

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

" ESTUDIO DE ESPECIES DE AUII) - Ln(III) EN SOLUCIÓN ACUOSA "

TESIS QUE PRESENTA

MA. DE LOURDES PACHECO HERNÁNDEZ

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

MAESTRA EN QUÍMICA

JUNIO DE 1999

ASESOR :

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

UNIDAD IZTAPALAPA DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA SECRETARIA ACADÉMICA Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F. C.P. 09340

INDICE

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	i
DEDICATORIAS	ii
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS EM	IPLEADOS iii
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN GENERAL	1
CAPÍTILO 2	
OBJETIVOS	
CAPÍTULO 3	
ANTECEDENTES	б
CAPÍTULO 4	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	12
4.1 REACTIVOS Y APARATOS	
4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMEN	VTAL
4.2.1 ESTUDIOS POTENCIO	DMÉTRICOS14
4.2.2 ESTUDIOS ESPECTR	OFOTOMÉTRICOS14
4.2.3 ESTUDIOS DE RMN	
4.2.4 ESTUDIOS DE SÓLID	OS 15
CAPÍTULO 5	
RESULTADOS: SISTEMAS BINAR	IOS 16
5.1 Al (III)- H ₂ O	
5.1.1 POTENCIOMETRÍA	
5.1.2 FRACCIONES DE COM	APONENTE Y ESPECIE
5.1.3 ESTUDIO DE LA FUNC	CIÓN DE FORMACIÓN DE ESPECIES (n) 23
5.1.4 ²⁷ Al RMN	

5.2 Ce (III)- H ₂ O		34
5.2.1 ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DE FO	RMACIÓN DE ESPECIES (n)	35
5.2.2ESPECTROFOTOMETRÍA		38

5.3.- La (III)- H₂O

5.3.1 POTENCIOMETRÍA	43
5.3.2ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DE FORMACIÓN DE ESPECIES (n)	44
5.3.3 ¹³⁹ La RMN	46

CAPÍTULO 6

RESULTA	DOS: SISTEMAS	TERNARIO	s	48
6.1 Al (III)- Ce (III)- H ₂ O			49
6.1	1 POTENCIOMET	RÍA		49
6.1.	2 ESTUDIO DE LA	A FUNCIÓN I	DE FORMACIÓN DE ESPECIES (n)	50
6.1.	3 ESPECTROFOT	OMETRÍA		52
6.1.	4 27 A1 RMN			55
6.2 Al (III))- La (III)- H2O			58
6.2.	1ESPECTROFOT	OMETRÍA		58
6.2.	2 ²⁷ Al RMN			59
6.3 ESTU	DIOS DE SÓLIDO	s		60
6.4 SOBRE	LA FORMACIÓN	DE ESPECIE	S MIXTAS	67
7.0 CONCL	USIONES .	••••••		72
ANEXO 1:	GENERALIDAD	es de RMN		77
ANEXO 2:	PROGRAMA SQ	UAD		81
ANEXO 3:	PROGRAMA SUI	PERQUAD		4
ANEXO 4:	ESTANDARIZAC	IÓN DE SOL	UCIONES DE A1 (III)	6

AGRADECIMIENTOS:

A CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado.

Al **proyecto FIES- 96- 31- III** por el apoyo financiero para realizar el presente trabajo de tesis.

Al M. en C. Atilano Gutierrez Carrillo por los espectros de RMN.

Al Dr. Alberto Rojas Hdez. por la realización de las Figuras 25 y 42 del presente trabajo.

Al M. en Q. Julio C. Botello Pozos y a la Q. Evelia Morales Domínguez, por la información y ayuda prestada para el tratamiento de datos de RMN.

A Ignasi Puigdomenech del **Royal Institute of Technology** de Estocolmo y al Dr. **Josef Havel** por la copia del programa MEDUSA para la construcción de los D.D. de Fracc. de Componente.

A los miembros del jurado: Dra. Laura Galicia L., Dra. Adriana Morales P:, Dra. María Teresa Ramírez S. y al Dr. Alberto Rojas Hdez por sus comentarios y sugerencias para el mejoramiento de esta tesis.

i

DEDICATORIAS:

A **mami**, por tu gran apoyo, valor, comprensión y las desveladas por mí; a **Rosy** porque gracias a tu ayuda pude comenzar y terminar este gran proyecto, admiro tu optimismo y fortaleza, ¡te quiero mucho!. A **Pac**, por ser mi gran amigo, confidente y ejemplo de sabiduría en la vida; con cariño.

A mis **padres** José Luis y Margarita, por haberme dado la vida y porque gracias a ustedes he aprendido a valorarla y quererla A mis mejores y más grandes cómplices en la vida, hemos crecido juntos y compartido momentos inolvidables de la vida, a mis hermanos: Víctor, Juan, Luis, Elias, Miguel, José, Magui y Mari. A TODA mi familia (tíos, primos, sobrinos, abuelos, etc) ¡los quiero mucho!

Al Dr. Alberto Rojas por todo el apoyo brindado pues ha sido un gran "pilar" en mi formación profesional. A la Dra. Tere Ramírez, ¡mi gran maestra!, a ambos solo puedo decirles ¡GRACIAS!

A tí Jorge C., porque llegaste a mi vida y te has quedado en mi corazón. Aún faltan tantas cosas por venir, sin embargo, siempre estarás muy cerca de mí.

A mis grandes amigas: Eve, Normita, Gaby, Mago, Ary, Bety, Alma, Isaura a todas ustedes ¡gracias por los grandes momentos!. Y a todos mis amigos y compañeros de Laboratorio: Jorge, Giaan, José Luis, Eliceo, Oscar, Román, Roel, Julio, Vic, Martín, Paty, Ady, Edgar, Jaime, Irma, Sol, Chayo, Vero, David, Sergio, Pedro, etc.

A todos los profesores que me han ayudado y apoyado para seguir siempre adelante: Nacho, Teresita, Laurita, Leo, Margarita, Carmen, Jaime, Ulises, etc..

A todas las personas que por descuido he omitido.

Y finalmente, y no menos importante, a tí Dios por permitirme salir adelante _i y admirar tu grandeza día a día! . A tí porque " DE ÉL, POR ÉL Y PARA ÉL FUERON HECHAS TODAS LAS COSAS"....

A ustedes.

ii

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS EMPLEADOS:

A1	Aluminio
рН	- Log [H ₃ O ⁺]
Ce	Cerio
*β	Constante de Formación global del equilibrio
	$\mathbf{i}\mathbf{M}^{3+}$ + j H ₂ O \leftrightarrow M _i (OH) _j (^{3i-j)} + j H ⁺
La	Lantano
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
f	Fracción de Especie
F	Fracción de Componente
β	Constante de Formación Global
М	Concentración Molar (mol L-1)
- n	Número promedio de ligandos
Δ E	Cambio de Energía
ν	Frecuencia
ppm	Partes por millón
Ho	Campo magnético total
EDTA	Ácido EtilendiaminoTetraacético
²⁷ Al-RMN	RMN del isótopo ²⁷ Al
¹³⁹ La-RMN	RMN del isótopo ¹³⁹ La
λ	Longitud de Onda

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

En lo referente a petróleo, México se encuentra en una posición reconocida internacionalmente por la cantidad de pozos y de producción a nivel mundial. Sin embargo, una de las principales características del crudo Maya, es su alta densidad debida al gran contenido de hidrocarburos pesados. También es importante señalar que las técnicas y equipo utilizado en estos procesos son los mismos de hace años, ya que únicamente han sido optimizados para crudos ligeros. Por las características de los crudos pesados, es importante contar con nuevos materiales que ayuden a resolver la problemática de optimización de procesos con hidrocarburos pesados, como el Cracking Catalítico (FCC) y el de Hidrodesulfuración (HDS).

Una investigación muy importante y de gran actualidad, es la que involucra los procesos de reformulación de gasolinas, donde se requieren nuevos sistemas catalíticos. Entre los más sobresalientes y a los cuales se presta especial atención, están los soportes de catalizadores sintetizados mediante la intercalación de polihidroxicationes inorgánicos (como Al³⁺) en los espacios interlaminares de las arcillas naturales, con el fin de modificar el tamaño de la separación entre placas (pilareo), y posteriormente, al calcinar, obtener tamaños de poro necesarios en procesos de refinación que utilizan los crudos pesados.

Este tipo de arcillas pilareadas son una alternativa a los catalizadores microporosos tradicionales [1,2] ya que proveen la estabilidad térmica y estructural necesarias que se requieren durante las severas condiciones de trabajo de las reacciones o regeneraciones [3,4]. En el caso de los procesos de HDS o en el FCC, donde se requieren catalizadores que trabajen en ambientes a temperaturas elevadas, estudios previos [5-7] han demostrado que la intercalación de La(III) a los precursores laminares de Al(III), inducen la estabilidad estructural, pero la interacción de lantánidos con Al(III)-polihidroxicationes casi no ha sido investigada desde el punto de vista fundamental [6], por lo que dentro de las especies metálicas a estudiar en el presente trabajo están las formadas por los complejos de Aluminio con algunos lantánidos como Cerio y Lantano, en solución acuosa.

Una parte fundamental y decisiva en la síntesis de estos catalizadores se encuentra en la preparación de las soluciones de estas sales, ya que es ahí en donde, dependiendo de la concentración y tiempo de envejecimiento de éstas, se forman las especies que dan las características físicas y químicas al material. Se pone especial atención a las especies de aluminio, además de su aplicación al pilareo de arcillas, ya que las alúminas (óxidos calcinados de aluminio) se encuentran comercialmente como soportes eficientes y baratos, y los hay de varios tipos y calidades.

Debido a las pocas referencias que se tienen en la literatura acerca de las soluciones acuosas de lantánidos, y a la gran evidencia experimental que se tiene sobre el efecto de intercalar lantánidos en las arcillas, se realiza el presente estudio de las sales en solución acuosa.

BIBLIOGRAFIA:

1.- M.L. Ocelli, D. Psaras, S.L. Suib. J. Catal. 96, 363, (1985)

2.- M.F. Rosa-Brussin, Catal. Rev. Sci. Eng., 37 (1), 1- 100 (1985)

3.- C. E. Ramos-Galván, G. Sandoval- Robles, A. Castillo- Mares and J.M. Domínguez, *Applied Catal.* 43, 69-77 (1996)

4.- M. L. Occelli in "Fluid Catalytic Craking II", ACS Symp Ser. 140, 343- 363 (1991)

5.- L. Caballero, J.M. Domínguez, J.L. de los Santos, A. Montoya and J. Navarrete, in *"Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, clays and Nanostructures"*, Ed. M. Ocelli, M. Dekker. N.Y. (1996) Chpt. 30

6.- J.R. Mc Cauley, U.S. Patent 4, 952, 544 (1990)

7.- M. Tokarz and J. Shabtai, Clays and clays Minerals, Vol. 3, 89-97, (1985)

CAPÍTULO 2

.....

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El principal objetivo de este trabajo, es identificar y/o proponer especies presentes en soluciones acuosas de Al (III) y Ce(III), así como estudiar la posible formación de espececies mixtas en sus mezclas (del tipo Al(III)- Ln(III)- OH-), apoyándose en estudios de Potenciometría, Espectrofotometría, RMN y Rayos X.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer las condiciones necesarias para el estudio satisfactorio de las soluciones de interés. (Concentración, Técnica experimental, efecto del tiempo de envejecimiento).
- Corroborar los valores de las constantes de hidrólisis del sistema Al (III)- H₂O.
- Determinar constantes de hidrólisis del sistema Ce(III)- H₂O.
- Obtener constantes termodinámicas mediante el uso de los programas computacionales SQUAD y SUPERQUAD.
- Iniciar estudios de la especiación del sistema Al(III)- Ce(III)- H₂O.
- Iniciar estudios de la especiación del sistema Al(III)- La(III)- H₂O.
- Identificar especies en soluciones acuosas con estudios de ²⁷Al- RMN y ¹³⁹La- RMN, en los casos en que esto sea posible.
- Utilizar técnicas experimentales como Rayos X y RMN para sólidos, con el fin de corroborar posibles interacciones fisicoquimicas entre especies.

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES

Actualmente existen pocos trabajos reportados en cuanto a los estudios de hidrólisis en solución acuosa de Cerio (III) y Lantano (III). Baes y Mesmer [1] hacen una recopilación de valores de constantes termodinámicas de hidrólisis para estos elementos (determinadas hace bastante tiempo y en diferentes medios y concentraciones), los cuales se encuentran recopilados en la Tablas 1 y 2.

AUTORES	ESPECIE QUIMICA	- Log *β
Biedermann and N. (1964) [2]	[Ce(OH)] ²⁺	< 9.7
	[Ce ₂ (OH) ₂] ⁺⁺	< 15.6
	$[Ce_3(OH)_5]^{4+}$	35.75
Moeller (1946) [3]	[Ce(OH)] ²⁺	9.0
Baes v M (1976) [1]	[Ce(OH)] ²⁺	8.3
	$[Ce_2(OH)_2]^{4+}$	< 15.5
	[Ce ₃ (OH) ₅] ⁴⁺	33.5

 Tabla 1.- Constantes de formación propuestos por varios autores para el sistema acuoso de sales de Ce(III).

En la Tabla 1 se observa que, el caso de soluciones de Cerio(III) sólo existen referencias de tres autores que han estudiado las soluciones acuosas, y los tres reportan soluciones con fuerza iónica controlada, 3M LiClO₄.

Para las soluciones de sales de La(III), de la misma manera que en el Ce(III), existen datos reportados en donde se menciona la complejidad de los sistemas para poder estudiarlos con confiablidad. Por lo tanto, los autores que no lograron obtener valores confiables sólo proponen un valor aproximado, por lo que en la Tabla 2 se presentan los valores de -Log * β tal y como los reportan los respectivos autores.

AUTORES	ESPECIE QUIMICA	- Log * β
Biedermann and C. (1961) [4]	[La(OH)] ²⁺	9.92
	[La ₂ (OH) ₂] ⁴⁺	< 17.16
	[La ₃ (OH) ₅] ⁴⁺	< 40.5
	[La₅(OH) ₉] ⁶⁺	71.5
Amaya (1973) [5]	[La(OH)] ²⁺	10.04
Amaya (1973) [6]	[La(OH)] ²⁺	10.35
Usherenko (1972) [7]	[La(OH)] ²⁺	9.06
Moeller (1946) [8]	[La(OH)] ²⁺	10.0
Baes v M. (1976) [1]	[La(OH)] ²⁺	8.5
	[La ₂ (OH) ₂] ⁴⁺	< 17.5
	[La ₃ (OH) ₅] ⁴⁺	< 38.3
	[La ₅ (OH) ₉] ⁷⁺	71.2

 Tabla 2.- Constantes de formación reportados por varios autores para el sistema acuoso de sales de La(III).

En la Tabla 2, se observa claramente la tendencia de los valores de la primera constante de hidrólisis, sin embargo, todos los autores las determinaron en soluciones acuosas con fuerza iónica controlada. También, cabe mencionar, que ninguno de ellos menciona la posible interacción de Lantano con el vidrio que se conoce actualmente.

Por otra parte, la química en solución del Aluminio ha sido de gran interés por sus grandes aplicaciones en la industria (metalúrgica, farmaceútica, aeronáutica, etc.) y a pesar de que ya ha sido estudiada por varios autores, no existe concordancia con sus resultados, aunque se piensa en la actualidad que uno de los modelos más confiables es el de Öhman y Forsling [13]. En la siguiente tabla se resumen algunos de estos valores reportados para sales de Al(III):

AUTORES	ESPECIE QUIMICA	- Log * β
Shoefield y Taylor A.W. [9]	[A1(OH)] ²⁺	4.98
Ito y Yui N. [10]	[A1(OH)] ²⁺	5.10
Aveston J [11]	[Al ₂ (OH) ₂] ⁴⁺	7.07
	[A113(OH)32] ⁷⁺	104.5
Mesmer R. v Baes C. F. [1]	[Al ₂ (OH) ₂] ⁴⁺	7.45
	[Al ₃ (OH) ₄] ⁵⁺	13.36
	[Al ₁₄ (OH) ₃₄] ⁸⁺	110.45
Frink C. R. y Peech M [12]	[A1(OH)] ²⁺	4.96
	[Al ₂ (OH) ₂] ⁴⁺	7.16
	[A1 ₆ (OH) ₁₅] ³⁺	45.29
Öhman I. v Forsling W [13]	[A1(OH)] ²⁺	5.52
Official L. y Polising W. [13]	[Al ₃ (OH)4] ⁵⁺	13.57
	[Al ₁₃ (OH) ₃₂] ⁷⁺	109.2
Botello Pozos I [14]	[Al(OH)] ²⁺	5.29 (0.04)
Boleno Pozos 5. [14]	[Al ₃ (OH)4] ⁵⁺	13.57 (0.05)
	[Al ₁₃ (OH) ₃₂] ⁷⁺	110.54 (0.010)

 Tabla 3.- Constantes de formación propuestos por otros autores para el sistema acuoso de sales de Al(III).

Una de las especies de aluminio en la cual se pone especial atención, es la formada por 13 átomos de aluminio (Tridecámero), $[Al_{12}AlO_4(OH)_{24}]^{7+}$, la cual es una especie de alto peso molecular donde aparece un átomo de aluminio central en geometría tetraédrica rodeado por 12 octaedros en los cuales se encuentra un aluminio central y oxígenos o iones hidróxido en los vértices de cada uno (Figura 1). Formalmente en solución acuosa el tridecámero puede representarse con la fórmula $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$, ya que un ion O²⁻ equivale a dos iones OH⁻ para el balance de las ecuaciones químicas [13].

Este es un oligómero cuya estructura se presta para preparar soportes de catalizadores con tamaño de poro específico en la refinación de gasolina.



Figura 1. Estructura tipo Keggin para el oligómero $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$. El tetraedro central de iones óxido contiene un átomo de Aluminio tetracoordinado por moléculas de oxidrilo o agua, mientras que en los octaedros adyacentes los átomos de Aluminio centrales son hexacoordinados.

Entre los estudios reportados en la literatura, se encuentran los realizados por Akkit et al [15] quienes mediante experimentos de ²⁷Al-RMN hicieron experimentos de soluciones de Al (III) a diferentes concentraciones y temperaturas. La interpretación a sus espectros se basó en la asignación de especies por medio de la relación de alturas entre picos.

Más adelante, Bottero et al [16] estudiaron las soluciones de Al(III), integrando las señales para conocer el área bajo los picos de RMN, y asignaron este valor a la cantidad de aluminio presente en el ambiente químico correspondiente.

La poca concordancia de los valores de constantes de equilibrio de los sistemas binarios Ln(III)- H₂O y Al(III)- H₂O y el casi nulo conocimiento de sus sistemas terciarios justifican la metodología seguida para realizar el trabajo de este proyecto de tesis.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Mesmer R.E. and Baes C.F., *The Hydrolysis of Cations*, Ed. Wiley. New York. (1976)
- 2.- Biedermann G. and L. Civatta, Acta Chem. Scand. 15, 1347 (1961)
- 3.- Moeller T., J. Phys. Chem., 50, 242 (1946)
- 4.- Biedermann G. and L. Newman, Ark. Kemi. 22 (24), 303 (1964)
- 5.- Amaya T., Kakihana, and M. Maeda, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 1720 (1973)
- 6.- Amaya T. Kakihama, and M. Maeda, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 2889 (1973)
- 7.- Usherenko, L.N., and N.A. Shorik, Russ J. Inorg. Chem 17 (11), 1553 (1972)
- 8.- Moeller T., J. Phys. Chem., 50, 242 (1946)
- 9.-Schoefield K. and A.W. Taylor, J. Chem. Soc., 4445 (1954)
- 10.- Ito and N Yui, Chem. Abs., 48, 5613c (1954)
- 11.- Aveston J., J. Chem. Soc., 4438 (1965)
- 12.- Frink R. and Peech M., Inor. Chem., 2, 3, 473 (1963)
- 13.- Öhman O. and Forsling W., Acta Chem. Scan., A35, 795 (1981)
- 14.- Botello Pozos Julio C., Tesis de Maestría en Química. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. México, D.F.(1996)
- 15.- Akkit, J.W.; Greenwood, N. N. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 604 (1972)
- 16.- Bottero, J. Y.; Cases J. M.; Flessinger F., Potrier J. E., *J. Phys. Chem.*, 84, 2933 (1980).

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se decidió entonces estudiar los sistemas Al(III)- H_2O y Ln(III)- H_2O en primer término, para tratar de comprender el comportamiento de los sistemas Al(III)- Ln(III)- H_2O .

4.1.- REACTIVOS Y APARATOS

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico (Aldrich) y se prepararon soluciones acuosas de Cloruro de Aluminio (AlCl₃, 99.9%), Cloruro de Lantano (LaCl₃,99%) Cloruro de Cerio (III) (CeCl₃,99.9%) Hidróxido de Sodio (NaOH Merck, 99%), Ácido Clorhídrico (HCl, Merck 37%), soluciones acuosas de Al(III)- La(III), Al(III)-Ce(III) en diferentes concentraciones y/o relaciones.

Las valoraciones se realizaron con NaOH a diferentes concentraciones, las cuales fueron previamente estandarizadas con Biftalato de Potasio (J. T. Baker, 99.96%) y fenolftaleína como indicador, las soluciones básicas se prepararon a partir de una solución de NaOH al 50% w/v, donde el Na₂CO₃ es muy insoluble, y además con el fin de precipitar los carbonatos presentes en la solución del Hidróxido correspondiente y así evitar las formación de posibles complejos de aluminio con carbonatos en solución.

Para calibrar los potenciómetros se utilizaron buffers de precisión (Api-Lirco) pH = 4 ± 0.005 , pH = 7 ± 0.005 y pH = 10 ± 0.005

Para las valoraciones potenciométricas se utilizó un titulador automático (Radiometer Tacussel TTP2), con precisión de \pm 0.001 unidades de pH, equipado con una bureta (EBX3) (\pm 0.01 µl) y un controlador de temperatura (Cole Parmer Modelo 12101-10 Polystat Temperature Controller) (\pm 0.01°C), todo el equipo controlado por una computadora (Hewlett Packard Vectra 286/12).

Los espectros UV/VIS se registraron en un espectrofotómetro UV/VIS Perkin-Elmer Lambda 20 (\pm 0.001 unidades de absorbancia) controlado por una computadora Dell 450NP e impresora Hewlett- Packard Deskjet 692C. Las mediciones de pH y potencial (E) se realizaron con un pH-metro (Radiometer Tacussel LPH430T) (\pm 0.003 pH). Los espectros de RMN para soluciones se realizan en un espectrómetro Bruker DMX500 a 25°C (298K) y para sólidos en un espectrómetro Bruker ASX300.

4.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada y descarbonatada. Las soluciones de Aluminio, Lantano y Cerio se prepararon en una bolsa de guantes para minimizar la pérdida de HCl y la carbonatación de las soluciones, pesando los reactivos en medio inerte (N₂ secado con drierita) y con menor humedad a la ambiental. Posteriormente los frascos, debidamente sellados (frascos con tapa de septum) se sacaron para poder ser aforados lentamente con jeringa (para evitar la fuga del ácido clorhídrico desprendido) y con mucha precaución, pues las reacciones son muy exotérmicas. Las mezclas de las soluciones se prepararon mezclando solución de Aluminio en diferentes relaciones con los lantánidos Al(III)- Ln(III) 1:1, 6:1 y 12:1 para todos los estudios.

4.2.1.- ESTUDIOS POTENCIOMÉTRICOS

Algunas de las valoraciones potenciométricas se relizaron en el titulador automático, bajo un criterio de estabilidad de 0.0025 pH/min, y llegaron a tardar cerca de 10 hrs en una titulación. En una celda de vidrio con electrodos de vidrio y calomel (como referencia), se colocaron diferentes volúmenes de solución de trabajo, bajo atmósfera de N₂ a 25°C (\pm 0.01°C). En las valoraciones de las soluciones de La(III) y Ce(III), el tiempo inicial de estabilización fue de 30 min, ya que es aproximadamente el tiempo requerido para lograr estabilizar la lectura inicial de pH. Los datos de la curva de valoración se transfirieron a la computadora para ser tratados con el programa computacional SUPERQUAD. [Anexo 3]

4.2.2.- ESTUDIOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Se determinaron experimentalmente los espectros de absorción de las soluciones bajo estudio en el intervalo de longitud de onda de 190-500 nm.

En una celda de vidrio, se colocaron volúmenes de solución de trabajo, y con un potenciómetro con electrodo combinado bajo atmósfera de N_2 a 25°C se realizó la valoración espectrofotométrica. Para esto se contó con soluciones de [NaOH]= 0.0625M y

se adicionaron volúmenes con micropipetas de diferentes capacidades. Cuando las lecturas de pH se estabilizaron (tiempo que dependía de la solución y su concentración) entonces se tomó una pequeña muestra y se vertió en una celda de cuarzo de longitud de paso óptico igual a 1 cm para después registrar el espectro. Se repitió este procedimiento hasta antes de la precipitación. Para las mezclas Al(III)- H₂O y Ce(III)- H₂O los espectros se transfirieron a la computadora.

4.2.3.- ESTUDIOS DE RMN

Todas las soluciones requeridas en los estudios de Resonancia Magnética Nuclear para líquidos se prepararon al menos con un día de anticipación, esto es debido al envejecimiento necesario en las soluciones, principalmente las de Aluminio.

Se tomaron muestras de 10 ml de solución y se añadieron diferentes volúmenes de Hidróxido de Sodio con el fin de obtener espectros de las soluciones en el intervalo de pH de 1 - 14. A estas soluciones se les midió el pH momentos antes de preparar las muestras en celdas de vidrio de 8 mm especiales para los estudios de RMN, donde se colocaron 3 ml de solución problema con 150 μ l de D₂O, se agitaron fuertemente hasta lograr un sistema homegéneo y se obtuvo el espectro de cada una. Como blanco para calibración del equipo en los estudios de Al(III) se utilizaron soluciones de Al(NO)₃-HNO₃.

Cabe mencionar que a partir de ciertos valores de pH todas las soluciones precipitaron, por lo que se decidió realizar un estudio preliminar de los sólidos formados.

4.2.4.- ESTUDIOS DE SÓLIDOS

Debido a la precipitación de los sistemas de Al(III), Al(III)- Ce(III), Al(III)- La(III) y Al(III)- Ce(IV), se tomaron muestras de 10 ml de solución y se llevaron hasta la precipitación total con la adición de diferentes volúmenes de NaOH. Los precipitados obtenidos se filtraron con papel Filtro Whatman No. 41, especial para partículas finas o geles, y después de enjuagarlos exhaustivamente se secaron en estufa a 120°C.

De estos sólidos se obtuvieron los Difractogramas de Rayos X y los espectros de RMN para sólidos, con el fin de observar posibles interacciones. Posteriormente estos mismos polvos se calcinaron a 650°C para intentar tener mayor cantidad de información en cuanto a diferentes de especies en los sólidos, así que se obtuvieron nuevamente los Difractogramas de Rayos X.

CAPÍTULO 5

SISTEMAS BINARIOS

5.1.- Al (III)- H₂O

5.1.1.- POTENCIOMETRÍA

Inicialmente, las soluciones de aluminio fueron estandarizadas según la técnica reportada en la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos [Anexo 4], la cual, mediante una valoración por retroceso con EDTA y Zinc, nos ayuda a conocer la concentración real de aluminio en una solución.

En la Figura 2 se muestra un promedio de 8 curvas de valoración de Al(III) a diferentes concentraciones, con soluciones de NaOH 2.5X10⁻⁰³ M, donde se observa claramente cómo a mayor concentración de Aluminio, las soluciones son inicialmente más ácidas, lo cual es razonable si se considera que al disolver el reactivo AlCl₃ en agua se libera HCl en la solución. Todas las titulaciones aquí mostradas se efectuaron justo hasta antes de la precipitación.



Figura 2.- Valoraciones potenciométricas de Al(III) para soluciones de diferente concentración con [NaOH]= 0.1M a 25°C.

Considerando que en la valoración los electrodos tienen un comportamiento nernstiano, se calibró a un punto y se inició la valoración. Los datos obtenidos en la titulación se transfirieron a la computadora y se corrigieron por eficiencia de la celda Ec. (1)

$$pH_{corr} = \left[pH_{exp} + \frac{(pH_{cal} - pH_{exp})}{pH_{cal}} \right] pH_{exp} * Ef$$
 Ec. (1)

Donde:

pH $_{corr}$ = Es el valor de pH corregido pH $_{exp}$ = Es el valor de pH determinado experimentalmente pH $_{cal}$ = Es el pH de calibración Ef = Es la eficiencia de la celda

La eficiencia de la celda Ef, se determina iterativamente mediante la graficación de los datos de pH $_{\rm corr}$ como función del potencial correspondiente a cada lectura de pH hasta la obtención de una pendiente de valor numérico igual a - 59.16 mV.

Posteriormente, estos valores de pH corregidos se trataron con el programa computacional SUPERQUAD [Anexo 3], el cual requiere de modelos químicos propuestos con sus respectivos valores de constantes termodinámicas, por lo que con base en los equilibrios reportados en la literatura, se procedió al ajuste hasta lograr resultados satisfactorios, tanto estadística como químicamente.

La Tabla 4 muestra los mejores valores obtenidos en el proceso de refinamiento del programa computacional a partir de las valoraciones potenciométricas.

Tabla	4	Valores	đe	constantes	de	hidrólisis	obtenidas	en	este	trabajo	\mathbf{por}	valoraciones
potenci	iomét	tricas co	n el	programa o	comp	outacional	SUPERQUA	D,	de un	conjunt	o de	valoraciones
con 89	punt	tos en pr	ome	dio.								

ESPECIE	- LOG β	DESV. STD.	SIGMA	U	X ²
[Al(OH)] ²⁺	5.29	Fija	1.120	108.03	7.45
[Al(OH) ₃]	12.96	0.02			
[Al ₃ (OH) ₄] ⁵⁺	13.50	0.02			
[Al ₁₃ (OH) ₃₂] ⁷⁺	109.70	0.09			

Cabe mencionar que a pesar de que las constantes reportadas por Botello [1] y las reportadas en este trabajo son muy parecidas, $1:1([Al(OH)]^{2+})$, 3:4 $(Al_3(OH)_4]^{5+})$ y 13:32 $(Al_{13}(OH)_{32}^{7+})$, ya que se obtuvieron por técnicas experimentales y condiciones similares, la diferencia es la especie 1:3 $(Al(OH)_3)$, de la cual no existen autores que la hayan reportado con anterioridad en solución, únicamente está reportada como especie insoluble o coloide, por lo que se considera una aportación importante de este trabajo.

5.1.2 FRACCIONES DE COMPONENTE Y ESPECIE (CANTIDAD Y CONCENTRACIÓN) [2]

Existen dos conceptos importantes en el estudio de soluciones, los cuales son muy utilizados en este trabajo, éstos son: **Fracciones de Componente** y **Fracciones de Especie**. Al cociente entre el número de átomos metálicos presentes en una especie y el número total de átomos metálicos en la solución, se le conoce como Fracción de Componente (o Cantidad).

La ecuación (2) muestra la Fracción de Componente (**F**) específica para la especie $Al_3(OH)_4$ ⁵⁺, se observa como la Fracción de Componente es el cociente entre la contribución de átomos en el trímero y la suma de las contribuciones de aluminio en cada especie.

$$F_{Al^{3*}(Trimero)} = \frac{3*[Al_{3}(OH)_{4}^{5*}]}{[Al^{3*}] + [Al(OH)^{2*}] + [Al(OH)_{3}] + 3*[Al(OH)_{4}^{5*}] + 13*[Al_{13}(OH)_{32}^{7*}]}$$
Ec (2)

Donde:

[Al₃(OH)₄ ⁵⁺] = Concentración de la especie 3:4 en solución
[Al(OH) ²⁺] = Concentración de la especie 1:1 en solución
[Al₃(OH)₄ ⁵⁺] = Concentración de la especie 3:4 en solución
[Al₁₃(OH)₃₂ ⁷⁺] = Concentración de la especie 13:32 en solución
[Al³⁺] = Concentración de aluminio libre solvatado
[Al(OH)₃] = Concentración de especie 1:3 en solución.

De igual manera se pueden obtener las Fracciones de Componente para todas las especies en solución.

Análogamente a la Fracción de Componente, existe lo que se conoce como Fracción de Especie (\mathbf{f}) (o Concentración), donde el cociente es entre concentraciones, es decir, la concentración de una especie entre la suma de las concentraciones de todas las especies. La ecuación (3) muestra la Fracción de Especie para el trímero:

$$f_{Al^{3^{+}}(Trimero)} = \frac{\left[Al_{3}(OH)_{4}^{5^{+}}\right]}{\left[Al^{3^{+}}\right] + \left[Al(OH)^{2^{+}}\right] + \left[Al(OH)_{3}\right] + \left[Al_{3}(OH)_{4}^{5^{+}}\right] + \left[Al_{13}(OH)_{32}^{7^{+}}\right]}$$
Ec(3)

Donde:

[Al₃(OH)₄ ⁵⁺] = Concentración de la especie 3:4 en solución
[Al(OH) ²⁺] = Concentración de la especie 1:1 en solución
[Al₃(OH)₄ ⁵⁺] = Concentración de la especie 3:4 en solución
[Al₁₃(OH)₃₂ ⁷⁺] = Concentración de la especie 13:32 en solución
[Al³⁺] = Concentración de aluminio libre solvatado
[Al(OH)₃] = Concentración de especie 1:3 en solución.

La Ec. (3) muestra la manera de calcular la fracción de componente para una especie, pero de la misma manera es fácil calcularla para cada una de las especies presentes en la solución.

Puigdomenech [3] del Royal Institute of Technology, Estocolmo (1997), creó un programa computacional llamado MEDUSA, el cual requiere que el usuario proponga los equilibrios y valores de constantes termodinámicas, para obtener directamente Diagramas de Distribución del Componente, los cuales muestran como las fracciones de cantidad varían con el cambio de pH. Las Figuras. 3,4,5 son algunos ejemplos de éstos diagramas a diferentes concentraciones de [Al(III)]₁.



Figura 3 Diagrama de Distribución del Componente de [Al(III)]= 0.5M, utilizando las constantes obtenidas por potenciometría (Tabla 4).

En la Figura 3, a concentración [Al(III)]= 0.5M se puede apreciar la abundancia relativa del aluminio en diferentes especies. Por ejemplo, a valores de pH ácidos existe más aluminio en la especie solvatada $[Al^{3+}]$, mientras que a valores de pH cercanos a 5 hay más aluminio en el complejo polinuclear 13:32 $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$, y parte del mismo en la especie 3:4 $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, también es importante mencionar que tanto el monómero (1:1) $[Al(OH)]^{2+}$ como el (1:3) $[Al(OH)_3]$ nunca incorporan mucho aluminio pues se forman en pequeña proporción.



Figura 4 Diagrama de Distribución de Componente de [Al(III)] = 0.15M, utilizando las constantes obtenidas por potenciometría (Tabla4).

En la Figura 4 se observa cómo a valores de pH menores a 3.9 existe una cantidad muy grande de átomos de aluminio como especie solvatada. Y a valores de pH mayores a 4 la cantidad de átomos en el tridecámero se hace mucho mayor que las otras especies, que aunque no aportan cantidades apreciables de átomos de aluminio, sí se encuentran presentes en el sistema.



Figura 5 Diagrama de Distribución de Componente para $[Al(III)] = 5X10^{-3}M$, utilizando las constantes obtenidas por potenciometría (Tabla 4).

En la Figura 5 se puede apreciar que a un valor de pH = 4.32, la cantidad de aluminio en las especies [Al] $^{3+}$ y [Al(OH)₃] es igual.

Las Figuras 3 a 5 en conjunto muestran la influencia de la concentración de aluminio total en la formación de especies, ya que a concentraciones bajas (como $[Al(III)]_t$ = 5X10⁻³ M), se incrementa de manera considerable la fracción de la especie soluble 1:3 $[Al(OH)]_3$ formada, y desaparecen las especies de alto peso molecular, lo cual es de esperarse, pues a menor concentración de aluminio es menos probable formar especies poliméricas.

Por lo tanto, con base en los modelos químicos determinados con SUPERQUAD, a partir de datos potenciométricos (Tabla 4), el programa computacional MEDUSA y algunos cálculos adicionales, se obtienen las Fracciones de Especie presentes en cada sistema, dependiendo de la concentración total de aluminio en la solución.



Figura 6 Diagrama de Distribución de Especies para [Al(III)]t= 0.5M

La Figura 6 es la gráfica que representa las Fracciones en Concentración de cada especie, para un sistema en donde [Al(III)]t= 0.5M. Aquí se observa que la concentración de [Al(OH)₃]comienza a ser apreciable a partir de valores de pH mayores a 4. Y el tridecámero a pH 4 se iguala en concentración con los iones aluminio solvatados.

Haciendo una comparación entre las Figuras 3 y 6 es apreciable la diferencia entre las fracciones de Cantidad y las fracciones de Concentración.

5.1.2. ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DE FORMACIÓN DE ESPECIES EN EL SISTEMA O NÚMERO PROMEDIO DE LIGANDOS (n)

Una herramienta muy útil y práctica en la determinación de especies presentes en solución acuosa, es el cálculo de n. Es éste un método gráfico que permite obtener constantes de hidrólisis mediante un ajuste visual de las curvas experimentales y teóricas de pH vs n, además de proporcionar información directa y confiable acerca de la formación de especies, las cuales pueden ser polinucleares o simplemente monoméricas. El concepto fue propuesto por Bjerrum [4] y aplicado por Sillén [5] en forma gráfica y computacional (LETAGROP, [6]) para la determinación de constantes de equilibrio.



Figura 8 Gráfico del número promedio de ligandos simulado (sim n) y experimental como función del pH para la solución de Al(III) =0.1M.

En la Figura 8 se puede apreciar un ajuste de la n calculada con datos experimentales y la n simulada.

Las constantes de hidrólisis ajustadas por este método se encuentran reportadas en la Tabla 5.

Tabla 4	5	Valores	de d	constantes	de	hidrólisis	obtenida	s en	este	trabajo	por	ajuste	visual	de	la
función	n	con ayud	la de	el programa	M	EDUSA pa	ra la valo	ació	n mo	strada e	n la	Figura	8.		

ESPECIE	<u>- LOG β</u>
[Al(OH)] ²⁺	5.29
[Al(OH)] ₃	12.955
[Al ₃ (OH) ₄] ⁵⁺	13.397
[Al ₁₃ (OH) ₃₂] ⁷⁺	110.598

En la Tabla 5 se puede apreciar que los valores de constantes requeridas para lograr un buen ajuste, son muy comparables con los obtenidos por potenciometría (ver Tabla 4), a pesar de tratarse de un ajuste meramente visual.

El algoritmo empleado es el siguiente: Se parte del hecho de que todos los cálculos de concentraciones de equilibrio en Química se basan en la ley de acción de masas. En una formulación muy elemental esta ley establece que para una reacción de complejamiento:

 $mM + nL \iff M_mL_n$ Ec. (4)

Bjerrum [4] define el Número Promedio de Ligandos, n, por la ecuación

$$\overline{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \qquad \qquad \text{----Ec. (5)}$$

donde C_L y C_M representan las concentraciones totales de ligando y metal, y n es por tanto, el número promedio de grupos coordinados por ion metálico presente.

Debe ponerse de manifiesto el hecho de que n depende solamente de la concentración de ligando y no de la concentración total del metal, cuando en el sistema no se forman especies polinucleares (oligómeros o polímeros).

Al considerar los compuestos de coordinación surge la importante cuestión de cómo decidir si las especies presentes en solución son mononucleares o polinucleares. La forma habitual de responder a esta pregunta consiste en representar n como función de la concentración del ligando, para diferentes valores de la concentración del metal C_M. Si se forman complejos mononucleares, una variación de la concentración total del metal no produce un desplazamiento de la curva. Por otro lado, si se forman complejos polinucleares se produce un desplazamiento en la curva y, cuanto más concentrada sea la solución, mayor será la fracción de especies polinucleares. Por lo que al llegar a cierta dilución se alcanza el *Muro Mononuclear*, lo que significa que si C_M sigue disminuyendo, la curva permanecerá constante pues se habrá alcanzado el estado mononuclear en el que n es independiente de C_M.

En particular, para el sistema de aluminio bajo estudio, la ecuación general que representa la formación de las especies es:

$$i Al^{3+} + j (OH)^{-} \Leftrightarrow Al_i (OH)_j (+3i - j)$$
 Ec (6)

Por lo que la Ec. (5) se transforma en la Ec. (7), donde la función de formación, n queda definida como:

$$\overline{n} = \frac{\left[OH^{-}\right]_{total} - \left[OH^{-}\right] + \left[H^{+}\right]}{\left[Al\right]_{Total}} \qquad \dots \qquad \text{Ec (7)}$$

Donde:

n = Número promedio de ligandos

[OH-]T = Concentración total de hidróxido agregado

[OH-] = Concentración de iones hidróxido provenientes del agua

[H+] = Concentración de protones agregados

[Al(III)]t = Concentración de aluminio total.

A partir de las valoraciones potenciométricas experimentales, se tienen los datos de volumen y concentración de muestra, volumen y concentración de titulante, así como los datos de pH, por lo que es posible conocer el valor **experimental** de n mediante la siguiente relación:

Donde:

V agreg= Volumen adicionado de Hidróxido de Sodio

V inic= Volumen inicial de muestra

[OH-]= Concentración de Hidróxido de Sodio

[M]= Concentración total de metal.

La Figura 7, es una recopilación de las curvas experimentales de n como función del pH a diferentes concentraciones de $[Al(III)]_t$:



Figura 7 Gráfico del número promedio de ligandos, \mathbf{n} en función del pH para soluciones de Al(III) a diferentes concentraciones.

En primer lugar, al ver el desplazamiento de las curvas a valor de pH más bajos conforme aumenta la concentración de Al(III), se deduce inmediatamente la formación de especies polinucleares, lo que concuerda con los datos reportados anteriormente para estos sistemas, y coincide con los datos obtenidos por SUPERQUAD [Anexo 3] en este trabajo, en cuanto a la formación de especies 3:4 y 13:32. Cabe señalar que en las curvas de mayor concentración [Al(III)]_t = 2M, se alcanzan sólo valores pequeños de n, debido a que la precipitación del Al(OH)₃(s) no permitió alcanzar valores de pH mayores a 2.7.

Por otra parte, si se observa detenidamente la Figura 7, la curva de concentración [Al(III)] = 0.01M, n tiene un valor aproximadamente de 3, esto es indicativo de una relación 1:3 en alguna especie; lo que apoya la idea de la formación de la especie soluble $[Al(OH)_3]$.

Por otra parte, retomando la Ec. (7) y basándose en la reacción generalizada Ec. (6) para el sistema de Al(III), se obtiene la Ec. (9) la cual representa la función de formación **teórica**, n:

$$\overline{n} = \frac{\sum j \left[A l_i (OH)_j \right]}{\sum i \left[A l_i (OH)_j \right]}$$
Ec (9)

Donde la Σ (i [Al_i(OH)_j) = [Al]_{Tot}

$$\tilde{n} = \frac{\sum j \left[A l_i (OH)_j \right]}{\left[A l \right]_{Total}}$$
 Ec (10)

Se sabe que:

$$F_{Al_i(OH)_j} = \frac{i \left[Al_i(OH)_j \right]}{[Al]_{Total}}$$
 Ec (11)

Despejando el término (i [Ali(OH)j) de la Ec (11) y sustituyendo en la Ec (10), se tiene:

$$\bar{n} = \Sigma \frac{i}{j} F_{Al_i(OH)_j} \qquad \qquad \text{Ec (12)}$$

Donde:

F = Fracción de Componente de la especie Al_i (OH)_j $^{(+3i-j)}$

i = Coeficiente estequiométrico de la especie de Al³⁺

j = Coeficiente estequiométrico de los iones OH-

Por lo que, la Ec. (12) muestra que si se conocen las Fracciones de componente en cada especie del sistema, se puede calcular el número promedio de ligandos de forma **teórica**.

Con ayuda del programa computacional MEDUSA se obtuvieron las Fracciones de componente de cada especie para los distintos sistemas de Al(III) mediante la Ec. (12) variando para ello los valores de * β_{ij} hasta lograr el mejor ajuste.



Figura 8 Gráfico del número promedio de ligandos simulado ($s_{im}n$) y experimental como función del pH para la solución de Al(III) =0.1M.

En la Figura 8 se puede apreciar un ajuste de la n calculada con datos experimentales y la n simulada.

Las constantes de hidrólisis ajustadas por este método se encuentran reportadas en la Tabla 5.

		-0
ESPECIE	- LOG β	
[Al(OH)] ²⁺	5.29	
[Al(OH)] ₃	12.955	
[Al ₃ (OH) ₄] ⁵⁺	13.397	

[Al₁₃(OH)₃₂]⁷⁺

Tabla 5.- Valores de constantes de hidrólisis obtenidas en este trabajo por ajuste visual de la función n con ayuda del programa MEDUSA para la valoración mostrada en la Figura 8.

En la Tabla 5 se puede apreciar que los valores de constantes requeridas para lograr un buen ajuste, son muy comparables con los obtenidos por potenciometría (ver Tabla 4), a pesar de tratarse de un ajuste meramente visual.

110.598

5.1.3. ²⁷Al RMN

Basándose en los estudios realizados por Akkit y Bottero, se realizaron experimentos de ²⁷Al- RMN para soluciones con $[Al(III)]_t = 0.5M$ a diferentes valores de pH, la cual es una técnica útil que ayuda a conocer los ambientes químicos presentados por las diferentes especies en las soluciones de aluminio [Anexo 1].

En la Figura 9 se muestra la familia de espectros de RMN para ²⁷Al a concentración [Al(III)]= 0.5 M, antes y después de la precipitación. Es importante mencionar que las soluciones de aluminio se caracterizan por formar precipitados anfóteros; es decir, forman precipitados en valores de pH cercanos a 4.5 y, cuando se alcanzan valores básicos cercanos a 11, el precipitado se redisuelve y el sistema se vuelve monofásico nuevamente. Según lo reportado por Cotton y Wilkinson [7], en estas soluciones a valores de pH tan básicos la única especie presente es la de [Al(OH)4⁻] cuando [Al(III)]_T \leq 1M, por lo que la señal correspondiente a 80 ppm se atribuye a esta especie, donde los átomos de aluminio se encuentran en geometría tetraédrica.

р Н 12.95									2741 AICI3 0 54 D-ieck B20 (150 11)
12.42									DWX500
12.27									
6.32									
5.45									
4.55									
3.94			1						l
3.89									l
3.70								_	, · · · ·
3.67									l
3.61									
3.47						- 1. <u>.</u>			<u> </u>
3.28									
3.04									
90	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , 	70	60	50	40	30	20	10	-10 Dt-10

Figura 9 Familia de espectros de 27 Al- RMN para soluciones acuosas de [Al(III)]_t = 0.5M para diferentes valores de pH.
En estos espectros se puede observar que a valores bajos de pH, únicamente aparece la señal en 0 ppm, correspondiente a los átomos de aluminio en ambiente octaédrico. Conforme va aumentando la hidrólisis, se ve la aparición de una señal en 5 ppm, la cual se atribuye a la especie $[Al_3(OH)_4 \ 5^+]$ y, de manera similar, comienza a aumentar la intensidad de una señal en 64 ppm, la cual Akkit [8] atribuyó al aluminio tetraédrico de la especie $[Al_13(OH)_{32}]^{7+}$. Lo que se puede observar es que también la altura de este pico va aumentando de manera gradual hasta llegar a predominar sobre las otras señales, sin tener las señales de 0 ppm y 64 ppm las alturas en proporción 1:12, ya que Akkit interpreta esta señal como la correspondiente para el tridecámero por simple comparación de alturas. Esto es algo importante, ya que en la Figura 9, se observa claramente que no existe una proporción 1:12 que se conserve en las señales de 0 y 64 ppm para asegurar tan firmemente que la señal corresponde a la especie 13:32.

En la Figura 9 puede observarse que a valores de pH entre 5 y 11 desaparecen las señales de aluminio, lo que puede explicarse de dos formas diferentes: prácticamente todo el aluminio precipitó o hubo una pérdida total de simetría, lo que hace que no aparezcan señales de aluminio en la solución. Es más factible la primera explicación, pues fisicamente la precipitación del sistema es muy grande. Con el fin de caracterizar los sólidos precipitados, se realizaron estudios de Rayos X y RMN de los sólidos obtenidos.

A manera de ilustración y para apreciar más claramente la intensidad de las señales, en la Figura 9 se muestra un espectro ampliado de RMN para Aluminio 0.5M.

De cada espectro de RMN, como el mostrado en la Figura 10 se obtuvieron las fracciones de área de cada señal, mediante simple integración, agrupando las señales asignadas a las especies monoméricas ($[Al(OH)]^{2+}$ y $[Al(OH)]^{3+}$). Se graficaron las fracciones de estas especies junto con las poliméricas ($Al_3(OH)_4$ ⁵⁺, $Al_{13}(OH)_{32}$ ⁷⁺) para su posterior comparación con las Fracciones de Componente y Especie.



Figura 10 Espectro de 27 Al - RMN para solución acuosa de [Al]_t = 0.5M a pH= 3.47

En la Figura 11 se hace la comparación entre las áreas experimentales y las Fracciones de Componente calculadas directamente por el programa MEDUSA y las constantes termodinámicas obtenidas por refinamientos de datos potenciométricos (SUPERQUAD).



Figura 11 Fracciones de Componente calculadas con Medusa, comparadas con las Fracciones de área experimentales.



Figura 12 Fracciones de Especie calculadas con Medusa, comparadas con las Fracciones de área experimentales.

Lo observado en la Figura 12 es que, efectivamente, el cociente entre el área de cada pico y el área total es directamente proporcional a la Fracción de cada especie presente en la solución. Esto es algo realmente importante, pues se contrapone a lo que Bottero et al [9] concluyen en sus estudios, pues ellos afirman que el área bajo la curva es directamente proporcional a la Cantidad de Aluminio en la solución.

Las constantes requeridas para lograr el mejor ajuste entre las curvas teóricas y experimentales se encuentran reportadas en la Tabla 6

ESPECIE	- LOG β
[Al(OH)] ²⁺	5.290
[Al(OH) ₃]	12.055
[Al ₃ (OH) ₄] ⁵⁺	14.100
[Al ₁₃ (OH) ₃₂] ⁷⁺	110.598

Tabla 6.- Valores de constantes de hidrólisis obtenidas en este trabajo por 27Al RMN.

En conclusión, este estudio de RMN es consistente con los valores de las constantes de equilibrio obtenidos por el Método de potenciometría y de n. La Fig. 12 muestra que el mejor ajuste concordante con los datos refinados por SUPERQUAD y con los datos más aceptados de la literatura, es de las fracciones de área experimentales con las Fracciones de Especie y no con las Fracciones de Componente.

Esto constituye un nuevo análisis y enfoque con experimentos de RMN para la obtención de valores de constantes de hidrólisis.

5.2.- Ce (III)- H₂O

Un caso interesante es el que presentaron las soluciones acuosas de Ce(III), ya que requirieron de muchos cuidados al prepararse las soluciones, pues después de varios estudios se observó una tendencia a cambiar la forma de las curvas con el tiempo. Es por ello que se realizaron valoraciones potenciométricas utilizando el titulador automático con un criterio de estabilidad para las lecturas de pH muy exigente ($\Delta pH=0.0025 \text{ pH/min}$) lo cual requirió de tiempos de valoración muy grandes (aprox. 10 hrs).

Todas las valoraciones se detuvieron antes de la precipitación, y es importante mencionar que a cierto valor de pH (dependiendo de la concentración de la solución) comenzaron a aparecer pequeñas partículas suspendidas en la superficie (aunque en pequeña cantidad) las cuales al incrementar el pH (aprox 8) se unían para formar una delgada capa de gel transparente hasta terminar con precipitados como soluciones lechosas a valores de pH básicos, y específicamente en la solución [Ce(III)]=5X10⁻³ M se formó completamente un gel a un valor de pH \approx 11. Todas estas características de las soluciones de cerio hicieron realmente complicado su estudio.

5.2.1 POTENCIOMETRÍA

La Figura 13 Muestra curvas potenciométricas promedio, a diferentes concentraciones de soluciones de Ce(III).



Figura. 13 Valoraciones de [Ce(III)] = $5X10^{-4}M$ con [NaOH] = $6.25X10^{-3}M$ y [Ce(III)] = $1X10^{-4}M$ con [NaOH] = $1.25X10^{-3}M$ realizadas por el titulador automático.

Los datos experimentales de estas curvas potenciométricas se corrigieron por eficiencia de la celda (Ec 1) y se analizaron con el programa computacional SUPERQUAD. La Tabla 7 resume los mejores valores obtenidos con su estadística correspondiente.

Tabla 7.- Valores de las constantes de hidrólisis obtenidas en este trabajo por potenciometría para soluciones de [Ce(III)] = 1X10-4M.

ESPECIE	-Log *β	SIGMA	X 2	SUMA DE C.
[Ce(OH)] ²⁺	8.44	4.217	40.50	4499
[Ce(OH) ₃]	26.58			
[Ce(OH)₄]-	36.86			

Ya que la información encontrada en la literatura para soluciones de Ce(III) es escasa y, como se ha discutido anteriormente en este trabajo, la función n dá una idea más intuitiva de la estequiometría de las especies en el sistema, se decidió procesar la información a través de este enfoque.

5.2.1. ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DE FORMACIÓN DE ESPECIES (n)

La Figura 14 muestra las curvas (n) como función del pH para diferentes concentraciones de Ce(III).

Aunque se consideró que, como para otros lantánidos [10], el muro mononuclear podía ser accesible para [Ce(III)]= 10⁻⁴ M, la curva correspondiente a la Figura 14 muestra una pequeña desviación para valores de n = 2.0. Es notable enfatizar que esta curva alcanza valores superiores a 3 en valores de pH \geq 9.6, por lo que es posible la formación de especies tales como [Ce(OH)₄-], [Ce(OH) ₄]-², etc.



Figura 14 Gráfica de n simulados con el modelo 1 (ver Tabla 10) y experimentales, para valoraciones realizadas por el titulador automático [Ce(III)]=5X10-3M, [Ce(III)]=5X10-4M y [Ce(III)]=1X10-4M.

Por otra parte, en la Figura 14 también puede observarse que para una solución de [Ce(III)]= $5X10^{-4}$ M hay una desviación notable (con respecto a la de [Ce(III)]= 10^{-4} M) para valores pequeños de n, aunque la curva es muy similar cuando $n \ge 1.5$. Esto podría deberse a la formación de especies polinucleares con baja cantidad de oxhidrilo (por ejemplo, un pentámero solvatado o monohidroxilado), o a una interferencia del Ce(III) en la medición de pH por posibles fenómenos de adsorción o interacción química con el vidrio [10,11]. Este efecto también es notable para la curva correspondiente a [Ce(III)]= $5X10^{-3}$ M para valores de n muy pequeños; aunque también en este caso cuando $n \ge 0.1$ el sistema parece comportarse de manera adecuada.

También es necesario resaltar el hecho de que, para estas soluciones, la función n/pH es muy distinta a las observadas en los casos anteriores, lo que sí parece deberse a la formación de especies polinucleares.

Cabe mencionar que, para lograr el ajuste entre curvas experimentales y simuladas a diferentes concentraciones de Ce(III) representadas en la Figura 14, fue

necesario proponer dos modelos de constantes diferentes, donde la diferencia entre ellos son las especies poliméricas propuestas.

Es decir, el modelo 1 propone la existencia de una especie polinuclear 13:37 $[Ce_{13}(OH)_{37}]^{2+}$ y se variaron los valores de las constantes termodinámicas de especies mononucleares 1:1 $[Ce(OH)]^{2+}$, 1:3 $[Ce(OH)_3]$, 1:4 $[Ce(OH)_4] - y$ 1:5 $[Ce(OH)_5]^{2-}$ para obtener fracciones con el programa MEDUSA. Es importante mencionar que el mejor ajuste involucra una especie $[Ce(OH)_5]^{2-}$, lo cual no se ha reportado con anterioridad en la literatura. Los valores que permitieron el mejor ajuste con el modelo 1, se encuentran recopilados en la Tabla 8.

Modelo 1

Tabla 8.- Valores de constantes de hidrólisis obtenidas en este trabajo por ajuste de n para las valoraciones de Ce(III) realizadas por el titulador automático.

CONCENTRACIÓN	-Log *β	-Log *β	-Log *β	-Log *β
(M)	[Ce(OH)] ²⁺	[Ce(OH) ₃]	[Ce(OH)5] ²⁻	[Ce13(OH)37] 2+
1.0E-04 M	8.40	26.70		278
5.0E-04 M	8.80	26.70	47.00	278
5.0E-03 M	8.40	26.70		278

El segundo modelo propuesto involucra una especie polinuclear pentamérica 5: 14 $[Ce_5(OH)_{14}]^+$, y los ajustes en las curvas son equivalentes a las mostradas en la Figura 14 por lo que no se presentan las simulaciones por considerarlas innecesarias. Los valores de constantes requeridas para lograr el mejor ajuste se encuentran en la Tabla 9.

Modelo 2

-Log *β -Log *β -Log *β CONCENTRACIÓN -Log *β [Ce(OH)] 2+ [Ce(OH)5] 2-[Ce₅(OH)₁₄] + (M) [Ce(OH)₃] 26.70 47.00 107.50 1.0E-04 M 8.80 8.80 26.70 47.00 107.00 5.0E-04 M 8.80 26.70 47.00 106.00 5.0E-03 M

Tabla 9.- Valores de constantes de hidrólisis obtenidas en este trabajo por ajuste de 11 para las valoraciones de Ce(III) realizadas por el titulador automático.

Al comparar las Tabla 8 y Tabla 9, se observa que los valores requeridos para lograr un buen ajuste de curvas experimentales y simuladas con ambos modelos, son

muy parecidos para las especies mononucleares, sin embargo, no fue posible realizar las simulaciones considerando ambas especies poliméricas en el mismo ajuste, ya que son excluyentes, pero no se descarta la posibilidad de una mezcla de ambas especies en la misma solución.

Es importante mencionar que para la $[Ce(III)]=5X10^{-4}M$ se introdujeron las especies $[Ce_5]^{15+}$ y $[Ce_5 (OH)]^{14+}$ con valores de $-\log *\beta$ de -11.5 y -2.5, respectivamente. Pero no se obtuvieron buenos ajustes al incorporar estas especies en las otras concentraciones. Es por ello que se piensa que la interferencia en las mediciones de pH en esta concentración en especial son bastante fuertes.

Debido a que la simulación de las curvas con ambos modelos son indistinguibles, no se excluye la posibilidad de que existan otras especies en solución, lo que nos llevó a realizar más estudios para confirmar.

5.2.3. ESPECTROFOTOMETRÍA

Se procedió a realizar un estudio de valoraciones espectrofotométricas, en donde la concentración adecuada para el cerio fue [Ce(III)]=5X10⁻³M para obtener espectros con valores confiables de absorbancia, aunque también se realizaron valoraciones a concentraciones [Ce(III)]=1X10⁻⁴M y [Ce(III)]=5X10⁻⁴M. Desafortunadamente, no se pudo acoplar el titulador automático al espectrofotómetro, por lo que las valoraciones se realizaron manualmente y en menos tiempo que en el titulador.

Debido a estas diferencias en el tiempo de medición de pH, se trató de confirmar si las mediciones de pH eran reproducibles con las del titulador.

La Figura 15 muestra las curvas de valoración potenciométricas realizadas manualmente



Figura. 15 Valoraciones de [Ce(III)] = 5X10-4M, [Ce(III)] = 5X10-5M, [Ce(III)] = 1X10-4M con [NaOH] = 2.5X10-3M realizadas manualmente.

Aparentemente no se puede obtener mucha información a simple vista de las curvas potenciométricas, por lo que se procedió a tratar los datos de estas curvas para calcular el valor de n. La Figura 16 muestra la función n.



Figura 16 Gráfica de n simuladas y experimentales para valoraciones potenciométricas realizadas manualmente [Ce(III)]=5X10⁻³M, [Ce(III)]=5X10⁻⁴M, [Ce(III)]=1X10⁻⁴M y [Ce(III)]=5X10⁻⁵M

Haciendo una comparación entre la Figura 14 y la Figura 16, se aprecia que las curvas de n en función del pH no coinciden, ya que la tendencia es la misma, sin embargo difieren por al menos una unidad de pH más bajo en las valoraciones manuales. Esto se puede deber principalmente a dos causas: podría ser el tiempo que se le dio a la estabilización de lecturas de pH, o a un error sistemático en la calibración. Sin embargo, debido a que las soluciones, los electrodos y el equipo para la calibración siempre fue el mismo, la causa a la que nos inclinamos es la primera, ya que la valoración de la solución de [Ce(III)]=10⁻⁴M es muy distinta.

Para tratar de obtener en estas condiciones experimentales el muro mononuclear, se realizaron experimentos para solución de [Ce(III)]=5X10⁻⁵M, la Figura 17 muestra la curva obtenida en valoraciones potenciométricas realizadas manualmente a esta concentración.



Figura 17 Comparación de n simulado y experimental para una solución de concentración [Ce(III)]=5X10-5M..

A pesar de que el comportamiento de la curva experimental es muy suave y tiene tendencia a ajustarse como muro mononuclear, no es igual a las mostradas en la Figura 16, por lo que se concluye que el tiempo es un factor muy importante. Sin embargo, se intentó realizar la simulación y para hacer posible el ajuste presentado en la Figura 17, se requirieron de las especies mostradas en la Tabla 10.

ESPECIE	- LOG *β
[Ce(OH)] ²⁺	8.00
[Ce(OH) ₃]	24.79
[Ce(OH)₄]-	34.50
[Ce(OH)5] ²⁻	44.80

Tabla 10.- Valores de constantes de hidrólisis obtenidas en este trabajo por ajuste de n en la valoración manual de [Ce(III)]= $5X10^{-5}M$

Los valores reportados en la Tabla 10 son comparables con los reportados en las Tablas 8 y 9 determinadas por análisis de la función de formación (n), pero si se considera que la diferencia son aproximadamente 2 unidades logarítmicas de pH, pues se concluye que definitivamente son muy diferentes, por lo que se continuó el estudio de los espectros para lograr obtener más información acerca del sistema.

Es interesante observar la Figura 18, donde se muestra una valoración para la solución de [Ce(III)]=5X10⁻³ M desde el pH inicial de la solución hasta la aparición del primer precipitado.



Figura 18 Espectros de Absorción para [Ce(III)]=5X10-5M. a diferentes valores de pH, con [NaOH]= 0.0625M a 25°C

Los espectros registrados presentan evidencia clara de la pequeña evolución del sistema. En la Figura 18 se observa cómo cambia el comportamiento inicial de las bandas en un valor de pH ≈ 8.01 (línea café claro) ya que la señal decae completamente pero sigue la tendencia, esto es señal de una posible formación de precipitados o especies que no son fisicamente visibles. Al continuar la valoración se sigue observando la evolución del sistema y en la siguiente adición, pH ≈ 8.03 (línea rosa) el sistema pierde completamente la tendencia de la señal ya que la banda decae completamente y hasta la siguiente adición el sistema recupera la tendencia inicial, es decir, los espectros vuelven a valores de pH iniciales y la aparición de la línea café obscuro es la correspondiente a la precipitación total del sistema. Esto es una muy clara evidencia de que el sistema de Ce(III) presenta efectos cinéticos que merecen ser estudiados cuidadosamente.

De los estudios espectrofotométricos se puede tener una visión más clara acerca de la evolución de los sistemas, ya que la formación de especies que no son apreciables a simple vista, si lo son mediante espectrofotometría.

En conclusión, es posible estudiar los sistemas de Ce(III)- H_2O por espectrofotometría, tanto cinética como termodinámicamente si se tienen los cuidados necesarios.

5.3.- La (III)- H₂O

5.3.1.- POTENCIOMETRÍA

Los principales problemas que se tienen que enfrentar al estudiar las soluciones de lantano son: la adsorción del lantano al vidrio (recipientes y electrodos principalmente) y los tiempos tan largos requeridos para realizar una valoración (aprox 10 hrs). Estas son las causas principales de la poca reproducibilidad en las valoraciones potenciométricas.

La Figura 19 es una recopilación de valoraciones potenciométricas a diferentes concentraciones para soluciones de La(III).



Figura 19.- Valoraciones potenciométricas para diferentes concentraciones de La(III) con [NaOH]= 2.5X10-3 M a 25°C

De estas soluciones existe más información reportada de los valores de constantes de hidrólisis, lo que permitiría, de manera más sencilla, proponer modelos para el ajuste, aunque el principal problema que limita los experimentos es la rápida precipitación de los sistemas, y esto nos lleva a tener que trabajar con muy pocos puntos por curva de valoración, por lo que es necesario desarrollar una metodología más adecuada de estudio para estos sistemas.

5.3.2.- ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DE FORMACIÓN DE ESPECIES (n)

De la poca información obtenida por valoraciones potenciométricas, se puede calcular el valor del número promedio de ligandos (n), y en la Figura 20 se muestra una recopilación de ellas a diferentes concentraciones.



Figura 20.- Gráfico de n para diferentes concentraciones de La(III) en comparación con la simulada del muro mononuclear.

En la Figura 20, se observa, en primer lugar, que las valoraciones realizadas a concentraciones de bajas (1X10-4M) fueron las que se lograron ajustar como muro mononuclear, pero a concentraciones relativamente más altas, la precipitación de los sistemas impide ver de manera clara el comportamiento o la tendencia de las curvas para poder predecir con mayor facilidad la estequiometría de los polinucleares formados. Ya que el desplazamiento que se alcanza a apreciar en las curvas (Figura 21) es concluyente en cuanto a la formación de especies polinucleares.



Figura 21.- Gráfico ampliado de n para diferentes concentraciones de La(III).

En la Figura 21, se muestra una ampliación de la Figura 20, y se puede a preciar que el desplazamiento de las curvas no es de manera consistente y esto es quizá debido a la poca confiabilidad en las mediciones del pH. Por medio de la simulación de n en el muro mononuclear, únicamente se obtuvieron valores de constantes de hidrólisis para los monómeros, los cuales se muestran en la Tabla 11.

ESPECIE	- LOG β
[La(OH)] ²⁺	9.023
[La(OH) ₃]	27.844

Tabla 11.- Valores obtenidos por potenciometría para soluciones de La(III).

Cabe mencionar, que las lecturas de pH en estos sistemas fue demasiado inestable, a pesar de mantener a los electrodos bajo reacondicionamiento constante. Una de las principales características de las soluciones de lantano es su afinidad por el vidrio [10,11]el cual está presente en los matraces de preparación y en los electrodos, lo cual hace que los sistemas presenten interferencias constantes y baja reproducibilidad de los sistemas.

1.3.- 139La RMN

Con el fin de seguir buscando técnicas experimentales que proporcionen información acerca de las especies presentes en solución, se realizaron experimentos de ¹³⁹La-RMN. La Figura 22, muestra una familia de espectros para [La(III)]= 0.5M en diferentes valores de pH.



Figura 22.- Espectros de 139La-RMN para soluciones acuosas de La(III) a diferentes valores de pH.

En la familia de espectros mostrada en la Figura 22, se observa únicamente una señal a 0 ppm, la cual es la correspondiente a la misma geometría que presenta la solución blanco del La(III). Al avanzar en la hidrólisis del sistema, la señal decrece y se ensancha, esto es una muestra de que la cantidad de especie resonando a esta frecuencia disminuye poco a poco. Esto puede explicarse, debido a la precipitación del sistema, o a varias especies de geometría similar en equilibrio, lo que hace que disminuya la señal, o quizá porque se forman especies que requieren de tiempos de relajación mayores.

BIBLIOGRAFÍA:

 Botello Pozos Julio C., Tesis de Maestría en Química. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. México, D.F. 1996

2.- Moya- Hernández R, Tesis de Maestría, FES- Cuautitlán (UNAM), México. 1997

3.- Puigdomenech Ignasi, *MEDUSA* (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

4.- Bjerrum, *J Metal Ammine Formation In Aqueous Solution*, Conferencia, Copenhague, 1941.

5.- Sillén L.G., J. Pure Appl. Chem. 17, 55 (1968)

6.- Sillén L.G. Polynuclear Complexes in Solution in Coordination Chemistry. Ed.Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971. pág 491

7.- Cotton y Wilkinson, Química Inorgánica.

8.- Akkit, J.W.; Greenwood, N. N. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 604 (1972)

9.- Bottero, J. Y.; Cases J. M.; Flessinger F., Potrier J. E., *J. Phys. Chem.*, 84, 2933 (1980).

10.- Ramírez G. Jorge J. Tesis de Maestría. UAM- I. México. 1998

11.- López G. Hilario D. Tesis de Maestría. UAM- I. México. 1996

CAPÍTULO 6

SISTEMAS TERNARIOS

6.1.- Al (III)- Ce (III)- H₂O

Con el fin de realizar valoraciones representativas de la mezcla Al(III)- Ce(III), se prepararon soluciones en tres diferentes relaciones molares 12:1, 6:1 y 1:1, conservando siempre fija la concentración de[Ce(III)] = $5X10^{-3}M$

6.1.1 POTENCIOMETRÍA

Durante el estudio potenciométrico para la mezcla Al (III)- Ce (III)- H_2O se obtuvieron curvas de valoración como las mostradas en la Figura 23.



Figura 23 Valoraciones potenciométricas de Mezclas Al(III)/Ce(III) en diferentes proporciones

Es importante destacar que en la Figura 23 se encuentran representadas las valoraciones correspondientes a las mezclas Al(III)- Ce(III) con diferentes proporciones entre sí, incluso es notoria la diferencia en acidez inicial, comparada, por ejemplo, con una solución acuosa de cerio. Las valoraciones se detuvieron en el momento cuando inició la precipitación, y justamente se observa la presencia de menos puntos en la valoración de la solución 1:12, que es donde tenemos aluminio en exceso y es más probable que ocurra su precipitación a valores de pH cercanos a 5, que es cuando comienza a precipitar la solución de aluminio. Con los datos de volumen y pH de estas valoraciones potenciométricas, se procedió al calculo de n, el cual mostramos en la siguiente sección.

6.1.2 ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DE FORMACIÓN DE ESPECIES (n)

Cuando se realizaron las valoraciones potenciométricas, se tuvo la hipótesis de que las mediciones de pH no serían tan confiables, tal como sucedió con las soluciones de cerio; sin embargo, al realizar la repetición de los experimentos se nota que las curvas se superponen casi perfectamente y las variaciones en las curvas son mínimas. Esto se debe quizá a la interacción entre Ce(III)- Al(III) que permite la formación de ciertas especies que bloquean un poco la afinidad de los iones lantánidos por el vidrio.

La función de formación de especies para los sistemas ternarios, se calculó mediante la Ec. (13):

En donde, ahora el cociente es entre la suma de concentraciones de ambos metales presentes en la solución.

La Figura 24 muestra el número promedio de ligantes n para las mezclas Al(III)- Ce(III).



Figura 24 Gráfico de n en función de pH para las tres soluciones distintas de mezclas Al(III)-Ce(III).

En la Figura 24, se observa el desplazamiento de las curvas, por lo que inicialmente se deduce la formación de especies polinucleares en solución y no solamente especies monoméricas.

Si se observa la curva de valoración de relación 1:12, Figura 24, se puede apreciar la tendencia a presentar una meseta en un valor de n aproximado de 0.3, lo que coincide con un compuesto polinuclear de una probable estequiometría de 13:4, esto parece indicar la formación de un tridecámero con la probabilidad de insertar un átomo central de cerio. A pesar de que es dificil imaginar una estructura de 13 átomos de un metal enlazados por 4 iones OH-, es fácil de imaginar si pensamos en una estructura tipo Keggin deformada, en la cual existen 12 átomos de aluminio en ambientes octaédricos y un átomo de cerio en el centro con un probable número de coordinación de 9, ya que existen referencias donde Richens [1] menciona que los lantánidos presentan números de hidratación de 8 o 9 con geometría trigonal prismática de tres capas para ésta última, y la baja hidrólisis se justifica con la información encontrada en la literatura [1] donde se reporta la existencia de especies que se encuentran unidas por enlaces de hidrógeno.



Figura 25.- Representación de la deformación de la estructura de Keggin cuando se inserta un ion lantánido en la posición central de un prisma triangular de tres capas.

En la Figura 25 se observa el arreglo geométrico cuando se inserta un átomo de Ce³⁺ o La³⁺ en el centro del prisma triangular en una estructura tipo Keggin deformada. Es importante señalar que el número de coordinación para éstas especies es de 9 y no 3 como se ha considerado tradicionalmente, ya que los lantánidos en general cuentan con órbitales 4f llenos o semillenos, lo que dificulta su estudio, razón por la cual no se ha avanzado mucho en el conocimiento de sus sistemas.

También es importante mencionar que la solución de la mezcla 1:12 no precipitó sino hasta valores de pH cercanos a 6, cuando en las soluciones de aluminio, a estos valores ya se encuentran completamente precipitadas. Esto parece indicar una interacción de las especies que retardan la precipitación.

En la mezcla 1:6 (Ce(III)- Al(III)), la Figura 24 muestra la tendencia de la curva a presentar una meseta en una relación cercana a 2.1, lo cual sugiere una estequiometría 12:1:28 como el compuesto reportado para el complejo mixto $[Al_{12} Ga (OH)_{28}]^{7+}$ [2], la cual es una especie con estructura tipo Keggin, pero con un átomo de Ga³⁺ central. Es decir, cuando se mezclan soluciones de Al(III)- Ce(III) en relación 6:1, se tiene la formación de una especie polinuclear del tipo del tridecámero para aluminio, aunque no se descarta la posibilidad de tener una mezcla de la especie 12:1:28 con 12:1:4 en el mismo sistema.

Finalmente, la Figura 24, muestra que para una relación de mezcla Al(III)- Ce(III) 1:1, no se forman aparentemente especies mixtas, pues la meseta de la curva se presenta en un valor aproximado a 1.5, en donde, según la Ec. (13), el cociente es la suma de las concentraciones totales de Al(III) y Ce(III). Así que el valor de n tiende a presentar la meseta en 1.5, y no en 3, como en el caso de las soluciones de aluminio. Esto es, por tanto, indicativo de que las especies no están interaccionando entre sí (o lo hacen poco) en este tipo de mezclas, ya que solo se observa la hidrólisis del aluminio y posteriormente a valores de pH mayores a 5, se comienza a observar la hidrólisis del cerio. Pero, debido a que el sistema no precipita, se piensa que existen posibles interacciones.

6.1.3 ESPECTROFOTOMETRÍA

Los espectros de absorción iniciales de los sistemas estudiados se muestran en la Figura 26, no presentan un cambio apreciable en comparación con los espectros de Ce(III) únicamente.



Figura 26 Espectros de iniciales para las distintas proporciones de mezclas.

Y en esta figura se puede apreciar que los espectros iniciales para la solución de Ce(III)= 5X10-³ M, mezcla 1:1 y mezcla 1:6 presentan el mismo comportamiento y los mismos valores de absorbancia. Sin embargo, para la solución mezcla 1:12 ya hay un incremento en la absorbancia desde el inicio, por lo que podemos pensar que ya existe una especie mixta desde el momento de mezclar las soluciones, únicamente en esta proporción de mezcla, tal como se observa en la potenciometría y en la Figura 21. Ahora por Espectrofotometría se observan posibles interacciones iniciales entre Al(III) con Ce(III).

La Figura 27 muestra los espectros de absorción para las soluciones de cerio 5X10-³ M y mezclas casi al mismo valor de pH, y lo que parece indicar, es un aumento en las bandas de absorción conforme se avanza la hidrólisis de los diferentes sistemas, es decir, a pesar, de que como demuestra la Figura 26, las soluciones iniciales presentan casi los mismos valores de absorbancia, conforme se avanza en la valoración las señales se van intensificando, esto es algo muy representativo de que las especies absorbentes están cambiando o evolucionando.



Figura 27.- Espectros de absorción para soluciones mezcla y [Ce(III)]= 5X10⁻³M al mismo valor de pH.

La Figura 28, es una representación para poder apreciar más claramente el aumento en absorbancia conforme se va aumentando el pH a una sola relación Al(III) -Ce(III) 1:1, esto demuestra la evolución de los sistemas.



Figura 28 Valoración espectrofotométrica de Al(III)- Ce(III) en relación 1:1.

Hasta este momento, los estudios de potenciometría, n y espectrofotometría nos han revelado la presencia de interacciones entre especies de la mezcla Al(III)- Ce(III), pero desafortunadamente, debido a la complejidad del sistema para estudiarlo, sólo se tienen hipótesis en cuanto a las estequiometrías de las especies. Por este motivo, se recurrió a una técnica experimental más, que siguiera corroborando las evidencias de posibles compuestos mixtos en solución, la RMN.

6.1.3 ²⁷Al- RMN

Debido a que los núcleos de cerio no presentan efecto de Resonancia, únicamente se pudo seguir la hidrólisis de la mezcla por ²⁷Al RMN. La Figura 29 muestra la serie de espectros obtenidos para la mezcla Al(III)- Ce(III) en relación 12:1 (0.06M- 5X10⁻³M).

				2	27A1	e + 3									٨	р	H 4	. 168
 				1 1 0) - 1 o 'emp NLX 5	ck eral CO	D20 ura	(1 2	50 u 98 K	1)							4	.127
 																	+	. 106
 	,														_1		4	.078
 		<u></u>															4	. 0 2 1
 																	3	. 977
 																•	3	851
 																	3	. 828
 																	3	. 806
 															ļ		3	. 797
 																	3	. 786
 								<u>-</u> -									3.	707
 /5	/0	65	60	55		45	40	35	30	25	20	15	10	5	0	-5	-10	T هوو

Figura 29 Espectros de 27Al RMN para la mezcla Al(III)/Ce(III)

A simple vista, los espectros no presentan más que la señal en 0 ppm correspondiente a la geometría octaédrica del aluminio, pero al ampliar la escala, se observa en la Figura 30 un poco mejor las señales y en especial la de 64 ppm.

27A1 A1/Ce+3	рН 4.168
D-lock: D20 (150 ul) Temperatura: 298 K DMX500	4.127
	4.106
	4.078
	4.021
	3.977
	3.854
	. 3.828
	3.806
	3.797
	3.786
	3.707
/5 /0 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0	-5 -10 ρρm

Figura 30 Espectros de ²⁷Al RMN para la mezcla Al(III)/Ce(III) amplificada

Esto nos lleva a pensar que quizá sí se están formando especies míxtas, y se puede afirmar por la disminución del área de la familia de espectros mostrada en la Figura 29, lo que podría explicarse si se considera que los átomos de Al en las especies mixtas podrían tener tiempos de relajación muy diferentes a los de las especies que sólo contienen átomos de Al.

La baja intensidad de la señal de 64 ppm podría indicar que la cantidad del tridecámero debe ser muy baja, por la formación de las especies mixtas.

6.2.- Al (III)- La (III)- H₂O

6.2.1 ESPECTROFOTOMETRÍA

Es importante mencionar que las soluciones de aluminio no presentan bandas de absorción en la región del UV ni en el Visible, tampoco las soluciones de lantano lo hacen, pero a manera de investigación se realizaron una serie de espectros y se encontró que la mezcla Al(III)- La(III) sí presenta ligeramente un efecto de absorción, esto se ve representado en la Figura 31.



Figura 31.- Espectros de absorción para la mezcla Al(III)- La(III) en realación 1:1 concentración 0.25M

El principal inconveniente de éstas mezclas, es el hecho de tener tan poco intervalo de valores de pH para poder realizar la valoración, ya que se observa en la Figura 31 que el intervalo de estudio de éstas mezclas es de 2.8- 3.0. A pesar de ser muy poca la absorción y de ser bandas con poca utilidad práctica, el hecho de que el sistema presente mayor absorción hace pensar en posibles especies mixtas que se favorecen en esta región del espectro.

6.2.2 ESTUDIOS DE ²⁷Al- RMN

Para seguir corroborando la hipótesis de posibles interacciones químicas entre el Al(III) y La(III), se realizaron los espectros de RMN para ²⁷Al de las mezclas, pero ahora en proporción 1:12 La(III)- Al(III), los espectros se muestran en la Figura 32. Y se observa un efecto similar al presentado por las mezclas Ce(III)- Al(III) en relación 1:12, esto implica que quizá si se están formando especies mixtas que hacen cambiar los tiempos de relajación de los núcleos de aluminio, pero quizá son menos estables que las especies mixtas Al(III)- Ce(III), porque en las mezclas Al(III)- La(III) las señales se observan mejor sin necesidad de ampliar los espectros.

	,																pΙ	[11	.271
						27 A 1 D	Al /La Toc	к гаl	$\frac{D}{U} \frac{2}{r} \frac{1}{a}$	(1	50 98	ul) K							4	782
						D M	X 5 0	0			a. 14 · •#•						· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		1	. 567
					L						==								1	. 384
																			1	. 247
																_	L		4	. 208
																	L		4	193
					·												L		4	156
									_										4	. 130
																			4	. 083
																	-		1	. 062
										-							1		4	. 035
85	60	/5	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0	-5	- 10	ppm

Figura 32.- Espectros de 27Al -RMN para soluciones mezcla Al(III)- La(III)

6.3.- ESTUDIOS DE SÓLIDOS

Debido a la precipitación de los sistemas bajo estudio, se hicieron algunos estudios de los precipitados mediante la técnica de Difracción de Rayos X.

La Figura 33, muestra el Difractograma de Rayos X, para los sólidos de Al(III) y las mezclas Al (III)- Ce(III) y Al(III)- La(III) sin calcinar, es decir, los precipitados obtenidos directamente de las soluciones mezcladas y llevadas hasta un pH de precipitación. Estos sólidos se enjuagaron abundantemente y se secaron a 110°C para ser llevados a analizar.



Figura 33.- Difractograma de Rayos X para sólidos secos.

El resultado de estos precipitados, muestra que son sólidos amorfos, es decir, no presentan señales características de algún compuesto mixto reportado con anterioridad. Como en realidad esto no es significativo, ni representativo para saber si existen interacciones en la fase sólida, se procedió a calcinarlos y caracterizarlos.



Figura 34.- Difractograma de Rayos X para el sólido calcinado de la mezcla Al(III)- La(III).

La Figura 34 muestra la evidencia de formación de sólidos entre el Al(III) y La(III) ya que presentan señales correspondientes a un óxido mixto en relación aproximada de 1:12. Esto sugiere que a partir de la solución se obtuvo una fase sólida con estequimetría similar a la del tridecámero de Al(III).



Figura 35.- Difractograma de Rayos X para sólidos calcinados de Al(III)-Ce(III) y Al(III)-Ce(IV).

La Figura 35, muestra el Difractograma que muestra concordancia con una especie que contiene Al(III) y Ce(III), pero en diferente proporción, 4 átomos de Al(III) por 1 de Ce(III), y específicamente en el Ce(IV) presenta las señales correspondientes al óxido, esto creemos es por efecto de la temperatura, pues quizá fué tan alta que llegamos a oxidar el posible compuesto mixto.



Figura 36.- Difractograma de Rayos X para γ- alúmina

La Figura 36, muestra el difractograma de la γ - alúmina, el cual era de esperarse al calcinar la bayerita, y el efecto de la falta de temperatura para calcinar completamente, se refleja en el hecho de que no es una estructura completamente cristalina.

Estos difractogramas mostrados ponen en evidencia la formación de especies mixtas en la fase sólida calcinada.

En la Figura 37, se presenta un espectro de RMN para sólidos secos de Al(III) obtenido en una solución de pH = 4.68. Estos espectros para sólidos se caracterizan por presentar señales de bandas muy anchas, esto es debido a los tiempos de relajación grandes en estructuras tan definidas como las sólidas. La señal que aparece en un desplazamiento químico de aprox 2ppm, se atribuye a las especies de aluminio en geometría octaédrica. La señal en 35 ppm se atribuye a los iones aluminio pentacoordinados, y la señal en 60 ppm se atribuye a los sólidos con iones aluminio tetracoordinados [3]. En todos los casos, los vértices de la geometría están coordinados por iones óxido.



Figura 37.- Espectro de RMN par sólidos secos de Al(III) a pH= 4.38.

La Figura 38 es un espectro de RMN para la mezcla Al(III)- Ce(III) donde se observa únicamente una señal muy ancha con un pico en un desplazamiento químico de 0.78 ppm. Cabe resaltar que no se observan las señales correspondientes al aluminio tetra y pentacoordinado, y a cambio de eso, solo de observa una señal muy ancha.



Figura 38.- Espectro de RMN par sólidos secos de Al(III) - Ce(III).
La Figura 39 es un espectro de RMN para la mezcla Al(III)- La(III). Se observa una señal un poco más fina en 7 ppm, así como la señal en 35 ppm y la señal en 60 ppm. Cabe mencionar que, debido a que no existe información en la literatura acerca de la interacción de especies entre Al(III) y La(III) no es posible hacer una asignación mejor de las señales por RMN, pero lo que sí es posible es comparar los espectros de las mezclas con los de aluminio, y se observan cambios apreciables, lo que se puede interpretar como que se encuentran presentes otras especies en el sólido, lo que confirma lo observado en los Difractogramas de rayos X, pero en muestras secas (no calcinadas).



Figura 39.- Espectro de RMN par las mezclas de Al(III)- La(III).

6.4.- SOBRE LA FORMACIÓN DE ESPECIES Al₁₂LnO_x(OH)_y (39-2x-y) - H₂O_z

De las soluciones acuosas mixtas se obtuvo evidencia por RMN de que los sólidos secos podrían tener especies mixtas de Al(III)- Ln(III). De éstos mismos sólidos ya calcinados, mediante la técnica de Difracción de rayos X para polvos, se puso en evidencia la formación de especies del tipo Al₁₂La₁O₁₉ y Al₄Ce para Ce(III).

Además, se sabe que las arcillas son sustancias lamelares con distancia interplanar del orden de 12 Å, y experimentalmente se sabe que, cuando estas arcillas se pilarean con sustancias acuosas de Al(III) en condiciones tales que se encuentre el tridecámero en solución, la distancia interplanar aumenta hasta cerca de 18.5 Å [4] ver Figura 40.



Figura 40 (a) Representación gráfica de arcillas sin pilarear. (b) Arcillas pilareadas con soluciones de Al(III) y su aumento en distancia interplanar, (c) separación de las láminas al insertar átomos de Al(III) con Ln(III).

La Figura 41 muestra el arreglo tridimensional de las estructuras tipo Keggin las cuales se unen para formar pilares del tipo mostrados en la Figura 41, [5].



Figura 41 Arreglo 3D de las estructuras tipo Keggin, las cuales aumentan la distancia interplanar.

También se sabe, experimentalmente, que al pilarear las arcillas con soluciones de Al(III)- Ln(III) la distancia crece hasta cerca de 21 A. Esto es de esperarse, si se considera que los lantánidos (La(III) y Ce(III)) tienen un radio iónico aproximadamente del doble que el del átomo de aluminio. Además es importante mencionar que los lantánidos tienen un número de coordinación hasta de 9, lo que les permite actuar como átomos centrales en las estructuras tipo Keggin. La Figura 42 muestra el arreglo geométrico de la estructura tipo Keggin para la intercalación del ion lantánido.



Figura 42 (a) Estructura de Keggin compacta. (b) Estructura tipo Keggin abierta. (c) Coordinación de los átomos de lantánidos en estructura trigonal prismática de tres capas (los círculos muestran los sitios de coordinación). (d) Estructura de Keggin con el lantánido enlazado en seis sitios de coordinación con los aluminatos.

Se observa en la Figura 42, como se modifica la geometría inicial de la estructura tipo Keggin, ya que es posible intercalar al lantánido en la posición central del tridecámero y enlazarlo con 9 átomos vecinos con una geometría central de un prisma triangular de tres capas.

Por lo tanto, retomando lo observado en los espectros de ²⁷Al- RMN, ahora podemos concluir que sí hay formación de especies mixtas en soluciones de Al(III)-Ln(III) y en realidad las señales que se observan en los espectros a 64 ppm, son las señales promedio de los átomos de aluminio en geometría octaédrica, pero como el tridecámero ahora tiene un átomo de lantánido en la posición central de la estructura de Keggin, los tiempos de relajación son mayores y por ello la señal se ve disminuida en comparación con los espectros de soluciones de aluminio.

Esta afirmación se encuentra apoyada también por estudios recientes realizados por Botello [6] quienes han realizado estudios con sistemas de Al(III)- Ga(III) para confirmar la existencia de la especie Al₁₂Ga(OH)₂₈⁷⁺ en solución acuosa, la cual es una especie con estructura tipo Keggin que contiene un átomo de galio en la posición tetraédrica central, y por experimentos de ²⁷Al- RMN y ⁷¹Ga- RMN han demostrado que la aparición de la señal en 64ppm por RMN, es la correspondiente a la formación del complejo mixto antes mencionado.

BIBLIOGRAFIA:

1.- David T. Richens, C. Chem. MRSC, The Chemistry of Aqua Ions. Synthesis, Structure and Reactivity. John Wiley and Sons. England. 1997

 Bradley Susan M., Kydd A. Ronald, Yamdagni Raghav. Magnetic Resonance in Chemistry. Vol. 28, 000 1-5, 1990

3.- Günter Engelhardt, *High Resolution Solid- State NMR of Silicates and Zeolites*. John Wiley and Sons.Great Britain. 1987.

4.- Martínez O. Ma de Jesús. Tesis de Maestría. ESIQIE. Instituto Politécnico Nacional. Marzo 1999

5.- Bonardet J.L., Fraissard J., McGarvey, G.B. Advanced Catalysts and Nanostructured Materials. 1996

6.- Botello P. Julio, Rojas Hdez. Alberto. Comunicación personal.

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES

* El estudio de las soluciones de Al(III) se realizó con el fin de obtener valores reproducibles y confiables, para poder corroborar los reportados en la literatura y asi iniciar investigaciones de mezclas acuosas con otras sales. Una aportación importante es el hecho de que, además de haber corroborado la presencia de especies anteriormente reportadas, también se ha demostrado la aparición de una especie (1:3) [Al(OH)₃] no reportada en la literatura con anterioridad. Esto se pudo constatar gracias a que se contó con más de una técnica experimental que nos llevó a obtener resultados consistentes entre sí.

* Por otra parte, Akkit (1972) [1] en su articulo, menciona que, en RMN, el pico ubicado a 64 ppm es el correspondiente a la señal del tridecámero, pero, por los resultados obtenidos en este trabajo, se puede señalar que en realidad es **solo un promedio** entre los picos octaédricos y tetraédricos, al cual contribuyen los 13 átomos de Al(III). Y el área no es únicamente la cantidad de aluminios octaédricos presentes en forma de tridecámero.

* Más adelante, Bottero (1980) [2] realizó la determinación de constantes por RMN integrando los picos y graficando Fracciones de Componente [3], cuando en realidad, según el presente estudio, debería ser la comparación entre **Fracciones de Especie** (concentración) y las Experimentales, por lo que los valores de las constantes de hidrólisis son muy parecidos, pero con cierto error que se debe al ajuste erróneo con las Fracciones de Componente. Esto propone un nuevo análisis y un nuevo enfoque con estudios de RMN.

* En las referencias de los valores reportados de las constantes hidrólisis para el aluminio, observamos que fueron calculados hace bastante tiempo, algunos de ellos sin confiabilidad en sus mediciones. También es importante mencionar que la metodología propuesta en el presente estudio demuestra que es el adecuado para este tipo de estudios en soluciones de Al(II). En la Tabla 12 se encuentra la recopilación de valores obtenidos en el presente trabajo por diferentes técnicas experimentales para las soluciones de Al(III).

ESPECIE	- LOG β	DESV. STD.	MÉTODO
[Al(OH)] ²⁺	5.290		Potenciometría
	5.290		n n
	5.290		²⁷ Al RMN
[Al(OH) ₃]	12.955	0.02	Potenciometría
	12.955		n n
	12.055	·	²⁷ Al RMN
[Al ₃ (OH) ₄] ⁵⁺	13.497	0.02	Potenciometría
	13.397		n –
	14.100	÷	²⁷ Al RMN
[Al ₁₃ (OH) ₃₂] ⁷⁺	109.698	0.09	Potenciometría
	110.598		n n
	110.598		²⁷ AI RMN

Tabla 12.- Valores de constantes de hidrólisis obtenidas en este trabajo por diferentes técnicas experimentales.

* En el caso de las soluciones de Cerio, es importante mencionar que sus soluciones presentaron comportamientos poco comunes, como en el caso de las soluciones 5X10-3M, en donde a valores de pH básicos se formaron geles. Además todas las soluciones en diferentes concentraciones precipitaron de una manera muy lenta y progresiva. Al analizar los resultados de las valoraciones espectrofotométricas, se puede apreciar que las bandas de absorción presentaron señales debidas a la formación de un sólido, que poco a poco se disuelve y continua la hidrólisis hasta la total precipitación. Esto a simple vista no se pudo apreciar, sino hasta el análisis en el decaimiento de las bandas. Es decir, el tiempo de espera para llegar al equilibrio es muy importante en este tipo de soluciones.

* Las soluciones de cerio, requieren de tiempos mayores de 15 min, para lograr la estabilización en las lecturas de pH, además, también se observó que después de realizar una valoración era necesario reacondicionar los electrodos y lavarlos exhaustivamente con NaOH y HCl concentrados, pues si no se realizaba esto, se perdía reproducibilidad en las valoraciones. También se hizo importante el hecho de trabajar con soluciones recién preparadas, pues de igual manera, se pierde reproducibilidad si se dejan añejar las soluciones por más de un dia.

* En la Tabla 13 se recopilan los valores de constantes de equilibrio determinadas para las soluciones de Ce(III) en este trabajo.

ESPECIE	- LOG β	DESV STD	MÉTODO
[Ce(OH)] ²⁺	8.00		n
	8.44		Potenciometría
	8.80		Espectrofotometría
[Ce(OH) ₃]	24.79		- n
	26.58		Potenciometría
	22.14	0.05	Espectrofotometría
[Ce(OH) ₄] ⁻	34.50		n
	36.86		Potenciometría
			Espectrofotometría
$[Ce(OH)_{5}]^{2}$	44.50		- n
			Potenciometría
			Espectrofotometría
$[Ce_5(OH)_{13}]^{2-}$	81.6		'n
			Potenciometría
	96.85	0.03	Espectrofotometría
$[Ce_{13}(OH)_{37}]^{2}$	232		$\frac{-}{n}$
			Potenciometría
			Espectrofotometría

Tabla 13.- Constantes de hidrólisis obtenidas en este trabajo para las soluciones de Ce(III).

* Los estudios de las soluciones de La(III), no presentaron un comportamiento adecuado para poder estudiarlas bajo las técnicas experimentales propuestas en este estudio. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de poder realizar estudios con técnicas experimentales como Conductimetría o Electroforesis capilar.

* Para la mezcla Al(III)- Ce(III) es interesante observar que por espectrofotometria, las señales se incrementan con el aumento de pH, y desde el inicio, las bandas de absorción aumentan de acuerdo al aumento en la relación de Ce(III)- Al(III) (1:1, 1:6 y 1:12), por lo que se puede suponer interacción desde el momento de mezclar las soluciones como posibles compuestos mixtos. También por RMN de ²⁷Al, se puede observar el cambio en las señales y la probable intercalación de átomos de Ce(III) en la pocisión central del tridecámero, pues las señales casi no se presentan en comparación con los espectros para soluciones de aluminio solo, y al hacer ampliación de los espectros, se alcanza a apreciar la aparición del pico correspondiente a 64 ppm en menor proporción, por lo que sí se puede afirmar que se está formando el tridecámero y la disminución de las señales es debida a la diferencia en los tiempos de relajación por la presencia del cerio en la posición central de la estructura.

* Las especies mixtas propuestas en este trabajo, son 12:1:28 [Al₁₂ Ce(OH)₂₈]¹¹⁺ y 12:1:4 [Al₁₂ Ce(OH)₄]³⁵⁺, sin descartar la posibilidad de que se formen al mismo tiempo en la misma solución. Por otra parte, los estudios de las mezclas de Al(III)- La(III), muestran por ²⁷Al- RMN un comportamiento similar al de las mezclas Al(III)- Ce(III), en donde la señal del pico de 64 ppm, correspondiente a los átomos de Al(III) en el tridecámero es más evidente a simple vista y no como en el caso de las soluciones de Al(III)- Ce(III) en donde hay que realizar ampliaciones. Lo que indica una interacción entre Al(III)- La(III) en solución acuosa en menor proporción que en las soluciones con Ce(III).

* Finalmente, los estudios realizados para sólidos muestran claramente las interacciones presentes entre los iones Al(III), Ce(III) y La(III), en la fase sólida también. A pesar de que no existen referencias bibliográficas para estudios de sólidos por RMN, es interesante observar el cambio en los espectros, los cuales ponen en evidencia las distintas interacciones.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- J. W. Akkit, N. N. Greenwood. J. C. S. Dalton. 604, 1972
- 2.- J. Y. Bottero, J. M. Cases. J. Phys. Chem. 84, 2933- 2939, 1980
- 3.- Moya Hernández Ma. del R. Tesis de Maestría en Química. FES-C, UNAM 1997

ANEXO 1

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La Resonancia Magnética es un tipo de espectroscopía de absorción, empleada exitosamente en el estudio de la estructura y dinámica moleculares. Existen dos tipos principales de Resonancia Magnética: La Resonancia del espín del electrón RSE (conocida también como Resonancia Paramagnética Electrónica, RPE) y la Resonancia Magnética Nuclear RMN, en la cual basamos los estudios realizados en esta tesis. Los espectros obtenidos contestan muchas preguntas del tipo de ¿Qué núcleo es? ¿Donde está localizado en la molécula? ¿Cuántos núcleos hay? ¿Cuáles y cuántos son los vecinos? ¿Cuál es la relación con dichos vecinos?.

Al igual que cualquier otro tipo de espectroscopía de absorción, la resonancia magnética se fundamenta en que la absorción de la radiación electromagnética por una molécula se debe a transiciones entre niveles de diferentes energías, desde un estado base (de menor energía) a un estado excitado de mayor energía, con la condición de que la energía de la radiación absorbida (hv) debe ser igual a la diferencia energética (δE) que existe entre los dos niveles $\Delta E = hv$, donde h es la constante de Planck y v es la frecuencia de la radiación. Debido a que la Resonancia Magnética es producida por las interacciones del núcleo con un campo magnético externo, las especies químicas que presentan este fenómeno, deben tener un momento magnético neto (μ); es decir, tendrán átomos con un número impar de electrones o núcleos con una masa atómica impar.

La condición de resonancia magnética (y por lo tanto de absorción de radiación electromagnética) está dada en términos mecánico- cuánticos, por la expresión:

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{h}\mathbf{v} = \mathbf{g}\,\beta\,\mathbf{H}_0$$

Donde g es una constante de proporcionalidad, β es el magnetón nuclear y H₀ es la intensidad del campo magnético externo. Este fenómeno puede visualizarse esquemáticamente en la Figura 43.



Figura 43.- Efecto de RMN

Las trancisiones que se dan en resonancia magnética son de baja energía, comparadas con las que se dan en otros fenómenos espectroscópicos, porque las interacciones entre un núcleo con un campo magnético externo son comparativamente débiles. Es por esto que la espectroscopía de Resonancia Magnética utiliza radiación de longitudes de onda grandes (radiofrecuencia).

Para explicar algunas propiedades de las partículas elementales, como el electrón o el núcleo, es necesario suponer que giran alrededor de un eje y tienen así la propiedad de espín. Puesto que un núcleo posee carga, su espín origina un campo magnético análogo al campo producido cuando pasa una corriente eléctrica por una bobina de alambre. Así, cuando se somete a la influencia de un campo magnético externo, un núcleo que posee un momento magnético, tiende a orientarse de tal modo que su dipolo magnético, y por consiguiente su eje de giro, es paralelo al campo.

Por lo tanto, en la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) la aborción de energía se lleva acabo en un campo magnético intenso cuando los núcleos son irradiados por un segundo campo mas débil y perpendicular al primero, permitiendo la elucidación estructural de las moléculas. La absorción se verifica cuando estos nucleos producen transiciones de una orientación en el campo aplicado a la orientación opuesta.. La cantidad de energía que se requiere para provocar la reorientación de un cierto núcleo, depende de factores tales como la intensidad del campo, tipo de molécula, configuración electrónica alrededor del núcleo considerado e interacciones moleculares.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Guzman Grenfell M., Hicks Gómez J.J., Ciencia, 42, 207-217 (1994)
- 2- Engelhardt G, Michel D. High- Resolution Solid State NMR of Zeolites and Related Systems. John Wiley and Sons. London. 1987.
- Keenan C.W., Wood J.H. Química General Universitaria. Ed. Continental. México. 1980.



SQUAD es un programa computacional creado por Legget [2] escrito en lenguaje FORTRAN. Está diseñado para refinar constantes de equilibrio de un modelo químico propuesto, a partir de datos espectrofotométricos (absorbancia) obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferente composición química del sistema.

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos - por mínimos cuadráticos no lineales empleando el algoritmo de Gauss - Newton.

$$U = \sum_{i=1}^{I} \sum_{k=1}^{NW} \left(A_{i,k}^{T} - A_{i,k}^{E} \right)^{2}$$

I = Todas las soluciones NW = Todas las longitudes de onda

 $A_{i,k}^{T}$ = Absorbancia calculada por SQUAD en la i- ésima solución a la k- ésima longitud de onda

 $A_{i,k}^{E}$ = Absorbancia experimental en la i- ésima solución a la k- ésima longitud de onda

La resolución de la minimización requiere el cálculo de las absorbancias a la késima longitud de onda en la i- ésima solución.

Para conocer los valores de absorbancia se necesita resolver la ecuación de Beer; SQUAD propone los coeficientes de absortividad molar por especie, y determina la concentración de cada una empleando el algoritmo de Newton- Raphson. Algunos de los parámetros estadísticos que emplea SQUAD, son:

El parámetro de correlación, que indica si existe una distribución conjunta de Y y las X_i. y es una medida de la dependencia lineal entre las variables, puede variar de 0 a +1. Los dos parámetros estadísticos σ espectro y σ coef dependen de las desviaciones estándar en los datos de absorbancia y de las constantes.

El análisis estadístico que presenta SQUAD así como los intervalos quepropone, dependen en gran medida de la precisión del equipo empleado, de la cantidad de datos alimentados y sobre todo de la complejidad química del sistema bajo estudio.

En el archivo de entrada de este programa se deben especificar el tipo de especies, los valores propuestos de las constantes a refinar, la concentración de cada una de ellas, así como el pH y los datos de las absorbancias experimentales. En el archivo de salida, el programa nos arroja los valores de las constantes refinadas con sus respectivos parámetros estadísticos.

BIBLIOGRAFIA:

1.- Morales Pérez A. Tesis de Maestría. FES- Cuautitlán. UNAM. 1993

Legget . Computational Methods for Determination Of Formation Constants.
USA. Plenum Press. 1985.



84

Statistics and a second

SUPEROUAD

SUPERQUAD es un programa computacional creado por P. Gans y colaboradores [1] escrito en lenguaje FORTRAN, el cual está diseñado para refinar constantes de equililbrio a partir de datos obtenidos por titulación potenciométrica, es decir, el pH de la solución y de volumen de titulante. El refinamiento se lleva a cabo por medio de la aplicación reiterada del método de mínimos cuadrados a las diferencias que se generan entre los potenciales experimentales de la celda, menos los calculados por el propio programa. Para alcanzar el mínimo de estas diferencias se aplica el algoritmo de Marquardt.

El archivo de entrada de este programa requiere únicamente de los volúmenes y las concentraciones del titulado y del titulante, los potenciales de la celda (o valores de pH) medidos y un modelo químico propuesto. El archivo de salida nos reporta los valores de constantes de equilibrio obtenidos en el refinamiento y un análisis estadístico completo de los datos, además, si se desea, también podemos conocer la concentración real de las especies.

Básicamente son tres los parámetros estadísticos que ayudan en la elección del mejor modelo, U, σ y X^2 , ya que los resultados del refinamiento dependen de la cantidad de información alimentada en el programa y ésta afecta a dichos parámetros. Las definicones de σ y X^2 son las siguientes:

 σ : es la raíz cuadrada de la suma del cuadrado de los residuos ponderada entre el número de puntos de valoración.

 X^2 :este parámetro estadístico es dificil de interpretar; sin embargo, su valor también depende de los datos alimentados en el programa y está relacionado con la aleatoriedad de los valores experimentales.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1195 (1985)
- 2.- Morales Domínguez E. Tesis de Licenciatura. FES- Cuautitlán. UNAM. 1996

ANEXO 4

ESTANDARIZACIÓN DE AUIII)

Reactivos: Cloruro de Aluminio (AlCl₃) Metanol Ditizona EDTA Zinc Buffer para calibrar (pH = 4.0, 7.0 y 10.0) Solución Amortiguadora de Acetato de Amonio - Acido Acético

Procedimiento:

Debido a la reactividad con el aire del Cloruro de Aluminio (AlCl₃), es necesario preparar las soluciones en ambiente de Nitrógeno, de preferencia en una caja de guantes. Posteriormente se estandariza esta solución de acuerdo al método establecido por la Farmacopea Mexicana [1], este consiste en tomar alícuotas de 10 ml de solución de Al(III) y adicionarle 10 ml de EDTA más 20 ml de solución amortiguadora de Acetato -Acido Acético. La solución se calienta hasta cerca de ebullición durante tres minutos, después se deja enfriar a temperatura ambiente y se agregan 50 ml de etanol mas 2 ml de solución indicadora de ditizona, finalmente se valora con solución estándar de zinc (II) hasta el viraje del indicador, de verde a rojo.

BIBLIOGRAFIA:

 Secretaría de Salud, Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 5a. ed., México. 1988.