

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

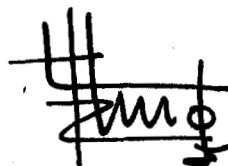
DEPARTAMENTO DE FISICA
AREA DE POLIMEROS

CBI

PROYECTO DOCTORAL

" ESTUDIO SOBRE LOS PROCESOS DE ADSORCION Y
FLOCULACION DE IONES METALICOS DISUELTOS EN AGUA
SOBRE SOLES DE SILICE MODIFICADOS EN SU SUPERFICIE"

M. en C. GENOVEVA HERNANDEZ PADRON



DIRECTOR DE TESIS: DR. ROGELIO RODRIGUEZ TALAVERA

MEXICO D.F., MM (2000)

A mi pequeña

ALEJANDRA

A

RICARDO

AGRADECIMIENTOS

Empece este trabajo de Investigación hace ya algunos años, su terminación me da ahora oportunidad de agradecer a varias personas e Instituciones que me ayudaron a concebirlo y terminarlo (aunque por supuesto, no son responsables de mis errores y defectos):

Al Dr. Rogelio Rodríguez por la dirección de la tesis y porque siempre alentó mi interés hacia la investigación, al Dr. Victor M. Castaño que con su inimitable estilo, me mostró el camino hacia la investigación aplicada. Una vez escogido el camino, comencé mi tesis doctoral e hice toda la investigación en la U A M – Iztapalapa, en donde fui también estudiante de maestría y profesora. Debo agradecer también al Dr. Rubén Arroyo y al M. en C. Hugo Solís por sus sugerencias y comentarios en nuestros encuentros, que aunque poco frecuentes, fueron valiosos para la síntesis química del trabajo. A la Dra. Margarita García-Garduño y al M. en I. Ricardo Blanco quienes tuvieron vivo y real interés en apoyar mi trabajo. Mi segunda gran deuda es con el Departamento de Física (UAM-I) y el Laboratorio de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Campus Juriquilla (IF-UNAM) que me proporcionaron tiempo y recursos para continuar la investigación y terminar mi tesis, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a Industrias Negromex S.A de C.V., que me concedieron una beca. La tercera es con el Dr. Roberto Alexander, al que agradezco su confianza al permitirme trabajar con su equipo de dispersión de luz y el Dr. Jorge Cervantes Jauregui por su disposición en la interpretación de los espectros de RMN.

Acumulé muchas deudas individuales. En la etapa final de la escritura de la tesis aproveche todo de las conversaciones con la M. en C. Alicia Del Real en las que si era posible, discutíamos temas de mutuo interés. Al Dr. Fernando Rojas por todo su apoyo y buenos consejos. Mucho me sirvió el apoyo del M. en Física Jesús Angel Arenas en microscopía electrónica de transmisión. A la Ing. Patricia Castillo por su apoyo técnico en microscopía electrónica de barrido. Al Ing. Santiago A. Díaz Azuara por su gran disponibilidad para imprimir las microfotografías de MEB y al Sr. Alfredo Sánchez por la impresión de los contactos fotográficos. Quiero dar especial constancia del apoyo que me brindó mi amigo Fis. Mario Flores; por último, aunque en esencia los primeros, a mis padres Consuelo Padrón y Antonio Hernández y a mis hermanas Martha A. y Beatriz. Quiero en fin, agradecer a quienes dedico esta tesis; Alejandra no contribuyó a que terminara rápidamente, pero entre ella y Ricardo me dieron algo muy valioso a lo que he denominado paciencia y amor.

Doy un agradecimiento especial a los H. Miembros del Jurado de esta tesis:

Dra. Tessy Ma. López Goerner
Dr. J. Rogelio Rodríguez Talavera
Dr. Victor M. castaño Meneses
Dr. Jesús González Hernández
Dr. Antonio Campero Celis
Dr. Gustavo Fuentes Zurita

INDICE

INTRODUCCION	_____	1
CAPITULO I. EL PROCESO SOL-GEL		
I.1	Una breve historia del proceso sol-gel	_____ 2
I.2	Síntesis sol-gel	_____ 4
I.3	Reacción de hidrólisis	_____ 6
	I.3.1 Reacción de hidrólisis nucleofílica de alcóxidos de silicio	
	I.3.2 Reacción de hidrólisis electrofílica de alcóxidos de silicio	
I.4	Reacción de condensación	_____ 7
I.5	Gelación	_____ 8
I.6	Síntesis de los materiales de sílice	_____ 9
I.7	Aplicaciones futuras del proceso sol-gel	_____ 10
CAPITULO II. PROCESOS DE FLOCULACION Y ADSORCION		
II.1	Partículas coloidales	_____ 13
	II.1.1 Teoría de coloides	
	II.1.2 Sistemas dispersos	
II.2	Sistemas coloidales	_____ 14
	II.2.2 Nucleación y crecimiento	
	II.2.3 Partículas de sílice	
II.3	Cinética de floculación	_____ 16
	II.3.1 Concentración de floculación crítica (CFC)	
	II.3.2 Teoría de cinética de floculación	
II.4	Cinética de adsorción	_____ 18
	II.4.1 Teoría de la cinética de adsorción	
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL		
III.1	Síntesis de materiales mediante el proceso sol-gel	_____ 21

III.1.1	Síntesis de soles a partir de tetrametil ortosilicato (TMOS)		
III.1.2	Síntesis de soles de sílice modificada a partir de TMOS y 3-mercaptopropil trimetil ortosilicato (MPTS)		
III.2	Preparación de muestras para su caracterización	_____	24
III.2.1	Medición del tamaño de partícula		
III.2.2	Proceso de floculación		
III.2.3	Caracterización espectroscópica		
III.2.4	Espectroscopía de absorción atómica		
III.2.5	Caracterización morfológica de los materiales		

CAPITULO IV. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

IV.1	Síntesis del sol de sílice	_____	27
IV.2	Síntesis del sol de sílice funcionalizado	_____	31
IV.3	Caracterización espectroscópica	_____	38
IV.3.1	Espectroscopía FT-IR		
IV.3.2	Espectroscopía FT-Raman		
IV.3.3	Espectroscopía de RMN		
IV.3.4	Difracción de Rayos X (DWS)		
IV.4	Caracterización morfológica	_____	44
IV.4.1	Morfología mediante microscopía electrónica de transmisión		
IV.4.2	Morfología mediante microscopía electrónica de barrido		
IV.5	Proceso de agregación de partículas floculadas	_____	50
IV.5.1	Proceso de floculación para los soles con diferentes iones metálicos Cu, Cd, Hg y Pb en los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:1, 1:2 y 1:3) a pH=8.		
IV.5.2	Proceso de floculación de los soles de sílice y sílice-tiol (1:2), con pH=7,8,9, 10.		
IV.5.2	Proceso de floculación de los soles de sílice y sílice-tiol (1:1), con pH=7,8,9, 10.		
IV.6	Proceso de adsorción y floculación	_____	65
CAPITULO V. CONCLUSIONES			_____ 72

BIBLIOGRAFIA	<u>74</u>
APENDICE A Introducción a la teoría de dispersión de luz dinámica	
A.1 Dispersión de luz dinámica (DLS)	<u>79</u>
A.1.1 Introducción	
A.1.2 Efecto Tyndall. Turbidez	
A.1.3 Medición de la luz dispersada	
A.2 Introducción a la teoría general de dispersión de luz	<u>83</u>
A.3 Dispersión de luz dinámica	<u>88</u>
A.3.1 Introducción	
A.3.2 Fluctuaciones y tiempo de correlación	
A.3.3 Aparato de medición	
APENDICE B Teoría de la doble capa eléctrica	
B.1 Teoría de la doble capa eléctrica	<u>96</u>
B.2 Teoría de Verwey-Overbeek y Derejaguin-Landau (DVLO)	<u>98</u>
BIBLIOGRAFÍA	<u>101</u>
APENDICE C Artículo publicado	<u>102</u>

INTRODUCCION

El desarrollo industrial acelerado del presente siglo, ha implicado un severo impacto ambiental (contaminación de agua y atmósfera , desforestación , erosión, etc.) o bien menos evidente y con efectos a mediano y largo plazo (liberación de compuestos carcinogénicos, cambio climático global, destrucción de la capa de ozono, etc.)

Este crecimiento económico se ha basado en un uso intensivo de materias primas y energía, que con criterios de eficiencia y rentabilidad, maximiza ganancias a costa de la contaminación. En este contexto, recursos "abundantes" como el agua y el aire son utilizados indiscriminadamente, ya sea como insumos o como receptores de desechos.

La evidencia de que el ambiente y sus recursos más abundantes no pueden seguir siendo basureros industriales, ha llevado a plantear diversas propuestas para corregir este problema.

Debido a lo anterior se han impuesto límites de concentración máxima permitida de especies metálicas tóxicas en las descargas de agua de desecho industrial. Sin embargo, la remoción de iones metálicos disueltos en agua es un problema difícil ya que, entre otras cosas, hay que añadir una gran cantidad de compuestos químicos (grande comparada a la cantidad de metal que se requiere remover) para absorber y eliminar tales iones. Esto, además de incrementar el costo del proceso de eliminación de iones metálicos del agua, produce contaminación adicional, con las sustancias usadas en tratamiento del agua. Existe un problema adicional ya que la presencia de las sustancias químicas pueden producir complejos con los metales, haciéndolos más difíciles de remover.

Del marco anterior se deriva la necesidad de crear nuevos procesos de tratamiento de agua para residuos inorgánicos. Una alternativa que se ha estado desarrollando, es la formación de soles de sílice pura que puede ser dopada con una variedad de metales⁽¹⁻⁹⁾. Estos soles de sílice se han obtenido mediante el proceso sol-gel, y pueden formarse con estructuras altamente porosas y con alta actividad química superficial para la adsorción y consecuente remoción de iones de metales pesados altamente tóxicos que se encuentran en solución acuosa en vertederos de aguas residuales provenientes principalmente de industrias.

Las dispersiones de soles de sílice tienen un gran potencial en la adsorción de iones metálicos en fase acuosa. Esto se debe a que las partículas del sol, además de ser porosas, son extremadamente pequeñas (de 1 a 1000 nm) con

superficies altamente hidratadas. Estas son activas para la adsorción de iones metálicos.

Además de la capacidad adsorptiva, estas partículas tienen la virtud de flocular en medio acuoso formando agregados de tamaño grande los cuales sedimentan removiendo el material contaminante del agua^(12,13).

En este trabajo se propone el uso de soles de sílice pura y soles de sílice cuya superficie se encuentre modificada de tal modo que contenga grupos tioles, -SH, para la captura de metales tóxicos. Este estudio muestra que la asociación de los iones a la superficie ocurre mediante mecanismos de intercambio iónico y complejamiento. Ya que estos son los mecanismos dominantes en la adsorción de iones metálicos en superficies con grupos OH y SH respectivamente.

De acuerdo con lo anterior se usó el proceso sol-gel para preparar dos tipos de materiales uno de sílice (Si-O-Si) y otro funcionalizando la superficie de un sol de sílice con un grupo tiol (Si-O-Si-SH). Esto permite hacer un análisis comparativo entre estos materiales.

Cabe mencionar que las reacciones no se llevan hasta su gelación, por lo que los materiales (soles) podemos llamarlos como intermedios del proceso sol-gel.

Ya que la reacción es autocatalítica en su inicio, se producen estructuras inestables, por lo que la reacción debe continuarse hasta que el tamaño de las partículas de sílice hayan alcanzado un tamaño de partícula estable (su estado estacionario). Por otra parte, la reacción debe detenerse antes de que el sistema de partículas se gele, esto se debe a que se quiere obtener la mayor área superficial para aumentar la eficiencia del material floculante.

Las partículas de sílice y sílice-tiol se sintetizaron en medio alcohólico, posteriormente éstas partículas fueron floculadas con diferentes iones metálicos en solución acuosa (usando sales de nitrato de Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+}). La medición del tamaño de las partículas con el tiempo se realizó mediante la técnica de dispersión de luz dinámica, durante la síntesis como para el proceso de floculación de estos materiales.

El proceso de floculación se realizó añadiendo cantidades exactas de solución del ion metal, a las partículas de sílice y sílice-tiol a diferente pH de síntesis. El usar varios iones metálicos y pH de síntesis diferente, modifica el tamaño de las partículas así como su velocidad de agregación.

El proceso de adsorción se realiza mediante la técnica de absorción atómica, midiendo la cantidad de metal presente en el flóculo obtenido. Esto

muestra una gran selectividad de dichos iones cuando las partículas son modificadas en su superficie.

CAPITULO I

EL PROCESO SOL-GEL

I.1 Una breve historia del proceso sol-gel

En los últimos 20 años la técnica de sol-gel ha tenido un desarrollo espectacular⁽¹⁾. Las diferentes etapas del proceso sol-gel pueden ser analizadas en detalle y considerarlas como una base firme para establecer el futuro desarrollo tecnológico de nuevos materiales cerámicos. Los resultados iniciales^(1,2,3) se centran principalmente en sílice y vidrios de silicato y progresivamente se han extendido para muchos cerámicos y composites. Esto abre las puertas para una amplia variedad de materiales de alta tecnología con aplicaciones muy especializadas.

El surgimiento del proceso sol-gel viene de la necesidad de preparar un vidrio homogéneo de alto punto de fusión para procesos cerámicos que son muy difíciles de obtener por métodos tradicionales. El proceso sol-gel tiende a producir componentes de vidrios y fibras ópticas y elementos grandes como lentes y espejos formados con precisión a baja temperatura.

El proceso sol-gel presenta ventajas y desventajas comparado con otros métodos para preparar este tipo de materiales⁽⁴⁾, en ellas están:

I. Ventajas

- 1) Mayor homogeneidad de los materiales.**
- 2) Mayor pureza en los materiales iniciales.**
- 3) Temperaturas bajas de proceso.**
- 4) Ahorro de energía**
- 5) Minimiza la contaminación por solventes.**
- 6) Permite la posibilidad de preparar sólidos no cristalinos, que son difíciles de obtener por métodos tradicionales.**
- 7) Permite controlar la morfología del material.**

II. Desventajas

- 1) El costo de los materiales iniciales es alto.**
- 2) Gran encogimiento en los materiales de partida durante el proceso de secado.**
- 3) Poros residuales inhomogéneos.**
- 4) Hidroxilos residuales.**

- 5) Tiempo de proceso es largo.
- 6) Oligómeros residuales.

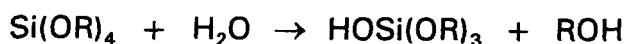
1.2 Síntesis Sol-Gel

El nombre sol-gel se ha dado a un gran número de procesos estudiados en las dos últimas décadas⁽⁵⁾. Básicamente el método consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química. Esta se lleva a cabo a partir de una solución homogénea de un alcóxido de metal (Al, Si, Ti, etc.), alcohol, agua, y un ácido o una base. Estos compuestos son mezclados a presión atmosférica y en el intervalo de temperatura de 10 a 100 °C. Al resultante de esta reacción se le llama SOL y es descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de entre 1 a 1000 nm

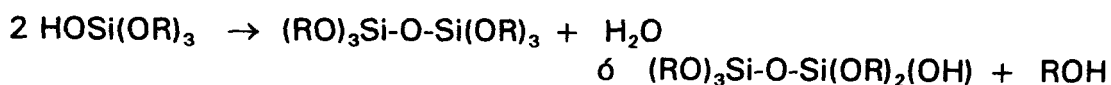
El sol esta formado por micelas suspendidas en la solución las cuales van creciendo hasta formar un GEL después de un periodo de horas (o días). El gel es un sistema polimérico que tiene la apariencia de una gelatina opaca⁽⁵⁾.

Existen dos tipos de reacción que son las responsables de las estructuras iniciales y de las propiedades finales del material:

(1) La hidrólisis del alcóxido de metal reemplaza grupos alcoxi por grupos hidroxil:



(2) La condensación elimina agua y alcohol produciendo uniones Si-O-Si:



Donde R es un grupo alquilo.

Las reacciones se han presentado de manera muy sencilla, sin embargo, es importante reconocer que durante el curso de la síntesis existen muchas otras reacciones formando arreglos o especies intermedias de diferentes tamaños y composiciones. Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi simultáneamente, pero generalmente no se llega a la formación de ácido ortosilícico, Si(OH)_4 . Las constantes de velocidad de cada reacción dependen del catalizador y de su concentración, de la naturaleza del ligando en el silicio (OR, OH), del número de estos ligandos en el Si y de la temperatura^(6,7).

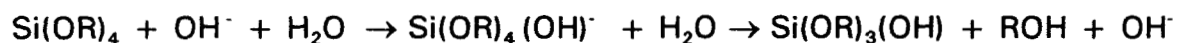
1.3 Reacción de hidrólisis

El sistema que más ha llamado la atención es el SiO_2 , debido a sus múltiples aplicaciones y porque es componente de una gran variedad de materiales. Además sus reacciones sirven como modelo para la mayoría de las reacciones metal-alcóxido.

La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua, es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en el proceso. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en un óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxido. Una vez que se forman estos grupos, la reacción de condensación se lleva a cabo; recordemos que estas dos reacciones ocurren simultáneamente.

1.3.1 Reacción de hidrólisis nucleofílica de alcóxidos de Si.

Hidrólisis:



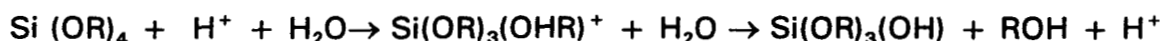
Este es el mecanismo propuesto en los sistemas catalizados con una base. Se piensa que el ión hidroxilo ataca nucleofílicamente a la carga positiva del átomo de Si. Ya que los hidroxilos son menores donadores de electrones que los alcóxidos⁽⁸⁾, se espera que la reactividad del silicato tetraédrico hacia la hidrólisis nucleofílica se incremente reemplazando a los alcóxidos. Por ello, la hidrólisis subsecuente es más rápida.

La velocidad relativa de hidrólisis subsecuente debe considerar la estabilización electrostática de los complejos metálicos y suponer que la velocidad está limitada por el ataque nucleofílico, ya que:

1.- Influirá la cinética de polimerización, puesto que al extender la hidrólisis habrá más grupos disponibles para la condensación.

2.- El extender la hidrólisis también afecta la estructura molecular del producto, ya que existe un alto grado de entrecruzamiento y puede ocurrir la ciclización. Keeffer y otros autores^(9,10,11) reportan que el OH es un donador de carga menos eficiente que el grupo OR, así con hidrólisis subsecuente, la carga parcial del metal debe volverse aún más positiva, y por consecuencia la hidrólisis subsecuente debe tener una constante de velocidad más grande.

1.3.2 Reacción de hidrólisis electrofílica de alcóxidos de Si



Este es el mecanismo propuesto en los sistemas catalizados con un ácido. Se supone que el ión hidronio se une electrofílicamente al centro de carga negativo de los oxígenos del silicato. Esperaríamos que la velocidad de hidrólisis subsecuente se comportara de la siguiente manera: los grupos alcóxido son más donadores de electrones que los grupos hidroxilo, así que la reactividad hacia la hidrólisis electrofílica debe disminuir conforme los hidroxilos reemplazan a los alcóxidos. En otras palabras se espera que la hidrólisis subsecuente sea más difícil⁽⁷⁾.

La segunda posibilidad es que la reacción de hidrólisis electrofílica es reversible y llega a un equilibrio⁽⁴⁾; en este caso, llegar al equilibrio en la hidrólisis debe ser muy rápido, pero la hidrólisis no es completa, por lo que se esperaría una condensación ramificada.

El estudio⁽¹²⁾ de la influencia de los radicales alquilo en la velocidad de hidrólisis de tetralcoxisilanos, ha demostrado que las constantes de velocidad de hidrólisis catalizada por protones, disminuye drásticamente, cuando aumenta la longitud de la cadena del precursor. La condensación también es afectada por el número y la naturaleza de los grupos alcóxido (OR).

1.4 Reacción de condensación

Se sabe que la velocidad de condensación nucleofílica depende de la composición de la mezcla reaccionante y de las condiciones de proceso⁽⁸⁾. El mecanismo sugiere que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de iones OH. Puesto que la condensación nucleofílica requiere de la inversión de carga en las moléculas reaccionantes, es de esperar que la velocidad de reacción disminuya con el tamaño del alcóxido y de la cadena que se está formando.

Así mismo otro parámetro importante es el tipo de catalizador. Primeramente Brinker⁽¹³⁾ y Keefer⁽⁹⁾ sugieren que la velocidad de condensación depende de la cantidad y tipo de catalizador encontrando que si se usa un catalizador ácido el tamaño del polímero será mayor que se de usa un catalizador básico. Los condensados más grandes tienden a anexarse a los pequeños y eso genera la aglomeración de especies tipo coloide. Esta idea es soportada experimentalmente⁽¹⁴⁾ por medio de cromatografía de exclusión por tamaños; los resultados muestran una distribución de tamaños bimodal de los intermediarios de estos sistemas. Es decir que los silanoles se forman como intermediarios, pero no reaccionan entre si.

La condensación tiene una gran influencia sobre la gelificación ya que, dependiendo de las condiciones de reacción, se puede llegar, por un lado a la precipitación y, por otro a la formación del gel⁽⁵⁾. Para los sistemas catalizados

en medio alcalino se producen partículas coloidales ya que los grupos SiOH se condensan más lentamente⁽¹⁵⁾ que si son catalizados, por ejemplo si el catalizador es un ácido, el tipo de sustitución será electrofílica, en donde el silicio es protonado rápidamente durante la primera etapa y, posteriormente atacado por la molécula de agua generando como subproducto el alcohol correspondiente, en este momento se forman intermediarios alcoxi e hidroxi, los cuales después polimerizan. Los subproductos obtenidos (agua y alcohol) quedan ocluidos dentro del gel en el punto de gelificación.

Es interesante hacer notar que si se usa alcohol como solvente, existen grupos sin hidrolizar. Resultados⁽¹⁶⁾ muestran que la hidrólisis y la condensación en solución alcohólica, con una cantidad definida de agua, lleva a intermediarios oligoméricos con grupos OR y OH a la vez.

En cambio cuando se usa un exceso de agua, es posible una hidrólisis completa y especies libres de OR, lo que indica que probablemente existan ácidos silícicos como intermediarios, si la solución es diluida. Estos ácidos son inestables, y llevándose a cabo la condensación, para formar oligómeros y polímeros^(17,18).

Desde el punto de vista de preparación de materiales, es interesante conocer los mecanismos de hidrólisis y condensación, especialmente si los intermediarios son importantes para uso práctico. Debido a lo anterior se puede esperar una gran influencia de los ligandos en la velocidad de hidrólisis de los precursores alcóxidos. Sin embargo la influencia del catalizador es también importante^(19,20).

1.5 Gelación

El punto de gelación en el proceso sol-gel puede ser observado cualitativamente fácil, pero determinar el tiempo de gelación puede parecer difícil, ya que la gelación es un proceso rápido. En este trabajo se determinó mediante la técnica de dispersión de luz dinámica midiéndose el tamaño de partícula en función del tiempo de reacción⁽²¹⁻²³⁾. En este caso, se determinó el tiempo de gelación cuando el tamaño de partícula crece drásticamente en el sistema bajo ciertas condiciones de síntesis.

La gelación inicia con el crecimiento de aglomerados de partículas de sol; esto comienza a ocurrir en el proceso de condensación hasta formar macro-partículas⁽²⁴⁾. El sol se convierte entonces en gel cuando puede soportar una deformación elástica. Este momento se define como tiempo de gelación, t_g , o bien punto de gelación; aquí el sol pasa de un fluido viscoso a un sólido elástico. El cambio es gradual donde cada vez los soles se van interconectando más y más.

Brinker y Scherer⁽²⁵⁾ establecen este punto de gelación como el aumento repentino en la viscosidad. El proceso de gelación puede considerarse también un proceso de solidificación. Estos cambios en su estructura interna son apreciables con el tiempo, y depende principalmente de la temperatura, de las condiciones de síntesis (pH) o bien de la forma en que se extrae el solvente. El tiempo de gelación puede ser determinado mediante la medida de la respuesta viscoelástica del gel como función de la velocidad de corte.

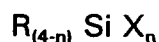
Por lo tanto, determinar el tiempo de gelación de manera visual no es fácil, ya que la gelación es un proceso rápido y no distintivo. Esto es particularmente problemático para sistemas catalizados con base ya que su tiempo de gelación es muy corto. Algunos investigadores han encontrado útil un seguimiento por viscosidad, tomando un valor arbitrario para determinar el punto de gelación.

Alternativamente se puede usar la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS)⁽²¹⁻²³⁾ para observar el perfil de crecimiento del tamaño de las partículas hasta su gelación en sistemas catalizados con ácido o base.

1.6 Síntesis de las partículas de sílice funcionalizada

Los soles de sílice se prepararon a partir del tetrametilortosilicato (TMOS), usando como catalizador el hidróxido de amonio, en un rango de pH = 7 a 10. El proceso sol-gel para el sistema de TMOS se muestra en la figura 1.6.1.

En una modificación química en la superficie de la partícula los grupos silanos reaccionan rápidamente con grupos funcionales de la sílice^(21,26). La forma general de estos grupos funcionales es:



donde R es un grupo hidrofóbico y X un grupo fácilmente hidrolizable.

Algunos ejemplos de grupos funcionales de la sílice son:

R = 3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano.

En este trabajo se usó el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (R = CH₂-CH₂-CH₂-SH)

El grupo funcional R puede formar enlaces covalentes con un substrato inorgánico y una parte orgánica. Por esta razón son muy usados para la

preparación de materiales compuestos y para los desarrollos de la adhesión entre el vidrio o la superficie de la sílice y recubrimientos orgánicos.

El recubrimiento de vidrio o sílice con grupos funcionales es reportado^(6,27-29) en una gran variedad de investigaciones. Pero hasta ahora se han encontrado escasas referencias^(21,26,29,30) en la modificación química con estos grupos en la superficie de soles de sílice.

Este trabajo muestra la posibilidad de funcionalizar soles de sílice en su superficie con un grupo funcional tiol, haciendo uso del 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS). Este compuesto tiene un grupo mercapto ó tiol⁽³¹⁾ (del latín "mercurium captans", captador de mercurio), -SH, el cual quedará anclado en la superficie de los soles de sílice debido a la gran estabilidad de los enlaces Si-C^(32,33) y C-S⁽³³⁾. Por otra parte, de las energías de enlace⁽³⁴⁻³⁶⁾ podemos inferir sobre el comportamiento químico de los enlaces y la facilidad de formación de la estructura, es decir, las energías de los enlaces en orden decreciente son Si-O, Si-C, C-S y Si-S (88.2, 69.3, 65 y 54.2 kcal/mol, respectivamente), de aquí se observa que es difícil romper los enlaces de Si-C y C-S, por lo que se puede suponer que la cadena $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ quedará en forma libre en la superficie de la partícula de sílice y entonces se espera que el grupo funcional tiol tenga mayor probabilidad de atrapar metales pesados, los cuales tiene una gran afinidad con compuestos que contienen azufre⁽³⁷⁾, tales como: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} , y se estudiarán en este trabajo.

Sin embargo, así como la estabilidad de las partículas de sílice no modificadas depende de un gran número de factores como la concentración, reactividad, solubilidad del alcóxido y temperatura, las partículas modificadas también dependerán de estos factores y del tipo de grupo funcional.

En la figura 1.6.2, se muestra la partícula de sol de sílice-tiol propuesta, para este estudio.

1.7 Aplicaciones futuras del proceso sol-gel

Mostrar una perspectiva global de los prospectos futuros del procesamiento sol-gel, sería una tarea extraordinaria, debido a la gran variedad de materiales que pueden obtenerse por este método, a las múltiples aplicaciones en que pueden ser utilizados los productos y la multitud de publicaciones⁽³⁸⁾ científicas en esta última década.

No obstante parece que el futuro del proceso sol-gel no dependerá del número de retos intelectuales sino de los éxitos comerciales actuales que exigirán nuevos productos que dependen de la tecnología sol-gel, y esto está

en función de las necesidades de los consumidores que determinarán el mercado y de dónde provendrán los fondos para financiar las investigaciones.

La mayoría de las publicaciones científicas sugieren que la ciencia y la tecnología sol-gel están en pleno desarrollo y muchos autores se muestran optimistas a los prospectos del futuro sol-gel⁽³⁹⁾. Ya que hoy en día se tiene la capacidad de sintetizar una gran cantidad de materiales y estructuras usando métodos químicos sencillos.

El reto en el futuro será identificar áreas de aplicación muy específicas en donde la capacidad del mercado proporciona ventajas notables. Es decir, el futuro dependerá de la identificación de estas áreas. Para realizar lo anterior es necesario que acertemos "qué va a comer nuestro cliente para no gastar tiempo en la cocina" (Uhlmann,1997).

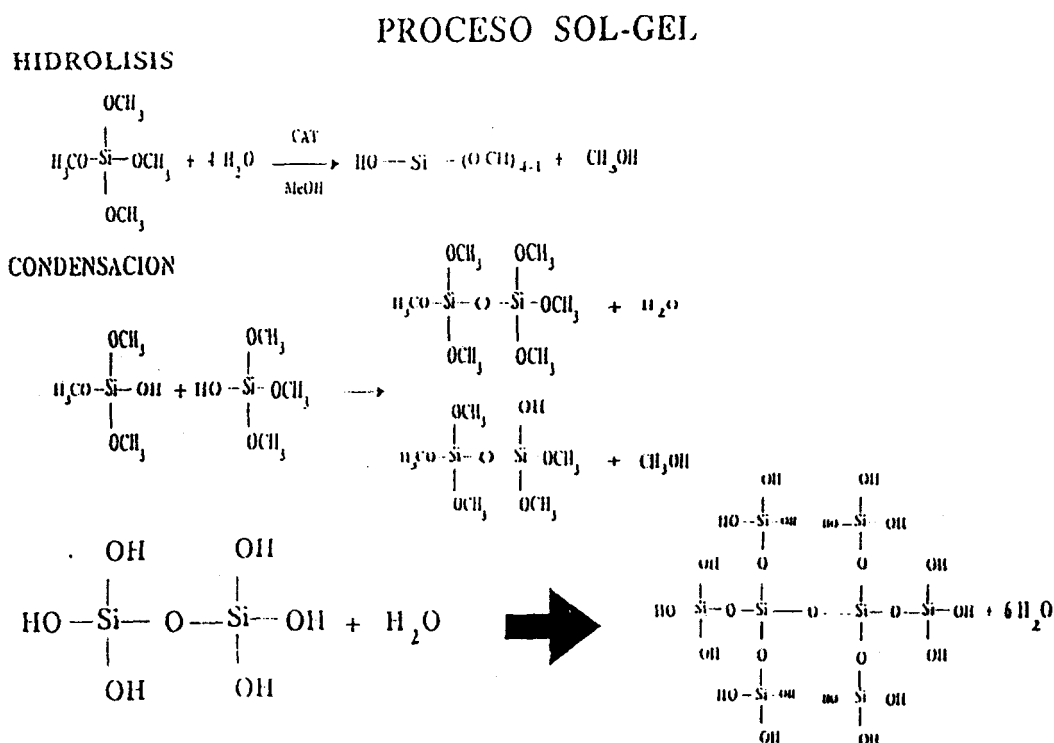


FIGURA 1.6.1. Se muestra el proceso sol-gel para el sistema de sílice.

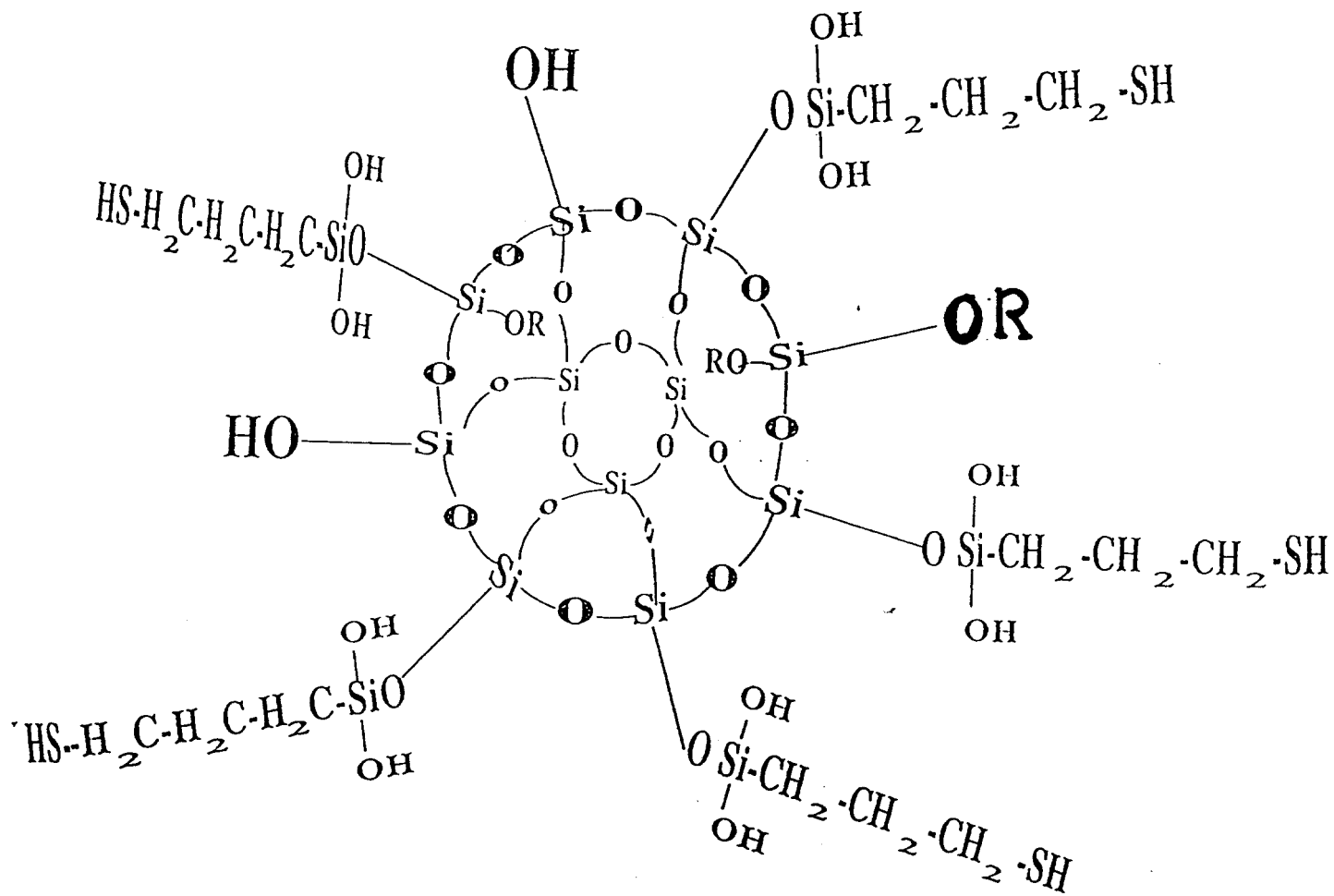


FIGURA 1.6.2. Esquema de la partícula de sílice sintetizada a partir de TMOS modificada en su superficie con grupos tiol.

CAPITULO II

PROCESO DE FLOCULACION Y ADSORCION

II.1 Partículas coloidales

II.1.1 Teoría de coloides

La ciencia de los coloides trata de los sistemas en los que uno o varios de los componentes tienen al menos una dimensión dentro del intervalo entre 1 nm y 1 μm ; es decir, estudia principalmente sistemas que contienen o moléculas grandes o partículas pequeñas. La mayoría de los sistemas coloidales se pueden describir con propiedad diciendo que son microheterogéneos⁽⁴⁰⁾.

Con frecuencia dada la gran complejidad de los sistemas coloidales, no son fáciles de abordar y se requiere relacionarlas con otras ramas de ciencias puras tales como la física y/o química, ya que sus leyes describen el comportamiento de la materia en estado micro y macro molecular, que pueden ser aplicables también al estado coloidal. Los siguientes factores son los que más contribuyen a la naturaleza de un sistema coloidal: tamaño de la partícula, forma y flexibilidad de la partícula, propiedades superficiales (interacciones eléctricas), interacciones partícula-partícula, interacciones partícula-solvente, etc.

Los sistemas coloidales se pueden agrupar termodinámicamente⁽⁴¹⁾ dentro de tres clasificaciones generales:

- a) Inestables, debido a su gran energía libre de superficie y son sistemas irreversibles en el sentido de que no se pueden reconstruir fácilmente después de que haya una separación de fases.
- b) Estables y reversibles en el sentido de que pueden reconstruirse fácilmente después de separar el soluto del disolvente.
- c) Estables.

II.1.2 Sistemas dispersos

Las partículas en una dispersión coloidal son lo suficientemente grandes para que existan superficies de separación definidas entre las partículas y el medio en el que están dispersas. Las dispersiones coloidales sencillas son, por tanto sistemas bifásicos. A estas fases se les conoce con los nombres de fase dispersa (la fase que constituyen las partículas) y fase continua (el medio en el cual están dispersadas las partículas)

La naturaleza física de la dispersión depende, desde luego, de los papeles que desempeñan las fases constituyentes, por ejemplo, una emulsión de aceite

en agua y otra de agua en aceite, pueden tener casi la misma composición, pero sus propiedades son claramente diferentes.

Los soles y las emulsiones son los dos tipos más importantes de dispersión coloidal. El término sol se utiliza en aquellas dispersiones coloidales en donde la fase dispersa es un sólido y el medio de dispersión es un líquido denominándose también suspensión coloidal para distinguirlas de las suspensiones macroscópicas, aunque desde luego, no existe un límite claro para esta distinción. Cuando el medio de dispersión es acuoso, generalmente se utiliza el nombre de hidrosol. Así mismo, una emulsión, son aquellas dispersiones coloidales en donde la fase dispersa es la de un líquido y el medio de dispersión es también un líquido.

Todas las dispersiones coloidales presentan como característica común una gran relación área-volumen en las partículas implicadas. Entre la fase dispersa y el medio de dispersión existen propiedades superficiales tales como adsorción y efectos de doble capa eléctrica, las cuales determinan las propiedades físicas del sistema como un todo. Por este motivo, la química de superficies está íntimamente relacionada con la ciencia de los coloides.

Los fenómenos superficiales o interfaciales asociados con sistemas coloidales tales como emulsiones y espumas, con mucha frecuencia se analizan experimentalmente usando superficies planas preparadas artificialmente, en vez de hacerlo sobre los propios sistemas coloidales. Estos métodos permiten analizar indirectamente los problemas implicados.

II.2 Sistemas coloidales

II.2.1 Nucleación y crecimiento

La formación de una nueva fase durante la floculación tiene lugar en dos etapas distintas que son a) nucleación o formación de centros de floculación y b) crecimiento de los flóculos de sol. La velocidad relativa de estos dos procesos es lo que determina el tamaño de partícula y del precipitado que se forma⁽⁴¹⁾. Se obtiene un alto grado de dispersión cuando la velocidad de nucleación es grande y la velocidad de crecimiento del flóculo es pequeña.

La velocidad inicial de nucleación depende del grado de sobresaturación que se puede alcanzar antes de que tenga lugar la separación de fase; por este motivo se puede preparar con mayor facilidad soles coloidales cuando las sustancias utilizadas tienen una solubilidad baja. Con materiales más solubles, como el carbonato de calcio, las partículas más pequeñas tienden a disolverse más rápido y se unen nuevamente sobre partículas más grandes a medida que se van precipitando.

La velocidad de crecimiento de las partículas depende principalmente de los factores siguientes:

- 1) La cantidad de sustancia disponible
- 2) La viscosidad del medio que controla la velocidad de difusión de la sustancia a la superficie de la partícula.
- 3) La adsorción de impurezas sobre la superficie de la partícula que actúan como inhibidores del crecimiento.
- 4) La agregación partícula-partícula.

II.2.2 Partículas de sílice

Los métodos de agregación generalmente conducen a la formación de los soles polidispersos, principalmente debido a que al mismo tiempo que crecen los núcleos formados van apareciendo otros nuevos y al final se tienen partículas que han iniciado su crecimiento a distintos tiempos. Se pueden preparar soles aproximadamente monodispersos, restringiendo la nucleación a un intervalo de tiempo muy corto al comienzo de la formación del sol. A veces esta situación puede lograrse, sembrando una solución sobresaturada con partículas pequeñas.

El proceso sol-gel permite obtener partículas de sílice de tamaño y porosidad controlada. Cuando las reacciones de hidrólisis y condensación son catalizada con base, la partícula adquiere una carga negativa la cual estabiliza al sistema. En el caso de catálisis ácida el silicio es protonado rápidamente. Es posible obtener partículas de sílice desde tamaños menores a 100 hasta 500 nm^(11,18,24).

En cuanto a la formación de estructuras, la sílice presenta una gran variedad de ellas y difieren física y químicamente una de otras. Pueden ser cristalinas como el cuarzo o amorfas como la sílice fundida⁽⁴¹⁾. Pueden ser hidrofóbicas, como ocurre cuando los grupos químicos de la superficie son grupos siloxanos, o hidrofílicas, cuando la superficie esta compuesta en su mayoría por grupos silanoles, Si-O-Si y Si-OH, respectivamente.

La sílice hidrofóbica puede volverse hidrofílica por hidroxilación de los grupos siloxanos a grupos silanoles. Esta reacción es reversible puesto que la sílice hidrofílica se convierte en hidrofóbica por deshidratación (con calentamiento a 300°C en su superficie), lo cual conduce a pérdidas de agua y convierte los grupos silanoles a grupos siloxanos⁽⁴²⁾. Esto produce cadenas poliméricas de grupos $-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{OH}$, los cuales pueden encadenarse de diferentes maneras hasta formar una red tridimensional o bien un gel de sílice en estado semisólido.

II.3 Cinética de floculación

II.3.1 Concentración de floculación crítica

Una de las propiedades más importantes de los soles liofóbicos es su sensibilidad a la floculación cuando se les añaden pequeñas cantidades de electrólito. Este electrólito añadido produce una compresión de las partes difusas de la doble capa que rodea las partículas. El sol flocula cuando la zona de acción de las fuerzas repulsivas de la doble capa se hace lo suficientemente pequeña como para permitir una aproximación entre partículas que implique un predominio de las fuerzas de Van der Waals⁽⁴³⁾.

La transición entre la estabilidad y la floculación, aunque en principio es gradual, normalmente tiene lugar para un intervalo relativamente pequeño de concentración de electrólito, y las concentraciones de floculación pueden determinarse de modo concreto. El valor exacto depende del criterio que se establezca para juzgar si el sol ha floculado.

Las partículas de sílice floculan cuando los iones metálicos reaccionan con los grupos -OH ó -SH. Es decir, reduciendo gradualmente la carga negativa de la superficie, es decir cuando la concentración de iones metálicos aumenta se va reduciendo la carga negativa de las partículas de sílice. La concentración mínima necesaria para que ocurra este proceso es la concentración de floculación crítica⁽⁴¹⁾ (CFC).

La concentración de floculación crítica puede definirse como la mínima cantidad de iones metálicos necesaria para producir la floculación⁽⁴⁴⁾. En este trabajo el proceso para flocular los soles se realizó adicionando gradualmente cantidades de los cationes metálicos en solución (0.1 ml) al sistema, éste va aumentando su tamaño de partícula y se tomó como punto de floculación el momento en el que el tamaño de partícula es tan grande que el equipo no la detecta (macroscópicamente se observa la sedimentación de los flóculos).

II.3.2 Teoría de cinética de floculación

La velocidad con la que flocula un sol depende de la frecuencia con que se encuentran las partículas entre sí y de la probabilidad de que su energía térmica sea suficiente para superar la barrera de energía potencial de repulsión a la floculación en el momento del choque⁽⁴¹⁾. Se puede hacer que la barrera energética disminuya o sea cero añadiendo un electrolito (ion de metal) en exceso y de este modo crea una situación en la que cada choque entre partículas produzca un contacto permanente. Desde luego el modelo cinético sería más complicado si consideramos la adsorción específica y la solvatación.

Un modelo simple para determinar la velocidad de floculación se limita a la interacción partícula-partícula y puede ser visto como $P + P \rightarrow F$ (P = partícula y F = flóculo).

En general de acuerdo con la ley de acción de masas la velocidad con que se agregan las partículas⁽⁴¹⁾ viene dada por:

$$- \frac{dn}{dt} = K n^a \quad \text{-----(1)}$$

donde n es el número de partículas por unidad de volumen en el sol al tiempo t; K es una constante de velocidad y a es orden de la velocidad de reacción.

Otra forma de seguir la cinética es por medio del tamaño del flóculo:

$$\frac{d\Phi}{dt} = K' \Phi^b \quad \text{-----(2)}$$

donde

$$- \frac{dn}{dt} = \frac{d\Phi}{dt} \quad \text{-----(3)}$$

La velocidad de desaparición de partícula es igual a la velocidad de aparición (o crecimiento) de flóculo, en donde K y K' son constantes de velocidad y a y b son los ordenes de reacción correspondientes.

Entonces siguiendo el tamaño promedio de los flóculos por medio de dispersión de luz, se puede determinar la cinética de crecimiento y floculación. La frecuencia de colisiones de las partículas viene determinada por la temperatura del sistema con una relación tipo Arrhenius implícita en K'.

considerando esto la ecuación (2) queda:

$$r_{\Phi} = \frac{d\Phi}{dt} = A_0 \exp \left(- \frac{\Delta H_A}{RT} \right) \Phi^b \quad \text{-----(4)}$$

donde A_0 es la frecuencia de colisiones, ΔH_A es la energía de activación (atracción-repulsión) y T es la temperatura de floculación.

Entonces, si graficamos Φ vs. t y determinamos sus pendientes a diferentes tiempos, obtendremos r_{Φ} .

Ahora usando la ecuación (2) se genera una gráfica de forma :

$$r_{\Phi} = \ln K' + b \ln \Phi \quad (5)$$

puede ser generada y ajustada para obtener $\ln K'$ y b , determinando la constante de velocidad y el orden de la reacción de floculación a través del tamaño del flóculo, Φ , (diámetro promedio del flóculo).

II.4 Cinética de adsorción

II.4.1 Teoría de la cinética de adsorción

Existen varios tratamientos teóricos de la cinética de adsorción que se enfocan a la difusión de partículas y a menudo se consideran dos etapas en el proceso: difusión de partículas a la superficie y difusión dentro de la partícula. La explicación para la difusión en la capa límite es por medio de una expresión tipo Langmuir, mientras que la difusión dentro de la partícula es representado por un coeficiente de difusividad efectivo.

Los procesos de adsorción en sistemas acuosos en superficies sólidas dependen principalmente de la energía de interacción superficie-ligando-metal, como se muestra en la figura II.4.1.1. Es decir, de la solubilidad del metal-ligando, o bien, de la constante de estabilización de formación de complejos⁽⁴²⁾

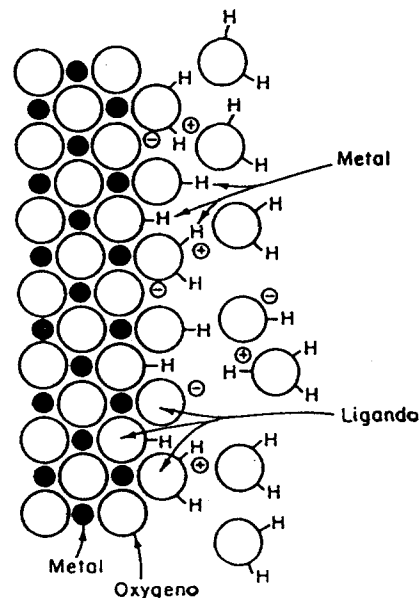
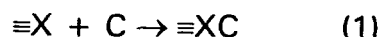


FIGURA II.4.1.1 Modelo esquemático de la superficie de óxidos metálicos que ilustra los sitios de reacción metal-ligando. Los átomos de oxígeno, grupos hidroxilos y moléculas de agua en la superficie actúan como ligandos intercambiables dando a la superficie propiedades tanto de ligando como de metal.

Existen otros factores que afectan la cinética de adsorción en superficies de estos materiales, como la geometría de las partículas ya que en muchos casos la difusión en sus poros es muy complicada, también la naturaleza y afinidad del ligando (en este caso -OH para sílice pura y -SH para sílice funcionalizada) en la superficie de la partícula, así como la configuración electrónica del metal, el número de coordinación y la reactividad química de los metales con la superficie de las partículas.

La adsorción de un soluto C adsorbido en una superficie X, se cuantifica mediante un parámetro de densidad de adsorción Γ , representando el número de moles de C adsorbidos por unidad de masa X. Sin embargo Γ depende del medio químico.

Si consideramos un caso simple de un proceso de adsorción puede representarse como una reacción de coordinación estequiométrica 1:1, en la siguiente forma:



X representa la superficie adsorbente

Si definimos:

$$\Gamma = \frac{\Sigma [\equiv XC]}{\text{masa sólida}} \quad \text{y} \quad \Gamma_{\max} = \frac{\Sigma [\equiv X]}{\text{masa sólida}} \quad (2)$$

Si la constante de energía libre adsorbida para esta reacción es:

$$\frac{[\equiv XC]}{[\equiv X] [C]} = K_{\text{ads}} = \exp - \frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT} \quad (3)$$

Al sustituir en (3) las expresiones de (2), obtenemos la expresión de la isoterma de Langmuir:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k_{\text{ads}}[C]}{1 + k_{\text{ads}}[C]} \quad (4)$$

Entonces la energía de reacción puede ser expresada como una función de la concentración de disolución y adsorción (ambas expresadas en moles por litro de solución), de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln \frac{[C_{\text{ads}}]}{[C]} \quad (5)$$

La expresión (5) corregida con la ecuación de Langmuir:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{[\equiv XC]}{[\equiv X] [C]} \quad (6)$$

pero $\frac{[\equiv XC]}{[\equiv X] [C]} = K_p$ y recordemos que $pks = -\ln(K_p)$

entonces la ecuación (6), quedaría:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT pks \quad (7)$$

De la literatura podemos tomar los valores para la constante de solubilidad ^(35,36), pks, pero tomando en cuenta que existe una superficie modificada con un grupo ligante, $-(CH_2)_3-SH$, que además es susceptible a formar complejos con ciertos metales en soluciones acuosas, podemos referir a valores de constantes de formación de complejos para este tipo de interacción metal-ligando, los valores de estas constantes de formación de complejos ⁽⁴³⁾, Kc, son de orden de magnitud similar con el pks, los cuales se muestran en la tabla II.1.

Por lo que, en este trabajo, se propone hacer el estudio de la cinética de adsorción referido a la constante de formación de complejos, así como la influencia con el tipo de ligando y metal. El tipo de ligando para las partículas de sílice la superficie son grupos $-OH$, mientras que las partículas de sílice modificada son $-(CH_2)_3-SH$.

TABLA II.1 Constantes de solubilidad (pks) y de formación de complejos (Kc).

METAL	Sílice-tiol		Sílice	
	Pks	Kc	pks	kC
Pb	27.376	27.5	14.9	15.3
Cd	28.444	27.0	13.6	14.3
Cu	44.097	36.1	19.67	20.4
Hg	50.0	53.3	23.7	25.4

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Síntesis de los materiales mediante el proceso sol-gel

Se prepararon dos tipos de soles de sílice mediante el método sol-gel, uno de estos es modificado en su superficie con grupos funcionales tiol (-SH).

III.1.1 Síntesis del sol de sílice

Materiales.

Los soles de sílice se prepararon con tetrametilortosilicato, TMOS, (Aldrich Chem. Co.) y para los soles funcionalizados se utilizó (3-(mercapto-propil) trimetoxisilano, MPTS, (Aldrich Chem. Co.). En ambos casos el solvente fue metanol grado reactivo previamente deshidratado (J.T.Baker) y agua tridestilada. Estas reacciones se llevan a cabo en condiciones básicas, ajustando el pH del agua con NH_4OH en el intervalo de 7 a 10.

La cinética de formación de soles se determinó a partir del crecimiento de partícula con el tiempo. Esto se realizó con un dispersor de luz dinámico, tomando mediciones cada 5 minutos para obtener el diámetro promedio del tamaño de partícula. Cuando se alcanzaba el diámetro promedio estable⁽²¹⁻²³⁾ se detenía la reacción.

El sol de sílice se prepara disolviendo TMOS en metanol con agitación suave y constante. Por otra parte se prepara una solución de agua deionizada en metanol con agitación. Ambas soluciones son puestas en contacto adicionando ésta última lentamente. Este momento es considerado el inicio de la reacción, manteniendo esta solución con agitación suave y calentando hasta alcanzar condiciones de reflujo. La relación molar del sistema es 1:4:12 (TMOS:H₂O:MeOH).

Los tamaños de los soles obtenidos, dependiendo de las condiciones de reacción fueron, 70, 90, 140 y 200 nm a pH = 7, 8,9 y 10 respectivamente.

III.1.2 Síntesis del sol de sílice modificado con un grupo funcional tiol.

Para este sol modificado se propusieron dos métodos diferentes para su preparación:

Método A) Mezclar los dos alcóxidos al inicio de la reacción:

El procedimiento consiste en preparar una solución con las cantidades molares 1:3:15, de TMOS, H₂O y MeOH, en forma paralela se prepara una solución de MPTS, H₂O y MeOH con relación molar 1:1:5. Posteriormente se agrega esta segunda solución gota a gota a la primera con agitación suave, cuando empieza la adición se considera el inicio de la reacción. Se mantiene en reflujo con agitación, hasta alcanzar un diámetro estable.

Los perfiles de diámetro promedio con el tiempo son obtenidos para diferentes pH básicos del agua, ajustados con una solución de NH₄OH, en un intervalo de 7 a 10.5, con variaciones de 0.5 en 0.5.

Método B) Se prepara un sol de sílice de TMOS, y cuando se alcanza un diámetro de partícula estable se adiciona el grupo funcional (MPTS) al sistema.

El sol de sílice es preparado mediante el procedimiento descrito en la sección anterior (III.1.1) usando la relación molar de 1:3:12, TMOS:H₂O:MeOH.

Cuando el sol de sílice de TMOS ha alcanzado un diámetro de partícula estable, se agrega gota a gota una solución de MPTS en metanol, previamente preparada, con una relación molar de 1:1:12, para incorporar al grupo -Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH al sol de sílice, en su superficie. Esta solución final se mantiene en reflujo hasta que el diámetro de partícula vuelve a ser estable. La relación molar final fue 1:4:1:24 (TMOS:H₂O:MPTS:MeOH). Al finalizar la reacción toda la solución se disuelve en metanol en una proporción 1:5 en volumen y es refrigerada para su posterior uso.

La cinética de la reacción, es seguida como anteriormente se describió, con el fin de establecer los tiempos de formación de soles estables y para algunos casos el tiempo de gelación del sistema.

En la figura III.1, se muestra el procedimiento experimental seguido para la síntesis de los soles de sílice y sílice-tiol.

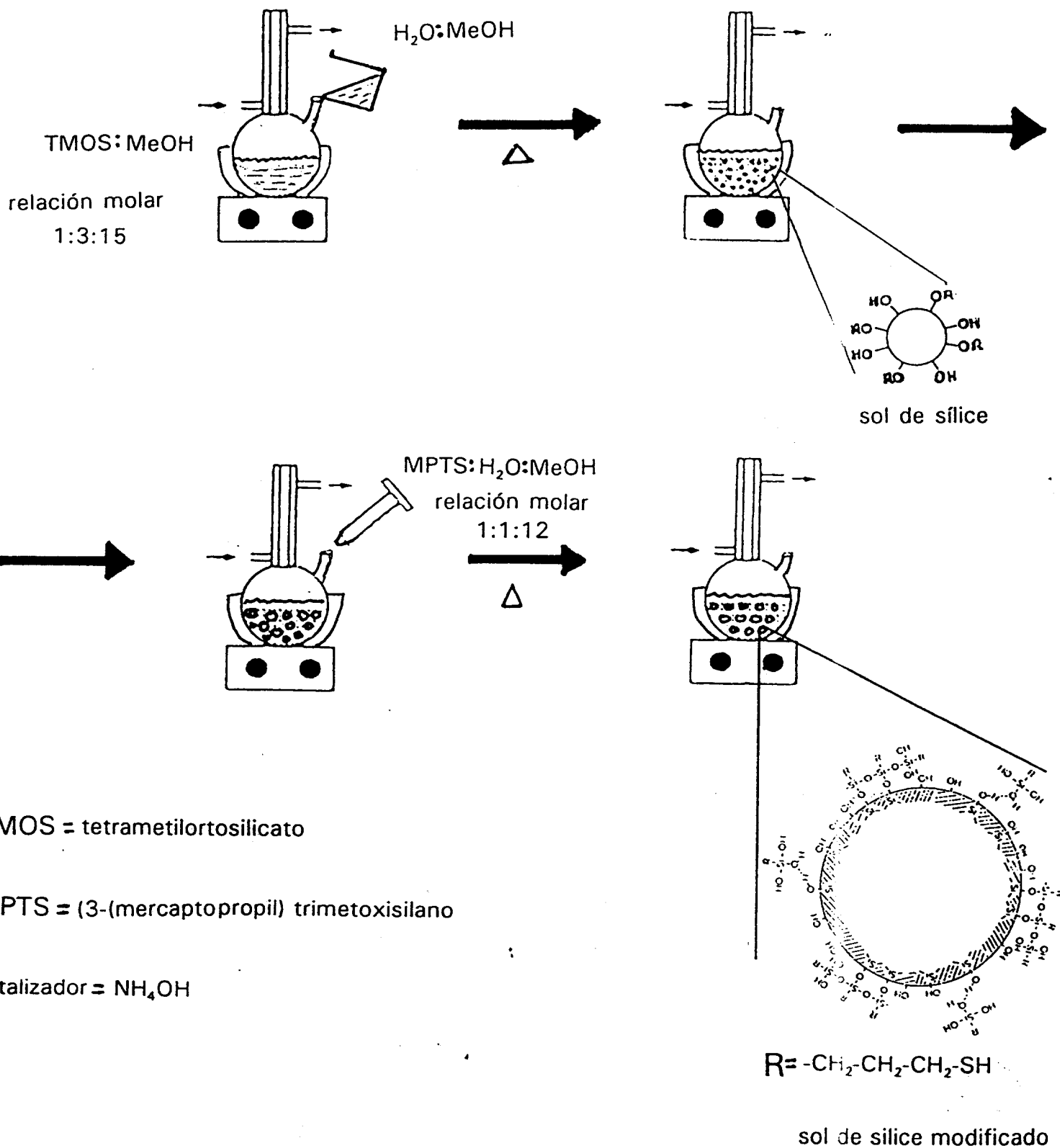


FIGURA III.1. Representación esquemática del desarrollo experimental para la obtención de los soles de sílice y sílice-tiol.

III.2. Preparación de los materiales para su caracterización

III.2.1. Medición de tamaño de partícula

Primeramente se monta el sistema de reflujo para la preparación de los soles (sin y con grupo funcional), una vez estabilizados las condiciones de reacción (secciones III.1.1 y III.1.2, método B), se procede a tomar por intervalos de 5 min, 1 ml de solución, y se coloca en el portamuestras para dispersión, la cual se introduce en un baño de temperatura ambiente. Una vez que la solución a alcanzado los 25 °C, se coloca en la celda del dispersor para medir el tamaño promedio de partícula (el promedio se obtuvo de 5 mediciones). Para los dos sistemas se mide el diámetro de partícula desde que inicia la reacción hasta su gelación.

El radio de las partículas se calcula por medio de su coeficiente de difusión mediante la técnica de dispersión del luz dinámica siguiendo la relación de Stokes-Einstein ⁽²²⁾:

$$D = \frac{k_B T}{\eta_0 R}$$

donde D , k_B , T , η_0 y R son el coeficiente de difusión, la constante de Boltzmann, la temperatura absoluta, la viscosidad del solvente y el radio de la partícula respectivamente.

El error en estas mediciones depende principalmente de la limpieza con que se trabaja. Ya que el equipo nos da entre 3 a 5 % de error en la medición y las muestras fueron preparadas en condiciones estrictamente limpias el error que se toma es del 5%. El equipo de dispersión de luz utilizado es un BrookHaven BI-90

III.2.2 Proceso de floculación

Se prepararon las soluciones stock con nitrato de plomo, cadmio, mercurio y cobre, a 1000 ppm.

La floculación se realiza en los dos sistemas, usando, por separado, 10 ml de cada uno de los soles y agregando en forma secuencial la cantidad de 0.1 ml de la solución del ion metálico. Después de agregada esta solución de ion de metal se mide el tamaño de partícula por medio de la técnica DLS. Este procedimiento se realiza en intervalos de tiempo regulares (de 3 a 5 min.), hasta que el sistema flocula. La cantidad de solución requerida para que el sistema flocule corresponde a la concentración de floculación crítica, CFC, y ésta es diferente para cada uno de los metales estudiados.

III.2.3 Preparación de los materiales para su caracterización espectroscópica

Se caracterizaron los materiales mediante las técnicas FT-RAMAN (Nicolet modelo 910) y FT-IR (Nicolet 510) ambas en el intervalo 4000 a 400 cm^{-1} .

Las muestras de los soles para la caracterización FT-IR, fueron secadas al vacío a 80°C durante 2 horas. Las muestras completamente secas fueron mezcladas con KBr en una relación 1:2, en peso, y los espectros fueron obtenidos mediante la técnica de reflectancia difusa.

Para la caracterización mediante la técnica FT-Raman, las muestras son usadas en fase gel, es decir, que no se les aplicó ningún tratamiento térmico para secarlas, ya que el equipo no requiere de alguna preparación especial de las muestras.

La espectroscopía de RMN se obtuvo en ^{29}Si y ^{13}C en estado sólido en un equipo Bruker modelo DMX500.

III.2.4. Espectroscopia de Absorción Atómica

Una vez floculados los soles con los diferentes metales se cuantificó el metal que los sistemas adsorbieron midiendo tanto en la parte líquida como en el flóculo. Esta medición se realizó con espectroscopía de absorción atómica Spectra A-20 plus, Varian. La forma de preparación de las muestras fue la siguiente:

- 1) Las muestras floculadas son centrifugadas a 12000 rpm por dos horas, separando al final de ésta, la parte líquida de la sólida
- 2) De la parte líquida, se toma 1 ml de muestra y se afora con 10 ml de agua destilada, y se hace la medición; si la muestra está muy concentrada, se diluye nuevamente en la misma proporción. Esto último se realizó solo para algunos metales (los que no estaban lo suficientemente diluídos).
- 3) La parte sólida se trató con 5 ml de HNO_3 concentrado con calentamiento y agitación vigorosa, durante dos días. Toda esta solución se filtra para separar la parte soluble de la insoluble.
- 4) La parte soluble se diluye en agua destilada en proporción 1:10 en volumen respectivamente. Las muestras que se disolvieron completamente fueron medidas en AA, las que no se disolvieron, fue necesario un segundo tratamiento pero usando HF para diluirlas.

4) Como anteriormente se mencionó, la parte insoluble se disolvió con 5 ml de HF. Una vez disuelto todo, se afora 1 ml de esta solución en 100 ml de agua destilada.

6) Estas soluciones, son medidas en el equipo de absorción atómica. Si esta solución está muy saturada se toma 1 ml de ésta y se afora con 10 ml de agua destilada.

III.2.5. Determinación de la morfología de los materiales

Las muestras fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss DMS 940 A). Las muestras se secaron al vacío a 80°C durante 24 horas. Posteriormente el material en forma de polvo se coloca en un portamuestras cubierto con cinta de carbón. Utilizando un equipo de rocío (sputtering) se recubre la muestra con un baño de oro. Así, las muestras están listas para ser observadas en el microscopio empleando el modo de electrones secundarios.

Las muestras del sol funcionalizado fueron observadas con microscopía electrónica de transmisión, para ello fue necesario prepararlas en forma de película⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾: Para ello se emplearon diferentes disoluciones dejándose evaporar el metanol en una cámara fría de 10°C. Siendo la disolución 1:5 (muestra:metanol) la más adecuada para este propósito. Posteriormente se preparan las películas y se procede a observarlas.

Esta caracterización se realizó en un microscopio de transmisión Carl Zeiss EM 910. Con esta técnica se obtuvo el tamaño de partícula del sol funcionalizado que fue de 90 nm, el cual coincide con el obtenido por DLS.

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 Síntesis del sol de sílice pura

La cinética de la reacción de soles de sílice se siguió mediante la técnica de dispersión de luz dinámica, obteniéndose el perfil de crecimiento de las partículas en función del tiempo de reacción, desde el inicio de la reacción hasta la gelación del sistema. El diámetro obtenido es un promedio de 5 mediciones realizadas con el equipo al tiempo indicado.

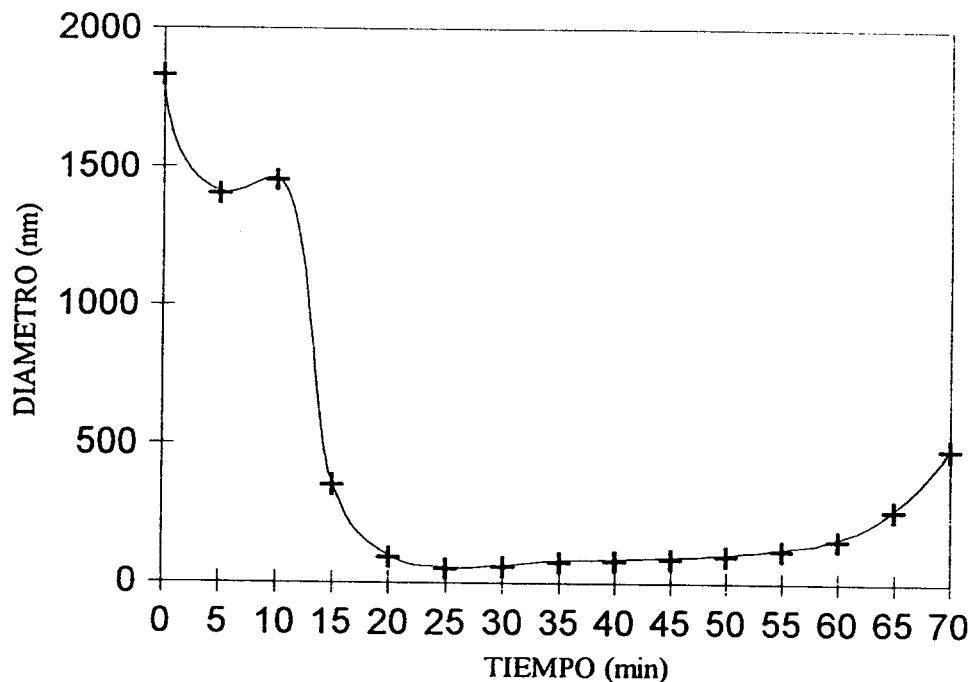
Con base a estos resultados, se escogió el tiempo de reacción necesario para que el tamaño de los soles permanece constante. Las reacciones se detienen enfriando a 10 °C y diluyendo en metanol. Esta solución queda lista para ser usada en el proceso de floculación.

En la gráfica IV.1.1, se muestra la variación de crecimiento de las partículas en la reacción de la formación del sol desde su inicio hasta su gelación. Este gráfico de sílice es típico para el sistema y es posible observar tres etapas en la reacción: a) la primera es inestable debido a la reactividad de los materiales y al proceso autocatalítico del sistema al inicio de la reacción. Esta inestabilidad se caracteriza por oscilaciones en el tamaño de partícula. b) La segunda etapa es un régimen estacionario en donde el diámetro de las partículas se mantiene prácticamente constante. Aquí los grupos alcoxi están siendo reemplazados por los grupos hidroxilo para formar las partículas de sílice⁽⁸⁾; y c) la tercera etapa que sería el régimen de gelación, donde el diámetro de las partículas se incrementa rápidamente, es decir las partículas comienzan a formar cadenas grandes. Esta variación corresponde a la síntesis de sílice a un pH=7 y temperatura de reflujo; es posible apreciar en este caso un diámetro de partícula de 70 nm y un tiempo de gelación de 65 min.

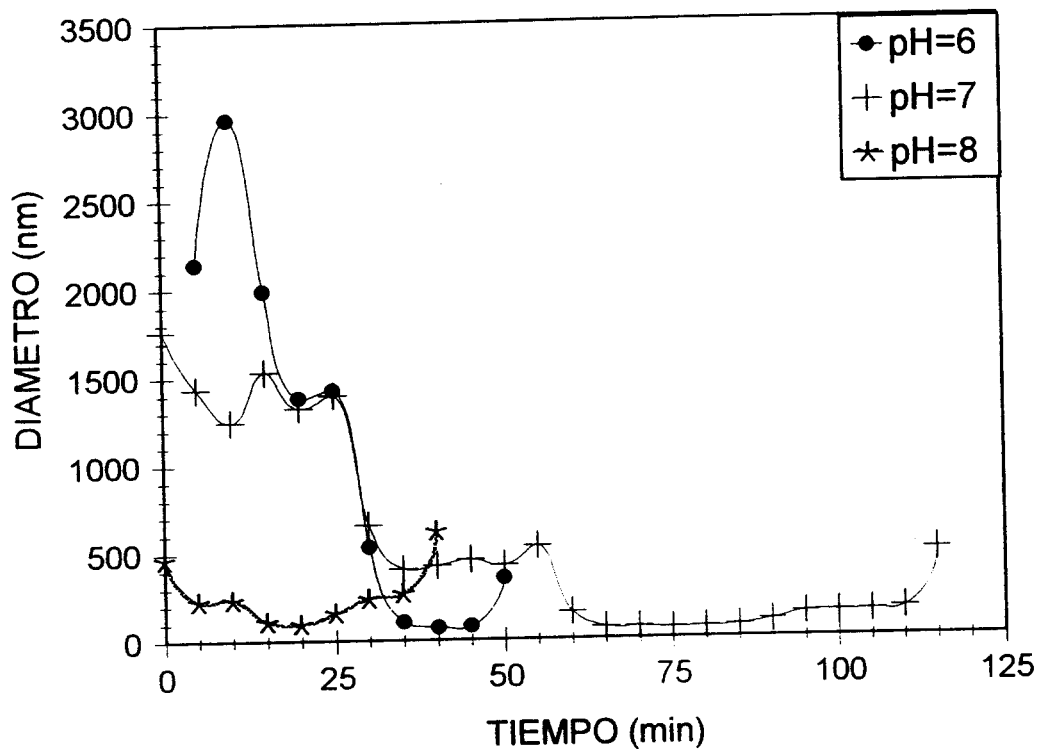
Estas tres etapas están en función de los parámetros de reacción tales como la cantidad de agua, la temperatura y muy fuertemente por el pH del agua; en la gráfica IV.1.2, se muestra la variación del tamaño de partícula para el pH=6, 7, 8, de reacción; de los resultados de esta gráfica podemos observar que a mayor pH, mayor es el diámetro promedio que alcanza el sistema, pero el tiempo de gelación es muy corto debido a que la condensación se ve favorecida por la presencia del catalizador básico^(9,11,13); por lo que la solución a pH= 9 y 10 no logre un tamaño de partícula estable en un periodo de tiempo más largo. La variación de crecimiento de partícula para los soles de sílice a pH=9, 9.5 y 10 de reacción se muestran en la figura IV.1.3.

La gráfica IV.1.4 muestra la dependencia del diámetro de partícula final con el pH. Cuando el sol empieza a gelarse su tamaño es muy grande, de igual forma la velocidad de sedimentación es mayor, y entonces las partículas sedimentan por lo que se sale del campo de visión dispersor de luz y ya no lo detecta, Del análisis de estos resultados vemos que existe una dependencia casi lineal con el diámetro y las condiciones catalíticas del sistema.

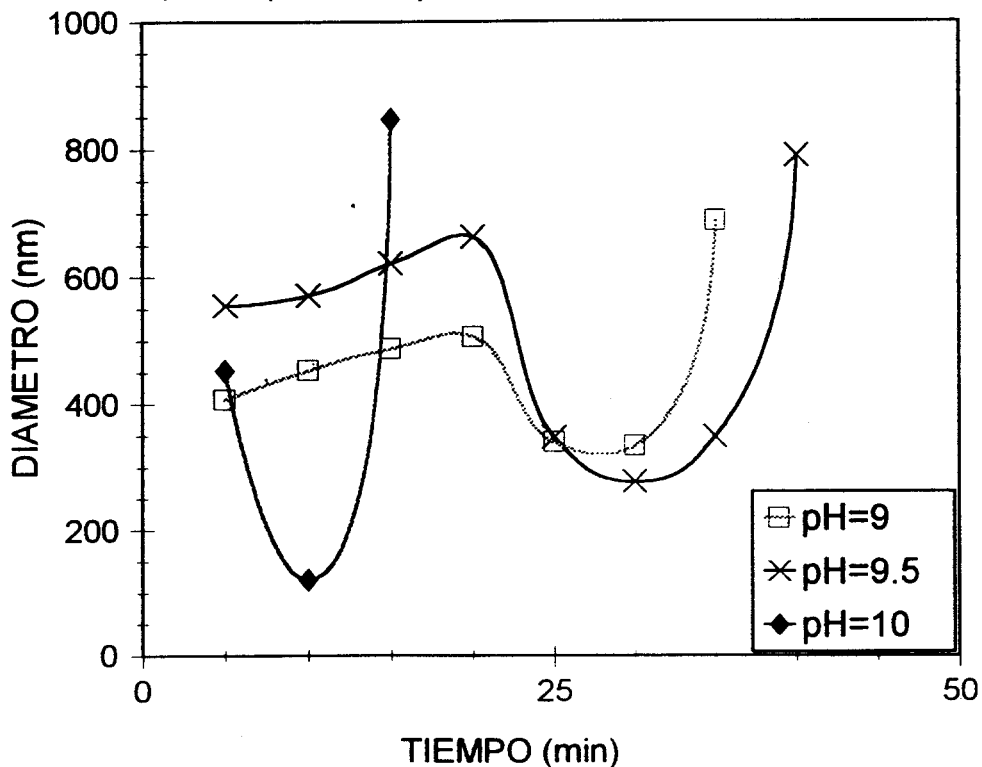
De acuerdo con los resultados obtenidos, se ha determinado que los pH=7 y 8 son las apropiadas para mantener estable la solución de sol.



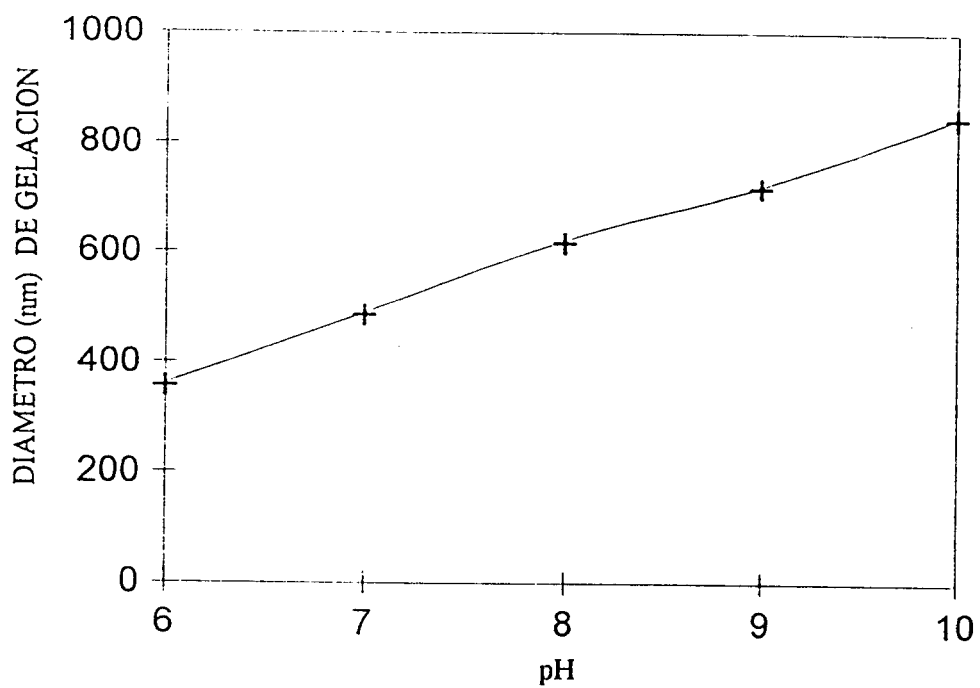
GRAFICA IV.1.1. Variación del crecimiento de partículas de sílice en función del tiempo de reacción. Sistema de sílice pura a pH=7 durante la síntesis.



GRAFICA IV.1.2 Variación del tamaño de partícula en función del tiempo de reacción, para sílice pura a pH=6, 7 y 8 de síntesis.



GRAFICA IV.1.3 Variación del tamaño de partícula en función del tiempo de reacción, para sílice pura a pH=9, 9.5 y 10 de síntesis.



GRAFICA IV.1.4 Dependencia del diámetro de partícula con el pH de síntesis, para el sol de sílice pura.

IV.2 Síntesis del sol de sílice funcionalizado

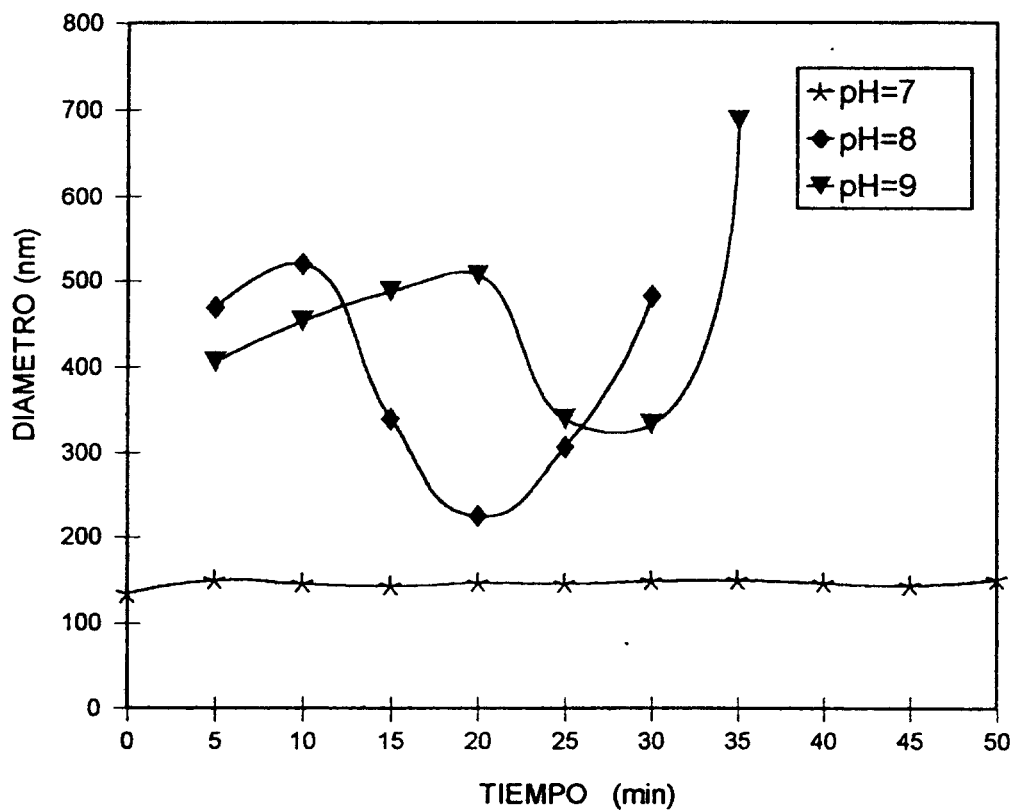
Como en el capítulo anterior se mencionaron dos formas de preparación del sol modificado con el grupo 3-(mercaptopropil) trimetoxisilano, a continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos.

Método A. Se realiza una mezcla los dos alcóxidos (TMOS y MPTS) al inicio de la reacción. La cinética del crecimiento de la partícula en función del tiempo a pH=10.5, 10 y 9.5 se muestra en la gráfica IV.2.1, para pH=9, 8 y 7, se muestran en la gráfica IV:2.2.

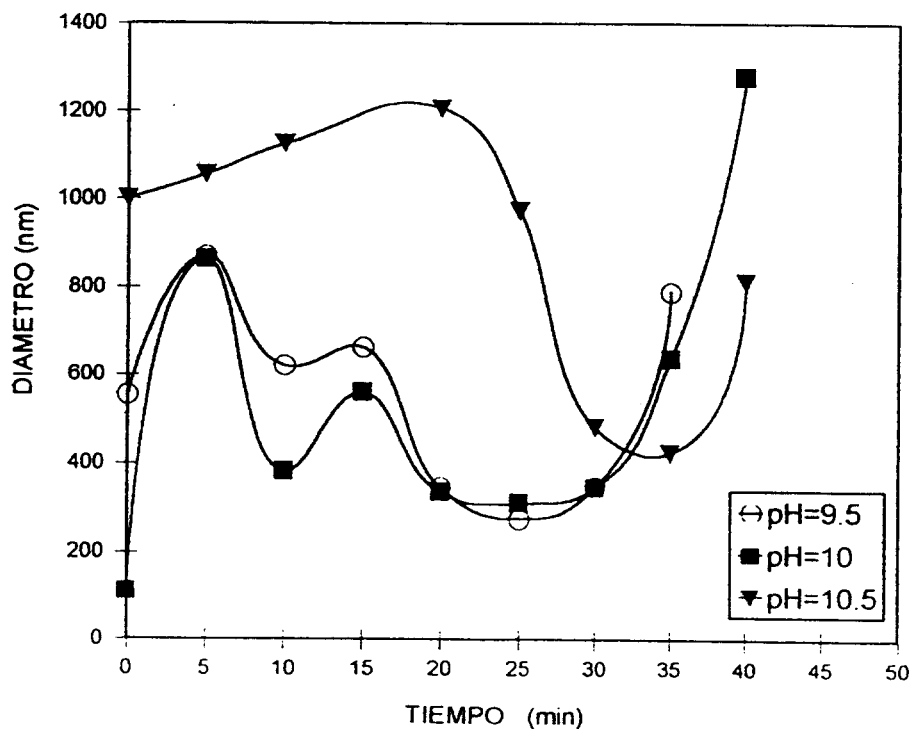
De estos resultados podemos observar que las partículas a pH altos (10.5, 10, 9.5 ,9 y 8) crecen rápidamente provocando su gelación en un tiempo promedio no mayor a 30 minutos de iniciada la reacción; el diámetro de la partícula crece hasta alcanzar en promedio los 200 nm. A pesar que en este sistema se obtienen soles con diámetros de partícula mayores que los de sílice sin funcionalizar, no es posible mantener el tamaño de estos soles estable por periodos de tiempo mayores a 30 min sin que estos comiencen a gelarse. A pH=7 los soles mantienen su diámetro promedio estable por un periodo de tiempo mayor, pasando de los 30 min a los 50 min; pero el sistema se gela.

En general se observa que en todas las síntesis realizadas se forma una solución blanca desde los primeros 10 min de la reacción, posteriormente se forma un sólido blanco que va precipitando conforme transcurre la reacción, el tiempo de la formación del sólido blanco depende del valor del pH que se utilice. A valores de pH alto el material se forma rápidamente (10-20 min) además se hace más blanco, mientras que a pH=7 se forma transcurrido por lo menos 30 min. Esto puede deberse a que existen para pH altos mayor número de iones -OH^- y la condensación se facilita, este efecto es contrario cuando existe poca concentración de catalizador.

Esto indica que el método propuesto no es el apropiado para la modificación de la sílice con el grupo tiol ya que, no es posible mantener una solución ni tampoco las partículas con un tamaño de diámetro estable.



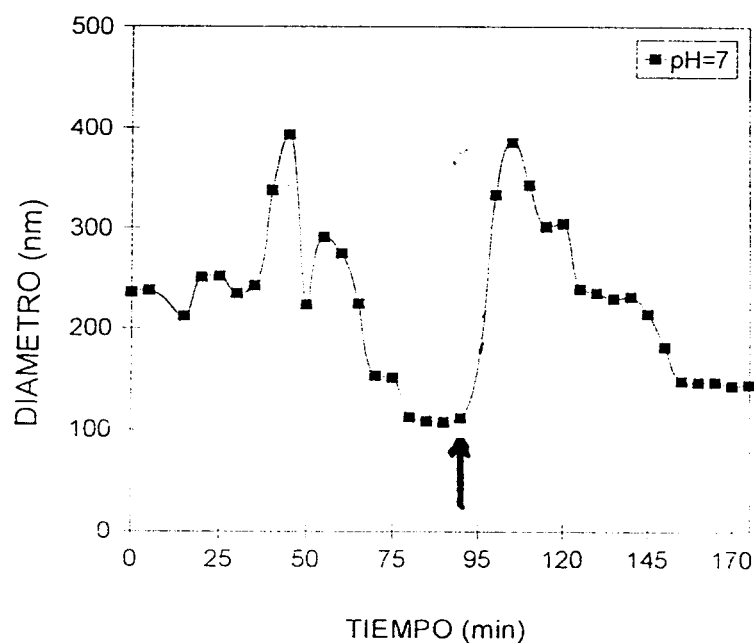
GRAFICA IV.2.1 Variación del crecimiento de las partículas como función del tiempo de reacción a pH=7, 8 y 9. En este sistema se adiciona el TMOS y el MPTS al inicio de la reacción.



GRAFICA IV.2.2 Variación del crecimiento de las partículas como función del tiempo de reacción a pH=9.5, 10 y 10.5. En este sistema se adiciona el TMOS y el MPTS al inicio de la reacción.

Método B. Consistió en preparar un sol de sílice hasta que las partículas alcanzan un diámetro promedio estable; sin detener la reacción, se inyecta gota a gota una solución del grupo funcional MPTS disuelto en metanol, se mantiene en reflujo hasta que diámetro de las partículas de sílice-modificada se comienza a estabilizar. Aquí se observó, en general, que las partículas aumentan su tamaño de 100 hasta 150 nm y se estabilizan en un tiempo promedio de 120 minutos dependiendo de las condiciones catalíticas de la reacción. Esta solución se mantiene estable si se diluye con metanol y se refrigera; el tiempo de gelación es aproximadamente de 5 a-8 días dependiendo del pH de la reacción.

En la gráfica IV.2.3, se muestra la variación de tamaño de partícula para el sol de sílice funcionalizado a pH = 7; obteniéndose los perfiles de crecimiento de partícula en función del tiempo y las condiciones catalíticas para que el sistema sea estable. En la gráfica podemos observar una primera etapa del perfil que corresponde al régimen inestable donde el tamaño de la partícula oscila por las condiciones iniciales autocatalíticas de la reacción^(23,23). En la segunda etapa el diámetro del sol de sílice funcionalizado permanece prácticamente constante en el tiempo. A los 95 min cuando adicionamos el MPTS, se presenta una vez más la inestabilidad debida precisamente a la incorporación de este alcóxido a la siguiente etapa; esta corresponde al régimen de estabilización del "nuevo" sistema, y la última etapa es la gelación, donde las partículas adquieren un gran tamaño con el tiempo uniéndose hasta gelarse completamente.



GRAFICA IV.2.3 Variación del crecimiento de partícula en función del tiempo de reacción para el sistema sílice-íol a pH = 7. La flecha indica la inyección del grupo funcional MPTS.

Con base a los resultados obtenidos se puede inferir que el diámetro promedio en el sistema funcionalizado es de 100 a 120 nm mayor al diámetro de la sílice sin modificar; esto puede deberse que el núcleo de estas "nuevas" partículas es de SiO_2 y sus grupos funcionales están sobre su superficie^(29,30).

Notese que la comparación de los diámetros es cuando la etapa de estabilización de ha dado, puesto que al inicio existen diferentes especies químicas interaccionando por las reacciones de hidrólisis y condensación. Este aumento en el diámetro se debe a que el grupo funcional tiene tres grupos activos los cuales reaccionan con los disponibles del otro alcóxido, TMOS, ya que se encuentra parcialmente hidrolizado.

Es importante también mencionar que el pH de reacción varía al agregar el grupo funcional, MPTS, pero este cambio no es significativo.

Con los dos métodos propuestos para preparar el sol de sílice modificado se obtuvieron resultados muy diferentes, a pesar de que en ambos métodos se obtienen tamaños de partículas mayores al de la sílice sin modificar. Con el método A, el sistema sólo es estable a $\text{pH}=7$ y en un tiempo no mayor a 20 min. Por el contrario con el método B se obtiene un sistema más estable durante un lapso de tiempo de 40 o 50 min (dependiendo del pH).

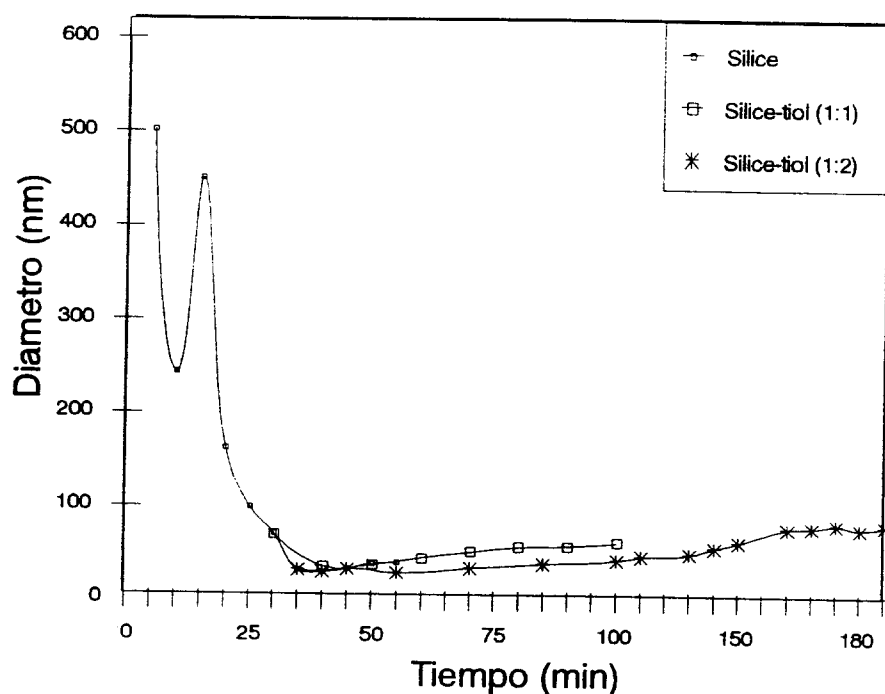
Además es conocido⁽³⁰⁾ que la velocidad de reacción de los alcoxisilanos organofuncionales es menor que la correspondiente al alcóxido. Entonces las reacciones de hidrólisis y condensación catalizadas con base del MPTS son más bajas que las del TMOS. Este efecto combinado con pequeñas cantidades de grupos Si-OH producidos por el MPTS relativo al TMOS (requerido para formar redes de SiO_2), significa que prácticamente todas las moléculas de TMOS se consumieron produciendo la estructura SiO_2 , donde los grupos organofuncionales sustituidos pueden condensar en su superficie. Entonces las condiciones de reacción controlan en alguna medida la microestructura de las partículas orgánico-inorgánicas que se localizan en la superficie de las partículas SiO_2 . La localización de estos grupos permite lugares en donde se pueda reaccionar con los iones metálicos.

Por todo lo anterior se determinó que la forma más adecuada de preparar el sol de sílice modificado será el método B, que consiste en agregar el grupo funcional sin detener la reacción del sol de sílice. Dado que se deseaba un sol de sílice recubierto por el grupo funcional tiol, la concentración molar de TMOS con respecto al MPTS fue de 1:1 y 1:2

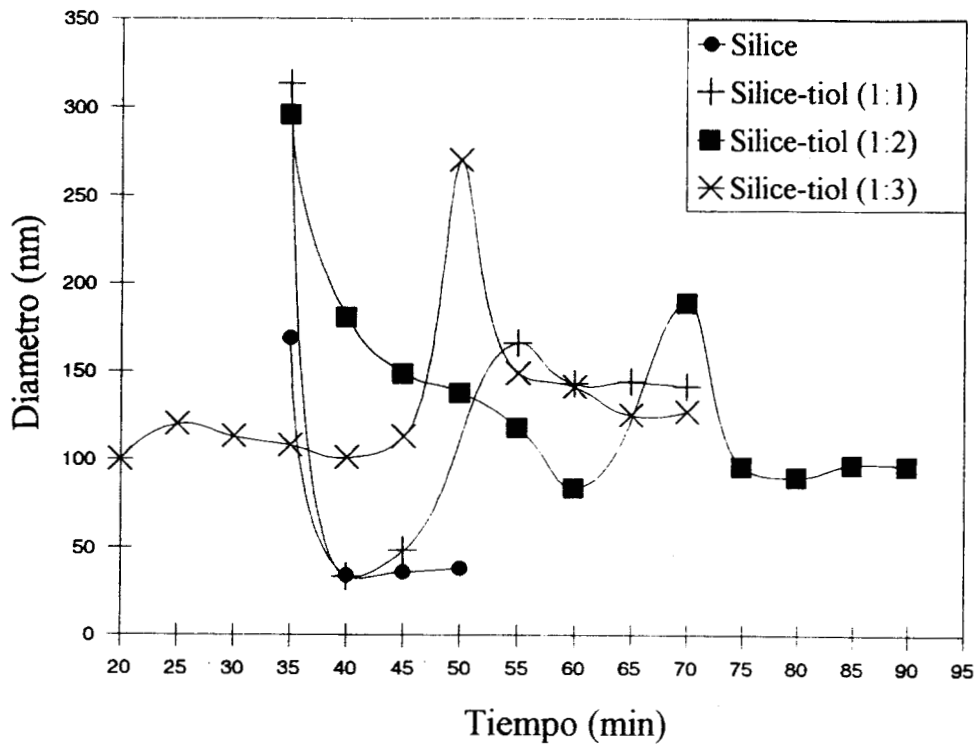
En las figuras IV.2.4, IV.2.5, IV.2.6 y IV.2.7, podemos observar la variación del tamaño de partícula correspondiente al sol de sílice funcionalizada y comparativamente al sol de sílice pura, para dos diferentes concentraciones

molares del grupo funcional tiol (1:1, 1:2, sílice:sílice-tiol) para pH en el rango 7-10.

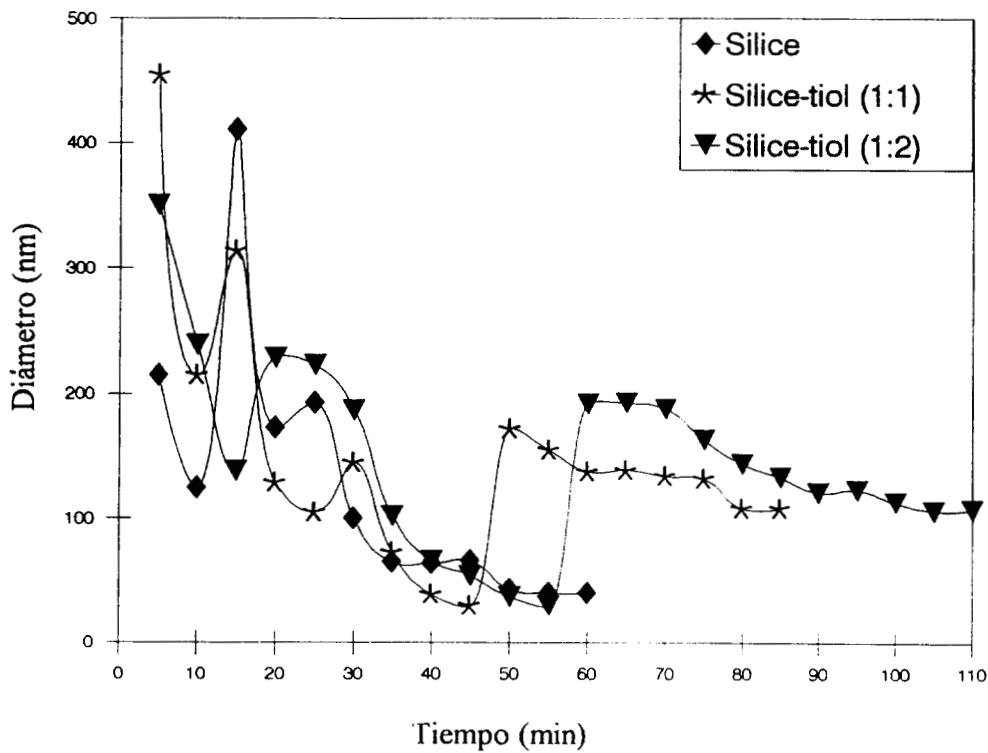
De aquí podemos observar que el diámetro promedio estable crece conforme la concentración molar del tiol aumenta, sin embargo se tiene un mayor tiempo de estabilización para la relación 1:1. Debemos notar que existe una gran dependencia entre el pH del medio y el diámetro obtenido de las partículas; en este caso esta estabilidad se presenta a los pH = 7 y 8.



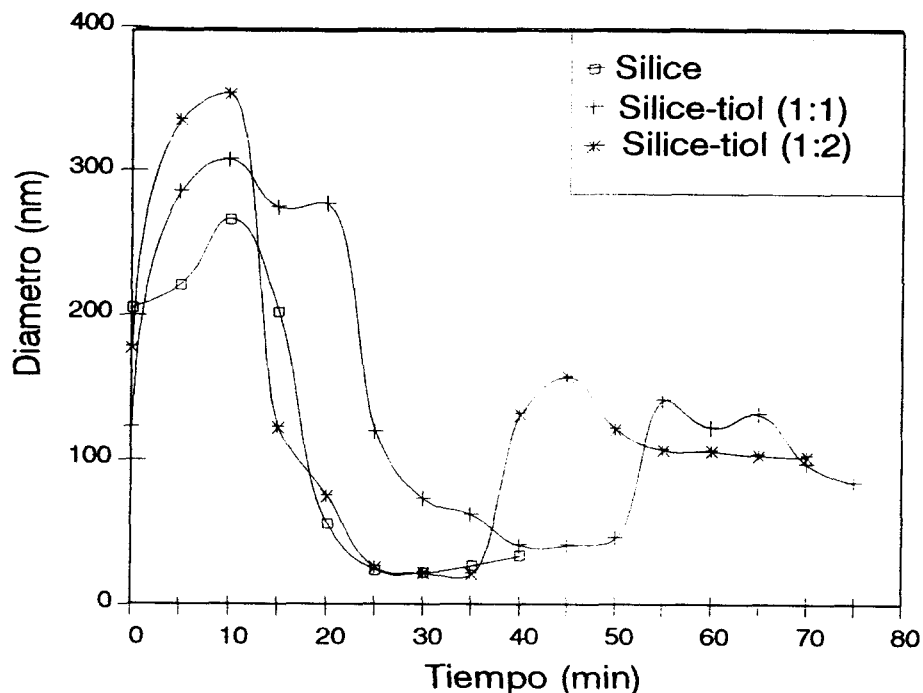
GRAFICA IV.2.4 Variación del tamaño de partícula en función del tiempo de reacción, para los soles de sílice y sílice-tiol (1:1 y 1:2) a pH = 7.



GRAFICA IV.2.5 Variación del tamaño de partícula en función del tiempo de reacción, para los soles de sílice y sílice-tiol (1:1, 1:2 y 1:3) a pH=8.



GRAFICA IV.2.6 Variación del tamaño de partícula en función del tiempo de reacción, para los soles de sílice y sílice-tiol (1:1 y 1:2) a pH=9.



GRAFICA IV.2.7 Variación del tamaño de partícula en función del tiempo de reacción, para los soles de sílice y sílice-tiol (1:1 y 1:2) a pH=10.

IV.2.1.1. Caracterización cuantitativa

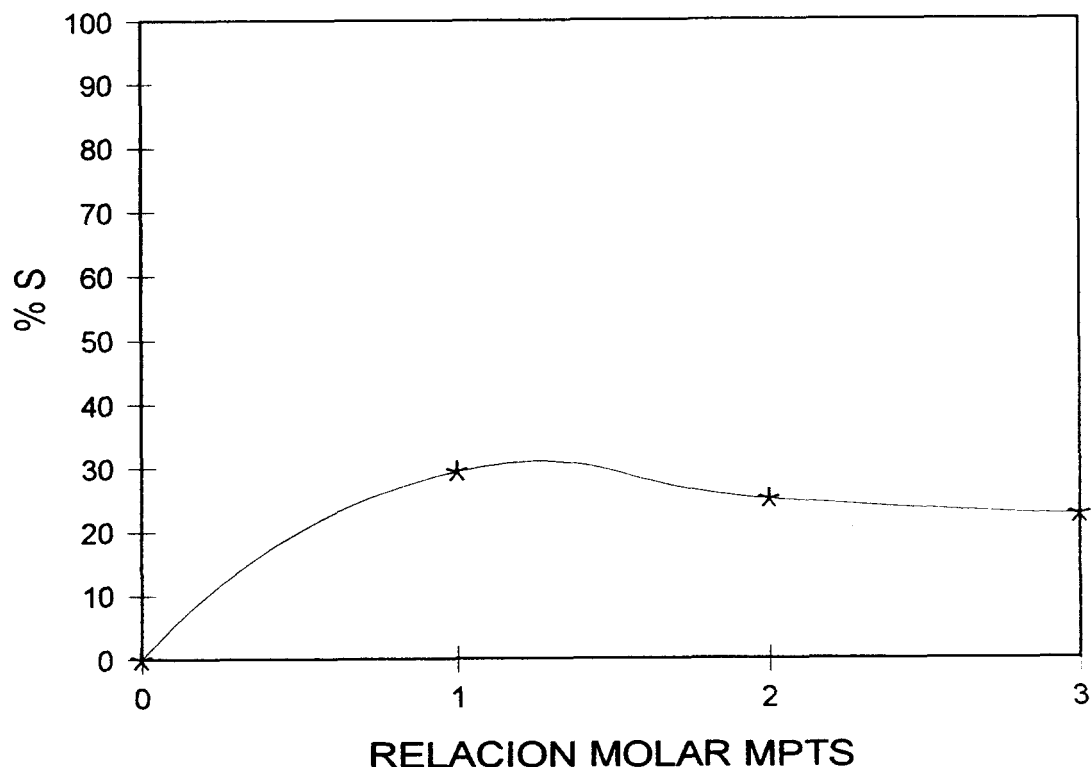
Se prepararon tres muestras de sílice-tiol con diferentes relaciones molares (1:1, 1:2 y 1:3) para determinar el % de azufre presente en cada una de ellas.

Una vez obtenidas las muestras se realizó un análisis cuantitativo, mediante absorción atómica, para determinar la cantidad de Si presente en el sol de sílice y de Si / -SH para los soles modificados. De este análisis se puede determinar la relación Si/SH en cada una de las muestra a sus respectivas concentraciones molares.

Los resultados se muestran en la gráfica IV.2.1.1, para los soles de sílice y sílice-tiol con relación molar 1:1, 1:2 y 1:3 a pH=7.

De estos resultados podemos observar que no existe diferencia al incrementar la cantidad de moles de MPTS en la muestra, ya que se tiene un 30% de -SH en los soles inpediente de esta concentración.

Los resultados indican que cuando la relación molar de MPTS y TMOS es mayor de la unidad el grado de funcionalización tiende al 25% de S. Por lo que por razones económicas y de toxicidad la relación molar óptima sería 1:1.



GRAFICA IV.2.1.1. Porcentaje de S en la muestra de sílice-tiol a pH = 7, con diferente relación molar

IV.3 Caracterización espectroscópica.

Una vez obtenido el comportamiento del crecimiento de partícula y las condiciones de síntesis en los dos sistemas, se realizó la caracterización de los materiales, sílice y sílice-tiol para pH=7. Usando diversas técnicas espectroscópicas se verificó la modificación de los soles de sílice-tiol comparativamente con los de sílice pura.

En la figura IV.3.1., se muestran los espectros FT-IR para los soles de (a) sílice y (b) sílice-tiol. Para las partículas de sílice es posible observar la banda de 812 cm^{-1} que corresponde a la vibración simétrica de Si-O-Si, mientras que la vibración asimétrica aparece en la banda 1110 cm^{-1} ⁽⁴⁸⁾. Las bandas cercanas a 957 cm^{-1} pueden asociarse al grupo Si-O ⁽⁴⁹⁾. La banda ancha entre 3300 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} corresponde a los grupos hidroxilos presentes en la muestra ⁽⁵⁰⁾.

La figura IV.3.1b, correspondiente al espectro FT-IR del sol de sílice-tiol, aquí podemos observar la banda de 689 cm^{-1} la cual esta asociada a la presencia del enlace Si-C⁽⁵¹⁾ del grupo funcional MPTS. Las bandas 808 cm^{-1} y 1083 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de la cadena Si-O-Si simétrica y asimétrica respectivamente⁽³²⁾.

La banda en 914 cm^{-1} puede ser atribuida al grupo Si-O⁽⁵²⁾; mientras que los picos en 1344 cm^{-1} y 1442 cm^{-1} están asociados a los grupos CH₂ del grupo funcional⁽⁵¹⁾. La banda en 1456 cm^{-1} se puede asociar al grupo O-CH₃⁽⁵²⁾, y el grupo -SH tiene asociada la banda 2553 cm^{-1} ⁽⁵¹⁾; las bandas de 2858 cm^{-1} y 2929 cm^{-1} corresponden a los grupos metilo simétricos y asimétricos respectivamente⁽⁵¹⁾.

De estos resultado se puede observar claramente la fucionalización de la sílice, ya que existen los grupos tiol, -SH, asi como los enlaces de la cadena Si-C y C-S, por lo que se puede asegurar la presencia del grupo funcional.

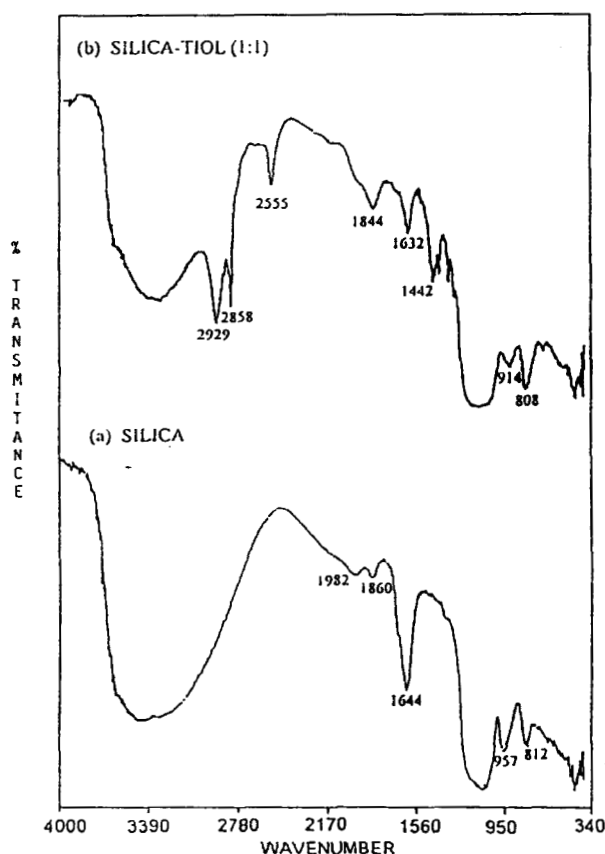


FIGURA IV.3.1 Espectros FT-IR para los sistemas (a) sílice pura y (b) sílice-tiol (1:1), a pH = 7.

En la figura IV.3.2., se muestra el espectro FT-Raman para los sol de sílice a pH=7. La banda en 478 cm^{-1} es atribuida a la unión de los enlaces de oxígenos con sílice. La banda 1031 cm^{-1} corresponde a la vibración asimétrica de la cadena Si-O-Si. La vibración del grupo $-\text{OCH}_3$ del metanol y/o del alcóxido se encuentra en la banda de 1454 cm^{-1} . Las bandas 2948 cm^{-1} y 2839 cm^{-1} son atribuidas a los grupos metilos del metanol⁽⁵⁰⁾.

En la figura IV.3.3., se muestra la espectro FT-Raman para el sol de sílice-tiol; se asocia la banda en 655 cm^{-1} el enlace Si-O. Esta banda es interpretada por Galeerner⁽⁶³⁻⁵⁵⁾ como una vibración estrecha y simétrica de los átomos de oxígeno identificados como un trisiloxano cíclico. La intensidad de esta banda esta fuertemente influenciada por el contenido de OH en la cadena de sílice ($3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$).

La banda en 1035 cm^{-1} la podemos asociar a la vibración asimétrica del enlace Si-O-Si⁽⁵⁶⁾. La banda correspondiente a 1453 cm^{-1} se atribuye a la vibración del grupo $-\text{OCH}_3$, del metanol y/o del alcóxido⁽⁵⁷⁾. El grupo funcional tiol ($-\text{SH}$) se observa en la banda 2568 cm^{-1} , mientras que las bandas en 1255 cm^{-1} y 1308 cm^{-1} pueden asociarse al propil del grupo MPTS. Las bandas 2945 cm^{-1} y 2937 cm^{-1} se asocian a la vibración simétrica y asimétrica⁽⁵¹⁾ del grupo metilo respectivamente.

El análisis de estos espectros muestran la presencia de los enlaces del grupo funcional tiol, además de la presencia de cadenas polimerizadas como Si-O-Si, y grupos OH en la superficie de las partículas, por lo que puede inferirse que el sol de sílice se ha funcionalizado.

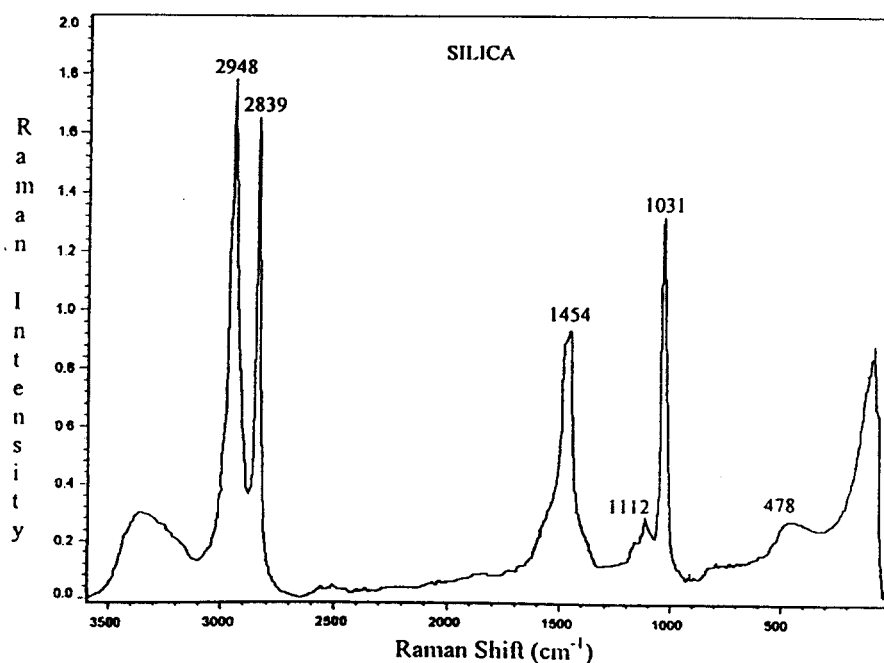


FIGURA IV.3.2 Espectro FT-Raman del sol de sílice pura a pH = 7.

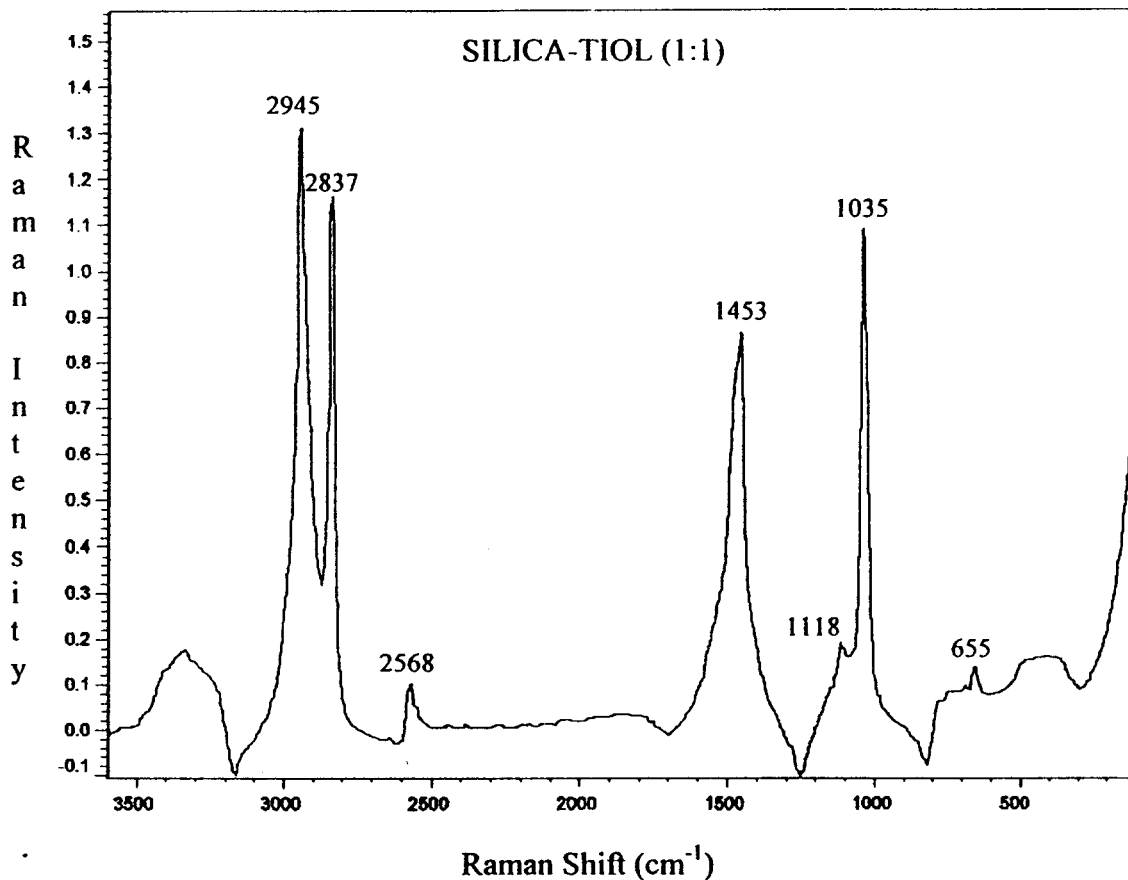


FIGURA IV.3.3 Espectro FT-Raman para el sol de sílice-tiol a pH=7.

En la figura IV.3.4 (a), se muestra el espectro RMN de ^{29}Si en sólido, para los soles de sílice y sílice-tiol a pH=7. Para sol de sílice se presentan las señales bien definidas para Q_4 , el Si con ambiente de 4 oxígenos, con dos desplazamientos aproximados de -107rpm . La siguiente señal se identifica como Q_3 y se refiere al Si que tienen en su ambiente químico un par de grupos silanol y finalmente Q_2 con un silanol; y (b) el sistema sílice-tiol se observa claramente que hay Q_4 y que se ha modificado fuertemente los ambientes Q_3 y Q_2 , como resultado evidente de la modificación de la sílice con los grupos tiol⁽⁵⁸⁾.

En la figura IV.3.5, se muestra el espectro de RMN de ^{13}C en sólido, para el sol de sílice-tiol a pH=7. En este espectro las señales están bien definidas para los CH_2 unidos al silicio en el desplazamiento 15 ppm, que en este caso correspondería a la cadena del grupo funcional tiol. Para el desplazamiento 46 ppm se puede observar la vibración para el metanol, en 28

ppm se puede observar la vibración del enlace C-C, perteneciente a la cadena propil del grupo funcional..

La conjunción de estos resultados de caracterización espectroscópica confirma la funcionalización del material, el cual se ha funcionalizado en su superficie con este grupo tiol, $-CH_2)_3-SH$, de aquí podemos inferir que los iones metálicos puedan ser adsorbidos con mayor facilidad ya que se encuentran en la superficie grupos $-SH$ que tiene afinidad con algunos metales pesados. Por lo que se ve pueda tener una mayor ventaja que la sílice no modificada en los procesos de adsorción.

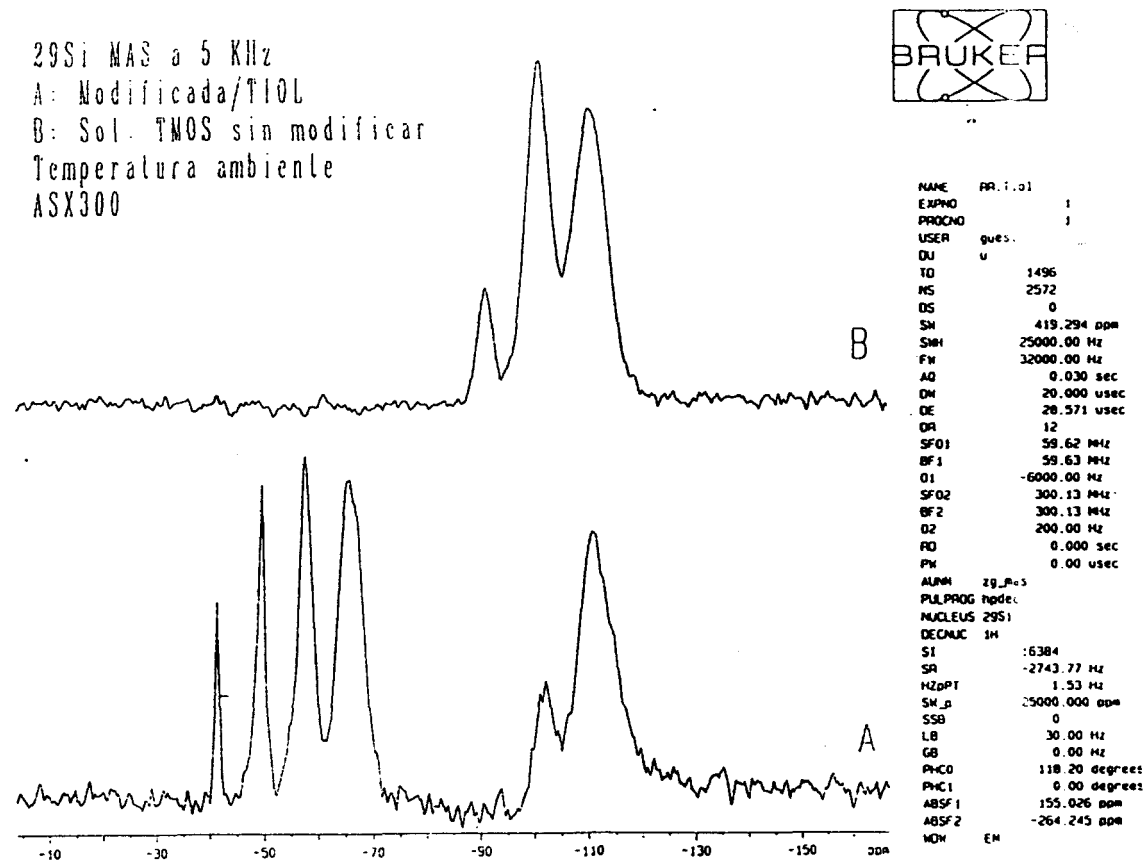


FIGURA IV.3.4 Espectro RMN ^{29}Si en sólido para (A) sílice-tiol y (B) sílice pura a pH=7.

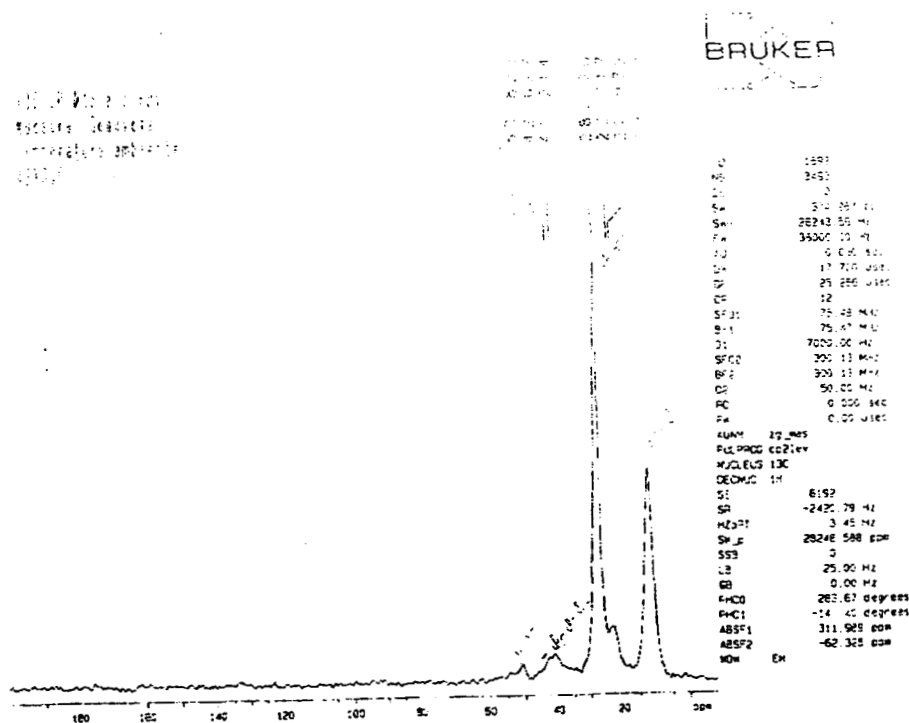


FIGURA IV.3.5 Espectro RMN ¹³C en sólido para sílice-tiol a pH=7.

Para observar si existía cristalinidad en las muestras por la presencia del grupo funcional, se realizaron pruebas de Rayos X, por el método de polvos. Las muestras de soles (a) sílice y (b) sílice-tiol se secaron a 100°C y 400°C. De los difractogramas solo se observa que la presencia del grupo tiol no favorece la cristalinidad de la sílice, lo cual es posible observar en la figura IV.3.5, para el sol de (a) sílice y (b) sol de sílice-tiol secados a 400 °C.

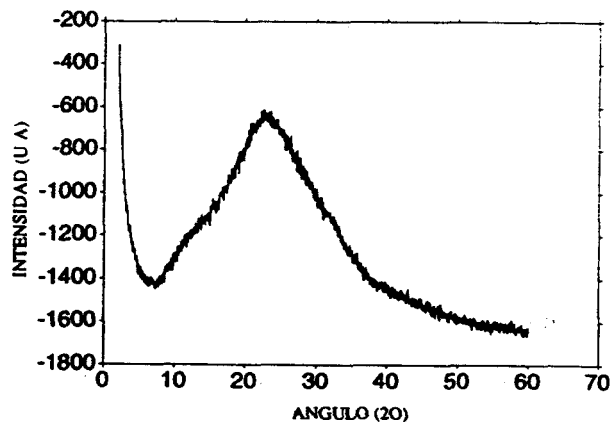
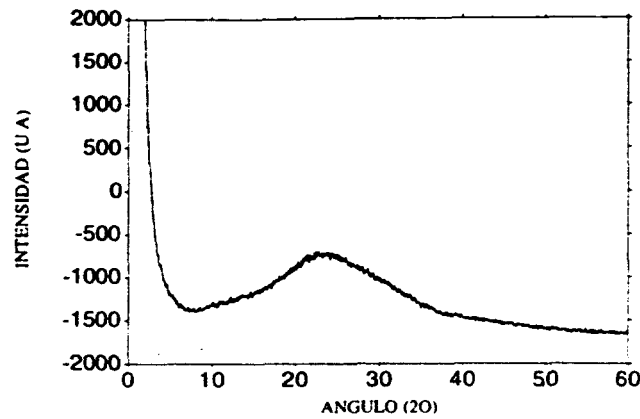


FIGURA IV.3.6 Espectro de Difracción de Rayos X, obtenidos por el método de polvos para los soles de (a) sílice, (b) sílice-tiol (1:2) a pH=7 secados a 400°C.
IV.4 Caracterización morfológica

Esta técnica de caracterización se realiza para ver si existe alguna característica propia del sistema en su superficie.

Los resultados obtenidos usando la técnica de microscopia de barrido (MEB) muestran la presencia de fibras de sílice de forma rectangular para

ambos sistemas. Sin embargo para el sistema sílice-tiol 1:1 y sílice-tiol 1:2 esta morfología es debida al tratamiento térmico que se le dio a las muestras. Por lo que se observa que en estas condiciones de síntesis y preparación no existe ninguna diferencia característica del sistema.

Las muestras utilizadas fueron secadas bajo las mismas condiciones térmicas (90°C a vacío por dos horas) Estas microfotografías para los sistemas sílice pura y sílice-tiol corresponden a las figuras IV.4.1 y IV.4.2, respectivamente.

T1, 27x, 13 mm, 10 Kv, ES 50% + ER 50%, VB 5



FIGURA IV.4.1 Microfotografía SEM para el sistema de sílice pura a pH = 7.

TMOS/SH (1), 50x, 10Kv, 17 mm, VB6, 75%ES+25%ER



FIGURA IV.4.2 Microfotografía SEM para el sistema de sílice-tiol a pH=7

En la figura IV.4.3, se muestra la microfotografía SEM para el sol de sílice pura a pH=9.9, donde es posible observar el efecto del pH sobre la porosidad del sistema. También se presenta en la figura IV.4.4, comparativamente como se ve mejorada esta porosidad el sistema sílice -tiol (1:1), para pH=9.

De estos resultados podemos observar que el sistema de sílice pura, figura IV.4.3, la superficie no es uniforme y no presenta poros, mientras que en el sistema sílice-tiol (1:1) se observa presenta porosidad, lo cual es conveniente para inducir mejor adsorción de los iones metálicos.

TMOS pH=9.9, 15KV, 5000x, 12 mm, 40% ER

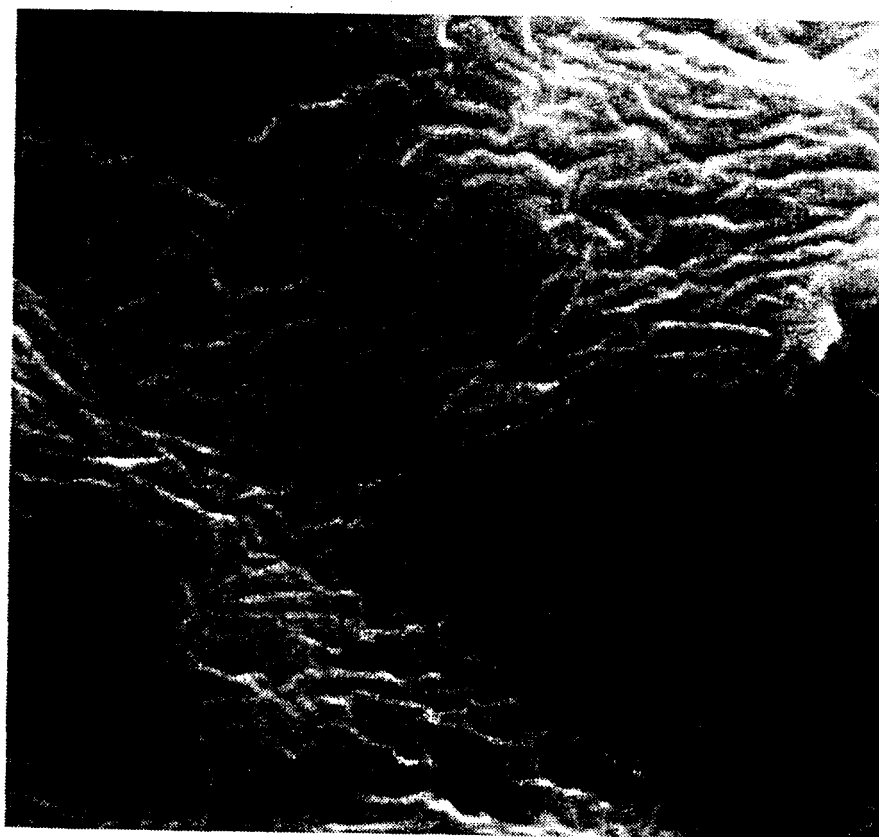


FIGURA IV.4.3 Microfotografía SEM para el sistema de sílice preparado a pH=9.9

TMOS-SH pH=9.9, 15Kv, 5000x, 10 mm, 100% ES



FIGURA IV.4.4 Microfotografía SEM para el sistema de sílice-tiol preparado a pH = 9.9.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) mostrada en la figura IV.4.5, muestra que el tamaño promedio de las partículas para el sol de sílice-tiol a pH=7 es del orden de 90 nm, lo cual esta de acuerdo con el valor obtenido por dispersión de luz dinámica.

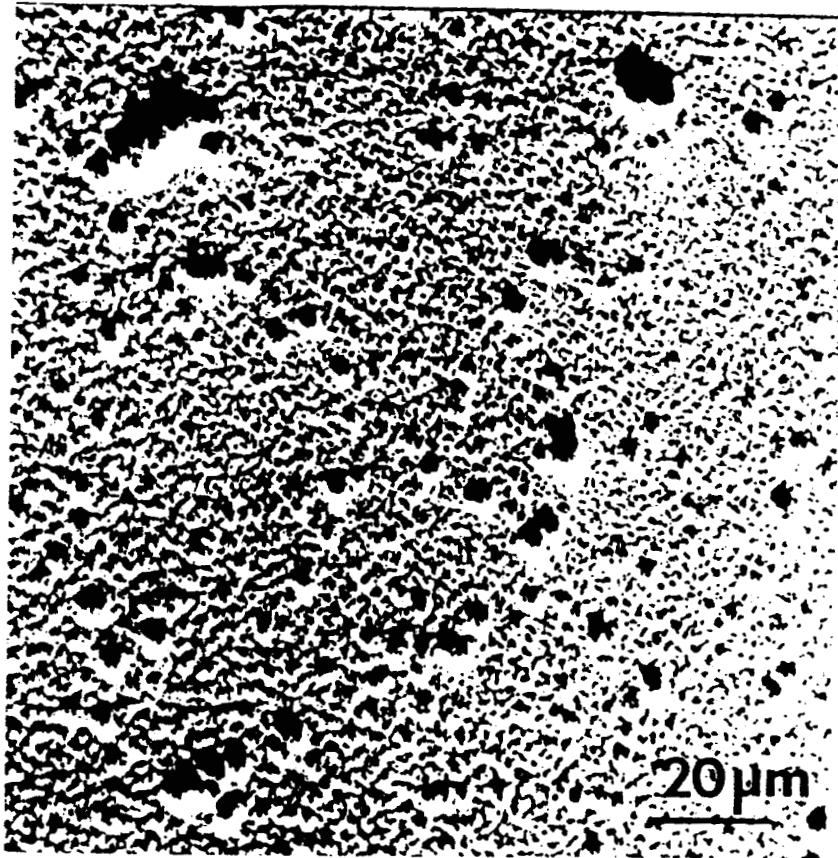


FIGURA IV.4.5 Microfotografía TEM para el sol de sílice-tiol sintetizados a pH = 7, obteniéndose un diámetro promedio de partícula de 90 nm.

IV.5. Proceso de agregación de partículas floculadas

IV.5.1 Proceso de floclación para los iones de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} , en los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:1, 1:2 y 1:3), con pH=7, 8, 9 y 10.

Para los dos sistemas, de sílice y sílice-tiol, el proceso de floclación se realizó inyectando en 5 ml de sol, 0.1 ml de una solución a 1000 ppm de plomo, cadmio, mercurio y cobre, en intervalos de tiempo de 5 min. El perfil de crecimiento de las partículas con la adición de la solución de iones metálicos, se siguió mediante la técnica de DLS, obteniéndose un perfil de floclación para cada ión metálico en los sistemas: sílice y sílice-tiol a concentración molar de 1:1, 1:2 y 1:3, para pH=8.

Del perfil de floclación se puede calcular la velocidad de floclación y la concentración de floclación crítica⁽⁴⁴⁾ (CFC) para los sistemas estudiados. Determinar la CFC es importante para determinar la cantidad mínima requerida de agente floclante (iones de metal) para que el sistema flocule. A este proceso de inyección de la solución del metal se llamará inyección múltiple (IM), cabe mencionar que la variación del pH al agregar esta solución de iones metálicos no es considerablemente significativa de hecho no llega al punto isoeléctrico de la sílice⁽¹⁵⁾ (pH=2-3) ya que la cantidad agregada es muy pequeña (0:1 ml) y con agitación constante.

En las gráficas IV.5.1.1, IV.5.1.2, IV.5.1.3 y IV.2.1.4, se muestran los perfiles de crecimiento de flóculo para los sistemas de sílice y sílice-tiol (a diferente concentración) para pH=8 de plomo, cadmio, cobre y mercurio, respectivamente. Este proceso se realizó inyectando cantidades exactas de la solución de metal por intervalos de tiempo de 5 min.

Esta gráfica nos indica que las partículas de sílice funcionalizada requieren menor cantidad de metal para que el sistema flocule. Este proceso es más rápido conforme la concentración de MPTS aumenta.

En el proceso de floclación se observan dos etapas dominantes en ambos sistemas (sílice y sílice-tiol): la primera etapa consiste en la formación de micro-flóculos que van creciendo con el tiempo, en la segunda etapa la velocidad de floclación se incrementa debido a que se van agregando las partículas entre sí hasta formar agregados de tamaño muy grande.

El proceso de floclación se presenta cuando los iones metálicos se unen a la superficie (-OH) de las partículas de sílice, y al ir aumentando la cantidad de éstos iones metálicos las partículas van creciendo hasta formar un flóculo de tamaño tal que se sedimenta el sistema. En los sistemas de sílice-tiol existe un proceso de sedimentación más rápido debido a la presencia del grupo funcional (-SH), el proceso de floclación también depende de la concentración

molar del MPTS en el sistema. A mayor concentración molar de grupo tiol el sistema se flocula rápidamente. Esta observación es importante ya que el tiempo que permanece el ión metálico en el sistema será más corto, a éste tiempo se le denominará tiempo de residencia, t_r , ya que de este tiempo y de las propiedades químicas del metal dependerá su adsorción en las partículas. Cabe mencionar que todos los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones de agitación, volumen, etc.

Por otra parte la concentración de floculación crítica (CFC), será la cantidad mínima necesaria de iones metálicos para que el sistema flocule. Cuando la CFC se alcanza, el sistema crece formando agregados rápidamente; hasta que el sistema comienza a sedimentarse. Es importante hacer notar que la cantidad de ión metálico agregada es mínima por lo que la variación en el pH no es significativamente variable.

Debido a que la adsorción es un proceso esencialmente superficial, la velocidad de adsorción y el tiempo de floculación son proporcionales al área superficial de la partícula. Por lo que el tiempo de floculación será: $t_{floc} \propto nR^2$, siendo n el número de partículas de sílice o sílice-tiol y R el radio de la partícula. Recordemos que la concentración de las partículas es proporcional a nR^3 , por lo que $t_{floc} \propto [Sol]R^{-1}$.

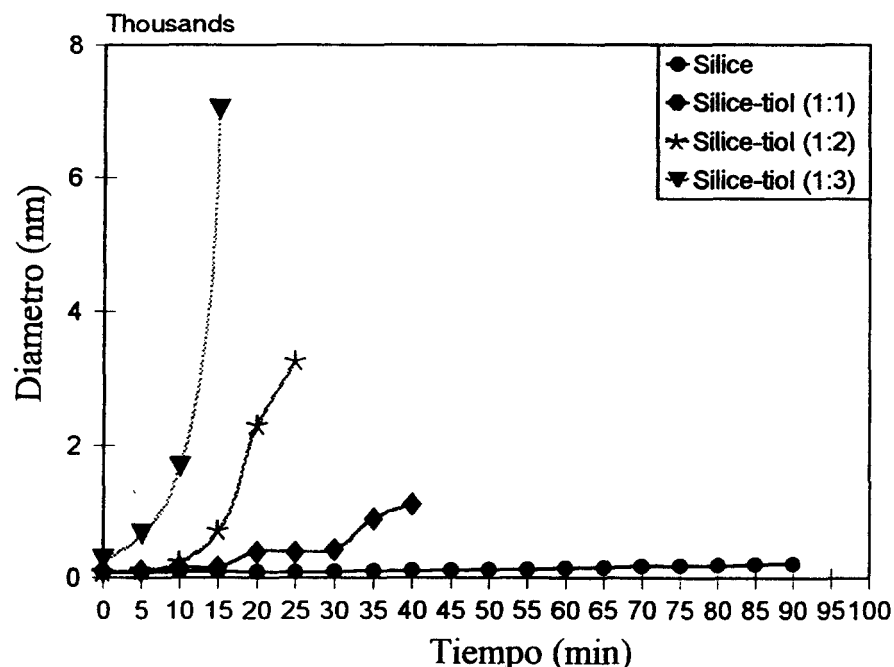


FIGURA IV.5.1.1 Variación del crecimiento de flóculo para plomo en los sistemas de sílice y sílice-tiol a diferente concentración molar (1:1, 1:2 y 1.3) a pH = 8.

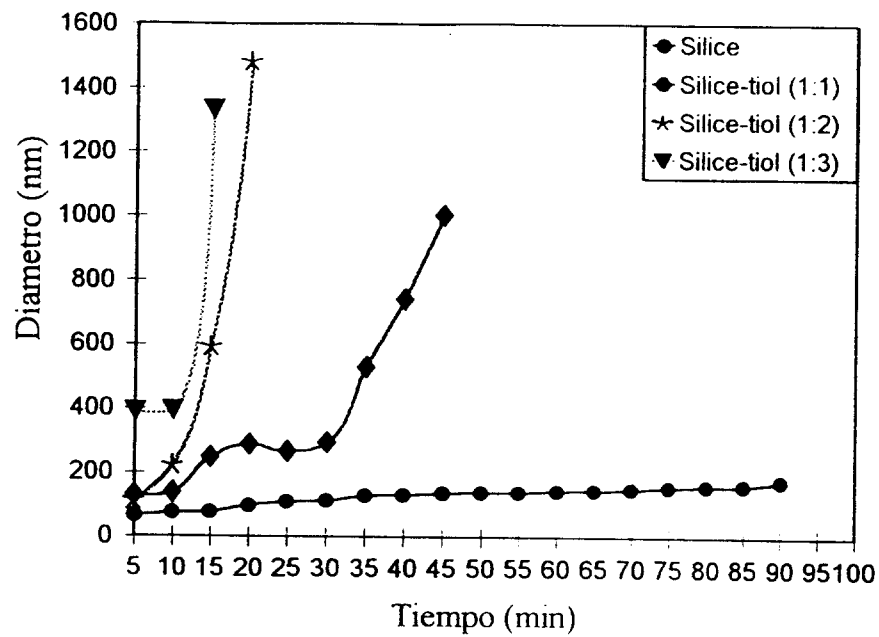


FIGURA IV.5.1.2 Variación del crecimiento de flóculo para cadmio en los sistemas de sílice y sílice-tiol a diferente concentración molar (1:1, 1:2 y 1.3) a pH = 8.

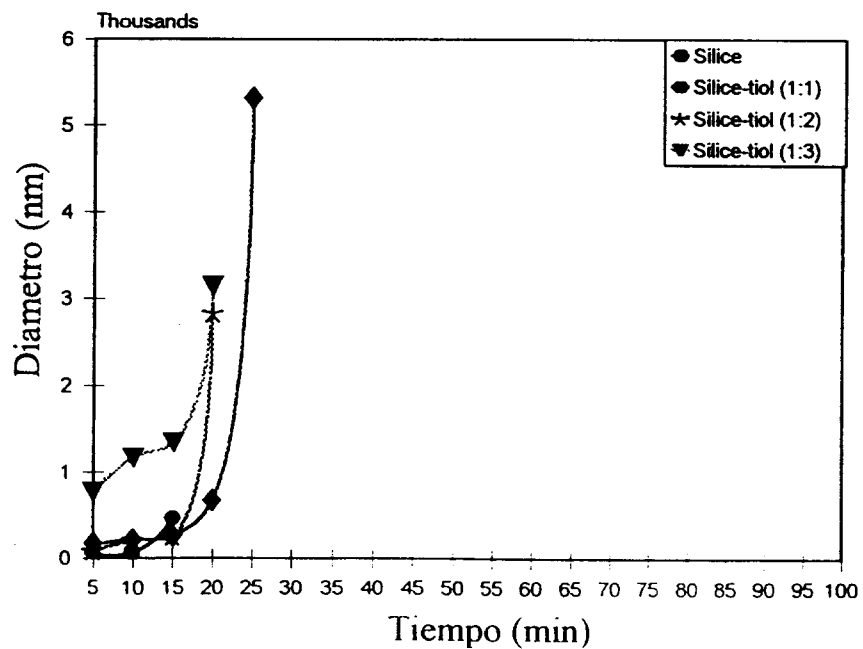


FIGURA IV.5.1.3 Variación del crecimiento de flóculo para cobre en los sistemas de sílice y sílice-tiol a diferente concentración molar (1:1, 1:2 y 1.3) a pH = 8.

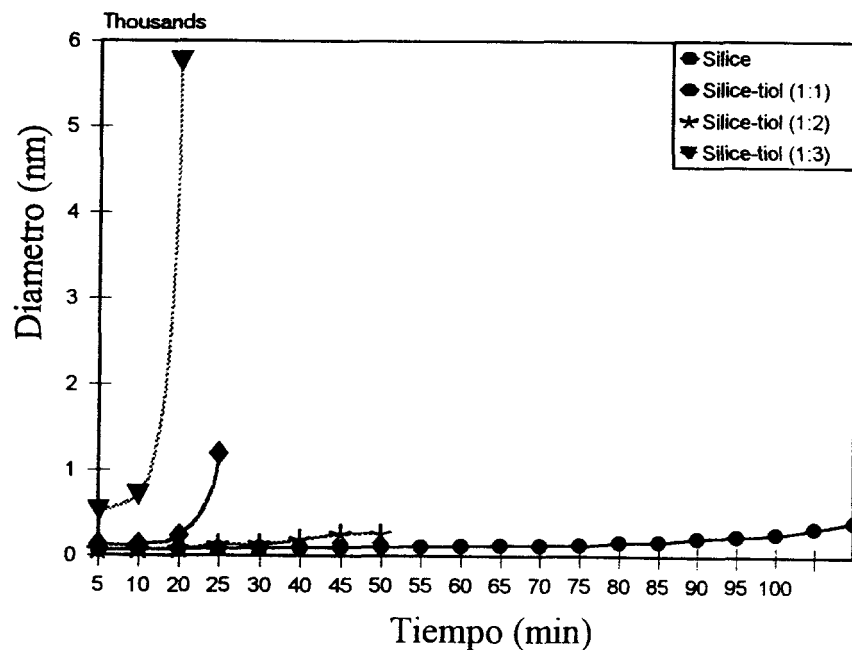


FIGURA IV.5.1.4 Variación del crecimiento de flóculo para mercurio en los sistemas de sílice y sílice-tiol a diferente concentración molar (1:1, 1:2 y 1.3) a pH = 8.

IV.5.2 Proceso de floculación de los soles de sílice y sílice-tiol (1:2), con pH = 7, 8, 9, 10.

Dado que los metales pesados estudiados tienen gran afinidad química con el grupo funcional $-SH^{(37)}$, es natural pensar que a mayor cantidad de grupos tiol en la superficie existirá mayor probabilidad de “atrapar” una mayor cantidad de iones metálicos. Para este fin se propone que la relación molar a la cual se prepara el sistema sílice-tiol sea (1:2).

En la gráfica IV.5.2.1, IV.5.2.2, IV.5.2.3 y IV.5.2.4, se presentan los perfiles del crecimiento de flóculo del sistema sílice-tiol (1:2) a pH = 7, pH = 8, pH = 9 y pH = 10, respectivamente. De estos resultados se puede observar, en general, que el proceso de floculación del sistema es más lento para pH = 7. De la gráfica IV.5.2.1, podemos notar que el tiempo para que flocule el sistema es

más largo, con respecto a los otros pH's. Por lo anterior, se cuantificó mediante la técnica de absorción atómica (AA) la cantidad de metal presente en el flóculo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.5.2.1.

Una vez obtenidos estos resultados, se ve que el sistema de sílice-tiol (1:2) mejora la adsorción para estos iones metálicos que cuando la sílice no es modificada. Debido a esto y por los resultados del %S en la muestra podría suponerse que exista adsorción del metal en el sistema con la mínima cantidad de tiol. Por lo que se propone realizar la floculación de los iones metálicos y cuantificar su adsorción en el sistema usando la mínima concentración molar de grupo funcional tiol, lo cual correspondería a un sistema sílice-tiol (1:1) y por supuesto se comparará con el sistema de sílice no funcionalizada.

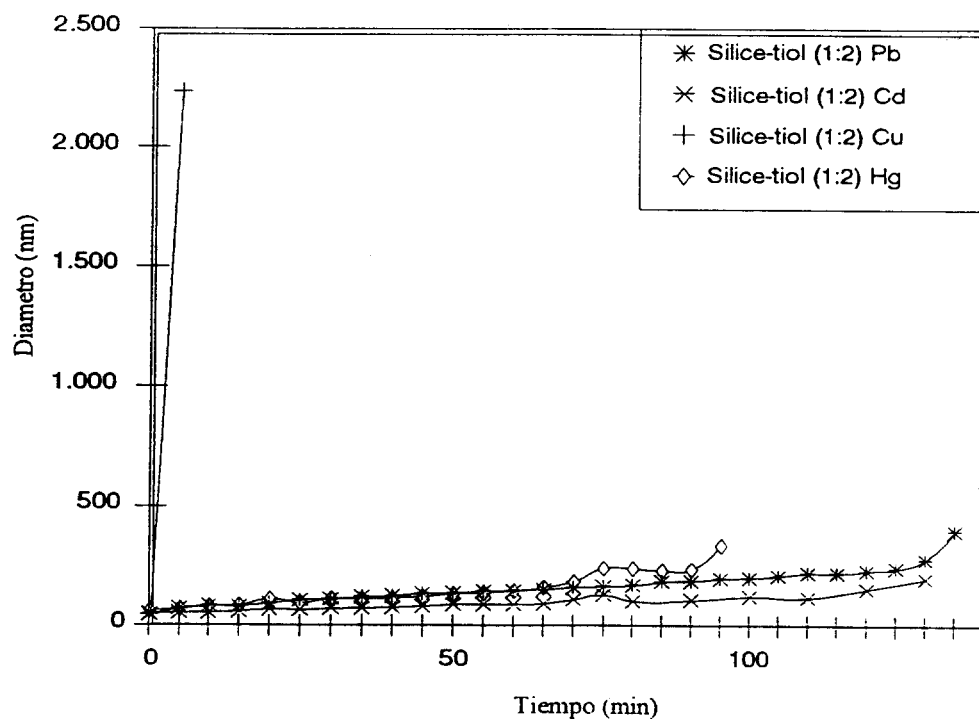


FIGURA IV.5.2.1 Variación del crecimiento de flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:2) a pH = 7.

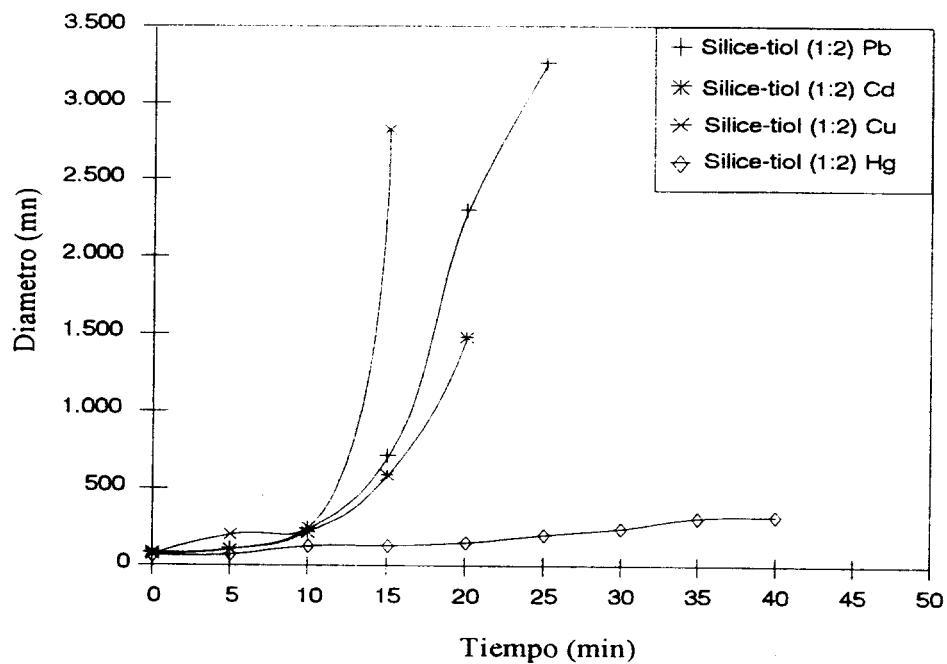


FIGURA IV.5.2.2 Variación del crecimiento del flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:2) a pH=8.

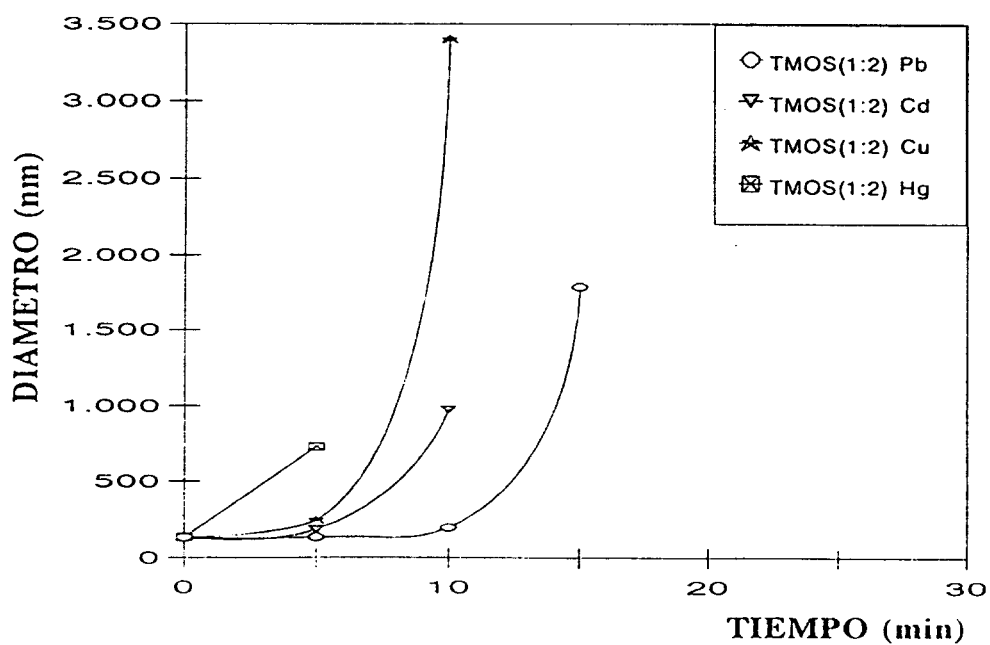


FIGURA IV.5.2.3 Variación del crecimiento del flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:2) a pH=9.

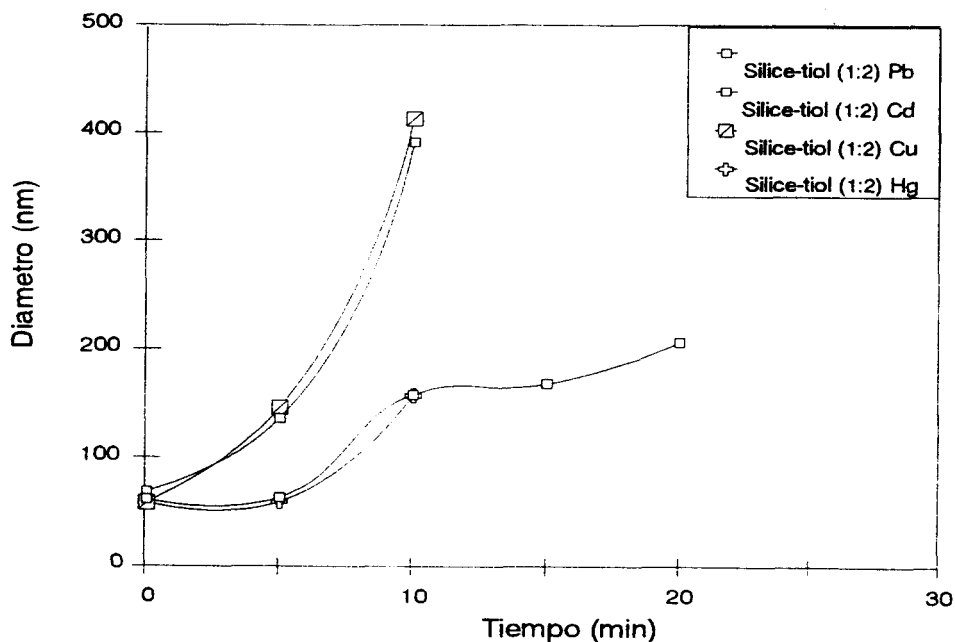


FIGURA IV.5.2.4 Variación del crecimiento del flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:2) a $pH=10$.

TABLA IV.5.2.1 Porcentaje de adsorción de metal en el sólido de los sistemas de Sílice y Sílice-tiol (1:2) a $pH=7$

SISTEMA	Pb	Cd	Cu	Hg
Sílice	67	77.5	88	50
Sílice-tiol	89	93	92	67

IV.5.3 Proceso de floculación de los sistemas sílice y sílice-tiol (1:1) a $pH=7, 8, 9$, y 10 de síntesis.

Primeramente se muestran los resultados de la síntesis de los materiales sin y con grupo tiol.

Las gráficas IV.5.3.1 y IV.5.3.2, muestran el perfil de crecimiento de partículas de sílice y sílice-tiol para $pH=7-10$, respectivamente. En el caso del sistema de sílice-tiol, la flecha indica la inyección del grupo funcional.

En ambos casos se puede observar un crecimiento de partícula a diferente pH de síntesis. Cabe mencionar que la reacción se ha detenido, para ambos sistemas, cuando se ha alcanzado un diámetro de partícula estable, es decir, se tienen en forma de soles. Estos soles posteriormente son floculados con los iones metálicos.

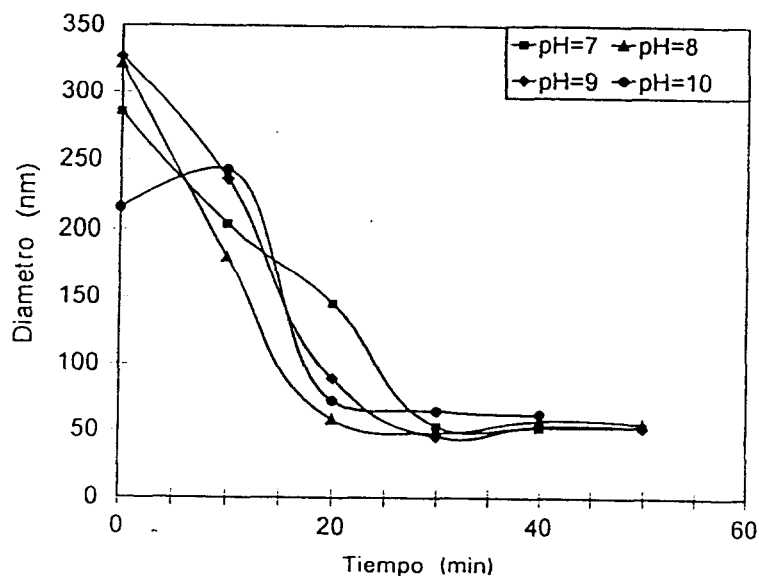


FIGURA IV.5.3.1 Variación del crecimiento de partícula en función del tiempo para el sistema de sílice a pH = 7, 8, 9 y 10

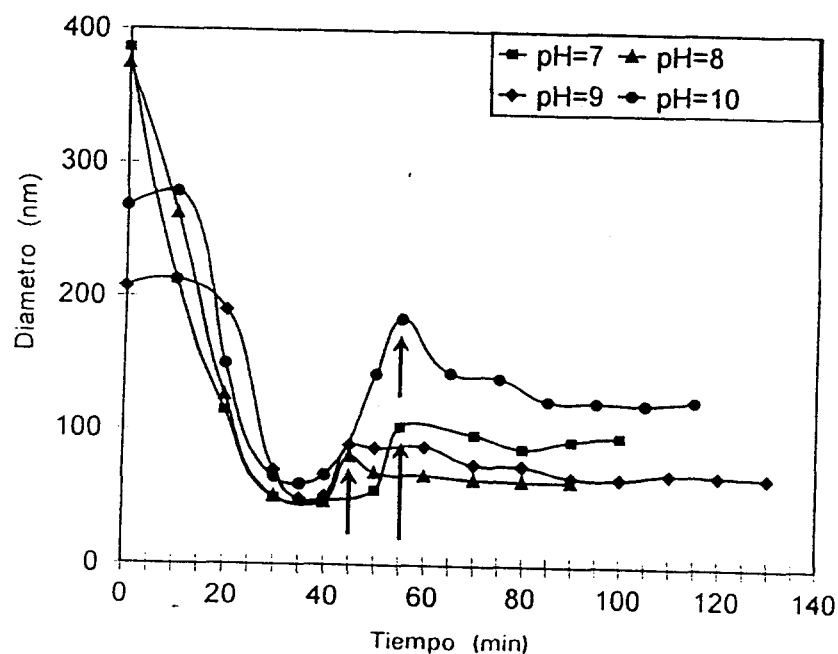


FIGURA IV.5.3.2 Variación del crecimiento de partícula en función del tiempo para el sistema de sílice-tiol (1:1) a pH = 7, 8, 9 y 10.

En las gráficas IV.5.3.3, IV.5.3.4, IV.5.3.5, IV.5.3.6, se muestran los perfiles de floculación para el sistema de sílice con los iones de Cd, Pb, Hg y Cu, a pH=7, pH=8, pH=9, y pH=10, respectivamente. De estos resultados puede observarse que para este sistema la tendencia del proceso de floculación es lenta, es decir, que los iones metálicos no se adsorben en un periodo de tiempo muy largo.

Una comparación entre las gráficas de floculación para los sistemas sílice y sílice-tiol a diferente pH, muestra diferencias en los tiempos de floculación correspondiendo esto a una reducción substancial en el número de iones metálicos requeridos para flocular las partículas de sílice modificada con tiol.

De las gráficas anteriores se calcula la velocidad de floculación, v_f (nm/min), mediante una regresión lineal para los 6 primeros valores experimentales, con un coeficiente de error de 0.9. Los resultados se muestran en la tabla IV.5.3.1

De estos resultados es posible observar que el ion cadmio se adsorbe con mayor rapidez, seguido por el plomo, mercurio y cobre.

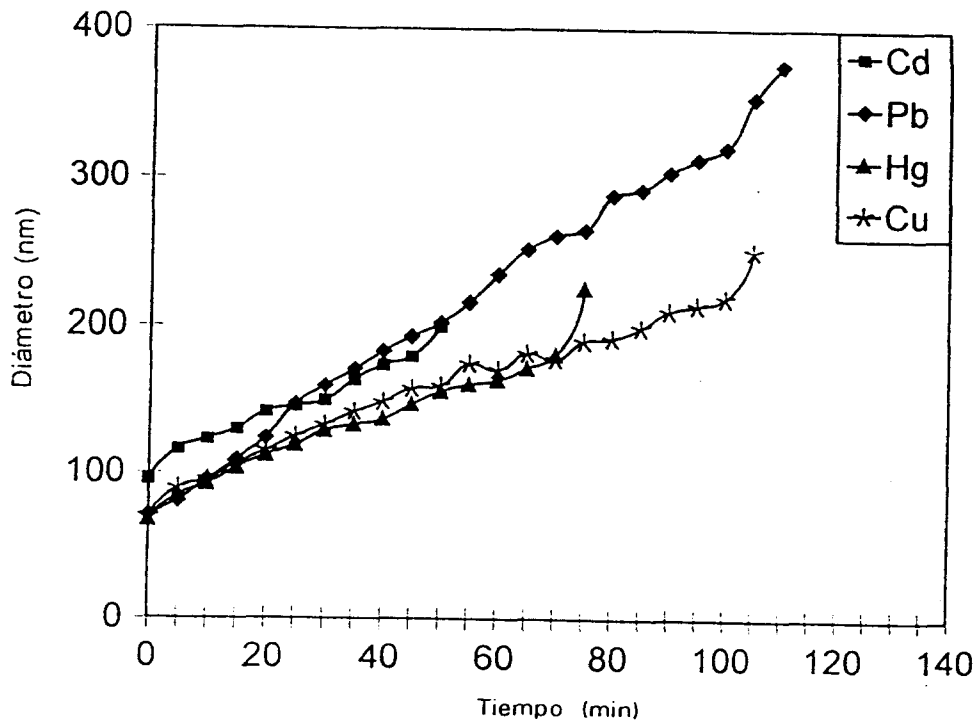


FIGURA IV.5.3.3 variación del crecimiento de flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en el sistema de sílice a pH=7.

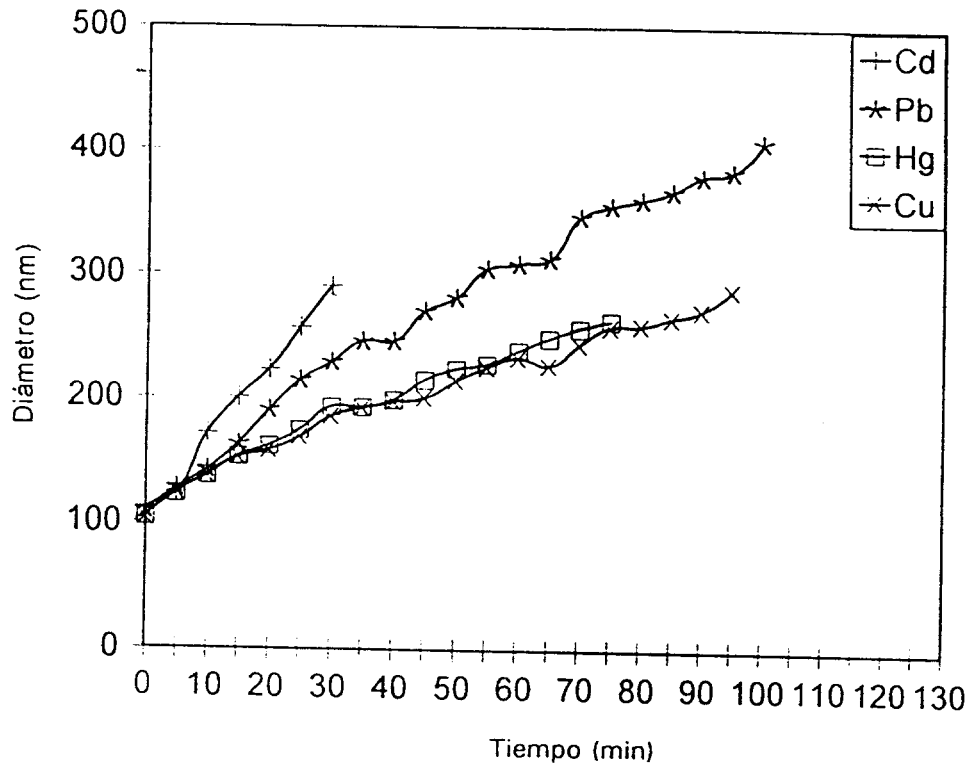


FIGURA IV.5.3.4 Variación del crecimiento del flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en el sistema de sílice a $pH=8$.

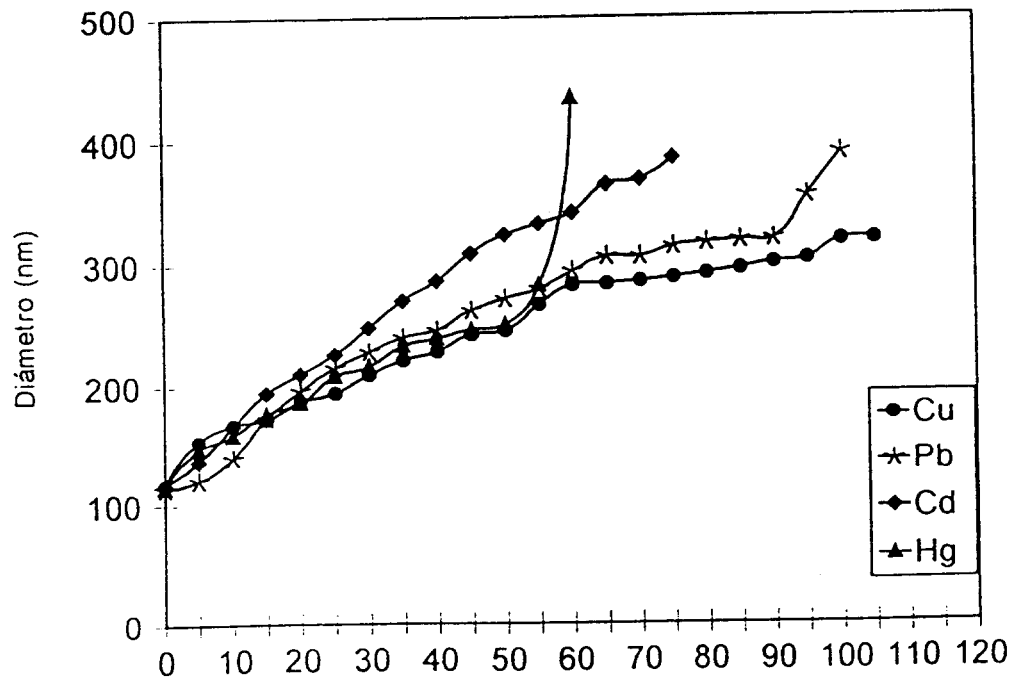


FIGURA IV.5.3.5 Variación del crecimiento del flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en el sistema de sílice a $pH=9$.

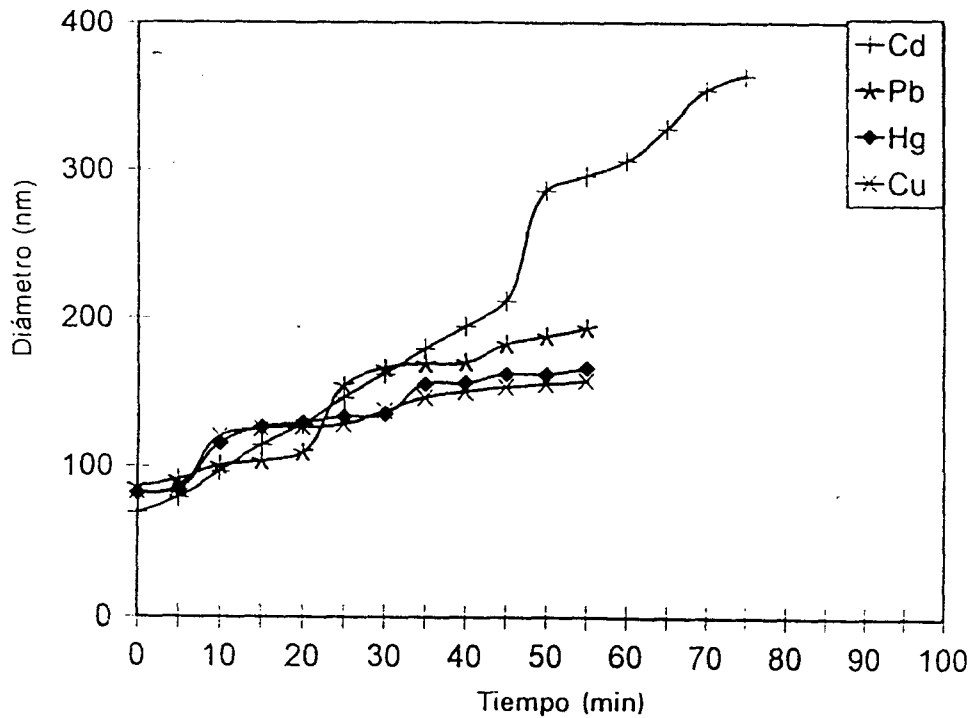


FIGURA IV.5.3.6 Variación del crecimiento del floculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en el sistema de sílice a $pH=10$.

En la gráfica IV.5.3.7, IV.5.3.8, IV.5.3.9 y IV.5.3.10 se muestran los perfiles del crecimiento de floculo para el sistema de sílice-tiol para los iones de Cd, Pb, Hg y Cu, $pH=7$, $pH=8$, $pH=9$ y $pH=10$ de síntesis, respectivamente.

En este sistema se puede observar claramente que la floculación es muy rápida debido a la presencia del grupo tiol. Esto muestra una clara selectividad del sistema para con los metales, es decir que las partículas de sílice al funcionalizarse se vuelven más selectivas para "atrapar" ciertos metales con gran eficiencia. Las propiedades de adsorción de las partículas de sílice son mejoradas cuando los grupos tiol están químicamente unidos a las partículas. Esta mejora en las propiedades es debido, por un lado a los compuestos de azufre ya que tiene una gran afinidad por metales, tales como: Hg, Pb, Cd y otros metales pesados⁽³⁷⁾ por otro lado debido a que el grupo tiol está unido al final de la cadena hidrocarbonada corta⁽³⁰⁾ que aumenta la movilidad de este grupo y consecuentemente la posibilidad de atrapar los iones metálicos⁽⁵⁹⁾.

Además la cadena propil produce una barrera estérica de la partícula de sílice permitiendo que prácticamente todos los grupos tiol están disponibles para la reacción química con los iones metálicos. De aquí, se tiene un "nuevo " sistema para limpiar por ejemplo, cargas de aguas de desecho industrial que contengan metales venenosos para la vida, o bien, la recuperación de metales valiosos en una línea de producción.

Una comparación entre las gráficas de perfiles de floculación para los sistemas sílice y sílice-tiol a diferente pH, muestran diferencias en los tiempos de floculación correspondiendo esto a una reducción substancial en el número de iones metálicos requeridos para flocular las partículas de sílice modificada con tiol.

De igual forma que en el sistema de sílice se calcula la velocidad de floculación. V_f y la CFC para cada metal, estos resultados se muestran en la tabla IV.5.3.II

En la tabla IV.5.3.I se muestra la velocidad inicial de floculación para los dos sistemas de cada metal a su respectivo pH. De aquí se puede observar que la velocidad de floculación es mucho mayor con el sistema de sílice-tiol, lo cual manifiesta que el sistema es más eficiente.

La velocidad inicial de floculación de los iones metálicos en los sistemas sílice y sílice-tiol (1:1) depende del pH de la síntesis, de tal manera que a pH=7, se presenta en forma ascendente en el orden siguiente Pb, Cd, Cu y Hg. Para pH=8 es Hg, Pb, Cu, y Cd, en pH=9 es Hg, Cu, Pb y Cd y en pH=10 Pb, Cd, Cu y Hg. Lo cual significa que la velocidad con la que se floculan los metales es dependiente del pH de la síntesis del sistema.

En la tabla IV.5.3.II se muestran los resultados de la concentración de floculación crítica (CFC) para cada sistema en los diferentes pH=7-10. De estos resultados podemos observar que el metal con mayor adsorción en el sistema de sílice es el cadmio, mientras que para el sistema sílice-tiol los mayores resultados de adsorción se presentaron en el Hg, Pb y Cd, teniéndose también una buena adsorción en Cu. Del análisis de resultados de adsorción atómica es posible observar que el sistema sílice-tiol presenta índices mayores de adsorción con respecto al sistema de sílice.

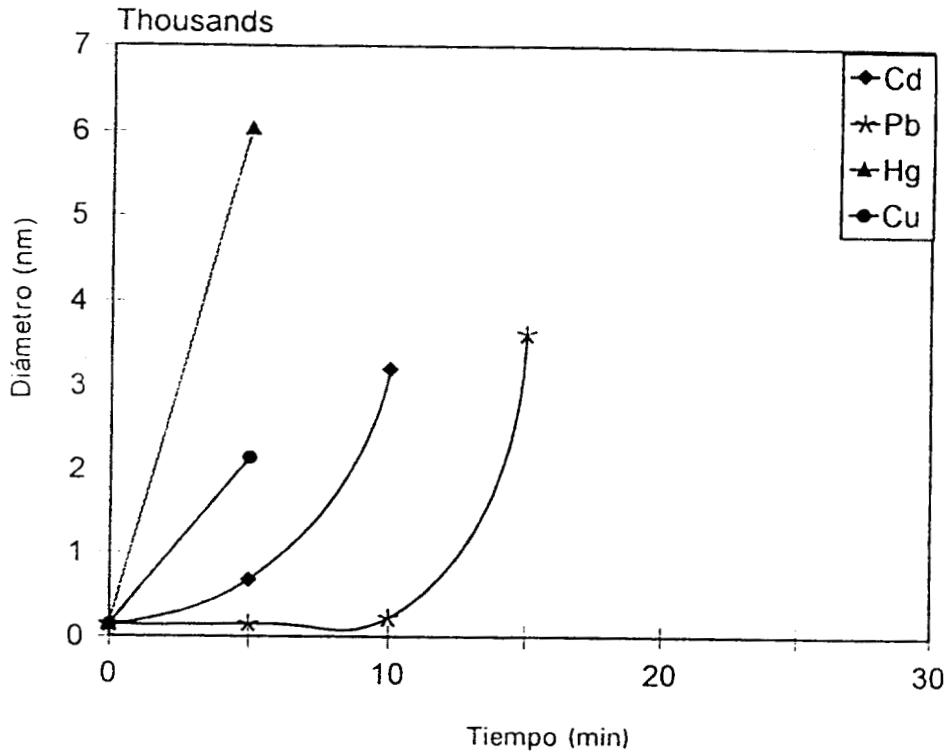


FIGURA IV.5.3.7 Variación del crecimiento de flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en el sistema de sílice-tiol (1:1) a pH=7.

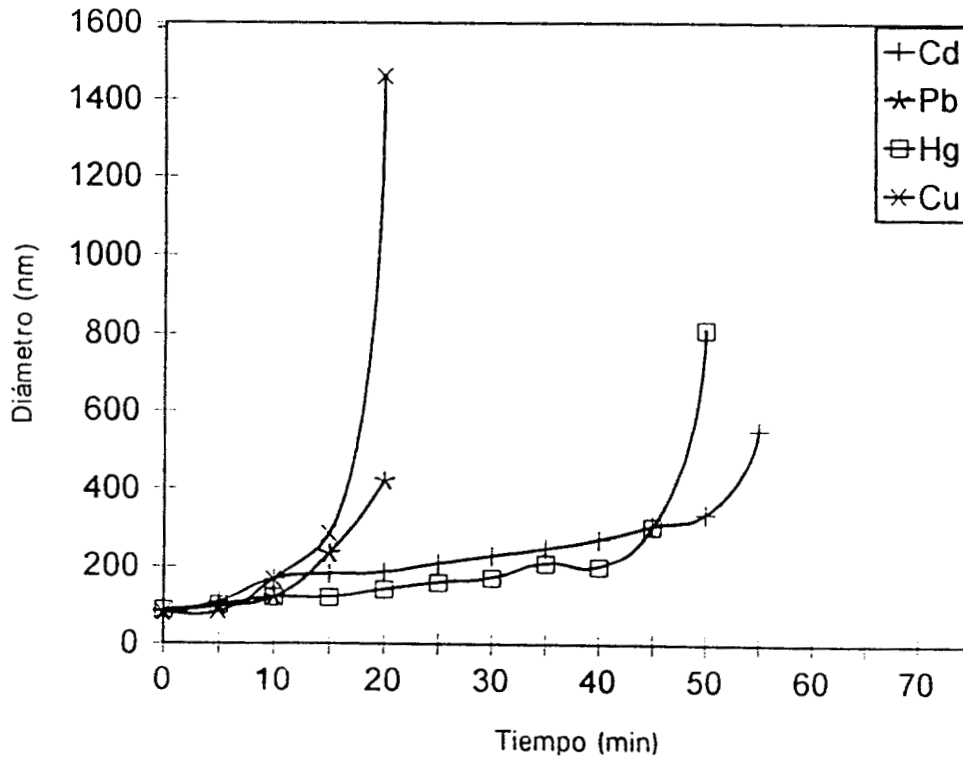


FIGURA IV.5.3.8 Variación del crecimiento de flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en el sistema de sílice-tiol (1:1) a pH=8.

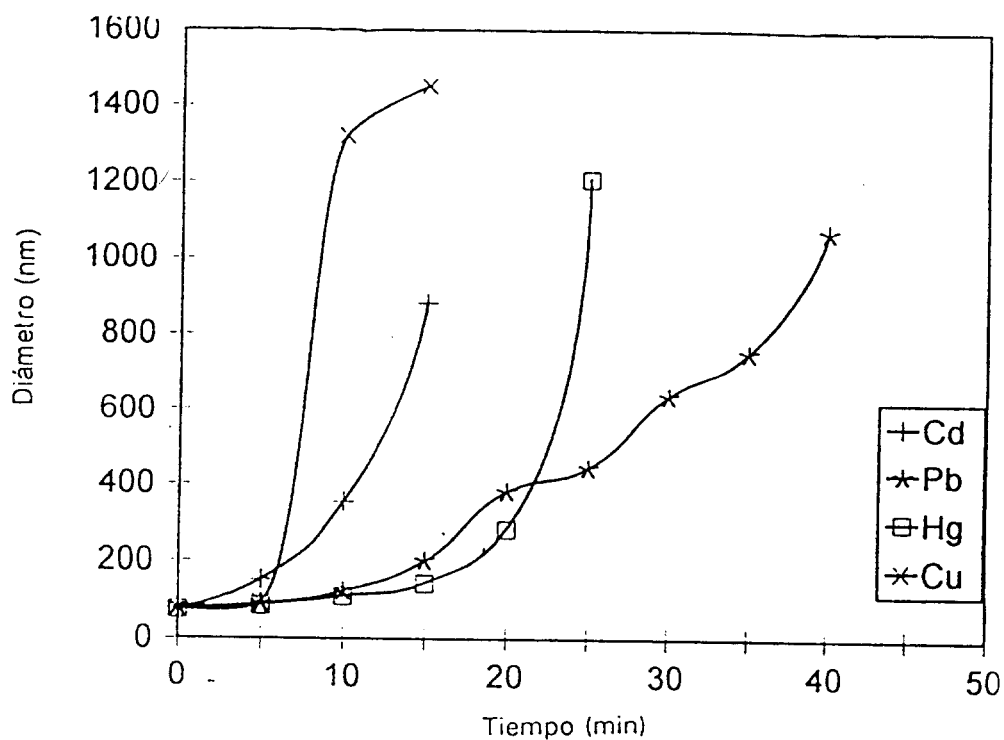


FIGURA IV.5.3.9 Variación del crecimiento de flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en el sistema de sílice-tiol (1:1) a $pH=9$.

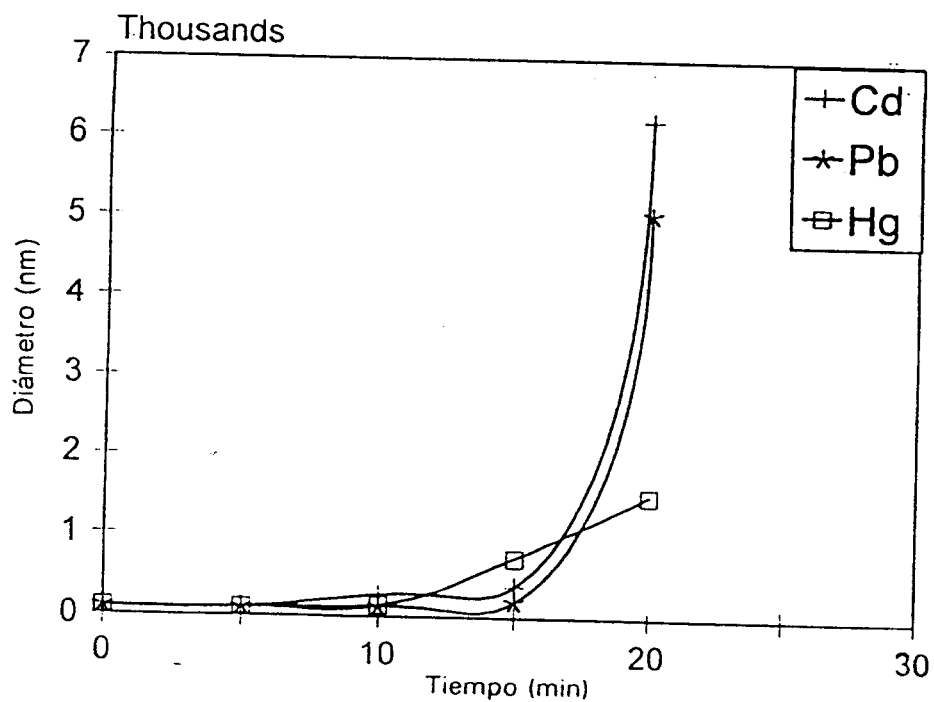


FIGURA IV.5.3.10 Variación del crecimiento de flóculo para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} en el sistema de sílice-tiol (1:1) a $pH=10$.

TABLA IV.5.3.I Velocidad de floculación inicial para los sistemas de sílice y sílice-tiol a diferente pH.

SISTEMA	Ph	Pb	Cd	Cu	Hg
Sílice	7	3.12	1.83	2.03	1.97
Sílice-tiol	7	7.9	104.4	399.4	1177.2
Sílice	8	4.2	6	2.31	2.8
Sílice-tiol	8	14.5	4.5	14.22	2.8
Sílice	9	4.22	4.4	2.72.	3.27
Sílice-tiol	9	16.6	27.5	8.2	4.54
Sílice	10	2.3	3.2	-	3.3
Sílice-tiol	10	19.8	27.5	-	54.6

TABLA IV.5.3.II Concentración de floculación crítica (CFC) para los sistemas de sílice y sílice-tiol a diferente pH.

SISTEMA	Ph	Pb	Cd	Cu	Hg
Sílice	7	2.0	0.9	1.9	1.4
Sílice-tiol	7	0.3	0.2	0.1	0.1
Sílice	8	1.9	0.2	1.8	1.6
Sílice-tiol	8	0.3	0.2	0.3	0.8
Sílice	9	1.8	1.2	1.9	1.0
Sílice-tiol	9	0.2	0.1	0.1	0.3
Sílice	10	0.9	0.9	-	0.6
Sílice-tiol	10	0.3	0.3	-	0.2

V.6 Proceso de adsorción y floculación.

Los resultados de adsorción obtenidos mediante AA, se muestran en la tabla IV.6.1; la adsorción reportada es la obtenida usando el sedimento obtenido de la centrifugación.

El proceso de adsorción depende tanto de la energía libre de interacción del ligando con el metal⁽⁴³⁾, como de las propiedades química del metal, tales como: su configuración electrónica, número de coordinación y electronegatividad. En los sistemas donde se presenta un grupo funcional debe tomarse en cuenta, la formación de complejos entre el metal con el grupo ligante de la superficie de las partículas; esta formación esta dada por la constante de formación de complejos, Kc.

Esta constante, Kc, depende del tipo de ligante, para este trabajo las partículas de sílice pura tienen en su superficie grupos $\equiv\text{Si-OH}$, los cuales formarán estructuras $\equiv\text{Si-OM}$ (metalosilicatos); mientras que las partículas de sílice-tiol, tienen en su superficie grupos $\equiv\text{Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$, y estos formarán las estructuras $\equiv\text{Si-(CH}_2)_3\text{-SM}$. Lo cual implica que la constante tanto de solubilidad y de formación de complejos no sean igual en ambos sistemas.

En la tabla II.1 se mostraron los valores de los productos de solubilidad, $\text{pKs}^{(35)}$, y las constantes de formación de complejos, $\text{Kc}^{(43)}$, para los sistemas de sílice pura y sílice-tiol. De esta tabla podemos observar que estas constantes son del mismo orden de magnitud.

El análisis de los resultados de adsorción están basados principalmente en la constante de formación de complejos (Kc) de cada metal con el ligando correspondiente a cada sistema. El orden ascendente de la constante Kc, para los sulfuros es: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , y Hg^{2+} . Por otra parte, para un pKs mayor se tendrá una mayor solubilidad del metal en el sistema. Otro parámetro que debe tomarse en cuenta es la configuración electrónica, lo cual nos indica la estabilidad química del metal, en este caso los metales más estables son el Pb^{2+} y el Cd^{2+} , mientras que el Cu^{2+} , y el Hg^{2+} , son los más inestables, además estos dos metales son muy reactivos⁽⁴³⁾ lo cual los hace aptos para formar complejos en sistemas acuosos.

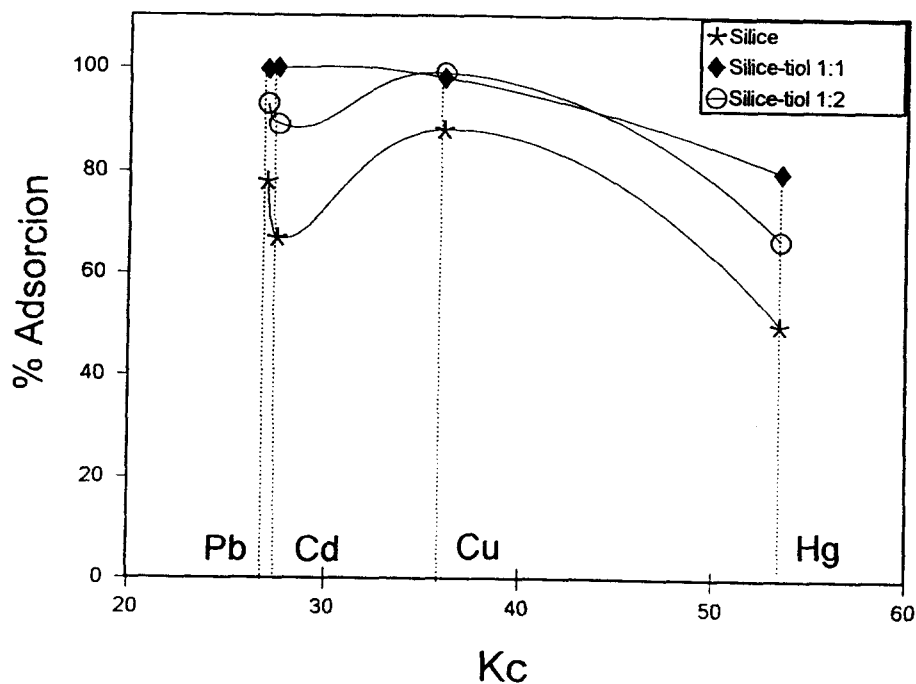
El orden ascendente de Kc de hidróxidos para los sistemas de sílice sin funcionalizar es: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , y Hg^{2+} .

En la gráfica IV.6.1, se muestra el % de adsorción de los iones metálicos con la Kc (de sulfuros, -SM) en forma creciente para los sistemas de (a) sílice (b) sílice-tiol (1:1) y sílice-tiol (1:2) a un $\text{pH}=7$. De esta gráfica podemos observar que efectivamente existe una dependencia de la solubilidad

del ión de metal con la adsorción de estas partículas. Se puede observar que para el Hg^{2+} que presenta una mayor pKs tiene una menor adsorción, es decir el Hg^{2+} , es más soluble y adsorberá poco en el sistema. En esta gráfica también observamos que el Cu^{2+} , tiene un comportamiento similar al del Hg^{2+} , ya que es un metal inestable y muy reactivo. Aunado a esto debe mencionarse la gran capacidad de complejación que presentan estos dos metales.

En el sistema de sílice pura, debemos recordar que el orden de pKs es diferente al sistema de sílice-tiol. Aquí podemos observar que para el Pb^{2+} se presenta un valor menor de adsorción lo que se debe a la disminución de la constante de estabilidad cuando el ligando es OH^- como en este caso, y no un ligando sulfuro. De acuerdo con estos resultados se puede decir que la velocidad de floculación del metal depende de su pKs correspondiente y esto aunado con las propiedades químicas del metal influirán directamente a la adsorción de estos iones en el sistema.

De la gráfica IV.6.1, también es posible observar que el sistema de sílice-tiol (1:2) presenta menor adsorción de metal que el sistema de sílice-tiol (1:1). Esto se debe a que la CFC para la mayoría de los metales es baja, y por lo tanto el tr, es menor y no alcanza a difundirse completamente en todo su espacio por la formación de complejos, ya que a mayor cantidad de grupos en la superficie de las partículas ésto debe favorecerse.

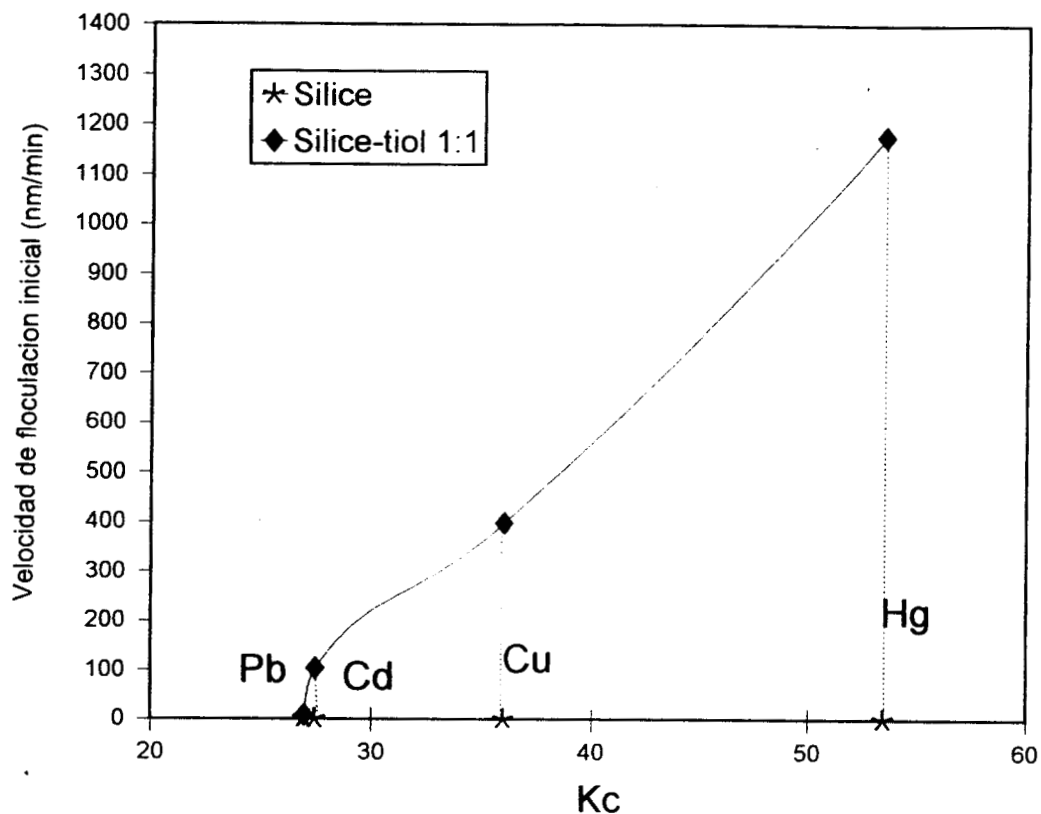


GRAFICA IV.6.1 % de adsorción de iones metálicos en función de la constante de formación de complejos, para los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:1 y 1:2) a pH=7.

En la gráfica IV.6.2, se muestra la V_f en función del orden ascendente de la K_c de sulfuros de los metales en los sistemas (a) sílice y (b) sílice-tiol (1:1) a $pH=7$, donde se puede observar en el sistema de sílice pura la V_f no depende de la constante de solubilidad, mientras que en el sistema de sílice-tiol (1:1) se nota una clara dependencia de la velocidad de floculación con la K_c , es monotamente creciente, por lo que la adsorción se ve favorecida con respecto al sistema de sílice pura.

Los grupos tiol mejoran el proceso de agregación, no solamente reduciendo la CFC para todos los metales usados aquí, sino también incrementando la velocidad de crecimiento del flóculo, para Pb la velocidad de agregación es mayor para las partículas de sílice-tiol (por un factor de cinco), no obstante para el Cd, Cu y Hg existe una diferencia substancial (de 2 a 3 ordenes de magnitud más grandes) cuando las partículas de sílice son modificadas con grupos tiol. Para el Cu y el Hg la velocidad de flóculo es tal que los agregados se sedimentan reduciendo a la vez la probabilidad de estar en contacto con otros más iones metálicos de la solución. En el caso de los metales de Cd y Pb la sedimentación de los agregados es más lenta porque permanecen un mayor tiempo en el medio, permitiendo por difusión estar más en contacto con otros iones metálicos. Así mismo, la velocidad de agregación controla las estructuras fractales de los flóculos y consecuentemente también el coeficiente de sedimentación de los agregados⁽⁶⁰⁾. Es necesario tomar esto en cuenta para mejorar las propiedades de adsorción y la velocidad de agregación. El hecho de que la CFC es substancialmente menor cerca del orden de magnitud para las partículas Si-SH son más efectivas en la adsorción de iones metálicos; sin embargo menos partículas de Si-SH son requeridas para adsorber la misma cantidad de iones metálicos.

De lo anterior, podemos concluir que los procesos de adsorción dependen del producto de solubilidades, de la configuración electrónica del metal así como de su NC. Este proceso se ve favorecido a la presencia del grupo funcional tiol, pero existe una restricción fuerte que es la concentración del ligando (en este caso el grupo tiol), ya que de ésta depende del tiempo que el ión de metal permanece en el sistema.



GRAFICA IV.6.2 Velocidad de floculación inicial en función de la Kc para los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:1) a pH = 7.

TABLA II. Porcentaje de adsorción de metal en el sólido para los sistemas de sílice y sílice-tiol (1:1) a diferente pH.

SISTEMA	pH	Pb	Cd	Cu	Hg
Sílice	7	94.0	77.5	88.0	50.0
Sílice-tiol	7	99.9	99.7	98.0	80.0
Sílice	8	93.2	90.0	79.0	87.0
Sílice-tiol	8	98.3	88.0	83.0	92.1
Sílice	9		95.2	97.0	91.5
Sílice-tiol	9	98.5	75.0	100.0	72.0
Sílice	10	99.0	87.5	-	92.1
Sílice-tiol	10	100.0	82	-	64.0

En la cinética de floculación se tienen generalmente las siguientes etapas: la adsorción⁽⁶¹⁾, nucleación, crecimiento de las partículas y la agregación. De acuerdo con los resultados experimentales de la floculación se puede observar que las partículas se agregan, sedimentándose los agregados. La velocidad con la que el agregado crece se ha modelado de la siguiente manera: una partícula P se encuentra a otra partícula P y entonces de forma un agregado, de tal forma que este agregado crece de acuerdo a la ecuación, capítulo II sección II.3:

$$r_{\Phi} = \ln K' + b \ln \Phi$$

donde r_{Φ} es la velocidad de crecimiento, $\ln K'$ y b son parámetros del ajuste para determinar la constante de velocidad, K' , y el orden de reacción, n , y Φ es el diámetro promedio del flóculo.

De acuerdo con esto se obtiene r_{Φ} que es la velocidad de floculación en función del diámetro de flóculo, para los diferentes metales a pH= 8, 9, 10. Para el pH=7 se obtuvieron solo velocidades iniciales, ya que el proceso de floculación es muy rápido, esto se mostró en la sección anterior en la Tabla IV.5.3.I,

Los resultados de la velocidad de floculación se muestran en la Tabla IV.6.III, para los sistemas de sílice y sílice-tiol, Tabla IV.6.IV, para los metales de Pb, Cd, Hg y Cu a los pH=8, 9 y 10. De aquí podemos observar que el orden de reacción es aproximadamente la unidad para ambos sistemas.

De acuerdo con la literatura⁽⁶¹⁾, si el orden de reacción, n , es igual a la unidad, entonces la difusión de iones a la superficie de las partículas es el mecanismo que controla el crecimiento del flóculo, si n es diferente a la unidad la velocidad de reacción en la superficie de las partículas es el mecanismo limitante. El Valor de K depende de las condiciones de la solución y de la naturaleza del sólido a precipitar.

En base a lo anterior se puede decir que en el sistema sílice-tiol la velocidad de difusión de los iones metálicos a la superficie de la partícula es la que controla su crecimiento. Por otra parte K , depende fuertemente de las propiedades químicas del metal, en este caso de la capacidad para la formación de complejos metálicos. Sin embargo, el sistema de sílice presenta valores de K similares lo que indica que las partículas de sílice en presencia de los iones metálicos son adsorbidos en sus superficies, entonces el proceso es la coagulación que ocurre tan pronto como los iones metálicos son adsorbidos, debido a que estos pueden actuar como puentes uniendo dos partículas.

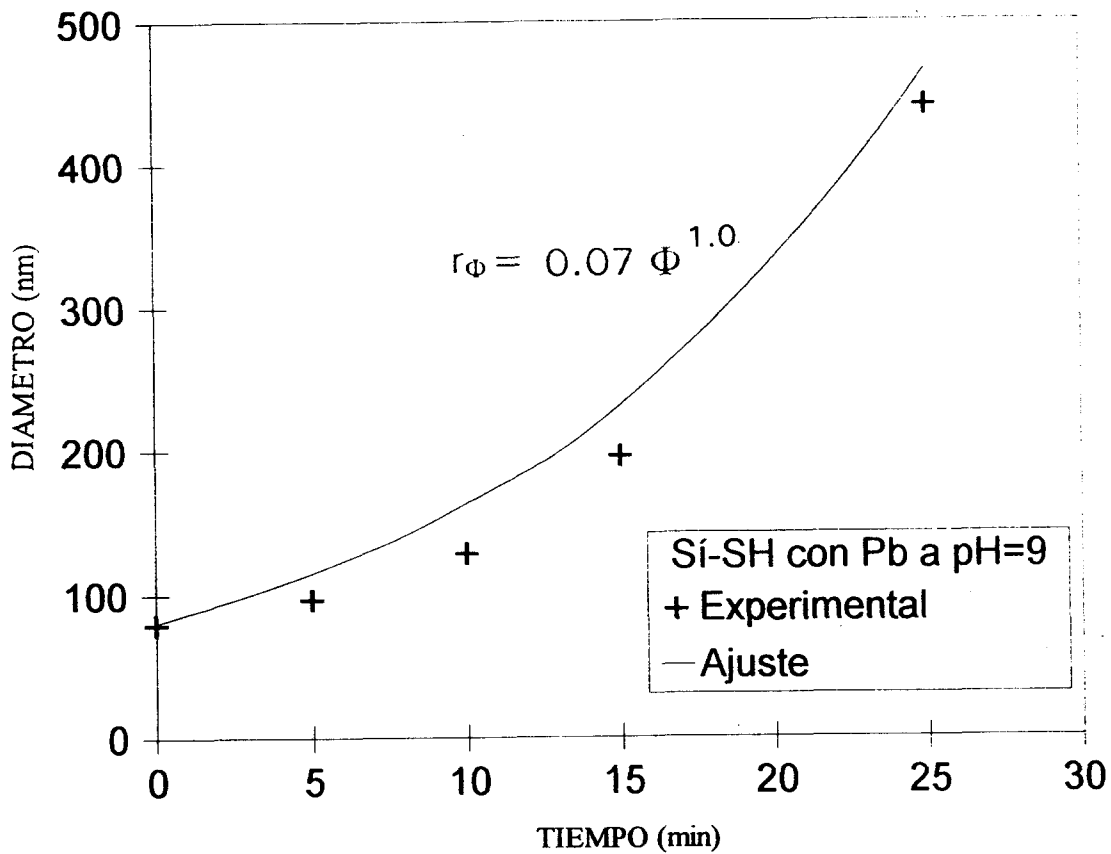
TABLA IV.6.III. Velocidad de floculación de la forma $r_{\phi} = K\Phi^n$, para el sistema sílice con diferentes iones metálicos a diferente pH.

PH	METAL							
	Pb		Cd		Hg		Cu	
	K	n	K	n	K	n	K	n
7	0.021	0.93	0.015	0.97	0.016	0.96	0.019	0.87
8	0.020	0.90	0.034	0.97	0.015	0.94	0.015	0.89
9	0.022	0.85	0.014	0.90	0.018	0.86	0.017	0.86
10			0.030	0.94				

TABLA IV.6.IV. Velocidad de floculación de la forma $r_{\phi} = K\Phi^n$, para el sistema sílice-tiol (1:1) con diferentes iones metálicos a diferente pH.

PH	METAL							
	Pb		Cd		Hg		Cu	
	K	n	K	n	K	n	K	n
8	102.70	0.82	0.092	0.73	0.08	0.84	0.64	0.88
9	0.07	1.0	0.168	0.49	0.25	0.83	0.40	0.92
10	1.16	0.73	0.61	0.86	0.28	0.94		

Un ajuste de estos resultados se muestra en la gráfica IV.6.3.1, para Pb en el sistema sílice-tiol (1:1) a pH=9. El ajuste propuesto es adecuado para predecir la velocidad de floculación. De esta forma y con el procedimiento propuesto en la sección II.4.1, fueron calculados los demás parámetros de ajustes para los diferentes metales y pH's.



GRAFICA IV.6.3.1 Velocidad de floculación para el sistema sílice-tiol(1:1) para Pb a pH=9.

De aquí podemos observar que éste es el mejor ajuste, para el caso de la sílice pura. La coagulación como se ha mencionado, es el mecanismo de agregación, en donde los cationes cargados positivamente sirven para neutralizar las cargas negativas de las partículas de sílice en sus sitios activos y quedarse adsorbidos en el precipitado.

Si embargo, en el sistema de sílice-tiol, este modelo aplica pero nos sugiere que el mecanismo de adsorción sea el de complejación, ya que la adsorción de iones metálicos en superficies funcionalizadas depende de un gran número de factores como es la naturaleza química del grupo funcional, de su afinidad con los iones metálicos, de la estabilidad de formación de complejos bajo ciertas condiciones de reacción (pH), de la interacción electrostática y proximidad a los sitios adsorbentes.

CAPITULO VI

CONCLUSION

Mediante el proceso sol-gel se obtuvieron soles de sílice y sílice funcionalizados con grupos tiol (sílice-tiol), su cinética del crecimiento de partícula fue obtenida mediante la técnica de dispersión de luz dinámica. Se determinaron las condiciones de reacción más importantes para que los soles tuvieran un tamaño promedio de partícula estable.

Estas muestras fueron caracterizadas cualitativamente con diferentes espectroscopías, observándose diferencias claras por las condiciones de reacción y en particular por la funcionalización de la sílice. De estos resultados se muestra que los grupos funcionales se encuentran en la superficie de las partículas de sílice. El análisis cuantitativo muestra que la relación molar 1:1 (Sílice-tiol) es la que mayor funcionalización presenta la superficie de las partículas de sílice.

Es importante resaltar que en este trabajo se estableció un proceso para obtener partículas de sílice con grupos funcionales tiol. Así mismo la funcionalización hace más eficiente la captura de iones metálicos en sistemas acuosos. Se puede observar que un factor muy importante para la adsorción y floculación de los iones metálicos es la distribución del tamaño de partícula la cual depende del pH de la síntesis, ya que estos procesos, principalmente la floculación, se realizan en condiciones básicas.

La modificación de las partículas usando el grupo tiol mejora la adsorción de diferentes iones metálicos en solución y la velocidad de agregación con lo que se forman los flóculos. Este hecho permite reducir la cantidad de partículas basadas en sílice para adsorción de metales y tiempos requeridos para la floculación. Este grupo (-SH) muestra selectividad con respecto a los iones metálicos de Pb y Cd que son adsorbidos en la superficie.

Se utilizaron los parámetros reportados para el proceso adsorción-floculación como: la constante de formación de complejos del metal, K_c , con el grupo ligante de la superficie, propiedades químicas del metal y se obtuvieron parámetros experimentales como: la concentración de floculación crítica (CFC), la velocidad de agregación de los flóculos, el tiempo de permanencia del metal en el sistema, los mecanismos de adsorción tiol-ión son complejación mientras que para los soles de sílice por intercambio iónico.

Estos nuevos productos con propiedades nos dan la posibilidad de aplicaciones en tratamiento de agua de desecho industrial, o bien procesos de recuperación de metales valiosos, ya que se obtendrían desechos más compactos comparados con los coagulantes orgánicos utilizados comúnmente, ya existen resultados preliminares en el uso de estos materiales inorgánicos usados como agentes floculantes para tratamiento de agua y los resultados muestran que los lodos de sedimentación son compactados desde un 95% (usando polímero orgánico) hasta el 74% usando esta estructuras; esto proporcionaría un ahorro de energía al calcinar los lodos de desecho, así mismo algunos de estos materiales de desecho podrían reusarse como catalizadores con soporte de sílice, que podrían estudiarse en trabajos ulteriores.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Che, T. M., J. J. Rafalko and P. B. Dorain, en "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", p. 827, Wiley, New York, (1987).
- [2] Brinker, C. J. And Scherer, W. G.; "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Cap. 1 Academic Press, Inc., (1990).
- [3] Pittman Jr., C. U., "Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials", Edited by J Shears et.al., Plenum Press, N. Y., p. 1-22, (1990).
- [4] Friberg, S., E. and Amran, A., en "Sol-Gel Processing and Applications", Edited by Y. A. Attia, Plenum Press, New York, p. 17-25, (1994).
- [5] López, M.T. y Romero, A. Contactos, **6**, 69-76, (1992).
- [6] Fotou, G. P., S. E., Pratsinis and N. G., Pinto, J. Non-Cryst. Solids, **183**, 135-143, (1995).
- [7] Yoldas, B. E., J.Non-Cryst. Solids, **82**, 11, (1986).
- [8] McCormick, A., en "Sol-Gel Processing and Applications", Edited by Y. A. Attia, Plenum Press, New York, p. 3, (1994).
- [9] Keefer, K. D., en "Better Ceramics Through Chemistry", MRS Symp. Proc., **32**, Elsevier, pp.15, (1984).
- [10] Schaefer, D. W. and Keefer, K. D. en "Better Ceramics Through Chemistry", MRS Symp. Proc., **32**, Elsevier, p.1, (1984).
- [11] Brinker, C. J. And Scherer, W. G.; "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Cap. 2-3, Academic Press, Inc., (1990).
- [12] Aelion, R., Loebel, A. and Eirich, F., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5705, (1950)
- [13] Brinker, C. J., et al, J. Non.Cryst. Solids, **63**, 45, (1984).
- [14] Yoldas, B. E., J.Non-Cryst. Solids, **83**, 376, (1986).
- [15] Iler, R. K., "The Chemistry Silica", Wiley, New York, (1980).

- [16] Lomas, L. Tesis presentada para obtener el grado de M. en C, (199).
- [17] Schmidt, H., *J. Non-Cryst. Sol.*, **83**, 1, (1984).
- [18] Sanchez, C. and J. Livage, *New J. Chem.*, **14**. No. 6-7, 514-521, (1989).
- [19] Hubert-Pfalzgraf, G. L., *New J. Chem.*, **11**. No. 10, 663-675, (1987).
- [20] Assink, R. A. and B. D. Kay, *J. Non.Cryst. Solids*, **99**, 359, (1988).
- [21] Philipse, A. R. And Vrij, A., *J. Chem. Phys.*, **87**, 5634-5641, (1987)
- [22] Arroyo, R., Campero, A. and Rodríguez, R., *Mater. Lett.*, **16**, 89-95, (1993).
- [23] Rodríguez, R., Arroyo, R. and Salinas, P, *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, 73-79, (1993)
- [24] Hench, L. L. and West, K. J., *Chem. Rev.* **90**, No. 1, 33-72, (1990).
- [25] Brinker, J. C. and Scherer, G. W., *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, 301, (1985).
- [26] Philipse, A. And Vrij, A., *J. Colloid-Int. Sci.*, **128**, 121-136, (1989)
- [27] Culler, S. R., Ishida, H. and Joenin, J. L., *J. Colloid-Int. Sci.*, **106**, 334, (1985).
- [28] Wolter, H. Storch, W. and Ott, H., en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346**, 143, (1994).
- [29] Shubert, U. Schwertfeger, F., Hüsing, N. and Seyfried, E., en *Mat. Res. Soc. Simp. Procc.*, **346**, 151-162, (1994).
- [30] Hüsing, N., and Shubert, U., *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **8**, 807-812, (1997).
- [31] Solomosn, G. T. W., "Química Orgánica", Edit. Limusa, (1982).
- [32] Lyon, R., *Nature*, **196**, 266, (1962)
- [33] Armitage, D. A., "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Cap. 23, 1395, Edit. S. Patai and Z. Rappoport, Jhon W. & Sons, (1989).

- [34] Hass, A., *Angew. Chem. Internat., Edit.*, **4**, 1014-1023, (1965).
- [35] Lange`s "Handbook of Chemistry", 11ª.edición, editor Jhon A. Dean.
- [36] Keeler, R. "Basic Tables in Chemistry", Mc Graw-Hill, USA, (1967).
- [37] Nikless, G. "Inorganic Sulphur Chemistry", Elsevier, Ansterdam, (1968).
- [38] Zarzycki J., *J.Sol-Gel Tech.*, **8**, 17-22, (1997). [
- [39] Uhlmann, D. R., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**. 1083-1092, (1997).
- [40] Buscall, A., Corner, T.and Staeman, J. F., "Polymer Colloids", Elsevier Applied Sci, P.London and N.Y., Cap1, (1985).
- [41] Duncan, J. S., "Introducción a la Química de Superficies y Coloides", Edit. Alhambra, Cap.5-8, 81977)
- [42] Lam, R.N. and Furlong, D. N., *J.Chem. Sic. Faraday Trans.*, **178**, 61, (1982).
- [43] Morel, M. M. F. And Hering. G. J., "Principles and Applications of Aquatic Chemistry", J. Wiley & Sons, Los Angeles Cal., Cap4,5,8, (1993).
- [44] Hiemenz, C. P.,"Principales of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York and Basel, (1986).
- [45] Blanco, R., Rodríguez, R. García-Garduño, M. V. and Castaño, V.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **156**, 57-64, (1995).
- [46] Ralphenunn, F. L.,"Microscopia electrónica. Microtomía, tinción y técnicas especializadas". Editorial Manual Moderno, (19976).
- [47] Reid, N. "Ultramicrotomy: Practical Method in electron microscopy". Ed. Audrey M. Glauvert., North Holland, American Elsiever (1975).
- [48] Orcel, G. Philippou, J. and Hench, L. L., *J. Non-Cryst. Solids*, **68**, 114, (1986).
- [49] Ferraro, J. and Manghari, M., *J. Appl. Phys.*, **43**, 4595, (1972).
- [50] Brinker, C. J., *J. Non.Cryst. Solids*, **63**, 45, (1984).

- [51] Culthup, N. B., Daly, L. H., and Wiberley, S. E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 3rd. ed. Academic Press, N.Y., (1990)
- [52] Li, X., King, T. A. en Mat. Res. Symp. Proc., **346**, (1994)
- [53] Galeener, F. L., Milkelsen, J. C. and Jhonson, N. M., "The Physics of SiO₂ and ist Interfaces", Ed. by S.T. Pantelides (Pergamon Press Publishers, Yorktown Height, N.Y., p. 284, (1978).
- [54] Mulder, C. A. M. and Damen, A. A. J. M., J. Non-Cryst. Solids, **93**, 169, (1987).
- [55] Atarki, T., Bradley, M., Zerda, T.W. and Jonas, J., J. Phys. Chem., **89**, 4339, (1985)
- [56] Riegel, B. Hartman, I. Kiefer, W. Groß, J. and Fricke, J. J. Non-Cryst. Solids, **211**, 294, (1997).
- [57] Lippert, J. L., Melpolder, S. B., Kelts, L. M., J. Non-Cryst. Solids, **104**, 139, (1988).
- [58] Maciel, E. G. en "Solid State NMR of Polymers", Ed. by I. Ando and T. Asakura. Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol **84**, Cap. 25, p. 925-983, (1998).
- [59] Hüsing, N, Schwertfeger, F., Tappert, W., Schubert, U., J. Non-Cryst. Solids, **186**, 37, (1995).
- [60] Chem, M., Russel, W. B., J. Colloid and Interf. Sci., **141** (2), 564, (1991).
- [61] Snoeyink, L. V., Jenkins, D. "Water Chemistry", John Wiley & Sons, New York.

APENDICES

APENDICE A

INTRODUCCION A LA TEORIA DE DISPERSION DE LUZ DINAMICA

A.1 Dispersión de luz

A.1.1 Introducción

Cuando un rayo de luz incide sobre una disolución o dispersión coloidal, parte de la luz puede ser absorbida (el color se produce cuando se absorben de modo selectivo ciertas longitudes de onda) y parte se dispersa, mientras que la restante se transmite a través de la muestra sin sufrir ninguna alteración.

Las propiedades ópticas de un medio son caracterizadas mediante su índice de refracción, la luz pasará a través de un medio sin deflectarse cuando existen variaciones discretas en el índice de refracción causadas por ausencias de partículas o por pequeñas fluctuaciones de la densidad parte de la variación se dispersará en todas direcciones.

Todos hemos notado que cuando un rayo de luz entra a una habitación oscura, las partículas de polvo que se encuentran en dicho rayo se hacen claramente visibles, Esto se conoce como efecto o dispersión de Tyndall. En general, la luz se dispersa siempre que un rayo de luz interacciona con la materia. El tipo anterior de dispersión se conoce generalmente como dispersión de Rayleigh, en honor a Lord Rayleigh, que desarrolló⁽¹⁾ la teoría. Cuando la luz choca con los núcleos y los electrones de un átomo, el choque hace que los electrones y lo núcleos efectúen un movimiento oscilatorio. Puesto que los electrones son mucho más ligeros que los núcleos, su movimiento será mucho mayor que el de estos últimos. El movimiento de los electrones induce un dipolo de oscilación entre el núcleo positivo y los electrones negativos de los átomos. Este dipolo de oscilación irradia luz de la misma longitud de onda pero de mucha menor intensidad que la luz incidente que es causa del dipolo. Rayleigh demostró que la intensidad de la luz dispersa varía inversamente con la cuarta potencia de la longitud de onda de la luz incidente. Por consiguiente, la luz azul se dispersa, más que la luz roja y las partículas en la atmósfera dispersan la luz que nos llega del Sol con mayor amplitud que otras porciones del espectro visible haciendo que, en esta forma, el firmamento parezca azul.

En 1944, Debye demostró que la luz dispersada por las moléculas de polímeros en una solución podía proporcionar información relativa al peso molecular, la forma molecular y las interacciones entre moléculas de polímeros y disolventes. El peso molecular obtenido a partir de estas mediciones es el peso molecular promedio en peso.

La dispersión de luz es un fenómeno natural. Nosotros observamos que el color del cielo es azul debido a que los rayos solares son dispersados por las moléculas de aire; si no fuera por esto, el cielo sería negro. La transparencia de la atmósfera depende de qué tanto exista de aerosol o neblina para dispersar a la luz. La turbidez de los sólidos y líquidos, y en algunos casos sus colores, dependen de cómo la luz es dispersada por sus moléculas o sus partículas suspendidas.

El estudio científico de la dispersión de luz comenzó con los experimentos de John Tyndall, seguidos por Lord Rayleigh en 1871. El problema es relacionar las propiedades de las partículas (es decir su tamaño, su forma, su índice de refracción) con la distribución angular de la luz dispersa. También tenemos el llamado problema inverso el cual es también de gran importancia práctica. Esto es, caracterizar la partícula sabiendo la dispersión que se obtiene en un experimento. Esto nos lleva a la obtención de técnicas para determinar la distribución del tamaño de partículas en una suspensión coloidal para determinar el peso molecular o la configuración de macromoléculas en solución.

Se han tomado dos consideraciones importantes en este trabajo es el uso de la dispersión de luz elástica y simple.

La primera condición significa que no hay desplazamiento de la frecuencia entre un haz incidente y la radiación dispersada. Esto excluye fenómenos cuánticos tales como, efecto raman y fluorescencia.

La restricción de dispersión simple, indica que la partícula que dispersa no se ve afectada por la presencia de otras partículas vecinas. Lo que implica que no existe dispersión múltiple después del encuentro del rayo incidente y la partícula. Es decir, la radiación dispersa llega directamente al observador sin dispersiones adicionales.

Las condiciones necesarias para dispersión simple pueden conseguirse trabajando con sistemas diluidos y con volúmenes pequeños.

Un tercer punto sería la preparación adecuada de la muestra en el procedimiento experimental.

Podemos usar la aproximación de Rayleigh-Debye cuando el índice de refracción de las partículas no difiere mucho del índice del medio.

En líquidos puros las moléculas son tratadas como partículas aisladas igual que en el caso de las soluciones. La dispersión es atribuida a fluctuaciones microscópicas de la densidad y/o concentración. Lo cual nos lleva a métodos para determinar el peso molecular y las interacciones termodinámicas.

A.1.2 Efecto Tyndall. Turbidez

El efecto Tyndall consiste en que, en mayor o menor grado, todas las sustancias son capaces de dispersar luz.

La turbidez que presentan muchas dispersiones coloidales es consecuencia de una dispersión intensa de luz. Con frecuencia los rayos de sol son visibles lateralmente debido a la luz dispersada por las partículas de polvo. Las dispersiones de ciertas macromoléculas aparecen claras, pero en realidad son ligeramente turbias debido a una dispersión de luz débil. Solamente un sistema perfectamente homogéneo no dispersaría luz; por eso incluso los líquidos puros y los gases libres de polvo son un poco turbios.

La turbidez de un material viene definida por la expresión:

$$I_t / I_0 = \exp(-\tau l)$$

donde I_0 es la intensidad del rayo de luz incidente, I_t la del rayo transmitido, l la longitud de la muestra y τ la turbidez (en cm^{-1})

A.1.3 Medición de la luz dispersada.

En los experimentos de dispersión de luz⁽²⁾; luz láser pasa a través de un polarizador para definir la polarización del rayo incidente y entonces choca con el medio dispersante. La luz dispersada pasa entonces a través de un analizador el cual selecciona una polarización dada y finalmente entra al detector. La posición del detector define el ángulo de dispersión θ . Adicionalmente, la interacción del rayo incidente y el rayo interceptado por el detector define la región dispersante de volumen, V , como se muestra en la figura A.1.3.1. El detector usado normalmente es un foto tubo cuya salida de corriente directa es proporcional a la intensidad del rayo de luz dispersado. En los equipos actuales la corriente directa la distribución de la luz espectral dispersa es medida en un fotomultiplicador, que es el detector principal, los sistemas pre y pos-fotomultiplicadores difieren dependiendo de los cambios de frecuencia de la luz dispersada.

La intensidad, polarización y distribución angular de la luz dispersada por una solución coloidal depende del tamaño y forma de las partículas dispersoras, de sus interacciones y de la diferencia entre los índices de refracción de las partículas y el medio. Las medidas de la dispersión de luz son, por lo tanto, de gran valor para calcular el tamaño de las partículas, la forma y las interacciones, y son especialmente aplicables para el estudio de sustancias macromoleculares en solución ⁽³⁾.

Aunque al principio parece sencillo, la medida de la luz dispersada presenta bastantes dificultades experimentales, de las cuales la más importante es la necesidad de eliminar de las muestras las impurezas, tales como motas de polvo y agregados de gran tamaño, ya que por dispersar fuertemente la luz introducen errores considerables.

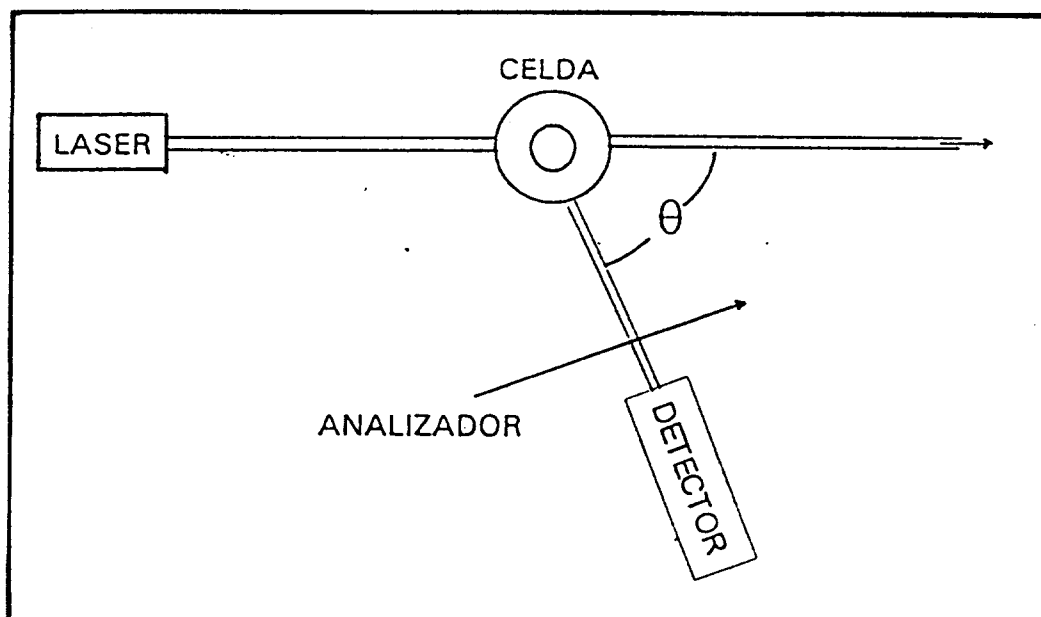


Figura A.1.3.1 Diagrama simplificado del aparato de dispersión de luz (Berne, 1976).

A.2 Introducción a la teoría general de dispersión de luz⁽⁴⁾

En general, la interacción de radiación electromagnética con una molécula resulta en absorción o dispersión de la radiación.

La absorción de radiación forma la base de las técnicas espectroscópicas que serán discutidas en el siguiente apéndice. La dispersión resulta de la interacción de las medidas con el campo eléctrico oscilante de la radiación, la cual fuerza a los electrones a moverse en una dirección y a los núcleos a moverse en dirección opuesta.

Veamos en qué consiste el fenómeno de dispersión de luz; si hacemos incidir un haz de luz sobre un fluido con partículas dispersas, y el haz choca con una partícula éste se refleja y se refracta en todas direcciones, como se muestra en la siguiente figura A.2.1.

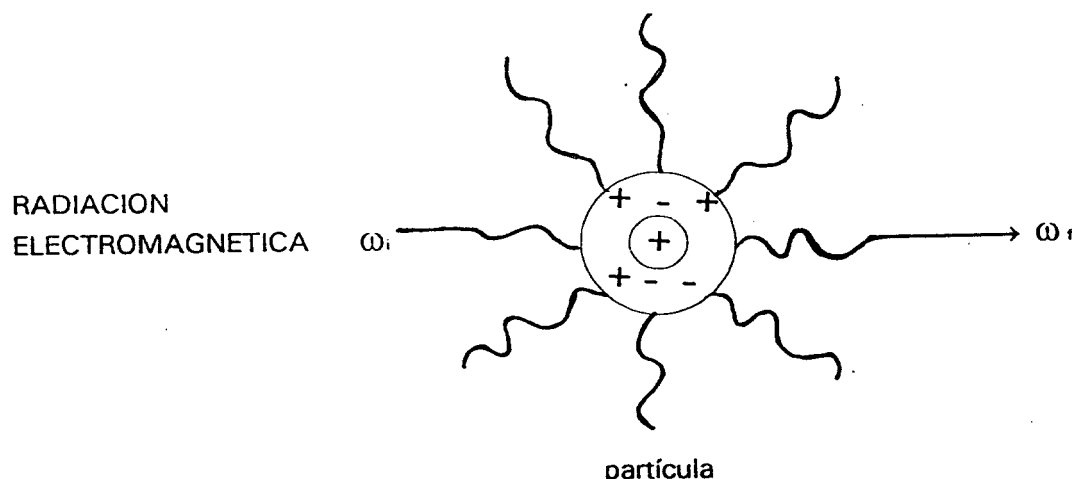


Figura A.2.1 Representación de la luz dispersada que incide en una partícula.

La dispersión de luz se debe al cambio de η y ρ en el medio cuando se radia la luz.

Ahora, consideremos:

- 1) Se tiene una dispersión elástica, es decir, no hay desplazamiento de frecuencia entre un rayo incidente y la radiación dispersada; $\omega_i = \omega_r$
- 2) Dispersión de Rayleigh, $\omega_i \approx \omega_r$; es decir que la partícula que dispersa no se ve afectada por la presencia de otras partículas vecinas. Esto implica que no existe dispersión múltiple después del encuentro del rayo incidente y la partícula.

Aún cuando se dispersa la luz en todas direcciones no en todas se ven, sólo en una, que es la dirección de incidencia; es decir que solo se ve la luz transmitida porque la absorbida se cancela.

Consideremos un volumen V , que contiene un fluido con partículas suspendidas. Al hacer incidir el haz de luz, se observa que independientemente de la luz reflejada y refractada, existe una luz que se dispersa en todas direcciones.

Cualquier problema electromagnético, como es la dispersión de luz, debe resolverse a partir de las ecuaciones de Maxwell :

$$\nabla \cdot D = 0 \quad \text{y} \quad \nabla \cdot B = 0 \quad \text{---(1)}$$

$$\nabla \cdot E = - \frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t} \quad \text{---(2)}$$

$$\nabla \cdot H = \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} \quad \text{---(3)}$$

donde E es el campo eléctrico
 B es el campo magnético
 D es el campo de inducción eléctrica
 H es el vector de intensidad de campo magnético
y C es la constante de velocidad de la luz

Ahora, es necesario establecer una relación fenomenológica entre D y E que describa en promedio a la suspensión y dé cuenta del fenómeno, por ello se propone que :

$$D = \varepsilon \cdot E \quad \text{---(4)}$$

siendo $\varepsilon = \varepsilon(r, t)$ el tensor de permitividad eléctrica del medio

Este tensor se puede escribir de la siguiente manera:

$$\varepsilon(r, t) = \varepsilon_0 I + \delta \varepsilon(r, t) \quad \text{---(5)}$$

y donde ε_0 es la permitividad promedio del medio, $\delta \varepsilon(r, t)$ es el tensor de fluctuación de permitividad en la posición r al tiempo t . Esta fluctuación es la responsable directa del fenómeno de dispersión de luz. I es el tensor unidad

En esta ecuación $\delta\epsilon$ se consideró una teoría de primer orden, porque se tienen sistemas diluidos. Para sistemas concentrados, se tendría que considerar términos de mayor orden, por ejemplo: $(\delta\epsilon)^2 + (\delta\epsilon)^3 + \dots + (\delta\epsilon)^n$ en las fluctuaciones.

Debido a la introducción del término fluctuante $\delta\epsilon(r, t)$, forma un sistema de ecuaciones diferenciales estocástico por lo que el campo de desplazamiento.

$$D(r, t) = D_o(r, t) + D_s(r, t) \quad \text{_____ (6)}$$

$$E(r, t) = E_o(r, t) + E_s(r, t) \quad \text{_____ (7)}$$

Donde el subíndice s, denota el campo dispersado (parte estocástica). E_o se refiere al campo eléctrico que incide sobre las partículas, el cual se supone que no es perturbado en el proceso de dispersión y E es el campo eléctrico de la luz dispersada.

Por lo tanto la ecuación (6) y (7) para los campos E y D, en términos a primer orden, quedará:

$$D_o = \epsilon_o E_o \quad \text{_____ (8)}$$

$$D_s = \epsilon_o E_s + \delta\epsilon + E_o \quad \text{_____ (9)}$$

donde la ecuación (8) se refiere al comportamiento promedio de la suspensión, la cual se puede considerar prácticamente como la del medio de suspensión, ya que tiene un sistema diluido, la relación (9) se puede escribir de la forma:

$$E_s = \frac{1}{\epsilon} (D_o - \delta\epsilon \cdot E_o) \quad \text{_____ (10)}$$

Ahora, consideremos un ΔV pequeño del volumen V del fluido, para que todos los átomos experimenten el mismo campo eléctrico, y además este $d(\text{vol})$ contiene un número muy grande de partículas dispersoras ya que tomarán siempre un promedio sobre las diferentes posiciones de las partículas en el $d(\text{vol})$: Considérese además, que el $d(\text{vol})$ es homogéneo, isotrópico, no-conductor, no-magnético y no-absorbente.

Se omitirán, ya que no forman parte del objetivo de este trabajo, los procedimientos matemáticos de las solución de estas ecuaciones, por lo que solo se escribirán los resultados apropiados. Al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas de Maxwell. Se tiene entonces, que le campo eléctrico dispersado:

$$E_s(R,t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} e^{-i\omega t} \quad (13)$$

$$\nabla \times \nabla \times \frac{e^{ik \cdot R}}{R} \int_{vol} dr \delta\epsilon(r,t) \cdot n_i e^{-(R_i - R_f)r} \quad (14)$$

$q = (k_i - k_f)$ cuya magnitud es expresada en $f(\theta)$, θ es la distancia entre la dirección del haz incidente y la distancia a la cual la luz dispersante es detectada.

$$|q| = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (14')$$

λ_0 = longitud de onda en el vacío
 n = índice de refracción

$$E_s(R,t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} e^{i(kfR - \omega t)} k_f \times k_i \times \int_{vol} dr \delta\epsilon(r,t) \cdot n_i e^{iq \cdot r} =$$

$$= - \frac{E_0 k_f}{4\pi\epsilon_0 R} e^{i(kfR - \omega t)} \int_{vol} e^{iq \cdot r} [n_f \cdot \int \epsilon(r,t) \cdot n_i] dr \quad (15)$$

$$E_s(R,t) = \frac{E_0 k_f}{4\pi\epsilon_0 R} \delta\epsilon(q,t) \cdot e^{i(kfR - \omega t)} \quad (16)$$

que es la expresión general para la luz dispersada (para una onda plana).

Lo que se desea es $C(R,t)$, entonces, consideramos una correlación temporal:

$$C(q,\tau,R) \equiv \langle E_s^*(R,0) E_s(R,\tau) \rangle = \left[\frac{E_0 k_f}{4\pi\epsilon_0 R} \right]^2 \delta E_{if}(q,0) \delta E_{if}(q,\tau) e^{-\omega_i t} \quad (17)$$

y la densidad espectral:

$$I_1(q,\omega_i;R) = \frac{1}{2\pi} \int C(q,\tau,R) ds e^{-\omega t} \quad (18)$$

$$I_1(q,\omega_i;R) = I_0 \frac{k_f}{(4\pi\epsilon_0 R)} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i(\omega_f - \omega_i)t} \langle \delta\epsilon_{if}^*(q,0) \delta\epsilon_{if}(q,t) \rangle \quad (19)$$

A.3 Dispersión de luz dinámica (DLS)

A.3.1 Introducción

La dispersión de luz dinámica se utiliza para estudiar las propiedades dinámicas de polímeros en solución. A diferencia de la teoría de la dispersión estática, en donde, las propiedades moleculares se expresan en términos de valor promedio con el tiempo o intensidad total de dispersión. Con la dispersión de luz dinámica (DLS) se tiene la información en el tiempo real del movimiento aleatorio (movimiento Browniano) de las moléculas del soluto. Este movimiento da lugar al efecto Doppler en el cual existe un cambio en la frecuencia con que las ondas de la luz de una fuente dada son vistas por el observador. La frecuencia disminuye con la velocidad a la cual la fuente y el observador se alejan uno de otro y se incrementa cuando ocurre lo contrario. Así la luz dispersa presenta un intervalo de frecuencias ligeramente diferentes de la frecuencia de luz incidente. La dispersión se dice que es quasi-elástica. Estos cambios en la frecuencia proporcionan información del movimiento de las moléculas del soluto, y pueden ser medidas usando interferómetros especiales y analizadores de espectros siempre y cuando la luz incidente tenga una banda de frecuencia muy angosta, es decir, mucho menor que la magnitud de los cambios de frecuencia, Por lo que para realizar este tipo de mediciones es necesario una fuente de rayos láser.

Para registrar el movimiento de las moléculas en el soluto es necesario grabar en tiempo real las fluctuaciones de la intensidad. La magnitud y frecuencia de las fluctuaciones de la intensidad están a un máximo cuando la luz se dispersa por un solo elemento de volumen, es decir, en un punto que le corresponde al lugar específico en la solución. Para medir este elemento de volumen se usan detectores muy sensibles como el fotomultiplicador (o fotodiodo) con aperturas muy pequeñas, con lo cual, se puede considerar que la luz dispersada proviene de un solo punto de la solución. El número total de fotones de luz dispersada que entran al detector durante cada uno de los intervalos de tiempo (en general, de 50 ns a 1 min) son registrados y analizados por un correlador conectado a la computadora. El intervalo de tiempo entre cada conteo o incidencias sucesivas de fotones se conoce como tiempo de prueba Δt , y la separación en tiempo entre dos incidencias de fotones se conoce como tiempo de correlación τ . Es muy importante escoger este Δt , este debe ser mucho menor que el tiempo de fluctuaciones de la intensidad. Si τ es mucho mayor que Δt , el conteo no estará correlacionado; τ debe ser dos o tres veces múltiplo de Δt , así el conteo de fotones correspondiente será relacionado, y entonces se dice que estará correlacionado.

A.3.2 Fluctuaciones y tiempo de correlación

La intensidad de la luz dispersada depende del arreglo espacial de los centros de dispersión a cualquier instante de tiempo. Las macromoléculas, sin embargo, están bajo constante movimiento debido a las colisiones con las moléculas del disolvente. Este movimiento aleatorio causará fluctuaciones en la concentración local. Por lo tanto, el valor instantáneo de la intensidad de la luz dispersada fluctúa con el tiempo alrededor del promedio. La velocidad a la cual éstas fluctuaciones espontáneas decaen a un valor de equilibrio depende directamente de la dinámica de las moléculas. En general, si una propiedad E fluctúa aleatoriamente cerca de su valor medio, las mediciones de E a diferentes tiempos mostrarán una señal parecida a un ruido electrónico como se muestra en la figura A.3.2.1. El tiempo promedio E se define como:

$$\langle E \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t) dt \quad (20)$$

La propiedad a los tiempos t y $(t + \tau)$ en general tiene valores diferentes. $E(t + \tau)$ es correlacionado con $E(t)$ cuando τ es muy pequeña, pero esta correlación se pierde cuando τ es mayor comparado con el periodo de las fluctuaciones. Por lo tanto una función de correlación con el tiempo esta dada por:

$$\langle E(0)E(\tau) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t)E(t + \tau) dt \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \tau \rightarrow \infty & \quad \langle E(0)E(\tau) \rangle = \langle E \rangle^2 \\ \tau \rightarrow 0 & \quad \langle E(0)E(\tau) \rangle = \langle |E(0)|^2 \rangle \end{aligned}$$

así que la función de correlación con el tiempo de una propiedad no periódica decae de $\langle |E(0)|^2 \rangle$ a $\langle E \rangle^2$ como se muestra en la figura A.3.2.2.

Como se sabe, la luz es un campo electromagnético. La luz difractada proviene de la polarización molecular inducida por el campo eléctrico, por lo que un momento dipolar ν se induce en la partícula. La magnitud del dipolo inducido ν se relaciona linealmente con el campo eléctrico:

$$\nu = \alpha E \quad (22)$$

donde α se conoce como la polarización de la partícula. La polarizabilidad es proporcional al índice de refracción de la partícula.

Para un número N de incidencias, el campo eléctrico disperso a un tiempo t es:

$$E_d(t) = E_d(q, t) = \sum_{j=1}^N A_j(t) e^{i[\omega_0 t - q \cdot r_j(t)]} \quad (23)$$

donde $A_j(t)$ es el campo de luz dispersada por la partícula j

q es el vector de dispersión

$r_j(t)$ es la posición del centro de la partícula j al tiempo t.

$q \cdot r_j$ representa el cambio de fase de la luz dispersada por la partícula j relativas a la dispersión de una partícula a un origen arbitrario $r=0$.

La evolución con el tiempo de $E_d(q, t)$, se puede expresar por el grado de correlación entre el campo dispersado en un tiempo t y su valor a un tiempo más tarde $(t + \tau)$. A condiciones de estado (a estado infinito T) $E_d(q, t)$ solo depende de τ .

$$C_E(t) = \langle E_d(t) E_d^*(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{T} \int_0^T E_d(t) E_d^*(t + \tau) dt \right] \quad (24)$$

Sin embargo, en experimentos de DLS, lo que se detecta son las fluctuaciones en tiempo real de la intensidad de la luz dispersada I_θ , no el campo eléctrico. La función de correlación, $C_E(\tau)$, de la intensidad I_θ , se define como:

$$C_E(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{T} \int_0^T I_\theta(t) I_\theta(t + \tau) dt \right] \quad (25)$$

y su valor normalizado, $g(l)(\tau)$:

$$g(l)(\tau) = \frac{C_E(\tau)}{C_E(0)} = \frac{\langle I_\theta(t) I_\theta(t + \tau) \rangle}{\langle I_\theta(t) \rangle} = \frac{\langle E^*(t)E(t)E^*(t + \tau)E(t + \tau) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle} \quad (26)$$

donde $C_E(0)$ es un valor del cuadrado de la intensidad promedio (con el tiempo) $\langle I_\theta \rangle^2$.

En la escala de tiempo de las mediciones experimentales, el correlador evalúa $g(1)(\tau)$ para una serie de valores de τ a partir del conteo o incidencia de fotones por lo que ésta técnica de DLS es también conocida como Correlación Espectroscópica de Fotones.

El decaimiento de $g(1)(\tau)$ con el incremento de τ nos da información relacionada con la velocidad de movimiento de las moléculas de soluto.

Si se mantiene una aproximación Gaussiana, la ecuación (25) se puede obtener en función de la intensidad de dispersión de la siguiente manera:

$$C_E(\tau) = \langle I_0(t) I_0(t+\tau) \rangle = B \left[1 + \beta \frac{|I_1(\eta)|}{|I_1(\theta)|} \right] \quad (27)$$

$$C_E(\tau) = B \left[1 + \beta |g(l)(\tau)|^2 \right] \quad (28)$$

$C_E(\tau)$ es la función de correlación medida, $|g(l)(\tau)|^2$ es la función de auto correlación de primer orden normalizada al tiempo τ , B es la línea base. Esta línea base puede calcularse con el número total de incidencia de fotones que arriban durante el experimento o puede obtenerse de la función de correlación medidas a tiempo de correlación largos. β es un factor de eficiencia del instrumento que puede ser determinado experimentalmente despejando a $|g(l)(\tau)|$ de la ecuación anterior.

$$g(l)(\tau) = \frac{1}{\beta} \sqrt{C_E(\tau) - B} \quad (29)$$

Todos los términos del lado derecho son cantidades conocidas. Para dispersiones idénticas de partículas monodispersas a dilución infinita, la función de correlación intensidad-tiempo puede ser representada por una curva exponencial:

$$g(l)(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (30)$$

donde Γ es la constante de decaimiento exponencial que relaciona al coeficiente de difusión translacional D_m del soluto mediante:

$$\Gamma = q^2 D \quad (31)$$

donde q es el vector de dispersión definido por la ecuación (14'), D es el coeficiente de difusión de las partículas, el cual se aproxima al coeficiente de auto-dilución en el límite de dilución infinita

La dilución translacional de un partícula aislada se relaciona con la energía térmica $K_B T$, y la constante de fricción f , por medio de la ecuación de Stokes-Einstein, $D = K_B T / f$. Para partículas esféricas de tamaño con radio R en un solvente de viscosidad η_0 se tiene que $f = 6\pi\eta_0 R$, por lo que:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta_0 R} \quad (32)$$

Como se ha mencionado, la discusión se base en la suposición de que se tiene una distribución de tamaño uniforme de partículas; éstas partículas son puntos de dispersión. Para una distribución no-uniforme de tamaño de partículas, como comúnmente se encuentra en la práctica. La función de correlación será una distribución de velocidades de decaimiento. Esto se debe a los diferentes

tiempos de correlación normalizada puede aproximarse con una distribución continua de velocidad de decaimiento:

$$g(1)(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad \text{_____ (33)}$$

donde $\exp(-\Gamma\tau) d\Gamma$ es un promedio de todos los tiempos de decaimiento $G(\Gamma)$ es la función de distribución normalizada de velocidad de decaimiento.

A.3.3 Aparato de medición

El aparato de medición para el desarrollo de este trabajo es un espectrofotómetro de correlación de fotones de N7 Brookhaven BI-90, con láser de argón. Con potencia nominal de 100 mW, operado a una longitud de onda de 488 nm y 90°, El diagrama del equipo se muestra en al figura A.3.3.1, en donde:

- 1) Láser de argón , con potencia nominal de 5 mW operado a una longitud de onda de 488 nm.
- 2) Sistema óptico de incidencia, enfoca la luz de la celda de dispersión y esta formado por un filtro especial compuesto de una lente convergente a 30 cm de la distancia focal y una abertura de 1 mm colocada cerca del plano focal.
- 3) Celda de dispersión, se encuentra rodeada por una cámara de temperatura controlada, y contiene el fluido (decalina) igualador del índice de refracción.
- 4) Sistema óptico de detención, consiste de una lente convergente la cual produce una imagen 1 :1 de la imagen del dispersor sobre la superficie sensible del detector. A la distancia focal de la lente se encuentra una abertura la cual determina el volumen del dispersor.
- 5) Fotomultiplicador (PMT), aquí se cuantifican los fotones con un tiempo de señal de 20 ns ; este fototubo contiene 12 diodos amplificadores para obtener una amplificación total cercana a 1×10^6 .
- 6) Análisis de señal. Una preamplificación proveniente del fototubo, entra al discriminador de señal, en donde se limpia en ruido; entonces se realiza la conformación de los pulsos eléctricos preamplificados y el análisis de la distribución temporal.
- 7) Correlador, nos proporciona el tiempo real de la gráfica de correlación de intensidades dispersadas a diferentes tiempos. Esta señal es enviada al procesador.

8) Información procesada (computadora). Las curvas de correlación obtenida del correlador nos dan información sobre el movimiento de los centros dispersores de las partículas. Esto se realiza mediante un análisis de cumulantés, de la distribución de correlación obtenemos el coeficiente de difusión de las partículas mediante la ecuación de Stokes-Einstein, ecuación 32, de lo cual podemos obtener el diámetro de partícula.

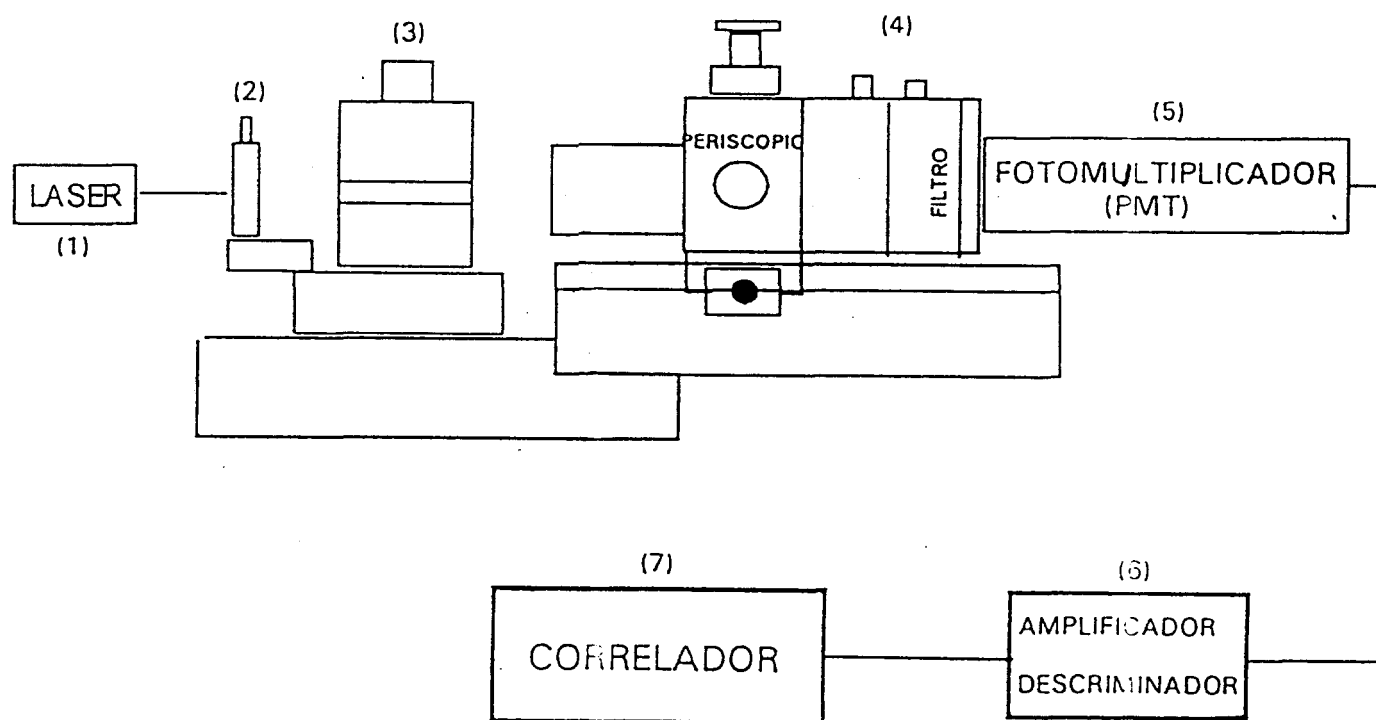


Figura A.3.3.1. Diagrama del dispersor de luz dinámico Brookhaven BI-90.

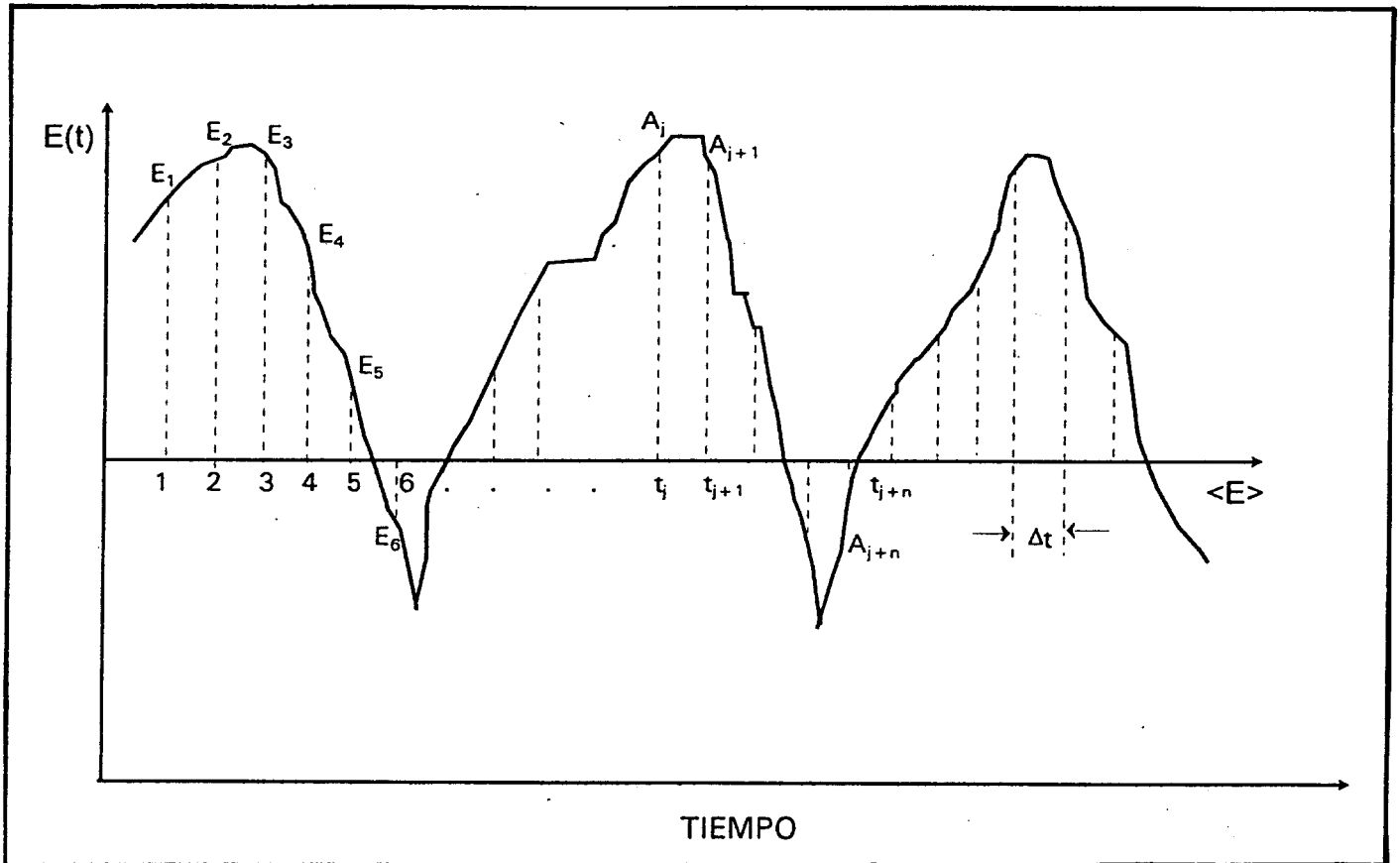


Figura A.3.2.1 Fluctuaciones de la propiedad $E(t)$ con el tiempo como la molécula se mueve alrededor del fluido.

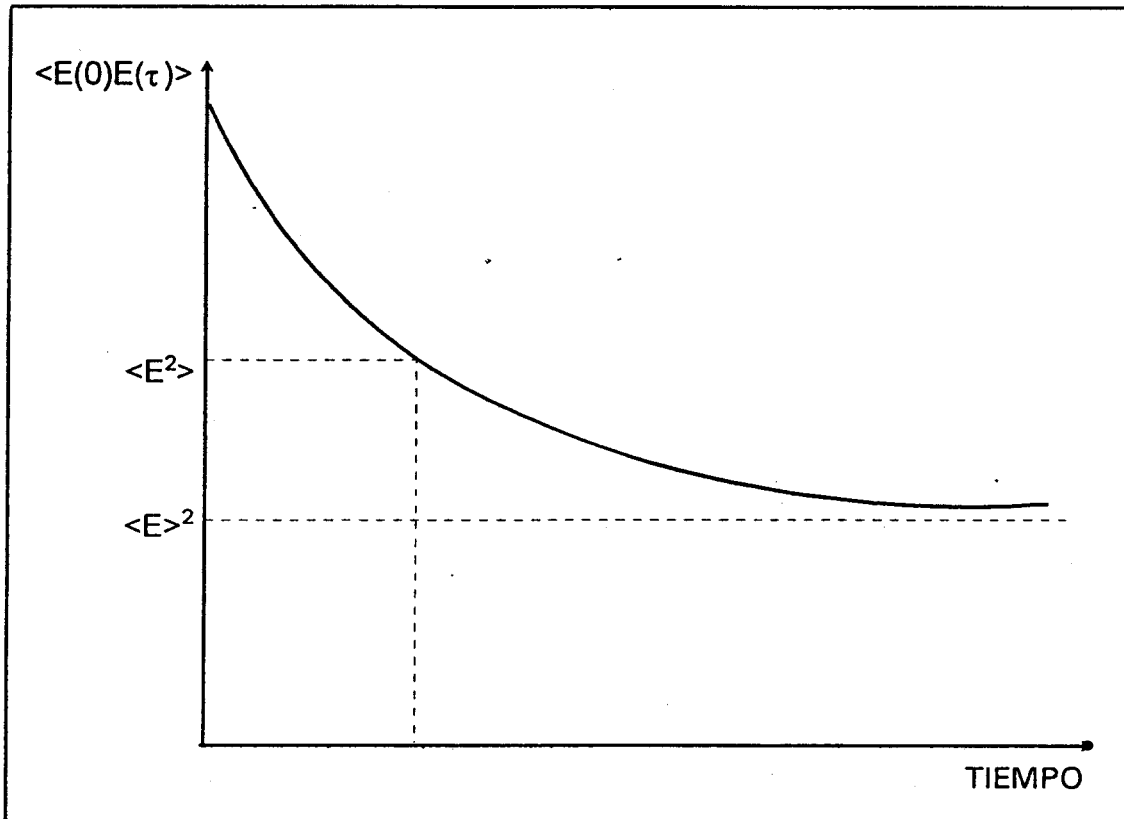


Figura A.3.2.2 Función de correlación $\langle E(0)E(t) \rangle$ con el tiempo.

APENDICE B

TEORIA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

B.1 Teoria de la doble capa eléctrica

La mayoría de las sustancias adquieren una carga superficial cuando son puestas en contacto con un medio polar; los mecanismos posibles de carga son, la ionización, la adsorción y la dilución de iones. Esta carga superficial influye en la distribución de los iones vecinos en el medio polar, de manera que los iones de carga opuesta (contraiones) son atraídos hacia la superficie y los iones con la misma carga (co-iones) son alejados de la superficie por repulsión. Esto, junto con la tendencia a mezclarse debida a los movimientos de carácter térmico conduce a la formación de una doble capa eléctrica constituida por la superficie cargada y un exceso neutralizante de contra-iones sobre co-iones distribuidos de una manera difusa en el medio polar.

Generalmente la doble capa se considera constituida por dos regiones: una región interior que puede incluir iones adsorbidos, y una segunda región difusa en la que los iones son distribuidos según la influencia de fuerzas eléctricas y de movimientos térmicos al azar.

El tratamiento cuantitativo de la doble capa eléctrica se debe a Gouy y Chapman y se basa en el siguiente modelo^(5,6):

- 1) Se propone que la superficie es plana, de una extensión infinita y cargada uniformemente.
- 2) Se supone que los iones de la parte difusa de la doble capa son puntuales distribuidas según una distribución de Boltzman.
- 3) Se supone que el disolvente influye en la doble capa sólo por su constante dieléctrica, que se considera igual en toda la parte difusa.
- 4) Se supone que un único electrolito simétrico con un número de carga z .

Supongamos que el potencial eléctrico sea Ψ_0 en una superficie plana y Ψ a una distancia x de la superficie en la disolución del electrolito. Suponiendo también que la superficie está cargada positivamente, entonces tenemos la siguiente expresión:

$$\Psi = \Psi_0 \exp [-\chi X]$$

donde $\chi = \frac{2e^2 N_A C Z^2}{\epsilon kT}$

siendo C es la concentración del electrolito, N_A es el número de Avogadro, ϵ la permisividad del material, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Sin embargo, el tamaño finito de los iones establecerá el límite interior de la parte difusa de la doble capa, puesto que el centro de un ión sólo puede aproximarse a la superficie algo menos que su radio hidratado sin ser adsorbido específicamente. Stern⁽⁶⁾, propuso un modelo en el que la doble capa está dividida en dos partes separadas por un plano, llamado de Stern, localizado a una distancia de la superficie aproximadamente igual a la del radio iónico hidratado, y también consideró la posibilidad de adsorción específica de iones.

Se considera iones adsorbidos específicamente a aquellos que están unidos aunque sea temporalmente a la superficie por fuerzas electrostáticas o de Van der Waals, lo suficientemente fuertes para superar la agitación térmica. Estos iones pueden estar deshidratados al menos en la dirección de la superficie. Los centros de cualquier ion adsorbido específicamente están localizados en la capa de Stern, es decir entre la superficie y el plano de Stern, figura B.1.1. Los iones cuyos centros están localizados más allá del plano de Stern forman la parte difusa de la doble capa, tratado por Gouy-Chapman⁽⁷⁾.

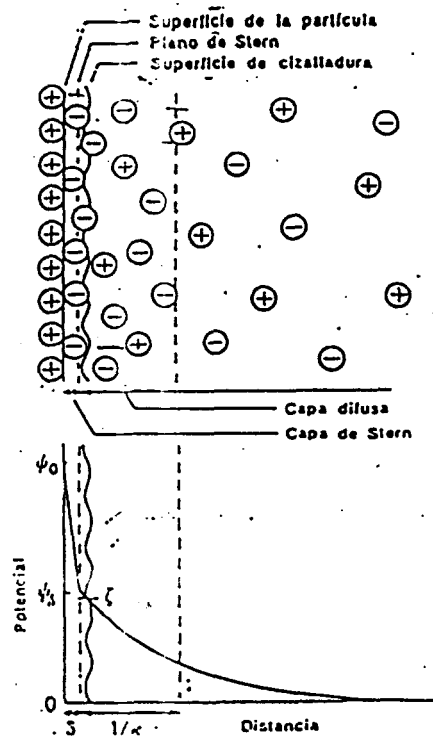


FIGURA B.1.1 Representación esquemáticamente de la estructura de la doble capa eléctrica, según la teoría de Stern.

B.2 Teoría de Verwey-Overbeek y Derjaguin-Landau (DLVO)

Verwey-Overbeek y Derjaguin-Landau⁽⁵⁾ han desarrollado, independientemente, una teoría cuantitativa en la que se trata la estabilidad de los soles liofóbicos en función de los cambios de energía libre que tienen lugar cuando dos partículas de sol se aproximan entre sí. La teoría lleva consigo un cálculo de la magnitud y su variación con la distancia, de las fuerzas atractivas y repulsivas eléctricas debidas al traslape de las atmósferas iónicas que rodean a las partículas.

La teoría considera la interacción: a) entre dos placas paralelas cargadas de área infinita, y b) entre dos esferas cargadas.

1. Interacción repulsiva de doble capa. La expresión general para la energía repulsiva V_R que resulta del traslape de las partes difusas de las dobles capas alrededor de dos partículas esféricas idénticas es muy complicada. Reerink y Overbeek han logrado una expresión relativamente simple que proporciona una buena aproximación para U_R y que utilizaremos en el desarrollo siguiente:

$$U_R = \frac{B \epsilon K T a \gamma}{Z^2} \exp [-\chi H] \quad (1)$$

donde H es la distancia más corta entre esferas de radio a, B es la constante de $3.93 \times 10^{39} \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-2}$, Z es la carga del contraion y K es la constante de Boltzmann.

$$\gamma = \frac{\exp [Z\psi_s / 2KT] - 1}{\exp [Z\psi_s / 2KT] + 1} \quad (2)$$

2. Fuerzas atractivas de van der Waals. Las fuerzas de atracción entre moléculas saturadas químicamente, que postuló Van Der Waals, también tienen su origen en interacciones de tipo eléctrico dipolar. Se reconocen tres tipos de atracción intramolecular:

- a) Dos moléculas con dipolos permanentes se orientan mutuamente de manera que, como resultado, aparece una atracción.
- b) Cada molécula dipolar induce un dipolo en otra molécula, con la cual da lugar a una fuerza atractiva adicional.
- c) Entre moléculas no polares también existen fuerzas atractivas como lo demuestra la licuefacción del hidrógeno, helio, etc. estas fuerzas atractivas universales (conocidas como fuerzas de dispersión) fueron explicadas mecanicocuánticamente por London (1930), como debidas a la polarización de una molécula por fluctuaciones en la distribución de carga en una segunda molécula, y viceversa.

Con excepción de sustancias muy polares, las fuerzas de dispersión de London constituyen casi toda la fuerza de atracción de van der Waals que es operativa. La energía atractiva de London entre dos moléculas es de alcance muy corto y varía inversamente con la sexta potencia de la distancia intermolecular. Las fuerzas de dispersión para un conjunto de moléculas son, en primera aproximación, atractivas y se puede calcular la energía de atracción entre dos partículas sumando las atracciones entre todos los pares de moléculas entre partículas. El resultado de estas sumas indica que la energía atractiva de London entre conjuntos de moléculas (por ejemplo entre partículas coloidales) disminuye menos rápidamente con la distancia que entre moléculas individuales⁽⁹⁾. En el caso de dos esferas idénticas de radio a (en el vacío), con una distancia más corta H entre las esferas inferior a 10-20 nm siempre que $H \ll a$, la energía de atracción de London V_A viene dada por la expresión aproximada

$$U_A = \frac{-A a}{12 H} \quad (3)$$

Las energías de atracción que se calculan con ésta ecuación tienden a ser mayores que las reales, especialmente a distancias grandes (H aprox. 10 nm), debido a que se desprecia el tiempo finito necesario para la propagación de la radiación electromagnética entre partículas, con lo cual disminuye U_A , fenómeno conocido como efecto de retraso.

Un gran número de autores ha medido las fuerzas atractivas entre cuerpos macroscópicos. Por ejemplo, en el primer experimento de esta clase, Derjaguin y Abrikosova⁽⁵⁾ utilizaron una balanza electrónica servoalimentada sensible, para medir la atracción por un sistema plana-convexo de cuarzo pulido. Los resultados de estos difíciles experimentos indican que las fuerzas de atracción medidas son del mismo orden de magnitud que las partículas de la teoría, siempre que se haga una corrección del efecto de retraso y que se eliminen todas las cargas eléctricas residuales de las superficies en cuestión.

El valor de constante A , conocida como constante de Hamaker, depende de la naturaleza del material de las partículas, especialmente del número de átomos por unidad de volumen y su polaridad. Su valor generalmente varía entre 10^{-20} J y 10^{-19} J. La presencia de un medio de dispersión líquido, en vez del vacío o aire, entre las partículas disminuye notablemente la energía de atracción. La constante A en la ecuación (3) debe sustituirse por una constante de Hamaker afectiva, que se calcula con la expresión

$$A = (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2 \quad (4)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refiere al medio de dispersión y a las partículas, respectivamente. La atracción entre partículas será, como cabría esperar, más débil cuando las partículas y el medio de dispersión sean químicamente

parecidos, puestos que A_1 y A_2 serán de magnitud semejante y el valor de A será, por tanto, bajo.

Con frecuencia, los valores de A_1 y A_2 no se conocen con exactitud, especialmente cuando la solvatación puede complicar la situación.

Actualmente, los cálculos de las constantes de Hamaker son solamente aproximados, sobre todo cuando A_1 y A_2 son parecidos. Sin embargo, a pesar de las dificultades implicadas en el cálculo de la energía de atracción de Van der Waals entre partículas de soles, es posible sacar conclusiones muy provechosas, incluso utilizando la ecuación (3) como punto de partida.

La teoría DLVO hace un balance de energía repulsión y atracción de manera que:

$$U = U_R + U_A = \frac{B\epsilon^2 k T a \gamma}{Z^2} \exp[-\chi H] - \frac{A a}{12H} \quad (3)$$

De acuerdo con esta teoría la coagulación resulta de la disminución de la doble capa eléctrica, la cual se debe a la disminución del potencial superficial, o bien a un aumento en la concentración C del electrolito. La regla empírica de Schulze-Hardy indica que la concentración de electrolitos requerida para provocar la floculación, C_f , es inversamente proporcional a la sexta potencia de la carga del ion, esta aproximación nos proporciona la expresión de dicha concentración, de la siguiente forma:

$$C_f = \frac{C \epsilon^3 k^5 B T^5}{A^2 e^6 z}$$

Donde C es una constante que depende de la relación de carga catión a anión, e es la carga del electrón, B es una s^{-2} constante de valor $3.93 \times 10^{39} A^{-2} s^{-2}$, z es la carga del contra-ion, A es la constante de Hamaker.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ander, P. & Sonnessa, J. A., Principios de Química. Introducción a los conceptos Teóricos, Limusa (1993)
- [2] Berne, B., J. And Pecora, R., "Dynamic Ligth-Scattering in Physical Chemistry, Biology and Physicis", Cap. 2, pp. (1990).
- [3] Stacey, K. A., Light-Scattering in Physical Chemistry, Butterworths (1956).
- [4] R. Rodriguez, en "Curso: Técnicas de Caracterización", UAMI, 1994.
- [5] Duncan, J. S., "Introducción a la Química de Superficies y Colides", Edit. Alhambra, Cap.5-8, 81977)
- [6] Lam, R.N. and Furlong, D. N., J.Chem. Sic. Faraday Trans. **178**, 61, (1982).
- [7] Morel, M. M. F. And Hering. G. J., "Principles and Applications of a Aquatic Chemistry", J. Wiley & Sons, Los Angeles Cal., Cap4,5,8, (1993).
- [8] Hamaker, H. C., Physica, **4**, 1058, (1937).

TABLAS USADAS PARA LA CARACTERIZACION QUIMICA:

- [1] Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J. and Simon, W., "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", (1989)
- [2] Silverstein, N.R., Bassler, G.C., Marril, C.T., "Spectrometric Identification of Organic Compounds"
- [3] Persok, L. R. y Shields, L. D., "Métodos Modernos de Análisis Qímico", Cap.11-12, Ed. Limusa (1990)

APENDICE C

ARTICULO DE INVESTIGACION



ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids 246 (1999) 209–215

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Adsorption properties of silica sols modified with thiol groups

G. Hernández¹, R. Rodríguez^{1*}

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, 09340 Mexico, D.F., Mexico

Received 27 April 1998; received in revised form 13 January 1999

Abstract

The surfaces of silica particles, prepared by the sol–gel method, were chemically modified with thiol groups to change the adsorption properties of the metal ions. The flocculation kinetics of silica sols, with and without the thiol groups, were measured in presence of various metal ions in alcoholic solution by monitoring their growth with time using dynamic light scattering. The flocculation experiments were carried out by adding small amounts of metal ions until a critical flocculation concentration was reached. The amounts of metal ions adsorbed on the surface of silica and thiol-modified silica particles were determined by using atomic absorption. The flocculation process was improved when the silica surface was modified with thiol groups. The silica particles were observed with transmission electron microscopy, Fourier transform infra-red and Raman spectroscopy. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of metal alcoxides has opened the possibility to obtain, by using the sol–gel method, glasses and ceramics with specific physical and chemical properties [1–6]. This method offers a practical chemical approach to produce materials with applications from photo-active [7–11] to bio-active [12–15] materials. By varying the synthesis conditions, the final properties can be determined [16]. One area to which less attention has been dedicated, however, is the possibility of producing chemically functionalized nanometer sized particles in which a chemically active surface allows different atomic or molecular species to be adsorbed. In the last few years, some attention has been dedicated to the chemical modification of the

silica sol surface to control the hydrophobicity of the particles [17–19] by replacing some of the hydrophilic silanol groups, Si–OH, on the silica surface by other hydrophobic groups such as Si–CH₃. It has been recently noted [18] that organo-functional alcoxysilanes R–Si–(OMe)₃ with R = mercaptopropyl, could be used for anchoring either metal complexes or metal ions.

In this work, the flocculation processes of thiol-modified silica particles induced by the presence of metal ions in alcoholic solution is reported. The aggregation processes were followed by using dynamic light scattering (DLS) technique. atomic absorption (AA) was used to determine the amount of metal ions adsorbed on particle surfaces.

2. Experimental

2.1. Samples preparations

All samples were prepared by using tetramethyl orthosilicate (TMOS) (Aldrich Chem.), CO₂-free

* Corresponding author. Tel.: +52-5 724 4625; fax: +52-5 724 4611; e-mail: jrre@xanum.uam.mx

¹ Also at: Instituto de Física, UNAM, Apdo Postal 1-1010, Querétaro, Qro. 76001, Mexico.

modifies not only the initial particle size but also the flocculation time.

3. Results

Fig. 1 shows the particle size as a function of time for the synthesis of silica particles at different pHs from 7 to 10. At the early stage of the reaction an unstable regimen appears with oscillations in particle sizes. For all pHs, the silica particles reach a stable size after 30 min; these sizes depend on

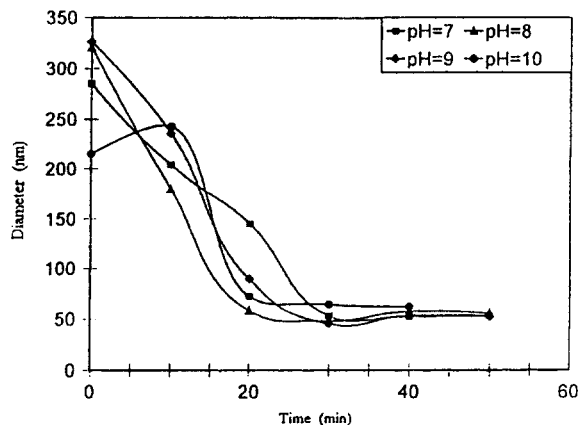


Fig. 1. Particle size as a function of time for pure silica particles with different pHs. Lines are drawn as guides for the eye.

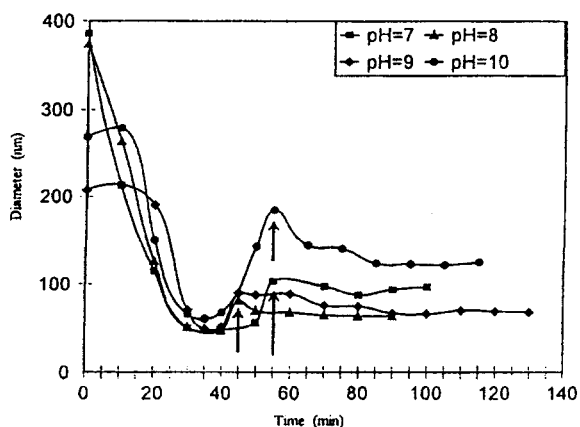


Fig. 2. Same as in Fig. 1 but for silica-thiol particles. The arrow shows where the thiol was injected. Lines are drawn as guides for the eye.

pH; from this figure, it is possible to obtain: 52, 57, 54 and 64 nm mean sizes for pHs 7, 8, 9 and 10, respectively. Longer reaction times produce larger structures corresponding to gelation regimes [23].

Once the thiol compound was added to the sol, the particle growth was monitored by DLS; these profiles are shown in Fig. 2. In this case, for the same pHs as in Fig. 1, the mean particle sizes obtained were: 94, 63, 67 and 124 nm, respectively. From this figure it is possible to see that the time required to stabilize the particle size depends on pH, however after 60 min almost all samples have reached the final stable size, except the sample at pH = 10 where oscillations in the particle size are present after 60 min.

Fig. 3 shows the FT-IR spectra of (a) silica and (b) silica-thiol sols. For silica particles it is possible to see the Si-O-Si symmetric and asymmetric bands located at 812 and 1100 cm^{-1} , respectively

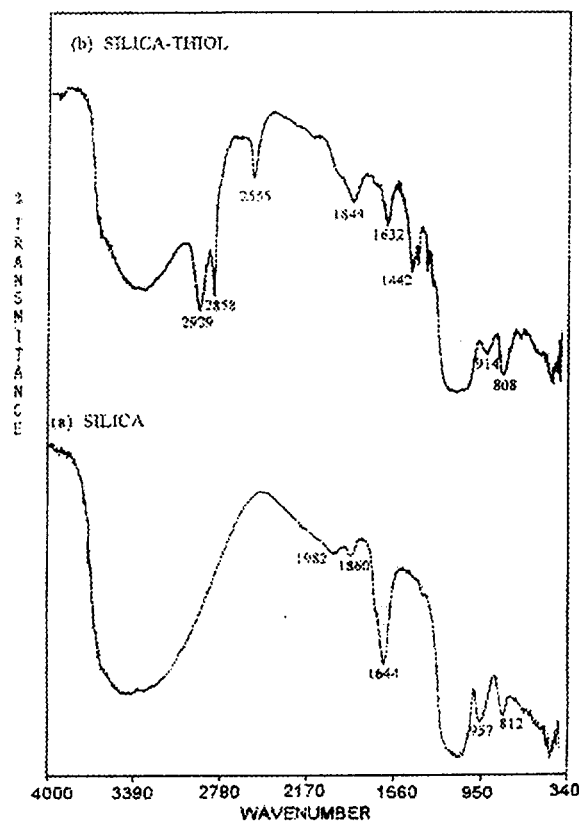


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) silica and (b) silica-thiol sols.

[24]. The band at 957 cm^{-1} corresponds to the Si–O group [25] and the band in the range from 3000 to 3800 cm^{-1} is attributed to the presence of hydroxyl groups in the sample [26].

In Fig. 3(b), the spectrum shows a band at 689 cm^{-1} corresponding to the Si–C stretching vibration of the functional group containing the thiol [27]. The bands at 808 and 1083 cm^{-1} are associated to the Si–O–Si symmetric and asymmetric stretching vibrations, respectively [28]. The band at 914 cm^{-1} is attributed the Si–O group [29] and the band at 1442 cm^{-1} are assigned to the CH_2 group [27]. The band at 1632 cm^{-1} is associated to the O– CH_3 group [29]. The presence of the thiol group (–SH) is observed in the band at 2555 cm^{-1} [27]. The bands at 2858 and 2929 cm^{-1} are assigned to the organic groups of methanol [27].

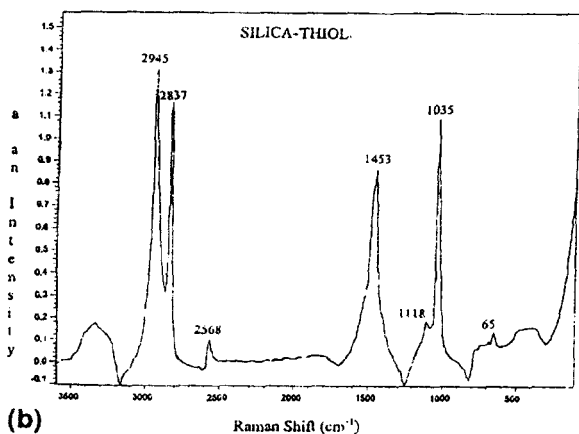
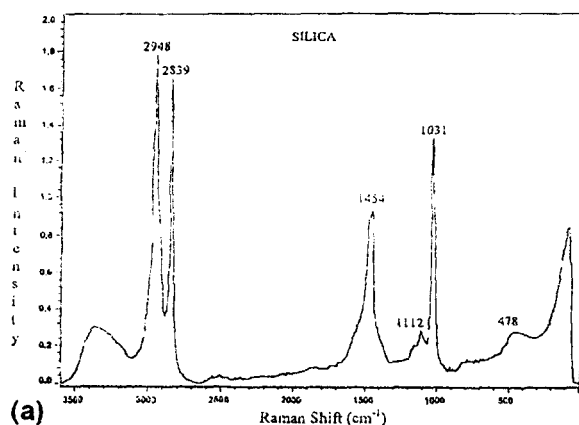


Fig. 4. FT-Raman spectra of (a) silica and (b) silica-thiol sols.

In Fig. 4 the Raman spectra of the (a) silica and (b) silica-thiol samples, are shown. In Fig. 4(a), the band located at 478 cm^{-1} is attributed to the bending of bridging oxygen [2]. The bands located at 2839 and 2948 cm^{-1} are due to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the CH_3 group, respectively [27]. The spectrum in Fig. 4(b), corresponding to the silica-thiol sample, shows the band at 655 cm^{-1} has been interpreted [30] as a symmetric stretching vibration of the oxygen atoms located in a ring consisting of three (Si–O) units; the intensity of this band is affected by the OH content in the silica network [27]. The band at 2568 cm^{-1} corresponds to the –SH group [27], while the bands located at 2837 and 2945 cm^{-1} correspond to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the methyl group, respectively [27].

TEM micrograph of the silica-thiol sol is shown in Fig. 5, where it is possible to observe the silica-thiol particles with an average size of 90 nm ; this

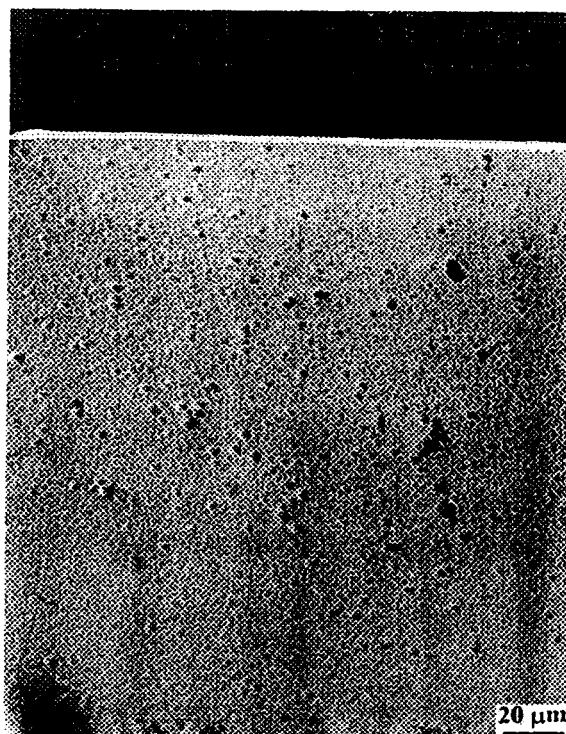


Fig. 5. TEM micrograph of the silica-thiol sol at $\text{pH} = 7.0$ with a magnification of $25,000\times$; here it is possible to observe the silica-thiol particles.

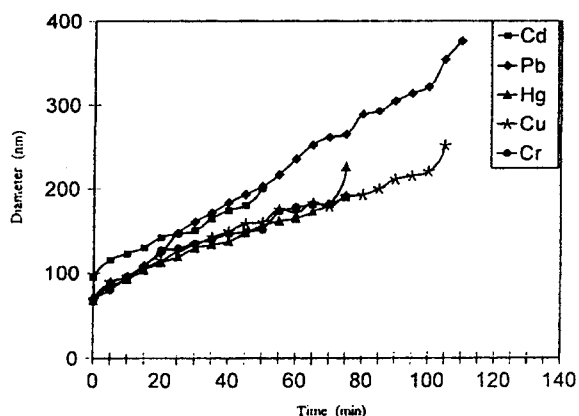


Fig. 6. Aggregation profiles of pure silica particles flocculated using different metallic ions. Lines are drawn as guides for the eye.

average, obtained from the magnification factor, is in agreement, within errors of measurement, with that obtained from DLS (94 nm).

The flocculation results for the multiple injection process in silica sol using different metal ions are shown in Fig. 6 for pH = 7, while for silica-thiol particles in Fig. 7 (also for pH = 7). From these plots it is possible to obtain the CFCs for all metals used here. In Fig. 8, it is possible to see that the presence of the thiol group for Cu reduces considerably the CFC, meaning that fewer metal ions are required to flocculate the same number of particles.

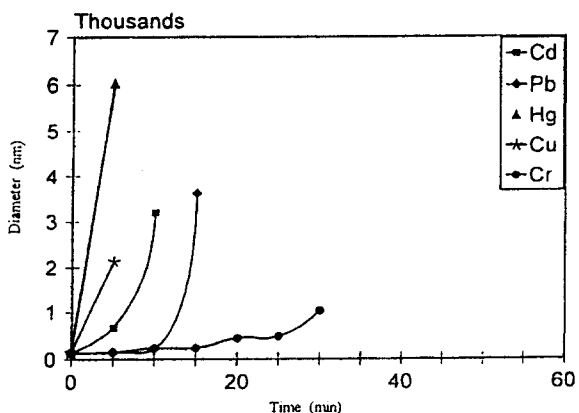


Fig. 7. Same as Fig. 6 but using silica-thiol particles. Lines are drawn as guides for the eye.

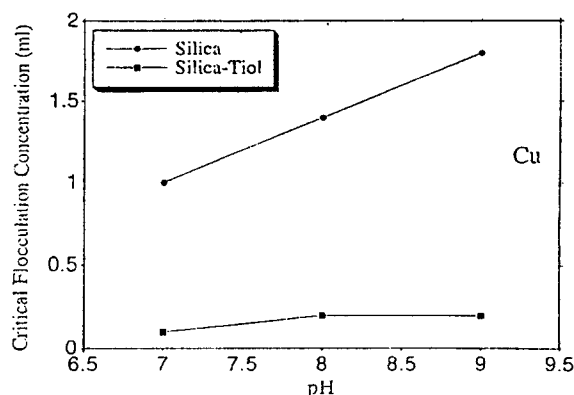


Fig. 8. Critical flocculation concentration for Cu. Lines are drawn as guides for the eye.

From the particle size profiles it is also possible to obtain the rate of flock growth with time. In Fig. 9 the flock growth rate is plotted for different metal ions; in all cases this rate is larger when the particles are chemically functionalized with thiol groups as compared with the case where only pure silica particles are used.

The atomic absorption results in Fig. 10 show an opposite effect for the silica-thiol particles as compared with the flock growth rate results: metals that produce a low flock growth rate (Cr, Pb), are better adsorbed onto the silica-thiol particles, and those cations that produce a high flock growth rate (Cu, Hg), are not so well adsorbed onto the particles. These effects are discussed in Section 4.

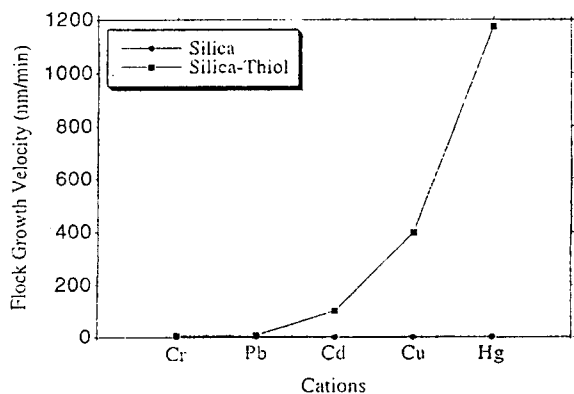


Fig. 9. Rate of aggregation growth for different cations. Lines are drawn as guides for the eye.

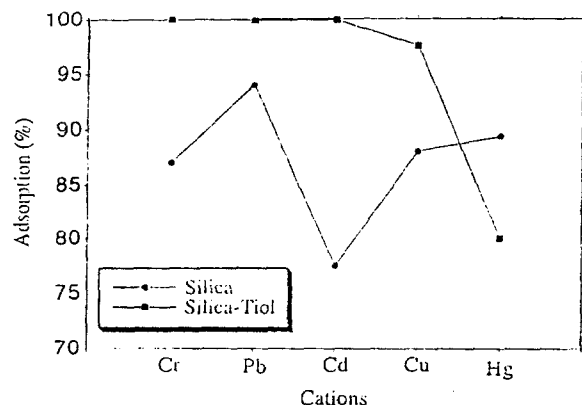


Fig. 10. Percentage of metal adsorbed for different cations. Lines are drawn as guides for the eye.

4. Discussion

It is known [17] that the reaction rate of organofunctional alkoxy silanes is less than the corresponding alcoxide. Then the base catalyzed hydrolysis and condensation reactions of MPTS are slower than that of TMOS. This effect, together with the smaller amount of Si-OH groups produced by MPTS relative to TMOS (required to form the SiO₂ network), means that practically all the TMOS molecules have been consumed producing the SiO₂ structures where the organically substituted groups can condense on their surfaces [17]. Then, the reaction conditions control to some extent, the micro-structure of the organic-inorganic particles locating the thiol groups on the surface of the SiO₂ particles. This location provides accessibility for reacting with the metal ions.

A comparison between Figs. 6 and 7 shows a difference in flocculation times corresponding to a substantial reduction in the number of metal ions required to flocculate thiol-modified silica particles (Fig. 8). The adsorption properties of the silica particles are improved when thiol groups are chemically attached to the particles. This increase is due, on one side, to the sulfur compound because there is a strong affinity of this group for various metals such as Hg, Pb, Cu and other heavy metals [31], and on the other side, to the fact that the thiol group is attached at the end of a short hydrocarbon chain [17] which increase the mobility of this group and consequently the probability of an encounter

with metal ions [32]. Additionally, the propyl chain produces sterical coverage of the silica particle [17] allowing that practically all the thiol groups are available for chemical reaction with the metal ions.

The thiol groups improve the aggregation process not only reducing the CFC for all metal used here (Fig. 8) but also by increasing the flock growth rate (Fig. 7); for Cr and Pb the aggregation rate is larger for silica-thiol particles (by a factor of 5), however for the other three metals (Cd, Cu, Hg) there is a substantial difference (between two and three orders of magnitude larger) when the silica particles are modified with thiol groups.

Fig. 10 shows a result that seems to contradict that shown in Fig. 9. The reason for this difference is the following: for Cu and Hg ions, the flock growth rate is such that the aggregates settle, reducing concomitantly the probability to be in contact with more metal ions in solution. In the case of the other metals (Cr, Pb and Cd) the sedimentation of the aggregates is slower and they remain longer times in the medium allowing, by diffusion, to be in contact with more metal ions. Additionally, the rate of aggregation controls the fractal structure of the flocks and consequently also the sedimentation coefficient of the aggregates [33]. It is necessary to take into account these effects to improve both, the adsorption properties and the aggregation rate.

The fact that the CFC was substantially less (near one order of magnitude) for silica-thiol particles as compared with pure silica, means that these particles are more effective for metal ion adsorption: fewer silica-thiol particles are required to adsorb the same amount of metal ions.

5. Conclusions

The modification of silica particles using thiol groups improves the adsorption of several metal ions in solution and the rate at which the flocks grow with time. These facts allow to reduce the amount of these silica-based particles for metal adsorption and the time required for flocculation. This group shows some selectivity respect to the type of metal ions can be adsorbed on the particles surface.

Acknowledgements

G.H. acknowledges the financial support from CONACYT, while both authors acknowledge partial financial support from Industrias Negromex S.A. de C.V. and the technical support in electron microscopy of Ing. Santiago Diaz Azuara and Ing. Patricia Castillo.

References

- [1] A. McCormick, in: A.Y. Attia (Ed.), *Sol-Gel Processing and Applications*, Plenum, New York, 1994.
- [2] C.J. Brinker, G.W. Sherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Chs. 1–3, Academic Press, New York, 1990.
- [3] W. Lenhard, A. Emmerling, J. Ficke, *Sol-Gel Processing and Applications*, Plenum, New York, 1994.
- [4] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [5] L.C. Klein, G.J. Garvey, *Soluble Silicates*, ACS, 1982.
- [6] S. Braun, S. Rappoport, R. Zusman, D. Avmir, M. Ottolenghi, *Mater. Lett.* 10 (1990) 1.
- [7] S.G. Shyu, T.J. Smith, S. Baskaran, R.C. Buchanan, in: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Eds.), *Better Ceramics Through Chemistry III*, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1988, p. 767.
- [8] M. Yamane, J.B. Caldwell, D.T. Moore, C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Eds.), *Better Ceramics Through Chemistry, Part III*, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1988, p. 767.
- [9] M. Yamane, J.B. Caldwell, D.T. Moore, *J. Non-Cryst. Solids* 85 (1986) 244.
- [10] K. Devlin, B. O'Kelly, Z.R. Tang, C. McDonagh, J.F. McGilp, *J. Non-Cryst. Solids* 135 (1991) 8.
- [11] C. McDonagh, G. Ennis, P. Marron, B. O'Kelly, Z.R. Tang, J.F. McGilp, *J. Non-Cryst. Solids* 147&148 (1992) 97.
- [12] V.M. Castaño, R. Rodríguez, *Polymer-Based Hybrid Organic-Inorganic Materials in Performed of Plastics*, Ch. 25, Hanser, New York, 1998.
- [13] R. Rodríguez, J. Coreño, V.M. Castaño, *Adv. Comp. Lett.* 5 (6) (1996) 169.
- [14] P. Li, I. Kangasniemi, K. de Groot, T. Kokubo, A.U. Yli-Urpo, *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 281.
- [15] I.H. Arita, D.S. Wilkinson, M.A. Mondragon, V.M. Castaño, *Biomaterials* 16 (1995) 403.
- [16] G.P. Fotou, S.E. Pratsinis, N.G. Pinto, *J. Non-Cryst. Solids* 183 (1995) 135.
- [17] N. Husing, U. Schubert, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 807.
- [18] H. Yokogawa, M. Yokoyama, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 23.
- [19] F. Schwertfeger, W. Glaubitt, U. Schubert, *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 85.
- [20] R. Arroyo, R. Rodríguez, *J. Non-Cryst. Solids* 151 (1992) 229.
- [21] R. Rodríguez, R. Arroyo, P. Salinas, *J. Non-Cryst. Solids* 159 (1993) 73.
- [22] J. Buzzola, L. Russi, *Electron Microscopy Principles and Techniques for Biology*, Janes and Bartlett, London, 1991.
- [23] R. Arroyo, A. Campero, R. Rodríguez, *Mater. Lett.* 16 (1993) 89.
- [24] G. Orceel, J. Phalippou, L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solid* 88 (1986) 114.
- [25] J. Ferraro, M. Manghari, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 4595.
- [26] C.J. Brinker, G.W. Sherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Ch. 9, Academic Press, New York, 1990.
- [27] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990.
- [28] R. Lyon, *Nature* 196 (1962) 266.
- [29] X. Li, T.A. King, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 346, 1994.
- [30] F.L. Galeener, J.C. Mickelsen, N.M. Jhonson, in: S.T. Pantelides (Ed.), *The Physics of SiO₂ and its Interfaces*, Pergamon, Yorktown Height, NY, 1978.
- [31] G. Nickless, *Inorganic Sulphur Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [32] N. Husing, F. Schwertfeger, W. Tappert, U. Schubert, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 37.
- [33] M. Chen, W.B. Russel, *J. Colloid Interf. Sci.* 141 (2) (1991) 564.