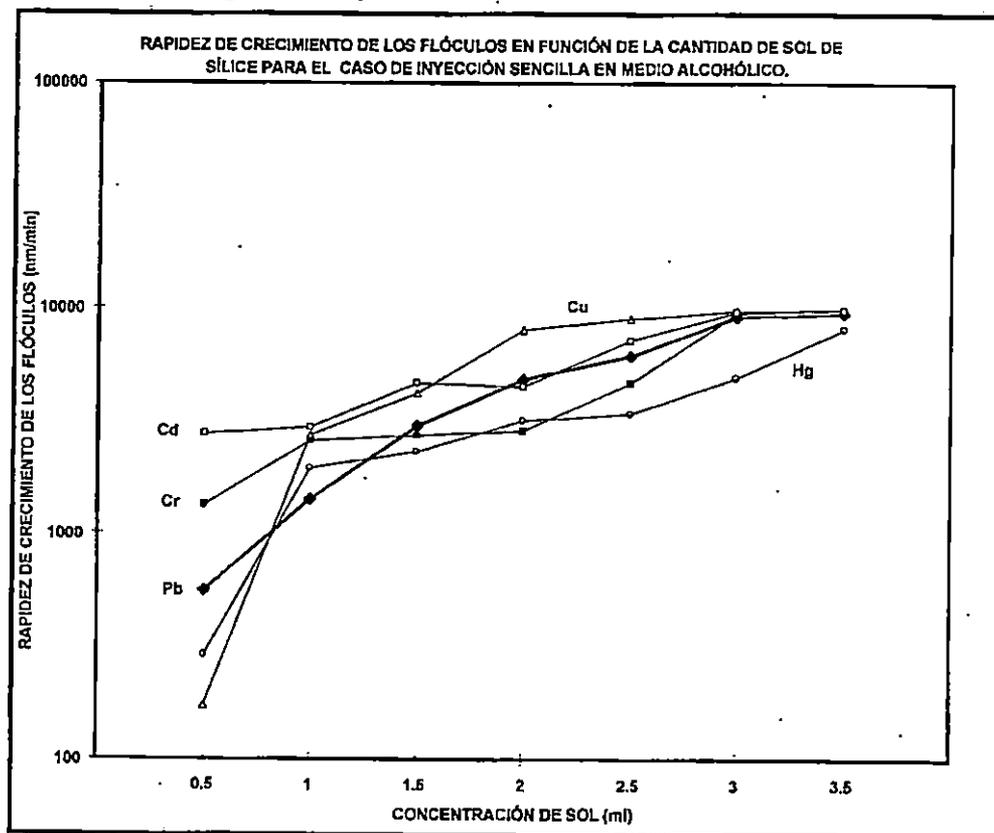
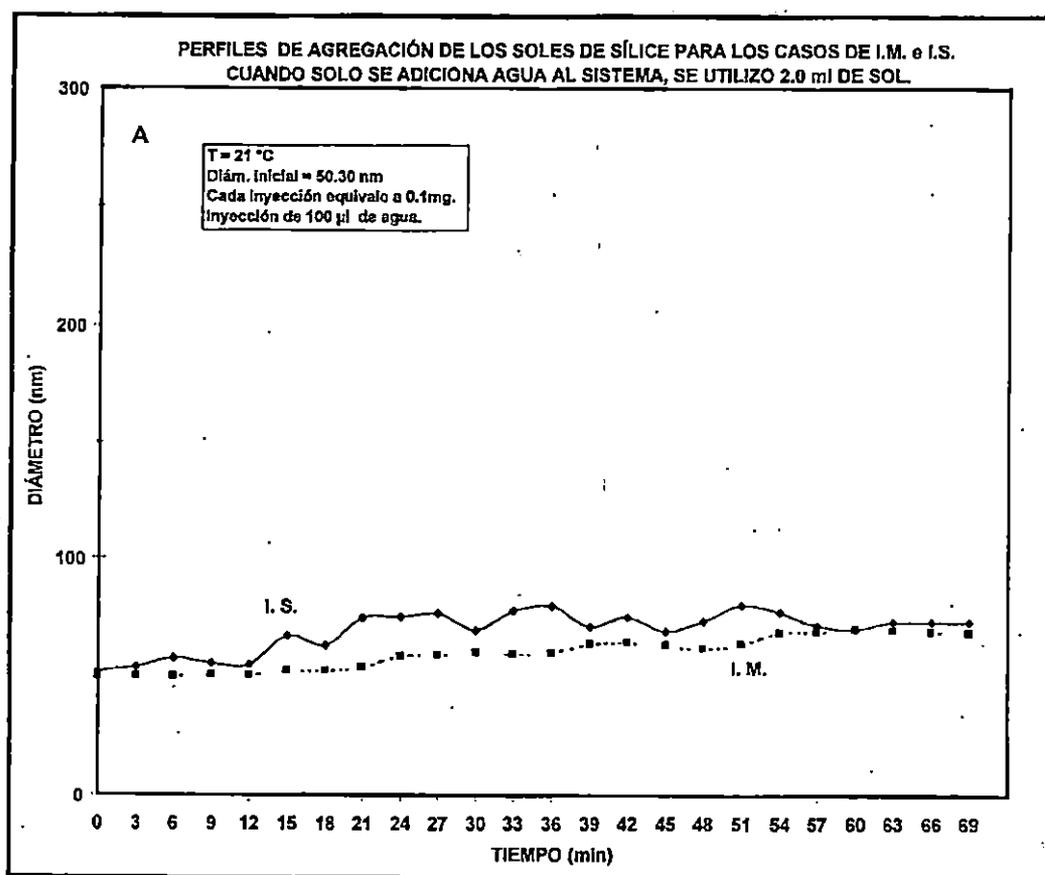


Figura IV-8. Rapidez de crecimiento de los flóculos en función de la concentración de sol para el caso de inyección sencilla.

La adición de agua al sol produce un incremento pequeño en el tamaño de las partículas debido a que el agua es uno de los reactivos en la reacción sol-gel y la hidrólisis de las partículas de sílice, no se lleva a cabo al 100%; es decir, no todos los grupos etóxi, en la superficie de las partículas de sílice son hidrolizados; sin embargo, éste incremento en el tamaño de las partículas es pequeño comparado con el obtenido en el proceso de agregación producido por la adición del ion metálico.

Para probar que los iones metálicos son los responsables de la formación de grandes agregados y no es debido al agua, se llevo a cabo una simulación de los procesos de floculación de los soles de sílice de forma similar a los métodos de inyección múltiple e inyección sencilla, adicionando el mismo volumen de agua (agua tridestilada desionizada) en lugar de la concentración de floculación crítica de los iones metálicos disueltos en agua; esto se observa en las Figura IV-9 para los soles de sílice. Aquí pueden notarse que el tamaño de los agregados es mucho menor, alrededor de dos ordenes de magnitud, respecto al caso donde los iones de los cinco metales son utilizados.

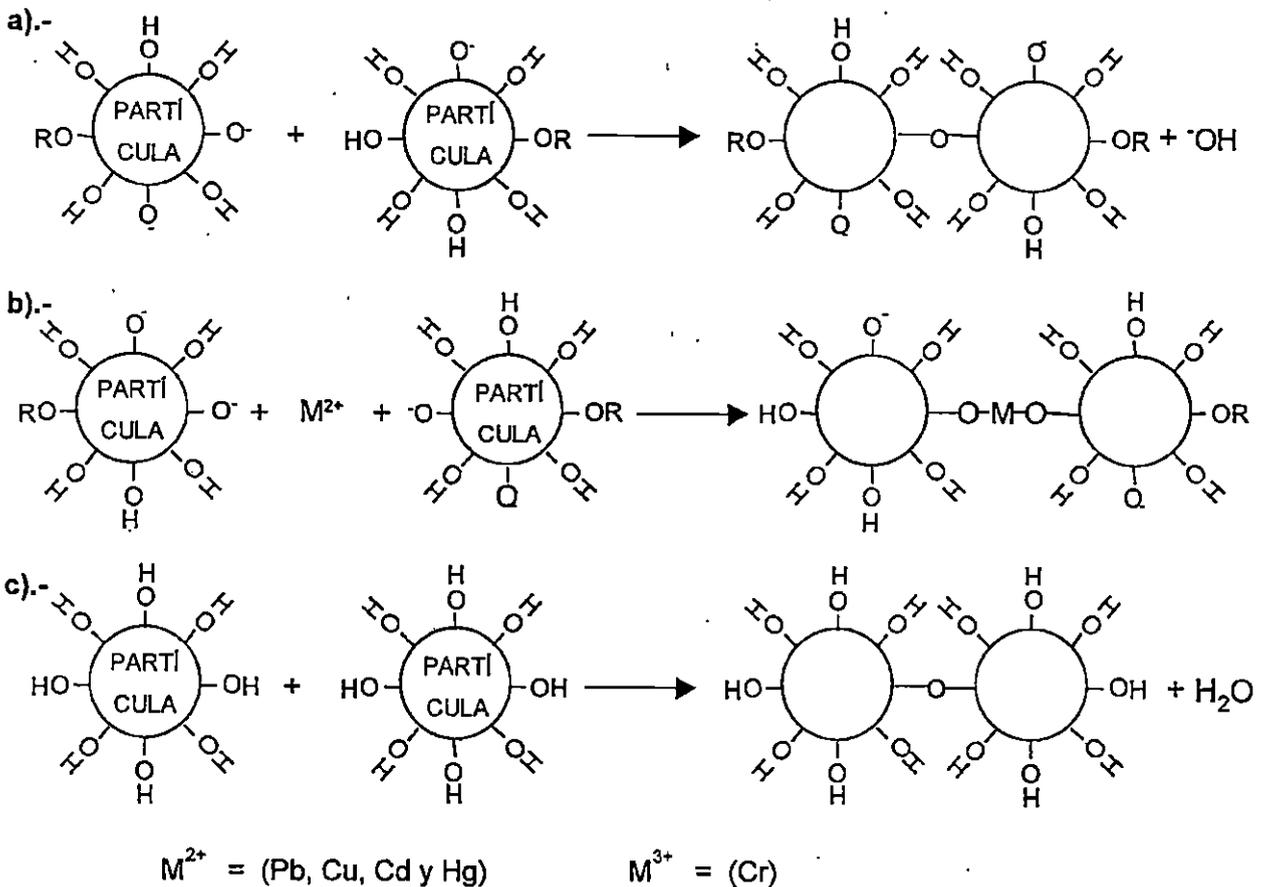


**Figura IV-9.** Perfil de agregación del sol de sílice para el caso de I.M. e I.S. cuando solo se adiciona agua al sistema

El mecanismo de agregación de las partículas de sílice puede ocurrir de varias formas:

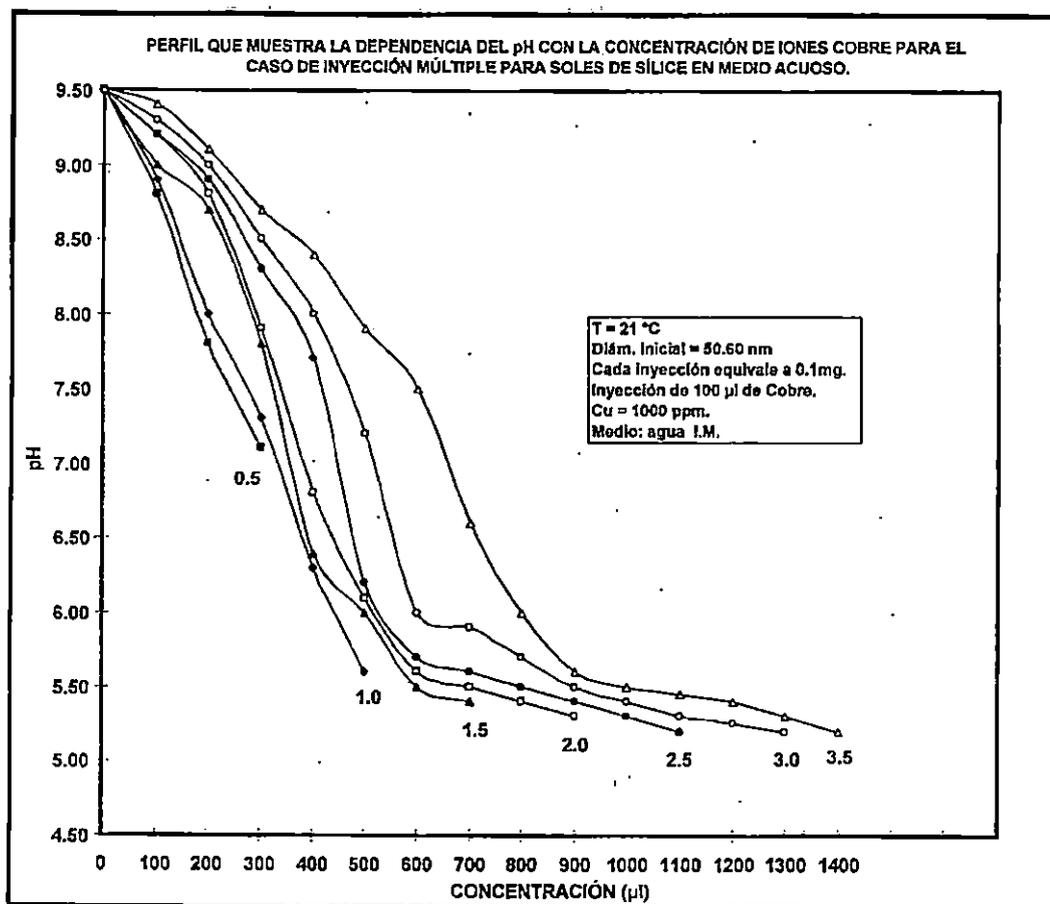
- Al ser adsorbidos los iones metálicos se reduce la carga eléctrica de las partículas permitiendo el acercamiento entre partículas vecinas para formar los agregados.
- Los iones metálicos adsorbidos como tienen estado de oxidación dos y tres, pueden servir como puente entre partículas para formar los agregados. En este caso interacciona el grupo  $M^+-O^-$  con grupos  $M^+-O-M^+$ .
- Partículas que se aproximan entre sí, pueden quedar químicamente unidas mediante la condensación de los grupos hidroxilo.

Esto se muestra esquemáticamente a continuación para el caso de las partículas de sílice.



Por lo tanto, si en el medio de reacción hay una concentración relativamente alta de iones  $H^+$  (Medio ácido,  $\text{pH} < 5.5$ ) no se puede llevar a cabo el proceso debido a que los hidrógenos no pueden ser desplazados por los iones metálicos. Entonces, para que la floculación se lleve a cabo, es necesario que el medio sea mayor de  $\text{pH} = 5.5$  ya que en éste medio hay muy pocos  $H^+$ . Este  $\text{pH}$  corresponde al llamado punto iso-eléctrico en el cual la carga eléctrica de la partícula es cero.

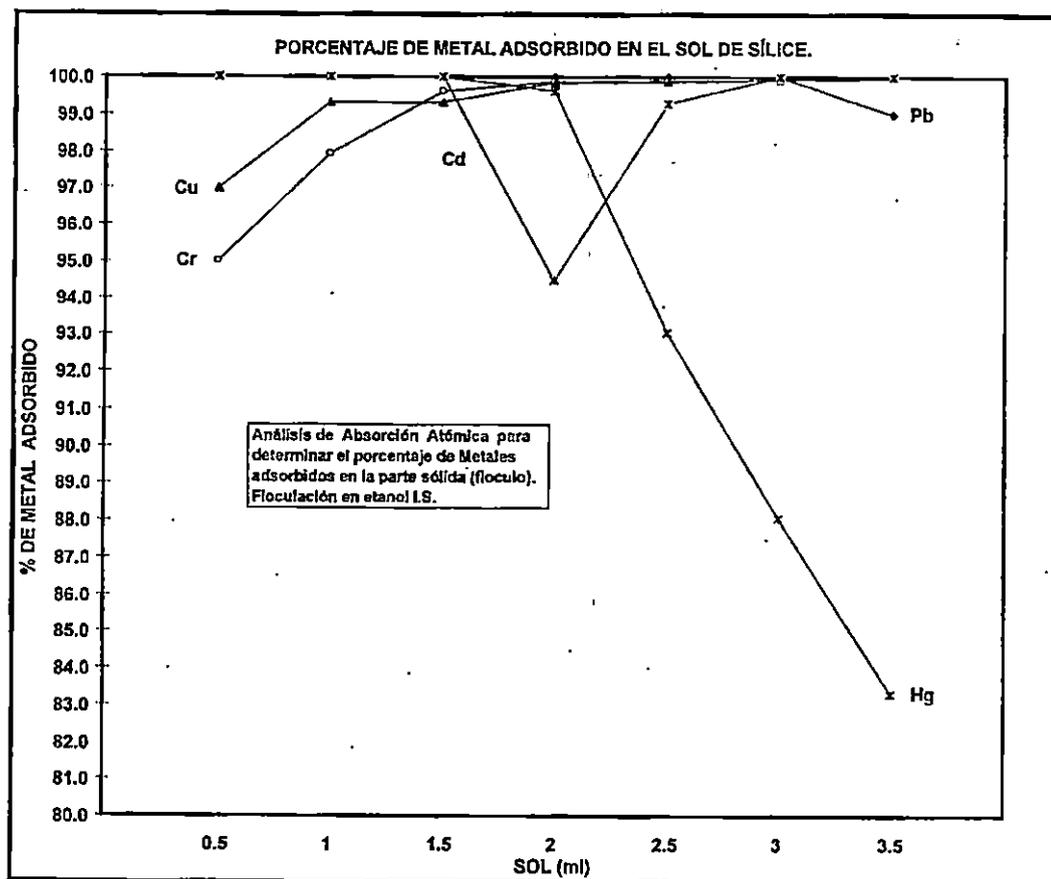
En la Figura IV-10 se muestra para los soles de sílice, la dependencia del pH con la concentración de iones metálicos en medio acuoso, aquí en este caso tomamos como ejemplo el cobre ( $M^{2+}$  =Cobre); de esta gráfica se ve claramente que al ir adicionando el ion metálico al sistema, el pH va decayendo, lo que esta de acuerdo con lo mencionado anteriormente, de que un ion metálico desplaza a un hidrógeno de los grupos (silanoles) de la superficie del sol, quedando el ion metálico con una sola carga positiva, la cual le permite unirse a otro sol actuando como puente entre las partículas y de esta forma las une.



**Figura IV-10.** Se muestra la dependencia del pH con la concentración de iones para soles de sílice.

Después de exponer las propiedades y el comportamiento de los agregados se procedió a determinar el contenido de los iones metálicos por absorción atómica (AA) en la fracción líquida y sólida.

En la Figura IV-11 se muestra el comportamiento de los soles de sílice en etanol por inyección sencilla



**Figura IV-11.** Análisis por absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (floculo) para soles de sílice en inyección sencilla en etanol.

#### IV-1.3 SÍLICE: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ACUOSO.

Las concentraciones de iones metálicos determinadas en el caso de inyección múltiple son mayores en el medio acuoso comparadas con las del medio alcohólico como se muestra en las Figuras IV-12 (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg). De estas figuras es posible observar los perfiles de agregación de las partículas de sílice para el caso de inyección múltiple en agua, lo que implica que las partículas de sílice son más eficientes, como adsorbentes de iones, en medio acuoso que en medio alcohólico puesto que en los dos medios se utiliza la misma cantidad de sol, sin embargo, en medio acuoso se necesitan más iones metálicos para que se floquen las partículas, lo que significa que se están adsorbiendo más de estos iones.

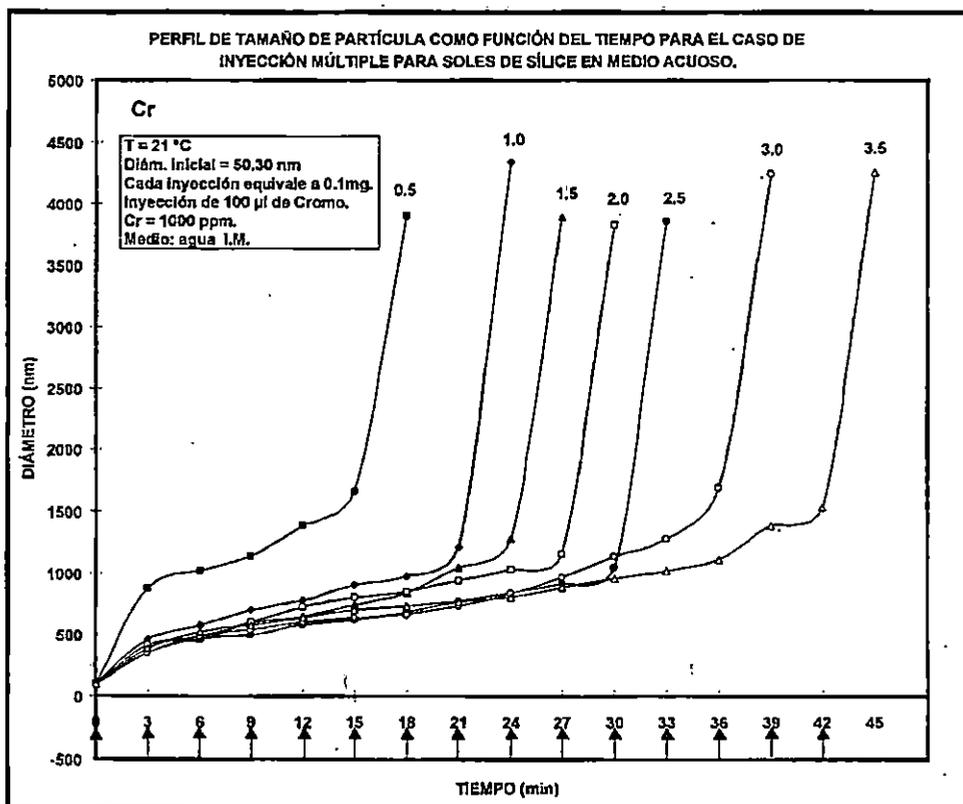
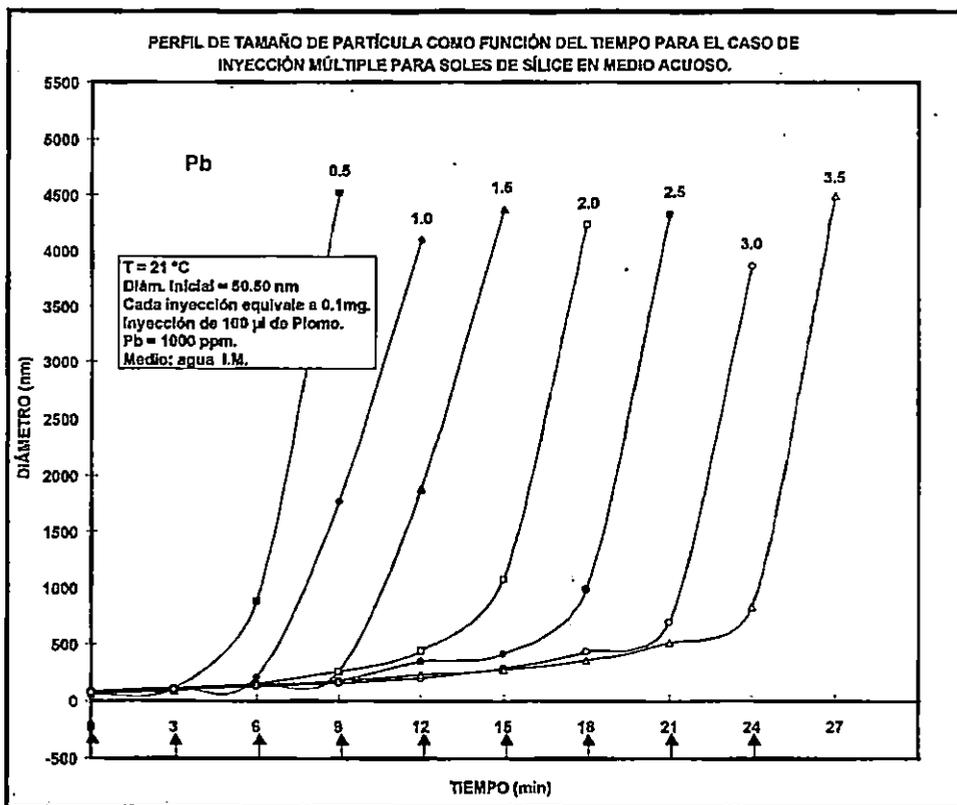


Figura IV-12 (Pb, Cr). Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de IM en medio acuoso para soles de sílice. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

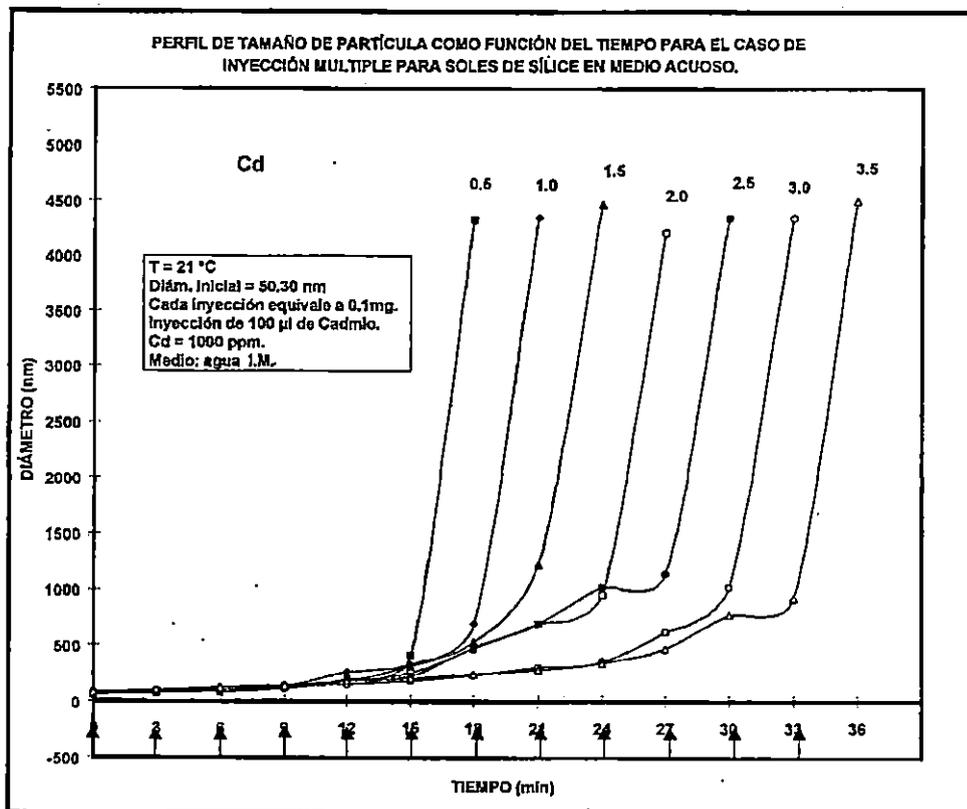
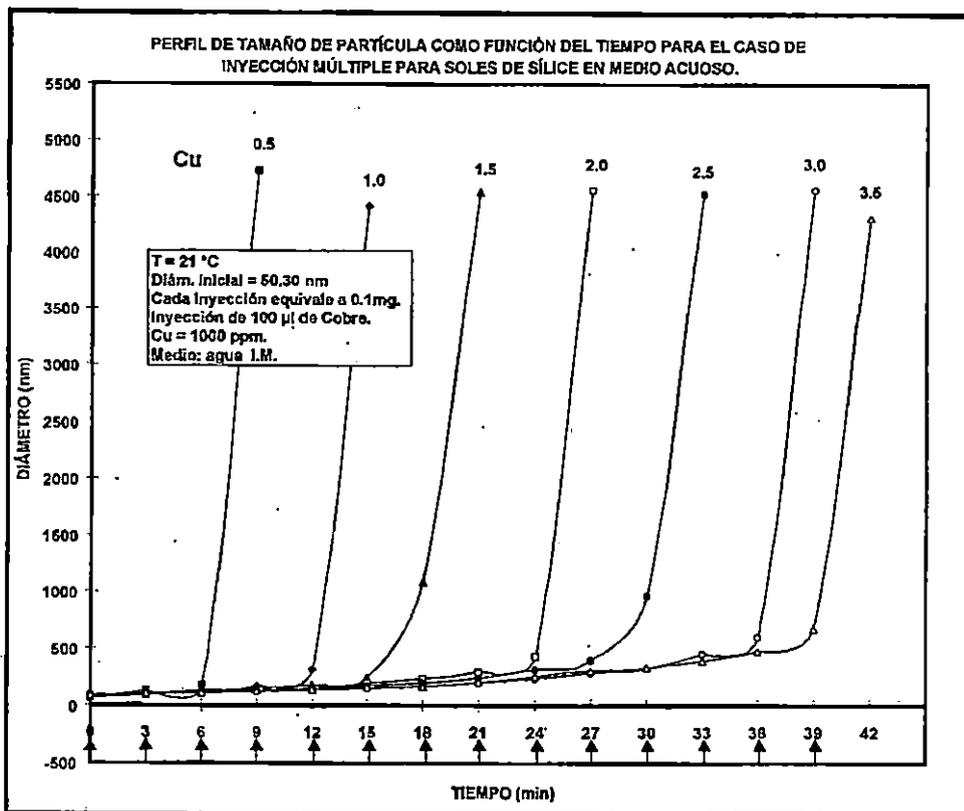
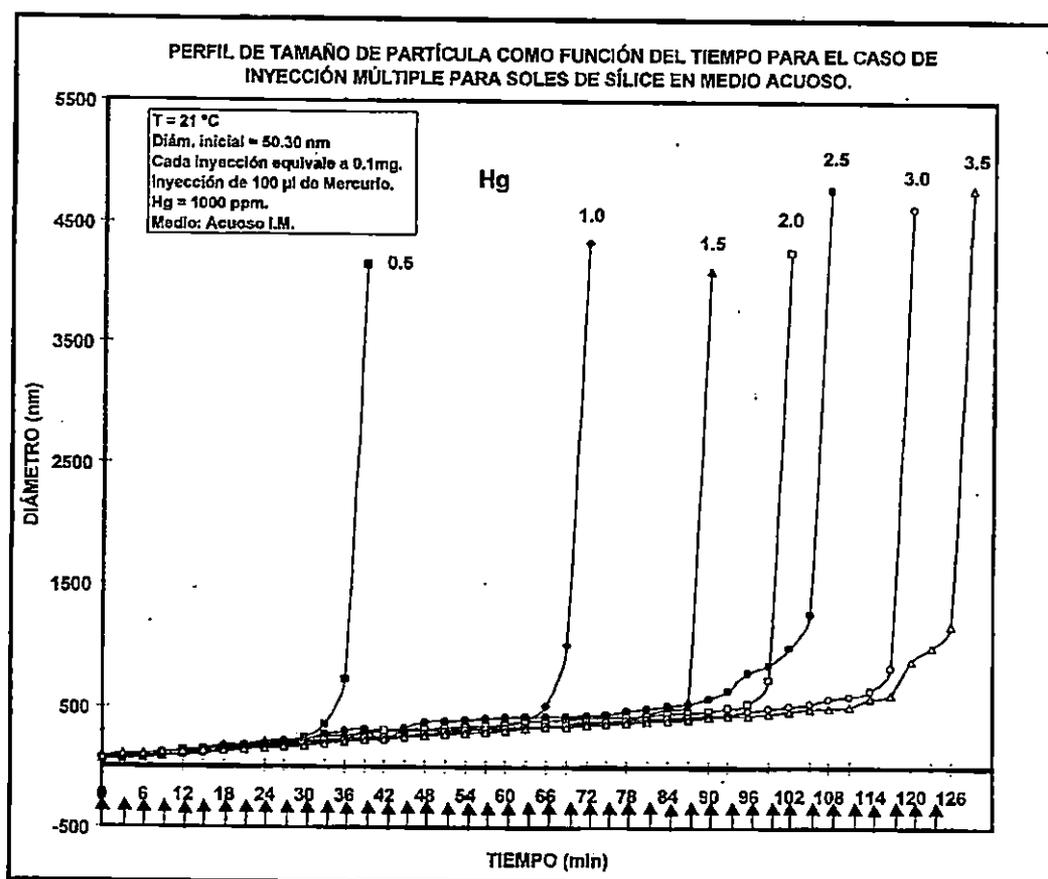


Figura IV-12 (Cu, Cd). Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en medio acuoso para soles de sílice.



**Figura IV-12 (Hg).** Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en medio acuoso para soles de sílice. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

Una vez que se realizó la inyección múltiple en medio acuoso se obtuvieron los tiempos de floculación. En la Figura IV-13 para soles de sílice, se muestran los tiempos de floculación en función de la cantidad de sol, así como la concentración de floculación crítica (CFC) Figura IV-14 para el sistema de soles de sílice; como puede verse de estas gráficas, los tiempos de floculación en medio acuoso son mayores comparados con los tiempos obtenidos en medio alcohólico, como se mostró en la Figura IV-4.

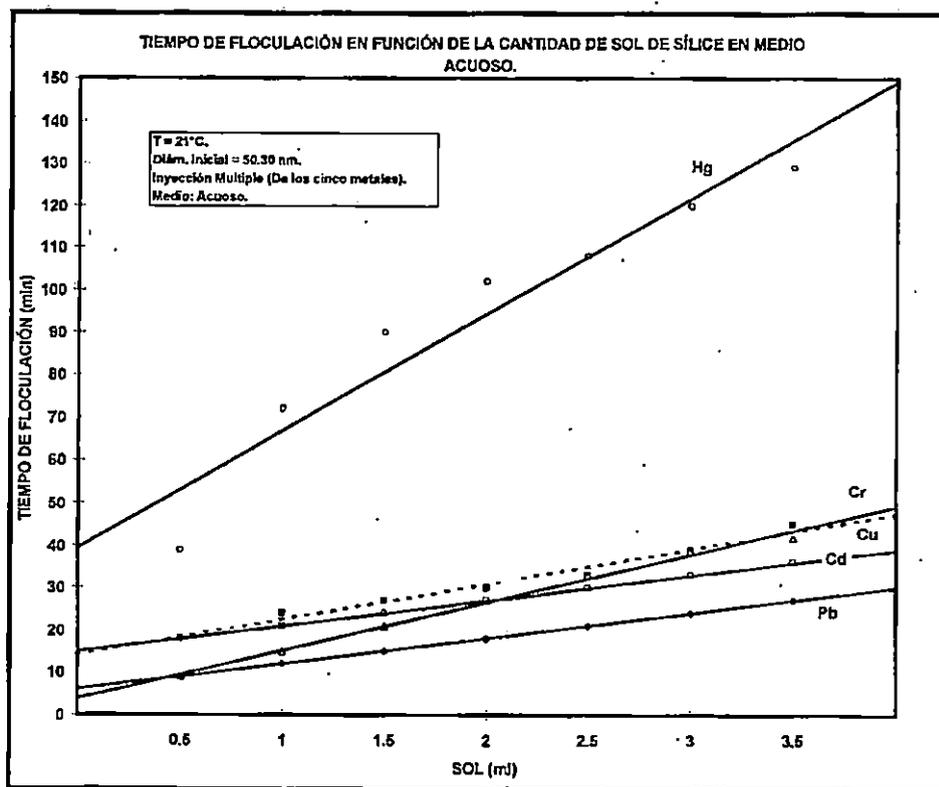


Figura IV-13. Tiempo de floculación en función de la cantidad de sol de sílice para el proceso de I.M. en medio acuoso.

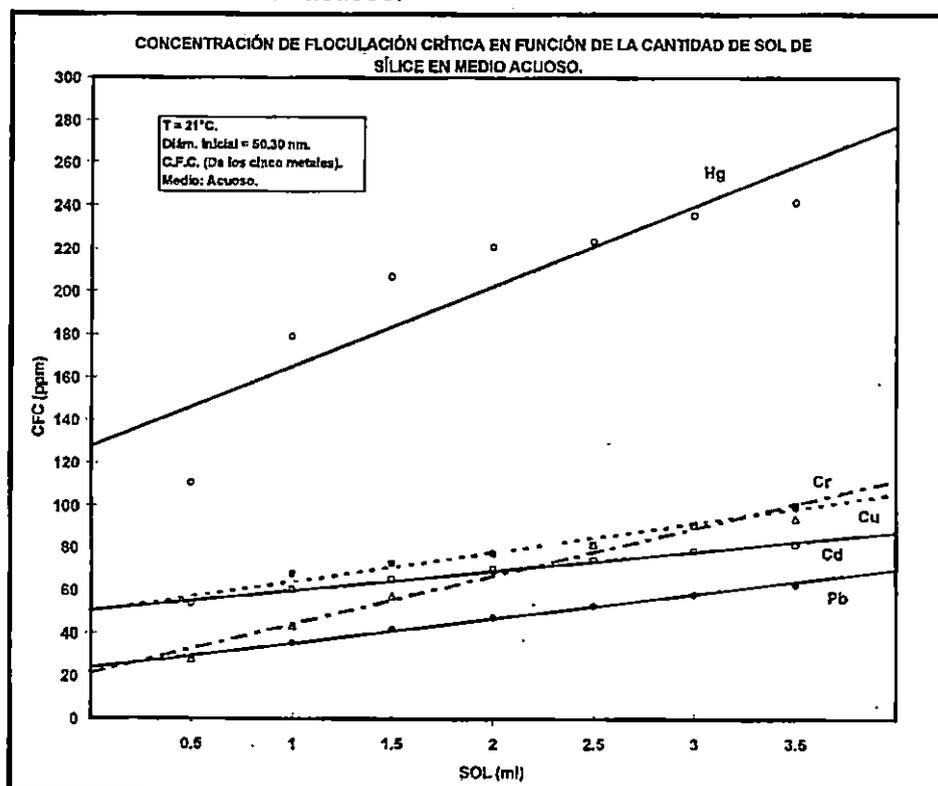


Figura IV-14. La CFC de los iones metálicos es graficada como una función de la cantidad de sol de sílice en medio acuoso.

Después de obtener las gráficas de inyección múltiple en agua, se procedió a realizar el caso de inyección sencilla (I.S.) en medio acuoso. Este perfil no se pudo obtener debido a que el proceso de inyección sencillo en medio acuoso es tan rápido que no permite hacer las mediciones del tamaño de las partículas usando la técnica de dispersión de luz dinámica.

Cuando ya se expusieron las propiedades de los agregados de los soles, se procedió a determinar el contenido de los iones metálicos por absorción atómica en las dos fracciones.

En la Figura IV-15 se muestra el comportamiento de la adsorción en porcentaje del sol de sílice, por el proceso de inyección múltiple en medio acuoso.

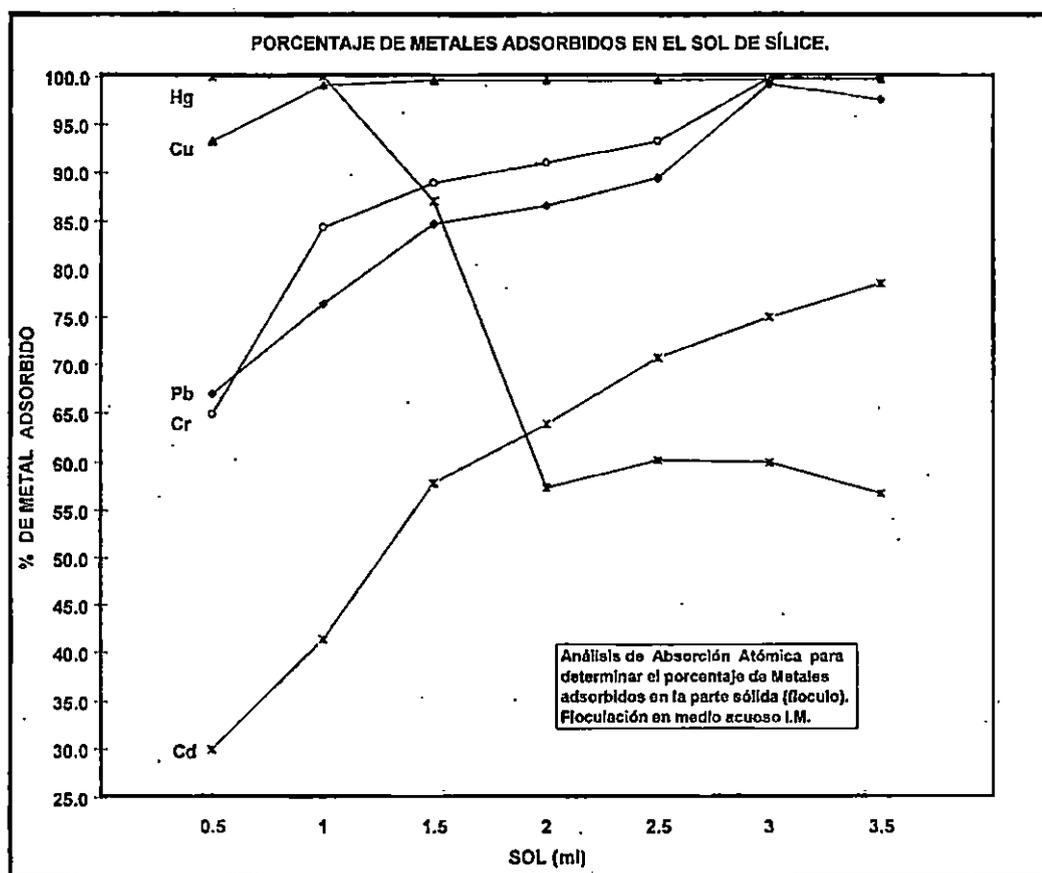


Figura IV-15. Análisis de absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (flóculo) para soles de sílice en inyección múltiple en agua.

Es interesante notar que el comportamiento en etanol para un mismo metal, es muy similar para los casos de inyección múltiple e inyección sencilla. Sin embargo, en medio acuoso el comportamiento cambia notablemente.

## IV-2.- RESULTADOS DEL PROCESO DE FLOCULACIÓN DE SOLES DE ALÚMINA.

Como anteriormente mencionamos en esta segunda parte analizaremos los resultados obtenidos cuando se usan los soles de alúmina en los diferentes medios (alcohólico y acuoso) y cuando se añadieron los cinco iones metálicos en dos diferentes formas (inyección múltiple e inyección sencilla).

De la síntesis de los soles de alúmina se obtuvieron partículas de aproximadamente 50 nm. de diámetro, como mostramos en la Figura IV-16, donde se muestra un perfil típico de tamaño de partícula de la reacción de formación del sol de alúmina tomada desde el inicio de la reacción sol-gel para un pH de 9.5 en el cual se observan dos regímenes: El régimen inestable caracterizado por las oscilaciones al inicio de la reacción y el régimen de estado estacionario, donde el tamaño de las partículas permanece prácticamente constante.

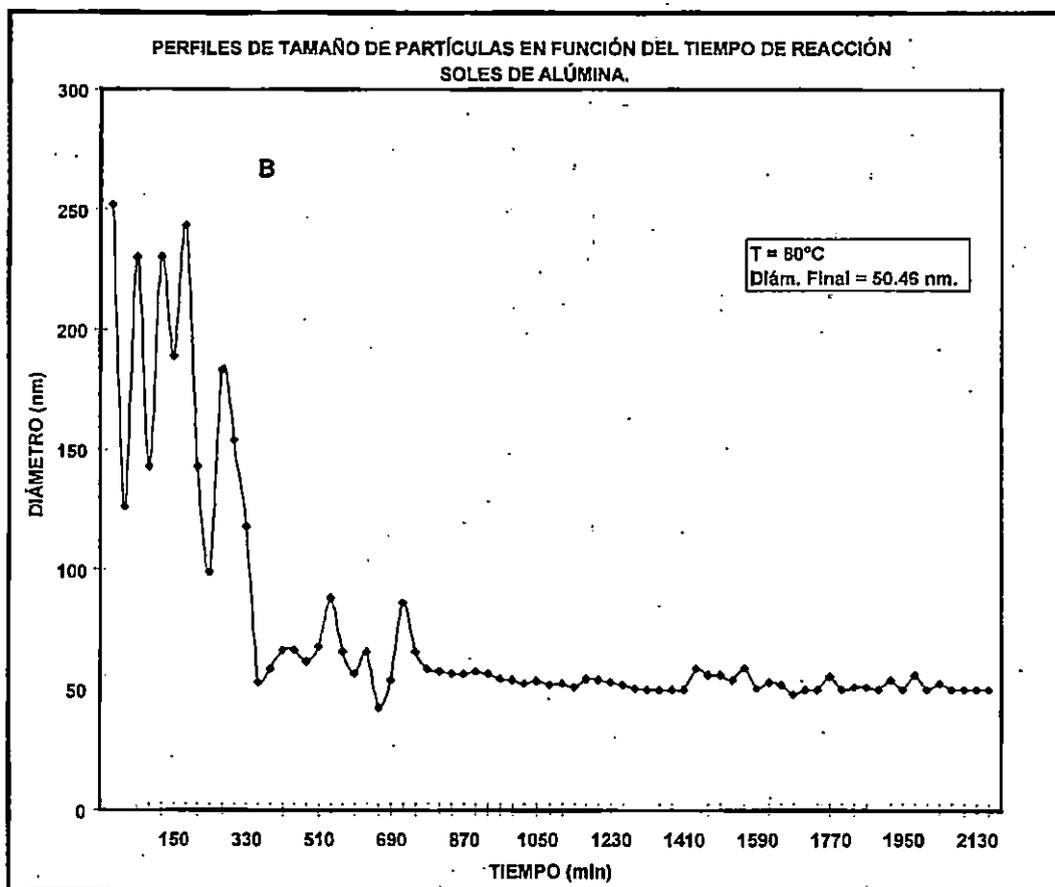


Figura IV-16. Este perfil corresponde a la síntesis de soles de alúmina la cual se llevo a cabo a un pH de 9.5 en este caso el diámetro de las partículas en el régimen de estado estacionario fue de 50.5nm aproximadamente.

### IV-2.1 ALÚMINA: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ALCOHÓLICO.

La dinámica de agregación de las partículas de alúmina, para el caso de inyección múltiple (I.M.) en estos soles se muestran en las Figuras IV-17 (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg) donde al igual que para el caso de las gráficas del sol de sílice el símbolo del lado superior izquierdo corresponde al ion metálico adicionado. Se utilizaron las diferentes cantidades de sol como lo mencionamos en el sol de sílice; con cada uno de los iones metálicos trabajados, en este proceso se adicionan 0.1 ml de solución stock de los cinco iones metálicos en forma secuencial a intervalos de tiempo regulares (cada tres minutos), hasta que el sistema se floculó. La cantidad de iones requeridos para flocular el sistema corresponde a la concentración de floculación crítica (CFC). Las flechas pequeñas mostradas en las Figuras IV-17 corresponden a los tiempos cuando los iones Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg se adicionaron al sol; como puede notarse de estas figuras, la CFC de cada uno de los iones depende de la cantidad de sol. El perfil de agregación fue obtenido monitoreando el tamaño de los agregados cada 30 segundos después de realizar cada adición de los cinco iones metálicos.

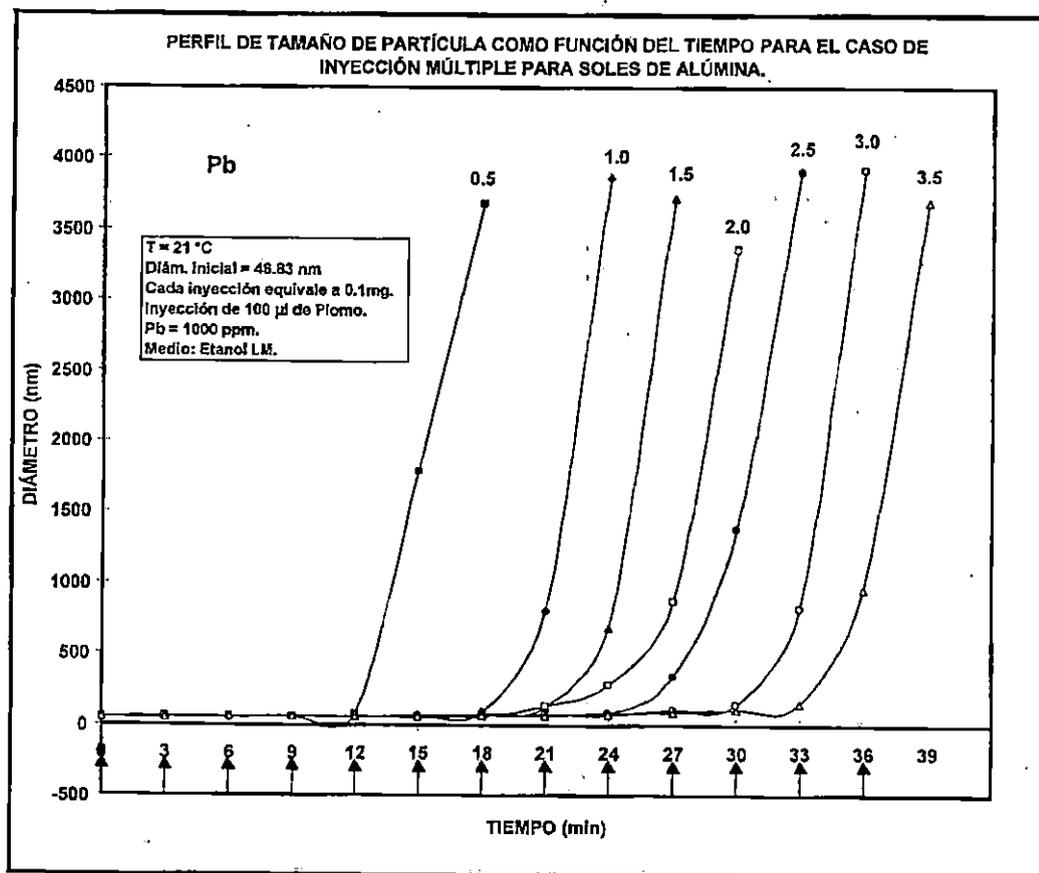


Figura IV-17 (Pb). Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo, soles de alúmina. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

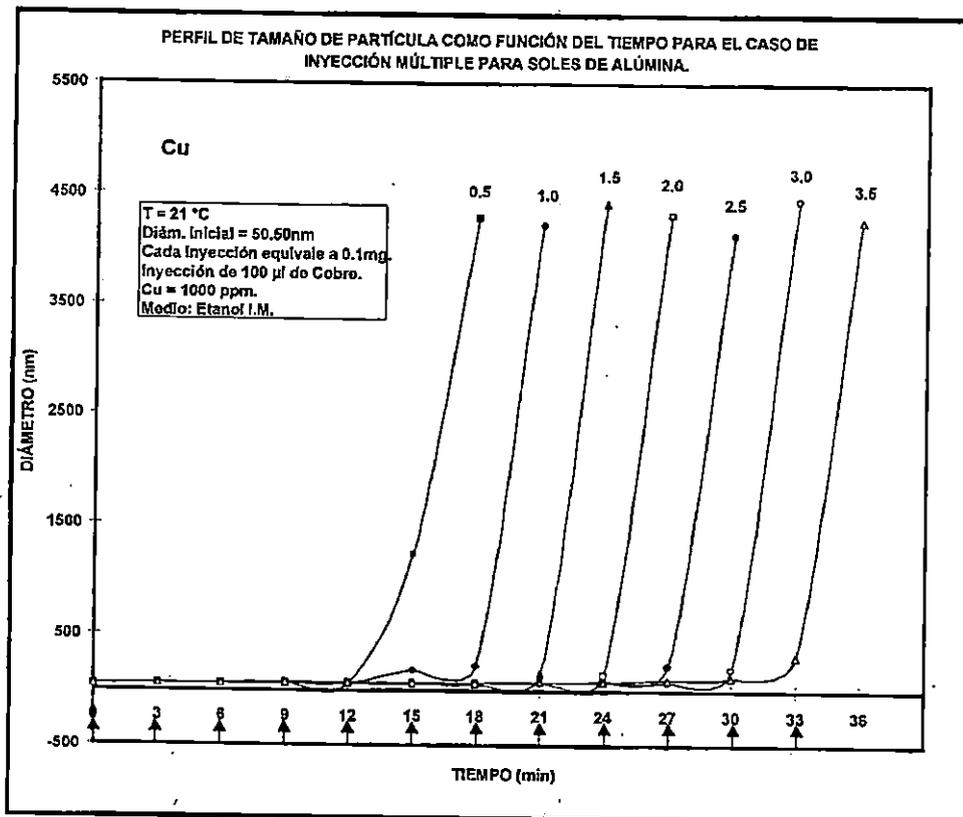
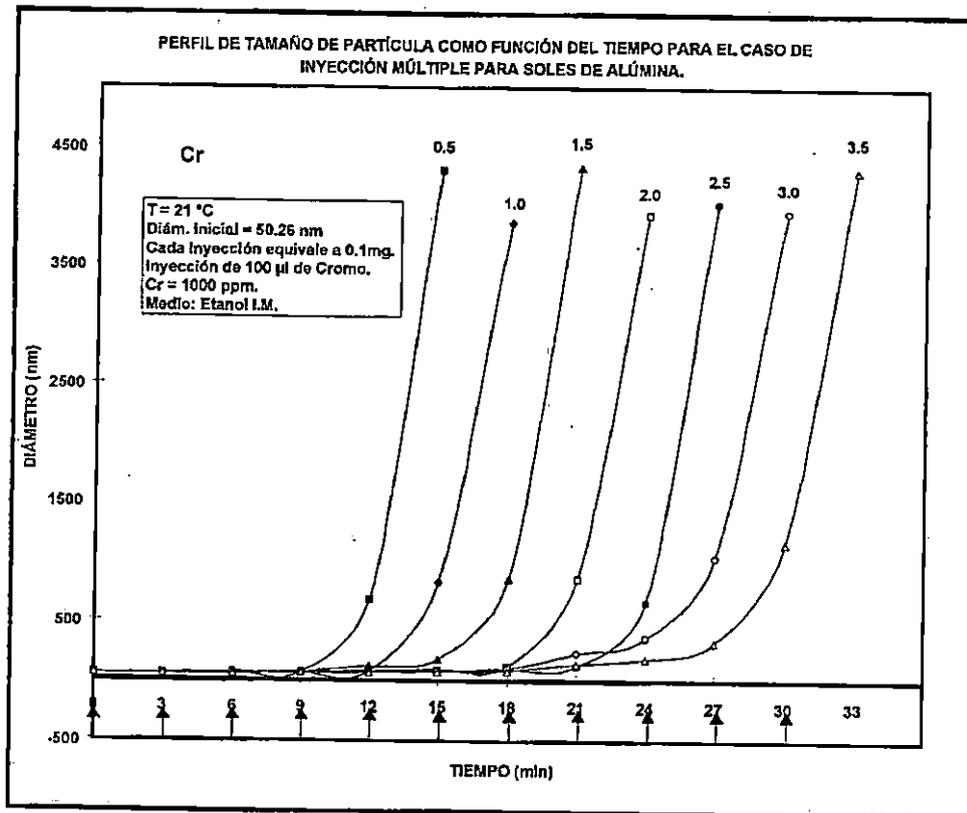


Figura IV-17 (Cr, Cu). Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo, soles de alúmina. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

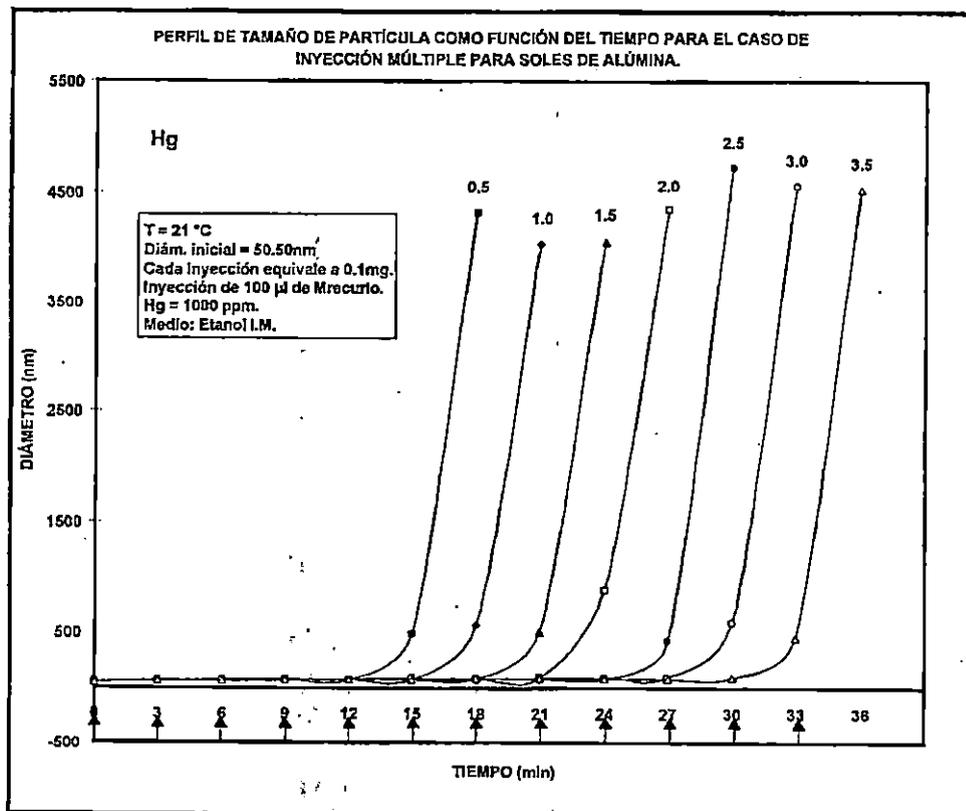
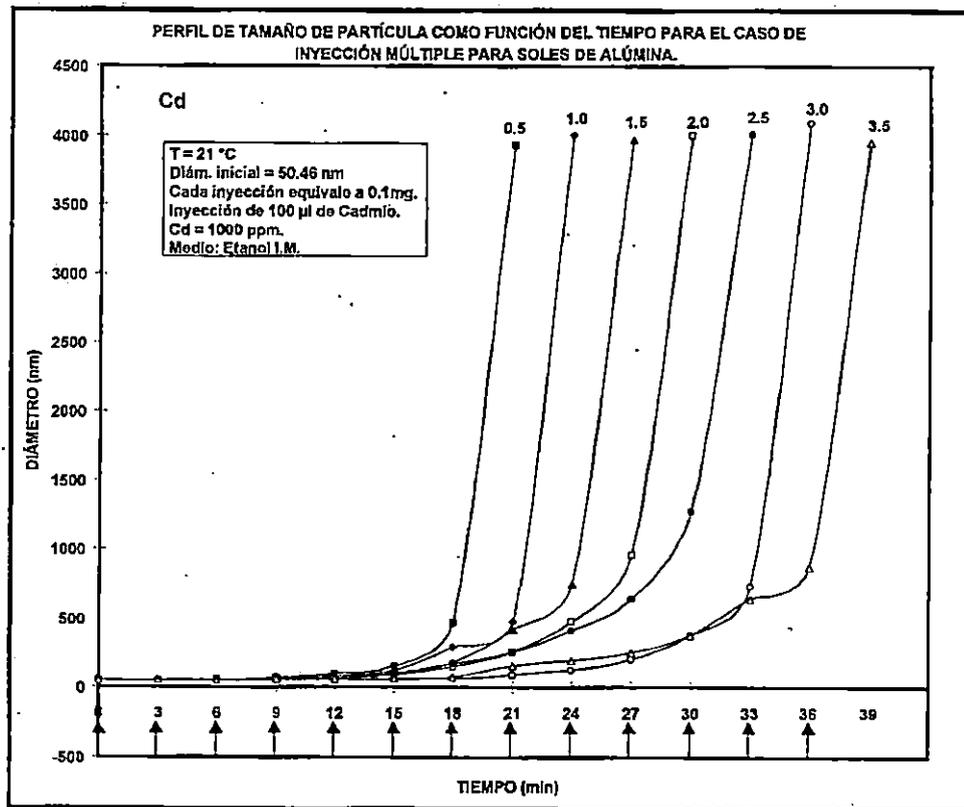


Figura IV-17 (Cd, Hg). Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo, soles de alúmina. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

Para el caso de la floculación del sol de alúmina por el proceso de inyección múltiple. Se observa también dos regímenes: el primero consiste de la formación de micro-flóculos y el segundo régimen corresponde a la formación de grandes agregados el cual esta caracterizado por un crecimiento rápido de los agregados con el tiempo, o sea una velocidad de agregación grande. Estos dos regímenes como se mencionó para el sol de sílice se deben a que los iones metálicos (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg), se van adicionando poco a poco, y como se explico anteriormente, al inicio no hay en el sistema suficientes iones metálicos para permitir que las partículas se aproximen y se unan, pero al ir aumentando la cantidad de iones metálicos, estos se van adsorbiendo cada vez más en la superficie de las partículas interaccionando por intercambio iónico con los grupos (aluminioles) y neutralizando la carga de las partículas. En las Figuras IV-18 se muestra la gráfica del tiempo de floculación como una función de la concentración de sol para el caso de I.M. Las figuras corresponden a los soles de Alúmina. Como puede verse, estas dos variables siguen aproximadamente una relación lineal.

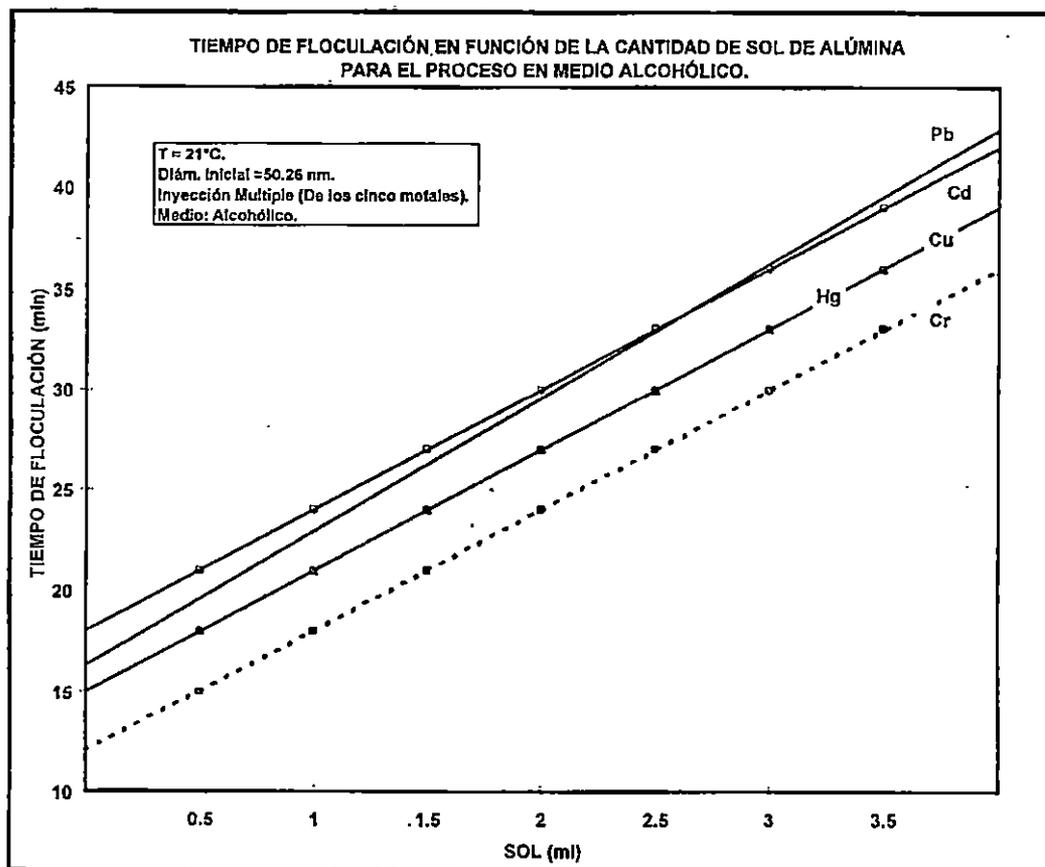


Figura IV-18 Tiempos de floculación para inyección múltiple en función de la cantidad de sol

Como mencionamos también la CFC de los iones metálicos tiene una dependencia lineal con la cantidad de partículas de sol como puede verse en la Figura IV-19.

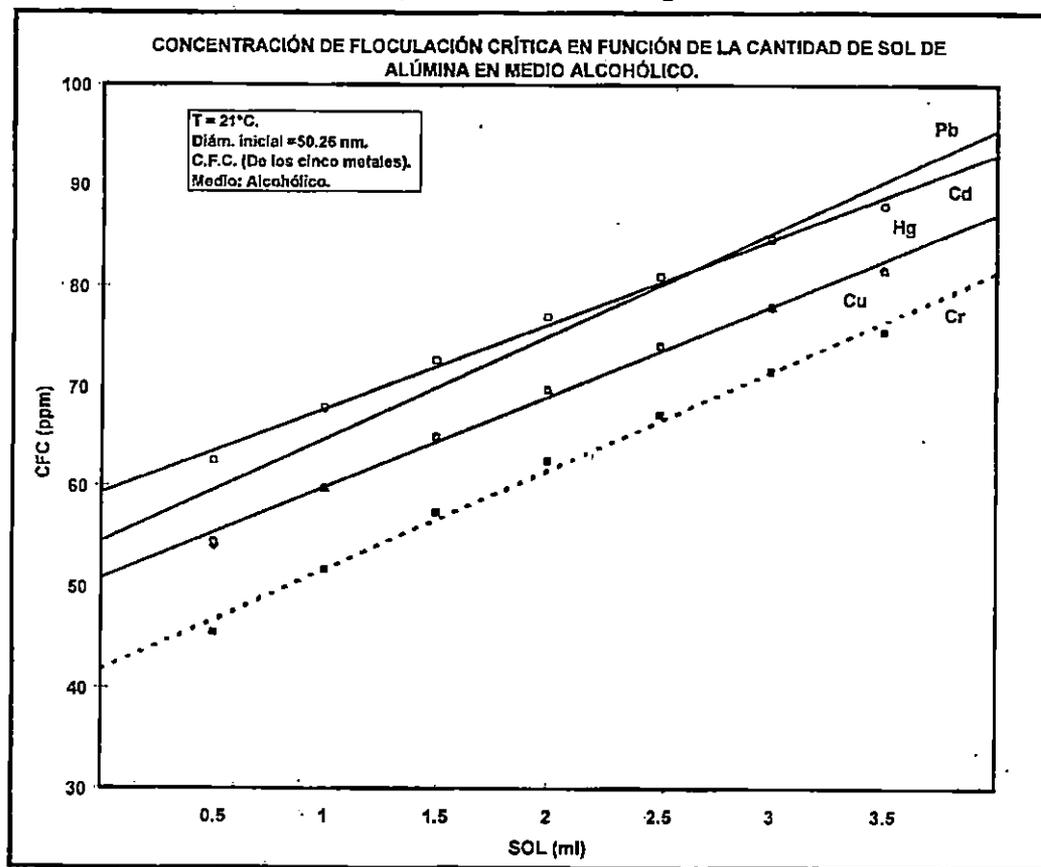
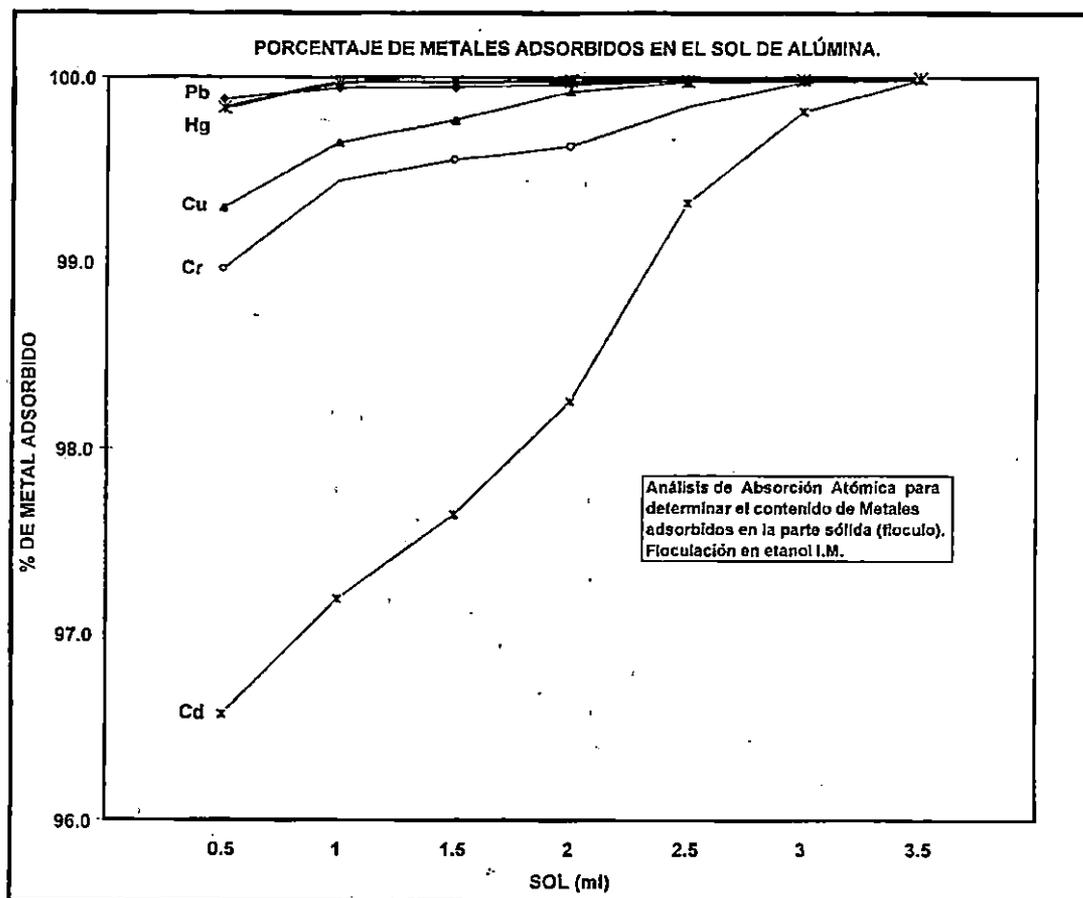


Figura IV-19. La CFC de los iones metálicos es graficado como una función de la cantidad de sol.

Al igual para el caso del sol de sílice con esta gráfica es posible determinar la cantidad de iones metálicos que pueden ser adsorbidos por una determinada cantidad de sol de alúmina y por lo tanto removidos del medio. Cuando la velocidad de floculación alcanza un valor grande para el caso de I.M., los agregados crecen muy rápido alcanzando tamaños grandes los cuales eventualmente sedimentan.

Una vez que se conocen las propiedades de agregación del sol de alúmina por inyección múltiple en medio alcohólico; se procedió a determinar el contenido de los iones metálicos por absorción atómica, aplicando la técnica que se describe ampliamente en el capítulo III, esto se hizo tanto en la fracción líquida como en la sólida.

Estos resultados se muestran en la Figura IV-20.



**Figura IV-20** Análisis de absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (flóculo) soles de alúmina, inyección múltiple en etanol.

#### IV-2.2 ALÚMINA: INYECCIÓN SENCILLA EN MEDIO ALCOHÓLICO.

En las Figuras IV-21 se muestran los perfiles de agregación del sol de alúmina para el caso de inyección sencilla (I.S.); como sabemos estas curvas corresponden al caso donde la CFC de los cinco iones metálicos (Pb, Cu, Cr, Cd, y Hg) se adiciona al sol en una sola inyección. La cinética de agregación se siguió también midiendo el tamaño de los agregados cada 30 segundos después de adicionar el ion metálico al sol. Como se mencionó anteriormente para los soles de sílice de estos perfiles es posible observar un crecimiento rápido de los agregados al inicio del proceso producido por la alta concentración inicial de los iones metálicos; este crecimiento rápido de los flóculos reduce proporcionalmente la concentración de los iones metálicos de la solución. Consecuentemente, este efecto produce una reducción en la velocidad de crecimiento

de los flóculos, los cuales, eventualmente alcanzan un tamaño asintótico que depende de la concentración relativa de los iones metálicos con respecto a la concentración de partículas de los soles.

Es interesante notar de estas figuras, que para concentraciones de sol bajas, se alcanza un valor asintótico pequeño del tamaño de los agregados y crece conforme la cantidad de las partículas de alúmina aumenta. En todos los casos de los soles trabajados, se observa este comportamiento para bajas concentraciones de sol, pero cuando la cantidad de sol es grande el tamaño de los agregados es tan grande que se sedimentan antes de alcanzar el valor asintótico.

A continuación mostramos las gráficas para el sol de alúmina donde se observan estos efectos mencionados anteriormente.

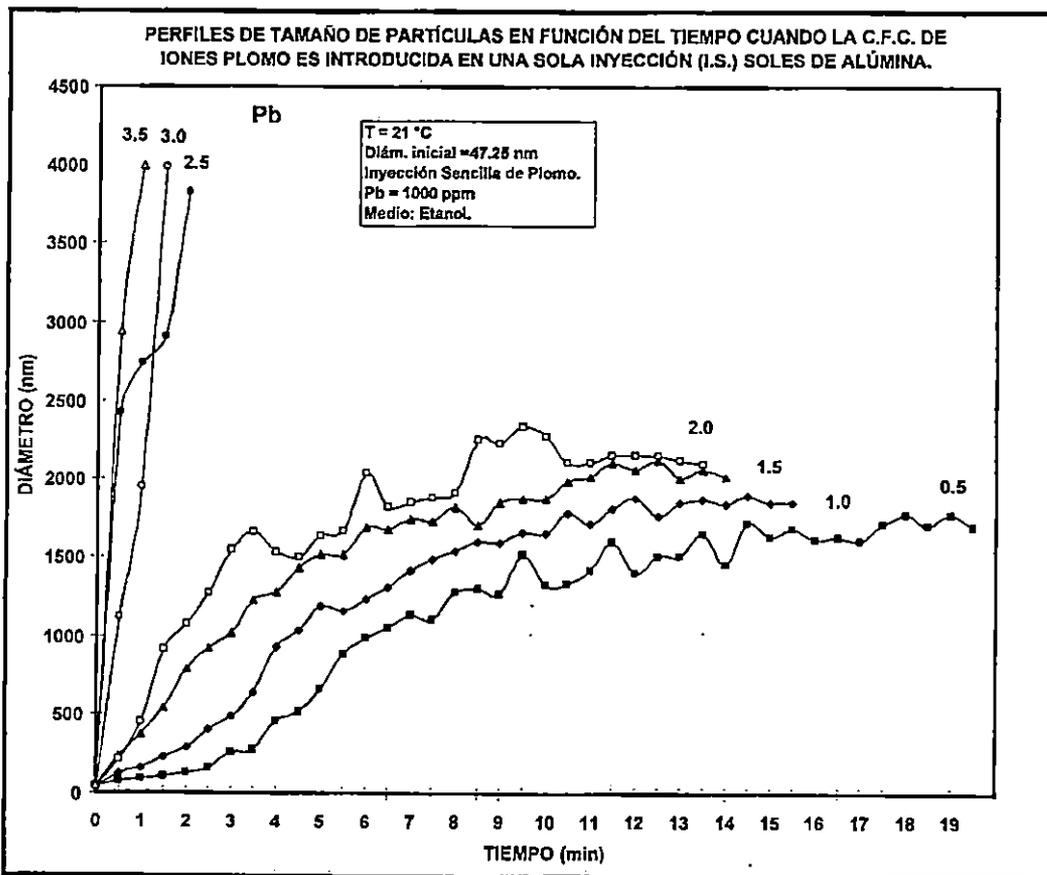


Figura IV-21 (Pb). Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducido en una sola inyección (I.S.) en etanol. Estas curvas corresponden a los soles de alúmina.

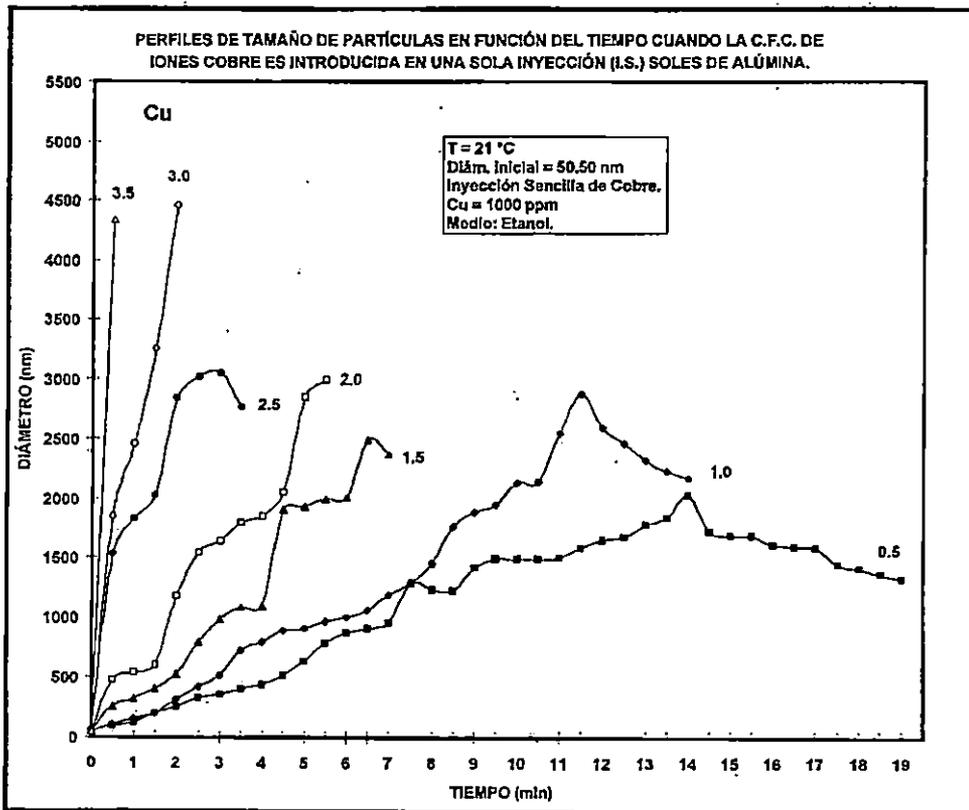
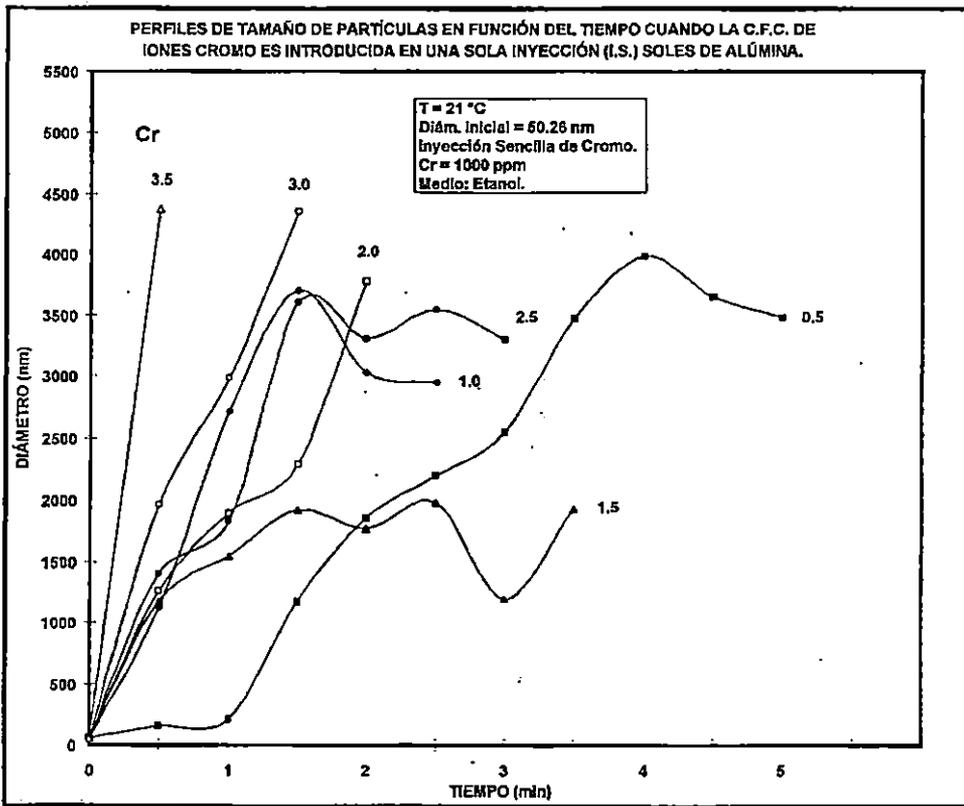


Figura IV-21 (Cr, Cu). Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducido en una sola inyección (I.S.) en etanol.

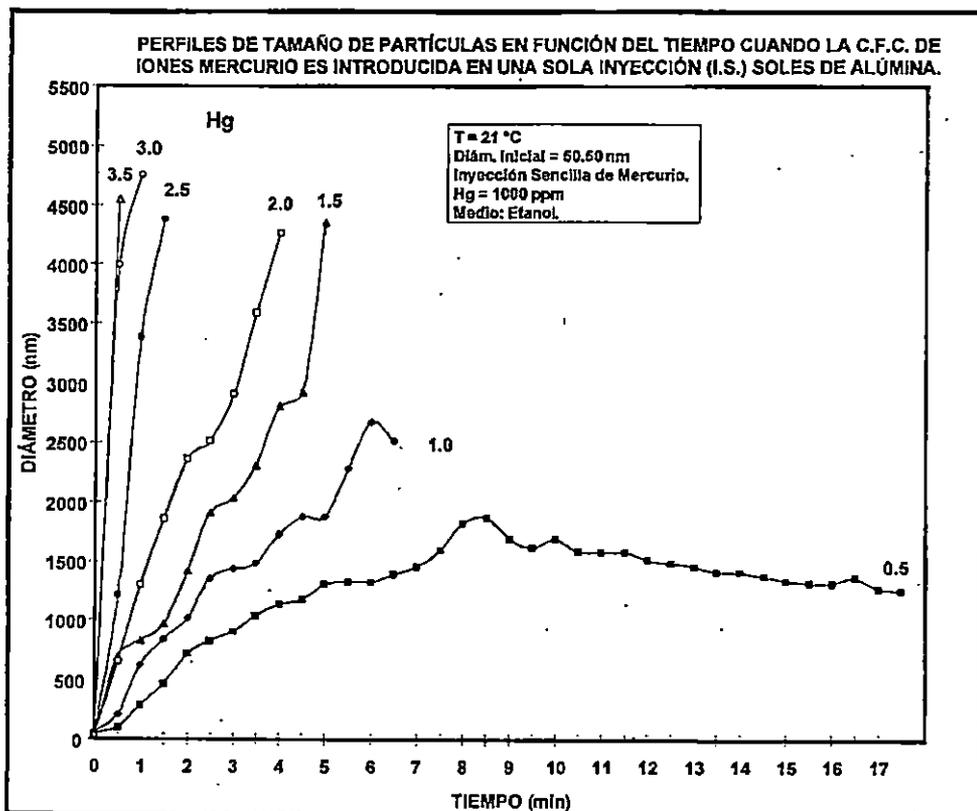
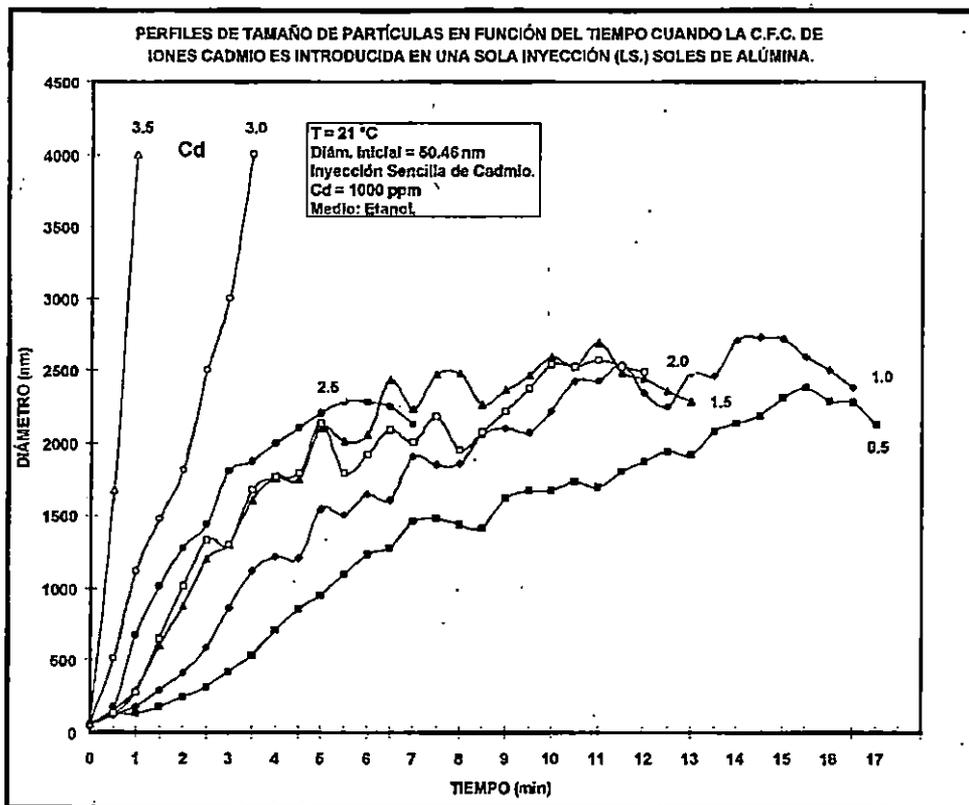


Figura IV-21 (Cd, Hg). Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducida en una sola inyección (I.S.) en etanol.

Como sabemos las partículas preparadas por el método sol-gel tienen una superficie químicamente activa. En condiciones básicas del sistema, los grupos aluminos, se desprotonan resultando en una carga negativa que da estabilidad a las partículas de alúmina, durante un periodo relativamente grande de tiempo. De los mecanismos descritos anteriormente para el proceso de agregación; cuando los iones metálicos son adicionados a los soles, hay una adsorción de iones metálicos en la superficie de las partículas la cual reduce la carga eléctrica, generando lugares de carga positiva ya que los iones metálicos son divalentes o trivalentes. Esta reducción de carga disminuye el potencial zeta de las partículas permitiendo que éstas se aproximen unas a otras para formar los agregados; por lo tanto podemos decir que, los iones metálicos son los causantes de los procesos de floculación, ya que incrementan de manera substancial la velocidad de crecimiento del tamaño de las partículas como función del tiempo.

En el caso de I.S., es posible obtener la rapidez de crecimiento de los flóculos de la pendiente inicial de los perfiles de agregación mostrados en las Figuras IV-21 (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg); la gráfica de la rapidez de crecimiento de agregación se muestran como una función de la cantidad de sol en la Figura IV-22, para los soles de alúmina.

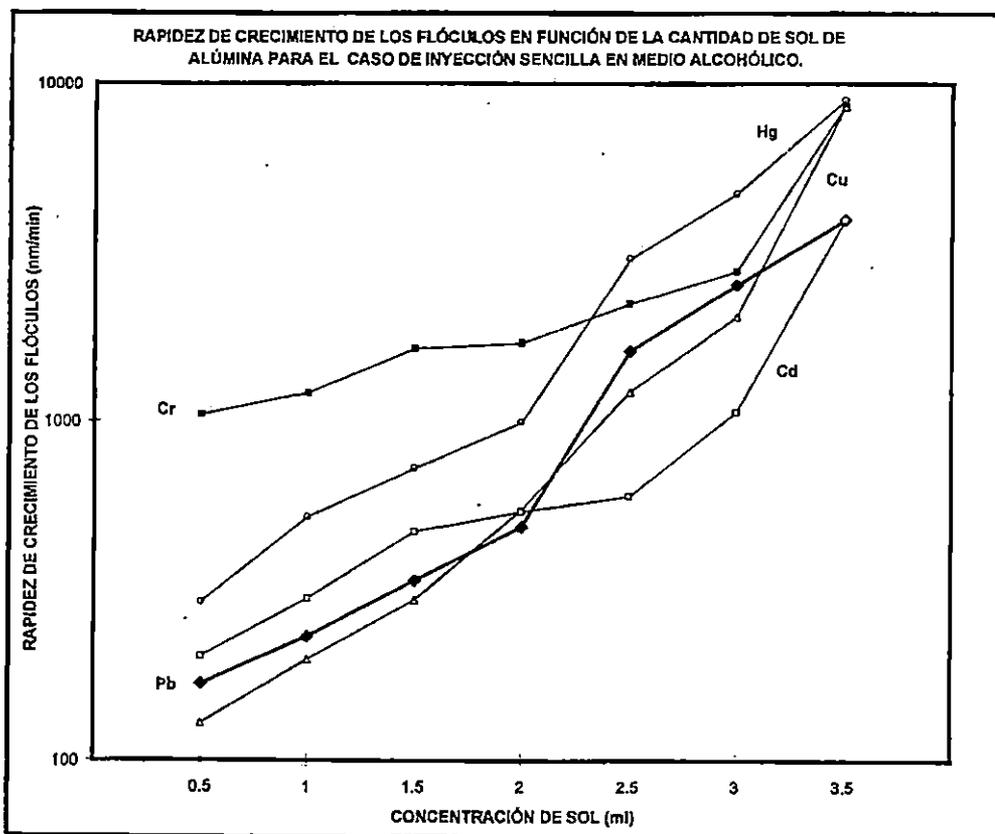


Figura IV 22. Rapidez de crecimiento de los floculos en función de la cantidad de sol para el caso de inyección sencilla.

Como se explicó anteriormente la adición de agua al sol produce un incremento pequeño en el tamaño de las partículas debido a que el agua es uno de los reactivos en la reacción sol-gel y la hidrólisis de las partículas de alúmina, es incompleta, es decir, no todos los grupos isopropóxi, en la superficie de las partículas de alúmina son hidrolizados; sin embargo, éste incremento en el tamaño de las partículas es pequeño comparado con el obtenido en el proceso de agregación producido por la adición del ion metálico.

De igual modo que para el caso de el sol de sílice se probó que los iones metálicos son los responsables de la formación de grandes agregados, por medio de una simulación de los procesos de floculación similar a los métodos de inyección múltiple e inyección sencilla, adicionando el mismo volumen de agua (agua tridestilada desionizada) en vez de la CFC de los iones metálicos disueltos en agua; para el sol de alúmina esto se observa en la Figura IV-23. Donde se nota que el tamaño de los agregados es mucho menor, alrededor de dos ordenes de magnitud, respecto al caso donde los iones de los cinco metales son utilizados.

A continuación mostramos el perfil de agregación para el sol de alúmina.

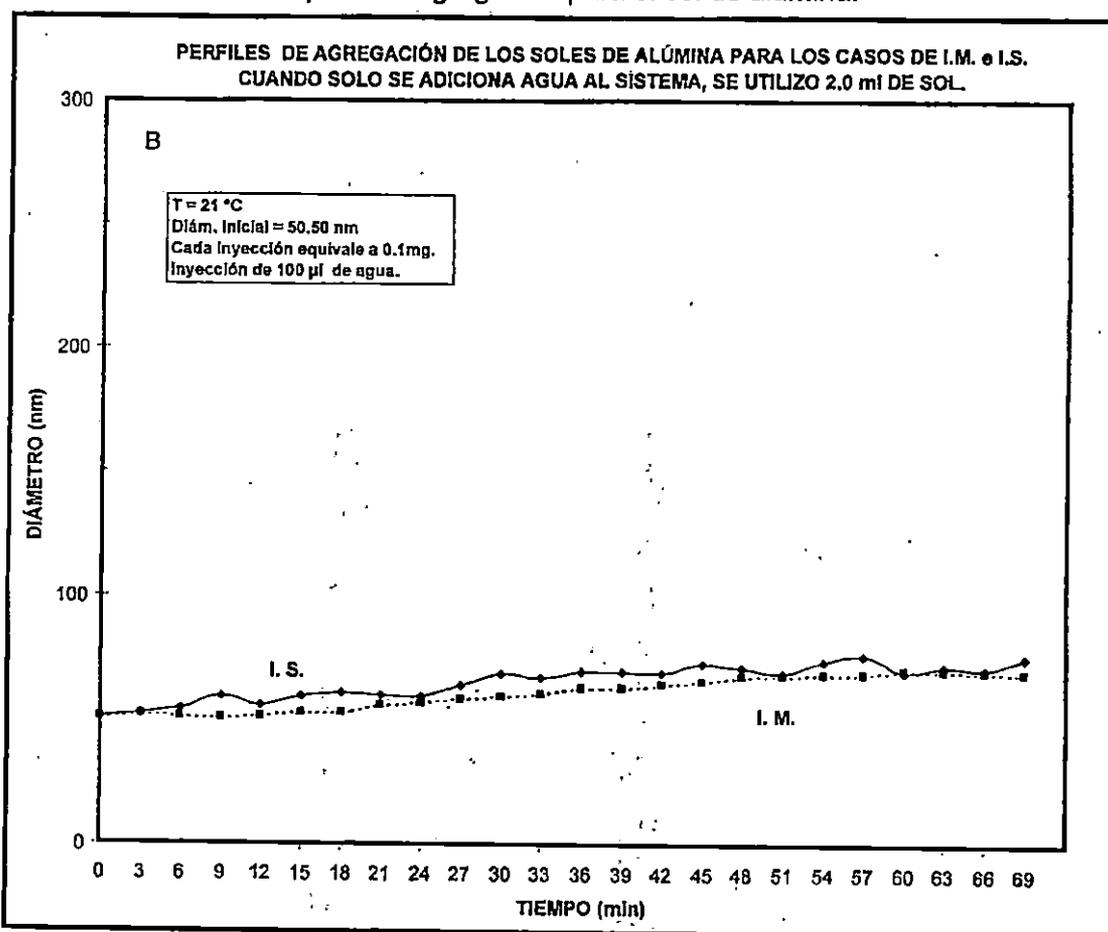
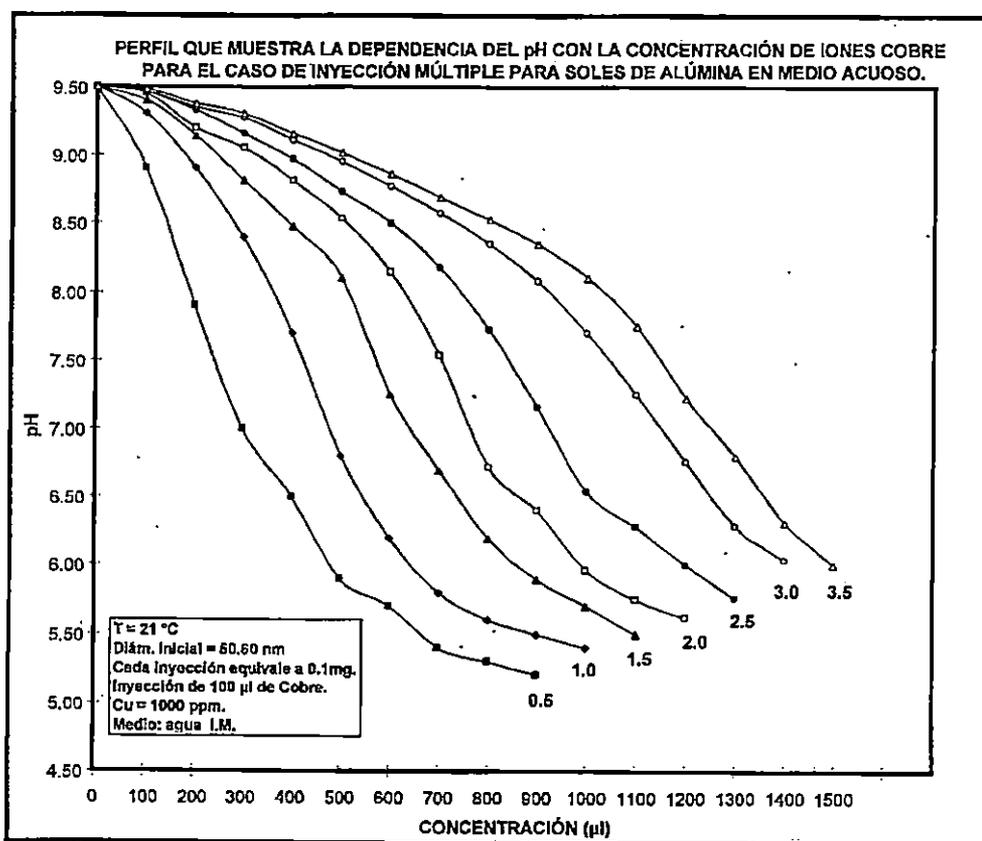


Figura IV-23. Perfiles de agregación de los soles de alúmina, para el caso de I.M. e I.S. cuando solo se adiciona agua al sistema.

El mecanismo de agregación de las partículas de alúmina, es similar al de agregación para las partículas de sílice; como mencionamos anteriormente existen tres posibles formas de agregación de las partículas.

La Figura IV-24 corresponde a la dependencia del pH con la concentración de iones metálicos en medio acuoso para el sol de alúmina, aquí en este caso tomamos como ejemplo: el cobre ( $M^{2+}$  =Cobre); de esta gráfica se ve claramente que al ir adicionando el ion metálico al sistema, el pH va decayendo, lo que esta de acuerdo con el mecanismo expuesto anteriormente, de que un ion metálico desplaza a un hidrógeno de los grupos (aluminoles) de la superficie del sol, quedando el ion metálico con solo una carga positiva, la cual le permite unirse a otro sol actuando como puente entre las partículas y de esta forma las une.

A continuación mostramos el perfil que muestra la dependencia del pH con la concentración donde podemos decir que el decaimiento es paulatino



**Figura IV-24.** Se muestra la dependencia del pH con la concentración de iones para diferentes cantidades de sol de alúmina.

Una vez que se conocieron las propiedades y el comportamiento de los agregados se procedió a determinar el contenido de los iones metálicos por absorción atómica (AA) tanto en la fracción líquida como en la sólida, esto lo mostramos a continuación en la Figura IV-25.

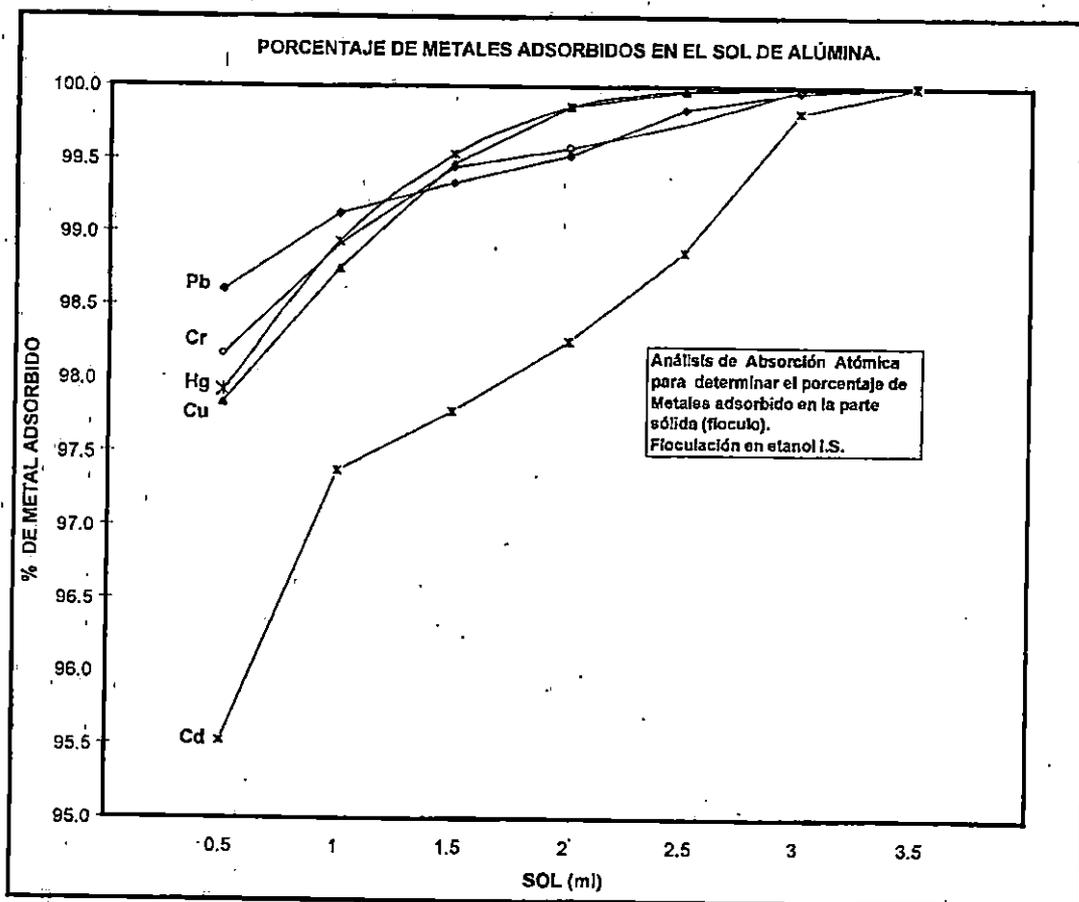


Figura IV-25. Análisis por absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (flóculo) para soles de alúmina.

#### IV-2.3 ALÚMINA: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ACUOSO.

En este caso las partículas de alúmina siguen un comportamiento similar al de las partículas de sílice, es decir, comparando la inyección múltiple en medio alcohólico y en medio acuoso, son mayores las concentraciones de floculación crítica en medio acuoso, como se muestra en las Figuras IV-26 (Pb, Cu, Cr, Cd, y Hg). De estas figuras es posible observar los perfiles de agregación de las partículas de alúmina para el caso de inyección múltiple en agua, y como mencionamos se requieren más iones metálicos en medio acuoso que en medio alcohólico; puesto que en los dos medios se utiliza la misma cantidad de sol, sin embargo, en medio acuoso se necesitan más iones metálicos para que se floculen las partículas. Esto implica que las partículas de alúmina son más eficientes, como adsorbentes de iones, en medio acuoso que en medio alcohólico.

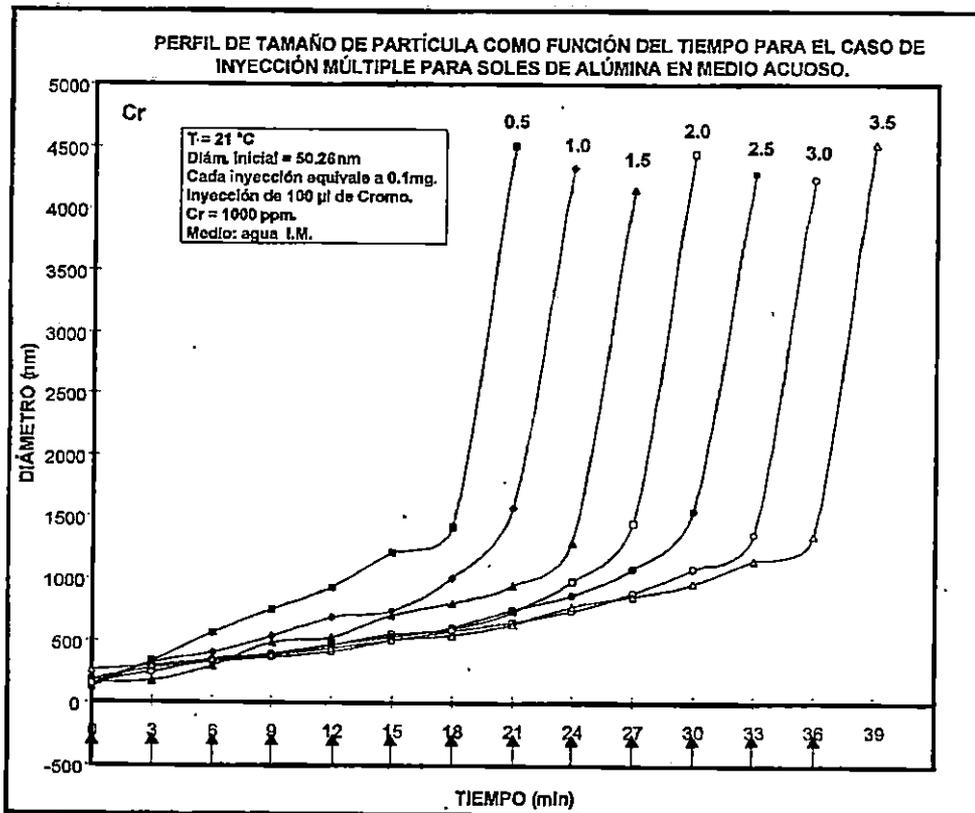
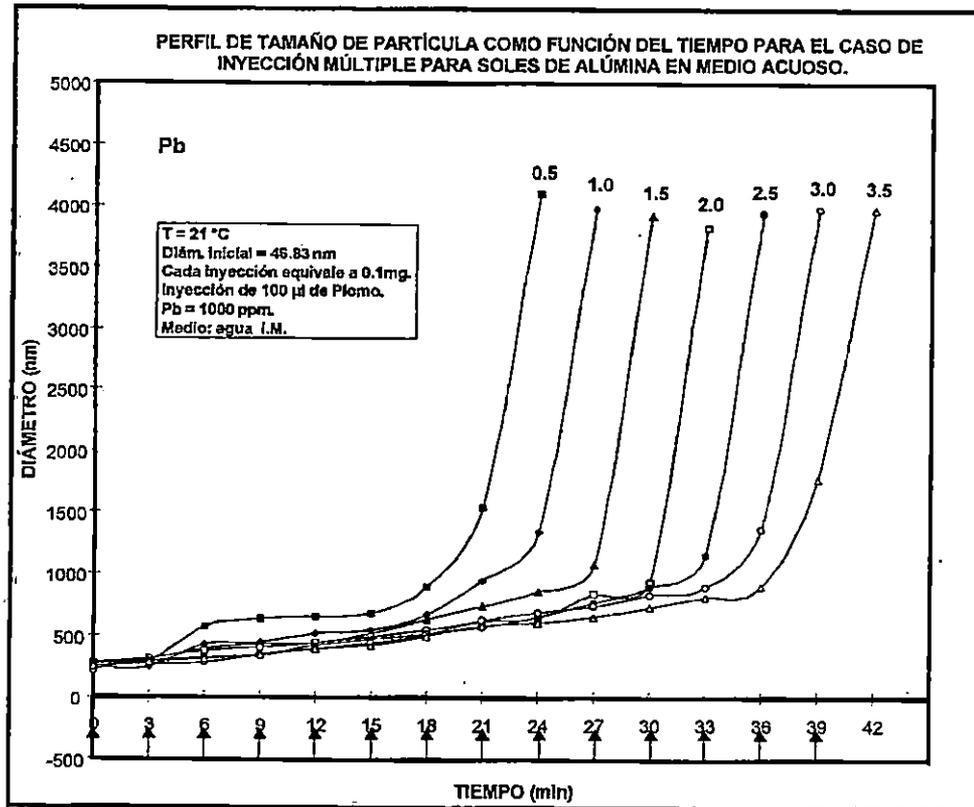


Figura IV-26 (Pb, Cr). Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en medio acuoso para el sol de alúmina.

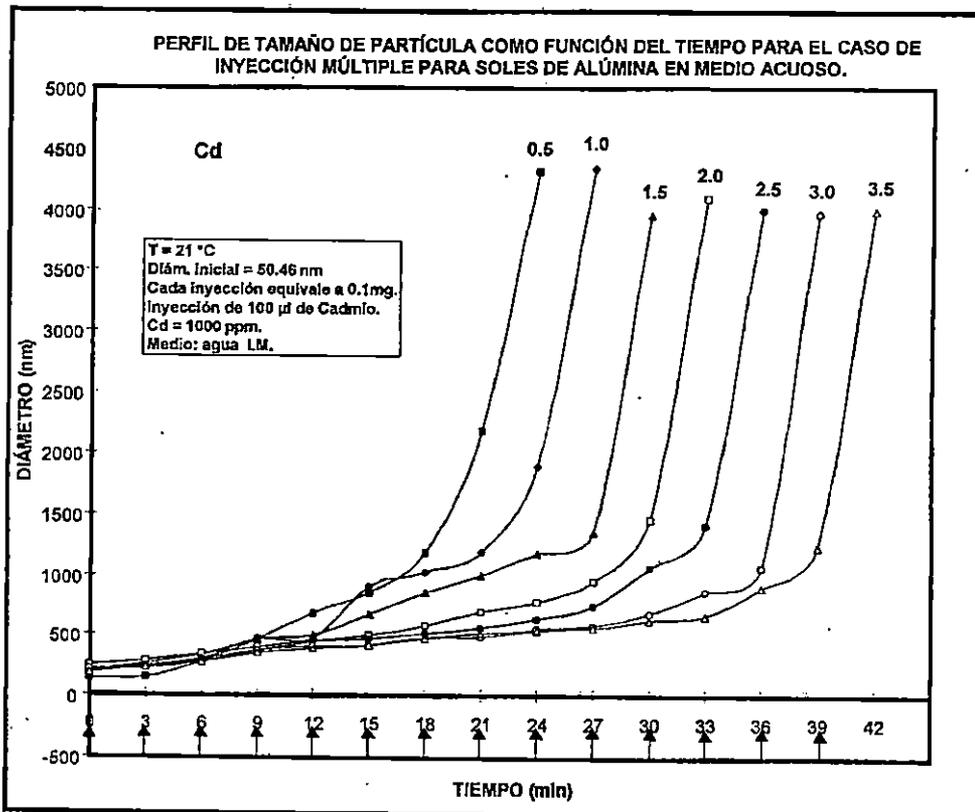
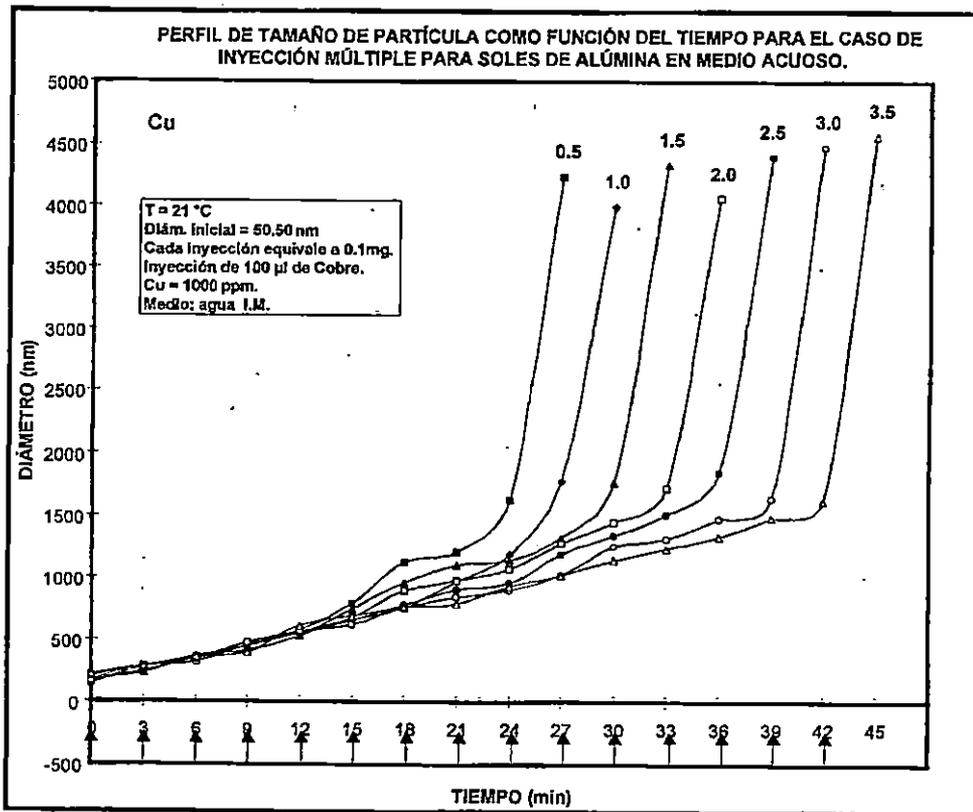
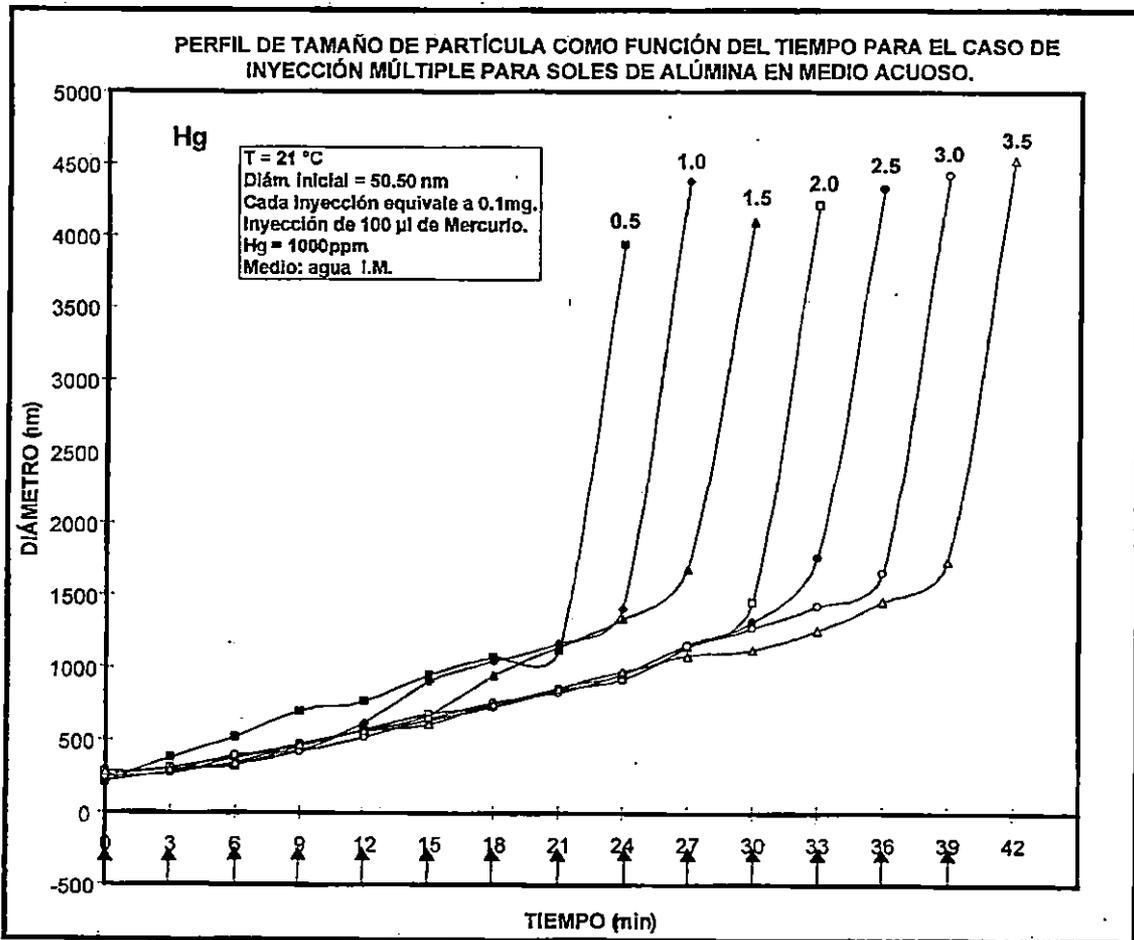


Figura IV-26 (Cu, Cd). Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en medio acuoso para el sol de alúmina.



**Figura IV-26 (Hg).** Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en medio acuoso para el sol de alúmina. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones metálicos.

Una vez que se realizó la inyección múltiple en medio acuoso como mencionamos anteriormente se procedió a obtener los tiempos de floculación. En la Figura IV-27 se muestran los tiempos de floculación en función de la cantidad de sol, así como la concentración de floculación crítica (CFC) Figura IV-28 para el sistema de sol de alúmina; como puede verse de estas gráficas, los tiempos de floculación en medio acuoso son mayores comparados con los tiempos obtenidos en medio alcohólico, como se mostró en las Figuras IV-18

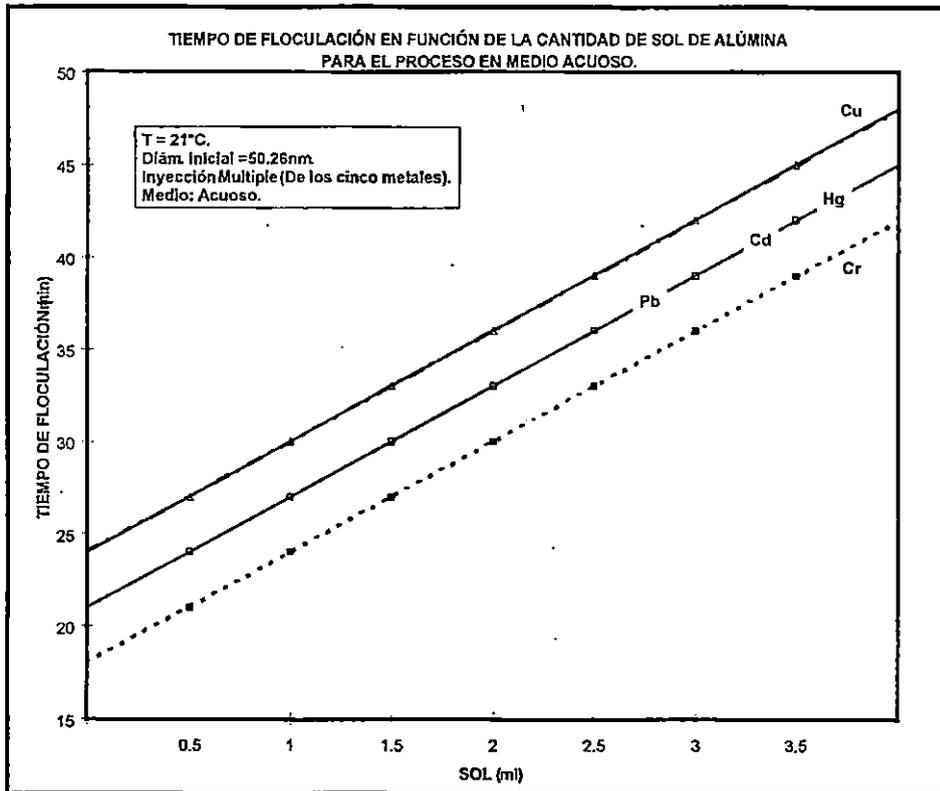


Figura IV-27. Tiempo de floculación en función de la cantidad de sol de alúmina para el proceso de inyección múltiple en medio acuoso.

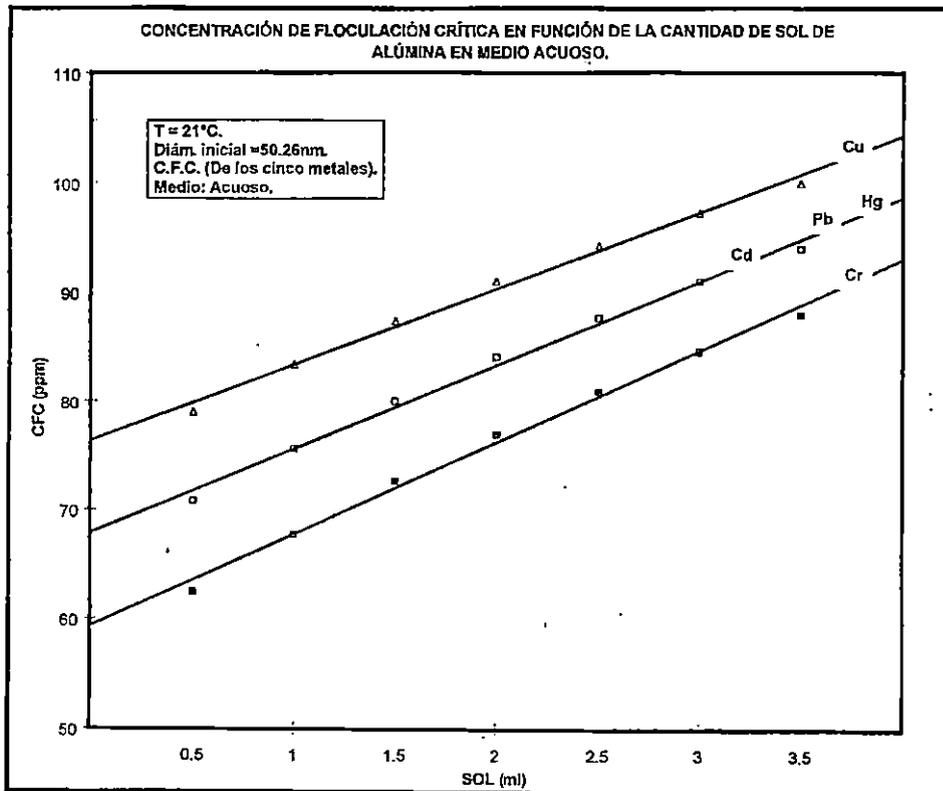


Figura IV-28. La CFC de los iones metálicos es graficada como una función de la cantidad de sol de alúmina en medio acuoso.

Como mencionamos para el caso del sol de sílice, también en el caso del sol de alúmina el perfil de inyección sencilla en medio acuoso no fue posible determinarlo debido a que el proceso de floculación en inyección sencilla en medio acuoso es tan rápido que no permite hacer las mediciones del crecimiento de las partículas usando la técnica de dispersión de luz dinámica.

Después de conocer las propiedades de agregación del sol de alúmina se determinó el contenido de iones metálicos por absorción atómica (AA). en las fracciones líquida y sólida, siguiendo la técnica descrita en el capítulo III.

A continuación se muestra el comportamiento de la adsorción de los iones metálicos del sol de alúmina por inyección múltiple en medio acuoso Figura IV-29.

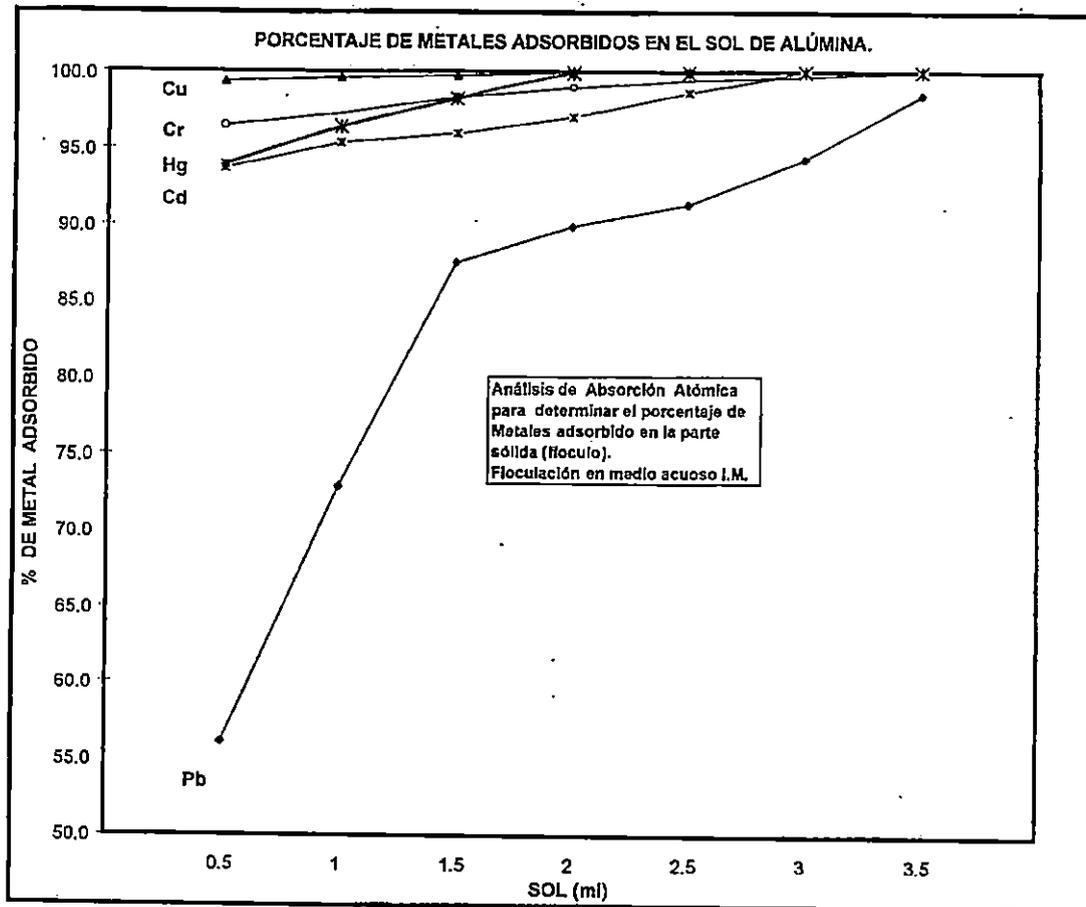


Figura IV-29. Análisis de absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (floculo) soles de alúmina.

### V-3.- RESULTADOS DEL PROCESO DE FLOCULACIÓN DE SOLES DE SÍLICE/ALÚMINA.

En esta tercera parte analizaremos los resultados obtenidos cuando se usan los soles de Sílice/Alúmina en los medios (alcohólicos y acuoso) y cuando se añadieron los cinco iones metálicos en dos diferentes formas (inyección múltiple e inyección sencilla).

De las síntesis de los soles de sílice/alúmina se obtuvieron partículas de aproximadamente 50 nm. de diámetro. En la Figura IV-30 se muestra el perfil del tamaño de partícula en función del tiempo de reacción; como en los casos anteriores aquí también se observan los dos regímenes: el régimen inestable y el régimen del estado estacionario.

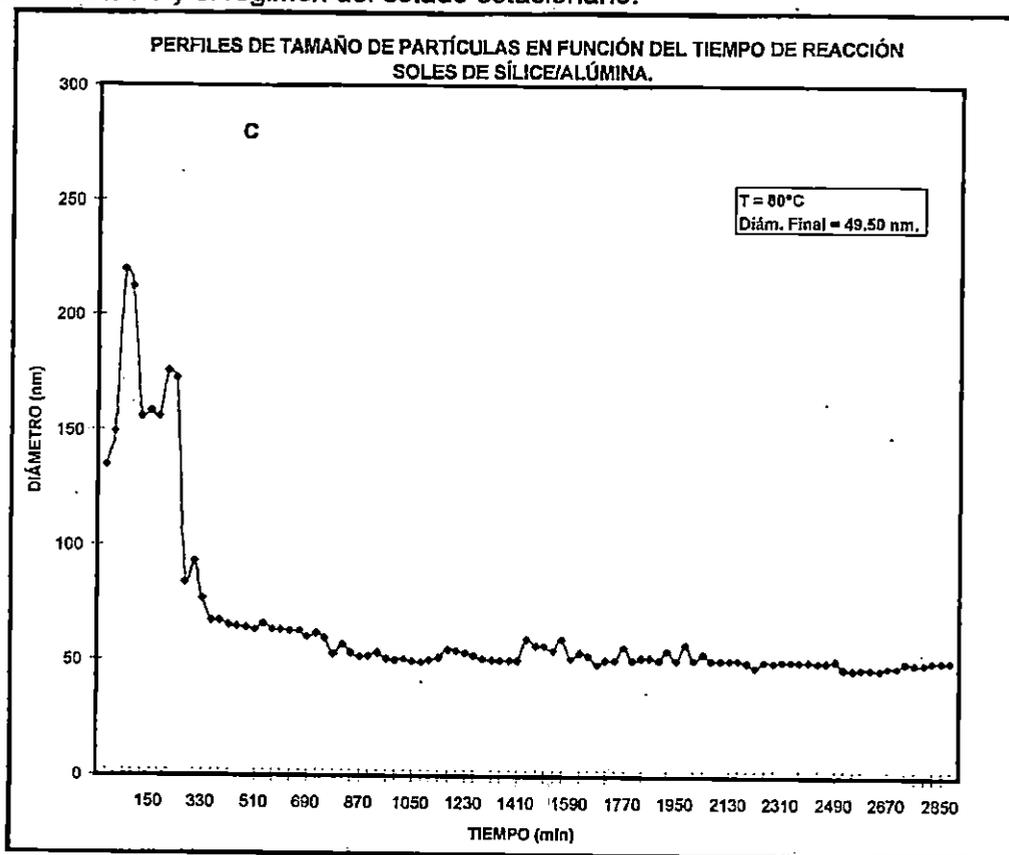


Figura IV-30. Este perfil corresponde a la síntesis de los soles de sílice/alúmina la cual se llevo a cabo a un pH de 9.5 y temperatura de 80°C; en este caso el diámetro de las partículas en el régimen de estado estacionario fue de 49.5 nm.

#### IV-3.1 SÍLICE/ALÚMINA: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ALCOHÓLICO.

La dinámica de agregación de las partículas de Sílice/Alúmina, para el caso de inyección múltiple (I.M.) en soles de sílice/alúmina se muestra en las Figuras IV-31 (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg) el símbolo se indica como en el caso del sol de sílice.

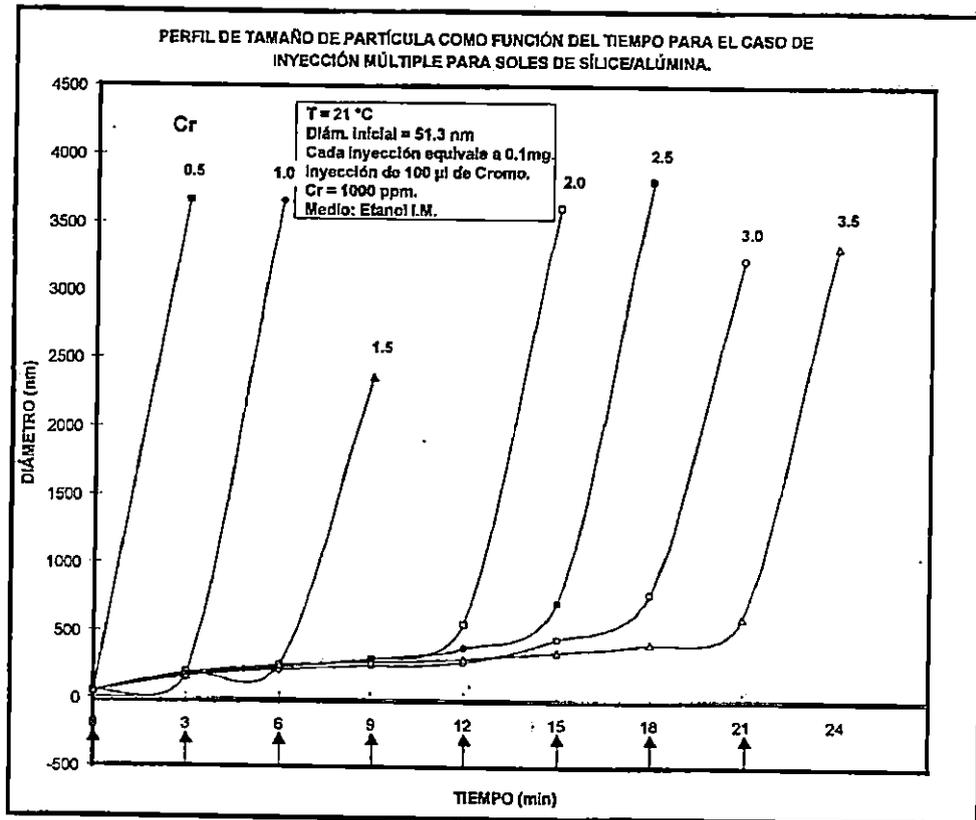
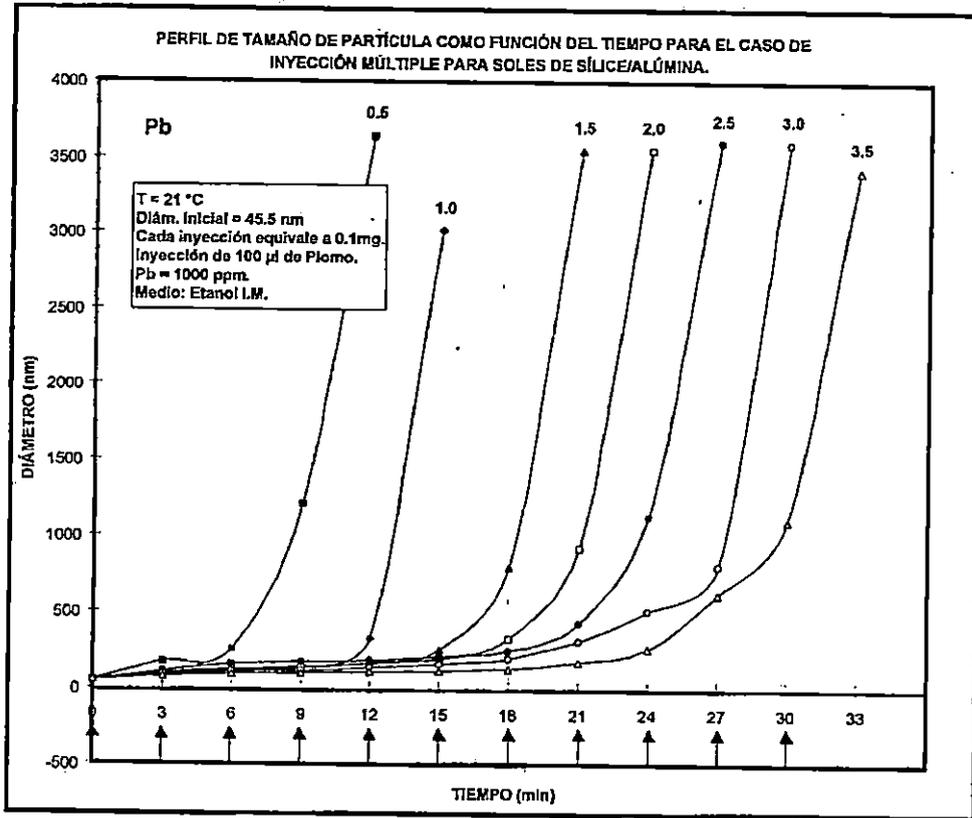


Figura IV-31 (Pb, Cr). Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo para el caso de I.M. en etanol para soles de sílice/alúmina.

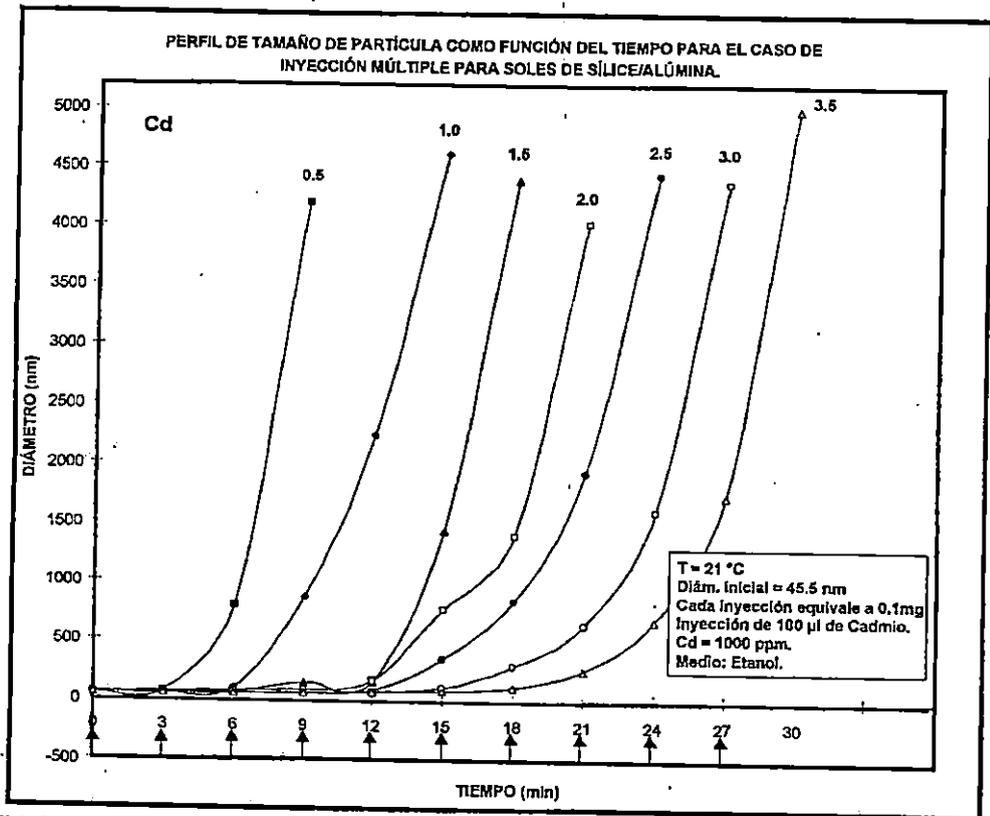
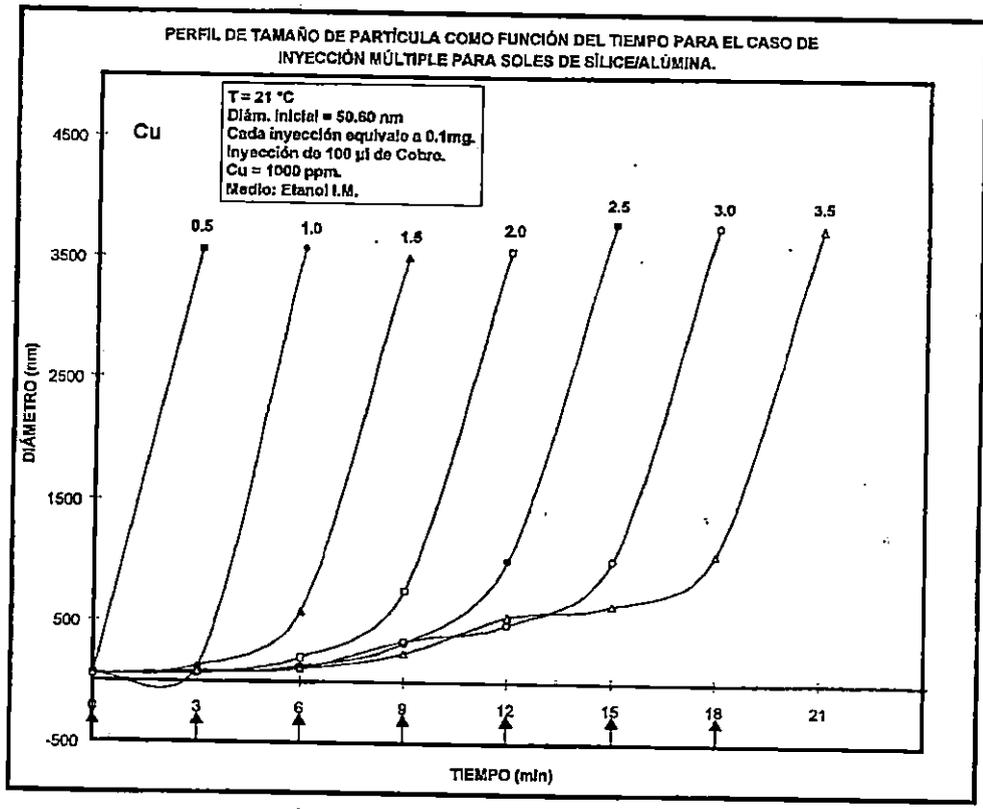
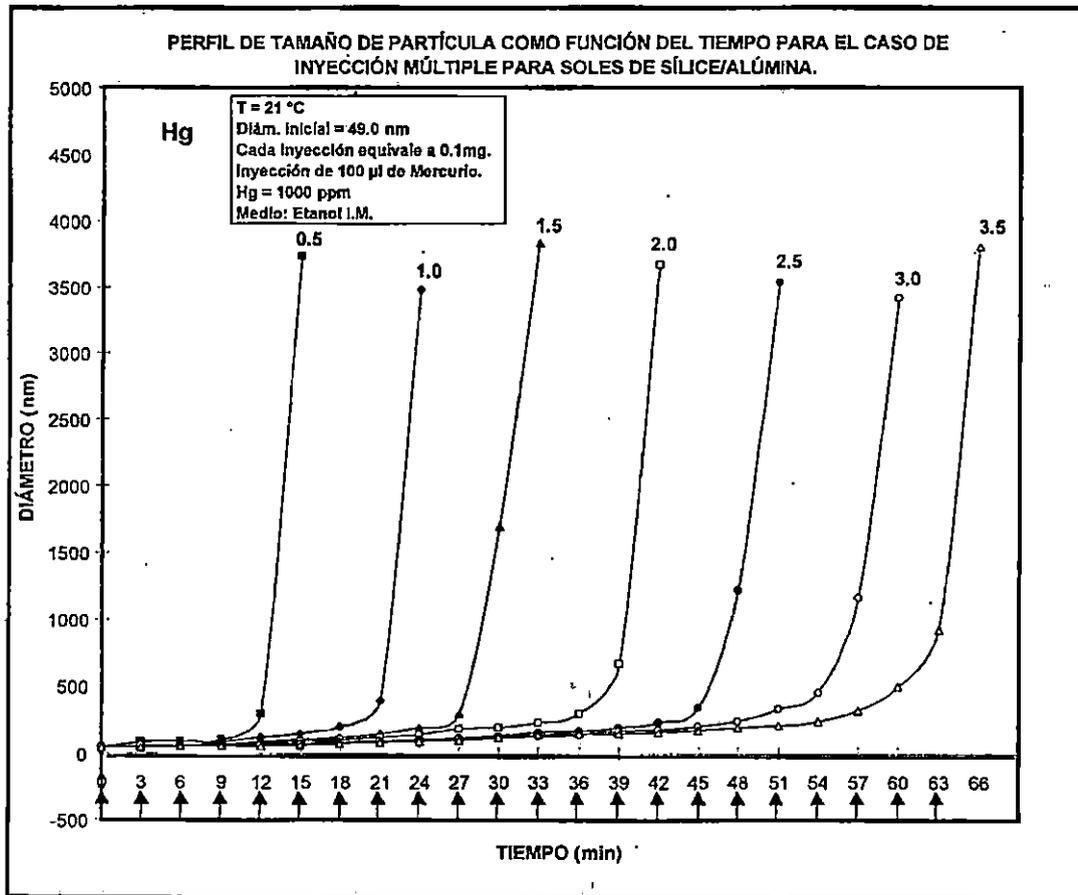


Figura IV-31 (Cu, Cd). Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo para el caso de I.M. en etanol para soles de sílice/alúmina. Las flechas indican el tiempo al cual fueron añadidos 0.1 ml de iones metálicos.



**Figura IV-31 (Hg).** Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo para el caso de I.M. en etanol para soles de sílice/alúmina. Las flechas indican el tiempo al cual fueron añadidos 0.1 ml de iones metálicos.

En el proceso de inyección múltiple en soles de sílice/alúmina también se observan los dos regímenes mencionados en los otros soles trabajados. El primero consiste de la formación de micro-flóculos y el segundo régimen corresponde a la formación de grandes agregados.

Como lo discutimos anteriormente en el caso de el sol de sílice; estos dos regímenes se observan debido a que los iones metálicos (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg), se van adicionando poco a poco de manera que al principio no hay en el sistema suficientes iones metálicos para neutralizar la carga de las partículas y permitir que estas se aproximen y se unan, pero al ir aumentando la cantidad de iones, estos se van adsorbiendo cada vez más en la superficie de las partículas interaccionando por intercambio iónico con los grupos silanoles y aluminos y neutralizando la carga de las partículas. La CFC es la cantidad mínima de iones metálicos necesaria para reducir la doble capa eléctrica lo suficiente para permitir que las partículas se aproximen unas a otras de tal manera que puedan unirse a través del ion metálico (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg); estos iones metálicos pueden servir como puente para unir las partículas. También

mediante la condensación de dos grupos de partículas diferentes. Cuando la concentración de iones metálicos alcanza la CFC, los agregados comienzan a crecer más rápidamente con respecto al tiempo.

En la Tabla III-2, como se menciona anteriormente se muestran las CFC de los tiempos de floculación obtenidos para los soles de sílice, alúmina y sílice/alúmina. Es conveniente aclarar que el tiempo de floculación es el tiempo en el cual el sistema se flocula una vez que la CFC es alcanzada.

En la Figura IV-32 son graficados el tiempo de floculación como una función de la concentración de sol para el caso de I.M. La Figura corresponde a soles de Sílice/Alúmina, como puede observarse, estas dos variables siguen aproximadamente una relación lineal.

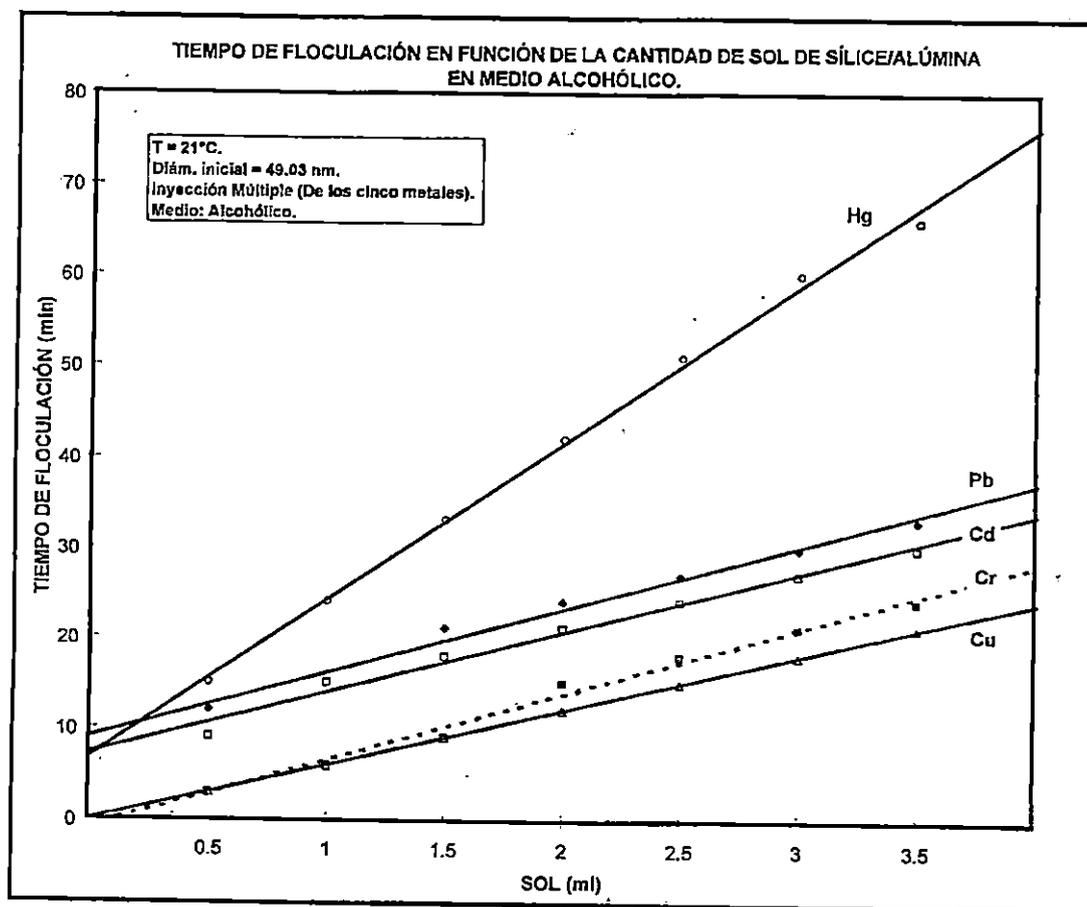
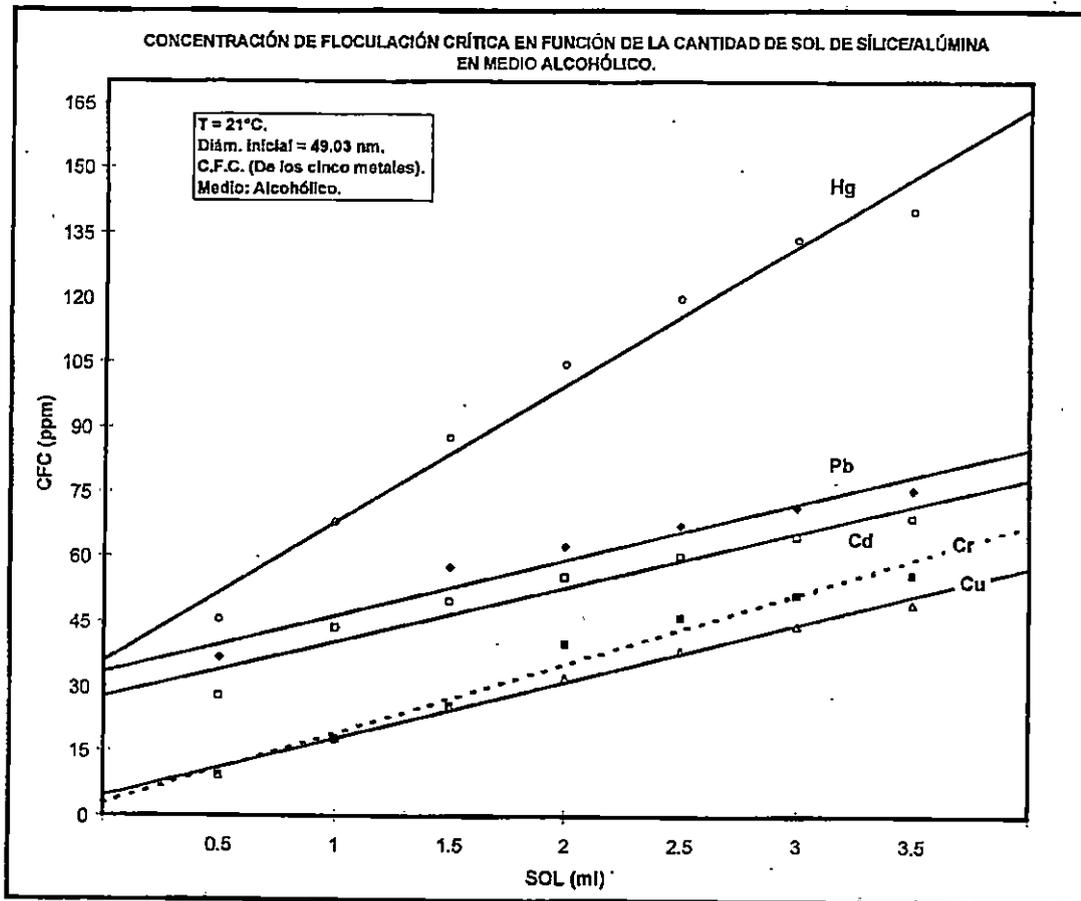


Figura IV-32. Tiempo de floculación para I.M. en función de la concentración de sol.

La CFC de los iones metálicos tiene una dependencia lineal con la cantidad de las partículas de sol como puede verse en la Figura IV-33.



**Figura IV-33.** La CFC de los iones metálicos es graficado como una función de la cantidad de sol.

De la gráfica de concentración de floculación crítica en función de la cantidad de sol es posible determinar la cantidad de iones metálicos que puede adsorber o remover una cantidad dada de partículas de sílice/alúmina, así como la cantidad de sol requerida para adsorber cierta cantidad de iones: Pb, Cr, Cu, Cd y Hg.

Es importante notar que cuando la velocidad de floculación alcanza un valor grande para el caso de I.M., los agregados crecen muy rápido alcanzando tamaños grandes los cuales eventualmente sedimentan.

Como en los casos anteriores, después de presentar las propiedades de floculación de los agregados para soles de sílice/alúmina, se procedió a determinar el contenido de iones metálicos por la técnica de absorción atómica, en las dos fracciones tanto la líquida, como la fracción sólida.

En la Figura IV-34 se muestra el comportamiento del sol de sílice/alúmina en medio alcohólico, por inyección múltiple.

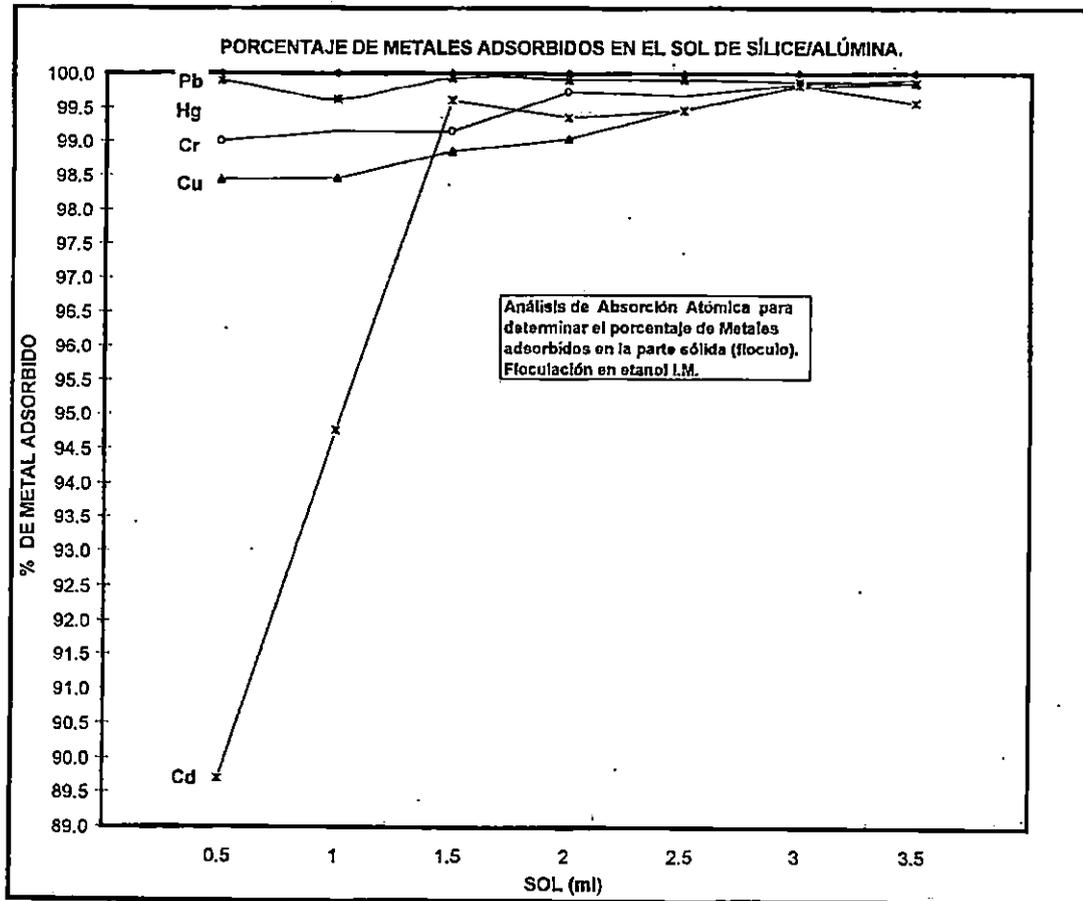


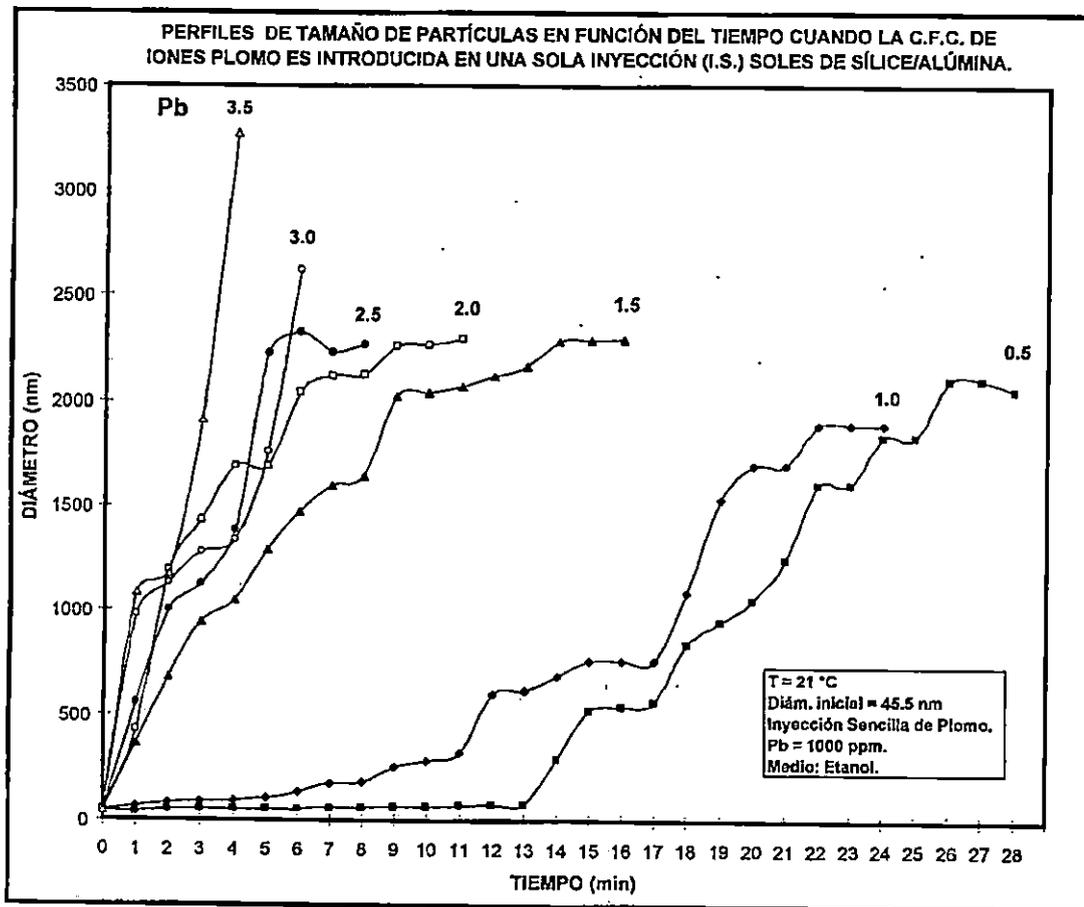
Figura IV-34. Análisis de absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (flóculo) soles de sílice/alúmina, inyección múltiple en etanol.

#### IV-3.2 SÍLICE/ALÚMINA: INYECCIÓN SENCILLA EN MEDIO ALCOHÓLICO.

En las Figuras IV-35 se observan los perfiles de agregación de las partículas de soles de sílice/alúmina para el caso de inyección sencilla (I.S.); estas curvas corresponden al igual que en los casos de los soles de sílice y alúmina, a la situación donde la CFC de los cinco iones metálicos (Pb, Cu, Cr, Cd, y Hg) fueron adicionadas al sol en una sola inyección. La cinética de agregación fue también seguida midiendo el tamaño de los agregados cada 30 segundos después de adicionar el ion metálico al sol. De estos perfiles es posible observar un crecimiento rápido de los agregados al inicio del proceso producido por la alta concentración inicial de los iones metálicos como lo hemos apreciado anteriormente; este crecimiento rápido de los flóculos reduce proporcionalmente la concentración de los iones metálicos de la solución.

Consecuentemente, este efecto produce una reducción en la velocidad de crecimiento de los floculos, los cuales, eventualmente alcanzan un tamaño asintótico que depende de la concentración relativa de los iones metálicos con respecto a la concentración de partículas del sol. Como puede notarse de estas figuras, para concentraciones de sol bajas, el valor asintótico del tamaño de los agregados es también pequeño y crece conforme la cantidad de las partículas de sílice/alúmina aumenta este valor asintótico. En todos los casos de los soles trabajados, se observa este comportamiento para bajas concentraciones de sol, pero cuando la cantidad de sol es grande el tamaño de los agregados es tan grande que se sedimentan antes de alcanzar el valor asintótico.

A continuación se muestran las figuras donde se observan los perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la concentración de floculación crítica es introducida en una sola inyección.



**Figura IV-35(Pb).** Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducida en una sola inyección (I.S.) en etanol. Esta curva corresponde a los soles de Sílice/Alúmina.

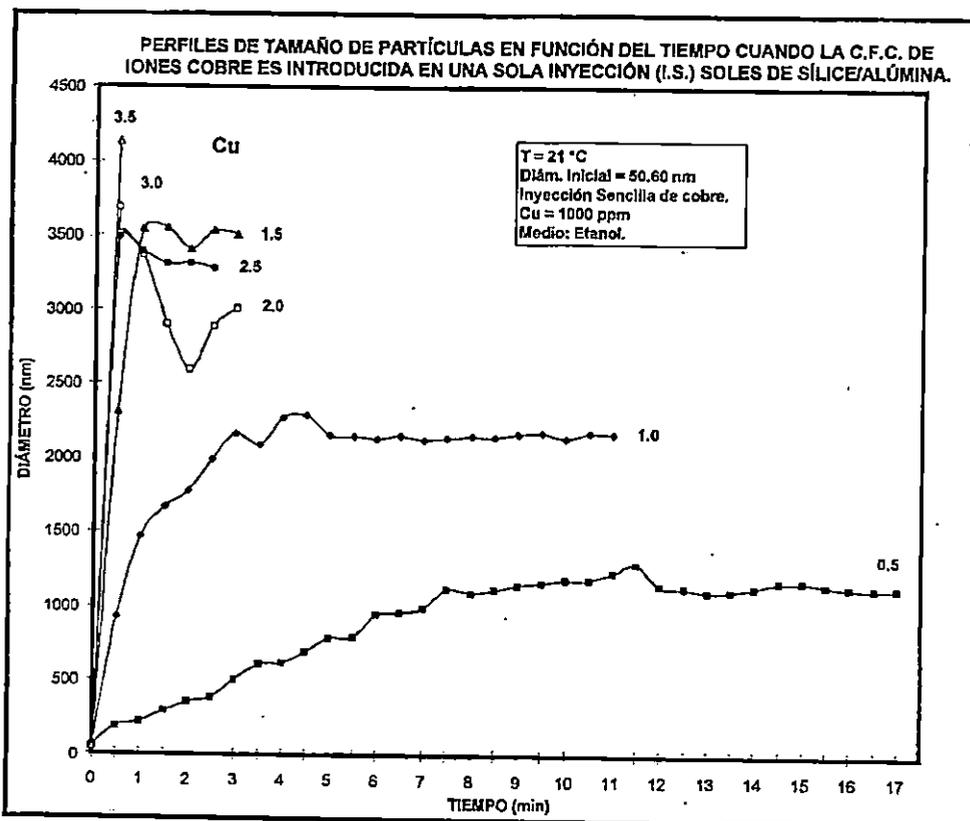
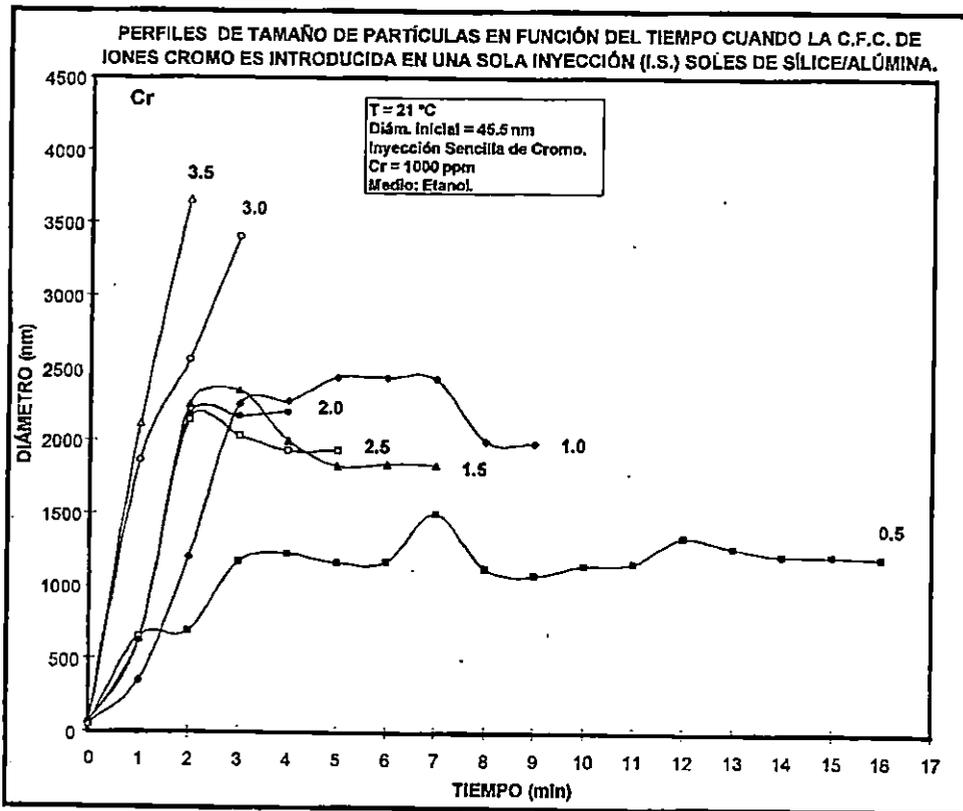


Figura IV-35 (Cr, Cu). Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducida en una sola inyección (I.S.) en etanol.

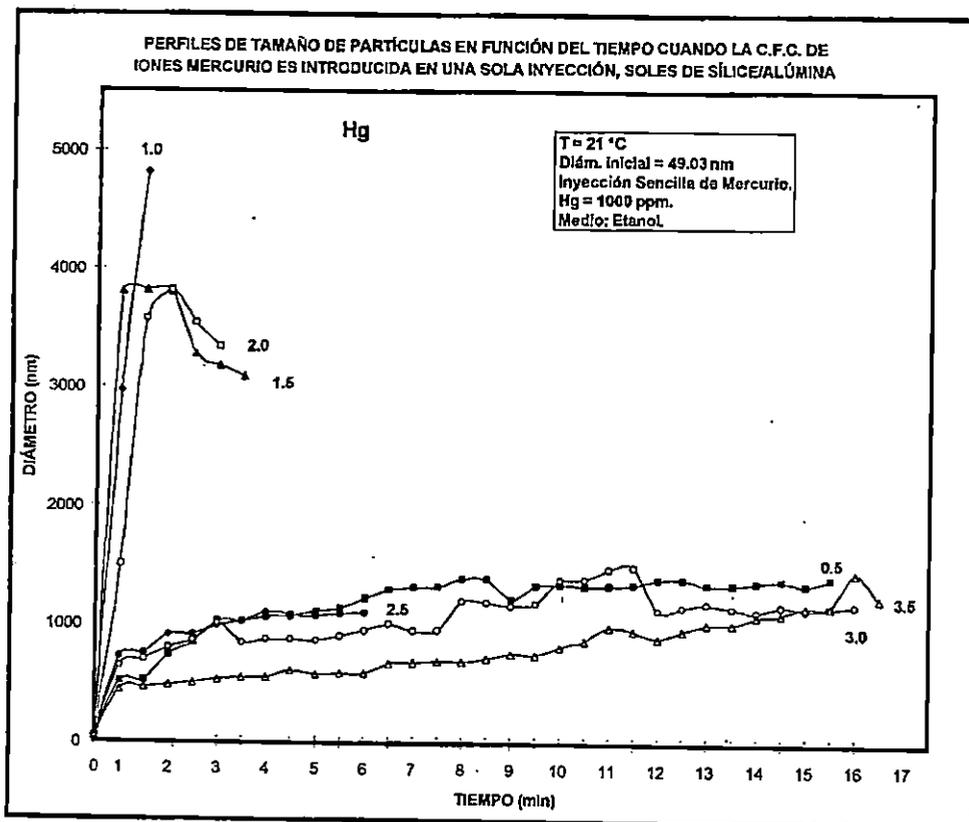
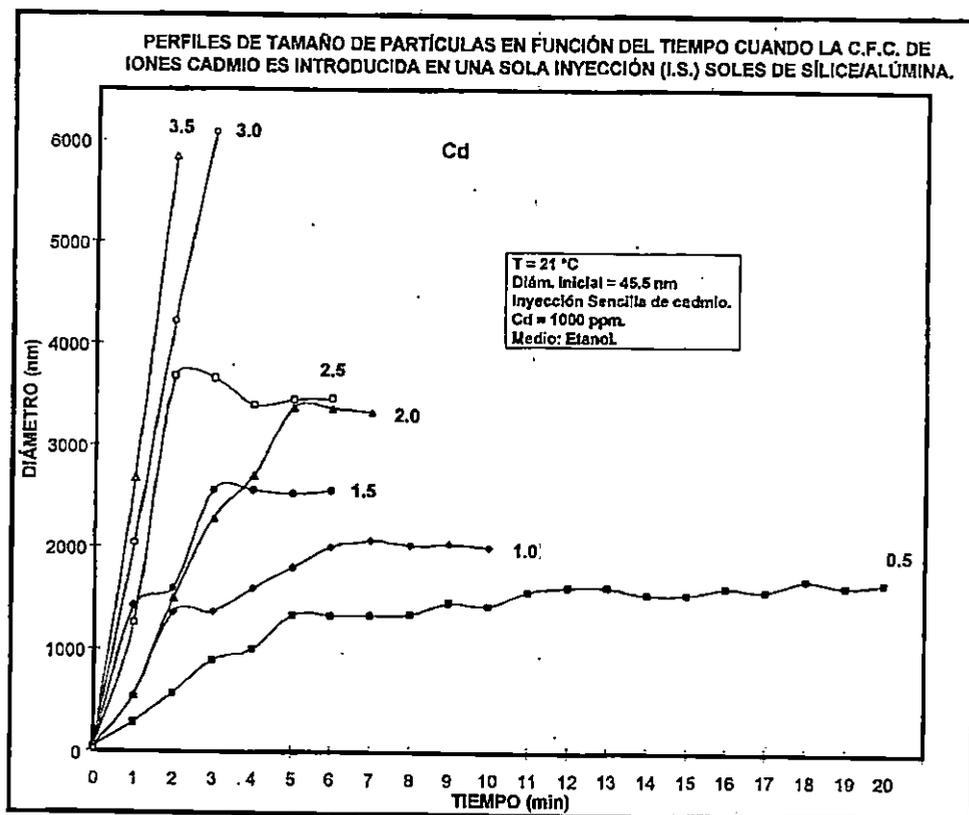


Figura IV-35 (Cd, Hg). Perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo cuando la CFC de los iones metálicos es introducida en una sola inyección (I.S.) en etanol.

Como sabemos las partículas preparadas por el método sol-gel tienen una superficie químicamente activa. En condiciones básicas, los grupos silanoles y aluminosilanoles se desprotonan resultando en una carga negativa que da estabilidad a las partículas de sílice/alúmina, durante un periodo relativamente grande de tiempo. Debido a esto, cuando los iones metálicos son adicionados a los soles, hay una adsorción de iones metálicos en la superficie de las partículas la cual reduce la carga eléctrica, generando lugares de carga positiva y debido a que los iones metálicos son divalentes o trivalentes, esto produce una reducción de carga la cual disminuye el potencial zeta de las partículas haciendo posible que éstas se aproximen unas a otras para formar los agregados. Consecuentemente, los iones metálicos son los causantes de los procesos de floculación, produciendo un incremento substancial en la velocidad de crecimiento del tamaño de las partículas como función del tiempo.

De los perfiles de tamaño de partícula en función del tiempo de la inyección sencilla, es posible obtener la rapidez de crecimiento de los flóculos de la pendiente inicial de los perfiles de agregación mostrados en las Figuras IV-35 (Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg); las gráficas de la rapidez de crecimiento de agregación se muestran como una función de la cantidad de sol en la Figura IV-36, para los soles de sílice/alúmina.

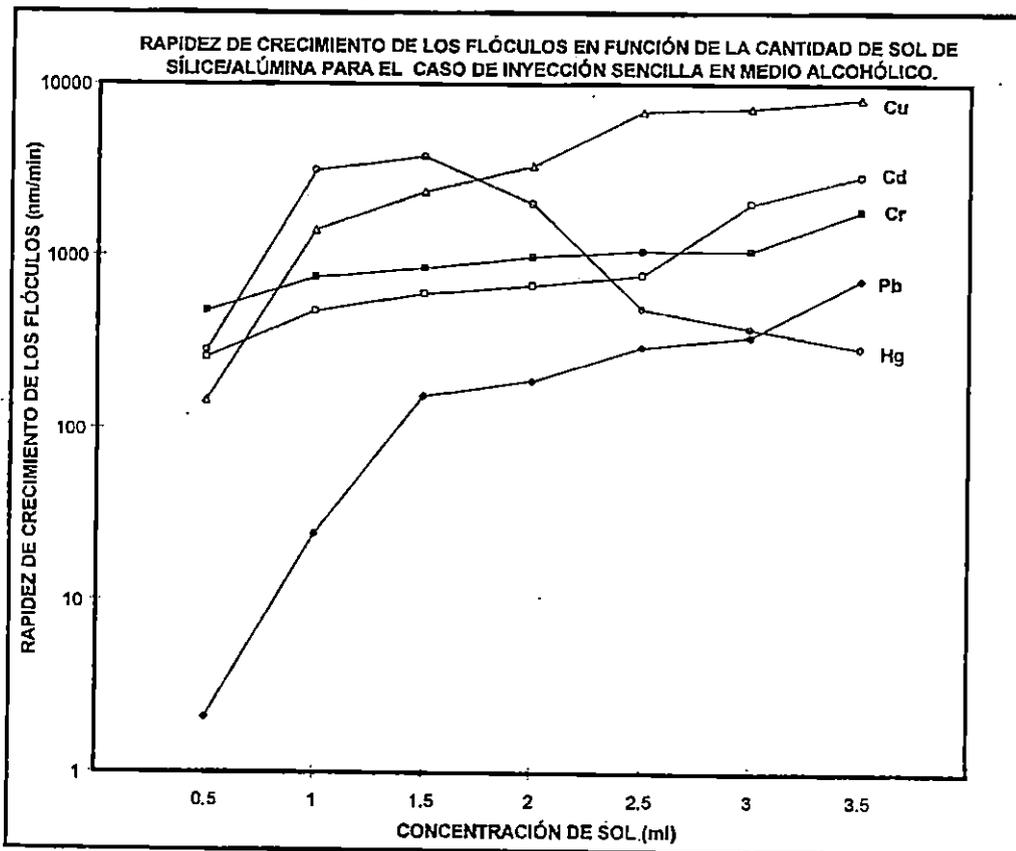


Figura IV-36. Rapidez de crecimiento de los flóculos en función de la concentración de sol para el caso de inyección sencilla.

La adición de agua al sol produce un incremento pequeño en el tamaño de las partículas debido a que como sabemos el agua es uno de los reactivos en la reacción sol-gel y la hidrólisis de las partículas de sílice/alúmina, no es total; es decir, no todos los grupos etóxi e isopropóxi, en la superficie de las partículas de sílice/alúmina son hidrolizados; sin embargo, éste incremento en el tamaño de las partículas es pequeño comparado con el proceso de agregación producido por la adición de los iones metálicos.

Para probar que los iones metálicos son los responsables de la formación de grandes agregados y no debido al agua, se realizó como en los casos anteriores una simulación de los procesos de floculación de los soles de forma similar a los métodos de inyección múltiple e inyección sencilla, utilizando el mismo volumen de agua (agua tridestilada desionizada) en lugar de la concentración de floculación crítica de los iones metálicos disueltos en agua; esto se observa en la Figuras IV-37 para soles de sílice/alúmina. Aquí pueden notarse que el tamaño de los agregados es mucho menor, alrededor de dos ordenes de magnitud, respecto al caso donde los iones de los cinco metales son utilizados.

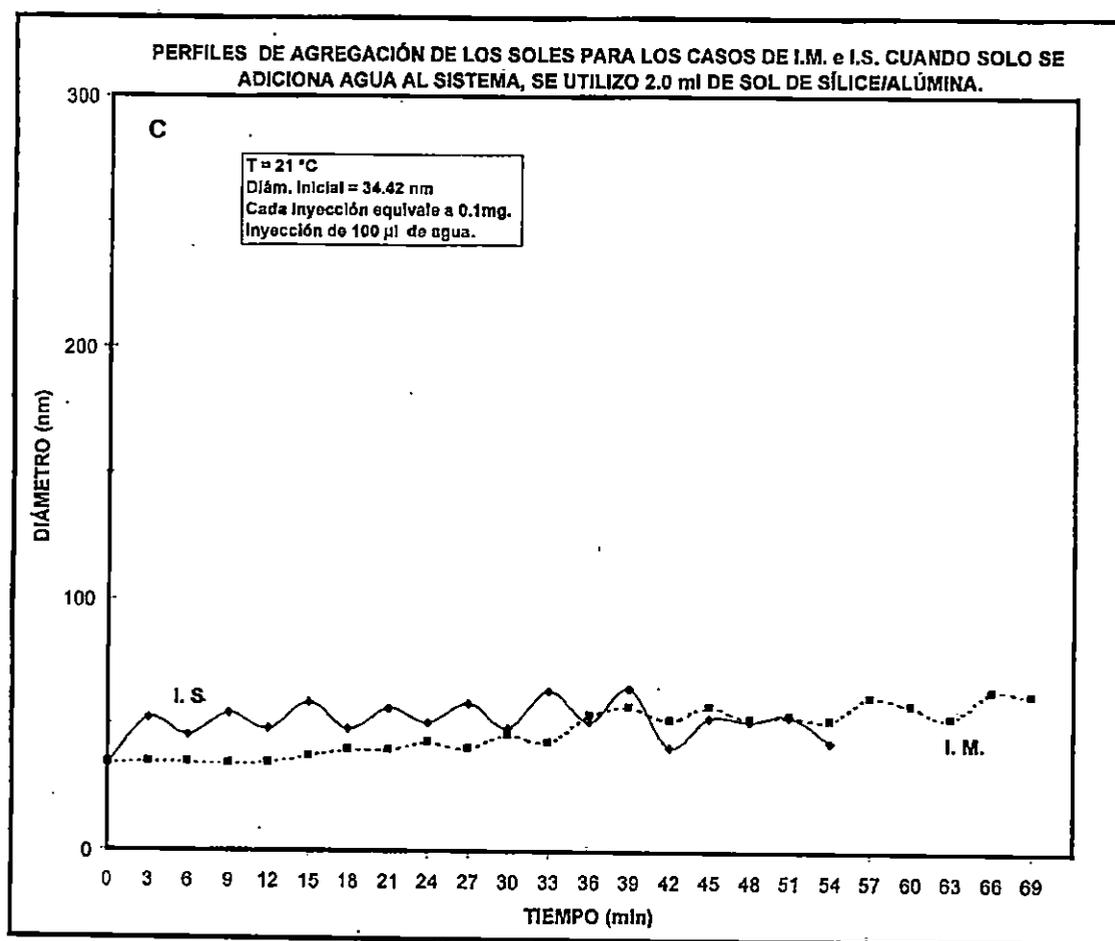


Figura IV-37. Perfiles de agregación de los soles de sílice/alúmina, para el caso de Inyección múltiple y sencilla cuando solo se adiciona agua al sistema.

El mecanismo de agregación de las partículas de sílice/alúmina, lo mismo que en los casos anteriores se puede efectuar por tres posibles reacciones, como se discutió para el sol de sílice. De acuerdo con estos mecanismos, si en el medio de reacción hay una concentración relativamente alta de iones  $H^+$  (Medio ácido,  $pH > 5.5$ ) no se puede llevar a cabo el proceso debido a que los hidrógenos no pueden ser desplazados por los iones metálicos. Entonces, para que la floculación se lleve a cabo, es necesario que el medio sea ligeramente mayor de  $pH = 5.5$  ya que en éste medio hay muy pocos  $H^+$ . Este  $pH$  corresponde al llamado punto iso-eléctrico en el cual la carga eléctrica de la partícula es cero.

En la Figura IV-38 se muestra la dependencia del  $pH$  con la concentración de iones metálicos en medio acuosos para soles de sílice/alúmina, aquí también tomamos como ejemplo el cobre ( $M^{2+}$  =Cobre); de esta gráfica al igual que en los casos anteriores se observa que el  $pH$  va decayendo, al aumentar la concentración del ion metálico; lo que esta de acuerdo con los mecanismos propuestos anteriormente, en donde un ion metálico desplaza a un hidrógeno de los grupos (silanoles y alúminoles ) de la superficie del sol.

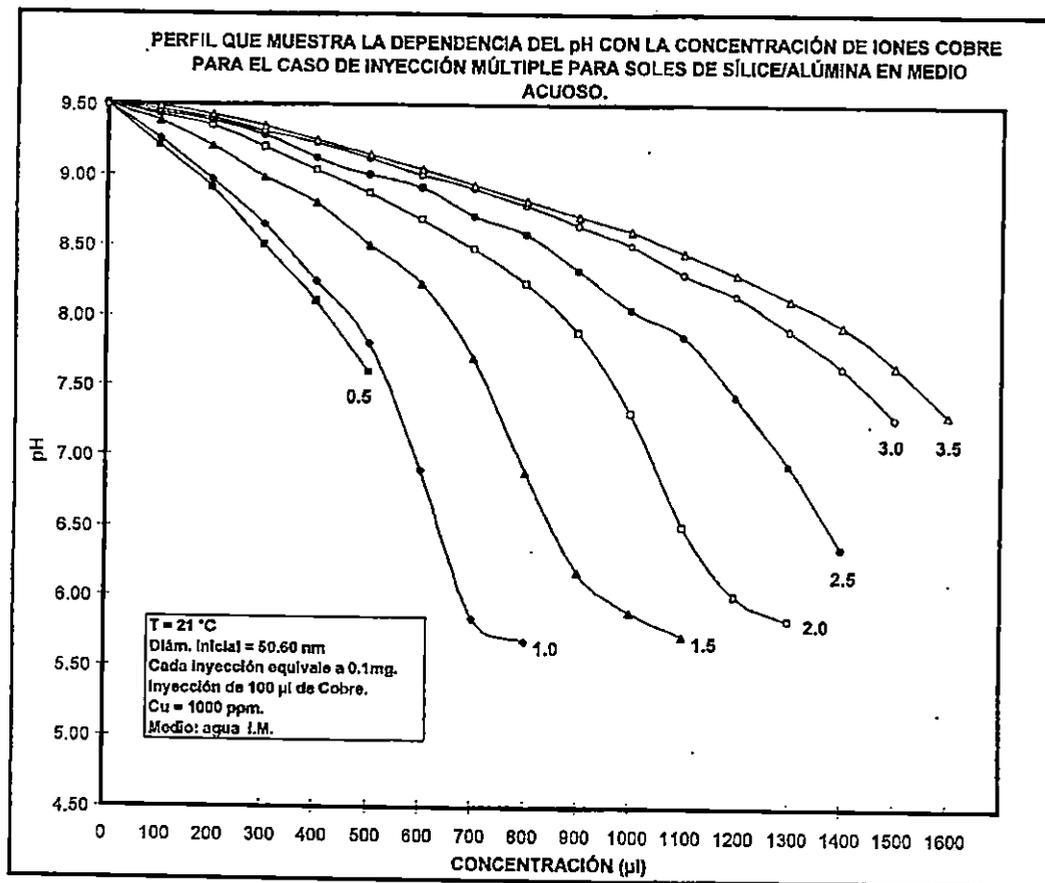
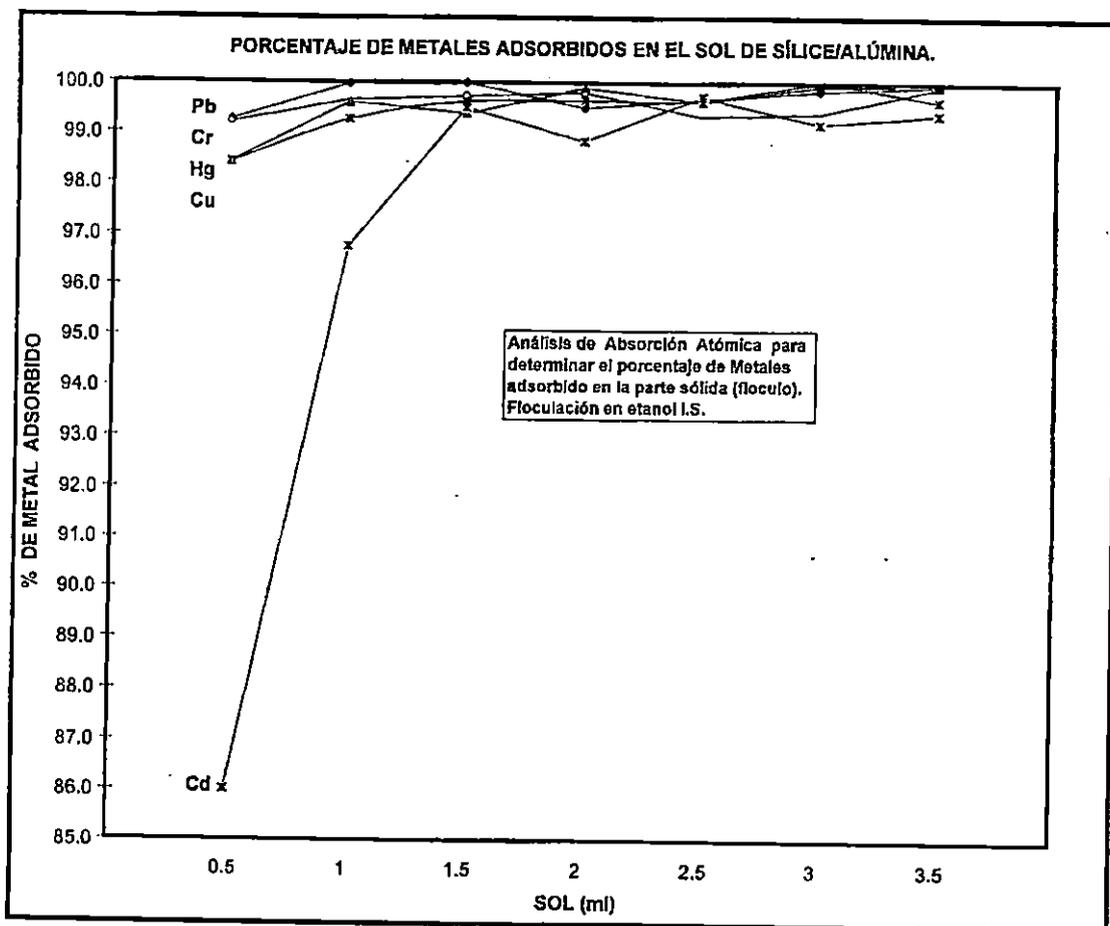


Figura IV-38. Se muestra la dependencia del  $pH$  con la concentración de iones para soles de sílice/alúmina.

Siguiendo el procedimiento establecido anteriormente después de exponer las propiedades de agregación de los soles de sílice/alúmina en medio alcohólico por inyección sencilla, se procedió a determinar por absorción atómica el contenido de los iones metálicos en las dos fracciones

En la Figura IV 39 se muestra el comportamiento de los soles de sílice/alúmina en etanol, por inyección sencilla.



**Figura IV-39.** Análisis por absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (floculo) para soles de sílice/alúmina, por inyección múltiple en etanol.

#### IV-3.3.- SÍLICE/ALÚMINA: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ACUOSO.

La inyección múltiple en medio acuoso para soles de sílice/alúmina siguen el mismo patrón de comportamiento que los soles de sílice y alúmina por separado, es decir, las concentraciones

de iones metálicos determinadas en el caso de inyección múltiple, son mayores en el medio acuoso comparadas con las mismas en el medio alcohólico.

En las Figuras IV-40 (Pb, Cu, Cr, Cd, y Hg) se observan los perfiles de agregación de las partículas de los soles de sílice/alúmina para el caso de inyección múltiple en agua y de acuerdo a lo que mencionamos se puede decir que las partículas de sílice/alúmina son más eficientes como adsorbentes de iones, en medio acuoso que en medio alcohólico puesto que en los dos medios se utiliza la misma cantidad de sol.

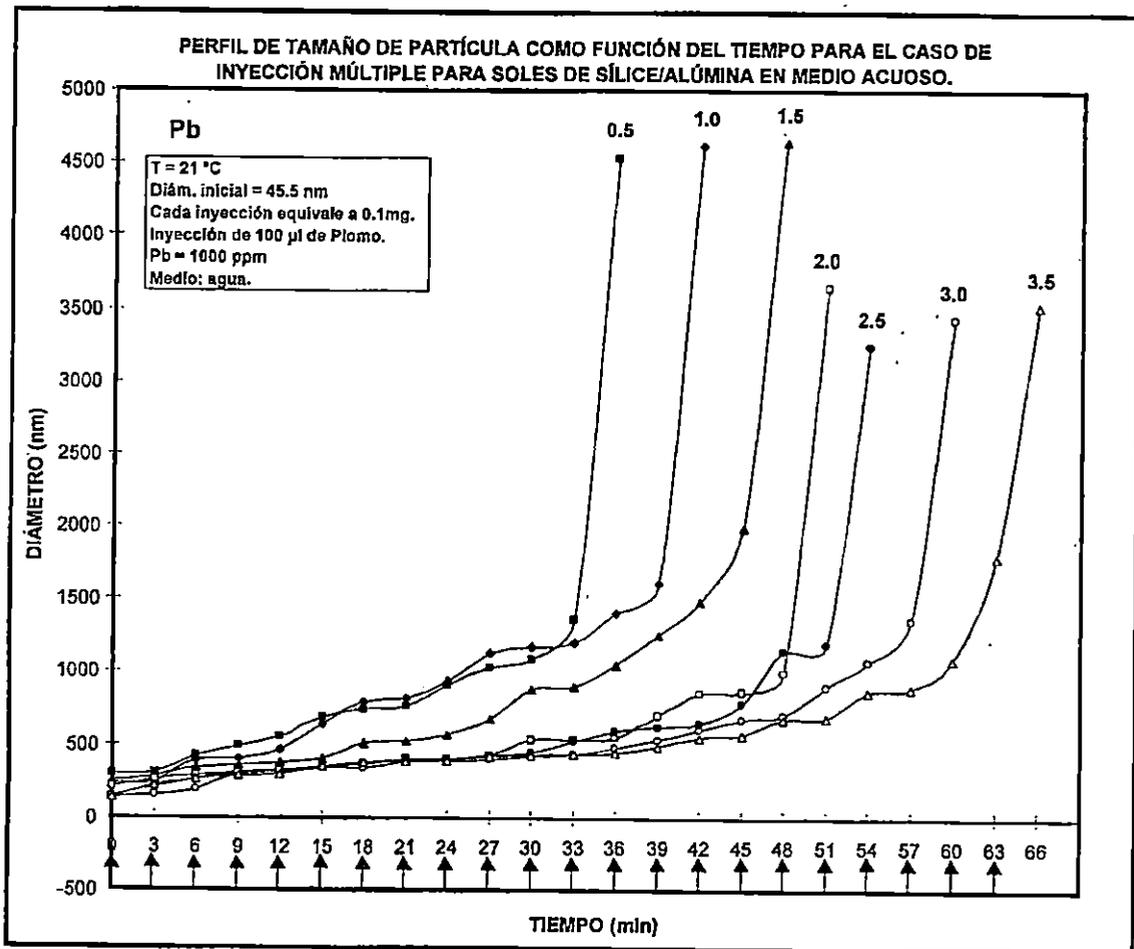


Figura IV-40 (Pb). Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en medio acuoso para los soles de sílice/alúmina.

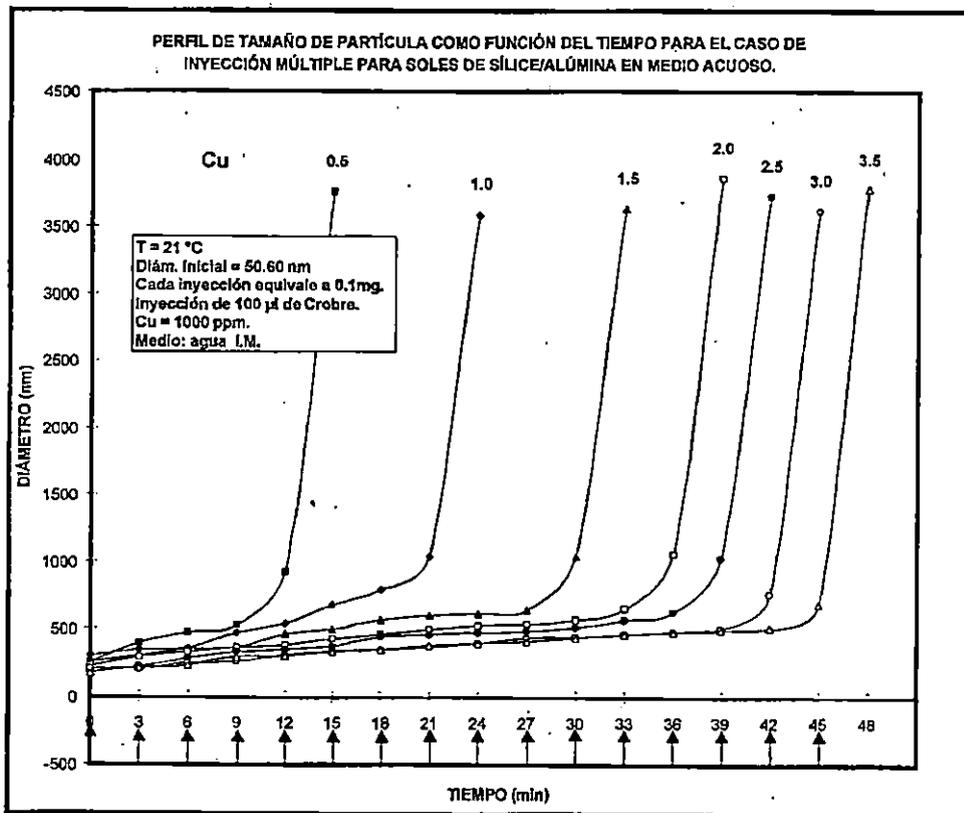
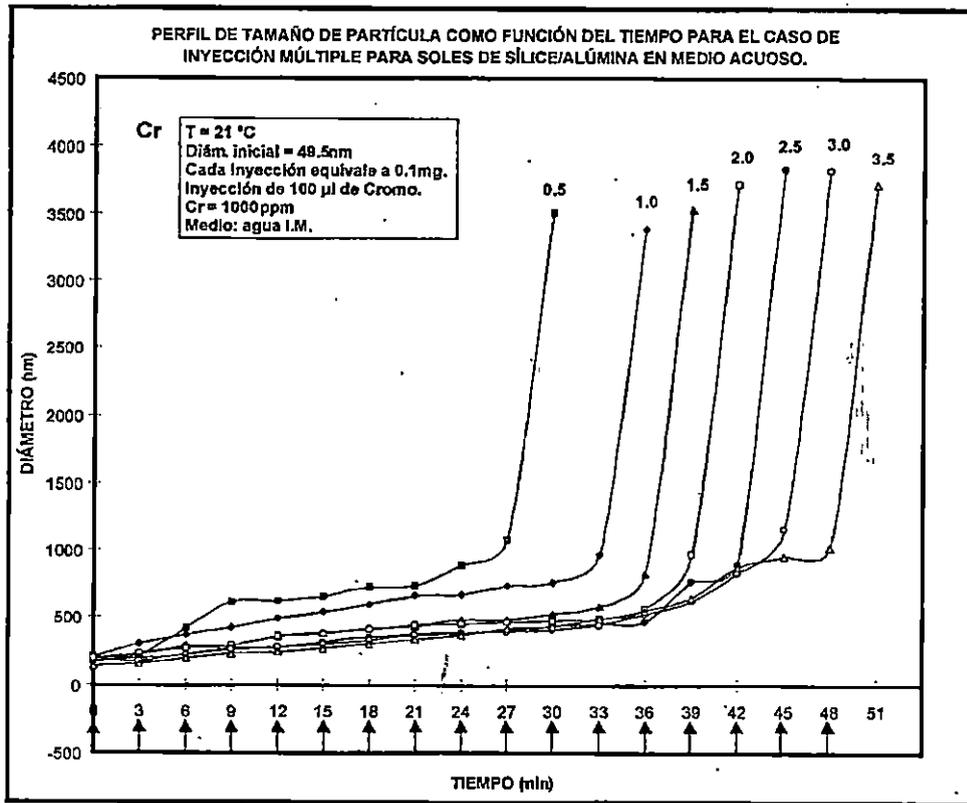


Figura IV-40 (Cr, Cu). Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en medio acuoso para soles de sílice/alúmina.

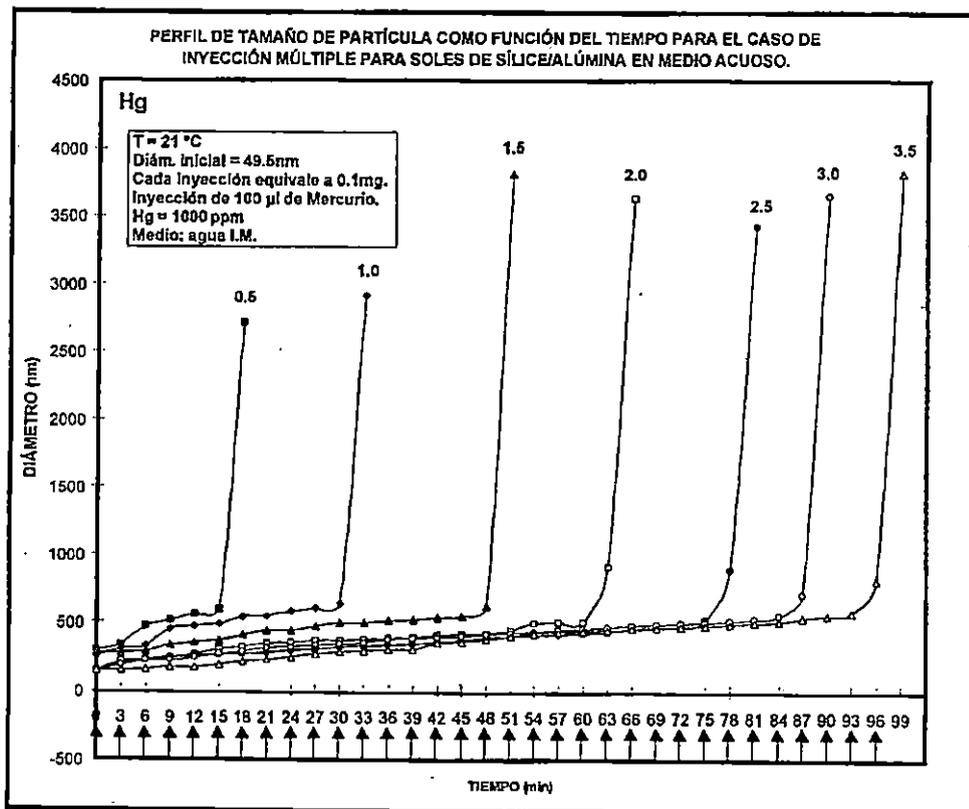
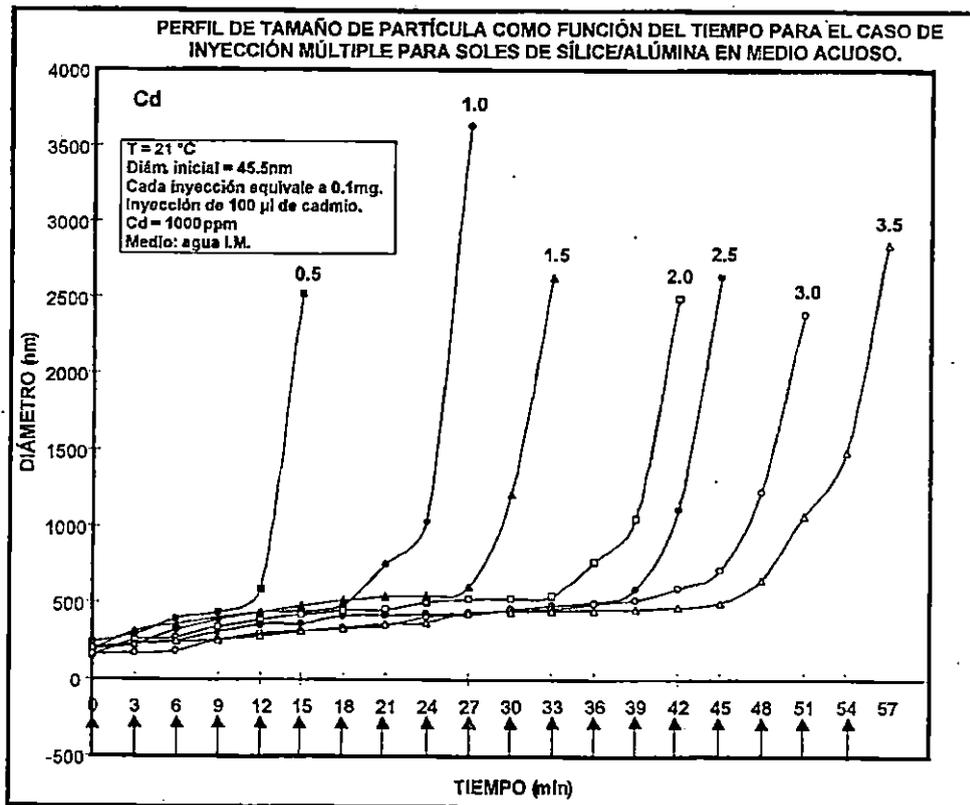
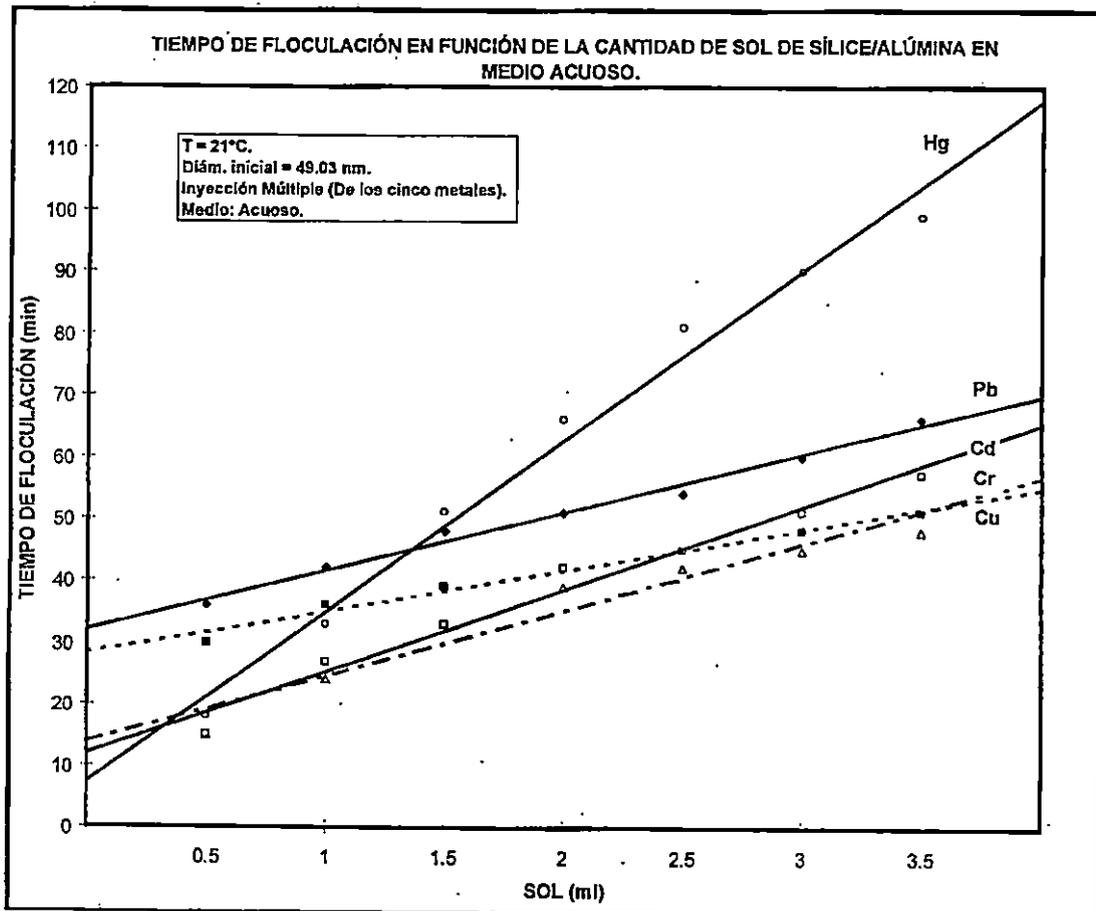


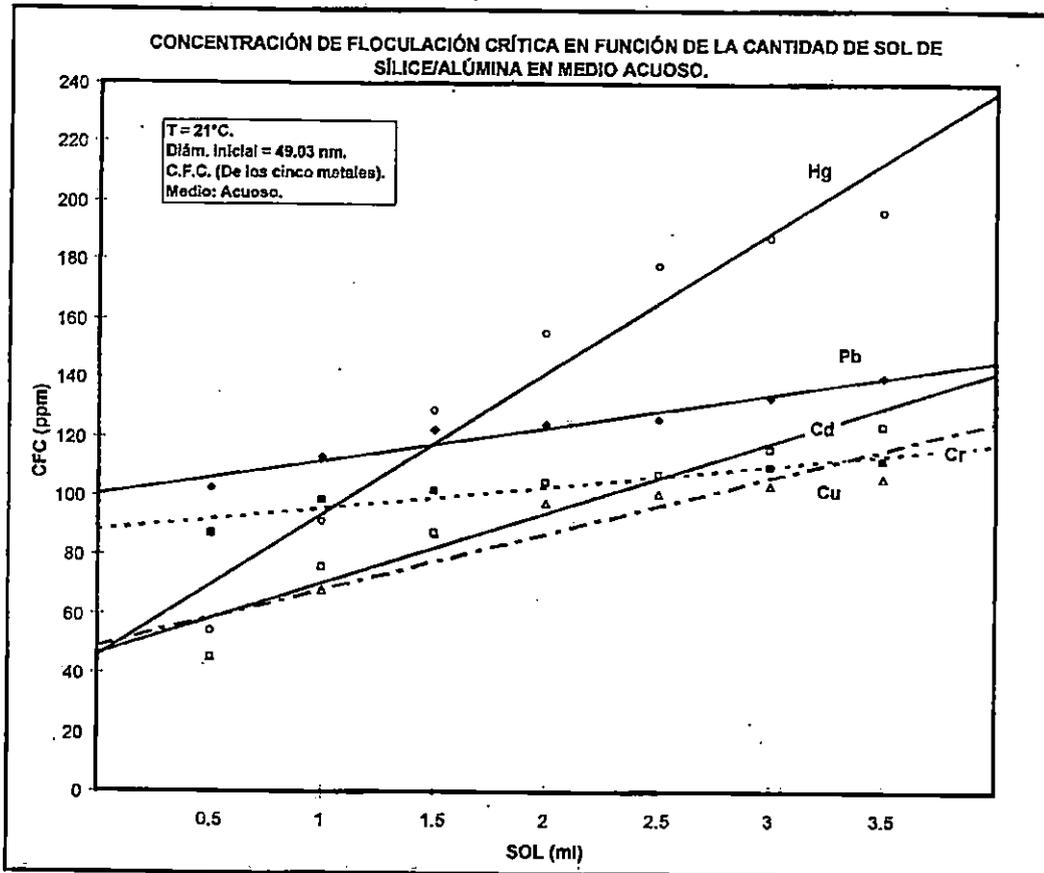
Figura IV-40 (Cd, Hg). Perfiles de agregación de las partículas como una función del tiempo para el caso de inyección múltiple en medio acuoso para soles de sílice/alúmina.

Como en los casos anteriores ya que se efectuó la inyección múltiple en medio acuoso se obtuvieron los tiempos de floculación para la misma. En la Figura IV-41 se muestran para soles de sílice/alúmina los tiempos de floculación en función de la cantidad de sol, aquí se observa que siguen un comportamiento lineal, siendo mayor el tiempo de floculación conforme aumenta la cantidad de sol utilizado. Comparando los tiempos obtenidos en medio alcohólico (Figura IV-32) los tiempos de floculación en medio acuosos son mayores que en medio alcohólico.

En la Figura IV-42 se puede ver el comportamiento de la concentración de floculación crítica en función de la cantidad de sol para soles de sílice/alúmina con todos los iones metálicos trabajados. Como puede verse de esta gráfica el comportamiento es similar al mostrado en la Figura IV-41 lo que era de esperarse ya que la CFC esta en función de la cantidad de inyecciones y estas fueron realizadas a intervalos regulares de tiempo.



**Figura IV-41.** Tiempo de floculación en función de la cantidad de sol de sílice/alúmina para el proceso de inyección múltiple en medio acuoso.



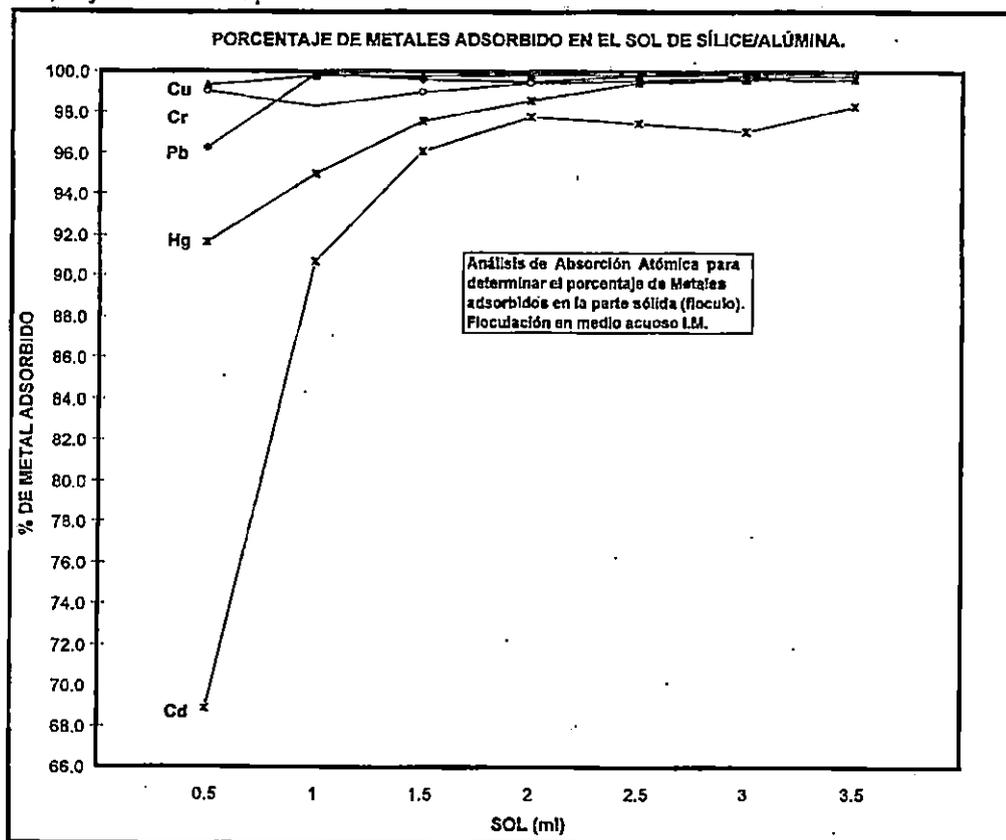
**Figura IV-42.** La CFC de los iones metálicos es graficada como una función de la cantidad de sol de sílice/alúmina en medio acuoso.

Siguiendo el proceso de los otros soles, después de obtener las gráficas de inyección múltiple en agua, se procedió a realizar el caso de inyección sencilla (I.S.), en medio acuoso. Sin embargo, como en los casos anteriores esto no fue posible debido a la rapidez de crecimiento de las partículas, que no permite hacer las mediciones del tamaño de las partículas usando la técnica de dispersión de luz dinámica.

En la Tablas III-1 (capítulo III) presentamos los resultados obtenidos de los tres sistemas cuando se les agrega la cantidad mínima de solución de iones metálicos necesaria para llegar a la CFC, determinadas tanto en medio alcohólico (I.M. e I.S.) como en medio acuosa (I.M.); en este caso se reportan los datos en  $\mu\text{l}$ ; a partir de esta tabla después de hacer un balance de la cantidad de metal que se tiene en cada uno de los sistemas se calcula la concentración de floculación crítica para cada uno de los iones metálicos trabajados, estos resultados se muestran en la Tabla III-2 para los tres sistemas. En este caso las concentraciones se reportan como partes por millón o  $\mu\text{l}/\text{ml}$ , determinadas en ambos medios alcohólico (I.M. e I.S.) y acuosa (I.M.).

Posteriormente a la discusión de las propiedades de agregación de los soles de sílice/alúmina se procedió a determinar el contenido de iones metálicos por absorción atómica (AA) al igual que en los casos anteriores.

En la Figura IV-43 se muestra el comportamiento de los soles de sílice/alúmina en medio acuoso, inyección múltiple.



**Figuras IV-43.** Análisis de absorción atómica para determinar el contenido de iones metálicos adsorbidos en la parte sólida (floculo) para soles de sílice/alúmina.

En la Tabla IV-1 presentamos un resumen de los datos obtenidos para los tres sistemas cuando se realiza el análisis por absorción atómica tanto en medio alcohólico inyección múltiple e inyección sencilla, como en medio acuosa recordemos que en este medio solo fue posible efectuar la inyección múltiple; en este caso los datos de absorción atómica se reportan en porcentaje del ion metálico agregado.

En el siguiente capítulo se hace una discusión más amplia del comportamiento de los soles de sílice, alúmina y sílice/alúmina. Así como también de sus procesos de floculación con los cinco iones metálicos trabajados.

**Tabla IV-1**

**PORCENTAJE DE METALES ADSORBIDOS EN LOS DIFERENTES SOLES.**

Cantidad del sol en ml

**SOLES DE SILICE**  
Tetraetil Ortosilicato

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
%	%	%	%	%

Iny. Múltiple  
Medio Etanol

0.50	97.90	99.25	100.00	100.00
1.00	99.61	99.40	100.00	100.00
1.50	99.60	99.10	100.00	100.00
2.00	99.68	99.68	95.39	99.60
2.50	100.00	99.70	99.93	97.25
3.00	100.00	99.96	99.80	99.40
3.50	100.00	99.96	99.95	100.00

100.00	97.90	99.25	100.00	100.00
100.00	99.61	99.40	100.00	100.00
100.00	99.60	99.10	100.00	100.00
100.00	99.68	99.68	95.39	99.60
100.00	100.00	99.70	99.93	97.25
100.00	100.00	99.96	99.80	99.40
100.00	100.00	99.96	99.95	100.00

**SOLES DE ALUMINA**  
Isopropóxido de Aluminio

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
%	%	%	%	%

Iny. Sencillo  
Medio Etanol

0.50	99.88	98.96	99.29	96.57	99.83
1.00	99.94	99.43	99.64	97.19	99.97
1.50	99.94	99.55	99.77	97.64	99.97
2.00	99.96	99.62	99.92	98.25	99.98
2.50	99.98	99.84	99.98	99.32	99.98
3.00	99.99	99.98	99.98	99.81	99.99
3.50	99.99	99.99	99.99	99.98	99.99

99.88	98.96	99.29	96.57	99.83
99.94	99.43	99.64	97.19	99.97
99.94	99.55	99.77	97.64	99.97
99.96	99.62	99.92	98.25	99.98
99.98	99.84	99.98	99.32	99.98
99.99	99.98	99.98	99.81	99.99
99.99	99.99	99.99	99.98	99.99

**SOLES DE SILICE/ALUMINA**  
Tetraetil Ortosilicato/Isopropóxido de Al

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
%	%	%	%	%

Iny. Sencillo  
Medio Etanol

0.50	100.0	99.02	98.45	89.70	99.90
1.00	100.0	99.16	98.48	94.77	99.63
1.50	100.0	99.15	98.87	99.60	99.94
2.00	100.0	99.73	99.05	99.34	99.91
2.50	100.0	99.68	99.47	99.46	99.91
3.00	100.0	99.84	99.81	99.83	99.88
3.50	100.0	99.90	99.86	99.57	99.86

100.0	99.02	98.45	89.70	99.90
100.0	99.16	98.48	94.77	99.63
100.0	99.15	98.87	99.60	99.94
100.0	99.73	99.05	99.34	99.91
100.0	99.68	99.47	99.46	99.91
100.0	99.84	99.81	99.83	99.88
100.0	99.90	99.86	99.57	99.86

Iny. Sencillo  
Medio Etanol

0.50	100.00	95.00	96.98	100.00	100.00
1.00	100.00	97.93	99.33	100.00	100.00
1.50	100.00	99.61	99.31	100.00	100.00
2.00	100.00	99.88	99.84	94.48	99.60
2.50	100.00	99.92	99.86	99.28	93.04
3.00	100.00	99.94	99.93	100.00	88.07
3.50	99.00	99.96	99.97	100.00	83.33

100.00	95.00	96.98	100.00	100.00
100.00	97.93	99.33	100.00	100.00
100.00	99.61	99.31	100.00	100.00
100.00	99.88	99.84	94.48	99.60
100.00	99.92	99.86	99.28	93.04
100.00	99.94	99.93	100.00	88.07
99.00	99.96	99.97	100.00	83.33

Iny. Sencillo  
Medio Etanol

0.50	98.60	98.16	97.83	95.53	97.92
1.00	99.13	98.92	98.75	97.38	98.93
1.50	99.33	99.44	99.47	97.78	99.53
2.00	99.53	99.57	99.86	98.25	99.86
2.50	99.84	99.74	99.96	98.86	99.98
3.00	99.96	99.98	99.98	99.81	99.98
3.50	99.99	99.99	100.00	99.99	99.99

98.60	98.16	97.83	95.53	97.92
99.13	98.92	98.75	97.38	98.93
99.33	99.44	99.47	97.78	99.53
99.53	99.57	99.86	98.25	99.86
99.84	99.74	99.96	98.86	99.98
99.96	99.98	99.98	99.81	99.98
99.99	99.99	100.00	99.99	99.99

Iny. Sencillo  
Medio Etanol

0.50	99.25	99.22	98.40	86.00	98.40
1.00	99.98	99.64	99.61	96.73	99.25
1.50	99.99	99.72	99.37	99.49	99.64
2.00	99.50	99.81	99.91	98.84	99.64
2.50	99.67	99.32	99.64	99.74	99.65
3.00	99.85	99.39	99.95	99.17	99.97
3.50	99.95	99.92	99.96	99.38	99.66

99.25	99.22	98.40	86.00	98.40
99.98	99.64	99.61	96.73	99.25
99.99	99.72	99.37	99.49	99.64
99.50	99.81	99.91	98.84	99.64
99.67	99.32	99.64	99.74	99.65
99.85	99.39	99.95	99.17	99.97
99.95	99.92	99.96	99.38	99.66

Iny. Múltiple.  
Medio Acuososo

0.50	67.00	64.92	93.27	30.00	100.00
1.00	76.38	84.38	99.12	41.43	100.00
1.50	84.70	88.89	99.66	57.88	87.05
2.00	86.58	91.00	99.66	63.89	57.34
2.50	89.43	93.27	99.59	70.75	60.17
3.00	99.25	99.90	99.73	75.00	60.00
3.50	97.67	99.93	99.76	78.54	56.72

67.00	64.92	93.27	30.00	100.00
76.38	84.38	99.12	41.43	100.00
84.70	88.89	99.66	57.88	87.05
86.58	91.00	99.66	63.89	57.34
89.43	93.27	99.59	70.75	60.17
99.25	99.90	99.73	75.00	60.00
97.67	99.93	99.76	78.54	56.72

Iny. Múltiple.  
Medio Acuososo

0.50	56.11	96.43	99.32	93.63	93.88
1.00	72.84	97.28	99.62	95.28	96.39
1.50	87.50	98.33	99.77	95.98	98.20
2.00	89.77	98.95	99.92	97.00	99.90
2.50	91.25	99.45	99.97	98.59	99.95
3.00	94.23	99.71	99.98	100.00	99.97
3.50	98.50	100.00	100.00	100.00	100.00

56.11	96.43	99.32	93.63	93.88
72.84	97.28	99.62	95.28	96.39
87.50	98.33	99.77	95.98	98.20
89.77	98.95	99.92	97.00	99.90
91.25	99.45	99.97	98.59	99.95
94.23	99.71	99.98	100.00	99.97
98.50	100.00	100.00	100.00	100.00

Iny. Múltiple.  
Medio Acuososo

0.50	96.29	99.06	99.33	68.85	91.57
1.00	99.90	98.29	99.79	90.69	95.00
1.50	99.59	99.00	99.77	96.09	97.56
2.00	99.51	99.44	99.83	97.80	98.61
2.50	99.76	99.54	99.85	97.45	99.46
3.00	99.84	99.70	99.92	97.10	99.58
3.50	99.93	99.78	99.97	98.31	99.62

96.29	99.06	99.33	68.85	91.57
99.90	98.29	99.79	90.69	95.00
99.59	99.00	99.77	96.09	97.56
99.51	99.44	99.83	97.80	98.61
99.76	99.54	99.85	97.45	99.46
99.84	99.70	99.92	97.10	99.58
99.93	99.78	99.97	98.31	99.62

**Tabla IV-2**

**CONCENTRACIÓN DE METALES ADSORBIDOS POR LOS DIFERENTES SOLES EN ppm.**

Cantidad del sol en ml

**SOLES DE SÍLICE**  
Tetraetil Ortosilicato

**SOLES DE ALÚMINA**  
Isopropóxido de Aluminio

**SOLES DE SÍLICE/ALÚMINA**  
Tetraetil Ortosilicato/Isopropóxido de Al

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
9.43	9.39	9.43	9.43	45.45
17.86	17.77	9.01	9.01	67.80
25.42	25.38	16.93	8.62	72.58
32.26	32.26	16.33	15.61	83.63
38.46	38.31	15.73	15.28	84.42
44.12	44.12	22.51	15.11	97.48
49.30	49.23	21.72	14.40	106.44

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
53.99	45.00	53.65	60.35	53.96
67.75	51.42	59.70	65.85	59.80
72.54	57.13	64.96	70.89	65.04
76.92	62.27	69.69	75.58	69.77
80.88	67.05	74.07	80.33	74.07
84.47	71.39	78.01	84.44	78.01
87.84	75.33	81.63	87.84	81.63

Pb	Cr	Cu	Cd	Hg
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
36.70	9.33	9.31	25.32	45.41
43.48	17.70	17.59	41.09	67.54
57.38	25.20	25.13	49.67	87.23
62.50	39.89	31.94	55.31	104.48
67.16	45.65	38.19	60.41	119.61
71.43	51.00	44.12	64.96	133.20
75.34	55.88	49.30	68.97	139.87

Iny. Sencilla  
Medio Etanol

9.43	9.39	9.15	9.43	45.45
17.86	17.77	8.92	9.01	67.80
25.42	25.34	17.06	8.62	72.58
32.26	32.17	16.39	15.49	83.70
38.46	38.46	15.75	15.59	81.46
44.12	44.04	22.52	15.15	91.14
48.80	49.23	21.74	14.40	98.04

53.29	44.64	52.91	59.73	52.93
67.18	51.16	59.15	66.02	59.23
72.10	57.09	64.72	70.97	64.72
76.62	62.23	69.57	75.62	69.77
80.81	66.98	74.04	79.96	74.07
84.47	71.43	78.01	84.26	78.01
87.84	75.33	81.63	87.84	81.63

36.70	9.35	9.28	23.89	44.68
43.48	17.79	17.74	42.05	67.37
57.38	25.34	25.28	49.33	87.30
62.50	39.92	32.22	53.90	104.03
67.16	45.48	38.31	59.89	119.33
71.43	50.77	44.12	63.88	133.33
75.34	55.89	49.30	68.10	140.06

Iny. Múltiple  
Medio Acoso

18.61	35.09	25.93	16.21	110.17
26.75	57.29	43.13	24.78	179.10
35.21	64.48	57.13	37.64	180.17
41.19	70.04	69.50	44.57	126.62
47.35	75.40	80.55	52.40	134.47
57.50	90.91	90.63	58.50	141.21
60.97	99.97	94.06	64.11	137.08

39.71	60.27	78.33	66.28	66.46
55.08	65.93	83.00	72.10	72.89
70.02	71.41	87.10	76.72	78.56
75.38	76.08	90.87	81.45	83.88
79.89	80.51	94.16	86.35	87.54
85.65	84.23	97.17	90.91	90.88
92.56	87.84	100.00	93.96	93.96

98.75	86.14	45.18	31.29	49.54
113.43	96.67	67.67	68.58	86.36
121.83	100.54	87.06	83.88	125.64
123.65	103.89	97.56	102.18	152.77
125.59	106.64	100.58	104.40	176.67
133.33	109.26	103.34	112.29	186.71
140.29	111.59	105.93	121.29	195.68

## CAPÍTULO V

### ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE SOLES

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos en este trabajo. Para esto, se dividirá el capítulo en cuatro diferentes secciones las cuales son:

- Análisis de Soles de Sílice
- Análisis de Soles de Alúmina
- Análisis de Soles de Sílice/Alúmina
- Análisis comparativos entre los diferentes tipos de soles. En esta última sección se hará énfasis en la concentración de floculación crítica, rapidez de floculación y su capacidad de adsorción de los diferentes iones metálicos.

Es conocido que arriba de un valor específico de pH (correspondiente al punto isoeléctrico, en el cual la carga eléctrica de la partícula es cero), las nanopartículas en un sistema sol-gel están cargadas negativamente debido a la desprotonación de los grupos -OH de los silanoles o aluminos. Esta carga negativa estabiliza la dispersión por repulsión electrostática, previniendo la agregación de las partículas. Cuando se adicionan iones metálicos al sistema, esto causa floculación coloidal por que los iones metálicos son adsorbidos sobre la superficie de las partículas reduciendo la carga eléctrica total y permitiendo el acercamiento de unas a otras para formar los agregados.

Estas partículas contienen tres tipos diferentes de grupos funcionales: grupos hidróxi ( $=M^*-OH$ ), grupos alcoxi ( $=M^*-OR$ ) y grupos oxi ( $=M^*-O^-$ ); estos últimos son producidos por el carácter básico del medio; Aquí  $M^*$  representa al átomo central (en este caso silicio o aluminio). Los iones metálicos se unen químicamente al grupo ( $=M^*-O^-$ ). Estos grupos funcionales están de acuerdo con los mecanismos propuestos para la floculación y adsorción de iones metálicos en solución sobre la superficie de las partículas. Este esquema es soportado por las mediciones de pH que mostramos anteriormente, en donde se ve una reducción en los valores de pH cuando la concentración de iones metálicos se incrementa.

La reducción de los valores de pH mostrados en estas figuras se debe a la remoción de los protones  $H^+$  del grupo hidróxilo durante la reacción de intercambio con los iones metálicos.

Los iones metálicos tienen carga positiva, entonces la coagulación puede ocurrir por varios mecanismos:

- a).- Al ser adsorbidos los iones metálicos se reduce la carga eléctrica de las partículas permitiendo el acercamiento entre partículas vecinas para formar los agregados.
- b).- Los iones metálicos adsorbidos como tienen estado de oxidación dos y tres, pueden servir como puente entre partículas para formar los agregados. En este caso interacciona el grupo  $M^+-O^-$  con el grupo  $M^+-O-M^+$ .
- c).- Partículas que se aproximan entre sí, pueden quedar químicamente unidas mediante la condensación de dos grupos hidróxilo.

Cuando los iones metálicos son adicionados al sistema, la carga eléctrica y el pH se reducen gradualmente, hasta que la carga eléctrica en la superficie de la partícula es cero; a valores pequeños de pH o sea en condiciones muy ácidas, las partículas llegan a estar cargadas otra vez pero con una carga eléctrica de signo opuesto y el sistema se estabiliza previniendo la floculación. Aun para el valor más bajo de pH reportado aquí (entre 5.1 y 5.7 dependiendo de la cantidad de sol), las partículas no alcanzaron el punto de carga eléctrica cero y el proceso de floculación sigue sucediendo. Esto permite un gran intervalo de valores de pH donde el proceso de adsorción está aún llevándose a cabo.

## **V-1.- ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA SOLES DE SÍLICE.**

En esta sección analizaremos los resultados obtenidos cuando se usan soles de sílice en diferentes medios (alcohólico y acuoso) y añadiendo los iones metálicos en dos diferentes formas (inyección múltiple e inyección sencilla).

### **V-1.1.- SÍLICE: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ALCOHÓLICO.**

El proceso de floculación de soles de sílice en medio alcohólico se lleva a cabo mediante la adición, por inyección múltiple, de cinco diferentes iones metálicos: Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg. Cada uno de los iones metálicos fueron añadidos, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para la inyección múltiple, es decir, inyectando 0.1 ml de la solución de iones metálicos en forma consecutiva hasta que floculó, en diferentes cantidades de soles de sílice las cuales van desde 0.5 ml hasta 3.5 ml en incrementos de 0.5 ml. Los perfiles de floculación de las partículas de sílice son mostrados en las Figuras IV-3 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) Aquí puede observarse que a medida que se incrementa la cantidad de sol de sílice utilizada, más iones metálicos son

requeridos para flocular el sistema. Las pequeñas flechas mostradas en la parte inferior de cada figura indican el momento en que los 0.1 ml de la solución de iones metálicos son adicionados al sol. Por ejemplo, en la Figura IV-3 (Pb) para 0.5 ml de sol solo se requiere una inyección de 0.1 ml de iones metálicos, mientras que para 3.5 ml de sol se requieren de siete inyecciones.

Para todas las Figuras IV-3 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) la floculación se considera que ya se llevo a cabo cuando el tamaño del agregado es tan grande que desaparece del volumen dispersor por efectos de sedimentación. Por esta razón, en estas figuras, el tamaño más grande para los agregados es alrededor de los 4500 nm.

Como puede apreciarse de estas figuras, para una cantidad dada de sol, el tamaño del agregado crece inicialmente en forma muy lenta (50 nm/min) hasta que la concentración de cationes alcanza lo que se denomina la "Concentración de Floculación Crítica" (CFC); en este momento el tamaño del agregado crece significativamente rápido (4000 nm/min). De aquí vemos que hay dos regímenes diferentes: el primero en donde, debido a la adición de cationes, la carga eléctrica de las partículas de sílice se va reduciendo, con una reducción del tamaño de su doble capa, permitiendo que partículas vecinas se acerquen para formar el flóculo, y el segundo en donde ya se ha alcanzado la CFC y el proceso de agregación se acelera; en este último régimen la agregación se lleva a cabo entre agregados.

Esto es importante de tomar en cuenta ya que, si se quiere utilizar este procedimiento para remover iones metálicos de aguas residuales de tipo industrial, durante el primer régimen la sedimentación es pequeña ya que el tamaño de partícula también es pequeño; hay que recordar que el coeficiente de sedimentación depende cuadráticamente del radio de la partícula que se está sedimentando.

La duración de este primer régimen esta relacionado con el tiempo de residencia del agua a tratar con el agente floculante adicionado. Después de este periodo de residencia se produce la separación entre los agregados conteniendo los iones metálicos y el medio en cuestión.

Como puede observarse de las Figuras IV-3 para Cu y Cd pocas inyecciones (entre 2 y 3) de iones metálicos se requieren para flocular el sistema, mientras que para Pb y Cr se requieren siete inyecciones para flocular el sistema. Finalmente para el Hg se requieren 18 inyecciones para flocular el sistema. Estas diferencias muestran la afinidad entre las partículas de sílice con los diferentes cationes usados en este trabajo.

Esto puede apreciarse mejor en las Figuras IV-4 y IV-5 en donde se muestra, por un lado el tiempo de floculación en función de la cantidad de sol para los diferentes cationes, y por otro lado la CFC también en función de la cantidad de sol para los diferentes cationes. Mucha más cantidad de iones Hg se requieren para flocular el sistema; esto significa que, para la misma cantidad de iones Hg, menos cantidad de soles de sílice son requeridos, haciendo más eficiente este proceso.

Por el contrario, para una cierta cantidad de iones de Cd, una cantidad considerablemente grande de soles de sílice es requerida. Esto es importante ya que determina la cantidad de agente floculante necesaria para remover los diferentes iones metálicos del medio.

Respecto al proceso de adsorción por inyección múltiple, la Figura IV-6 muestra que, en todos los casos, la adsorción es siempre mayor del 90%; para la mayoría de los cationes y para casi todas las cantidades de sol de sílice, la adsorción es mayor del 97.5%. El Hg tiene un comportamiento peculiar debido a que, para bajas cantidades de sol (de 0.5 a 1.5 m), la adsorción es prácticamente completa, sin embargo, cuando se incrementa la cantidad de sol la adsorción es reducida monótonicamente hasta alcanzar el 90%. Este comportamiento puede deberse a un agotamiento de las partículas de sílice debido a los procesos de floculación. Como puede verse de la figura IV-3 (Hg) se requieren 18 inyecciones para flocular 3.5 ml; tanta cantidad de iones metálicos agotan las partículas de sílice suspendidas en el medio y la adsorción disminuye.

A pesar de que esta reducción no es muy grande, este comportamiento del Hg se repite en todos los casos analizados en esta sección. En el caso de Pb no fue posible detectar este ion en el medio alcohólico, sino que todo fue encontrado en los flóculos sedimentados (fracción sólida), o sea que la adsorción fue prácticamente completa (Tabla IV-1). Para el Cr, Cu, y Cd el comportamiento es similar ya que incrementan su adsorción a medida que se incrementa la cantidad de sol. Este incremento en el porcentaje de adsorción con la cantidad de sol puede entenderse ya que al aumentar la cantidad de sol, aumenta significativamente el número de hidroxilos disponibles para la adsorción.

Respecto al comportamiento del Hg, podemos decir lo siguiente: En la Figura IV-6 se observa que, la adsorción del mercurio presenta un comportamiento peculiar debido a que para cantidades bajas de sol la adsorción es prácticamente completa, sin embargo, cuando se incrementa la cantidad de sol, mayor número de iones de Hg son adsorbidos, o sea que el proceso es muy rápido haciendo que, después de las primeras inyecciones, los iones Hg han floculado la mayor cantidad de partículas de sílice, o sea que la sílice se agota y ya no hay como adsorber el resto de los iones de Hg. Esto es más notorio para valores altos de la CFC; si hay muchos iones de Hg, éstos floculan rápidamente las partículas de sílice que encuentran, agotándolas; consecuentemente los iones de Hg restantes ya no tienen partículas en donde se adsorban y permanecen en el medio (en este caso alcohol) por lo tanto la adsorción disminuye.

### V-1.2.- SÍLICE: INYECCIÓN SENCILLA EN MEDIO ALCOHÓLICO.

Una vez que la CFC ha sido determinada para los diferentes iones metálicos y las diferentes cantidades de sol de sílice, se realiza el experimento de inyección sencilla introduciendo al sistema de una sola inyección, una concentración igual a la CFC. Hay que recordar que la CFC es la mínima cantidad de iones metálicos necesaria para flocular el sistema; debido a esto se espera que en el procedimiento de inyección sencilla se flocule el sistema con la adición del floculante.

En las Figuras IV-7 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) se puede apreciar los perfiles de floculación de diferentes cantidades de soles de sílice para los diferentes cationes usados en este trabajo. Como se puede observar de estas gráficas, una vez que los iones metálicos son introducidos en una sola inyección, el tamaño de los agregados aumenta rápidamente.

Cuando el tamaño de los agregados es muy grande, estos se sedimentan desapareciendo del volumen iluminado en el dispersor de luz. Debido a esto, los tamaños de partícula medidos por el dispersor de luz, después de un cierto tiempo, comienzan a disminuir; esto no significa que los agregados se están rompiendo, solo que los agregados grandes se están sedimentando.

Como puede observarse, el proceso de inyección sencilla es muy rápido y puede no ser tan eficiente como el de inyección múltiple en donde la adición es muy lenta (Tabla IV-1). El proceso de inyección sencilla puede dejar una cantidad considerable de partículas de sílice sin flocular; en lugar de tener una situación en donde prácticamente todas las partículas han formado agregados de tamaño grande, se puede dar el caso de que solo una parte de los soles haya floculado produciendo agregados extremadamente grandes.

En la Figura IV-8 se puede apreciar la rapidez con que crecen los flóculos en función de la concentración de sol. Esta velocidad de floculación se obtuvo midiendo la pendiente inicial obtenida de los perfiles de floculación reportados en las Figuras IV-7 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg). Esta gráfica muestra una diferencia considerable en la rapidez de floculación para los diferentes metales utilizados en este trabajo. Para el caso del Cu se tiene una velocidad de 172.4 nm/min, mientras que para el Cd la rapidez de floculación resulta ser de 2748.9 nm/min, lo que significa una diferencia de más de un orden de magnitud; esto cuando la cantidad de sol es de 0.5 ml. Sin embargo, cuando aumentamos la cantidad de sol (hasta alcanzar los 3.5 ml), las velocidades de floculación se aproximan unas a otras alcanzando un valor cercano a 10,000 nm/min.

Con el objeto de asegurar que el proceso de floculación ocurre debido a la presencia de los iones metálicos y no debido al agua añadida al sistema de sol de sílice, se realizaron los experimentos de inyección múltiple y de inyección sencilla, inyectando las mismas cantidades de agua.

En la Figura IV-9 se muestran los perfiles de floculación para inyección múltiple e inyección sencilla. Como puede observarse, el tamaño de partícula aumenta solo ligeramente; esto puede ser debido a que el agua añadida completa la reacción de hidrólisis en el proceso sol-gel, aumentando los grupos silanoles ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) que son los grupos que participan activamente tanto en el proceso de adsorción de los iones metálicos como en el proceso de condensación para formar los agregados. Cuando el tamaño de la doble capa eléctrica se reduce y las partículas pueden aproximarse unas a otras, se puede dar una reacción de condensación entre los grupos hidróxilo de partículas diferentes, quedando unidas químicamente. Consecuentemente, el agua añadida al sistema no es, de ningún modo, el agente que produce la floculación del sistema.

En la Figura IV-10 se muestra la dependencia del pH con la concentración de los iones metálicos, aquí en este caso tomamos como ejemplo al ion cobre, en esta gráfica se ve claramente que al ir adicionando el ion metálico al sistema, el pH va decayendo. Para el sol de sílice este perfil muestra una disminución rápida para las cantidades de 0.5 y 1.0 ml de sol, cuando se utilizan cantidades mayores muestran el mismo perfil al inicio de la adición pero posteriormente la disminución del pH es menor llegando a ser casi asintótico.

Este comportamiento comprueba que un ion metálico desplaza a un ion  $\text{H}^+$  de los grupos silanoles de la superficie del sol, quedando el ion metálico con una sola carga positiva, la cual le permite unirse a otro sol actuando como puente. Esto está de acuerdo con los tres mecanismos anteriormente propuestos para el crecimiento de las partículas, donde podemos ver que cuando se inicia la reacción se reduce el pH, continuando esta reducción hasta que totalmente se agotan los sitios activos en el sistema, con el consecuente crecimiento de las partículas lo que provoca la floculación.

Respecto a los resultados obtenidos de adsorción para el proceso de inyección sencilla en etanol, vemos de la Figura IV-11 que para bajas cantidades de sol (de 0.5 a 1.5 ml) el porcentaje de metales adsorbidos aumenta hasta alcanzar un 99%. Cuando la cantidad de sol es de 3.5 ml, para cuatro de los cationes la adsorción es mayor del 99%, mientras que para el Hg baja hasta alcanzar un valor de 83%; las razones para este comportamiento ya se explicaron.

### V-1.3.- SÍLICE: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ACUOSO.

En esta sección analizaremos los resultados obtenidos cuando el proceso de floculación se lleva a cabo en un medio acuoso. En este caso se esperan comportamientos diferentes debido a que el agua es un reactivo en el proceso sol-gel, ya que su adición favorece el proceso de hidrólisis de la reacción.

En las Figuras IV-12 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) se pueden observar los perfiles de floculación cuando se añaden 0.1 ml de los iones metálicos. Como antes mencionamos, las pequeñas flechas en la parte inferior de las gráficas muestran los tiempos a los cuales se inyectan los cationes.

Como notamos, en todos los perfiles se puede observar claramente dos diferentes regímenes: el primero el cual corresponde al periodo de inducción en el cual los iones metálicos son adsorbidos en las partículas y el segundo en el cual las partículas comienzan a juntarse para formar los agregados. A partir de estos perfiles es posible obtener la CFC para todos los cationes.

Para este caso, los tiempos de floculación son graficados en la Figura IV-13 en función de la cantidad de sol; en esta gráfica puede verse que cuatro de los cationes se comportan en forma similar, excepto el Hg para el cual los tiempos de floculación son considerablemente mayores.

En la Figura IV-14 se muestra una gráfica de la CFC en función también de la cantidad de sol de sílice. Como en la figura anterior, cuatro de los cationes tienen un comportamiento parecido excepto el Hg para el cual la cantidad de CFC es considerablemente mayor. Esto significa, como en el caso alcohólico, que para una cantidad dada de sol se requiere una mayor cantidad de iones de Hg, o sea que, si fijamos la cantidad de sol, más iones Hg son adsorbidos respecto a los otros cuatro.

El proceso de floculación es controlado en gran parte por el pH del sistema. Esto es debido a que, para un pH alcalino, el hidrógeno de los grupos silanoles es removido, quedando las partículas cargadas negativamente. Esto estabiliza la dispersión de partículas de sílice. Cuando los iones metálicos son añadidos al sol, el pH del sistema se reduce, las partículas van reduciendo su carga negativa (debido a la carga positiva de los cationes), la doble capa se va reduciendo y el sistema finalmente flocula.

Respecto a los resultados de adsorción para inyección múltiple en medio acuoso reportados en la Figura IV-15, vemos que depende mucho del tipo de catión. El Hg se adsorbe completamente para bajas cantidades de sol pero baja considerablemente hasta 56.72%; este comportamiento del Hg es común a los otros dos casos tratados anteriormente. Respecto a Cu vemos un comportamiento similar, comenzando con 93% pero terminando con prácticamente 100%. El Pb y el Cr tiene un comportamiento similar uno al otro: comienzan con una adsorción alrededor del 65% para bajas cantidades de sol, pero después se incrementa hasta una adsorción mayor del 95%. Finalmente, el Cd tiene un comportamiento monótonamente creciente desde 30% hasta 78.5%.

## V-2.- ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA SOLES DE ALÚMINA.

En esta sección analizaremos los resultados obtenidos cuando se utilizan soles de alúmina en medio alcohólico y acuoso, añadiendo los iones metálicos en las dos formas antes mencionadas: inyección múltiple e inyección sencilla.

### V-2.1.- ALÚMINA: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ALCOHÓLICO.

El proceso de floculación de soles de alúmina se llevó a cabo mediante la adición, por inyección múltiple, de cinco diferentes iones metálicos: Pb, Cr, Cu, Cd, y Hg. Estos iones metálicos fueron añadidos de manera similar como se hizo con los soles de sílice. Los perfiles de floculación de las partículas de alúmina son mostrados en las Figuras IV-17 (Pb; Cr, Cu, Cd y Hg). Aquí puede observarse que a medida que se incrementa la cantidad de sol utilizada se requieren más iones metálicos para flocular el sistema; como se dijo anteriormente las flechas pequeñas indican el momento de la adición de los iones metálicos. Es interesante notar que para los soles de alúmina se requieren más inyecciones para llegar a la floculación que con el sol de sílice; aquí también se considera que el sistema ha floculado cuando el tamaño del agregado es tan grande que desaparece del volumen dispersor por efectos de sedimentación. Debido a esto, se observa en las figuras que el tamaño de los agregados alcanza un valor alrededor de 4000 nm.

Como puede observarse de las Figuras IV-17 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg), para una determinada cantidad de sol, el tamaño del agregado crece inicialmente de forma muy lenta; esto es debido a que se requieren varias inyecciones de iones metálicos para alcanzar la concentración de floculación crítica (CFC). Por ejemplo, en el caso de la floculación con iones de plomo, cuando se utilizan 0.5 ml de sol de alúmina se requieren seis inyecciones; en este momento el tamaño del agregado crece rápidamente. De aquí vemos, como se dijo anteriormente, que hay dos regímenes de crecimiento de los agregados.

Esto es importante ya que como se menciono si se quiere utilizar este procedimiento para remover iones metálicos de aguas residuales, durante el primer régimen la sedimentación es pequeña ya que el tamaño de partícula también es pequeño.

Como puede observarse de las Figuras IV-17 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) la floculación con 0.5 ml de sol de alúmina para los cinco metales trabajados es muy similar al sol de sílice ya que se requieren de entre 5 y 7 inyecciones para alcanzar la CFC, siendo 5 para el caso de cromo y 7 para el cadmio. Estas diferencias muestran que cada uno de los metales tienen diferente afinidad por las partículas de alúmina. Esto puede apreciarse mejor en las Figuras IV-18 y IV-19 en donde se muestra, por un lado el tiempo de floculación en función de la cantidad de sol para los diferentes cationes y por otro lado la CFC también en función de la cantidad de sol para los

diferentes cationes. Aquí puede observarse que para plomo y cadmio las cantidades de iones requeridos son muy similares entre sí llegando a ser iguales cuando se utilizan las cantidades de sol mayores de dos ml. Para este tipo de sol los iones cobre y mercurio presentan un comportamiento igual, mientras que respecto al cromo es menor la cantidad de iones de este metal que se requieren para flocular el sistema, lo que hace que se requiera mayor cantidad de soles de alúmina para la misma cantidad de iones cromo haciendo menos eficiente el proceso de remoción. Como ya se mencionó anteriormente, esto determina la cantidad de agente floculante necesaria para remover los iones metálicos del medio.

Respecto al proceso de adsorción para inyección múltiple, en la Figura IV-20 se observa que en todos los casos la adsorción es mayor del 96% para todos los cationes y todas las cantidades de sol de alúmina utilizados. Para los cationes plomo, cobre y mercurio la adsorción es mayor del 99%, mientras que para el cromo la adsorción es alta (99%) únicamente cuando se usa 0.5 ml de sol. En el caso del ion cadmio se nota que cuando se usan cantidades menores a 1.5 ml de sol la adsorción es alrededor del 97% y aumenta conforme se incrementa la cantidad de sol hasta un 100%.

Para este caso el comportamiento de todos los iones es similar ya que se incrementa la adsorción a medida que se incrementa la cantidad de sol. Este incremento, como se mencionó anteriormente, puede entenderse ya que al aumentar la cantidad de sol aumenta significativamente el número de hidroxilos disponibles para la adsorción.

### **V-2.2.- ALÚMINA: INYECCIÓN SENCILLA EN MEDIO ALCOHÓLICO.**

De manera similar a los soles de sílice, una vez que se ha determinado la CFC para los diferentes iones metálicos y las diferentes cantidades de sol, se realiza el experimento de inyección sencilla introduciendo en el sistema, de una sola inyección, una cantidad igual a la CFC. Recordemos que la CFC es la mínima cantidad de iones metálicos necesarios para flocular el sistema; debido a esto se espera que en el procedimiento de inyección sencilla se flocule el sistema con la adición del floculante.

En las Figuras IV-21 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) se muestran los perfiles de floculación de diferentes cantidades de sol de alúmina para los diferentes iones utilizados en este trabajo. Como puede observarse de estas gráficas, una vez que los iones metálicos son introducidos en una sola inyección, el tamaño de los agregados aumenta rápidamente.

Cuando el tamaño de los agregados es muy grande, estos se sedimentan desapareciendo del volumen iluminado en el dispersor de luz. Debido a esto los tamaños de partícula medidos por el dispersor de luz, después de un tiempo, empiezan a disminuir; esto no significa un rompimiento de los agregados, solo que los agregados grandes se están sedimentando.

Como puede notarse, el proceso de inyección sencilla es muy rápido y puede no ser tan eficiente como el de inyección múltiple en donde la adición es muy lenta. Esto es debido a que las cantidades adsorbidas de iones metálicos, para la misma cantidad de sol, son menores en varios casos como lo podemos constatar en la Tabla IV-1.

En la Figura IV-22 se puede observar la rapidez con que crecen los floculos en función de la concentración de sol. Como se dijo anteriormente la velocidad de floculación se obtuvo mediante la pendiente inicial a partir de los perfiles de floculación reportados en las Figuras IV-21. Esta gráfica muestra una diferencia considerable en la rapidez de floculación para los diferentes metales utilizados en este trabajo. Para el caso de Cu se tiene una velocidad inicial de 129 nm/min, mientras que para Cr la rapidez de floculación resulta ser de 1046 nm/min, lo que significa una diferencia de un orden de magnitud; esto cuando la cantidad de sol es de 0.5 ml. Sin embargo, cuando aumentamos la cantidad de sol (3.5 ml), las velocidades de floculación se aproximan unas a otras alcanzando una velocidad cercana a 9000 nm/min. En los casos de Pb y Cd inician con una rapidez de floculación de 168 y 202 nm/min respectivamente y van aumentando conforme se incrementa la cantidad de sol hasta llegar a una rapidez de floculación cercana a los 4000 nm/min siendo menor que los otros tres iones metálicos.

Como en el caso anterior de los soles de sílice nos aseguramos que la floculación es debida a la presencia de los iones metálicos y no debida al agua; para ello se realizaron experimentos de inyección múltiple e inyección sencilla, inyectando las mismas cantidades de agua. En la Figura IV-23 puede observarse que para los dos tipos de inyección el tamaño de partícula solo sufre ligeras cambios; esto es debido a que como mencionamos anteriormente el agua completa la reacción de hidrólisis en el proceso Sol-Gel aumentando los grupos silanoles ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) que son los grupos que participan activamente en el proceso de adsorción de los iones metálicos. Sobre la base de la teoría de la doble capa, al aproximarse unas partículas a otras se puede dar una reacción de condensación entre los grupos hidróxilo de partículas diferentes, quedando unidas químicamente; consecuentemente podemos concluir que el agua añadida al sistema no es de ningún modo el agente que produce la floculación del sistema.

En la Figura IV-24 se muestra la dependencia del pH con la concentración de los iones metálicos, en este caso también tomamos como ejemplo al ion cobre, en esta gráfica nuevamente se ve que al ir adicionando el ion metálico al sistema, el pH va decayendo. Para el sol de alúmina este perfil muestra una disminución paulatina del valor del pH para todas las cantidades de sol utilizadas.

Este comportamiento esta de acuerdo con los tres mecanismos anteriormente propuestos para el crecimiento de las partículas, donde podemos ver como lo mencionamos anteriormente que

cuando se inicia la reacción se reduce el pH, continuando esta reducción hasta que totalmente se agotan los sitios activos en el sistema (en este caso aluminosoles), con el consecuente crecimiento de las partículas lo que provoca la floculación.

Es interesante notar como el comportamiento del pH en estos perfiles tienen características peculiares para cada sistema (silanosoles y aluminosoles), lo cual está de acuerdo con las diferentes estructuras que adoptan cada uno de los sistemas.

Respecto a los resultados obtenidos de adsorción para el proceso de inyección sencilla en etanol, vemos de la Figura IV-25 que para los cationes Pb, Cr, Cu, y Hg la adsorción es mayor del 97.5%, para todas las cantidades de sol utilizadas, aunque se ve un incremento conforme va aumentando la cantidad de sol utilizada, hasta llegar a una adsorción prácticamente total cuando utilizamos 3.5 ml de sol.

### **V-2.3.- ALÚMINA: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ACUOSO.**

En esta sección analizaremos los resultados obtenidos para los soles de alúmina cuando el proceso de floculación se lleva a cabo en un medio acuoso. En este caso, como lo mencionamos anteriormente, se espera un comportamiento diferente esto es debido a que, como sabemos, el agua es un reactivo necesario para el proceso Sol-Gel y su adición completa la etapa de la hidrólisis de la reacción.

En las Figuras IV-26 se pueden observar los perfiles de floculación cuando se van añadiendo los iones metálicos en porciones de 0.1 ml. Como antes las flechas pequeñas en la parte inferior de las gráficas muestran los tiempos a los cuales se inyectan los cationes.

Como en el caso de la inyección múltiple en medio alcohólico en este caso también, en todos los perfiles, puede notarse claramente dos regímenes diferentes: El primero el cual corresponde al periodo de inducción en donde los iones metálicos son adsorbidos en las partículas y el segundo en el cual las partículas se juntan para formar los agregados. De estas figuras se puede notar que para todos los cationes el número de inyecciones necesarias para que los agregados crezcan (floculen) es muy similar; esto es que requieren de 7 a 9 inyecciones cuando se utilizan 0.5 ml de sol y de 13 a 15 inyecciones cuando se tienen 3.5 ml de sol. A partir de estos perfiles es posible obtener la CFC para todos los cationes.

Para el caso del sol de alúmina, los tiempos de floculación son graficados en la Figura IV-27 en función de la cantidad de sol; en esta figura puede observarse que los cationes Pb, Cd y Hg presentan el mismo comportamiento teniendo sus tiempos de floculación iguales; para el caso del Cu, aunque la tendencia es similar, los valores del tiempo de floculación son mayores. Sin embargo el que presenta los menores tiempos para las mismas cantidades de sol es el cromo.

En la Figura IV-28 se muestra una gráfica de la CFC en función de la cantidad de sol de alúmina. Como en el caso de la figura anterior los cationes Pb, Cd y Hg tienen un comportamiento igual el catión cobre aunque tiene la misma tendencia sus valores de CFC son mayores caso contrario que sucede con el Cr el cual su CFC es menor.

Respecto a los resultados de adsorción para inyección múltiple en medio acuoso la Figura IV-29, muestra la misma tendencia que para los otros sistemas, pero con una reducción considerable, en algunos casos, de la adsorción iónica; por ejemplo, el catión cadmio en este sistema tiene adsorciones altas con todas las cantidades de sol utilizadas, sin embargo el plomo inicia con una adsorción baja (56.11%) cuando se utilizan 0.5 ml de sol y se incrementa hasta un valor de 98.50% cuando se utilizan 3.5 ml de sol. El catión cobre tiene una excelente adsorción en este sistema pues sus valores de adsorción van de 99.3% al 100% en el intervalo de cantidades utilizadas de sol. De los cationes metálicos Cr, y Hg podemos decir que presentan buenas adsorciones en el sistema de alúmina debido a que su adsorción va de 93 al 100% en el intervalo de cantidades de sol.

### **V-3.- ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA SOLES DE SÍLICE/ALÚMINA.**

En esta sección analizaremos los resultados obtenidos para los soles de sílice/alúmina en los medios alcohólico y acuoso; añadiendo los iones metálicos trabajados en forma de inyección múltiple e inyección sencilla.

#### **V-3.1.- SÍLICE/ALÚMINA: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ALCOHÓLICO.**

El proceso de floculación de soles de sílice/alúmina se llevó a cabo igual que en los casos anteriores mediante la adición por inyección múltiple de los cinco iones metálicos trabajados. La inyección se hizo de igual manera como lo reportamos anteriormente. Los perfiles de floculación de las partículas de sílice/alúmina se muestran en las Figuras IV-31 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg); aquí igual que en los casos anteriores se requiere un aumento constante de la cantidad de iones metálicos necesarios para flocular al aumentar la cantidad de sol. Como en los casos anteriores las pequeñas flechas mostradas en la parte inferior de cada gráfica indica el momento en que los 0.1 ml de la solución de iones metálicos son adicionados al sol.

Es interesante notar que los procesos de floculación de los diferentes metales tienen un comportamiento característico que no se puede decir que sea similar a ninguno de los dos soles estudiados anteriormente, ya que aquí el número de inyecciones varía de uno a cinco para la misma cantidad de sol (en este caso 0.5 ml de sol).

Esta tendencia a utilizar cantidades notoriamente diferentes de iones metálicos para flocular las diversas cantidades de sol se observan en las figuras ya que para una cantidad de 3.5 ml de sol requerimos para el ion cobre de 7 inyecciones y para el ion mercurio requiere 22.

Podemos explicar este comportamiento de la siguiente manera: La hidrólisis y condensación catalizada por bases tanto del alcóxido de silicio como del alcóxido de aluminio tienen diferentes velocidades de reacción, ya que al llevar a cabo la formación de los soles de sílice/alúmina se forman en la primera etapa de reacción unas partículas con centro rico en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y conforme procede la reacción sol-gel la cascara o el exterior rico en  $\text{SiO}_2$  es condensado sobre el centro. Consecuentemente los soles de sílice/alúmina son nano compositos donde el centro, de la mayor parte de las partículas es rico en aluminio mientras que la cascara o exterior es rico en silicio. Aunque la composición molar para el sistema sílice/alúmina corresponde a caolinita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) la diferencia en las reactividades químicas de ambos alcóxidos produce, además de caolinita, fase mulita ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Aquí como en los casos anteriores la floculación se considera que ya se llevo a cabo cuando el tamaño de los agregados es tan grande que desaparece del volumen dispersor por efectos de sedimentación. En este caso también es interesante notar como el tamaño de los agregados varía notablemente de un metal a otro. En estas figuras también se observa los dos regímenes mencionados anteriormente: el primero de crecimiento lento debido a la adición de cationes y el segundo donde ya se a alcanzado la CFC y el proceso de agregación se acelera. Aquí también son notorias las diferencias de comportamiento entre los diferentes iones metálicos que van desde el cobre donde para cantidades pequeñas de sol no es notorio el primer régimen ya que presenta un súbito aumento del tamaño de partícula llegando a flocular en unos pocos minutos; mientras que para el mercurio se requiere inicialmente de varios minutos y se llega a utilizar más de una hora para la floculación cuando se utilizan 3.5 ml de sol.

Debido al uso que se pretende dar a estos soles para remover iones metálicos de aguas residuales, estos datos son importantes ya que durante el primer régimen la sedimentación es pequeña y el tamaño de partícula también es pequeño. La duración de este primer régimen esta relacionada con el tiempo de residencia del agua a tratar con el agente floculante adicionado. Después de este periodo de residencia se produce la separación entre los agregados conteniendo los iones metálicos y el medio en cuestión.

La diferencia entre el número de inyecciones requeridas para flocular un sistema u otro sistema muestran la distinta afinidad de las partículas de sílice/alúmina con los cationes utilizados en este trabajo.

Esto puede apreciarse mejor en las Figuras IV-32 y IV-33 donde se muestra la relación del tiempo de floculación a la cantidad de sol para los diferentes cationes y por otro lado la CFC en

función de la cantidad de sol para los diferentes cationes. Como ya mencionamos anteriormente estos soles tienen un comportamiento característico, sin embargo en algunos casos su comportamiento se asemeja a los soles de sílice, como por ejemplo el comportamiento del ion mercurio en el cual se requieren las mayores cantidades de iones para flocular el sistema, lo que significa que para la misma cantidad de iones mercurio se requiere menos partículas de sol de sílice/alúmina, siendo más eficiente el proceso de adsorción. El ion cobre es el que requiere las menores cantidades de soles para flocular. Esto es importante ya que determina la cantidad de agente floculante necesaria para remover los iones metálicos del medio.

Respecto al proceso de adsorción mostrado en la Figura IV-34 para inyección múltiple, se observa que para los metales plomo, cromo y mercurio la adsorción es mayor del 99 % para todas las cantidades de sol utilizadas; para el cobre la adsorción inicial es de solo 98.4 % incrementándose conforme se aumenta la cantidad de sol utilizada hasta llegar a ser igual a la del mercurio. Es muy peculiar el caso del cadmio cuya adsorción inicial es de solo 89.7% incrementándose rápidamente de manera que, cuando se utiliza la cantidad de 1.5 ml, los valores de la adsorción están dentro del intervalo de los demás iones metálicos.

### **V-3.2.- SÍLICE/ALÚMINA: INYECCIÓN SENCILLA EN MEDIO ALCOHÓLICO.**

En este caso, una vez que se ha determinado la CFC para los diferentes iones metálicos y las diferentes cantidades de sol, se realiza el experimento de inyección sencilla introduciendo en el sistema, de una sola inyección, una cantidad igual a la CFC.

En las Figuras IV-35 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) se pueden apreciar los perfiles de floculación para diferentes cantidades de sol de sílice/alúmina para los diferentes iones usados en este trabajo. Como se ha observado en los casos anteriores cuando los iones metálicos son introducidos en una sola inyección, el tamaño de los agregados aumenta rápidamente.

Aquí también puede observarse que el proceso de inyección sencilla es muy rápido y puede no ser tan eficiente como el de inyección múltiple donde la adición es más lenta. El proceso de inyección sencilla puede dejar una cantidad considerable de partículas de sol sin flocular; en lugar de una situación donde prácticamente todas las partículas de sol han formado agregados de tamaño grande, se puede dar el caso de que solo una parte de las partículas hayan floculado produciendo agregados extremadamente grandes.

En la Figura IV-36 se puede apreciar la rapidez con que crecen los flóculos en función de la concentración de sol. La velocidad de floculación, al igual que en los casos anteriores, se obtuvo mediante la pendiente inicial de los perfiles de floculación de la inyección sencilla de las Figuras IV-35 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg). Esta figura muestra una diferencia considerable en la rapidez de floculación para los diferentes iones metálicos utilizados en este trabajo.

Por ejemplo para este tipo de soles, el cobre tiene una velocidad inicial de 143 nm/min mientras que el plomo tiene una de 2.0 nm/min, lo que significa una diferencia de más de un orden de magnitud, esto es cuando la cantidad de sol es de 0.5 ml. Sin embargo cuando se aumenta la cantidad de sol a 3.5 ml la velocidad de floculación para el ion el cobre aumenta hasta llegar a un valor de 8,000 nm/min, siendo para este ion donde se alcanzan las velocidades de floculación mayores. Es interesante notar que para este caso el mercurio tiene un comportamiento característico donde al inicio presenta un aumento en la velocidad de crecimiento (3755 nm/min) posteriormente a este punto decae su velocidad hasta llegar a 292 nm/min. Este comportamiento se debe a que su velocidad de floculación es tan rápida que los flóculos desaparecen del volumen dispersor.

También para este sistema se aseguro que el proceso de floculación ocurre debido a la presencia de los iones metálicos y no debida al agua añadida al sistema, se realizaron los experimentos en inyección múltiple e inyección sencilla, inyectando las mismas cantidades de agua. En la Figura IV-37 se muestran los resultados obtenidos.

Respecto a los resultados obtenidos sobre la adsorción de iones metálicos en el proceso de inyección sencilla en etanol vemos, de la Figura IV-39, que para los cationes plomo, cromo, cobre y mercurio la adsorción es cercana a 99% para las siete cantidades de sol utilizado (Tabla IV-1). Solo en el caso del cadmio cuando se utiliza la cantidad de 0.5 ml de sol la adsorción de iones es relativamente baja (86.0%) aumentando considerablemente al aumentar la cantidad de sol utilizada para mantenerse en el intervalo de los demás cationes trabajados.

El proceso de floculación es controlado en gran parte por el pH del sistema como se mencionó anteriormente, este comportamiento comprueba que un ion metálico desplaza a un ion  $H^+$  de los grupos silanoles y aluminos de la superficie del sol, quedando el ion metálico con una sola carga positiva, la cual le permite unirse a otro sol actuando como puente, de acuerdo a los mecanismos descritos anteriormente para el crecimiento de partículas, donde para un pH alcalino el hidrógeno de los grupos silanoles y aluminos es removido quedando las partículas cargadas negativamente, esto estabiliza la dispersión de partículas de sol; de modo que cuando los iones metálicos son añadidos el pH del sistema se reduce, las partículas van reduciendo su carga eléctrica negativa, debido a la carga positiva de los cationes, donde la doble capa se va reduciendo y el sistema finalmente flocula.

En la Figura IV-38 se muestran los perfiles de la dependencia del pH con la concentración de iones cobre para el caso del sol de sílice/alúmina este perfil muestra una disminución paulatina para todas las cantidades de sol, aunque notamos que cuando se utilizan 1.0, 1.5 y 2.0 ml de sol al finalizar la adición del catión cobre la disminución del pH es más lenta.

Esto se puede explicar debido a que se tiene estructuras de nano-compositos como se menciono anteriormente por lo que la disposición de los grupos a reaccionar es diferente y provoca un comportamiento al inicio parecido al sol de alúmina y al final tiene un comportamiento similar al sol de sílice.

### V-3.3.- SÍLICE/ALÚMINA: INYECCIÓN MÚLTIPLE EN MEDIO ACUOSO.

En esta sección analizaremos los resultados obtenidos cuando el proceso de floculación se lleva a cabo en medio acuoso. En las Figuras IV-40 (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg) se observan los perfiles de floculación cuando se efectúa la inyección múltiple en medio acuoso; al igual que antes las flechas pequeñas en la parte inferior de las gráficas muestran los tiempos a los cuales se añaden los 0.1 ml de iones metálicos. En los perfiles de floculación para el sol de sílice/alúmina puede notarse claramente los dos regímenes que se han mencionado anteriormente el primero que corresponde al periodo de inducción y el segundo donde las partículas forman los agregados. De estas figuras podemos observar que la cantidad de inyecciones necesarias para lograr la floculación varía mucho dependiendo del catión metálico y de la cantidad de sol utilizado, así podemos notar que para el catión mercurio se requieren para 0.5 ml de sol únicamente 6 inyecciones y para 3.5 ml de sol se requieren 33 inyecciones. Mientras que para el catión cromo se requieren 10 inyecciones para flocular 0.5 ml de sol y 17 inyecciones para flocular 3.5 ml de sol. Los demás cationes trabajados están dentro de este intervalo de variación en el número de inyecciones.

Los tiempos de floculación en función de la cantidad de sol de sílice/alúmina son graficados en la Figura IV-41 aquí se puede observar, al igual que para el caso de los soles de sílice, que los cationes plomo, cromo, cobre y cadmio tienen un comportamiento similar ya que la gráfica del tiempo de floculación en función del sol presenta un aumento paulatino del tiempo de floculación con el aumento de la cantidad de sol. Sin embargo, para el catión mercurio el comportamiento es notoriamente diferente debido a que se tienen los mayores tiempos de floculación y el incremento entre dos cantidades consecutivas de sol es mayor (Tabla III-1).

En la Figura IV-42 se muestra una gráfica de la CFC en función de la cantidad de sol. Como en la Figura IV-41 cuatro de los cationes tiene un comportamiento parecido excepto el mercurio para el cual la CFC presenta un incremento mayor, al incrementar la cantidad de sol. Esto significa, como en el caso de la inyección múltiple en medio alcohólico, que para una cantidad dada de sol se requiere una mayor cantidad de iones de mercurio para flocular el sistema.

Con respecto a los resultados de la adsorción Figura IV-43 se puede observar que los cationes cromo y cobre presentan adsorciones de más del 99% con todas las cantidades de sol

utilizadas; para los casos de plomo y mercurio los porcentajes de adsorción iniciales son de 96 y 91% respectivamente incrementándose conforme se aumenta la cantidad de sol hasta llegar a más de 99%. Sin embargo, el comportamiento del cadmio es diferente ya que inicia con una adsorción de solo 68.8% la cual se va incrementando hasta llegar a un 98.3% cuando se utiliza 3.5 ml de sol de sílice/alúmina.

#### **V-4.- ANÁLISIS COMPARATIVO PARA SOLES DE SÍLICE, ALÚMINA Y SÍLICE/ALÚMINA.**

En esta sección haremos un análisis comparativo de los resultados obtenidos para los soles de sílice, alúmina y sílice/alúmina en los medios alcohólico y acuoso, añadiendo los iones metálicos trabajados en forma de inyección múltiple e inyección sencilla.

##### **V-4.1.- ANÁLISIS COMPARATIVO: INYECCIÓN MÚLTIPLE.**

Con respecto a la concentración de floculación crítica se puede decir que para los sistemas trabajados, la CFC es mayor en agua que en medio alcohólico; esto es importante debido al uso potencial que se pretende dar a estos sistemas ya que nos dice que estos soles son más eficientes como adsorbentes de iones metálicos en medio acuoso que en medio alcohólico.

Por otra parte el comportamiento de la CFC para el sistema de sílice/alúmina, aunque tiene características propias, guarda más semejanza con el sistema de sílice que con el de alúmina; en general se presenta un incremento relativo a la sílice, en la cantidad de iones metálicos necesarios para producir la floculación. Es interesante notar que, para el caso del ión mercurio, el incremento en la adsorción del sistema sílice/alúmina es considerablemente mayor.

De las Figuras IV-5, IV-19 y IV-33 para el medio alcohólico y de las Figuras IV-14, IV-28 y IV-42 para el medio acuosos vemos que, en todos los casos, la CFC aumenta en relación lineal con el incremento de la cantidad de sol utilizada; observamos que tienen diferentes pendientes para cada ion metálico en los dos medios alcohólico y acuoso; esto nos dice que cada sistema adsorbe diferentes cantidades de iones metálicos; por ejemplo en el sistema de sílice/alúmina en medio acuoso cuando se utilizan 3.0 ml de sol se adsorben 140 ppm de iones plomo y 196 ppm de iones mercurio. Es interesante notar que el sistema de alúmina no es tan selectivo en este sentido, o sea que, a pesar que el comportamiento para los diferentes iones tiene ordenadas al origen un poco diferentes, las pendientes son prácticamente iguales para todos los iones metálicos, lo que no sucede como lo indicamos en el ejemplo anterior para los otros casos.

En este sentido podemos decir que las partículas de sílice/alúmina tienen en su superficie una mayor cantidad de grupos silanoles que de aluminoles. Esto es debido a la mayor reactividad química que tiene el isopropóxido de aluminio respecto al etóxido de silicio. Como el alcóxido de aluminio reacciona más rápidamente, el núcleo de la partícula debe ser más rico en alúmina que en sílice, por lo que en la superficie, cuando ya se ha agotado la alúmina, queda esta superficie rica en sílice. Es previsible que si primero se hiciera un núcleo de sílice y luego se añadiera el alcóxido de aluminio, con la misma composición que las actuales partículas de sílice/alúmina, las líneas de la CFC serían más parecidas a las tomadas para alúmina que para las de sílice.

#### V-4.2.- ANÁLISIS COMPARATIVO: INYECCIÓN SENCILLA.

Como sabemos la rapidez de crecimiento de los flóculos se obtiene de la pendiente inicial de los perfiles de agregación mostrados en las Figuras IV-7, IV-21 y IV-35 para todos los metales trabajados (Pb, Cr, Cu, Cd y Hg); las gráficas de la rapidez de crecimiento de los agregados se muestran como una función de la cantidad de sol en las Figuras IV-8, IV-22 y IV-36 para los soles de sílice, alúmina, y sílice/alúmina respectivamente.

Las tres gráficas de velocidad de floculación no muestran una tendencia definida respecto a algún catión, sin embargo todos ellos son buenos candidatos para producir una rapidez razonablemente grande en el crecimiento del flóculo y por lo tanto una buena adsorción de ellos mismos en la superficie de las partículas.

Prácticamente en todos los casos la velocidad de floculación, o sea la rapidez con que crece el flóculo con el tiempo, es una función monótonamente creciente de la cantidad de sol utilizada en cada caso. Sin embargo, puede observarse que para la sílice y para la alúmina la velocidad de floculación tiende a ser la misma para todos los cationes utilizados cuando la cantidad de sol es grande (3.5 ml), mientras que para la sílice/alúmina no sucede este efecto.

Respecto a la velocidad de floculación vemos que a pesar de las diferencias en las estructuras químicas de los tres tipos de partículas (sílice, alúmina y sílice/alúmina), ésta tiene un perfil razonablemente parecido para los tres tipos de sistemas. Esto es un reflejo de que los grupos funcionales importantes para el proceso de floculación son los grupos ( $\text{OH}^-$ ) unidos ya sea al silicio o al aluminio.

Es importante mencionar que en todos los casos las gráficas de rapidez de crecimiento de los flóculos en función de la cantidad de sol son características de cada metal en cada sistema; en este sentido es interesante notar el comportamiento del plomo que en el sol de sílice/alúmina presenta una menor velocidad de crecimiento de los flóculos llegando a tener una velocidad de solo 728 nm/min cuando utilizamos 3.5 ml de sol. El comportamiento del ion mercurio es

diferente en este mismo sistema, ya que en este caso se incrementa, pasa por un máximo y, cuando la cantidad de sol aumenta a más de 2.0 ml, se nota una disminución considerable de la velocidad de crecimiento, llegando a un valor final de 292 nm/min cuando se utilizan 3.5 ml de sol. En todos los demás casos como ya mencionamos el crecimiento es una función monótona de la cantidad de sol utilizada y el intervalo en que cambia la velocidad de floculación es prácticamente el mismo para todos los sistemas: entre 100 nm/min para pequeñas cantidades de sol y 10,000 nm/min para grandes cantidades de sol. Esto permite determinar en que momento el tamaño del agregado es lo suficientemente grande para que se sedimente por efecto de la gravedad.

#### **V-4.3.- ANÁLISIS COMPARATIVO: ADSORCIÓN DE IONES METÁLICOS.**

Respecto a la adsorción de los iones metálicos vemos que, para sílice en medio alcohólico (Figura IV-6), la adsorción es, en general, mayor del 95%, mientras que en medio acuoso (Figura IV-15) los valores de la adsorción presentan una dispersión muy grande: desde el 30% hasta prácticamente el 100%. Esta gran diferencia se puede explicar debida a la presencia de especies  $(OH)^-$  del agua las cuales compiten con los  $(OH)^-$  que se encuentran sobre la superficie de las partículas (grupos silanoles y aluminoles) así como también a la diferente afinidad que existe entre el átomo central de la partícula (silicio o aluminio) y el ion metálico adicionado.

La adsorción sobre las partículas de sílice muestra, como caso curioso, el hecho de que el mercurio presenta, en todos los casos y para altos valores del contenido de sol, valores bajos de adsorción. Esto puede deberse al hecho de que la CFC para el mercurio es la más grande, o sea que para una cantidad dada de sol se requieren muchos iones mercurio para flocular el sistema. Esto produce que las partículas que están adsorbiendo los iones mercurio tengan mayor carga positiva la cual repele a los restantes iones mercurio dificultando su adsorción.

Con respecto a la adsorción de iones metálicos por partículas de alúmina en medio alcohólico por inyección múltiple (Figura IV-20), inyección sencilla (Figura IV-25) y para medio acuoso en inyección múltiple (Figura IV-29), vemos que prácticamente en todos los casos la adsorción es mayor del 90 % para bajas cantidades de sol y es prácticamente 100% cuando la cantidad de sol es grande (3.5 ml). Esto significa que la alúmina es mejor adsorbedor de los iones metálicos usados en este trabajo con respecto a la sílice. Sin embargo, el plomo por inyección múltiple en medio acuoso, es el único que inicia con una adsorción baja (56.1%) para posteriormente igualarse a los demás.

Es interesante notar que, para el caso del sol de sílice/alúmina, la cantidad de iones metálicos adsorbidos (según lo muestran las figuras: Figura IV-34, Figura IV-39 y Figura IV-43) son más parecidos al sol de alúmina que al sol de sílice. Esto es un reflejo de lo reactivo que son los grupos aluminoles para la reacción de intercambio iónico con los cationes en el medio. Por lo tanto podemos decir que, en general, los grupos aluminoles controlan el proceso de adsorción de los iones metálicos. Aunque estos grupos aparecen en baja concentración en la superficie de la partícula, podemos concluir que la combinación sílice/alúmina es una buena combinación ya que tiene, por un lado un efecto de sinergia entre los grupos silanoles y aluminoles el cual produce una buena adsorción ambos grupos, y por otro lado el bajo costo del precursor de sílice (el TEOS) lo que hace al sistema más rentable. Adicionalmente, el sistema sílice/alúmina no presenta el problema de la sílice en donde para altos contenido de sol la adsorción del mercurio se ve reducida.

En el caso de la sílice/alúmina el porcentaje de los iones metálicos adsorbidos se incrementa monótonamente con la cantidad de sol. Para bajas cantidades de sol el cadmio presenta baja adsorción 86% para I.S. en etanol y más del 68% para I.M. en agua. Sin embargo, para cantidades de sol mayores de 1.0 ml la adsorción, para todos los cationes, es mayor del 96% independientemente si el proceso se lleva a cabo por inyección múltiple o por inyección sencilla en etanol o por inyección múltiple en agua. El cadmio es un catión difícil de remover, además de ser muy tóxico, sin embargo, si se le añade al sistema a tratar una cantidad suficiente de sol de sílice/alúmina y se añade en forma gradual, se pueden obtener adsorciones significativamente grandes (mayores al 96 %).

#### **V-4.4.- ANÁLISIS COMPARATIVO: DEPENDENCIA DEL pH.**

Las curvas de la dependencia del pH con la cantidad de sol para las partículas de sílice, alúmina y sílice/alúmina por inyección múltiple en medio acuoso (Figuras IV-10, IV-24 y IV-38) muestran en todos los casos, una disminución del pH con la cantidad de sol. Sin embargo, es importante notar que en el caso del sol de sílice el pH se reduce de 9.5 hasta valores cercanos a 5. Por otro lado, para soles de alúmina pura el pH se reduce de 9.5 hasta valores entre 5 y 6; mientras mayor fue la cantidad de sol mayor fue el pH final del sistema después de haberse añadido los iones metálicos.

Finalmente, para el sistema sílice/alúmina, vemos que el pH se reduce de 9.5 hasta valores entre 5.5 y 7.5, o sea que la reducción del pH no es tan drástica como en el caso del sol de sílice y del sol de alúmina.

El sistema sílice/alúmina podría en un momento dado servir como una especie de agente amortiguador para reducir los cambios de pH del agua a tratar, impidiendo que el pH del agua

cambie mucho, o sea que estabiliza el pH del sistema. Esto es importante ya que al disminuir el pH del sistema, éste deja de adsorber iones metálicos.

En base a este comportamiento y considerando la buena adsorción que presenta el sistema sílice/alúmina, creemos que es un buen candidato para ser usado como agente floculante para remover iones de metales pesados de aguas residuales del tipo industrial, en donde la cantidad de cationes que contiene es grande.

Este sistema de sílice/alúmina compite razonablemente bien con sistemas que consisten de partículas de sílice funcionalizadas con grupos tiol, en donde el grupo tiol es un excelente adsorbedor de iones metálicos, con la ventaja adicional de que este sistema es significativamente más económico que el que contiene los grupos tiol.

## CONCLUSIONES

- ❖ Los soles de sílice, alúmina y sílice/alúmina preparados por el método sol gel sirven para adsorber los diferentes iones metálicos Pb, Cd; Cr, Cu y Hg en solución alcohólica y acuosa. La adsorción de los iones metálicos se analiza por Absorción Atómica.
- ❖ Se desarrolló un sistema novedoso de sílice/alúmina. Este sistema se encontró que produce los mejores resultados como adsorbedor de los iones metálicos trabajados; ya que presenta una sinergia entre los grupos silanoles y aluminoles la cual produce una buena adsorción de ambos grupos; y por otro lado el bajo costo del precursor de sílice, lo que hace al sistema más rentable.
- ❖ Este sistema de sílice/alúmina presenta una estructura similar a las arcillas naturales, como la caolinita, lo que lo hace un sistema inocuo a la ecología, ya que los lodos de sedimentación producidos por polímeros orgánicos son muy poco densos y al calcinarlos producen una gran cantidad de contaminantes en el aire (humo negro) esto no sucede con los sistemas presentados aquí.
- ❖ Para el sistema de sílice/alúmina se obtuvieron adsorciones en general de más de 90%, para todos los casos, con los iones metálicos trabajados; lo que no sucede en los casos de los soles de sílice y alúmina donde se obtienen valores más dispersos; lo que es más notorio en el sol de sílice. Adicionalmente el sistema sílice/alúmina no presenta el problema de la sílice en donde para altos contenidos de sol la adsorción del mercurio se ve reducida. Otro caso importante es el del catión cadmio el cual es difícil de remover, además de ser muy tóxico, sin embargo, si se trata con una cantidad suficiente de sol de sílice/alúmina y se añade en forma gradual, se pueden obtener adsorciones mayores al 96%.
- ❖ Se vio que los procesos de agregación son fuertemente dependientes de la forma en que los iones metálicos son añadidos. Para el caso de inyección múltiple los perfiles de floculación muestran dos regímenes: el primero corresponde a la formación de microfloculos y esta caracterizado por un aumento lento en la velocidad de formación de los floculos, mientras que el segundo muestra un aumento rápido en el tamaño de partícula.

- ❖ Con respecto al proceso de floculación de los soles por inyección sencilla, el proceso de floculación en medio acuoso es tan rápido que no nos permitió hacer un muestreo; esto es muy importante ya que, como se pretende usar este tipo de sistemas como adsorbentes en los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales, los tiempos de sedimentación son importantes debido a que se requieren tiempos de residencia pequeños, sobre todo en plantas de tratamiento de aguas que trabajan en proceso continuo.
- ❖ La comparación de la cantidad de sol usado para adsorber cierta cantidad de cada uno de los iones metálicos en medio acuoso y medio alcohólico nos dice, que se requiere mayor cantidad de iones metálicos en medio acuoso que en medio alcohólico para flocular la misma cantidad de sol. Esto es importante ya que se requiere usar menos partículas de sílice, alúmina o sílice/alúmina para tener la misma eficiencia en el proceso de remoción de los iones de los cinco metales utilizados. Se determinó la cantidad de agente floculante para remover una cantidad dada de iones metálicos, esto optimiza la cantidad de agente requerido para remover estos iones; lo que conlleva a una economía en el proceso y produce una menor contaminación (comparada con los coagulantes orgánicos utilizados comúnmente), del agua que se quiere tratar mejorando la ecología del sistema.
- ❖ Como factor importante en el proceso de floculación en medio acuoso está el pH, debido a que tiene mucha influencia en los mecanismos de floculación. De las curvas de la dependencia del pH con la cantidad de sol, se encontró una disminución del pH con la cantidad de sol. Sin embargo, es importante notar que para el sistema sílice/alúmina la reducción del pH es menor que en los casos de la sílice y alúmina. Esto es importante ya que se encontró que al disminuir considerablemente el pH del sistema este deja de adsorber iones metálicos. De aquí se concluye que el intervalo de aplicación de estos sistemas floculantes es arriba de  $\text{pH}=5$  esto es importante; ya que puede haber ligeras variaciones en el pH del agua a tratar, pero en ningún caso el pH debe ser menor a cinco.
- ❖ Este sistema de sílice/alúmina compite razonablemente bien con sistemas de partículas de sílice funcionalizadas, con la ventaja adicional de que es significativamente más económico.
- ❖ Mediante el uso de estos tipos de floculantes, se logran velocidades de formación de agregados altas (entre 1000 y 10,000  $\text{nm}/\text{min}$ ) lo cual produce agregados de gran tamaño, dando lugar a una rápida sedimentación. Esto es importante ya que reduce el tiempo de residencia del agua tratada.

# BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Huang C.P., Hsieh Y.S., Park S.W., Corapcioglu H.O., Bowers A.R. y Elliot H.A. "Chemical Interactions Between Heavy Metal Ions and Hydrous Solids". "Metal Speciation, Separation and recovery", Patterson and Possino Eds. Lewis Publishers, USA, (1987).
- 2.- Culp R.L., Wesner G.M. and Culp G.; "Handbook of Advanced Wastewater Treatment", Van Nostrand-Reinhold, USA, (1978).
- 3.- Barceló I., Flores J., Solís H., "La importancia de la Especiación Química en el Estudio de la Contaminación del Agua", Reporte de Investigación de la D.C.B.I., UAM-A, No. 267, (1991).
- 4.- a) Deam J.A., "Lange's Handbook of Chemistry" Mc Graw-Hill, USA, 12nda edición, (1979).  
b) Keeler r., "Basic Tables in Chemistry, McGraw-Hill, USA, (1967).
- 5.- Plenskel E.R. "Manual de Toxicología Industrial" Edt. Urno, España, (1978), p. 94.
- 6.- a) Van Riensdijk W.H., De Wih J.C.M., Koopal L.K. y Bolt G.H., "Metal Ion Adsorption on Heterogenous Sustances: Adsorption Models", J. of Colloids and Interfase Science 116 (1987) 511-22.  
b) Van Riensdijk W.H., Bolt G.H., Koopal L.K. y Blaskmeer C.H., "Electrolite Adsorption on Heterogenous Sustances: Adsorption Models", J. of Colloids and Interfase Science 109 (1986) 219-28.
- 7.- Haas, A. "Chemistry of Si-S Components", Angew Chemistry. (International), 4 (1965) 1014.
- 8.- Bewsow S.W., "The Strenght of Chemical Bonds", J. of Chemical Education, 42 (1965) 502.
- 9.- a) Geenwood. G., "Chemistry of the Elements", Academic Press, London (1985).  
b) Cohow F.A. y Wilkiuson G., "Advance Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, USA 3a. Edición, (1970).
- 10.- Mehrotra R.C. y Bolila R, "Metal Carboxylates" Academic Press, U.K., (1983).
- 11.- Sánchez C y Livage J, "Sol-Gel Chemistry from Metal Alcoxides Precursors" New Journal of Chenistry 14 (1990) 513-21.
- 12.- Hench, L.L. and West, J.K., Chem, Rev. 90 (1990) 33.
- 13.- Klein, L.C. and Garvey, G.J.; "Soluble Silicates"; (ACS) (1990).
- 14.- Brinker, C.J. and Sherer, G.W.; "Sol-Gel Science, The Physica and Chenistry of Sol-Gel Processing"; Academic Press, N.Y. (1989).
- 15.- Arroyo, R. and Rodríguez R.; "Time Dependence of Particle Size and Particle Number in Silica Sols Under Reflux Condition"; J. Non-Cryst. Solids 151 (1992) 229-235.

- 16.- R. Rodríguez, R. Arroyo, P. Salinas; "Dynamic Light Scattering Studies of the Stability and Growth of Silica Particles" *J. Non-Cryst. Solids* 159 (1993) 73-79.
- 17.- R. Rodríguez, M. Flores, J. Gómez, V. Castaño; "Master Behavior for Gelation in a Fluorine Catalyzed Gels" *Materials Letters* 15 (1992) 242-247.
- 18.- R. Arroyo, A. Campero, R. Rodríguez; "Aggregation Profiles of Silica Sols in a Sol-Gel Unstable Reaction" *Materials Letters* 16 (1993) 89-95.
- 19.- R. Arroyo, R. Rodríguez, P. Salinas; "Master Behavior for Gelation in a Sol-Gel Process Under Different Temperature and pH Conditions" *J. Non-Cryst. Solids* 163 (1993) 90-96.
- 20.- R. Rodríguez, R. Arroyo; "Simple Model for the Instabilities in the aggregation of Silica Sols in a Sol-gel Process" *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 3 (No. 1) (1994).
- 21.- Braun, S., Rappoport, S., Zusman, R., Avmir, D. and Ottolenghi, M., *Mat. Lett.* 10, (1990) 1-2.
- 22.- Ebelmen, J.J.; *Ann.*, 57, (1846) 331.
- 23.- Levene, L., Thomas, I.M., U.S. Patent 3,640, 093 (1972).
- 24.- Dislich, H., *Angewandte Chemie* 10 (6), (1971) 363-370.
- 25.- Wainer, E., German Patent 1, 249, 832 April 11, (1968).
- 26.- Sowman, H.G., U.S. patent 3, 795, 542 (March 5 1974).
- 27.- Horikuri, S.; Tsuji, K.; Abe, Y.; Fukui, A. and Ichiki, Japanese patent 49-108325 (oct. 15, 1974).
- 28.- Shyu, S.G., Smith, T.J.; Baskaran, S.; Buchanan, R.C., "Better Ceramics Through Chemistry III, Eds. "Brinker, C.J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R., (Mat. Res. Soc, Pittsburg, Pa.), (1988) 767.
- 29.- Fukusima, J., *Yogyo Kyosoaisi*, 83 (1975) 204.
- 30.- Yamane, M, Caldwell, J.B. and Moore, D.T., "Better Ceramics Through Chemistry III", Eds. Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R., (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa., 1988) 767.
- 31.- Yamane, M, Caldwell, J. B. and Moore, D. T., *J. Non-Cryst. Solids* 85 (1986) 244-246.
- 32.- Hirano, S. and Kato, K. *J. Non-Cryst. Solids* 85 (1989).
- 33.- L. C. Klein; *Ann. Rev. Mater. Sci.*; 20 (1985) 227.
- 34.- J. Wenzel; *J. Non-Cryst. Solids*.73 (1985) 693.
- 35.- S. Sakka; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; 63 (1984) 1136.
- 36.- J. Livage; *J. Solid State Chem.*; 64 (1986) 322.
- 37.- Guglielmi and G. Carturan. *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 16.
- 38.- D. C. Bradley; *Nature*. 182 (1958) 1211.
- 39.- D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur. *Metal Alkoxides*. Academic Press. N. Y. (1978).
- 40.- H. Dislich, P. Hinz and R. Kaufman. DAS 1941191 (1969) *Jeaner Glaswerk Schott in Gen.*

- 41.- S. P. Mukherjee; *J. Non-Cryst. Solids.*; 42 (1980) 477.
- 42.- H. Meerwein and T. Bersin. *Ann.* 476 (1929) 113. *Chem. Abs.* 24 (1930) 586.
- 43.- R. E. Riman, D. M. Haaland, G. J. M. Northrup Jr, H. K. Bowen and A. Bleier. *Better Ceramics through chemistry*. Eds. C. J. Brinker, B. E. Clark and D. R. Ulrich North-Holland, N. Y. (1984) 233.
- 44.- D. C. Bradley. *Coord. Chem. Rev.* 2 (1967) 299.
- 45.- S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage; *J. Non-Cryst. Solids*; 89 (1987) 206.
- 46.- A. Campero, R. Arroyo, C. Sánchez and J. Livage. *Proc. Third. Int. Conf. on Ultrastructure processing of ceramics glasses on composites*, Eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich. San Diego CA. Feb, 23-27, (1987).
- 47.- B.E. Yoldas; *J. Mat. Sci.*; 12 (1977) 1203.
- 48.- H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser; *J. Non-Cryst. Solids.* 63 (1984) 1.
- 49.- D. P. Partlow and B. E. Yoldas; *J. Non-Cryst. Solids.* 46 (1984) 153.
- 50.- G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, *J. Non-Cryst. Solids.* 29 (1978) 41.
- 51.- D. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids.*; 100 (1988) 176.
- 52.- H. Schmidt; *J. Non-Cryst. Solids.*; 100 (1988) 51.
- 53.- S. P. Mukherjee; *J. Non-Cryst. Solids.*; 63 (1984) 35.
- 54.- G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi and G. Navazio, *J. Non-Cryst. Solids.* 63 (1978) 273
- 55.- L. Livage; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; 73 (1986) 727.
- 56.- J. D. Mackenzie; *J. Non-Cryst. Solids.*; 48 (1982) 1.
- 57.- K. Kamiya, S. Sakka y Y. Tatemichi; *J. Mat. Sci.* 15 (1980) 1765.
- 58.- R. K. Iler, *The chemistry of silica* (Wiley, New York, 1984).
- 59.- C. J. Brinker and G. W. Scherer, *J. Non-cryst. solids.* 70 (1985) 301.
- 60.- R. M. Stolen and G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2623.
- 61.- R. Aellion. A. Loebel and F. Eirich, *J. Met. Chem. Soc.* 72 (1950) 5705.
- 62.- R. Schwarz and K. G. Knauff, *z. Anorg. Allg. Chem.* 275 (1954) 176.
- 63.- M. F. Bechtold, R. D. Vest and L.P. Planbeck Jr. *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4590.
- 64.- I. Artaki, S. Sinha, A. D. Irwin and J. Jones, *J. Non-Cryst. Solids.* 72 (1985) 391.
- 65.- M. Yamane, S. Inone and A. Yasumari, *J. Non-cryst. Solids.* 63 (1984) 13
- 66.- B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids.* 51 (1982) 105.
- 67.- Ebelmen, *Ann.* 57 (1846) 319.
- 68.- C. Friedel y A. Ladenburg, *Ann* 143 (1867) 118.
- 69.- E. Konrad, D. Bachle y R. Singer, *Ann* 474 (1929) 276.
- 70.- S. Sakka y K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 31.
- 71.- H. Schmidt y A. Kaiser, *Glastechn. Ber.* 54 (1981) 338.
- 72.- E. J. A. Pope y J. D. Mackenzie. *J. Non-Cryst. Solids*, 87 (1986) 185-198.

- 73.- J. D. Mackenzie. *J. Non-Cryst. Solids*. 100 (1988) 164.
- 74.- J. D. Mackenzie. *Ultrastructure processing of ceramic, glasses and composites*. Wiley, N.Y. (1984). Chapter 3.
- 75.- "The Sorption of Copper Species by Clays. I, Kaolinite", H. Farrah and W.F. Pickering, *Aust. J. Chem.* 29 (1976) 1167-76
- 76.- "The Sorption of Lead and Cadmium Species by Clays. Minerals", H. Farrah and W. F. Pickering, *Aust. J. Chem.* 30a (1977) 1417-1422
- 77.- "The Affinity of Metal Ions for Clay Surfaces" H. Farrah, D. Hatton and W. F. Pickering, *Chem, Geol.* 28 (1980) 55-68
- 78.- "pH effects in the Adsorption of Heavy Metal Ions by Clays", H. Farrah and W. F. Pickering, *Chem. Geol* 25 (1979) 317-326.
- 79.- "The Sorption of Zinc Species by Clay Minerals", H. Farrah and W. F. Pickering, *Aut. J. Chem.* 29 b (1976) 1649-1656.
- 80.- Th. F. Tadros, en "The effect of polymers on dispersion properties", de. Th. F. Tadros, Academic Press, Londres (1986), p.1
- 81.- R. A. Zimondy, en "Premios Nobel de Química, 1922-1930", Fondo de cultura Económica, México (1971), p.45
- 82.- M. J. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.*, 116, (1987) 296.
- 83.- M. J. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.*, 112, (1986) 302.
- 84.- M. J. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.*, 119, (1987) 602.
- 85.- M. J. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.*, 113, (1986) 589.
- 86.- A. T. Young, *Phys Today*, 42-47 (January 1982).
- 87.- H. R. Kruyt, en "Colloid Science", Vol.1, por H. R. Kruyt, octava edición, Elsevier, Nueva York (1983).
- 88.- J. Th. Overbeek, en "Colloid Dispersions", ed. J. W. Goodwin, Royal Society of Chemistry, Inglaterra (1982) p.1.
- 89.- D. J. Shaw, "Introducción to colloid and surfase chemistry" segunda edición, Butterworths, Londres (1978), a) p.3, b) p. 146.
- 90.- J. M. Haynes, en "Colloid science" Specialist's periodical reports, de. D. H. Everett, Royal Society of Chemistry, Londres (1974), p.101
- 91.- D. H. Everett y J. M. Haynes, "Colloid science" Specialist's periodical reports, de. D. H. Everett, Royal Society of Chemistry, Londres (1973), p.123
- 92.- V. Ponec, Z. Knor, S. Cerny, "Adsorption on Solids", Butterworth and Co., Checoslovaquia (1974), a) p.566, b) p. 540, c) p. 608, d) p. 578, e) p 372.
- 93.- H. Schmidt, *J. Non-Crystalline Solids*, 100, (1988) 51.
- 94.- T. M. López, Tesis de Doctorado, UAM-I, México (1989).

- 95.- Radezewski O. E., Richter H.R. Kolloid Z 96, (1941) 1.
- 96.- Stöber W., Fink Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Sixe Range. Journal of colloid and Interface Science 26 (1968) p. 62-69.
- 97.- Tan C. G. Production of Monodisperse Colloidal Silica Spheres: Effect of the Temperature. Journal of colloid and Interface Science 118 (1987) p. 290-293.
- 98.- Iler Ralph The Chemistry of Silica. John Wiley and Sons (1978).
- 99.- Colby M. W.; Osaka O. and Mackensi J. Journal of Non-Crystalline Solids 82 (1966) p.37.
- 100.- Van Helden; Jansen A.K. Journal of colloid and Interfase Science 81 (1981) p. 354-358.
- 101.- E. D. Schukin, A. V. Pertsov, E. A. Améline, "Química Coloidal", Editorial Mir, Moscú (1988), a) p. 261, b) p.323.
- 102.- J. Th. Overbeek, "Colloid Science", vol. 1, de. H. R. Kruyt, octava edición, Elsevier, Nueva York (1983), p. 58
- 103.- Y. Glazman, "Emulsions Latexes and Dispersions", De. P. Becher y M. N. Yudenfreud, Marcel Dekker, USA (1978), p. 305
- 104.- Paul C. Hiemenz "Principles of Colloid and Surfase Chemistry" Marcel Dekker New York (1986) a) p. 648, b) p. 717 c) p.311
- 105.- J. Lyklema, "Solid-Liquid Dispersions", de. Th. F. Tadros, Academic Press, Londres (1987), p.63
- 106.- D. Thirumalai, J. Phys. Chem., 93, (1989) 5637.
- 107.- E. González y M. Lozada, J. Phys. Chem., 93, (1989) 3761.
- 108.- J. Th. Overbeek, J. Colloid Interfase Sci. 58 (1977) 408.
- 109.- R. H. Ottewill, "Colloid science", Specialist's periodical reports, de. D. H. Everett, Royal Society of Chemistry, Londres (1973), p.173.
- 110.- D. H. Napper, "Colloid Dispersions". por J. W. Goodin, Royal Society of Chemistry, Inglaterra (1982), p.99.
- 111.- Y. Nakao y K. Kaeriyama, J. Colloid Interfase Sci., 110, (1986) 82.
- 112.- A. Domínguez, Memorias del 3er. Simposio "Fernando Romo", UAM-I, México, D. F. (1989), p.14
- 113.- J. Th. Overbeek, "Colloid Science", Vol.1, de. por H.R. Kruyt, Elsevier Nueva York (1983), p.302.
- 114.- A. Domínguez, M.T. Oropeza, F. Rojas y A.G. Torijano, XXVI congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Monterrey N. L. (1990).
- 115.- A. Domínguez, Memorias del 4° Simposio "Fernando Romo", UAM-I, Zacatecas, Zac. (1990).
- 116.- A. Domínguez y F. Rojas, Memorias del II Simposio Latinoamericano de Polímeros "SLAP 90", Guadalajara Jal.(1990), p.159.

- 117.- A. Bourret y R. Portier, *La Recherche*, 14, (1983) 650.
- 118.- J. Turkevich, J. Hillier, *J. Anal. Chem.*, 21, (1949) 475
- 119.- J. H. L. Watson, *J. Anal. Chem.*, 20, (1948) 576.
- 120.- J. R. Rodríguez, Tesis de Doctorado, UAM-I, México (1987).
- 121.- B. J. Berne y R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley and Sons, Nueva York (1975), p.4.
- 122.- R. H. Ottewill, "Colloid Dispersions", de J.W. Goodwin, Royal Society of Chemistry, Inglaterra (1982), p.143.
- 123.- Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C. Gaur, D. P. *Metal Alkoxides*; Academic Press, London, U.K. (1978), p.2
- 124.- Huheey, J. E. *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad 2a.*; De. Harla, México (1981), p. 128, 178.
- 125.- R. C. Mehrotra, "Aluminium Alcoxides", *J. Indian Chem. Soc.* 30, (1953) 9.
- 126.- *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry (Fourth Edition)* (1978) p. 279-281.
- 127.- Berne, B. J. and Pecora, R., "Dynamic Light Scattering", J. Wiley & Sons, New York (1976).
- 128.- Rodríguez, R. *Rev. Mex. Fis.* 38, (1992) 450-463.
- 129.- Koppel, D.F., *J. Chem. Phys.* 57, (1972) 4814.
- 130.- Mehrotra, Ph. D. Thesis, London University, (1952).
- 131.- Bradley, Mehrotra and Wardlaw, *J. Chem. Soc.* (1952), 2027, 4204, 5020.

# APÉNDICE I

## TEORÍA DE DISPERSIÓN DE LUZ EN SISTEMAS POLIMERICOS.

### AI-1.- INTRODUCCIÓN:

La técnica de dispersión de luz (estática) fue, por varias décadas, una de las más usadas para la obtención del peso molecular promedio pesado de una muestra de polímero en solución. Adicionalmente, ésta técnica permite obtener el radio de giro de las moléculas de polímero y el segundo coeficiente virial de la solución.

A partir del desarrollo de la técnica de dispersión de luz dinámica, y sobre todo a partir del uso generalizado que se le ha dado a los correladores digitales, ésta técnica ha aumentado considerablemente su campo de acción: además de reducir drásticamente los tiempos para la obtención del tamaño promedio característico de un sistema polimérico y su distribución, la variedad de problemas susceptibles de analizarse mediante ésta técnica, se ha incrementado substancialmente.

La técnica de Dispersión de Luz Dinámica, llamada también Velocimetría Doppler con Laser ó Espectroscopia de Correlación de Fotones, permite determinar el coeficiente de difusión de partículas disueltas ó suspendidas en un fluido.

Sin embargo, ésta técnica se ha ampliado para poder determinar adicionalmente al coeficiente de difusión, el coeficiente de sedimentación de partículas disueltas ó suspendidas en un fluido; mediante el conocimiento de los coeficientes de difusión y de sedimentación es posible determinar, en forma absoluta, el peso molecular de la muestra bajo análisis (ésto se hace mediante el uso de la ecuación de Svedberg).

Otro nuevo campo de aplicación natural para este tipo de técnicas es de los copolímeros, los cuales consisten de cadenas poliméricas formadas por dos (ó más) diferentes tipos de monómeros. Este tipo de sistemas presenta la dificultad de que, debido al hecho de que la composición química de la muestra es polidispersa, el perfil de intensidades de la luz dispersada se modifica produciendo los llamados valores aparentes del peso molecular; el hecho de llamarles valores aparentes es debido a que el peso molecular obtenido depende del solvente usado. Para corregir por este tipo de efectos, se requiere del conocimiento de los dos primeros momentos de la distribución en composición química, lo cual permite obtener la

función de distribución real de pesos moleculares. Sobre la base de un modelo de copolimerización lineal, es posible obtener información sobre la función de distribución condicional para la composición química de la muestra. Usando estos momentos, las expresiones para la función de correlación de la intensidad de la luz dispersada son corregidas y en consecuencia se puede obtener la función de distribución real de pesos moleculares.

También es posible, usando ésta técnica, obtener los módulos elásticos de soluciones poliméricas semi-diluidas. Cuando en una solución polimérica semi-diluida se ejerce una perturbación externa de tipo armónica, hay un defasamiento entre la señal que perturba la muestra y la respuesta del sistema. Sobre la base de un modelo visco-elástico lineal, es posible calcular la dependencia del campo eléctrico dispersado en función de la deformación de la muestra. Con este resultado se calcula la función de correlación cruzada del campo eléctrico dispersado y la señal que alimenta al elemento excitador, lo cual permite el cálculo de los módulos elásticos en función de la frecuencia.

## AI-2.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

La Figura AI-1 es un diagrama en bloque del equipo utilizado para llevar a cabo las mediciones de dispersión de luz (Brookhaven BI-90). El cual consiste de:

- a).- Laser de Argón: Con potencia nominal de 15 mW, operando a una longitud de onda de 488 nm.
- b).- Sistema óptico de incidencia: Consiste de un filtro especial formado por un lente convergente a 30 cm de distancia focal y una abertura de 1mm, colocado cerca del plano focal.  
Este sistema óptico enfoca la luz en la celda de dispersión.
- c).- Celda de dispersión: Esta se encuentra rodeada por una caja de temperatura controlada, puede ser de plástico o de vidrio, puede tener secciones transversales cuadrados o circulares.
- d).- Sistema óptico de detección: Consiste de una lente convergente la cual produce una imagen 1:1 del volumen dispersor sobre la superficie sensible del detector. A la distancia focal de la lente se encuentra una abertura la cual determina el volumen dispersor.
- e).- Fotodetector: Consiste de un tubo fotomultiplicador rápido de los usados para conteo de fotones, el cual tiene de subida de señal de 20 ns; este fototubo contiene 12 dinodos amplificadores para tener una amplificación total cerca de  $1 \times 10^6$ .
- f).- El sistema de análisis de señales: Este consiste de varias etapas. Preamplificación de la señal proveniente del fototubo; discriminación de la señal preamplificada para la eliminación

de ruido; conformación de los pulsos eléctricos preamplificados y análisis de la distribución temporal.

- g).- Correlador digital: Las señales ya limpias y conformadas son procesadas digitalmente por el correlador, el cual proporciona en el tiempo real una gráfica de la correlación de intensidades dispersadas a diferentes tiempos. Esta información es enviada para su proceso a la computadora.
- h).- Computadora: Las curvas de correlación obtenidas con el correlador digital dan información sobre el movimiento de los centros dispersores (partículas). Debido ha esto la computadora hace un análisis por cumulantes de la función de correlación obteniendo el coeficiente de difusión de las partículas. Dicho coeficiente de difusión, esta relacionado con el tamaño de las partículas a través de la relación de Stokes-Einstein.

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta R}$$

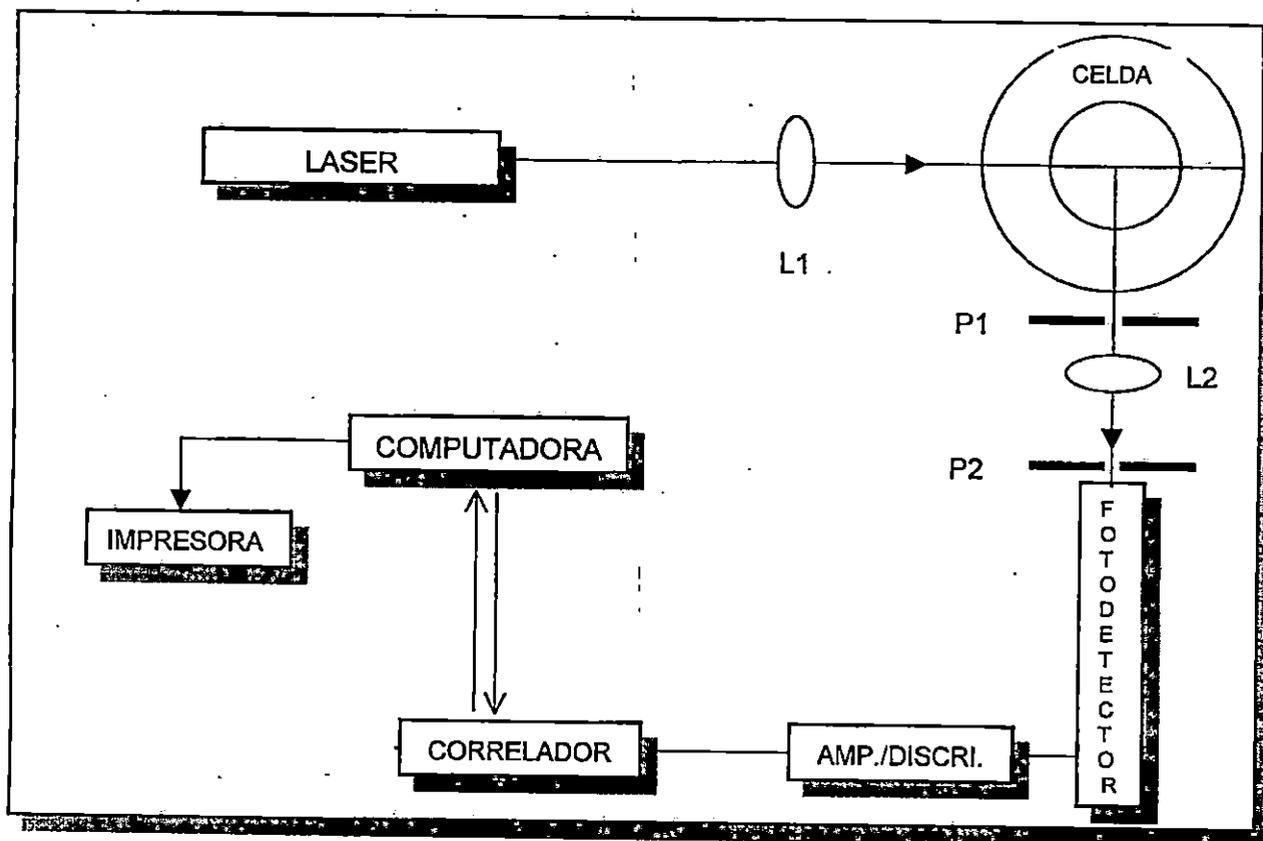


Figura AI-1 EQUIPO DE DISPERSIÓN DE LUZ

### AI-3.- TEORÍA DINÁMICA DE DISPERSIÓN DE LUZ

Dispersión de luz ha sido una técnica tradicional para el estudio del tamaño y el peso molecular de moléculas de polímeros en solución. Desde los trabajos pioneros de Rayleigh (1,2) a finales del siglo pasado (1871-1881) hasta nuestros días, pasando por contribuciones tan importantes como las de Mie (3), Smoluchowski (4), Einstein (5), Debye (6,7), etc., ésta técnica ha sido reconocida como una valiosa herramienta para el análisis del tamaño, forma, peso e interacción de partículas grandes disueltas ó suspendidas en un líquido.

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre una molécula, el cuanto original con energía  $h\omega$  y frecuencia  $\omega$  es absorbido por el centro dispersor, o sea por la molécula y se produce una emisión simultánea de otro cuanto con energía  $h\omega'$  y frecuencia  $\omega'$ ; éste es el proceso básico de dispersión.

Si la frecuencia del cuanto dispersado es menor que la frecuencia del cuanto incidente:  $\omega' < \omega$ , el proceso de dispersión es llamado "dispersión de Stokes" lo cual da lugar a que el sistema absorba una energía  $h(\omega - \omega')$ . En el caso contrario:  $\omega < \omega'$  el proceso de dispersión es llamado "dispersión de anti-Stokes" emitiendo el sistema un cuanto de energía  $h\omega'$  y haciendo una transición a un estado de menor energía.

Estos pequeños corrimientos en la frecuencia de la radiación incidente (que corresponde a la llamada dispersión inelástica) pueden, actualmente, ser medidos debido a los recientes avances en las técnicas láser. Debido a la disponibilidad de fuentes láser de alta potencia, es posible medir los bajos niveles de intensidad de la luz dispersada inelástica, lo cual ha ampliado enormemente el campo de acción de la técnica de dispersión de luz láser. El estudio de la estructura y la dinámica de una diversidad de sistemas como por ejemplo: sólidos, soluciones de polímeros sintéticos, cristales líquidos, geles, soluciones de bio-polímeros, membranas, suspensiones coloidales, etc., han sido posible debido a este hecho.

El análisis del corrimiento en la frecuencia de la luz dispersada, su distribución angular de intensidades y su polarización, permiten obtener información sobre la estructura y la dinámica de tales sistemas.

### AI-4.- TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA

Aun cuando la teoría de dispersión de la luz puede ser desarrollada sobre la base de la teoría cuántica del campo, la mayoría de los resultados de ésta difieren poco y en muchos casos son idénticos a la teoría clásica de dispersión de la luz.

Por esta razón, trabajaremos en el marco de la teoría electromagnética clásica haciendo énfasis en la información que el espectro de dispersión de luz nos da sobre el sistema físico bajo consideración.

Para la teoría electromagnética clásica, el fenómeno de dispersión se da cuando un campo electromagnético incidente acelera las cargas en el volumen dispersor, produciendo que dichas cargas radien luz.

Dividamos el volumen dispersor en elementos de volumen pequeños comparados al cubo de la longitud de onda de la onda incidente. Los átomos en estas subregiones experimentan aproximadamente el mismo campo eléctrico. Hay que hacer notar que en estos pequeños elementos de volumen el número de partículas dispersoras tiene que ser grande debido a que es necesario efectuar un promedio sobre las diferentes posiciones de las partículas en la subregión. Debido al hecho de que la correlación entre diferentes puntos del medio dispersor solo se extiende a distancias moleculares, la luz dispersada proveniente de diferentes subregiones no es coherente; en consecuencia, la intensidad dispersada total vendrá dada por la suma de las contribuciones de las intensidades de las distintas subregiones.

Si cada subregión es ópticamente idéntica a las demás (o sea que tienen la misma constante dieléctrica), solo habrá luz dispersada en la dirección del haz incidente. Esto es así debido a que las ondas dispersadas por cada subregión son idénticas excepto por un factor de fase el cual depende de la posición relativa de cada uno de éstos elementos de volumen; en consecuencia, para cada subregión existe otra cuyo campo dispersado es idéntico en amplitud pero opuesto en fase, produciendo de esta manera una cancelación en todas direcciones excepto en la dirección de la radiación incidente.

Si sucede que las regiones son ópticamente diferentes, o sea que tienen diferentes constantes dieléctricas, entonces las amplitudes de las ondas dispersadas por cada subregión no son idénticas y no hay una cancelación completa.

Desde el punto de vista termodinámico, la luz dispersada es una consecuencia de fluctuaciones locales en la constante dieléctrica del medio (5). Debido a que la constante dieléctrica depende de la posición y orientación de las moléculas, estas fluctuaciones provienen del incesante movimiento de éstas (traducción, rotación y más altos modos normales de movimiento).

Vamos a suponer que el medio dispersor es homogéneo, isotrópico, no conductor, no magnético, no absorbente y neutro (o sea que las densidades de carga y corrientes son cero). Con éstas hipótesis, las ecuaciones de Maxwell toman la forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{A1-1 a,b})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (\text{A1-1 c,d})$$

en donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{D}$  es el campo de inducción eléctrica,  $\mathbf{H}$  es el campo magnético,  $\mathbf{B}$  es el vector de intensidad de campo magnético y  $c$  es la velocidad de la luz en el medio.

Adicionalmente tenemos la relación entre el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  y el campo de inducción eléctrica  $\mathbf{D}$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (\text{A1-2})$$

siendo  $\varepsilon(\mathbf{r},t)$  el tensor de permitividad eléctrica del medio. Es conveniente aclarar que el carácter tensorial de  $\varepsilon$  no contradice el hecho de que el medio sea isotrópico, debido a que solo las propiedades completamente promediadas del medio son isotrópicas: las desviaciones locales de las propiedades promedio, las cuales dan origen al fenómeno de dispersión, no son isotrópicas.

El tensor de permitividad puede ser escrito como:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{I} + \delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A1-3})$$

en donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad promedio del medio,  $\delta\varepsilon(\mathbf{r},t)$  denota el tensor de fluctuaciones locales de la permitividad en la posición  $\mathbf{r}$  al tiempo  $t$ , e  $\mathbf{I}$  es el tensor unidad. En la expresión (A1-3) solo se consideraron términos lineales en  $\delta\varepsilon$ ; términos de más alto orden son despreciados debido al hecho de que las fluctuaciones en la permitividad son mucho menores que  $\varepsilon_0$ .

Sin embargo hay situaciones en las cuales los procesos de múltiple dispersión tienen un efecto significativo, siendo necesario tomar en cuenta términos de mayor orden, como por ejemplo  $(\delta\varepsilon)^2$ . Debido a que nos concentraremos en este trabajo en sistemas diluidos, el efecto de dispersión múltiple es completamente despreciable. Recientemente se ha desarrollado una teoría la cual permite estudiar la técnica de dispersión de luz en sistemas concentrados en los cuales los efectos de múltiple dispersión son los importantes; ésta técnica es llamada "Espectroscopía de Difusión de Ondas".

Debido a que, como ya mencionamos, la luz dispersada proviene de las fluctuaciones en la constante dieléctrica, el conjunto de ecuaciones de Maxwell (AI-1a, b, c y d) constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas cuya solución puede separarse en dos contribuciones: una la cual es llamada la parte sistemática y contiene la información sobre la onda reflejada y refractada, y la otra llamada la parte estocástica ó fluctuante y que es la responsable del proceso de dispersión.

Debido a que no es propósito de este trabajo el detallar los métodos matemáticos para resolver este conjunto de ecuaciones diferenciales estocásticas, simplemente escribiremos su solución.

El campo eléctrico dispersado en la posición  $R$  al tiempo  $t$  tiene la forma:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0 k_f^2}{4\pi\epsilon_0 R} \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) e^{i(k_f R - \omega_i t)} \quad (\text{AI-4})$$

o sea que el campo eléctrico dispersado sigue a las fluctuaciones del tensor dieléctrico en el espacio  $(\mathbf{q}, t)$ .

En esta expresión hemos introducido el llamado "vector de dispersión" definido como:

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (\text{AI-5a})$$

Cuya magnitud puede ser expresada en función del ángulo de dispersión  $\Theta$  entre la dirección del haz incidente y la dirección a la cual la luz dispersada es detectada

$$q = 2k_i \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (\text{AI-5b})$$

en donde  $n$  es el índice de refracción promedio del medio en el volumen dispersor y  $\lambda_0$  es la longitud de onda de la luz en el vacío. Aquí hemos hecho uso de que  $n = \sqrt{\epsilon_0}$ .

## AI-5.- DISPERSIÓN DE LUZ POR MACRO-MOLÉCULAS

Hemos obtenido una expresión general para el campo eléctrico dispersado en la región de radiación, producido por fluctuaciones en la constante dieléctrica del medio. Como relacionar las fluctuaciones en la constante dieléctrica con las propiedades de los centros dispersores, es el siguiente paso en esta teoría de dispersión de luz, y es esto lo que nos permite la obtención de la estructura y la dinámica de macromoléculas en solución.

Como ya lo mencionamos, son los movimientos térmicos de las macromoléculas en solución los responsables de las fluctuaciones en el tensor dieléctrico, y en consecuencia el campo eléctrico dispersado variará en forma aleatoria.

El problema de evaluar los cambios en el campo eléctrico de la luz dispersada (cambios en la polarización, corrimientos en la frecuencia, distribución angular de intensidades, etc.) debido a su interacción con el sistema dispersor, puede ser descrito en términos de funciones de correlación temporal de las variables dinámicas, las cuales en nuestro caso corresponden a las componentes del campo eléctrico dispersado.

Al promedio temporal del producto de campos eléctricos dispersados, evaluados en tiempos diferentes se le conoce como función de correlación (ó para ser más correcto, función de auto-correlación) temporal del campo eléctrico dispersado.

Haciendo uso de la ecuación AI-4 podemos obtener la función de correlación temporal que se mide en el laboratorio.

Este tiene la forma:

$$I_1(\mathbf{q}, t) = \left( \frac{I_0 k_f^4}{(\epsilon_0 R)^2} \right) \left\langle \delta\alpha_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\alpha_{if}(\mathbf{q}, t) \right\rangle \quad (\text{AI-6})$$

De la expresión (AI-6) notamos que:

- 1.- la intensidad de la luz dispersada  $I_1(\mathbf{q}, t)$  es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, que es justamente la atenuación esperada para una onda esférica.
- 2.- depende inversamente como  $4$  lo cual indica, por ejemplo, que la luz azul se dispersa más que la roja; también indica que las ondas de radio no se dispersan tanto como la luz visible en consecuencia es más fácil hacer experimentos de dispersión de luz con luz visible que

con ondas de radio ó infrarrojas las cuales tienen una longitud de onda mayor que la luz visible.

3.- el cambio de frecuencia ocurre solo si el tensor de fluctuaciones dieléctricas varía con el tiempo.

Una vez obtenida la ecuación (A1-6), lo que necesitamos es relacionar las propiedades moleculares de las cadenas poliméricas, con las fluctuaciones en el tensor dieléctrico. Esto significa la introducción de un modelo fenomenológico que tome en cuenta las propiedades relevantes en las que estamos interesados.

A pesar de que nuestro interés está enfocado principalmente en el movimiento de translación de las moléculas, nuestro modelo será lo suficientemente general para poder introducir modelos para movimientos locales de la cadena de polímero.

Supongamos que en el volumen dispersor hay " N " moléculas de polímero las cuales son lineales, idénticas y tienen un número de segmentos ó monómeros " n ".

Cada segmento de la cadena es escogido de tal forma que tenga un tamaño máximo l el cual es pequeño comparado con  $q^{-1}$ , o sea

$$q^{-1} \ll 1 \quad (A1-6^*)$$

Esta condición asegura que cada segmento de la cadena puede ser considerado como un dispersor puntual. Haciendo uso de este modelo, es posible mostrar que la expresión para la función de correlación para una cadena polimérica viene dada por:

$$I_1(q, t) = \left( \frac{l_0 k_f^4}{(\epsilon_0 R)^2} \right) \langle N \rangle |\delta\alpha_M|^2 \left( e^{-q^2 D t} \right) P(q) \quad (A1-7)$$

siendo  $P(q)$  el llamado factor de estructura ó factor de forma, definido por:

$$P(q) = \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{l,m=1}^n e^{iq \cdot (b_m(t) - b_l(0))} \right\rangle \quad (A1-8)$$

aquí la doble suma va sobre los segmentos de la misma molécula.

Es conveniente reescribir la función de correlación (A1-7) en términos de la concentración de masa "c" y de la polarizabilidad por unidad de masa  $\delta\alpha_m$  definidas por:

$$c = \left( \frac{M}{N_A} \right) \frac{\langle N \rangle}{V_{ol}} \quad (A1-9)$$

y

$$\delta\alpha_m = \frac{\delta\alpha M}{\left( \frac{M}{N_A} \right)} = \frac{n \delta\alpha}{\left( \frac{M}{N_A} \right)} \quad (A1-10)$$

Relacionando tenemos:

$$I_1(\mathbf{q}, t) = \left( \frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) c M \left( e^{-q^2 D t} \right) P(\mathbf{q}) \quad (A1-11)$$

en donde, como antes "n" es el índice de refracción del sistema y v es el incremento en el índice de refracción definido como:

$$v \equiv \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_0 \quad (A1-12)$$

La ecuación (A1-11) muestra los factores relevantes en la función de correlación del campo eléctrico dispersado: notamos que depende cuadráticamente del incremento en el índice de refracción. Dicho incremento, el cual es medido con un refractómetro diferencial, juega un papel importante en la intensidad del campo dispersado. Observamos que  $I_1(\mathbf{q}, t)$  depende linealmente del producto de la concentración de la solución y del peso molecular del polímero.

Respecto al comportamiento dinámico de la función de correlación, vemos que tiene un decaimiento exponencial en el tiempo el cual es gobernado por el coeficiente de difusión de la partícula. Sin embargo, la expresión (A1-11) solo es válida para soluciones diluidas de polímeros.

Vamos a introducir en nuestras ecuaciones los efectos de polidispersidad en el peso molecular. La ecuación (A1-11) puede generalizarse al caso de una muestra de polímero la cual es polidispersa en peso molecular de la siguiente forma: supongamos que la muestra está formada por una colección de fracciones mono-dispersas, cada una caracterizada por una concentración "c<sub>i</sub>"; por lo tanto para la fracción "i" tenemos:

$$I_{1v}^{(i)}(\mathbf{q}, t) = \left( \frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) c_i M_i \left( e^{-q^2 D_i t} \right) P_i(\mathbf{q}) \quad (\text{A1-11}^*)$$

y de aquí, usando un principio de superposición válido para soluciones diluidas, podemos obtener la intensidad total de la luz dispersada

$$I_{1v}(\mathbf{q}, t) = \left( \frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) \sum_i \left( \frac{c_i M_i}{c} \right) \left( e^{-q^2 D_i t} \right) P_i(\mathbf{q}) \quad (\text{A1-13})$$

en donde hemos introducido

$$c = \sum_i c_i \quad (\text{A1-14})$$

y la suma en (A1-13) y (A1-14) es sobre el número total de fracciones monodispersas que forman la muestra. Es importante aclarar que en la ecuación (A1-11\*) hemos supuesto que el incremento en el índice de refracción es independiente del peso molecular (10\*). Este hecho ha sido confirmado experimentalmente y es ampliamente aceptado.

La ecuación (A1-13) puede re-escribirse para el caso de una distribución continua de tamaños de partícula, basta reemplazar  $\frac{c_i}{c}$  por  $f_w(M)dM$  y la suma por una integral:

$$I_{1v}(\mathbf{q}, t) = \left( \frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) \int M f_w(M) \left( e^{-q^2 D(M)t} \right) P(\mathbf{q}, M) dM \quad (\text{A1-15})$$

en donde  $f_w(M)dM$  es la fracción en peso de partículas con peso molecular en el intervalo  $[M, M+dM]$ . En la ecuación (A1-15) hemos hecho explícita la dependencia del coeficiente de difusión y del factor de estructura con el peso molecular.

Para ángulos pequeños ( $q \rightarrow 0$ ) y moléculas de forma arbitraria, el factor de estructura  $P(q)$  puede ser escrito (11, 12) como:

$$I_{1v}(q, t) = K^* n^2 v^2 c \int M f_w(M) \left( e^{-q^2 D t} \right) \left[ 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 + K \right] dM \quad (A1-16)$$

en donde

$$K^* = \left( \frac{I_0 k_f^4}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) \quad (A1-17)$$

y  $R_g^2$  es el radio de giro cuadrático medio definido como el momento inercia de la partícula respecto al centro de masa por unidad de masa.

### A1-6. - DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA.

En la sección anterior mostramos como la distribución angular de la intensidad de la luz dispersada  $I_1(q)$  da información sobre el promedio  $M_w$  del peso molecular, el promedio  $(R_g^2)_z$  del radio de giro y el segundo coeficiente virial  $\beta$  de la solución.

Analizamos ahora la información que puede ser obtenida de la función de correlación temporal (14, 15, 16, 17). De las ecuaciones (A1-15) y (A1-17) obtenemos:

$$I_{1v}(q, t) = \left( \frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) \sum_i \left( \frac{c_i M_i}{c} \right) \left( e^{-q^2 D_i t} \right) P_i(q) \quad (A1-13)$$

En donde:

$$\Gamma_i = q^2 D_i \quad (A1-18)$$

Recordemos que la suma va sobre el número de especies que forman la muestra polidispersa. Usando la relación de Einstein para el coeficiente de difusión, podemos escribir (18)

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (\text{AI-19})$$

siendo  $\zeta$  el coeficiente de fricción de Stokes entre la molécula y el solvente, el cual es dado (para la condición de frontera de adherencia) (19) por:

$$\zeta = 6\pi\eta R_h \quad (\text{AI-20})$$

en donde  $\eta$  es la viscosidad del solvente y  $R_h$  es el radio hidrodinámico de la partícula (el radio hidrodinámico es el radio que debería tener una esfera dura para que tenga el coeficiente de fricción de la partícula).

Usando las relaciones (AI-19) y (AI-20), podemos escribir la relación de Stokes-Einstein como:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{AI-21})$$

De esta relación vemos que moléculas de diferente tamaño tienen diferentes tiempos de relajación

$$\tau \equiv \Gamma^{-1} = \frac{6\pi\eta R_h}{q^2 k_B T} \quad (\text{AI-22})$$

Lo cual significa que la función de correlación será una superposición de exponenciales decayentes, cada una proveniente de conjuntos de moléculas los cuales tienen el mismo tamaño.

Debido a ésto, es costumbre introducir una función  $G(\Gamma)$  llamada "función de distribución de ancho de línea", cuyo significado es el siguiente:  $G(\Gamma)d\Gamma$  es la fracción de la intensidad total dispersada proveniente de moléculas caracterizadas por un coeficiente de difusión en el intervalo  $[D, D+dD]$  siendo  $d\Gamma = q^2 dD$ .

En términos de  $G(\Gamma)$ , la ecuación (A1-13) la podemos escribir:

$$I_1(q, t) = \sum_i G(\Gamma_i) e^{-\Gamma_i t} \quad (\text{A1-22}^*)$$

ó, en el límite continuo

$$I_1(q, t) = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (\text{A1-23})$$

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Rayleigh, Lord; Phil. Mag. **41**, 107, 274, 447 (1871)
- 2.- Rayleigh, Lord; Phil. Mag. **12**, 81 (1881)
- 3.- Mie, G.; Ann. Phys. **25**, 377 (1908)
- 4.- Smoluchowski, M.; Ann. Phys. **25**, 205 (1908)
- 5.- Einstein, A.; Ann Phys. **33**, 1275 (1910)
- 6.- Debye, P.; Ann. Phys. **30**, 755 (1909)
- 7.- Debye, P.; Ann. Phys. **46**, 809 (1915)
- 8.- Landau, L. and Lifshitz, E. M.; "Electrodynamics of Continuous Media", Addison Wesley, Reading, Mass (1960)
- 9.- Wang, M. C. and Uhlenbeck, G.; Rev. Mod. Phys. **17**, No.2 and 3, 323 (1945)
- 10.- Becker, R.; "Theory of Heat", Springer-Verlang, New York, Inc. (1967)
- 10\*.- Binboga, N. and Kisakurek, D.; J. Pol. Sci. **23**, 925 (1985)

- 11.- Kerker, M.; "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", Academic Press New York (1969)
- 12.- Berne, B. J. and Pecora, R.; "Dynamic Light Scattering", John Wiley and Sons (1976)
- 12\*.- Tanford, C.; "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley and Sons (1961)
- 13.- Zimm, B. H.; J. Chem. Phys. **16**, 1099 (1948)
- 14.- Forrester, P.A.; J. Opt. Soc. Am. **51**, 253 (1961)
- 15.- Cummins, H. and Swinney, H.L.; Prog. Opt. **8**, 133 (1970)
- 16.- Cummins, H. and Pike, E.R. (eds.) "Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy", Plenum, N.Y. (1974)
- 17.- Fleury, P.A. and Boon, J.P., Adv. Chem. Phys. **24**, (1974)
- 18.- Einstein, A.; Ann. Phys. **17**, 549 (1905)
- 19.- Landau, L. and Lifshitz, E.M., "Fluid Mechanics", Addison-Wesley, Reading, Mass (1959)
- 20.- Mark, H., Der feste Körper, Hirzel, Leipzig, 103 (1938)  
Houwink, R.; J. Prakt. Chem. **157**, 15 (1941)
- 21.- Van Kampen, N.G.; "Stochastic Processes in Physics and Chemistry", North Holland Publishing Co. (1981)
- 22.- Ostrowski, N., Sornette, D., Parker, P. and Pike, E.R.; Optica Acta **28**, 1059 (1981)
- 24.- Mc Whirter, J.G. and Pike, E.R.; J. Phys. A: Math. Nucl. Gen. **11** (9), 1729 (1978)
- 25.- Ver por ejemplo: Lawson, C.L. and Hanson, R.J.; "Solving Least Squares Problem", Prentice Hall Inc. (1974)

## APÉNDICE II

### ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN DE FLAMA Y DE ABSORCIÓN ATÓMICA:

#### AII-1.- INTRODUCCIÓN

Las flamas de combustión proporcionan un medio muy simple para convertir las soluciones de sustancias orgánicas e inorgánicas en átomos libres. Sólo es necesario introducir un aerosol de la solución de muestra en una flama apropiada, y una fracción o todos los iones metálicos de las gotas de aerosol llegan a convertirse en átomos libres. Una vez que se han formado los átomos libres, pueden detectarse y determinarse cuantitativamente a niveles de trazas por espectrometría de emisión de flama (EEF), espectrometría de absorción atómica (EAA) o espectrometría de fluorescencia atómica (EFA). Los métodos de flama usados en forma apropiada suministran resultados para un gran número de elementos que sirven para evaluar las virtudes de otros métodos, en especial, a niveles de concentración muy bajos. Este es el caso típico para zinc, cadmio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. En muchas situaciones, se prefiere usar la EEF o la EAA, en vez de otros métodos para elementos tales como Al, Cr, In, Mn, Pb y los de tierras raras pesados.

#### AII-2.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

La espectroscopia de absorción atómica de flama ha sido, hasta hace poco, el más utilizado de los métodos espectrales atómicos debido a su simplicidad, efectividad y relativo bajo costo. Sin embargo, esta posición preeminente está siendo actualmente sustituida por la espectroscopia de plasma

### All-2.1.- Fuentes de radiación para los métodos de absorción atómica.

Los métodos analíticos que se basan en la absorción atómica, son potencialmente muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son notablemente estrechas (de 0.002 a 0.005 nm) y por que las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento.

Por otra parte, los anchos de línea limitados crean un problema de medición que no se encuentra en la absorción molecular. Recuérdese que aunque la ley de Beer sólo se aplica a la radiación monocromática, puede esperarse una relación lineal entre absorbancia y concentración sólo si el ancho de banda es pequeño con respecto al ancho del pico de absorción.

Ningún monocromador ordinario puede dar una banda de radiación tan estrecha como el ancho del pico de una línea de absorción atómica. Así, cuando se emplea una fuente de radiación continua con un monocromador, sólo una fracción de la radiación que emerge es de una longitud de onda que se absorbe y el cambio relativo en la intensidad de la banda emergente es pequeño si se compara con el cambio que se produce en la radiación correspondiente al pico de absorción. En estas condiciones no se sigue la ley de Beer; además, se reduce la sensibilidad del método.

Este problema ha sido superado utilizando una fuente de radiación que emite una línea de la misma longitud de onda que la empleada para el análisis de absorción. Por ejemplo, si se escoge la línea del sodio de 589.6 nm para el análisis de absorción de este elemento, la fuente que más conviene es una lámpara de vapor de sodio. En esta lámpara, los átomos gaseosos de sodio se excitan por medio de descargas eléctricas; los átomos excitados emiten la radiación característica a medida que regresan a sus niveles energéticos más bajos. Por tanto, una línea de emisión tiene la misma longitud de onda que una línea de absorción resonante. Si se utiliza una fuente diseñada en forma adecuada (que opera a menor temperatura que la llama, para hacer mínimo el ensanchamiento por efecto Doppler), las líneas de emisión tendrán anchos de banda significativamente más estrechos que los anchos de banda de absorción. Basta sólo que el monocromador pueda aislar una línea de emisión adecuada para efectuar la medida de la absorción. La radiación empleada en el análisis está entonces suficientemente limitada en longitud de onda para permitir mediciones de absorbancia en el pico de absorción. Resulta de ello mayor sensibilidad y mejor adhesión a la ley de Beer.

La principal desventaja de esta técnica es la necesidad de una fuente de lámpara distinta para cada elemento que se analiza. Con objeto de evitar este inconveniente se ha intentado emplear una fuente continua con un monocromador de resolución muy alta, o bien producir una fuente de líneas introduciendo un compuesto del elemento que ha de determinarse en una llama de alta temperatura. Ninguna de estas alternativas resulta tan satisfactoria, como las lámparas individuales.

### AII-2.2.- Lámparas de cátodo hueco.

La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la *lámpara de cátodo hueco*<sup>2</sup>, que consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico sellado en un tubo de gas lleno de neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener o bien sirve como soporte para una película de dicho metal.

La ionización del gas se produce cuando se aplica un potencial a través de los electrodos, lo que da lugar a una corriente de aproximadamente 5 a 20 mA a medida que los iones migran hacia los electrodos. Si el potencial es suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren bastante energía cinética para desalojar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica; esto se llama *chisporroteo*. Una parte de los átomos metálicos dispersados de este modo se encuentran en estados excitados y emiten su radiación característica en la forma usual. Al avanzar el proceso, los átomos metálicos se difunden de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes de vidrio del tubo y se depositan nuevamente.

La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo. Este diseño aumenta también la probabilidad de que vuelva a depositarse en el cátodo, en vez de las paredes de vidrio.

La eficacia del tubo de cátodo hueco depende de su geometría y del potencial de operación. Los potenciales elevados, y por consiguiente las corrientes altas, conducen a mayores intensidades. Esta ventaja es contrarrestada algo por un aumento del ensanchamiento Doppler de las líneas de emisión. Además, las corrientes más intensas provocan un aumento del número de átomos no excitados en la nube; los átomos no excitados, a su vez, son capaces de absorber la radiación emitida por los átomos excitados. Esta *autoabsorción* conduce a menores intensidades, particularmente en el centro de la banda de emisión.

Puede obtenerse en el comercio una variedad de tubos de cátodo hueco. Los cátodos de algunos están formados de una mezcla de varios metales; dichas lámparas permiten el análisis de más de un solo elemento.

### **All-2.3.- Lámparas de descarga sin electrodos.**

Las lámparas de descarga sin electrodos son buenas fuentes de espectros atómicos de líneas y, por lo general, producen intensidades radiantes que son uno o dos órdenes de magnitud superiores que las correspondientes de cátodo hueco<sup>3</sup>. Una lámpara de estas características se construye con un tubo de cuarzo herméticamente cerrado que contiene una pequeña cantidad del metal (o de su sal), cuyo espectro se desea obtener, y unos pocos torr de un gas inerte como el argón. La lámpara no contiene electrodos y, en su lugar, para su activación se utiliza un campo intenso de radiofrecuencias o radiación de microondas. De esta forma, se produce la ionización del argón, originándose iones que son acelerados por la componente de radiofrecuencia del campo hasta que adquieren energía suficiente para excitar a los átomos del metal cuyo espectro se desea.

Existen lámparas comerciales de descarga sin electrodos para 15 o más elementos, aunque su funcionamiento no parece ser tan confiable como el de las lámparas de cátodo hueco.

## **All-3.- TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.**

Esta sección trata de algunos de los detalles prácticos que se han de considerar al realizar un análisis basado en la absorción atómica de llama o electrotérmica.

### **All-3.1.- Preparación de la muestra.**

Una desventaja de los métodos espectroscópicos de llama es que la muestra se ha de introducir en la fuente de excitación necesariamente disuelta, por lo general en agua. Desafortunadamente muchos materiales de interés, tales como suelos, tejidos animales, plantas, derivados del petróleo, coloides y minerales, no son directamente solubles en los disolventes comunes, y con frecuencia se requiere un tratamiento previo laborioso para obtener una disolución del analito adecuada para la atomización. De hecho, las etapas de descomposición y dilución a menudo introducen más errores que las propias medidas espectroscópicas.

La descomposición de materiales refractarios como los citados por lo general requieren tratamientos vigorosos de la muestra a altas temperaturas con la consiguiente pérdida potencial de analito por volatilización o en forma de aerosoles en el humo. Además, los reactivos que se utilizan en la descomposición de la muestra, por lo general introducen los tipos de interferencias químicas y espectrales que se han discutido. Además, el analito puede estar presente en esos reactivos como impureza. De hecho, si no se tiene mucho cuidado, no es extraño que en el análisis de trazas los reactivos introduzcan más elementos de interés que las propias muestras -una situación que puede conducir a serios errores incluso con correcciones del blanco.

Para la descomposición y disolución de las muestras en los métodos de absorción atómica, algunos de los procedimientos habituales que se utilizan incluyen el tratamiento con ácidos minerales en caliente; la oxidación con reactivos líquidos como los ácidos sulfúrico, nítrico o clorhídrico (mineralización por vía húmeda); la combustión en una bomba de oxígeno u otro tipo de contenedor cerrado ( para evitar la pérdida de analito); mineralización a alta temperatura; y la fusión a elevada temperatura con reactivos como óxido bórico, carbonato de sodio, peróxido de sodio o piro sulfato de potasio.

Una de las ventajas de la atomización electrotérmica es que algunos materiales se pueden atomizar directamente y de este modo se evita la etapa de disolución. Por ejemplo, muestras líquidas como la sangre, derivados del petróleo, y disolventes orgánicos se pueden introducir con una pipeta dentro del horno para su calcinación y atomización. Muestras sólidas, tales como plantas, tejidos animales, o algunas sustancias inorgánicas se pueden pesar directamente en atomizadores tipo copa o en navecillas de tántalo para la introducción en horno tipo tubo. Sin embargo, la calibración es por lo general difícil y requiere patrones que tengan una composición parecida a la de la muestra.

### **All-3.2.- Patrones de Calibración.**

Idealmente, los patrones para un análisis de absorción atómica no sólo deberían contener el analito a una concentración exactamente conocida, sino que también deberían parecerse lo más posible a la muestra respecto a los elementos de la matriz. Rara vez se cumple este ideal, y para minimizar los efectos de la matriz y las interferencias químicas se ha de recurrir a alguno de los procedimientos descritos anteriormente.

#### **AII-4.- TÉCNICAS DE GENERACIÓN DE HIDRUROS.**

Las técnicas de generación de hidruros proporcionan un método para la introducción de arsénico, estaño, selenio, bismuto y plomo como gases en un atomizador<sup>5</sup>. Estos procedimientos aumentan la sensibilidad por un factor de 10 a 1000. La determinación de algunos de estos elementos a bajos niveles de concentración es de gran importancia debido a que son altamente tóxicos.

La generación rápida de hidruros volátiles se produce, en general, por adición de una disolución acuosa de la muestra en medio ácido, a un pequeño volumen de una disolución acuosa de borohidruro de sodio al 1% contenido en una cubeta de vidrio. Después de mezclarse durante un breve período de tiempo, el hidruro que se forma es arrastrado a la cámara de atomización mediante un gas inerte. La cámara es por lo general un tubo de sílice calentado a unos cientos de grados en un horno o en una llama. La radiación de la fuente pasa a través del tubo hacia el monocromador y el detector. La señal es un pico similar al que se obtiene con la atomización electrotérmica.

##### **AII-4.1.- Curvas de Calibración.**

En teoría, las medidas de absorción atómica habrían de cumplir la ley de Beer, siendo la absorbancia directamente proporcional a la concentración. Sin embargo, de hecho se encuentran desviaciones de la linealidad, y es arriesgado realizar un análisis de absorción atómica sin determinar experimentalmente si existe o no una relación lineal. Por consiguiente, se debe preparar periódicamente una curva de calibración que cubra el intervalo de concentraciones que se encuentran en la muestra. Además, en la atomización y en la medida de la absorbancia existen un gran número de variables incontroladas que justifican la medición de una disolución patrón cada vez que se realiza un análisis (aún mejor si se utilizan dos patrones cubriendo un intervalo de concentraciones que englobe a la concentración del analito). Cualquier desviación del patrón con respecto a la curva de calibración original, se puede utilizar para corregir el resultado analítico.

#### **AII-5.- APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.**

La espectroscopia de absorción atómica constituye un medio sensible para la determinación cuantitativa de más de 60 elementos metálicos o metaloides. Las líneas de resonancia de los

elementos no metálicos se localizan en general por debajo de los 200 nm, y sólo es posible su determinación por los espectrofotómetros que operan en vacío.

#### **AI-5.1.- Límites de Detección.**

Las columnas dos y tres de la Tabla I-1 indican los límites de detección, por absorción atómica de llama y electrotérmica (con horno de grafito), para algunos de los elementos más comunes. A fin de comparar, en la tabla también se incluyen los límites para otros métodos de espectroscopia atómica. Las pequeñas diferencias entre los valores citados no son significativas; así, mientras que un orden de magnitud probablemente sea significativo, un factor de 2 o de 3 seguro que no lo es.

Para muchos elementos, los límites de detección por espectroscopia de absorción atómica de atomización con llama se encuentran en el intervalo de 1 a 20 ng/ml (1 - 20 ppb) o 0.001 a 0.020 ppm; con atomización electrotérmica, los valores correspondientes son 0.002 a 0.01 ng/ml (0.002 - 0.01 ppb) o  $2 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$  ppm. En algunos casos se encuentran límites de detección muy alejados de estos intervalos.

##### **AI-5.1.1.- Exactitud.**

En condiciones normales, el error relativo asociado con el análisis de absorción con llama es del orden del 1 al 2%; cuando se toman precauciones especiales esta cifra se puede reducir a unas pocas décimas del uno por ciento. Por lo general, los errores que se encuentran con la atomización electrotérmica son 5 a 10 veces mayores que los de la atomización con llama.

TABLA 1

Límites de detección (ppb o ng/ml)\* para algunos elementos seleccionados <sup>6-7</sup>

Elemento	AAS (Llama)	AAS (Electrotérmica)	AES (Llama)	AES (ICP)	AFS (Llama)
Al	30	0.005	5	2	5
As	100	0.02	0.0005	40	100
Ca	1	0.02	0.1	0.02	0.001
Cd	1	0.0001	800	2	0.01
Cr	3	0.01	4	0.3	4
Cu	2	0.002	10	0.1	1
Fe	5	0.005	30	0.3	8
Hg	500	0.1	0.0004	1	20
Mg	0.1	0.00002	5	0.05	1
Mn	2	0.0002	5	0.06	2
Mo	30	0.005	100	0.2	60
Na	2	0.0002	0.1	0.2	-
Ni	5	0.02	20	0.4	3
Pb	10	0.002	100	2	10
Sn	20	0.1	300	30	50
V	20	0.1	10	0.2	70
Zn	2	0.00005	0.0005	2	0.02

\* Nanogramo/mililitro =  $10^{-3}$  µg/ml =  $10^{-3}$  ppm.

AAS = espectroscopia de absorción atómica; AES = espectroscopia de emisión atómica;

AFS = espectroscopia de fluorescencia atómica; ICP = plasma acoplado inductivamente.

**BIBLIOGRAFIA.**

- 1.- J.W. Robinson, *Atomic Spectroscopy*. New York: Dekker, 1990 y W.Slavin, *Atomic Absorption Spectroscopy*, 2ª ed. New York: Interscience, 1978.
- 2.- S. Caroli, *Improved Hollow Cathode Lamps for Atomic Spectroscopy*. New York: Wiley, 1985.
- 3.- W. B. Barnett, J.W. Vollmer y S.M. DeNuzzo, *At. Absorption Newslett.*, 1976, 15, 33.
- 4.- R. Bock, A. *Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. New York: Wiley, 1979.
- 5.- W.B.Robbins y J.A.Caruso, *Anal. Chem.*, 1979, 51,889A.
- 6.- C.W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, págs. 65-83 London: The Chemical Society, 1977.
- 7.- V.A. Fassel y R.N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 1974, 46, 1111A. Copyright 1974 American Chemical Society.

## APÉNDICE III

### DETALLES DE LOS REACTIVOS EMPLEADOS.

REACTIVO	FUENTE	PUREZA (%)
Tetraetil ortosilicato (TEOS)	Aldrich. Chem. Co.	98.0
Isopropóxido de Aluminio (AIP)	Sintetizado por nosotros	99.5
Ciclohexano $C_6H_{12}$	Merck	99.8
$CH_3CH_2OH$ (Etanol)	Baker	99.9
Nitrato de Plomo $Pb(NO_3)_2$	Merck	99.5
Nitrato de Cromo $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	98.9
Nitrato de Cobre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Mallinckrodt Chemical	99.5
Nitrato de Cadmio $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	99.0
Nitrato de Mercurio $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	Merck	99.3

## APÉNDICE IV

### AIV-1.- SÍNTESIS DE ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO (IPAL).

Se monto un equipo para refluir que consiste de lo siguiente: un condensador de doble acción el cual tiene en la parte superior una trampa de cloruro de calcio (para evitar la humedad), un matraz redondo de un litro y una chaqueta de calentamiento.

En el matraz se adicionaron los siguientes reactivos: 27.0 g (un mol) de lámina de aluminio limpia, 235 g (300 ml ó 3.91 moles) de alcohol isopropílico seco (2 propanol) y 0.5g de cloruro de mercurio II.

La mezcla es sometida a calentamiento, cuando la mezcla alcanza el punto de ebullición se adicionan 2 ml de tetracloruro de carbono a través del condensador (un catalizador para la reacción entre aluminio y alcoholes secos), continúe el calentamiento. A los pocos minutos la mezcla se tornara de color gris seguida de una vigorosa evolución de hidrogeno. La reacción se puede moderar suspendiendo el calentamiento o si es necesario enfriando el matraz con hielo o con una trampa de agua corriente.

Después de que la reacción se ha moderado; nuevamente se calentó la mezcla hasta que se inició el reflujo manteniéndose así hasta que todo el metal reacciona (6 a 12 horas). La mezcla se torna de un color oscuro por la presencia de partículas suspendidas. (Para muchas reacciones de reducción no es necesario destilar (purificar) el reactivo. Simplemente diluya la solución oscura, preparada como se dijo arriba, a un litro con alcohol isopropílico, esto da una solución aproximada de uno molar. Alternativamente; prepare la cantidad necesaria para la reducción, usando las proporciones adecuadas de reactivos).

### AIV-2.- PURIFICACIÓN DEL ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO

De la mezcla obtenida anteriormente se pasa dentro de un matraz de 500 ml equipado con una cabeza de destilación, un condensador y un matraz receptor de 250 ml. Se adiciona unos fragmentos de porcelana porosa y se calienta el matraz en un baño de aceite a 90°C bajo una presión ligeramente reducida (Trampa de agua). Cuando la mayor parte del alcohol isopropílico

ha destilado se incrementa la temperatura del baño a 170°C y gradualmente se disminuyó la presión del vacío de la trampa de agua, propiciando que la temperatura de destilación se eleve a más de 90°C, posteriormente se suspendió la destilación.

Inmediatamente después que se suspende la destilación se quita el condensador, colocando directamente en la cabeza de destilación un matraz de recepción de 500 ml y en el matraz de la mezcla se agregan unos cuerpos de ebullición. Se continúa calentando en un baño de aceite de 180 a 190°C, o un baño de aire. El isopropóxido de aluminio puro destila como un líquido incoloro viscoso de 140 a 150°C a 12 mm de vacío de mercurio, el rendimiento es de 190 g (90%).

El isopropóxido de aluminio puro (IPAL) derretido se agrega dentro de una botella de boca ancha tapada con un tapón de vidrio y se le hizo burbujear nitrógeno para desplazar la humedad, se sello la botella con parafina o con una tapa hermética para evitar que la humedad penetre.

Generalmente el IPAL (Pf. 118°C) cristaliza a los dos días, pero la sustancia exhibe una gran tendencia a superenfriarse y puede ser necesario enfriarlo a 0°C por uno o dos días antes de que ocurra la solidificación.

El reactivo se guarda, adecuadamente como una solución en ciclohexano. El alcóxido líquido o sólido se pasa después de la destilación en un frasco con tapón de vidrio y se disuelve en suficiente ciclohexano para dar una solución uno molar.

Esta solución puede guardarse sin un deterioro apreciable en un recipiente el cual se le ha burbujeadado nitrógeno sellado con un tapón de vidrio con parafina o usando una tapa hermética. Si se llegan a separar los cristales de isopropóxido de aluminio dentro del recipiente estos pueden ser redisolultos simplemente por calentamiento de la muestra de 65 a 70°C.

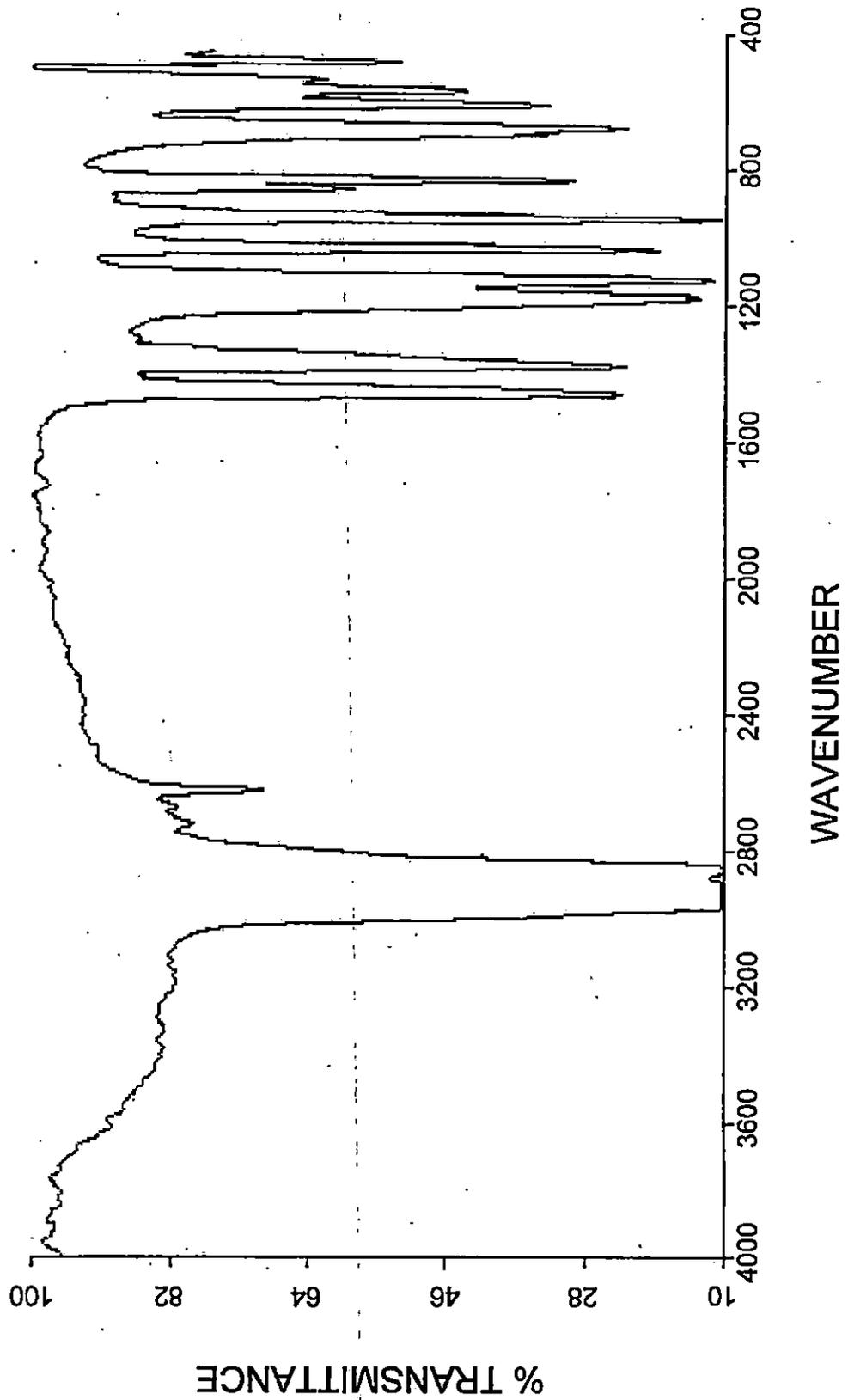
## APÉNDICE V

**Espectros de Infrarrojo de Isopropóxido de Aluminio (IPAL).**

**1.- Muestra patrón (ALUMINUM ISOPROPOXIDE 98+%)  
NICOLET/ALDRICH IR LIBRARY.**

**2.- Muestra de Isopropóxido de Aluminio sintetizado por nosotros.  
Muestra recién destilada.**

ALUMINUM ISOPROPOXIDE 98+%  
NICOLET / ALDRICH IR LIBRARY



OPERADOR: VEAI  
TÉCNICA: PELÍCULA

LABORATORIO DE ESPECTROMETRÍAS

IMP

ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO DEST.

