

**"ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE
FLOCULACIÓN DE PARTÍCULAS DE
SÍLICE MEDIANTE EL USO DE
IONES Pb^{2+} "**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN QUÍMICA**

**PRESENTA
Q. PASTORA SALINAS HERNÁNDEZ**

1997 —

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA.

JURADO

DR. VICTOR CASTAÑO MENESES
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PRESIDENTE

DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMÍREZ
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
SECRETARIO

DR. RUBÉN ARROYO MURILLO
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
ASESOR Y VOCAL

DR. ROGELIO RODRÍGUEZ TALAVERA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
ASESOR Y VOCAL

Con todo mi amor y respeto para mis padres:

Felipe Salinas Marín y Martina Hernández de Salinas, quienes me dieron la vida, cariño y la confianza para poder sobresalir.

Con cariño para mis hermanos: Rosario, Heriberta, Gabina, Ausencia, José Luis y en especial a Gil a quien agradezco la ayuda incondicional, tanto moral como económica que me ha otorgado durante todo mi trayecto de estudiante en esta ciudad; gracias hermanos por todos los momentos buenos o malos que hemos convivido.

A mis sobrinos, a los cuales no enumero por que son muchos, pero a pesar de eso, todos y cada uno de ellos ocupan un lugar especial en mi, y a quienes les recuerdo que para ser alguien en la vida se tiene que trabajar, luchar por lo que deseamos, ser responsable de uno mismo cumpliendo con nuestras obligaciones.

A Fernando: por llenar ese huequito vacío que había en mi vida, por ser tan maravilloso conmigo, al brindarme su amor, su ternura y comprensión. Gracias amor.

En memoria de mi hermano Antonio, quien desde hace cuatro años ya no está conmigo, más sin embargo, hasta ahora no logro entender el "porque" de su ausencia.

AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA por la formación académica y al área de polímeros por proporcionarme lo necesario para la realización de esta tesis..

Al doctor Roberto Alexander Katz, por haberme proporcionado el equipo necesario para realizar el trabajo experimental, por sus opiniones y sugerencias.

A los doctores Rogelio Rodríguez Talavera y Rubén Arroyo Murillo, por asesorarme en el desarrollo experimental de esta tesis.

Al I. Q. Fernando Morales Anzúres por sus opiniones y comentarios en la elaboración de esta tesis.

Al jurado:

Dra. Margarita Viniegra Ramírez

Dr. Victor Castaño Meneses

Dr. Rubén Arroyo Murillo

Dr. Rogelio Rodríguez Talavera

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, gracias a la cual logre realizar esta maestría.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

I.1.- Método sol-gel	3
I-1.1- Alcóxidos metálicos como precursores en el método sol-gel.	6
I-1.2- Efecto del catalizador.	8
I-1.3- Partículas de sílice coloidal.	10
I-2.- Estabilidad de las partículas.	12
I-3.- Agregación de las partículas.	21
I-3.1.- Gelación	23
I-3.1.1- Efecto del tamaño de partículas y de la concentración	23
I-3.1.2- Electrólitos y líquidos orgánicos.	24
I-3.2.- Coagulación.	23
I-3.2.1.- Mecanismo.	25
I-3.2.2.- Coagulación por electrolitos.	26
I-3.2.3.- Cationes monovalentes como agentes puenteadores.	27
I-3.2.4.- Coagulación con cationes metálicos divalentes.	29
I-3.2.5.- Coagulación con cationes polivalentes-sales metálicas básicas.	29
I-3.2.6.- Efecto de concentración de sílice y otros factores.	30
I-3.2.7.- Efecto del tamaño de partícula.	30
I-3.3.- Floculación.	31
I-3.3.1.- Floculación con polímeros orgánicos.	34
I-3.4- Coacervación.	35

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1.- Reactivos.	37
II.2.- Síntesis de las partículas floculantes.	37
II.3.- Caracterización del proceso de floculación.	39

CAPÍTULO III

Resultados y discusión.	41
CONCLUSIONES	57
BIBLIOGRAFÍA.	58
APÉNDICE I	62

INTRODUCCIÓN

Existe actualmente la preocupación de gobiernos y ciudadanos por la contaminación que provocan la industria, la urbanización y en general el desarrollo tecnológico. De esta contaminación, una de las más preocupante debido a su carácter esencial, es la del agua. Entre los contaminantes más importantes de las aguas de desecho industrial se encuentran los metales de carácter tóxico como son: plomo, cadmio, zinc, cobre, mercurio, etc., los cuales pueden contaminar acuíferos tanto superficiales como freáticos, y tienen su origen principalmente en las descargas de aguas residuales provenientes de las industrias relacionadas con los acabados superficiales como la galvanostégica, la metalúrgica y los procesos mineros, la metal-mecánica, la de pinturas en base a pigmentos inorgánicos, y la fotográfica entre otras.

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

Muchos centros de investigación se han abocado a la búsqueda de métodos de tratamientos de aguas residuales que puedan minimizar las descargas de metales tóxicos o removerlos hasta lograr concentraciones que permitan el rehuso del agua, así como la recuperación de muchos metales para su reciclado y rehuso.

Varios métodos han sido diseñados para remover iones metálicos disueltos en aguas de desecho industrial. Este es un proceso complicado porque, entre otros problemas, la presencia de algunas otras sustancias pueden interferir en la eliminación de algunos metales específicos en sistemas acuosos. Por ejemplo, los nitratos y el amonio producen complejos (con muchos metales) reduciendo la capacidad para remover estos metales del agua.

Adicionalmente, el tamaño de los iones metálicos es muy pequeño y usualmente aparecen a bajas concentraciones, siendo entonces difícil removerlos. Por ejemplo, el plomo es generalmente removido del agua por precipitación como carbonato (PbCO_3) ó hidróxido (Pb(OH)_2) [62]. Esto se lleva a cabo por el uso de sosa y cal. En este caso, el pH del agua a tratar tiene que ser previamente ajustado antes del proceso de remoción. Es decir, cuando el plomo es precipitado como carbonato, el pH del agua se ajusta entre 9.0 y 9.5, mientras que cuando se precipita como hidróxido el pH se ajusta a 11.5.

Es común que grandes cantidades de coagulantes y ayudas para coagulantes sean usados para remover los iones metálicos del agua; por ejemplo, las cantidades de químicos requeridos para remover 1 ppm de Cr del agua son: 2.81 ppm de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (97.5%), 1.52 ppm de H_2SO_4 , 2.38 ppm de cal (90%) y 1.85 ppm de SO_2 (lo cual es drásticamente incrementado a 35 ppm sí hay oxígeno disuelto en presencia de agua), relativamente una gran cantidad de sustancias químicas (comparada con la cantidad de metal que tiene que ser removida), tiene que ser adicionadas al agua para remover al respectivo ion metálico. Esto hace al tratamiento costoso y produce una contaminación adicional del agua que ha sido tratada, debida a los compuestos químicos que se le adicionan.

En los procesos de tratamientos de aguas residuales, la floculación es una de las operaciones más importantes, la cual consiste en la aglomeración del material suspendido para formar partículas llamadas flóculos, los cuales se sedimentan por acción de la gravedad. El propósito de la floculación es el de incrementar el tamaño de los sólidos suspendidos de manera que puedan aglomerarse y depositarse ó formar sólidos filtrables.

Uno de los parámetros más importantes para explicar la cinética de la floculación es el tamaño de las partículas floculantes. Esta característica, junto con su carga eléctrica, determinan la cinética del proceso de floculación.

El presente trabajo es un estudio de los procesos de floculación de partículas de sílice inducido por iones de plomo (II). Uno de los objetivos que se persigue es el de caracterizar dicho proceso, utilizando partículas de diferentes tamaños. Las partículas de sílice fueron sintetizadas mediante el método sol-gel, y su floculación se realizó en medio alcohólico (etanol), debido a que es justo el medio en donde se lleva a cabo su síntesis, por lo tanto este alcohol no juega un papel importante en el proceso de floculación.

La caracterización de la síntesis de las partículas de sílice y el proceso de floculación se realizó mediante la técnica de dispersión de luz dinámica, la cual nos permite determinar el cambio del tamaño de dichas partículas con el tiempo. Se realizaron varios experimentos cambiando tanto la concentración de sol como la de plomo, y la solución de los iones plomo se añadió en dos diferentes formas para ver el efecto que tenía sobre la formación de los agregados. La forma de añadir el plomo al sol de sílice modifica grandemente tanto la velocidad de agregación como el tamaño alcanzado por los agregados. Se observó que el tamaño de las partículas se incrementó con el tiempo una vez que la solución de plomo se añadió al sol, alcanzando tamaños lo suficientemente grandes para que los agregados se sedimentaran. Los iones metálicos son adsorbidos sobre la superficie químicamente activa de los soles de sílice, produciendo un incremento en su rapidez de floculación.

CAPÍTULO I

I-1.- MÉTODO SOL GEL

Una de las revoluciones científico-tecnológicas más importantes de la época actual, consiste, sin duda, en el diseño y la fabricación de nuevos materiales, con estructuras y propiedades controladas. El amplio uso de cierto tipo de sustancias orgánicas complejas llamadas alcóxidos metálicos, ha abierto la posibilidad de obtener, a partir del método conocido como sol-gel [1-23], la formación de soles de sílice pura y dopados con una gran variedad de metales.

El nombre de "Proceso Sol-Gel" se le ha dado a un método que consiste en la fabricación de redes formadas por elementos inorgánicos obtenidos por medio de una reacción química que inicia a partir de la hidrólisis de alcóxidos metálicos para formar una dispersión homogénea llamada Sol, la cual es un sistema coloidal. Este puede ser descrito como una dispersión de partículas que tienen un diámetro entre 1 nanómetro (10^{-9} m) y 1 micra (10^{-6} m). Al eliminar el solvente del sol formado, este nos produce un gel, el cual es un sistema polimérico que tiene la apariencia de una gelatina opaca.

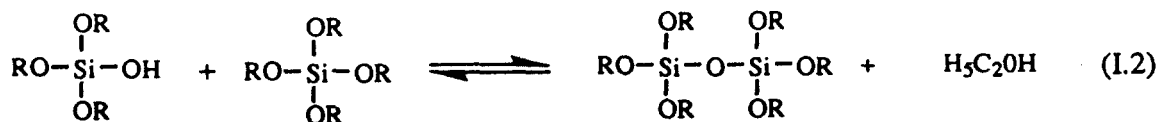
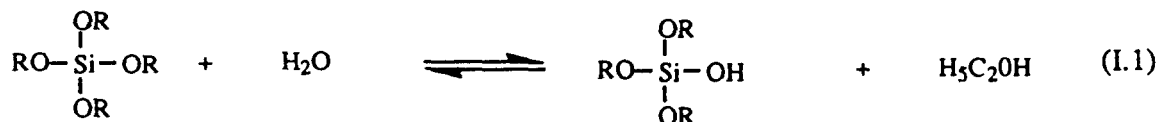
Mediante el método sol-gel no solamente se pueden obtener materiales con una estructura química controlada, si no también es posible obtener partículas nano-estructuradas con tamaño y actividad química controlada. El tamaño de las partículas en el sol puede ser variado cambiando los parámetros de la reacción como: el pH, la temperatura y la concentración de los reactivos. Además, la especie y concentración de los grupos reactivos en la superficie de las partículas pueden ser variados cambiando el pH ó adicionando algún compuesto químico apropiado [2,4,33].

Adicionalmente, las partículas de sílice producidas por este método, son altamente porosas y con una gran actividad química en su superficie (dependiendo del pH). Esto ha permitido hacer uso de estas estructuras altamente porosas y con alta actividad química en su superficie, para la adsorción y consecuente remoción de iones de metales pesados altamente tóxicos los cuales se encuentran en solución acuosa en vertederos de aguas residuales provenientes principalmente de industrias.

Es por estas razones que se puede lograr la fabricación de materiales flocculantes con alta especificidad y eficiencia mediante el control tanto del tamaño de las partículas de sílice como de los grupos funcionales que están presentes en su superficie. Por lo tanto, es

posible diseñar el tipo de floculante apropiado al agua residual que se pretende tratar. Además, es factible seguir la cinética del proceso de floculación de las partículas de sílice, lo cual permite eficientar el proceso y adecuarlo a las necesidades de la planta de tratamiento de aguas residuales.

A pesar de que el método sol-gel es muy complicado, hay un consenso de que hay dos tipos de procesos que lo describen; estos se establecen mediante las tres siguientes reacciones:



La reacción (I.1) describe la hidrólisis del alcóxido de silicio, y las reacciones (I.2) y (I.3) corresponden a las reacciones de condensación donde alcohol y agua son los productos de la reacción. Debido a que el agua esta como reactivo en la ecuación (I.1) y como producto en la reacción (I.3), las reacciones se vuelven auto-catalíticas produciendo estructuras inestables al inicio de la reacción [6].

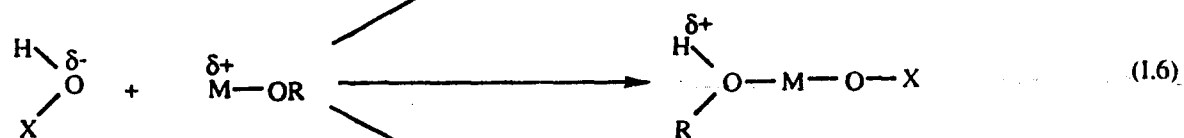
Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones:

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

Actualmente, muchas de las reacciones sol-gel involucran especies hidrolizadas y pueden ser descritas como sustituciones nucleofílicas.



donde X representa: H (hidrólisis), M (condensación), o L (complejación), siendo L un ligando orgánico o inorgánico. Estas reacciones se pueden describir de acuerdo a un mecanismo S_N^2 (sustitución nucleofílica) [58]:



La reacción (I.5) es la adición nucleofílica de un grupo $\text{HO}^{\delta-}$ cargado negativamente al átomo metálico $\text{M}^{\delta+}$ cargado positivamente. El primer paso conduce a un aumento del número de coordinación del átomo metálico en el estado de transición [59]; (I.6) es la transferencia del protón cargado positivamente hacia un grupo OR cargado negativamente; (I.7) es la salida del ligando alcóxido ROH protonado.

Como resultado de estas reacciones, el grupo OR es reemplazado por un grupo OX. Como una regla general la reactividad química del alcóxido metálico, así como su habilidad para aumentar su número de coordinación N, aumenta conforme la electronegatividad del átomo metálico disminuye y su tamaño aumenta, es decir, entre menos electronegativo y más grande sea el átomo metálico, la reactividad del alcóxido aumenta, como puede observarse en la tabla I.1. Como una consecuencia, los alcóxido de

silicio no son muy reactivos; por ejemplo, la velocidad de hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ($K_h = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es alrededor de 5 ordenes de magnitud más grande que la del $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ($K = 5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [59]. Por lo que la gelación del alcóxido de silicio ocurre muy lentamente una vez que el agua es adicionada; para acelerar dicha gelación es necesario utilizar un catalizador por medio del cual las velocidades de hidrólisis y condensación se incrementan ya sea vía catálisis ácida o básica

Tabla I.1

Electronegatividad, E_N , carga parcial, δ_M , radio iónico, r , y número de coordinación máximo, N , de algunos metales tetravalentes ($Z = 4$).

Alcóxido	E_N	δ_M	r (Å)	N
$\text{Si}(\text{OPr}^1)_4$	1.74	+0.30	0.40	4
$\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4$	1.32	+0.60	0.64	6
$\text{Zr}(\text{OPr}^1)_4$	1.29	+0.80	0.87	7
$\text{Ce}(\text{OPr}^1)_4$	1.17	+0.75	1.02	8

I-1.1- ALCÓXIDOS METÁLICOS COMO PRECURSORES EN EL MÉTODO SOL-GEL

Al usar alcóxidos en el método sol-gel, se pueden controlar las características más importantes de los materiales, por la elección de los catalizadores, la cantidad del disolvente, la temperatura de reacción y el tipo de radical alcóxido, así como la temperatura y la velocidad de secado de los geles, con la única desventaja que la transformación del sol al gel es irreversible.

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes, puesto que al reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico.

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

- 1.- El carácter iónico del enlace M-O debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.

2.- El efecto electrónico del radical alquílico, -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O a través de una donación o eliminación de la densidad electrónica del grupo alquilo.

3.- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

El silicio permanece cuadruplemente coordinado ($N=4$) en el precursor así como también en el óxido. Todos los alcóxidos de silicio $\text{Si}(\text{OR})_4$ son tetraédricos y monoméricos. La electronegatividad del silicio es muy alta ($E_N = 1.74$) y su carga parcial muy pequeña (alrededor de +0.3). Por lo tanto, los alcóxidos de silicio no son muy sensibles a la hidrólisis. Su reactividad disminuye cuando el tamaño del grupo alcoxi aumenta; esto es parcialmente debido a una pequeña disminución de la carga parcial del silicio (δ_{Si}), además los factores de impedimento estérico juegan un papel importante durante la formación de intermediarios de silicio.

La hidrólisis y la condensación de los alcóxidos de silicio usualmente son mejorados por catálisis ácida o básica [4]. Los ácidos inorgánicos protonan reversiblemente a los ligandos alcóxidos cargados negativamente y aumentan la cinética de reacción produciendo mejores grupos salientes. Los catalizadores básicos proporcionan mejores grupos nucleofílicos OH^- para la hidrólisis, mientras que los grupos silanoles Si-O^- desprotonados mejoran la velocidad de condensación.

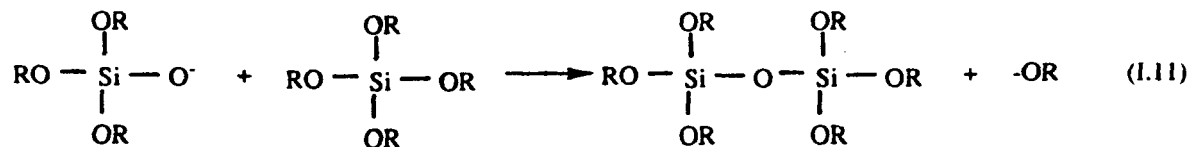
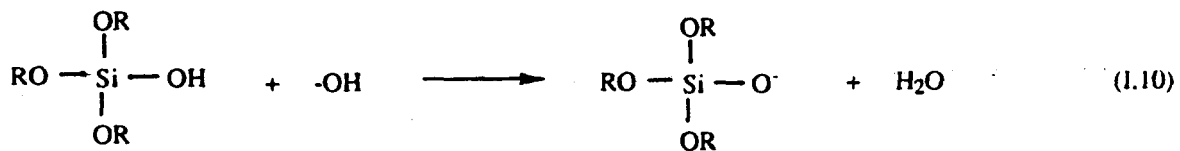
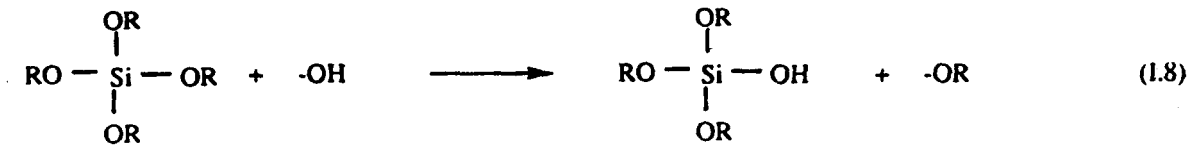
La hidrólisis es favorecida por catalizadores ácidos de modo que se pueden obtener especies $\text{Si}(\text{OH})_4$ adicionando un exceso de agua [56]. La condensación procede rápidamente en la presencia de catalizadores básicos.

El catalizador no solo aumenta la velocidad de hidrólisis y condensación, si no que también conduce a especies poliméricas de diferentes formas. La carga parcial del grupo OR aumenta conforme la capacidad electrodonadora de los ligandos alcoxi, hidroxilo y oxo aumenta. La facilidad de protonación de los grupos OR disminuye cuando la conectividad de los átomos de Si adyacentes aumenta. La condensación catalizada acidamente es dirigida preferencialmente hacia la formación de especies poliméricas, produciendo cadenas poliméricas. La carga parcial positiva δ_{Si} aumenta con su conectividad de modo que la adición nucleofílica de Si-O^- es preferencialmente dirigida hacia la producción de oligómeros intermedios más compactos obteniéndose especies altamente ramificadas [57].

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

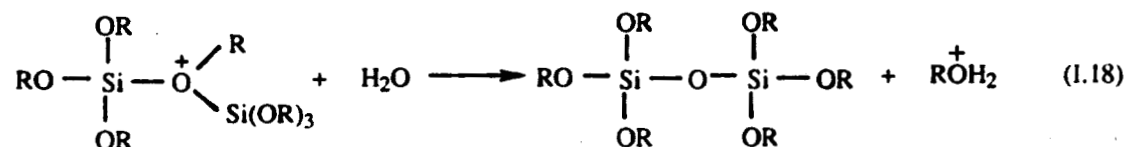
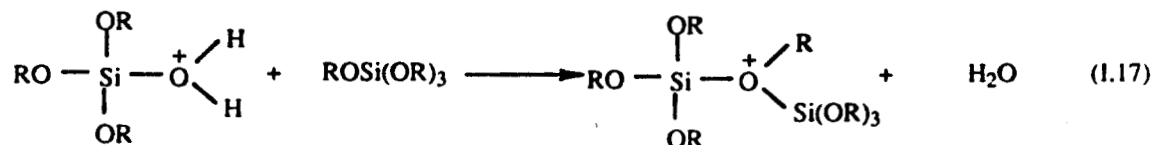
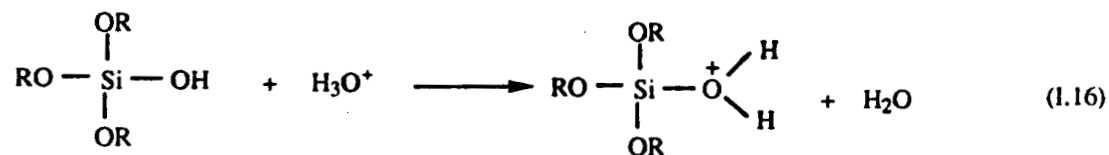
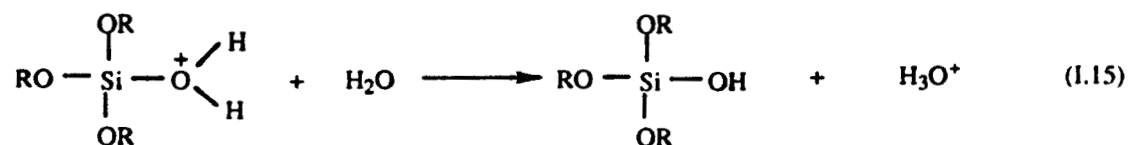
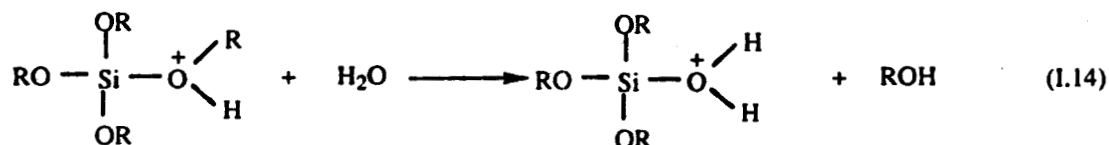
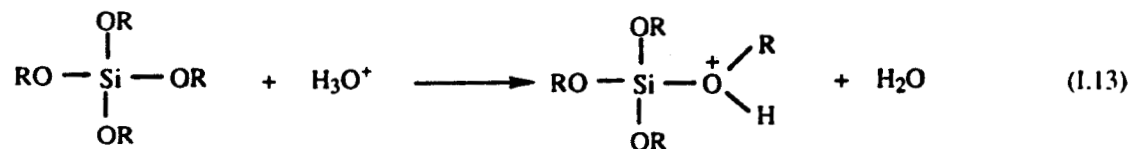
I-1.2.- EFECTO DEL CATALIZADOR

Los mecanismos de hidrólisis y condensación de tetra-alcoxisilanos son diferentes en un pH ácido o básico. En el caso de pH mayores de 7 la velocidad de condensación es alta aunque la de hidrólisis es baja, lo cual provoca que la gelificación sea rápida. Las ecuaciones (I.8) a (I.12) muestran el mecanismo propuesto por Pope [35] para la reacción catalizada con una base (-OH).



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

Para la reacción con pH ácido, la velocidad de hidrólisis es grande y la velocidad de condensación es lenta, lo que ocasiona que la gelificación ocurra lentamente. Pope [37] propuso un mecanismo como el mostrado en las ecuaciones (I.13) a (I.19).



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

I-1.3.- PARTÍCULAS DE SÍLICE COLOIDAL

El término "sílice coloidal" se refiere a dispersiones estables o soles de partículas discretas de sílice amorfa. Esta definición arbitraria excluye soluciones de ácido silícico en el cual las moléculas de polímeros o partículas son tan pequeñas que no son estables.

La sílice coloidal se forma en la naturaleza cuando el agua es saturada con silicio (cuarzo) a temperatura y presión alta, y la solución es removida y enfriada. Tales soles contienen solamente la décima parte del porcentaje de sílice, pero pueden ser concentrados fácilmente por ultra-centrifugación.

Muchos procesos se han desarrollado para la síntesis de la sílice coloidal [24-32], pero en un principio los soles obtenidos eran muy pequeños (entre 2 y 10 nm de diámetro) y muy inestables, además, tenían una concentración de sílice muy baja, entre 10 y 30%. Al paso del tiempo estos procesos se fueron sofisticando de manera que se han podido obtener soles de sílice muy uniformes de hasta 1 micra de diámetro, preparados a partir de la hidrólisis de tetracloruro de silicio. Stober fue el primero en sintetizar partículas de sílice coloidal de tamaño uniforme a partir de alcóxidos [61], usando varios alcóxidos en alcoholes puros y mezclas de alcoholes e investigó la forma y distribución de las partículas como una función del contenido de agua y amoníaco.

La formación de partículas de sílice relativamente monodispersas puede ser cualitativamente entendida en términos de la estabilización superficial y el efecto competitivo de nucleación y crecimiento.

La técnica sol-gel permite producir partículas de sílice de tamaño, y porosidad controlada; cuando las reacciones de hidrólisis y condensación son catalizadas basicamente, la partícula adquiere una carga negativa la cual estabiliza al sistema. Es posible producir de esta forma partículas de sílice con radios de 10 a 500 nm, cubriendo casi todo el intervalo de tamaño coloidal. Sin embargo debido a que el proceso sol-gel es autocatalítico, se producen estructuras inestables al comienzo de la reacción, por lo que la reacción debe continuarse hasta que el tamaño de los soles de sílice hayan alcanzado su valor de estado estacionario [5-10].

Se sabe que la sílice existe en una variedad de formas [11] que difieren física y químicamente unas de otras. Pueden ser cristalinas como el cuarzo ó amorfas como la sílice fundida. Pueden ser hidrofóbicas, como ocurre cuando los grupos químicos de la superficie son principalmente grupos siloxanos Si-O-Si, ó hidrofílicos, cuando la superficie exhibe grupos silanoles Si-OH [33].

La sílice hidrofóbica puede volverse hidrofílica por "hidroxilación" de los grupos siloxanos hacia grupos silanoles (Fig. I.1A y I.1B). Esta reacción es reversible puesto que la sílice hidrofílica se convierte en hidrofóbica por "deshidroxilación", calentando la superficie alrededor de 300°C, lo cual conduce a pérdidas de agua y convierte los grupos silanoles a grupos siloxanos [34]. Cuando estos grupos de la sílice son expuestos al agua por un tiempo prolongado su hidroxilación puede continuar. Esto produce cadenas poliméricas de grupos $-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{OH}$, los cuales pueden vincularse de diferentes formas para formar una red tridimensional o un "gel de sílice" (Fig. I.1D).

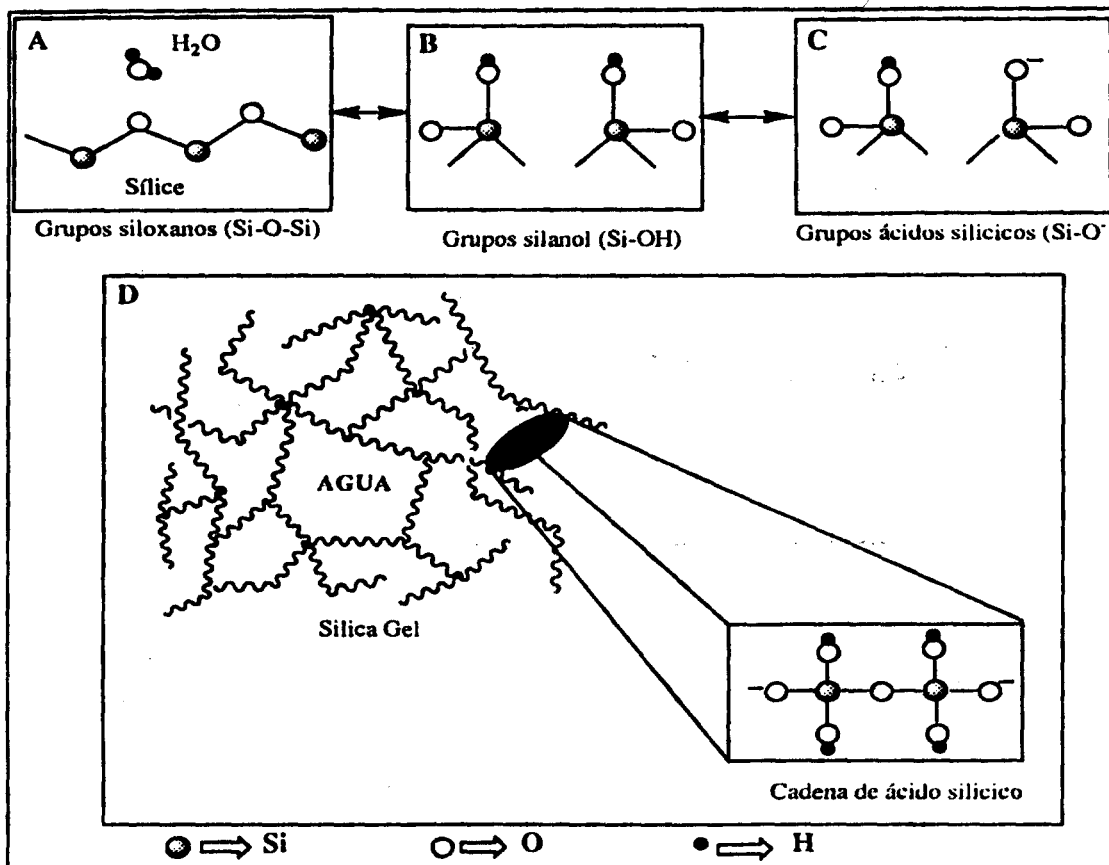


Figura I.1.- Los tres principales grupos de la superficie de la sílice la cual puede ser reversible intercambiando o adicionando o removiendo el agua y protones: grupos siloxanos (Si-O-Si), grupos silanoles (Si-OH), grupos ácido silícicos (Si-O⁻). Los grupos silanol y ácido silícico son hidrofílicos, descargados y cargados respectivamente; los grupos siloxanos son hidrofóbicos. El punto isoeléctrico (IEP) de la superficie de sílice en agua es entre pH 2 y 4.

I-2.- ESTABILIDAD DE PARTÍCULAS DE SÍLICE [4]

La estabilidad y coagulación de soles es el aspecto más ampliamente estudiado de la química coloidal.

Los soles de sílice pueden ser estabilizados contra enlaces siloxanos interpartículas, entre otros de la siguiente forma:

- Por medio de una carga iónica sobre las partículas que permita que se mantengan separadas por repulsión electrostática
- Por estabilización estérica adsorbiendo una capa de material inerte (generalmente un polímero), el cual separa la superficie de la sílice hasta el punto de que evita el contacto directo de grupos silanoles. Cuando dos moléculas de polímero que se encuentran en la superficie de las partículas se aproximan una a otra, éstas se repelen debido a un aumento en la concentración de polímero, lo cual produce una presión osmótica que los separa.

Los procesos de coagulación son evidencia de las fuerzas atractivas de Van der Waals, mientras que la estabilidad de ciertas dispersiones coloidales muestran la existencia de otras fuerzas de tipo repulsivo las cuales compiten con las fuerzas de Van der Waals y previenen la floculación. El balance de estas fuerzas atractivas y repulsivas son las que gobiernan el comportamiento de sistemas coloidales respecto a la coagulación.

Las fuerzas de Van der Waals resultan de tres tipos de interacciones: dipolo permanente-dipolo permanente (fuerzas de Keeson), dipolo permanente-dipolo inducido (fuerzas de Debye) y dipolo inducido-dipolo inducido (fuerzas de London). Estas fuerzas de London son las que producen las atracciones ~~entre~~ partículas coloidales, cuando estas no tienen momentos dipolares permanentes. Cuando los átomos están muy separados los movimientos de sus electrones no están correlacionados, pero para distancias más cercanas los electrones se distribuyen a fin de minimizar la energía del sistema. Los dipolos inducidos producidos en esta forma dan origen una atracción neta, a pesar de que el momento dipolar permanente neto sea cero. Estos dipolos fluctúan con un periodo de $\approx 10^{-16}$ s. Así, si los átomos están separados una distancia más grande de unos 30 nm, en el tiempo que tarda en viajar la onda electromagnética de un átomo a otro, la distribución de electrones de los primeros átomos ya ha cambiado. Este efecto es llamado retardación de las fuerzas dispersivas, y resulta en una atracción reducida (fuerzas de Casimir y Polder); solamente las fuerzas no retardadas son de importancia en coloides.

Las fuerzas de dispersión atractivas son aproximadamente aditivas, de modo que se vuelven importantes para partículas de dimensión coloidal, y representan las fuerzas

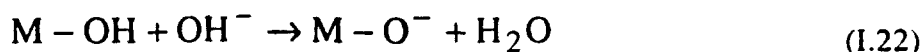
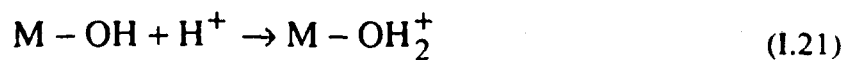
responsables de causar la floculación de los coloides. Para dos placas infinitas separadas por una distancia h , el potencial atractivo es:

$$V_A \propto \frac{-A}{12\pi h^2} \quad (1.20)$$

en donde A (la cual tiene una magnitud del orden de 10^{-19} a 10^{-20}) es llamada la constante de Hamaker la cual es una propiedad del material. Es importante notar que la dependencia de la fuerza con la distancia ha cambiado de $V_A \propto \frac{1}{h^6}$ para átomos a $V_A \propto \frac{1}{h^2}$ para placas; para esferas las fuerzas de atracción involucran una función logarítmica que decae más lentamente que para placas a separaciones pequeñas (comparable al radio de la esfera) y mucho más rápidamente a separaciones grandes.

Para evitar la agregación es necesario poner barreras de dimensiones comparables al potencial atractivo. Esto puede hacerse creando una repulsión electrostática entre las partículas o adsorbiendo una capa orgánica gruesa (llamada barrera estérica) en las partículas para evitar que se acerquen, con lo cual las partículas se estabilizan.

La estabilización de coloides por repulsión electrostática es exitosamente descrita por la teoría DLVO (nombrada así por sus creadores Derjaguin, Landau, Verwey, y Overbeek). Se supone que las fuerzas netas entre partículas en suspensión son la suma de las fuerzas atractivas de Van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostática creadas por cargas adsorbidas sobre las partículas. Las barreras repulsivas dependen de dos tipos de iones que estructuran la doble capa: iones que determinan la carga sobre la superficie de las partículas y, por lo tanto su potencial eléctrico, y los contra-iones los cuales están en solución en la cercanía de las partículas y actúan apantallando las cargas de los iones que determinan el potencial. Para óxidos hidratados, los iones que determinan la carga son H^+ y OH^- los cuales establecen la carga sobre las partículas protonando o desprotonando el enlace MOH en la superficie de las partículas.



La facilidad con la cual los protones son adicionados o removidos del óxido, es decir, la acidez del grupo MOH, depende del átomo metálico. El pH al cual la partícula tiene carga neutra es llamado el punto cero de carga (PZC). A $\text{pH} > \text{PZC}$, la ecuación (I.22) predomina y las partículas están cargadas negativamente, mientras que a $\text{pH} < \text{PZC}$ vemos, de la ecuación (I.21), que las partículas adquieren una carga positiva.

La magnitud del potencial superficial ϕ_0 , depende del pH del PZC, ya que si la partícula esta a un pH mayor del PZC la partícula esta cargada negativamente y si se encuentra a un pH menor esta cargada positivamente, y del potencial de atracción de los iones cargados opuestamente (contra-iones) que están presentes en la solución.

Los óxidos metálicos hidratados son hidrofílicos (literalmente "amantes del agua"), lo cual significa que capas de moléculas de agua están fuertemente adsorbidas en la superficie de una partícula, limitando los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals. Los contra-iones también están fuertemente unidos a las partículas por las fuerzas de Van der Waals, así como por el potencial electrostático de los iones que determinan el potencial. Las fuerzas de atracción se incrementan con la polarizabilidad de los iones, aumentándose con la valencia y con el tamaño de éstos, por ejemplo desde Li^+ a Cs^+ y de F^- a I^- . Sin embargo la densidad de carga de cationes pequeños provoca que estos sean rodeados por una capa de hidratación; de este modo la forma hidratada de un catión pequeño (por ejemplo, Li^+ tiene H_2O asociada), puede tener un tamaño mayor que el de un ion grande (por ejemplo Cs^+). Consecuentemente, para iones de una valencia dada, iones más grandes apantallan más efectivamente la carga superficial que iones pequeños.

La doble capa es ilustrada esquemáticamente en la figura I.2; de acuerdo a la teoría estándar, el potencial decae linealmente a través de la capa de Stern, la cual es la zona estacionaria de iones positivos que cubren la partícula. Esta capa esta rodeada de una capa móvil que es la capa difusa de contra-iones o capa Gouy, donde los contra-iones se difunden libremente; en esta región el potencial electrostático repulsivo de la doble capa varia con la distancia de la partícula, h , de la siguiente forma:

$$V_R \propto e^{-\kappa h} \quad (I.23)$$

donde $1/\kappa$ es la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel y κ esta dada por

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i C_i Z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}} \quad (I.24)$$

en donde F es la constante de Faraday, ϵ_0 es la permitividad al vacío, ϵ es la constante dieléctrica del solvente, c_i y z_i son la concentración y la valencia de los contra-iones del tipo i .

Cuando la longitud de apantallamiento es grande, es decir k pequeña, el potencial repulsivo se extiende lejos de la partícula; este es el caso cuando la concentración de contra-iones es pequeña. Cuando más contra-iones están presentes, el potencial decae más rápidamente con la distancia. Puesto que la fuerza repulsiva F_R es proporcional a la derivada del potencial, entonces la fuerza repulsiva es grande a concentraciones pequeñas de electrolitos (es decir F_R aumenta con k).

$$F_R = \frac{dV_R}{dh} \alpha k e^{-\kappa h} \quad (1.25)$$

Desde luego, adicionando grandes cantidades de contra-iones la doble capa se reduce significativamente reduciéndose también la fuerza repulsiva, permitiendo que las partículas se aproximen unas a otras hasta que el sistema se colapse, o sea se agregue.

Cuando un campo eléctrico es aplicado a un coloide, la partícula cargada se mueve hacia el electrodo con la carga opuesta; este proceso de transporte es llamado electroforésis. Cuando la partícula se mueve, lleva consigo la capa adsorbida y parte de la nube de contra-iones, mientras la porción más distante de la doble capa es atraída hacia el electrodo opuesto. El plano de corte separa la región del fluido que se mueve con la partícula de la región que fluye libremente. La velocidad de movimiento de la partícula en el campo depende del potencial en el plano de corte conocido como el potencial zeta $\zeta(x)$ [37]. En general el potencial $\zeta(x)$ es más pequeño que el potencial superficial ϕ_0 , debido al efecto de apantallamiento de los contra-iones dentro de la superficie de corte. El pH al cual $\zeta(x)$ es cero es el punto iso-eléctrico (IEP), el cual en general no es igual al PZC.

La figura 1.3 muestra el efecto neto de la adición de las fuerzas de Van der Waals y de la repulsión debido a la interacción de las dobles capas, como requiere la teoría DLVO. Cerca de la partícula hay un mínimo profundo en la energía potencial producido por la atracción de Van der Waals, más lejos esta un máximo (o sea una barrera repulsiva) producido por la repulsión electrostática. Si la barrera es más grande que $\approx 10k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzman, la energía producida en una colisión por el movimiento Browniano, generalmente no vencerá la barrera y por lo tanto no provocará la agregación. Conforme la concentración de los contra-iones aumenta, la doble capa es comprimida, por que el mismo número de cargas es requerido para balancear la carga superficial y estas

están ahora disponibles en un volumen más pequeño rodeando a las partículas. Por lo tanto, la fuerza atractiva es igual, mientras la barrera repulsiva es reducida; un mínimo secundario aparece en el diagrama de energía potencial, pero este no es bastante profundo para unir las partículas. Conforme la concentración de contra-iones es incrementada, la repulsión de la doble capa es reducida al punto en que el potencial inter-partícula neto es atractivo y el coloide coagulará inmediatamente.

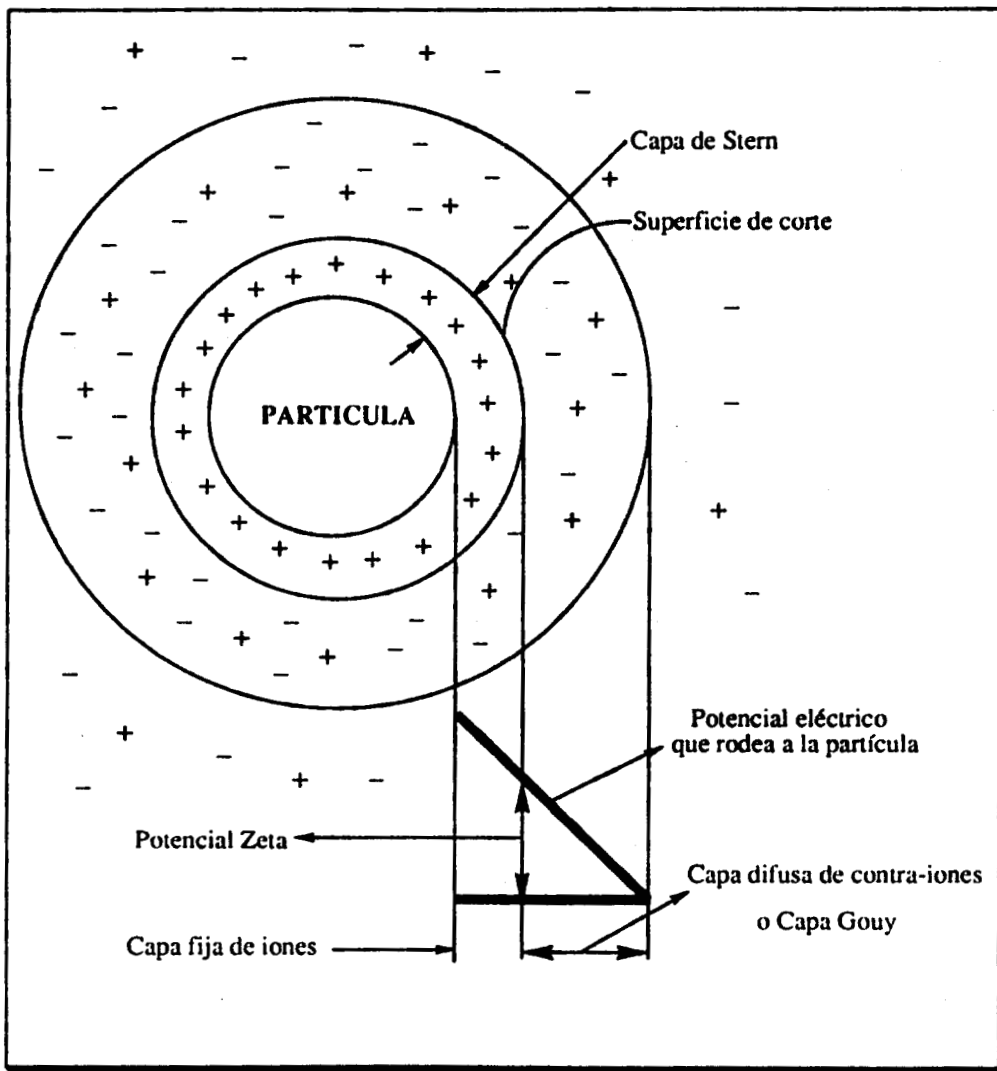


Figura I.2.- Esquema de las capas de Stern y de Gouy. Las cargas de las partículas son positivas.

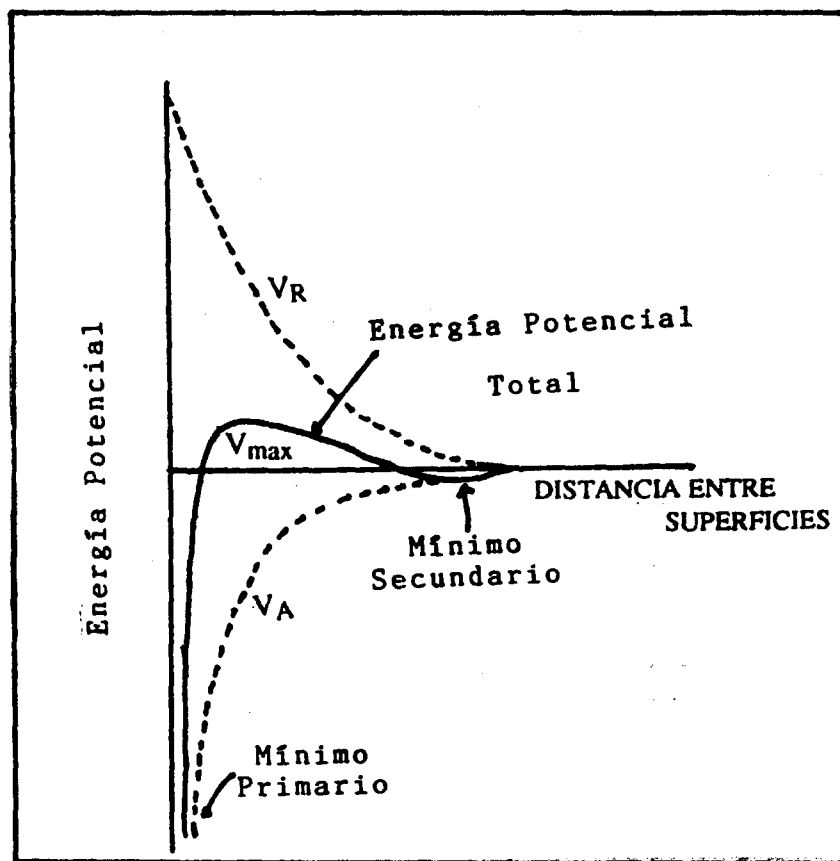


Figura I.3.- Esquema del potencial de DLVO: V_A = potencial atractivo de Van der Waals. V_R = potencial electrostático repulsivo.

La sílice no se ajusta a las reglas de la teoría DLVO debido a que es aparentemente estabilizada por una capa de agua adsorbida que evita la coagulación incluso en el IEP. Esta forma de estabilización es posible debido a que la constante de Hamaker de la sílice es inusualmente pequeña. Para desestabilizar un sol de sílice acuoso, es necesario reducir el grado de hidratación. Se ha demostrado [38] que adicionando sal al sol se produce un intercambio iónico entre el grupo silanol de la sílice con el catión.



en donde M^{z+} es un catión deshidroxilado de carga z .

Puesto que los grupos silanoles son los sitios de adsorción para agua, la sustitución de dichos sitios por intercambio iónico reduce la cantidad de hidratación y también reduce la estabilidad del coloide. Se ha encontrado que a pH bajo, la cantidad de grupos silanoles removidos para desestabilizar un coloide es la misma independientemente del ion usado para el intercambio ($M = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Ca^{2+}, La^{3+}, Al^{3+}$). Pero la estabilidad de las partículas puede volverse a obtener a concentraciones altas de sal, ya que los iones adsorbidos invierten la carga de las partículas proporcionando nuevamente la estabilidad al coloide por medios electrostáticos.

La figura I.4 ilustra un punto muy importante acerca del efecto del tamaño de las partículas sobre la estabilidad: para el mismo potencial superficial, la barrera repulsiva es más grande para partículas más grandes. Este efecto, el cual resulta de la dependencia de V_A y V_r en el radio de la partícula, explica porque la partícula debe de crecer para tener soles estables. El núcleo inicial puede ser inestable, pero una vez que han crecido a tamaños suficiente, la barrera llega a ser bastante grande que evita la coagulación (o posterior crecimiento). La dependencia partícula-tamaño del potencial inter-partícula tiene otra sorprendente consecuencia [39]: si el sol contiene partículas que varían en tamaño, las partículas pequeñas pueden agregarse con partículas grandes, incluso este fenómeno se produce aún cuando las partículas grandes y pequeñas cada una por separado fuesen estables en un sol que estaba monodisperso (es decir, conteniendo solo un tamaño de partícula), pero al mezclarse su agregación ocurre.

De acuerdo a la teoría de la DLVO, la coagulación resulta de la reducción de la repulsión debido a la doble capa, la cual es debida a la disminución del potencial superficial (cambiando el pH) o a un aumento en la concentración del electrólito (contra-iones); la efectividad de un contra-ion en la reducción de la repulsión depende muy fuertemente de la valencia del ion. La regla empírica de Schulze-Hardy indica que la concentración de electrólitos requerida para provocar la floculación, c_f , es inversamente proporcional a la sexta potencia de la carga del ion. A pesar de que esta "regla" es completamente aproximada, es considerada uno de los triunfos de la teoría DLVO [40,41]. La siguiente ecuación define la concentración de electrólitos, c_f

$$c_f = \frac{c\epsilon^3 k^5 B T^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (I.28)$$

en donde c es una constante que depende de la relación de carga catión a anión, e es la carga del electrón y las otras variables han sido previamente definidas. La dependencia muy fuerte en z refleja la habilidad de iones altamente cargados para apantallar el potencial

superficial. Sin embargo, como fue notado anteriormente, la atracción de una partícula no es simplemente electrostática. La tendencia para que un ion sea adsorbido depende de su tamaño y polarizabilidad, además de su carga; esos factores contribuyen a la naturaleza aproximada de la regla de Schulze-Hardy. En general, esta regla no es obedecida por iones que se quimisorben o causan reacción química [42].

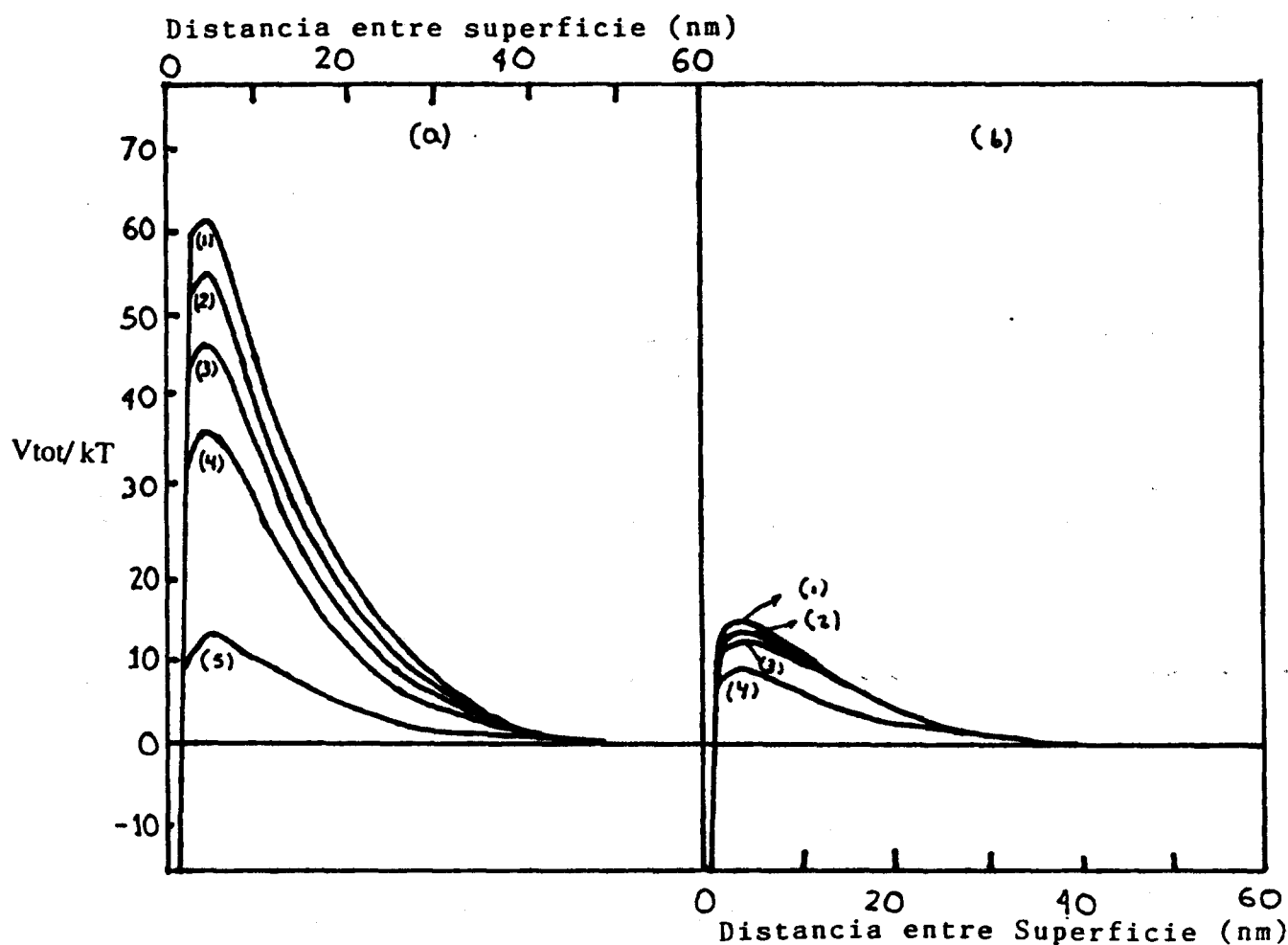


Figura 1.4.- Curvas teóricas de la energía potencial total en función de la distancia de separación de dos partículas esféricas de radio a_1 y a_2 y potencial superficial igual (35.86 mV). $A = 5 \times 10^{-20}$ J, $1/K = 10^{-6}$ cm⁻¹. $e = 78.5$. (a): $a_1 = 125$ nm, $a_2 = 125$ nm (1), 100 nm (2), 75 nm (3), 50 nm (4), 12.5 nm (5). (b) $a_1 = 12.5$ nm, $a_2 = 125$ nm (1), 100 nm (2), 75 nm (3), 12.5 nm (4).

Puesto que la atracción no es simplemente electrostática, es posible que los iones se adsorban a tal grado que invierten el signo del potencial ζ [41]. Debido a que los cationes polivalentes se hidrolizan a pH relativamente bajo [43,44] pueden invertir la carga en el coloide y producir estabilización electrostática en un amplio rango de pH. La inversión de

carga de las partículas de sílice se produce cuando hay un exceso de la concentración de floculación crítica (CFC) requerida para cubrir la superficie de dichas partículas, es decir conforme la concentración de iones metálicos se incrementa, la superficie de las partículas se van cubriendo gradualmente con los policationes adsorbidos los cuales finalmente cubren toda la superficie; al haber un exceso de estos, la carga de las partículas cambia de negativa a positiva.

Aunque los sistemas acuosos son comúnmente estabilizados por la doble capa electrostática, es también posible evitar la coagulación con la adsorción de una capa gruesa de moléculas orgánicas la cual constituye una barrera estérica. Esta técnica es ilustrada en la figura I.5. La capa adsorbida evita el acercamiento de las partículas mediante dos mecanismos: entrópico y entálpico. Cuando la capa de partículas vecinas se traslapan, la libertad de movimiento de las cadenas es disminuida, lo cual reduce la entropía del sistema. Al mismo tiempo, las moléculas del solvente que rodean la cadena polimérica son removidas y esto cuesta energía; esencialmente una presión osmótica es creada con el objeto de adsorber el solvente de nuevo dentro del espacio entre las partículas y empujarlas por separados.

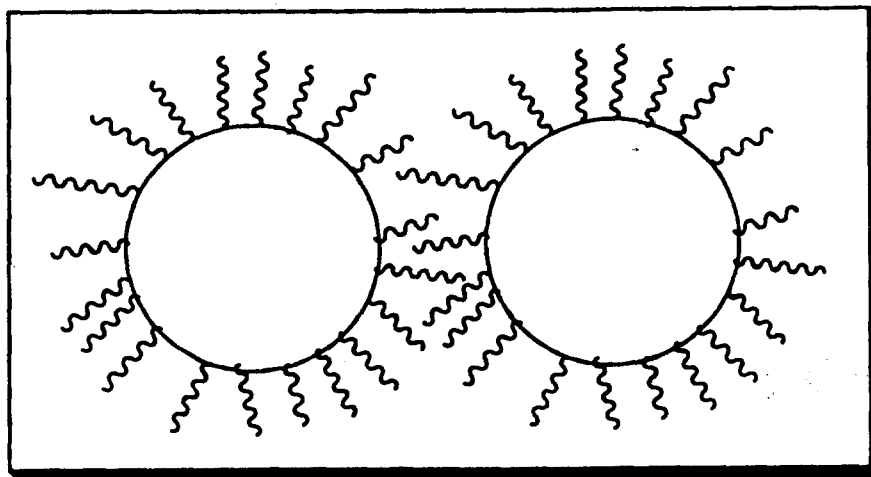


Figura I.5.- Ilustración esquemática de la barrera estérica.

Para proporcionar una barrera efectiva, la capa de moléculas orgánicas adsorbida debe reunir los siguientes requisitos [45]:

(1)- Las superficies de las partículas deben ser completamente cubiertas para evitar que las cadenas poliméricas se unan a dos partículas, produciendo lo que se conoce como floculación puenteada;

- (2)- El polímero debe estar firmemente anclado a la superficie a fin de que no pueda ser desplazado durante una colisión browniana;
- (3)- La capa debe ser suficientemente gruesa (típicamente mayor a 3 nm) para mantener los puntos de acercamiento fuera del rango de las fuerzas atractivas de Van der Waals;
- (4)- La porción no anclada del polímero debe estar bien solvatada por el líquido.

Se sabe que copolímeros en bloque son barreras estéricas particularmente efectivas debido a que un extremo de la cadena puede fabricarse de un material que se adsorba fuertemente a la superficie, mientras que el resto puede hacerse para tener una afinidad alta con el solvente.

I-3.- AGREGACIÓN DE PARTÍCULAS [33]

A veces no se reconoce que hay diferencias básicas entre la gelación y la coagulación o floculación. Todos estos procesos involucran partículas coloidales unidas, formando una estructura tridimensional. Pero cuando un sol es gelado, este primero se vuelve viscoso y posteriormente adquiere rigidez. Por otra parte, cuando un sol es coagulado o floculado se forma un precipitado. En un sol concentrado el precipitado puede ser también voluminoso para separarse y permanecer como una masa tixotrópica, pero en un sol diluido el precipitado sedimentará. La diferencia se muestra en la figura I.6.

Se ha establecido la diferencia entre los términos "coagulación" y "floculación". El término "floculación" debe ser usado en el caso especial de agregación en el cual la estructura final es promovida por puentes de moléculas orgánicas o partículas inorgánicas coloidales formando una red tridimensional holgada, o sea porosa, los cuales permiten fácilmente su filtración. Por otra parte, el término coagulación viene del latín que significa "unirse" y por lo tanto es usado para casos donde las partículas se transforman juntas en agregados relativamente densos o clusters los cuales sedimentan compactándose y por consiguiente son difíciles de remover por filtración. Es obvio que no hay distinción de forma entre los términos.

La palabra agregación se usa para todas las formas en las cuales las partículas coloidales se unen. Así, la agregación incluye lo siguiente:

1.- Gelación: las partículas se unen en cadenas ramificadas donde las partículas llenan todo el volumen de modo que no hay incremento en la concentración de sílice en

alguna región macroscópica del medio. En su lugar, el medio total se vuelve viscoso y solidifica en una red de partículas las cuales por acción capilar retienen el líquido.

2.- Coagulación: las partículas se transforman en grupos de empaquetados compactos, en los cuales la sílice esta más concentrada que en el sol original, de modo que los coágulos sedimentan como un precipitado relativamente denso.

3.- Floculación: las partículas son unidas por puentes de los agentes floculantes, los cuales son suficientemente grandes; la estructura agregada permanece abierta y voluminosa.

4.- Coacervación: es un cuarto tipo de agregación en el cual las partículas de sílice están rodeadas de una capa de material absorbente, el cual hace a las partículas menos hidrofílicas, pero no forman puente entre ellas.

Aparentemente, las diferencias se notarían principalmente en soles diluidos conteniendo solamente un porcentaje bajo de sílice, pero en mezclas concentradas uno puede distinguir un gel el cual es rígido, pero no entre un coágulo y un floculo, por lo que muchos autores usan los términos floculación y coagulación indiferentemente.

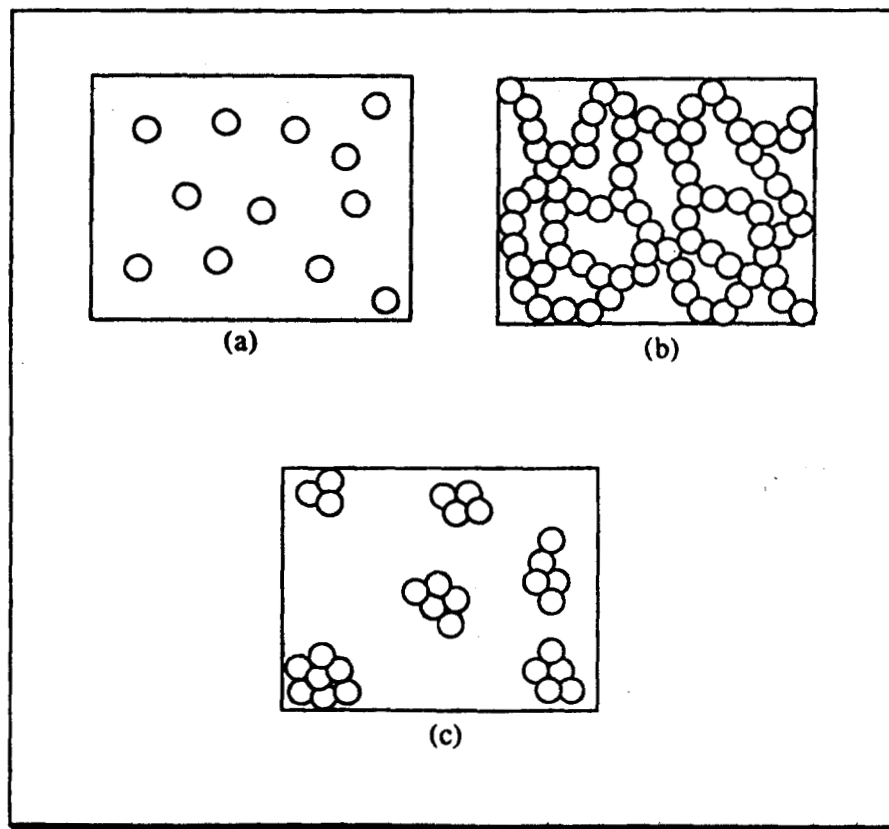


Figura I.6.- Sílica gel versus precipitado. (a) sol; (b) gel, (c) floculación y precipitación.

I-3.1.- GELACIÓN

El paso básico en la formación del gel es la colisión de dos partículas de sílice con carga suficientemente baja en su superficie de tal manera que les permita ponerse en contacto, de modo que los enlaces siloxanos sean formados uniendo a las partículas irreversiblemente. La formación de estas uniones requiere la acción catalítica de iones hidroxilos. La evidencia de esto lo proporciona el hecho de que la velocidad de formación del gel en el rango de pH 3-5 aumenta con el pH y es proporcional a la concentración de iones hidroxilos.

La figura I.7 es una representación esquemática del efecto catalítico de los iones hidroxilos con el aumento en el pH, y la disminución en el número de colisiones efectivas entre las partículas con el aumento de pH y de la carga de las partículas. El resultado neto de estos dos efectos es un máximo en la velocidad de gelación alrededor de pH 5. En el rango 8-10, los soles son generalmente estables en ausencia de sales.

Hay también una región de estabilidad temporal alrededor de pH 1.5. Abajo de pH 1.5, trazas de HF catalizan la agregación y gelación [53].

I-3.1.1- EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS Y DE LA CONCENTRACIÓN

Estos dos factores están interrelacionados. La velocidad de gelación al parecer es proporcional al área total de la superficie de las partículas de sílice presentes en un volumen dado de sol. Puesto que el área superficial específica de la sílice varía inversamente con el diámetro de la partícula, los soles que tienen la misma relación de concentración a diámetro de la partícula, gelan aproximadamente a la misma velocidad. Así, bajo condiciones equivalentes, un sol al 10% y 10 nm de diámetro se espera que gele a la misma velocidad que un sol al 20% y 20 nm de diámetro.

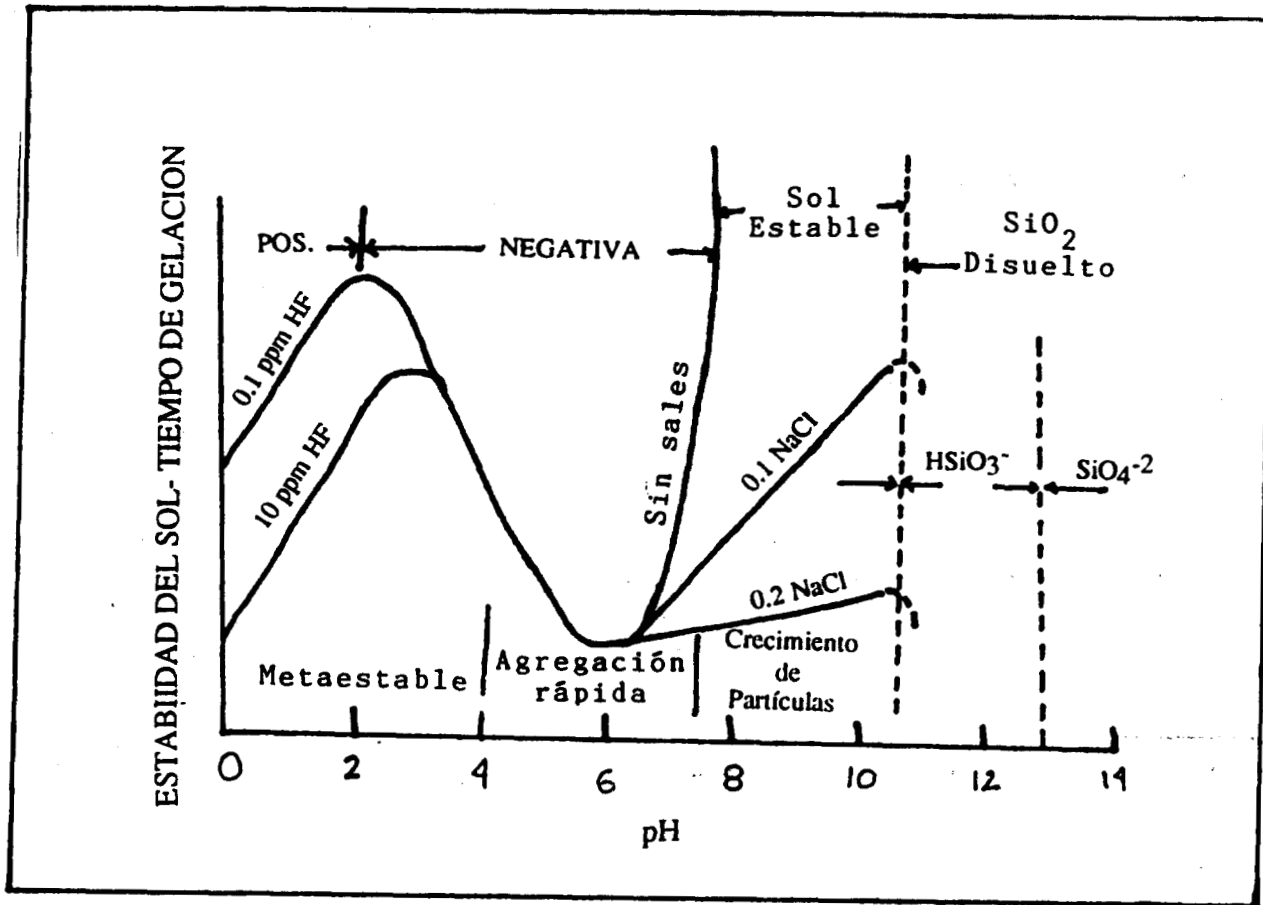


Figura I.7.- Efecto del pH en las colisiones del sistema sílice-agua

I-3.1.2.- ELECTRÓLITOS Y LÍQUIDOS ORGÁNICOS

Abajo de pH 3.5, la velocidad de gelación se ve influenciada por la presencia de sales, mientras que los líquidos orgánicos miscibles con agua, tales como algunos alcoholes, retardan la gelación. Arriba de pH 3.5 donde la sílice tiene carga negativa, la adición de sal reduce el efecto de repulsión electrostática neta y la coagulación y gelación son grandemente aceleradas. La adición de una sal a un sol diluido conduce aproximadamente a la gelación y precipitación, mientras que en un sol concentrado la coagulación es rápida e indistinguible de la gelación. De esta forma, cuando una sal es adicionada a un sol de sílice concentrado a pH 9, el gel o precipitado formado puede peptizarse a sol, es decir, si inmediatamente diluimos o acidificamos el gel o el precipitado

volvemos a tener el sol, en caso contrario en unos cuantos segundos puede ser gelado irreversiblemente.

I-3.2.- COAGULACIÓN

I-3.2.1.- MECANISMO

Los coloides se han clasificado como liofílicos o liofóbicos, y en el caso de que el medio sea agua, como "hidrofílicos" o "hidrofóbicos". La estabilidad de los soles hidrofóbicos depende principalmente de la carga sobre las partículas, mientras que en los soles hidrofílicos, las partículas se estabilizan por "solvatación" o "hidratación".

La coagulación se considera como el resultado de las fuerzas de atracción de Van der Waals, en las cuales dos partículas se atraen en el momento de colisión sin oponerse a las fuerzas de repulsión electrostáticas que están presentes entre las partículas similarmente cargadas.

Hay dos factores que retardan la coagulación de la sílice:

- 1.- La "hidratación" de la superficie de las partículas por una capa de moléculas de agua, la cual forma puentes de hidrógeno con los grupos SiOH.
- 2.- La carga iónica negativa sobre las partículas la cual es rodeada con cationes positivos tal como Na^+ formando la doble capa a pH arriba de 3.5.

Para soles de sílice diluidos alrededor de pH 2, donde hay carga iónica pequeña sobre las partículas, la coagulación por electrolitos no es observada, probablemente debido a la capa de hidratación.

En el intervalo de pH 8-10, los soles de sílice son estables si la concentración de electrolitos es baja, pero son coagulados cuando se adicionan sales. Se han considerado dos mecanismos de agregación:

- 1.- Atracción partícula-partícula por fuerzas de Van der Waals descritas matemáticamente por London y extendidas para partículas coloidales por Hamaker [46].
- 2.- Puenteadando partícula-partícula por floculación o agentes floculantes.

En el primer caso la atracción conduce a la coagulación cuando la fuerza de repulsión entre las partículas que tienen carga iónica similar, es reducida por la adición de una concentración de floculación crítica (CFC) de floculante. En este caso la atención se concentra en las propiedades del medio de dispersión más que en la adsorción de los iones sobre las partículas floculadas.

Por otra parte cuando los agentes floculantes son moléculas poliméricas u otras partículas coloidales y la mayor parte se adsorbe en las partículas a la CFC, la cantidad de agente requerido se relaciona directamente con el área superficial de las partículas floculadas. Sin embargo, sí el agente es una simple sal como cloruro de sodio, la cual requiere un exceso grande en solución a la CFC, entonces la adsorción en la coagulación no es fácil de medir y un mecanismo posible de puenteo para estos iones es difícil de demostrar. Se supone que las fuerzas de atracción son las de Van der Waals, por lo que el mecanismo de floculación puede sencillamente implicar iones adsorbidos tales como Na^+ los cuales mantienen a las partículas juntas en sus puntos de contacto.

Las fuerzas de Van der Waals son referidas como "fuerzas de dispersión". Es posible que las fuerzas de dispersión jueguen un papel pequeño o no en el sistema de sílice; puesto que la sílice es el sistema de óxido más complicado que se conoce [47] ya que muestra una estabilidad máxima en el punto de carga cero, tiene una constante de Hamaker muy baja de modo que las fuerzas de dispersión son muy pequeñas, y por lo menos en cierto rango de pH la agregación involucra enlaces químicos. Además se ha señalado [48] que una capa de agua apantalla las fuerzas de dispersión entre partículas coloidales. Así, las fuerzas de dispersión probablemente no jueguen un papel importante excepto en el caso de partículas mayores de 100 nm.

I-3.2.2- COAGULACIÓN POR ELECTRÓLITOS

Este tipo de coagulación ha sido investigado por medio siglo y el mecanismo todavía no es totalmente entendido. Al adicionar electrólitos baja el potencial zeta y las cargas sobre las partículas son reducidas más allá de cierto punto donde las atracciones de Van der Waals entre éstas puedan vencer la repulsión iónica, por lo que las partículas pueden unirse.

Algunos autores [49-52] proponen que este tipo de agregación puede explicarse por medio de la teoría de la doble-capa, pero otros argumentan que no es posible, ya que una capa de agua estabiliza a las partículas. Además se ha señalado [38] que el catión de la sal coagulante intercambia ion con el protón del grupo silanol de la superficie de la partícula, por lo que se propone que con cada ion adsorbido, la superficie de la sílice pierde un sitio silanol para enlaces de hidrógeno con agua, y en este sentido es "deshidratada", incrementándose el carácter "liofóbico" por lo que el sol se vuelve más susceptible para la coagulación por electrólitos. Esto depende de las condiciones de pH ya que las partículas

tienen que ser capaces de formar enlaces ácido-base. Por ejemplo a pH 11, sales de sodio y litio producen la coagulación mientras que sales de potasio, rubidio y cesio no, esto es debido a que las partículas están cubiertas totalmente con grupos básicos a este pH, y no son capaces de formar dichos enlaces ácido-base, por lo tanto los iones sodio o litio pueden ser el agente de enlace interpartículas o "factor puente".

I-3.2.3.- CATIONES MONOVALENTES COMO AGENTES PUENTEADORES

En este caso la floculación es debida a enlaces interpartículas a través de cationes y si un mecanismo de puenteo es involucrado, la cantidad adsorbida de cationes floculantes por unidad de área superficial podría disminuir con el aumento del tamaño de las partículas de sílice. No es fácil determinar si los cationes adsorbidos durante la floculación son concentrados al área de contacto partícula-partícula, pero esto puede esperarse si los cationes son los que forman los puentes.

Los cationes monovalentes actúan como puentes debido a que se coordinan con los oxígenos de la capa de agua que cubre a las partículas; por ejemplo, el ion sodio en solución es rodeado por átomos de oxígeno de hidratación de seis moléculas de agua. Esto sugiere que cuando un ion sodio es adsorbido en la superficie de las partículas de sílice, uno o más átomos de oxígeno de hidratación del agua son desplazado por el oxígeno del grupo silanol superficial (SiOH), el cual se une directamente al sodio. De esta forma, la carga positiva del ion sodio neutraliza la carga negativa del ion hidróxilo adyacente adsorbido el cual es responsable de la carga superficial y una adsorción compleja neutra es formada. Si esto puede ocurrir en una concentración alta del ion sodio por arriba de la CFC, no hay razón por la cual una o más de las moléculas de agua que están todavía unidas a la superficie expuesta del ion sodio no puedan ser desplazadas por los grupos silanoles de la superficie de una segunda partícula colisionante (ver figura I.8). El ion sodio debe por lo tanto actuar como un puente entre dos partículas de sílice.

Si esta teoría es correcta, un coágulo puede formarse tan pronto como hay suficiente intercambio del ion sodio u otros cationes coordinados al oxígeno en la superficie de cada partícula de sílice para proporcionar más de dos puntos de contactos con otras partículas. Dos puntos permiten solamente formar cadenas de partículas, o sea agregados lineales. Con cantidades más grandes de sodio en la superficie, cada partícula podría tener

entre tres o seis puntos de contacto con partículas vecinas formando progresivamente agregados más densos.

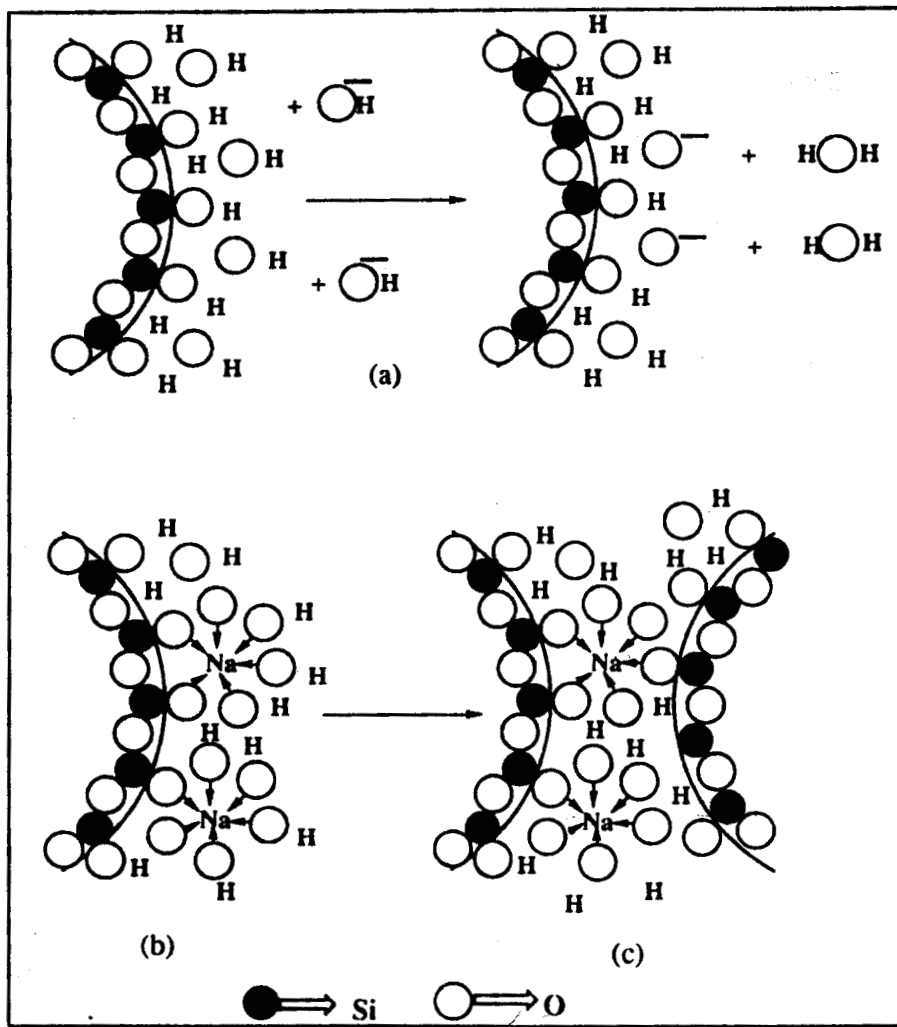
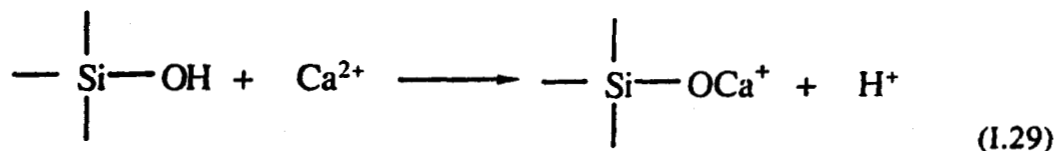


Figura 1.8.- Posibles enlaces entre las partículas de sílice a través de la coordinación con flocculantes catiónicos metálicos. (a) Los iones hidróxilos transfieren carga negativa a la capa de agua enlazada por hidrógeno a los grupos silanoles en la superficie de la partícula: equivalente a la adsorción de iones hidroxidos; (b) los iones de sodio son adsorbidos en los sitios negativos formando complejos neutros; (c) las colisiones con el área descargada de una segunda partícula permite a los iones sodio coordinarse con los oxígenos del silanol y el agua enlazada a la superficie, formando uniones entre las partículas.

1-3.2.4.- COAGULACIÓN CON CATIONES METÁLICOS DIVALENTES

La característica de un catión divalente es que cuando éste es adsorbido en la superficie de sílice amorfa, una sola carga negativa es neutralizada, y un ion hidrógeno es liberado, por lo menos en la primer etapa, como se muestra a continuación.



A pH de 9 los iones divalentes son adsorbidos y actúan como sitios cargados positivamente. La coagulación ocurre tan pronto como la superficie de la sílice es saturada con iones divalentes, debido a que éstos pueden actuar como puentes reaccionando con dos partículas en sus puntos de contacto. Cuando se realizó el estudio de la adsorción de iones calcio en el rango de pH de 8-9 se encontró que cada ion Ca^{2+} adsorbido remueve de la superficie de la sílice solamente 1.0 ± 0.05 iones OH^- , y que la coagulación debería ser a un pH ligeramente menor que el pH al cual el hidróxido metálico u óxido es precipitado, puesto que si el pH es más alto que este punto crítico el cual depende del ion metálico, la sílice es coagulada acompañada con hidróxido metálico.

1-3.2.5.- COAGULACIÓN CON CATIONES POLIVALENTES-SALES METÁLICAS BÁSICAS

Existe una marcada diferencia entre coagulación por iones divalentes Ca^{2+} ó trivalentes Al^{3+} o La^{3+} y por policationes básicos polivalentes de metales trivalentes. Los últimos suponen las características de partículas coloidales muy pequeñas cargadas positivamente llevando cargas múltiples los cuales son adsorbidos en la superficie de la sílice siendo la adsorción esencialmente irreversible.

Es posible que la coagulación de las partículas de sílice por cationes monoméricos, policationes o partículas coloidales cargadas positivamente ocurre, como ya lo hemos mencionado, a través de un mecanismo de puentado en el sentido que estas entidades cargadas positivamente sirven para neutralizar las cargas negativas en las partículas de sílice en sus puntos de contacto y quedarse en el precipitado. Sin embargo, su relativa eficacia

depende de la fracción de las especies coagulantes que son adsorbidas en las partículas de sílice coloidal en la CFC en solución. Por ejemplo, las especies policationicas de hierro (III) actúan como puentes para inducir la agregación de estas partículas; aun cuando el hierro esta por arriba de su punto iso-eléctrico, la adsorción de tales especies de hierro en sílice que tienen la misma carga deben involucrar la formación de uniones Si-O-Fe. Esto soporta la idea que la formación de enlaces químicos entre partículas de sílice a través de un átomo intermediario o partícula enlazante puede ser la "fuerza de atracción" importante además de las asumidas fuerzas de Van der Waals, por lo menos en el caso de la sílice.

I-3.2.6.- EFECTO DE CONCENTRACIÓN DE SÍLICE Y OTROS FACTORES

Puesto que la floculación involucra la colisión de partículas, es evidente que la velocidad de floculación depende más del número de partículas por unidad de volumen en solución que de la concentración de sílice. Así, a una concentración de sílice de 1% hay 1000 veces más partículas en un sol de 10 nm que en uno de 100 nm. Las partículas más pequeñas se mueven con velocidades más altas, debido a su movimiento browniano, las cuales pueden ser bastante altas para romper completamente la barrera iónica por lo que la agregación ocurre más rápidamente.

I-3.2.7.- EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS

De acuerdo a la teoría DLVO, la concentración crítica de un ion coagulante sería independiente del tamaño de las partículas del coloide que se quieren flocular pero se ha demostrado, tomando en cuenta el mínimo primario y secundario, que la estabilidad coloidal se incrementa con el tamaño de partícula; alcanza un máximo y entonces disminuye. Tal comportamiento nunca ha sido notado en el caso de sílice coloidal con tamaño de partículas en el rango de 5-100 nm.

En el caso de la sílice coloidal donde la floculación depende directamente del tamaño de las partículas, se ha reportado [54] que en el caso de la floculación de partículas de sílice coloidal de 4-130 nm de diámetro con Ca^{2+} en el rango de pH de 8-9.5, hay una marcada variación de la CFC con el tamaño de partícula. Sin embargo, para observar éste

efecto es necesario definir la CFC como la cantidad de ion calcio todavía en solución, excluyendo la cantidad adsorbida en la superficie de la sílice.

Para la coagulación, un número crítico de iones calcio pueden ser adsorbidos por nanómetro cuadrado de superficie de sílice independiente del tamaño de partícula, pero para lograr este grado de adsorción es necesario mantener una concentración alta de calcio en solución cuando las partículas son pequeñas. En la superficie de la sílice, la cual ya contiene cargas negativas, cada ion de calcio adsorbido libera solamente un ion hidrógeno, creando una carga negativa adicional en la superficie, de modo que cada ion de calcio adsorbido retiene una carga positiva. En la superficie más favorable de partículas pequeñas, cada ion calcio adsorbido en la superficie de la partícula, es repelido por su vecino con una fuerza resultante alejándolo de la superficie de la partícula, de modo que una concentración más alta en la solución es requerida para mantener la concentración crítica de calcio adsorbido para la coagulación. La coagulación es probablemente debida a la atracción entre superficies, las cuales muestran un mosaico de cargas positivas y negativas, de tal manera que se requiere una orientación entre las partículas para que un sitio positivo sea atraído por uno negativo.

Este comportamiento es probablemente restringido a cationes divalentes grandes y posiblemente a monovalentes, puesto que en el caso de iones sodio no es evidente que la concentración de cargas negativas en la superficie, a un pH y concentración de ion sodio dados, varíe con el tamaño de las partículas.

La floculación por el ion Ca^{2+} aparentemente no produce enlaces siloxanos permanentes entre partículas de sílice. El ion calcio, a diferencia del ion sodio, es bastante grande por lo que evita el contacto directo entre las partículas de sílice de tal manera que enlaces directos Si-O-Si no ocurren. Además, se ha encontrado que las partículas de sílice pueden ser coaguladas en solución diluida [55] y el coágulo después puede ser redispersado en agua removiendo el ion calcio.

1-3.3.- FLOCULACIÓN

La floculación de un sol de sílice ocurre con la adición de un coloide polimérico o partícula; el sol de sílice es unido por la micela o partícula la cual es adsorbida simultáneamente en la superficie de dos partículas de sílice diferentes. Tal adsorción ocurre por que el agente es catiónico y es atraído a la superficie de la sílice cargada negativamente,

o por que este contiene un grupo donador de electrones tal como el oxígeno de un poliéster, y es unido a la superficie de la sílice por enlaces de hidrógeno. Lo último no ocurre a pH altos donde la superficie de la sílice esta sumamente cargada, pero sí a pH bajos donde la superficie consiste de grupos silanoles neutros. Así, agentes orgánicos floculantes son: a) surfactantes catiónicos los cuales forman micelas, b) polímeros orgánicos catiónicos y c) compuestos orgánicos solubles en agua no aniónicos o polímeros que contienen grupos electrodonadores tales como éter, hidróxilo o amida. Los mecanismos son representados en las figuras I.9-I.11.

El mecanismo por el cual las partículas de sílice son unidas depende del tipo de agente floculante: si el agente es adsorbido en la superficie y orientado de tal modo que las áreas hidrofóbicas son producidas, estas áreas en partículas diferentes vienen a formar micelas. También es posible considerar esto como la adsorción de dos partículas de sílice en oposición, comparadas con una micela surfactante en solución. Sin embargo, la floculación puede ocurrir cuando la concentración de surfactantes catiónicos es menor que la concentración crítica para formar micelas en la ausencia de partículas de sílice, sugiriendo que la micela es estabilizada en el punto de contacto entre partículas sólidas.

El segundo mecanismo más comunmente reconocido es donde el polímero orgánico o partícula coloidal inorgánica se unen a dos partículas de sílice diferentes y actúan como un puente.

Para un sol particular bajo condiciones dadas, la adición gradual de agente floculante primero produce la floculación de solamente una porción de las partículas coloidales, y conforme se va aumentando la concentración del agente floculante, las partículas de sol son completamente precipitadas. La floculación completa ocurre cuando hay suficiente floculante adsorbido para producir puentes en un promedio de 3 puntos de contacto por partícula, para formar una red tridimensional. Después, más del floculante es adsorbido en el precipitado hasta que toda la superficie es cubierta. Dependiendo de la naturaleza del floculante, si se adiciona más cantidad de este, más partículas se pueden redispersar ya que cada una de estas es rodeada de una capa adsorbida de "floculante" y las partículas ahora tienen una carga positiva que las estabiliza.

Por lo tanto es obvio que el término "floculación" describe la acción del agente solamente cuando una cantidad crítica esta presente, puesto que con más adición, el agente floculante se convierte en agente estabilizante.

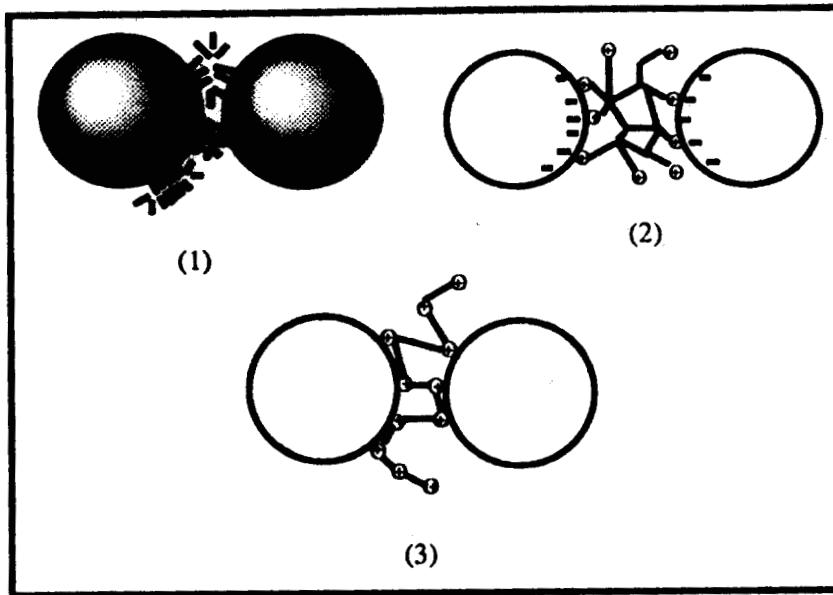


Figura I.9.- Flocculación de partículas de sílice puenteadas por: (1) micelas surfactantes catiónicas (por ejemplo iones cetiltrimetilamonio); (2) moléculas poliméricas catiónicas tridimensional (por ejemplo, almidón catiónico); (3) polímeros catiónicos lineales (por ejemplo, polietilen amina).

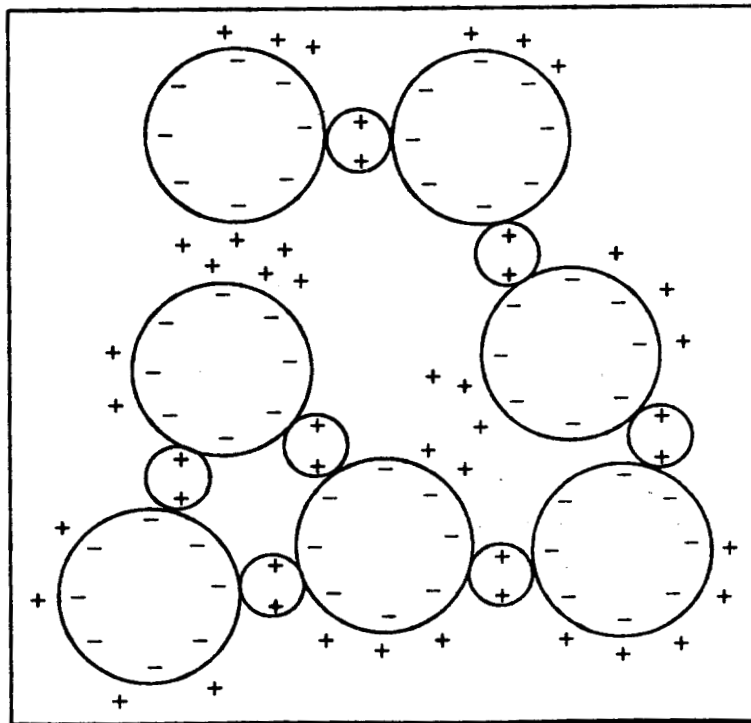


Figura I.10.- Flocculación de partículas de sílice con partículas coloidales de carga iónica opuesta.

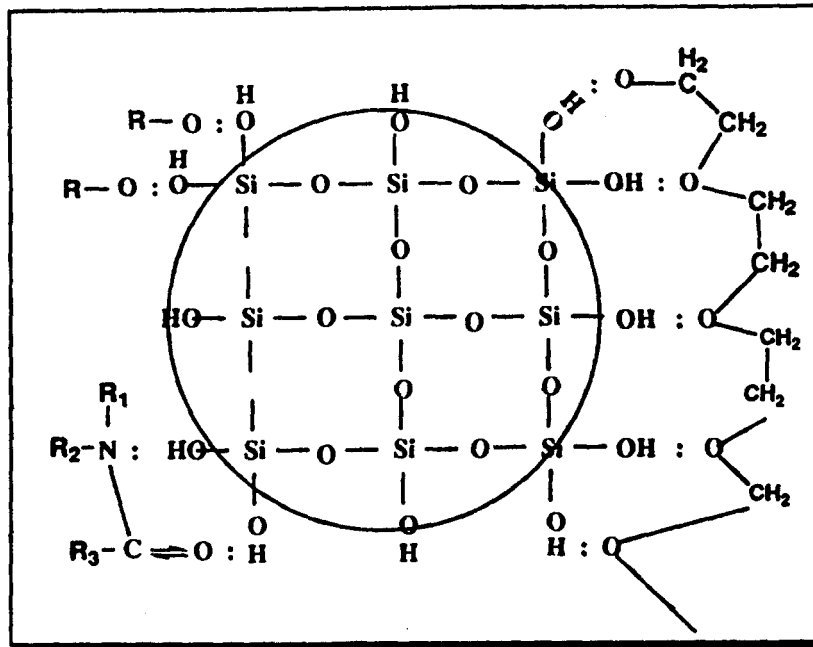


Figura I.11.- Floculación y coacervación de partículas de sílice a pH bajo por enlaces de hidrogeno con éter, alcoholes y aminas.

I-3.3.1.- FLOCULACIÓN CON POLÍMEROS ORGÁNICOS

Se han estudiado los aspectos de reacciones de adsorción-floculación de macromoléculas en la interface sólido-líquido[36], determinándose lo siguiente: Para cada sistema polímero-coloide, la floculación máxima ocurre durante un rango estrecho de concentración de floculante.

El estado inicial donde poco polímero esta presente para producir la floculación, involucra adsorción de polímero en las partículas, pero con un número insuficiente de moléculas para formar puentes entre todas ellas. Esto puede ser una situación puramente temporal puesto que en agitación, por lo menos en algunos instantes, el polímero es adsorbido preferencialmente en los puntos de contacto entre partículas, y así algunas de las partículas son floculadas. Cuando un exceso de polímero esta presente, la floculación puede ocurrir a través de la formación temporal de puentes uniendo las partículas, pero si posteriormente la solución es agitada, estos puentes pueden romperse y la superficie total de las partículas se cubren con polímero adsorbente, de modo que la redispersión ocurre. La fuerza iónica de la solución es también un factor importante puesto que esta tiene un

marcado efecto en el enrollamiento o desenrollamiento de las moléculas lineales iónicas, afectando de esta manera su comportamiento en la formación de puentes.

La longitud de la cadena polimérica juega un papel importante en el proceso de floculación ya que si se aumenta su longitud en unas cinco veces, la concentración requerida para la floculación disminuye, particularmente en el rango donde el peso molecular del polímero es menor de 1000. Esto se debe a que con pesos moleculares más bajos, cada molécula de polímero no puede formar puente más que con dos partículas. A una longitud de cadena mayor que esta, el peso molecular se vuelve menos importante, lo que sugiere que para la floculación de suspensiones de sílice, el polímero floculante debe tener una longitud de cadena suficiente para formar puentes entre las partículas, siendo este factor remarcado cuando el polímero catiónico está presente en cantidades suficientes para neutralizar la carga en las partículas de sílice. También se observó que los polímeros de peso molecular muy alto tienden a producir redispersión del material floculado [56].

1-3.4.-COACERVACIÓN

El término "coacervación" significa la formación de un "precipitado líquido" como el mostrado en la figura I.12, por la coagulación común de coloides. La coacervación involucra coagulación, pero además requiere que los puentes entre partículas o unidades coloidales sean lábiles de modo que puedan existir en equilibrio, siendo formados y reestablecidos a fin de que el coágulo pueda contraer su red lo más posible. De esta forma la mayor fase líquida es excluida de la red de partículas coaguladas hasta que el coágulo es altamente concentrado, pero aún todavía líquido porque los puentes o enlaces entre las partículas coloidales no son permanentes, sino que constantemente pueden romperse y ser reformados. El ejemplo clásico es cuando se mezclan soluciones concentradas de gelatina y goma arábiga.

La coacervación aparentemente ocurre cuando la superficie de las partículas de sílice son cubiertas con una capa adsorbida de moléculas orgánicas en las cuales los grupos polares son orientados hacia los silanoles superficiales por enlaces de hidrógeno pero suficientemente móviles para reordenarse hasta que la porción distribuida por fuera de la molécula consista principalmente de segmentos hidrocarbonados hidrofóbicos.

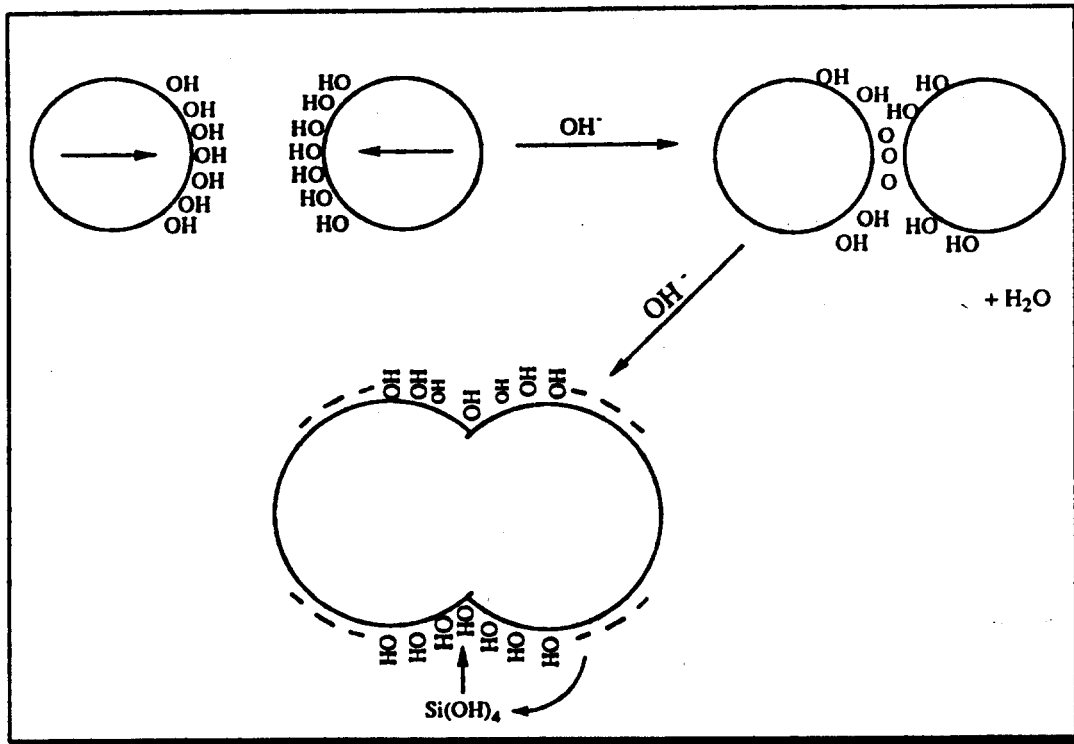


Figura I.12.- Proceso de coalescencia de dos partículas de sílice, catalizado básicamente.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1.- REACTIVOS:

Los reactivos usados fueron:

- Tetraetil ortosilicato (Aldrich. Chem. Co.)
- Etanol (Baker grado reactivo)
- Agua destilada-desionizada.
- Hidróxido de amonio (Baker Co.)
- Nitrato de plomo (Aldrich. Chem. Co.).

II.2.- SÍNTESIS DE LAS PARTÍCULAS FLOCULANTES

Las partículas floculantes se prepararon mediante el método sol-gel, a partir de tetraetil-ortosilicato (TEOS), sin ningún agente dopante. El sistema consistió de TEOS y agua como reactivos y etanol como medio de reacción.

Se sintetizaron cuatro soles de sílice de diferentes tamaños. El procedimiento para las primeras tres síntesis (que llamaremos síntesis A, B, y C) es el siguiente: Se mezclaron a temperatura ambiente, 6.0 moles de etanol con 1.0 mol de TEOS. Separadamente, se mezclaron 4.0 moles de agua desionizada con 6.0 moles de etanol; el TEOS y el etanol antes de usarse fueron destilados para eliminar tanto los posibles oligómeros del TEOS que se hayan producido, como el agua que tenga el alcohol). Finalmente, éstas dos soluciones se mezclaron juntas bajo agitación fuerte durante 2 minutos. La mezcla final se calentó hasta que las condiciones de reflujo fueron alcanzadas (76°) y se mantuvieron a esta temperatura por diferentes tiempos de reacción bajo agitación suave.

Se ha reportado [13,63-65] que los soles sintetizados a temperatura medio ambiente resultan ser más estables con respecto a los procesos de agregación, que los que son sintetizados bajo condiciones de reflujo. Por lo tanto, para la cuarta síntesis (síntesis D), la mezcla de reacción se preparo de la misma forma solo que esta se manejo a temperatura ambiente.

Con este método es posible producir soles de diferentes tamaños, cambiando el pH del agua antes de ser mezclada con el etanol. El pH del agua fue modificado adicionando hidróxido de amonio y ajustado en el rango de 11.50 a 12.02. Para todos los experimentos la composición molar del sistema fue de 1:4:12 (TEOS: Agua:Etanol).

Es bien conocido que la reacción sol-gel es una reacción auto-catalítica la cual produce estructuras inestables [5-10]. Por esta razón los reactivos TEOS y agua, fueron previamente diluidos en el solvente para reducir la formación de altas concentraciones locales de los reactivos en la reacción sol-gel, que son las responsables de la producción de las grandes estructuras inestables. Además se observó que bajo condiciones similares, el perfil de tamaño de partículas muestra una serie de picos característicos en la primera etapa de la reacción; estos picos corresponden a oscilaciones inestables del sistema debido a la naturaleza auto-catalítica del proceso. Después de este régimen inestable, la reacción alcanza una condición en donde el tamaño de las partículas permanece prácticamente constante con el tiempo de reacción. Una vez que el sistema alcanza este régimen de estado estacionario, y antes de que la gelación tome lugar, la reacción es detenida reduciendo la temperatura (7°C) y diluyendo la mezcla de reacción con etanol; en esta forma fue posible obtener una cantidad grande de partículas de sílice sin alcanzar el régimen de gelación.

Las soluciones de sol preparadas bajo diferentes condiciones de pH, requieren diferentes tiempos de reacción para obtener las partículas de sílice estables. Por consiguiente, el perfil de tamaños de partículas fue obtenido antes de preparar las muestras, para conocer el tiempo requerido (ver Tabla II.1) para que se formaran las partículas de sílice y detener la reacción antes que la gelación ocurriera. En la figura III.1 es posible observar un perfil típico de tamaño de partículas como función del tiempo de reacción.

Para obtener una reserva de partículas de sílice y estabilizarlas por más tiempo, el sol fue diluido en etanol (sol:etanol = 1:4 en volumen) y mantenido a baja temperatura (7°C). Esta estabilidad fue verificada antes de cada experimento de floculación monitoreando el tamaño de partículas y la concentración de sol mediante el uso de la técnica de dispersión de luz dinámica. La reserva de plomo fue preparada usando nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) a varias concentraciones 2000, 1000 y 300 ppm.

Tabla II.1

Temperaturas de síntesis, pH y tiempos determinados a los cuales se detuvo la reacción.

Síntesis	pH	Temperatura (°C)	tiempo (min)
A	12.02	76	15
B	11.90	76	30
C	11.80	76	55
D	11.50	23	500

II.3.- CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE FLOCULACIÓN

La forma de mezclar los iones metálicos con el sol es muy importante ya que, tanto el tiempo de gelación como la estructura del agregado formado, dependen de esta forma de mezclado. Debido a esto, el proceso de floculación fue el siguiente: Diferentes cantidades de sol fueron diluidas en 10 ml de etanol o agua bajo fuerte agitación. Diferentes volúmenes de la reserva de plomo fueron adicionadas a la solución de sol en dos formas diferentes: inyección múltiple e inyección sencilla; en ambos casos con fuerte agitación durante el proceso de mezclado. El sol fue diluido en etanol o agua para incrementar el tiempo de floculación y tener el tiempo necesario para poder seguir cuidadosamente la cinética de agregación; las cantidades de sol y de plomo utilizadas para cada experimento se enlistan en las tabla III.1 y III.2.

En la primer forma de inyección, llamada inyección múltiple (IM), el plomo fue adicionado al sol en pequeñas cantidades (0.1 ml) a periodos regulares de tiempo hasta alcanzar la concentración crítica de floculación (CFC), que es la concentración requerida de floculante para que el sistema flocule. En la segunda forma de adición, la CFC total de iones plomo fue adicionada lentamente, pero toda en una sola inyección, lo cual corresponde al proceso de inyección sencilla (IS). Obviamente estos dos métodos producen resultados diferentes respecto a la cinética de floculación.

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

Tanto la caracterización de la síntesis de las partículas de sílice como el proceso de floculación de éstas, se realizó mediante el uso de la técnica de dispersión de luz dinámica (Apéndice A), con la cual es posible medir el coeficiente de difusión de las partículas en el

sol y de los flóculos. A partir de la relación de Stokes-Einstein es posible obtener el tamaño de las partículas a partir del coeficiente de difusión:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R} \quad (II.1)$$

en donde k_B y T son la constante de Boltzman y la temperatura absoluta, η_0 y R corresponden a la viscosidad del solvente y el radio de las partículas.

Una vez que el proceso de adsorción ha empezado, los soles comienzan a agregarse formando micro-flóculos los cuales son los precursores de estructuras más grandes las cuales se sedimentan por acción de la gravedad.

Para las partículas D la floculación también se realizó en medio acuoso.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las síntesis A, B, C y D, se obtuvieron partículas de 145, 130, 100 y 35 nm de diámetro respectivamente.

En la figura III-1, se muestra un perfil típico de tamaño de partícula de la reacción de formación del sol tomada desde el inicio de la reacción sol-gel en donde se observan dos regímenes: el régimen inestable caracterizado por las oscilaciones al inicio de la reacción y el régimen de estado estacionario, donde el tamaño de las partículas permanece prácticamente constante. Este perfil corresponde a la síntesis D la cual se llevo acabo a un pH de 11.50 y temperatura ambiente; en este caso el diámetro de las partículas en el régimen de estado estacionario fue de 35 nm.

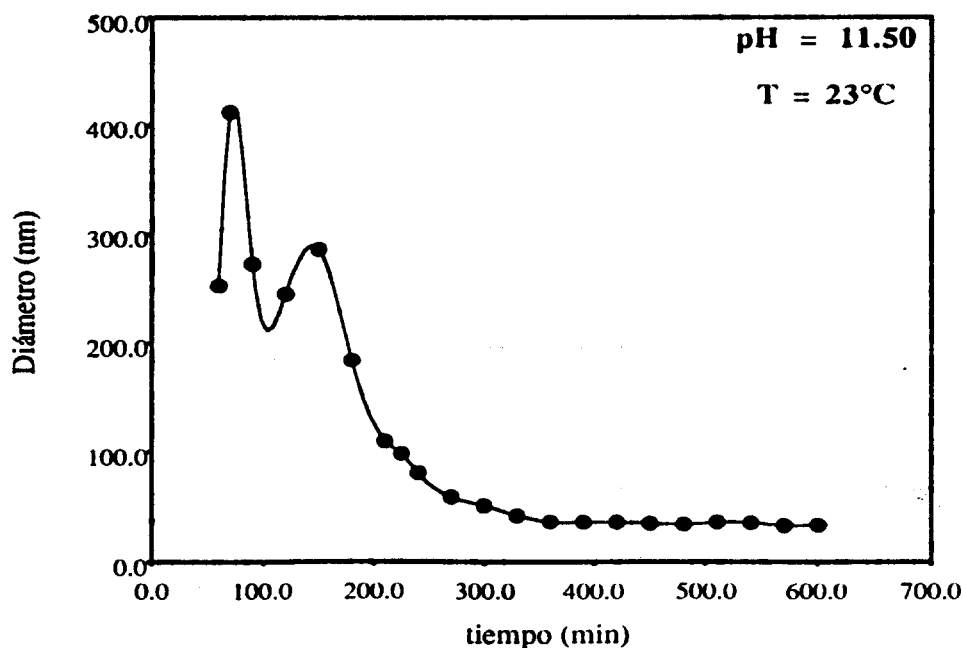


Figura III.1.- Perfil de tamaño de partícula como una función del tiempo de reacción. En este perfil es posible ver el régimen inestable caracterizado por oscilaciones al inicio de la reacción y el régimen de estado estacionario donde el tamaño de la partícula permanece prácticamente constante con el tiempo.

El tamaño de partícula en el estado estacionario y las características del régimen inestable dependen, entre otras cosas, de la cantidad de hidróxido de amonio usado como catalizador para ajustar el pH del agua. La dependencia del tamaño de partículas con el pH del agua es dado en la figura III-2. Esta gráfica muestra que, bajo estas condiciones, el tamaño de partícula y el pH siguen un comportamiento lineal.

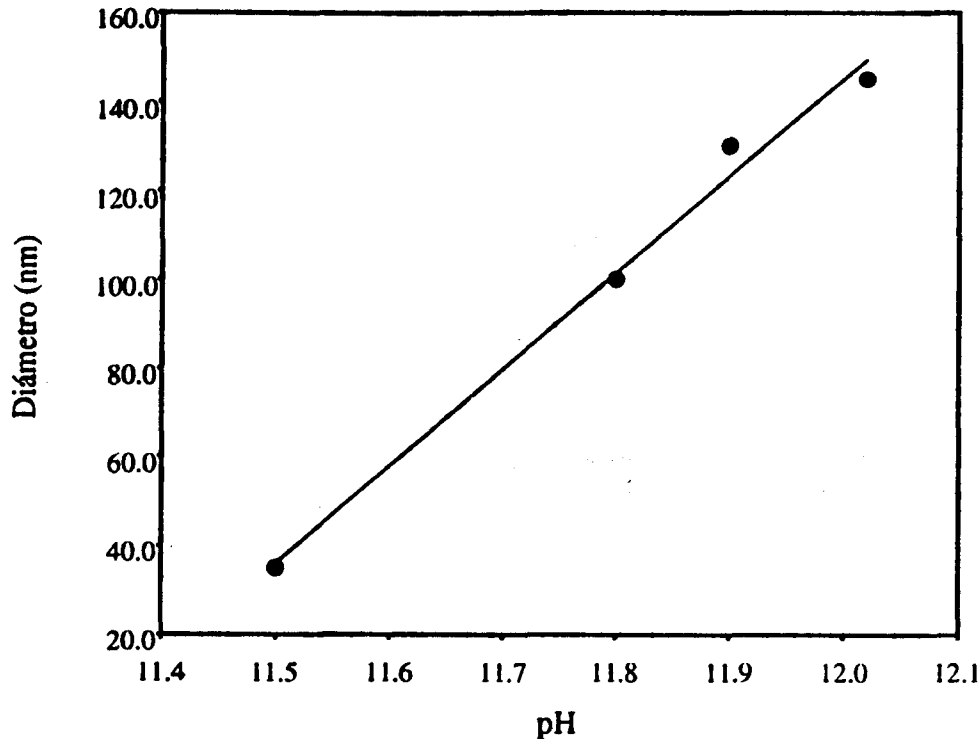


Figura III.2.- Dependencia del tamaño de partícula con el pH del agua usado en la reacción química.

La dinámica de agregación de las partículas de sílice para el caso de inyección múltiple (IM) se muestran en las figuras III-3 a III-5. En este proceso se adicionaron 0.1 ml del stock de plomo en forma secuencial para diferentes cantidades de sol a intervalos de tiempos regulares, hasta que el sistema se floculó; la cantidad de iones plomo requeridos para flocular el sistema corresponde a la CFC. Las flechas pequeñas mostradas en la figura III-3 corresponden a los tiempos cuando los iones plomo se adicionaron al sol; como puede notarse de estas figuras, la CFC de los iones plomo depende de la cantidad de sol. El perfil de agregación fue obtenido monitoreando el tamaño de los agregados 30 segundos después de realizar cada adición de plomo.

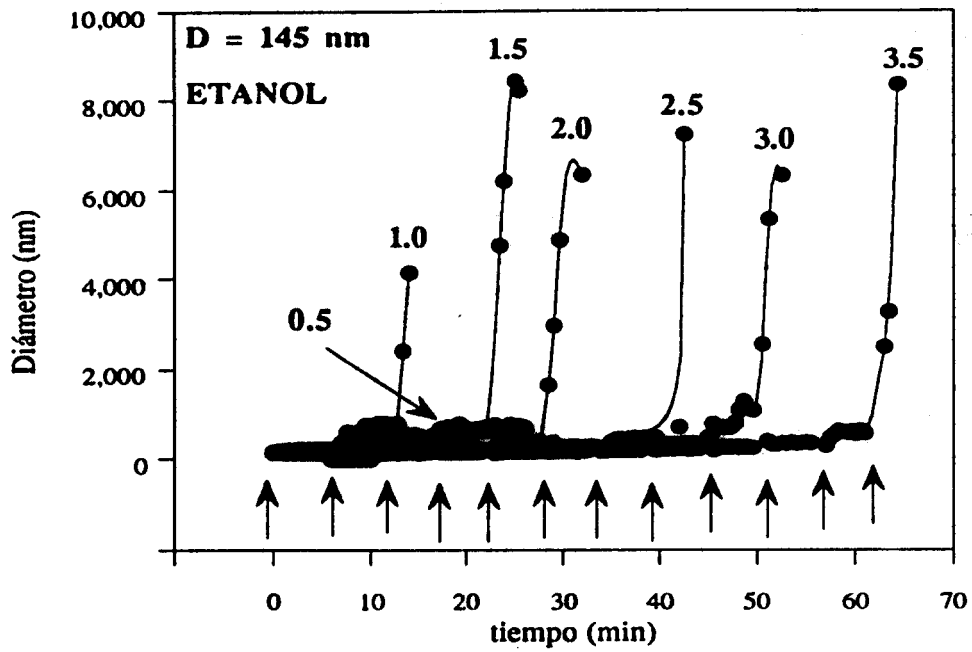


Figura III.3.- Perfil de tamaño de partículas como una función del tiempo para el caso de IM para los soles A. Las flechas indican el tiempo al cual fueron adicionados 0.1 ml de iones plomo.

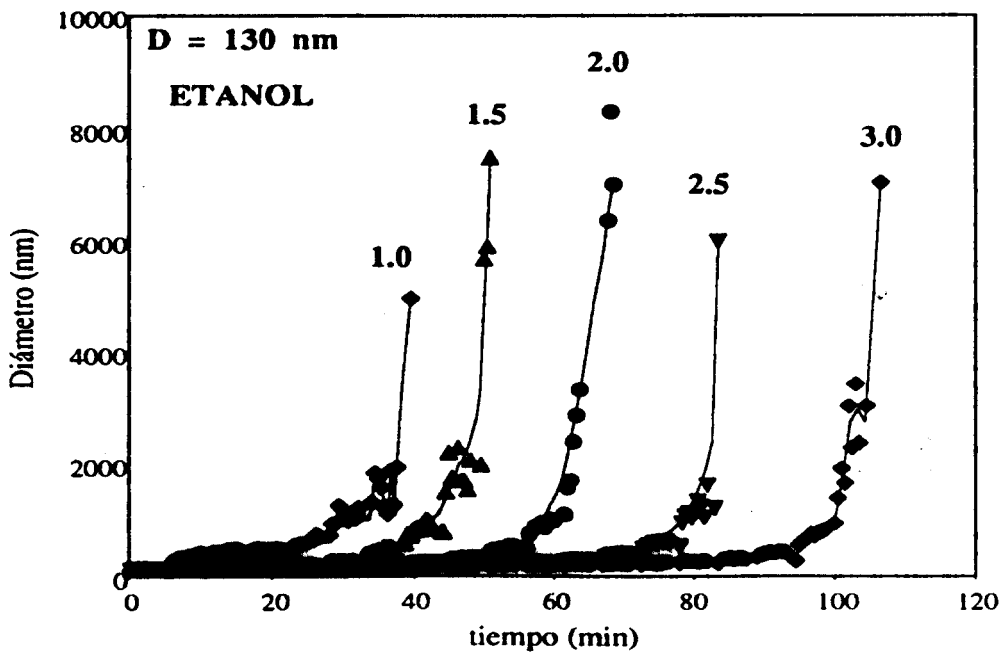


Figura III.4.- Perfil de agregación de los soles B en el caso de IM.

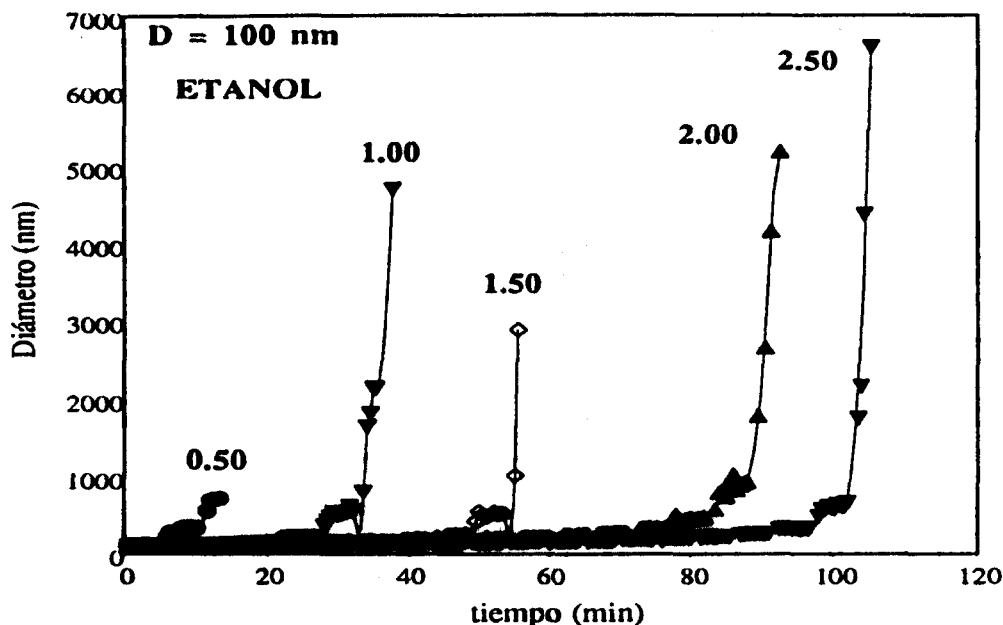


Figura III.5.- Perfil de agregación de los soles C en el caso de IM.

En el proceso de IM es posible observar dos regímenes: El primero consiste de la formación de micro-flóculos y esta caracterizado por un crecimiento lento del tamaño de partículas con el tiempo, correspondiendo a una velocidad de floculación pequeña. El segundo régimen corresponde a la formación de grandes agregados el cual esta caracterizado por un crecimiento rápido de los agregados con el tiempo, o sea una velocidad de agregación grande. Estos regímenes se observan debido a que los iones plomo se van adicionando poco a poco de manera que al principio no hay en el sistema suficientes iones plomo para neutralizar la carga de las partículas y hacer que éstas se unan, pero al ir aumentando la cantidad de iones, estos se van adsorbiendo cada vez más en la superficie de las partículas interaccionando con los grupos silanoles y neutralizando la carga de las partículas. La CFC es la cantidad de plomo necesaria para reducir la doble capa eléctrica lo suficiente para permitir que las partículas se aproximen lo suficiente una a otra para que queden unidas a través del ion metálico; estos iones metálicos sirven como puente para unir las partículas. Cuando la concentración de plomo alcanza la CFC, los agregado comienzan a crecer más rápidamente con respecto al tiempo. En la tabla III.1, se muestran las CFC y los tiempos de floculación obtenidas para los soles A, B, y C; el sistema D se analizará después. Es conveniente aclarar que el tiempo de floculación es el tiempo al cual el sistema se flocula una vez que la CFC es alcanzada.

Tabla III.1

Tiempo de floculación y CFC en IM para los soles A, B y C.

SOLES A			SOLES B			SOLES C		
Sol (ml)	Pb (ppm)	tiempo (min)	Sol (ml)	Pb (ppm)	tiempo (min)	Sol (ml)	Pb (ppm)	tiempo (min)
0.50	23.256					0.5	11.009	13
1.00	26.549	14.00	1.00	67.790	37	1.00	17.949	35
1.50	41.667	21.50	1.50	80.00	49	1.50	26.190	55
2.00	47.619	30.00	2.00	105.69	56	2.00	37.226	92
2.50	60.150	43.50	2.50	119.72	83	2.50	41.379	105
3.00	71.429	51.50	3.00	133.33	106			
3.50	81.633	64.00						

En la figura III.6, el tiempo de floculación es graficado como una función de la concentración de sol para el caso de IM. Como puede verse, estas dos variables siguen aproximadamente una relación lineal. Este comportamiento puede ser entendido usando el siguiente argumento[66]: debido a que la adsorción es un efecto de superficie, la velocidad de adsorción y consecuentemente el tiempo requerido para la floculación es proporcional al área total de las partículas de sílice; si denotamos por n el número de partículas de sílice y por R su radio, entonces el tiempo de floculación debe ser proporcional al producto: $t_{floc} \propto nR^2$; por otra parte, la concentración de las partículas de sílice $[S]$ es proporcional al número de partículas multiplicado por su volumen: $[S] \propto nR^3$. Debido a esto podemos escribir: $t_{floc} \propto \frac{[S]}{R}$. Esta relación también predice que un incremento en el tamaño de partículas, reduce el tiempo requerido para flocular, como es de esperarse.

La CFC de los iones plomo tiene una dependencia lineal con la cantidad de las partículas de sol como puede verse en la figura III-7. Con este resultado es posible determinar la cantidad de iones plomo que pueden ser adsorbidos y por lo tanto removidos del medio, al usar una cantidad dada de partículas de sílice. Cuando la velocidad de floculación alcanza un valor grande para el caso de IM, los agregados crecen muy rápido alcanzando tamaños grandes los cuales eventualmente sedimentan.

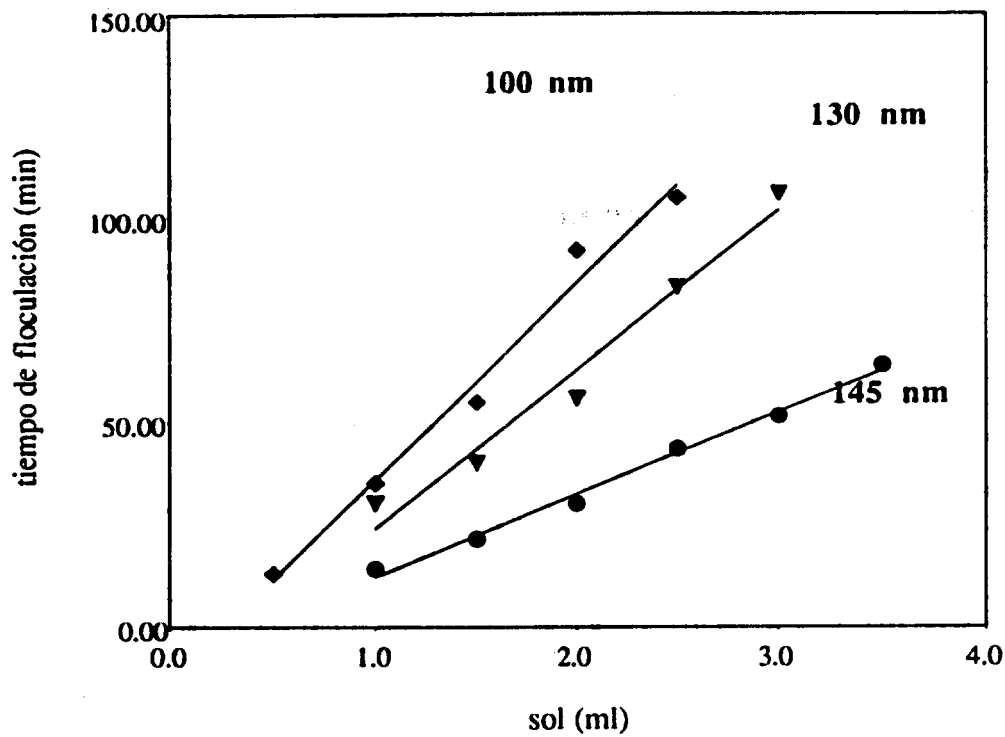


Figura III.6.- Tiempo de floculación para IM en función de la concentración de sol.

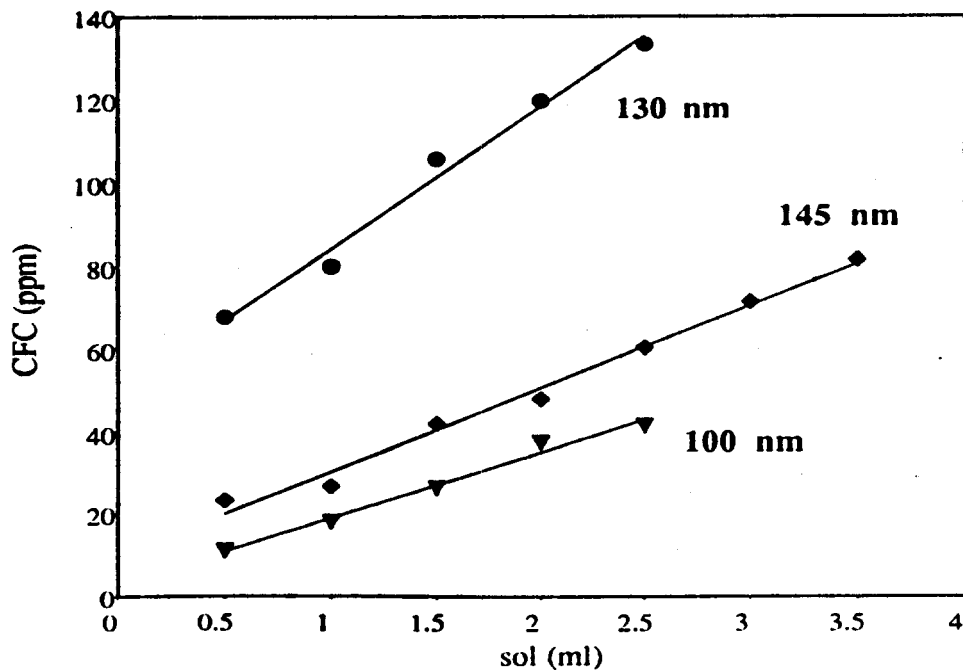


Figura III.7.- La CFC de iones plomo es graficada como una función de la cantidad de sol.

En las figuras III-8 a III-10 es posible observar los perfiles de agregación de las partículas de sílice para el caso de inyección sencilla (IS); estas curvas corresponden a la situación donde la CFC de iones plomo fueron adicionadas al sol en una sola inyección. La cinética de agregación fue también seguida midiendo el tamaño de los agregados 30 segundos después de adicionar el plomo al sol. De estos perfiles es posible observar un crecimiento rápido de los agregados al inicio del proceso, producido por la alta concentración inicial de iones plomo; este crecimiento rápido de los flóculos reduce proporcionalmente la concentración de los iones plomo de la solución. Consecuentemente, este efecto produce una reducción en la velocidad de crecimiento de los flóculos, el cual, eventualmente alcanza un valor asintótico que depende de la concentración relativa de los iones plomo con respecto a la concentración de partículas de sílice. Como puede verse de estas figuras, para concentraciones de sol bajas, el valor asintótico del tamaño de los agregados es también pequeño y crece conforme la cantidad de las partículas de sílice aumenta. En el caso de las partículas A, se observa este comportamiento en las concentraciones bajas de sol, pero cuando la cantidad de sol es grande el tamaño de los agregados es tan grande que sedimentan antes de alcanzar el valor asintótico.

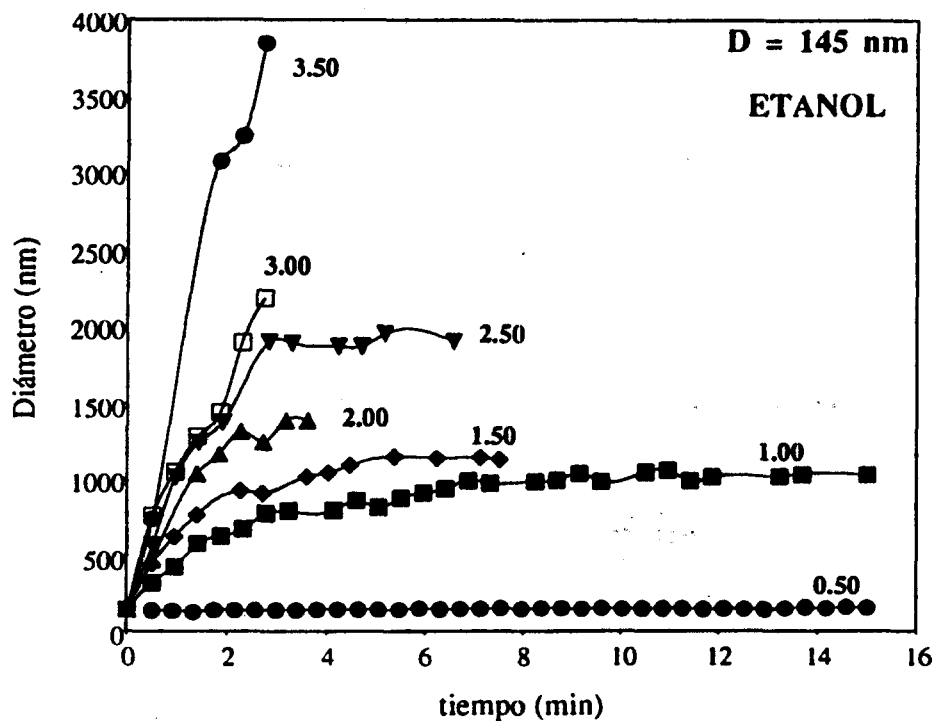


Figura III.8.- Perfiles de tamaño de partículas en función del tiempo cuando la CFC de iones plomo es introducida en una sola inyección (IS). Estas curvas corresponde a los soles A.

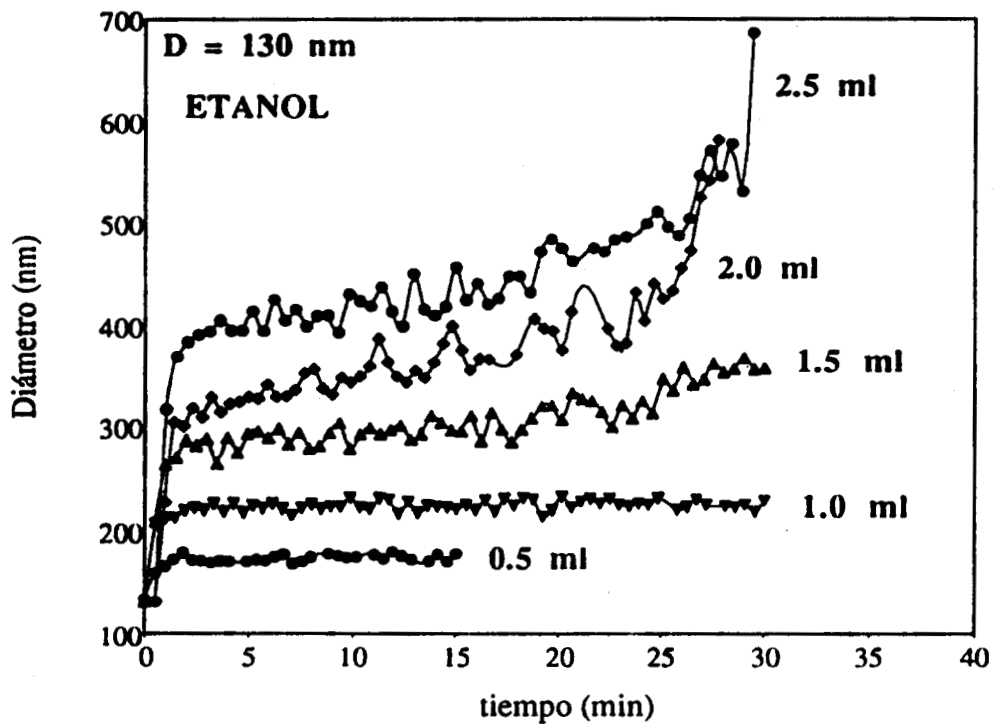


Figura III.9.- Perfiles de tamaño de partículas para IS. Estas curvas corresponden a los soles B.

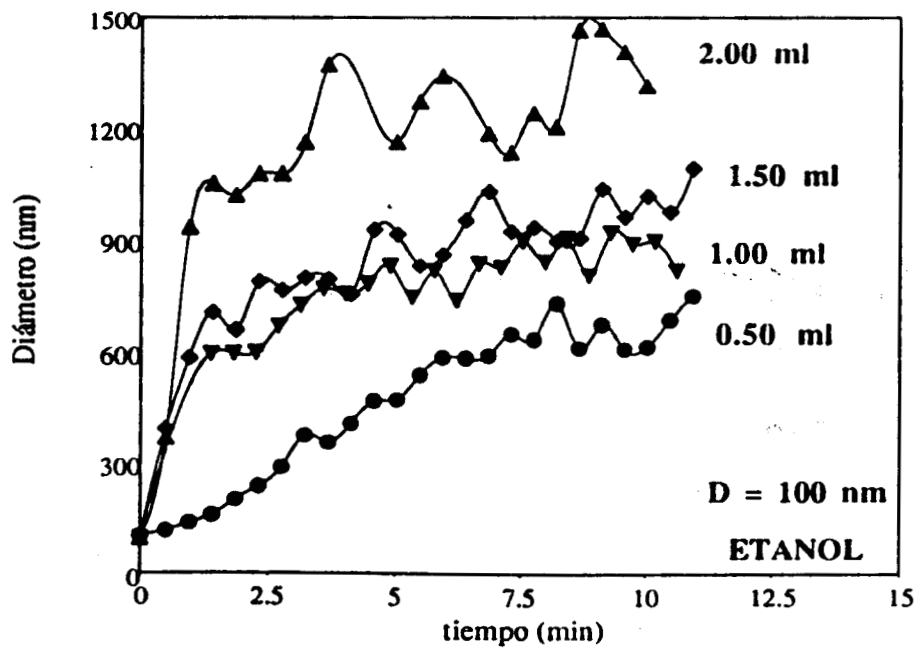


Figura II.10.- Perfiles de tamaño de partículas para IS. Estas curvas corresponden a los soles C.

Las partículas de sílice preparadas por el método sol-gel tienen una superficie químicamente activa. Cuando el sistema está en condiciones básicas, los grupos silanoles se desprotonan resultando en una carga negativa que da estabilidad a las partículas de sílice durante un periodo relativamente grande de tiempo. Debido a esto, cuando los iones plomo son adicionados a las partículas de sílice, hay una adsorción de iones metálicos en la superficie de las partículas la cual reduce la carga eléctrica, generando lugares de carga positiva ya que los iones metálicos son divalentes. La reducción de carga disminuye el potencial zeta de las partículas permitiendo que éstas se aproximen unas a otras para formar los agregados. Consecuentemente, los iones plomo son los causantes de los procesos de floculación, produciendo un incremento substancial en la velocidad de crecimiento del tamaño de las partículas como función del tiempo. En el caso de IS, es posible obtener la velocidad de agregación de la pendiente inicial de los perfiles de agregación (figuras III-8 a III-10); las gráficas de estas velocidades de agregación como una función de la cantidad de sol se muestra en la figura III-11, donde es posible ver que éstos siguen aproximadamente una relación lineal.

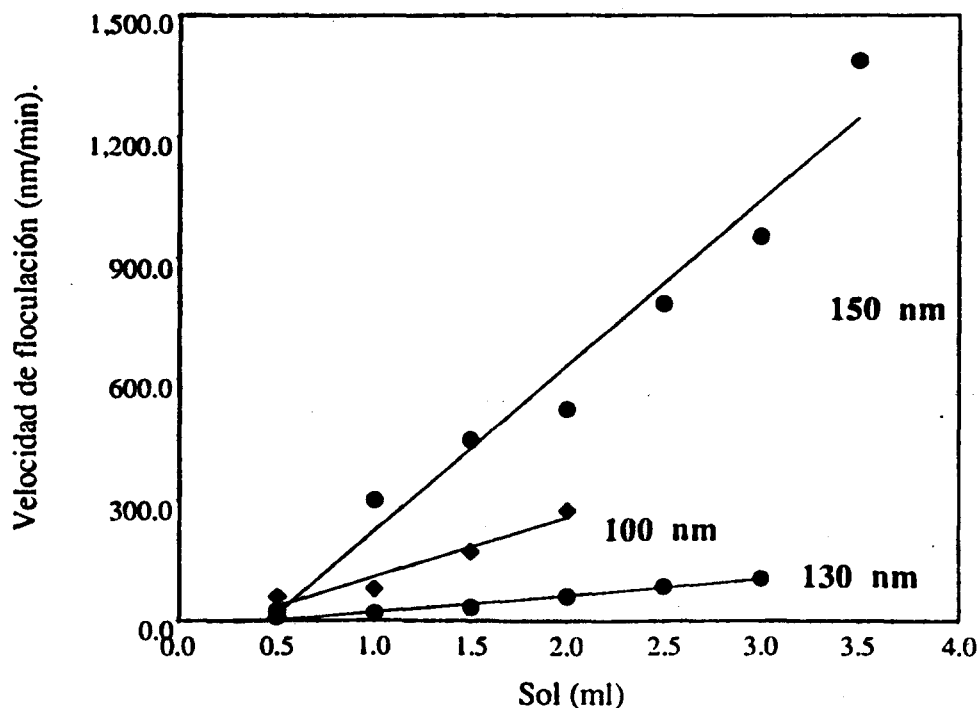


Figura III.11.- Gráfica de la velocidad de floculación en función de la cantidad de sol para el caso de IS.

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

Para probar que los iones plomo son los responsables de la aceleración de la formación de grandes agregados, se llevo a cabo la floculación de los soles A de forma similar a ambos procesos IM e IS, adicionando el mismo volumen de agua pura en lugar de la CFC de los iones plomo; este caso se observa en la figura III-12. Aquí puede notarse que el tamaño de los agregados es mucho menor, alrededor de dos ordenes de magnitud, respecto al caso donde los iones plomo son utilizados.

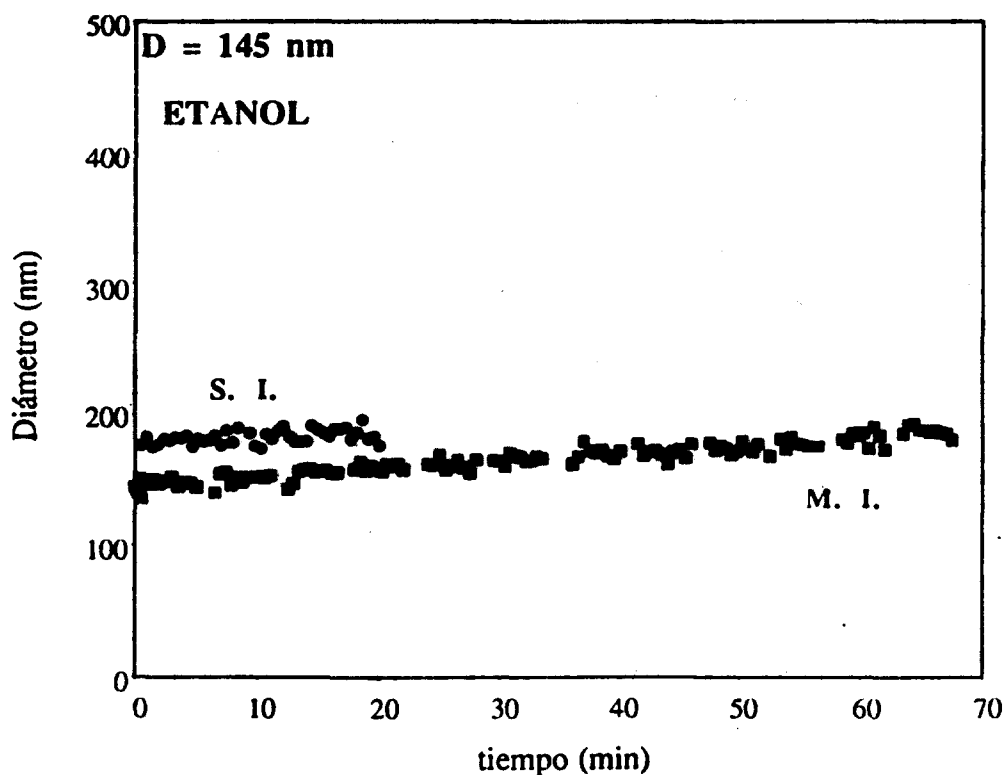


Figura III.12.- Perfiles de agregación de los soles A para los casos de IM e IS cuando solo se adiciona agua al sistema, utilizando 3 ml de sol.

En la figura III-13, se han graficado las velocidades de floculación que corresponden a IS, cuando se adiciona tanto agua como iones plomo al sistema. Como puede notarse la velocidad de floculación para el caso cuando se utiliza el plomo son mucho mayores comparadas con las velocidades obtenidas con la adición de agua pura.

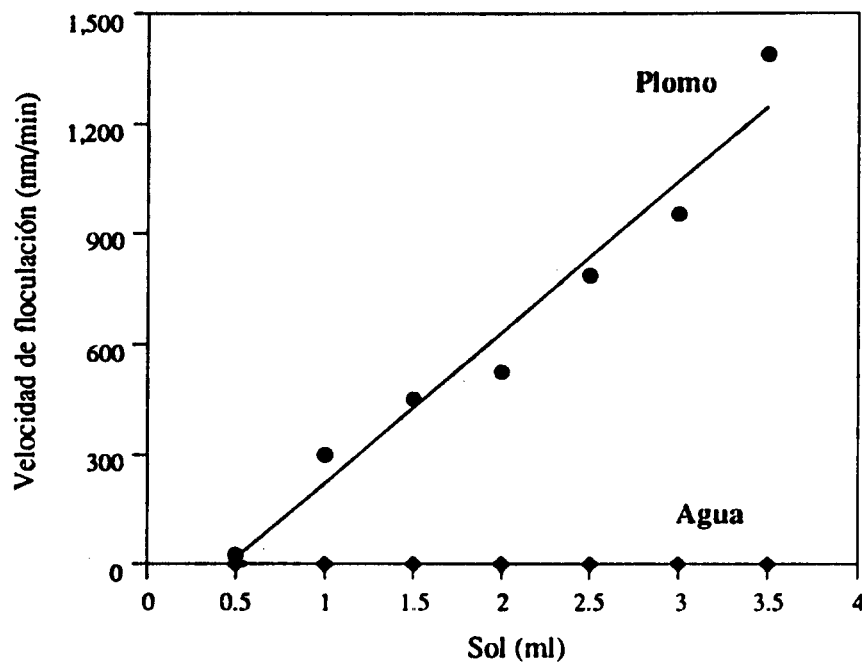


Figura III.13.- La velocidad de floculación es graficada como una función de la cantidad de sol para IS, cuando se agregan iones plomo y agua pura al sistema.

Para los soles D, su floculación se realizó en medio alcohólico y acuoso. La dinámica de agregación de estas partículas se muestra en las figuras III-14 y III-15. Como puede observarse de estas gráficas, el proceso de agregación, para algunos casos se comporta de la misma forma tanto en medio alcohólico como acuoso; puesto que para la cantidad más alta de sol (3 ml) en medio acuoso, el proceso de floculación no ocurre; esto es debido a que el pH juega un papel muy importante en dicho proceso.

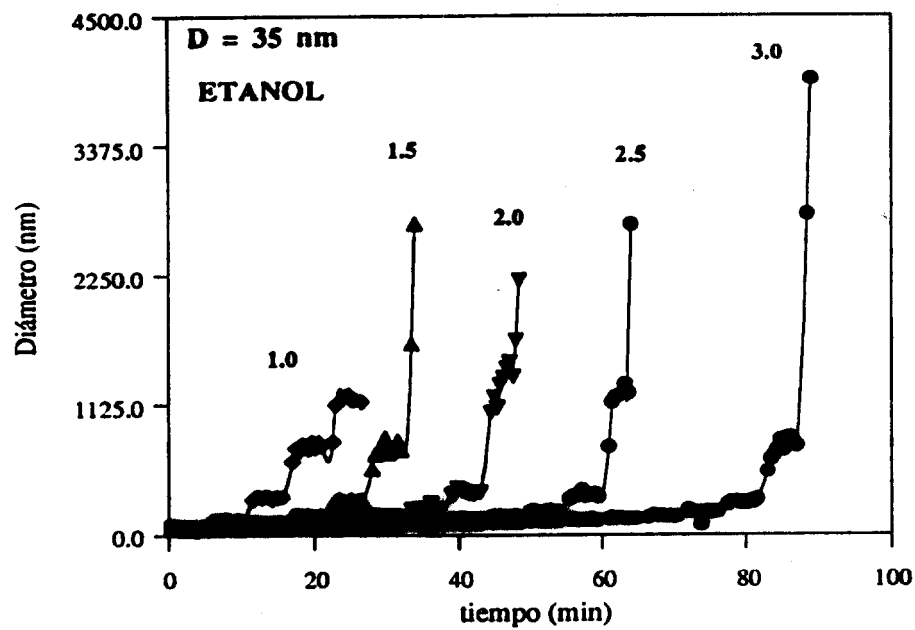


Figura III.14.- Perfiles de agregación de las partículas de sílice en medio alcohólico para IM.

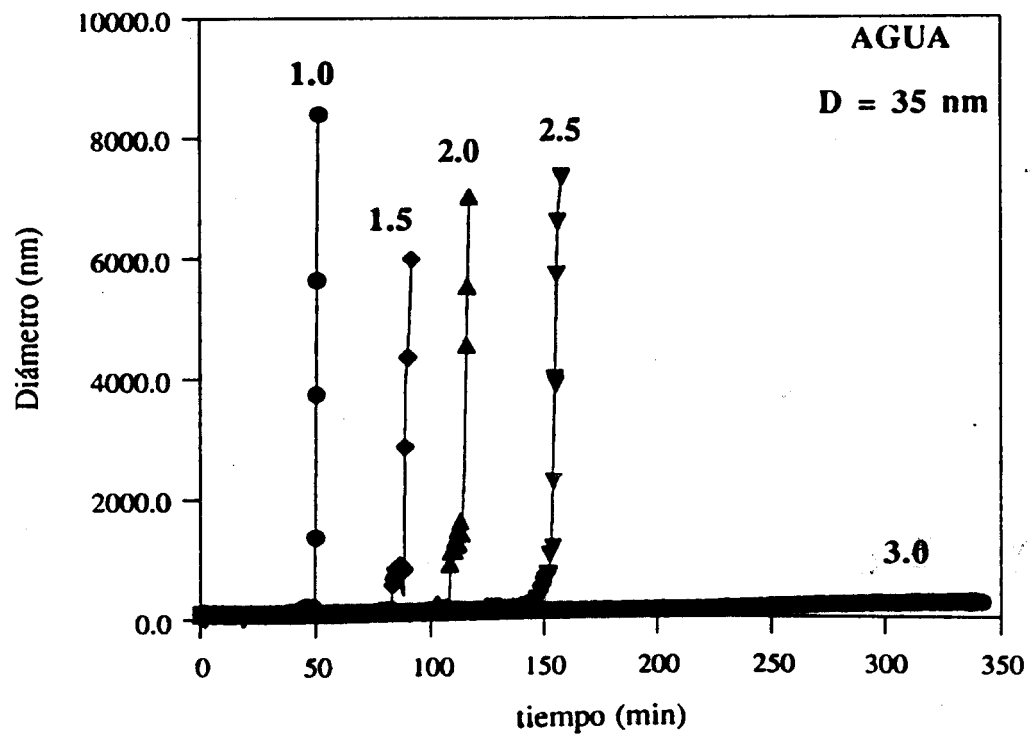
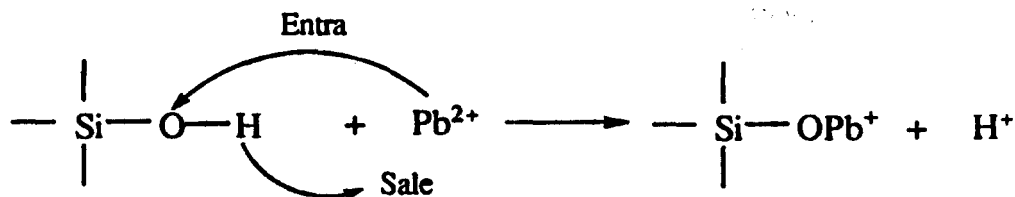


Figura III.15.- Perfiles de agregación de las partículas de sílice en medio acuoso en el caso de IM.

El mecanismo de agregación de las partículas de sílice se lleva a cabo mediante el puenteo de las partículas de sílice con los iones plomo los cuales se adsorben en la superficie de las partículas mediante los grupos silanoles; es decir el plomo se une al oxígeno de dicho grupo desplazando un hidrógeno:



Por lo tanto, si en el medio de reacción hay una concentración relativamente alta de iones H^+ no se puede llevar a cabo el proceso debido a que los hidrógenos no pueden ser desplazados por los iones plomo. Entonces, para que la floculación se lleve a cabo, es necesario que el medio sea alcalino ya que en éste hay muy pocos H^+ , mientras que los grupos que predominan son los iones hidróxilos (OH^-).

En la tabla III-2 se enlistan las CFC determinadas tanto en medio acuoso como alcohólico y los tiempos de floculación de estos procesos. En la figura III-16, se muestran los tiempos de floculación en función de la cantidad de sol; como puede verse de esta gráfica, los tiempos de floculación en medio acuoso son mayores comparados con los tiempos obtenidos en medio alcohólico.

Tabla III-2

Cantidad de sol utilizada para la floculación, CFC y tiempos de floculación.

Sol (ml)	Medio Alcohólico		Medio acuoso	
	Pb (ppm)	tiempo (min)	Pb (ppm)	tiempo (min)
1.00	9.503	23.50	14.255	50.00
1.50	12.763	32.00	22.979	88.50
2.00	17.422	48.00	28.509	116.00
2.50	20.124	64.00	36.894	154.50
3.00	27.062	87.00	*	*

* En este caso la floculación no ocurrió.

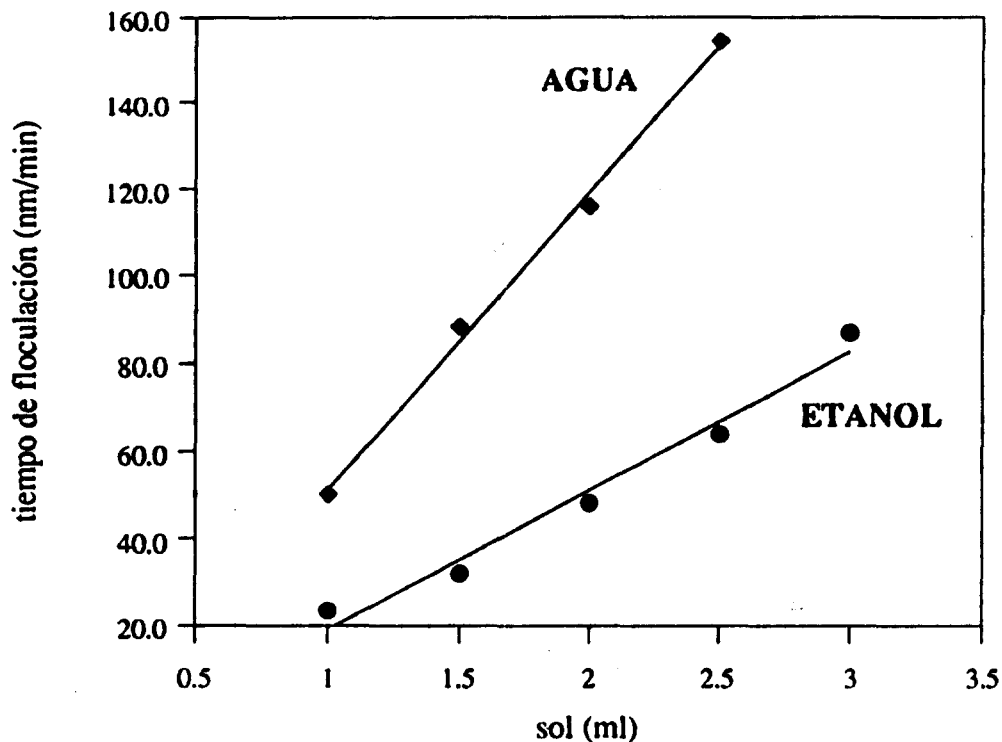


Figura III.16.- Tiempo de floculación en función de la cantidad de sol para procesos en medio acuoso y alcohólico.

En la figura III-17, se muestra la dependencia del pH con la concentración de iones Pb^{2+} ; de esta gráfica se ve claramente que al ir adicionando el ion plomo al sistema, el pH va decayendo, lo que está de acuerdo con lo mencionado anteriormente, de que un ion de plomo desplaza a un hidrógeno de los grupos silanoles de la superficie del sol, quedando el ion plomo con solo una carga positiva, la cual le permite unirse a otro sol actuando como puente entre las partículas y de esta forma las une. Las concentraciones de iones plomo determinadas en el caso de inyección múltiple, son mayores en el medio acuoso comparadas con las del medio alcohólico como se muestra en la figura III-18, lo que implica que las partículas de sílice son más eficientes, como adsorbedoras de iones, en medio acuoso que en medio alcohólico puesto que en los dos medios se utiliza la misma cantidad de sol; sin embargo, en medio acuoso se necesitan más iones plomo para que se floquen las partículas, lo que significa que se están adsorbiendo más iones plomo.

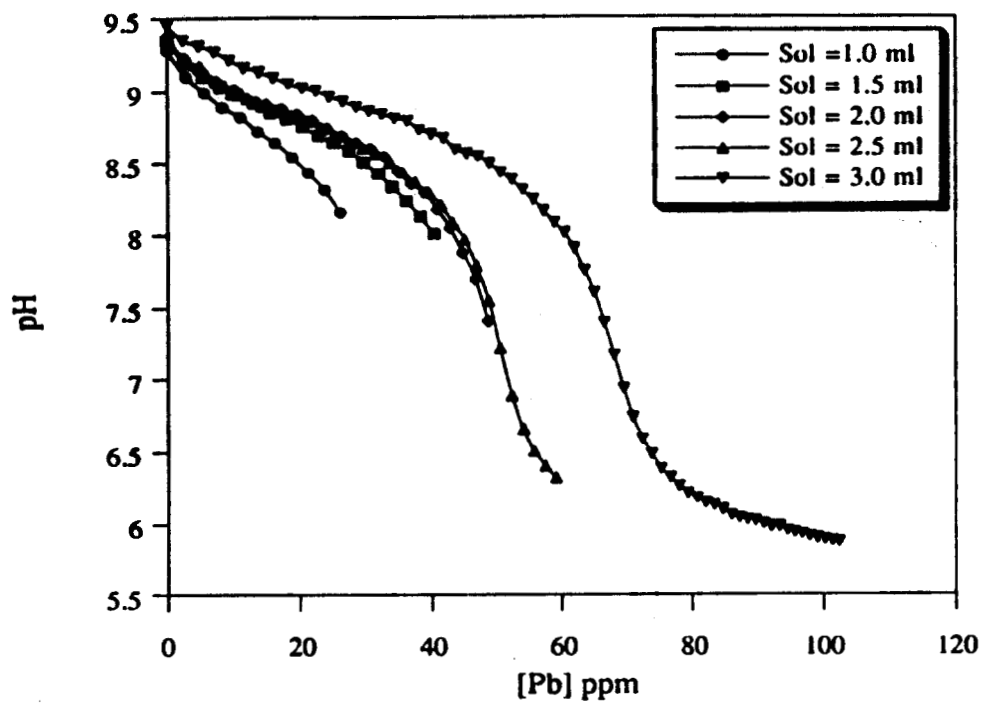


Figura III.17.- Se muestra la dependencia del pH con la concentración de iones plomo para diferentes cantidades de sol.

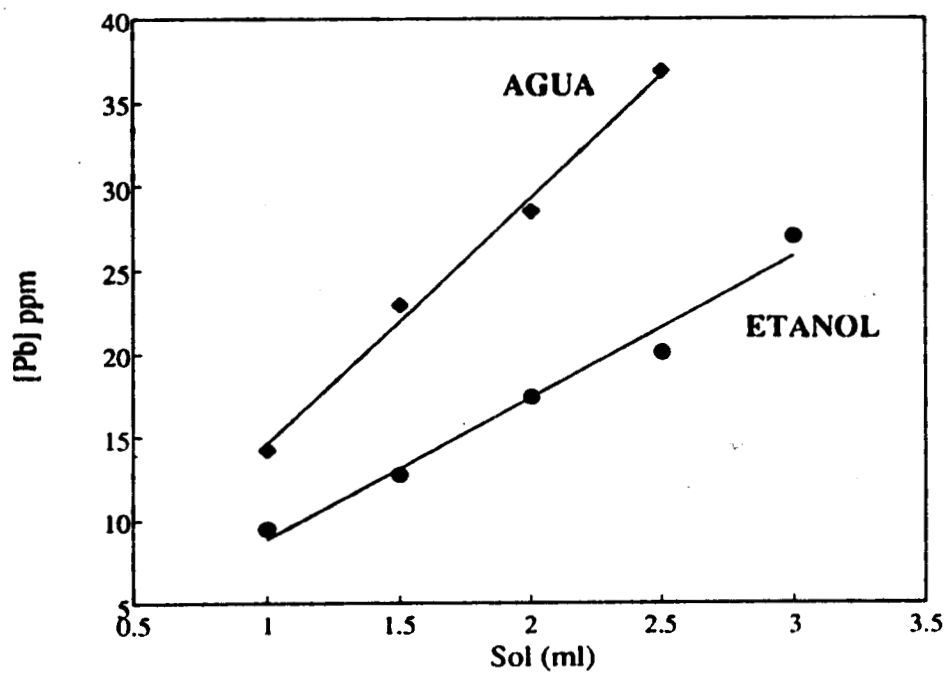


Figura III.18.- CFC en función de la cantidad de sol en medio acuoso y alcohólico.

Una vez determinada la concentración de floculación crítica se procede a realizar el caso de inyección sencilla. En la figura III-19, se muestra el perfil de floculación en medio alcohólico. En medio acuoso este perfil no se pudo obtener debido a que el proceso es tan rápido que no permite hacer las mediciones del tamaño de las partículas usando la técnica de dispersión de luz dinámica.

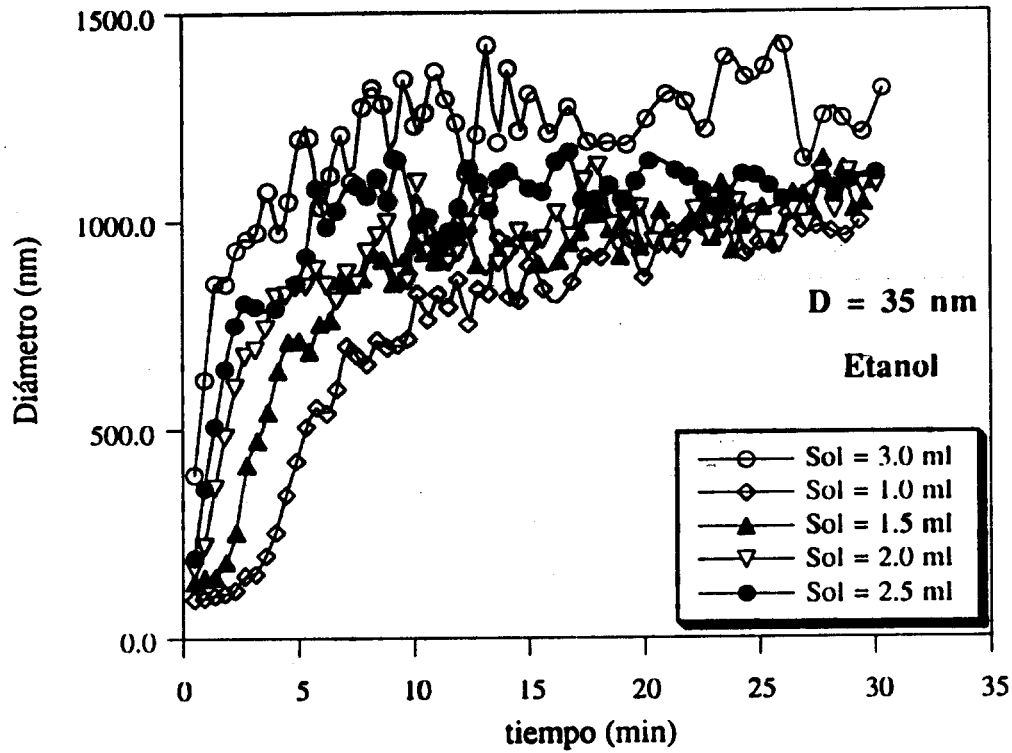


Figura III-19.- Perfiles de agregación de las partículas de sílice en medio alcohólico para IS.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos estudiado los procesos de floculación de partículas de sílice inducidos por iones de plomo (II). La presencia de estos iones metálicos promueve el proceso de formación de los flóculos, como se demostró al inyectar agua pura en las mismas condiciones y en la misma cantidad en lugar de la solución acuosa de plomo. La velocidad de floculación con plomo es entre dos y tres ordenes de magnitud mayor que en el caso en que solo use agua. Adicionalmente se vio que los procesos de agregación son fuertemente dependientes de la forma en que los iones metálicos son añadidos. Para el caso de IM los perfiles de floculación muestran dos regímenes: el primero corresponde a la formación de micro-flóculos y esta caracterizado por un aumento lento de la velocidad de formación de los flóculos, mientras que el segundo muestra un aumento rápido en el tamaño de partículas. A partir de los perfiles de floculación es posible concluir que el tiempo requerido para la floculación depende linealmente de la cantidad de sol. Este resultado permite determinar la cantidad de plomo requerida para remover del medio una cierta cantidad de iones plomo.

Con respecto al proceso de floculación de los soles D, el cual se realizó en medio acuoso y alcohólico, podemos concluir que: para el caso de IM, los tiempos requeridos para que se lleve acabo dicho proceso, son mayores en medio acuoso comparado con el medio alcohólico, pero en el caso de IS, el proceso de floculación en medio acuoso es tan rápido que no nos dió tiempo de muestrearlo; esto es muy importante ya que como se pretende usar este tipo de sistemas como adsorbentes en los procesos de tratamientos de aguas industriales, los tiempos de sedimentación con importantes debido a que se requiere un tiempo de residencia pequeño, sobre todo en plantas de tratamiento que trabajan en continuo.

Como factor importante en el proceso de floculación en medio acuoso esta el pH del medio, debido a que se necesitan condiciones alcalinas ($\text{pH} > 6$), para que dicho proceso se lleve acabo.

La cantidad de sol usada para adsorber cierta cantidad de plomo es menor en el caso del medio acuoso que para el medio alcohólico. Esto es importante ya que se requiere usar menos partículas de sílice para tener la misma eficiencia en el proceso de remoción de iones plomo. Esto, además de que conlleva una economía en el proceso, produce una menor contaminación (comparada con los coagulantes utilizados comúnmente), del agua que se quiere tratar, mejorando la ecología del sistema.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Sánchez C y Livage J , " Sol-Gel Chemistry from Metal Alcoxides Precursors" New Journal of chemistry, **14**, 513(1990).
- 2.- Hench, L.L. y West, J.K., Chem, Rev. **90**, 33(1990).
- 3.- Klein, L.C. y Garvey, G.J.; "Soluble Silicates"; (ACS) (1990).
- 4.- Brinker, C.J. y Sherer, G.W.; "Sol-Gel Science. The Physicia and Chemistry of Sol-Gel Processing"; Academic Press, N.Y. (1989).
- 5.- Arroyo, R y Rodríguez R.; J. Non-Cryst. Solids, **151**, 229 (1992).
- 6.- R. Rodríguez, R. Arroyo, P. Salinas; J. Non-Cryst. Solids **159**, 73(1993).
- 7.- R. Rodríguez, M. Flores, J. Gómez, V. Castaño; Materials Letters **15**, 242(1992) .
- 8.- R, Arroyo, A. Campero, R. Rodríguez; Materials Letters, **16**, 89 (1993).
- 9.- R. Arroyo, R. Rodríguez, P. Salinas; J. Non-Cryst. Solids, **163**, 90 (1993).
- 10.- R. Rodríguez, R. Arroyo; J. Sol-Gel Sci. Tech., **3**, 11 (1994).
- 11.- Gene Vigil, Zhenghe Xu, Suzi Steinberg, y Jacob Israelachuli, J. Colloids Surface and Science, **165**, 367 (1994).
- 12.- G. H. Bogush y C. F. Zukoski IV, J. Colloids Surface and Science, **142**,1 (1991).
- 13.- A. Van Blaaderen y A. Vrij, J. Colloids Surface and Science, **156**,1 (1993).
- 14.- Braun, S., Rappoport, S., Zusman, R., Avmir, D. y Ottolenghi, M., MAt. Lett. **10**, 1 (1990).
- 15.- Ebelmene, J.J., Ann., **57**, 331 (1846).
- 16.- Levene, L., Thomas, I.M., U.S. Patent 3,640,093 (1972).
- 17.- Dislich, H., Angewandt Cmemie **10** (6), 363-370 (19971).
- 18.- Wainer, E., German Patent 1,249, 832 Aphil 11, (1968).
- 19.- Sowman, H.G., U.S. patent 3,795,542(March 5 1974).

- 20.- Horikuri, S, Tsuji, K., Abe, y., Fukui, A. and Ichiki, Japanese pantent 49-108325 (oct. 15, 1974).
- 21.- Shyu, S.G., Smith, T.J., Baskaran, S., Buchanan, R.C., "*Better Ceramics Through Chemistry III*, Eds."Brinker, C.J., Clark, D.E. and Ulrich, D.R., (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa., 767 1988).
- 22.- Fukusima, J., *Yogyo Kyosoaisi*, **83**, 204 (1975).
- 23.- Yamane, M, Caldwell, J.B. y Moore, D.T., "*Better Ceramics Through Chemistry III*, Eds."Brinker, C.J., Clark, D.E. and Ulrich, D.R., (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa., 767 1988).
- 24.- J. G. Vail, *J. Soc. Chem. Ind. London*, **44**, 214 (1925).
- 25.- W. D. Treadwell and W. Wieland, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 842 (1930).
- 26.- R. Griessbach. *Chem. Ztg.*, **57**, 253 (1933).
- 27.- P. G. Bird. U.S. Pat. 2,244,325 (National Aluminate Co.), 1941.
- 28.- M. F. Bechtold and O. E. Synder. U.S. Pat. 2,574,485 (Du pont), 1951.
- 29.- J. M. Rule, U.S. Pats. 2,577,484 and 2,577,485, (Du Pont), 1951.
- 30.- G. B. Alexander, U.S. Pat. 2,750,345, (Du Pont), 1956.
- 31.- O. E. Radezewski y H. Richter, *Kolloid-Z.*, **96**, 1 (1941).
- 32.- W. Stöber, A. Fink, y E. Bohn, *J. Coloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- 33.- Iler, R. K., "*The Chemistry of silica*", Wiley, New York, 1979.
- 34.- Lamb, R. N., y Furlong, D. N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **178**, 61 (1982)
- 35.- E. J. A. Pope y J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185 (1986).
- 36.- V. K, LaMer y T. W. Healy, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **13**, 112 (1963).
- 37.- R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science* (academic Press, New York, 1981).
- 38.- L. H. Allen y E. Matijevic, *J. Colloid and interface Sci.*, **31** [3], 287 (1969); **33** [3], 420 (1979).
- 39.- E. Metijevic, *Science of Ceramic Chemical Processing*. eds. L. L. Hench and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1986), pp. 463.

- 40.- R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, **58** [2], 357 (1977).
- 41.- S. Voyutsky, *Colloid Chemistry* (Mir Publishers, Moscow, 1978).
- 42.- J. T. G. Overbeet in *Emergent Peocess Methods for High-Technology Ceramics*, eds. R. F. Davis, H. Palmour, III. and R. L. Porter (Plenum, New York, 1983), pp. 45.
- 43.- E. Matijevic in *Principles and Applications of Water Chemistry*, eds. S. D. Faust y J. V. Hunter (Wiley, New York, 1967), pp. 328.
- 44.- D. L. Kepert, *The Early Transition Metals* (Academic Press.,New York, (1972).
- 45.- Th. F. Tadros in *the Effect of polymers on Dispersion Properties*, ed. Th. F. Tadros (Academic Press, New York, 1982), pp. 1
- 46.- H. C, Hamaker, *Rec. Trav. Chim.*, **55**, 1015 (1936); **56**, 3 (1937).
- 47.- F. Dumont y A. Watillon, *Faraday Soc. Disc.*, **52**, 375 (1971).
- 48.- J. Depasse y A. Watillon. *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 431 (1970).
- 49.- L. H. Allen y E. Matijevic, *J. Colloid Ineterface Sci.*, **31**, 287 (1969).
- 50.- L. H. Allen y E. Matijevic, *J. Colloid Ineterface Sci.*, **33**, 420 (1970).
- 51.- L. H. Allen y E. Matijevic, *J. Colloid Ineterface Sci.*, **53**, 66 (1971).
- 52.- R. D. Harding, *J. Colloid Ineterface Sci.*, **35**, 172 (1971).
- 53.- R. K. Iler, *J. Phys. Chem.*, **56**, 680 (1952).
- 54.- R. K. Iler, *J. Colloid Ineterface Sci.*, **53**, 476 (1975).
- 55.- G. B. Alexander y R. K. Iler, U.S. Pat. 2,605,228 (Du Pont), 1952.
- 56.- J. C. Pouxviel. J. P. Boilot, J. C. Beloeil y J. Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 345 (1987).
- 57.- C. J. Brinker y G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, 301 (1985).
- 58.- C. Sanchez, J.j. Livage, M. Henry y F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65 (1988).
- 59.- C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 31 (1988).
- 60.- Livaje, M. Henry y C. Sanchez, *Prog. Solid State chem.*, **18**, 259 (1988).

- 61.- L. L. Heng, G. Orcel and J. L. Nogues, in: *Better Ceramic Through Chemistry II*, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark y D. R. Ulrich, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **73**, 35 (1983).
- 62.- W. Wesley Eckenfelder Jr., *Industrial Water Pollution*, McGraw Hill International, second edition, 1989.
- 63.- A. K. Van Helden, J. W. Jansen, y A. Vrij, *J. of Colloid and Interface science*, **81**, 354 (1980)
- 64.- J. E. Moreira, M. L. Cesar y M. A. Aegerter, *J of Non-Crystalline Solids* **12**, 394 (1990).
- 65.- A. van Blaaderen, J. Van geest, y A. Vrij, *J. of Colloid and Interface science*, **154**, 481 (1992)
- 66.- R. Rodríguez y p. Salinas, *Material Letter*, aceptado para publicación, 1996.

APÉNDICE I

TEORIA DE DISPERSIÓN DE LUZ EN SISTEMAS POLIMERICOS

AI-1.- INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

Otro nuevo campo de aplicación natural para este tipo de técnicas es de los copolímeros, los cuales consisten de cadenas poliméricas formadas por dos (ó más) diferentes tipos de monómeros. Este tipo de sistemas presenta la dificultad de que, debido al hecho de que la composición química de la muestra es polidispersa, el perfil de intensidades de la luz dispersada

se modifica produciendo los llamados valores aparentes del peso molecular; el hecho de llamarles valores aparentes es debido a que el peso molecular obtenido depende del solvente usado. Para corregir por este tipo de efectos, se requiere del conocimiento de los dos primeros momentos de la distribución en composición química, lo cual permite obtener la función de distribución real de pesos moleculares. En base a un modelo de copolimerización lineal, es posible obtener información sobre la función de distribución condicional para la composición química de la muestra. Usando estos momentos, las expresiones para la función de correlación de la intensidad de la luz dispersada son corregidas y en consecuencia se puede obtener la función de distribución real de pesos moleculares.

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

AI.2.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

La figura AI.1 es un diagrama en bloque del Brookhaven BI-90. El cual consiste de:

Láser de Argón: con potencia nominal de 5 mW, operado a una longitud de onda de 488 nm.

Sistema óptico de incidencia: Consiste de un filtro espacial formado por una lente convergente a 30 cm de distancia focal y una abertura de 1 mm, colocada cerca del plano focal. Este sistema óptico enfoca la luz en la celda de dispersión.

Celda de dispersión: esta se encuentra rodeada por una caja de temperatura controlada, puede ser de plástico o de vidrio, puede tener secciones transversales cuadradas o circulares.

Sistema óptico de detección: consiste de una lente convergente la cual produce una imagen 1:1 del volumen dispersor sobre la superficie sensible del detector. A la distancia focal de la lente se encuentra una abertura la cual determina el volumen dispersor.

Fotodetector: consiste de un tubo fotomultiplicador rápido de los usados para conteo de fotones, el cual tiene un tiempo de subida de señal de 20 ns; este fototubo contiene 12 dinodos amplificadores para tener una amplificación total cerca de 1×10^6 .

El sistema de análisis de señales: Este consiste de varias etapas . Preamplificación de la señal proveniente del fototubo; discriminación de la señal preamplificada para la eliminación de ruido; conformación de los pulsos eléctricos preamplificados y análisis de la distribución temporal.

Correlador digital: Las señales ya limpias y conformadas son procesadas digitalmente por el correlador, el cual proporciona en tiempo real una gráfica de la correlación de intensidades dispersadas a diferentes tiempos. Esta información es enviada para su proceso a la computadora.

Computadora: Las curvas de correlación obtenidas con el correlador digital dan información sobre el movimiento de los centros dispersores(partículas). Debido a esto la computadora hace un análisis por cumulantes de la función de correlación obteniendo el coeficiente de difusión de las partículas. Dicho coeficiente de difusión, esta relacionado con el tamaño de las partículas a través de la relación de Stokes-Einstein.

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

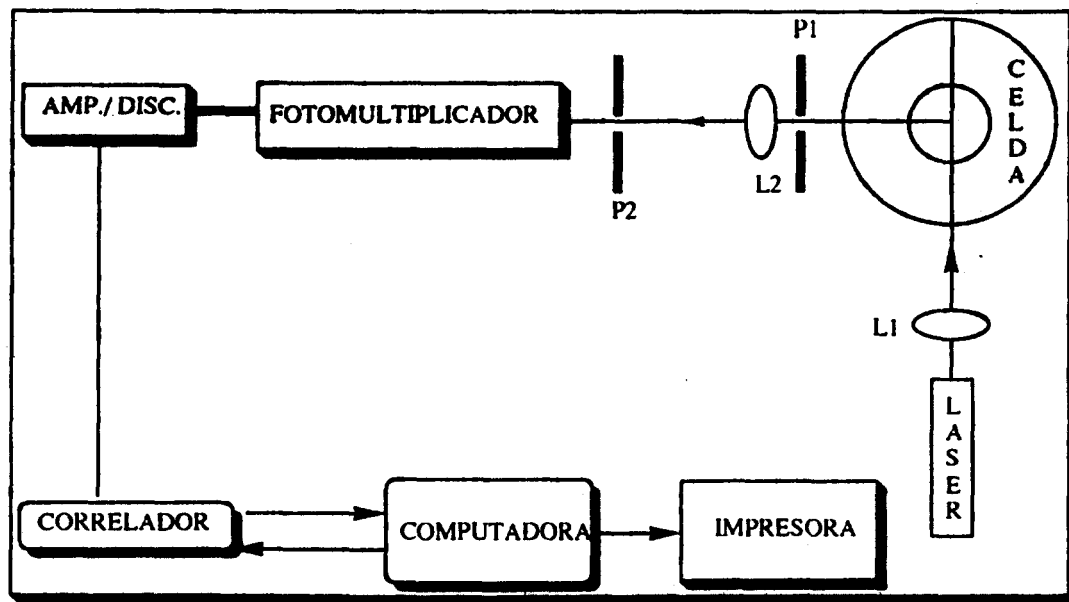


Figura A1.1. Equipo de dispersión de luz.

AI-3.- TEORÍA DINÁMICA DE DISPERSIÓN DE LUZ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} \quad (\text{AI-2})$$

siendo $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r},t)$ el tensor de permitividad eléctrica del medio. Es conveniente aclarar que el carácter tensorial de $\boldsymbol{\varepsilon}$ no contradice el hecho de que el medio sea isotrópico, debido a que solo las propiedades completamente promediadas del medio son isotrópicas: las desviaciones locales de las propiedades promedio, las cuales dan origen al fenómeno de dispersión, no son isotrópicas.

El tensor de permitividad puede ser escrito como:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r},t) = \varepsilon_0 \mathbf{I} + \delta\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r},t) \quad (\text{AI-3})$$

en donde ε_0 es la permitividad promedio del medio, $\delta\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r},t)$ denota el tensor de fluctuaciones locales de la permitividad en la posición \mathbf{r} al tiempo t , e \mathbf{I} es el tensor unidad. En la expresión (AI-3) solo se consideraron términos lineales en $\delta\boldsymbol{\varepsilon}$; términos de más alto orden son despreciados debido al hecho de que las fluctuaciones en la permitividad son mucho menores que ε_0 .

Sin embargo hay situaciones en las cuales los procesos de múltiple dispersión tienen un efecto significativo, siendo necesario tomar en cuenta términos de mayor orden, como por ejemplo $(\delta\boldsymbol{\varepsilon})^2$. Debido a que nos concentraremos en este trabajo en sistemas diluidos, el efecto de dispersión múltiple es completamente despreciable. Recientemente se ha desarrollado una teoría la cual permite estudiar la técnica de dispersión de luz en sistemas concentrados en los cuales los efectos de múltiple dispersión son los importantes; ésta técnica es llamada "Espectroscopía de Difusión de Ondas".

Debido a que, como ya mencionamos, la luz dispersada proviene de las fluctuaciones en la constante dieléctrica, el conjunto de ecuaciones de Maxwell (AI-1a,b,c,d) constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas cuya solución puede separarse en dos contribuciones: una la cual es llamada la parte sistemática y contiene la información sobre la

onda reflejada y refractada, y la otra llamada la parte estocástica ó fluctuante y que es la responsable del proceso de dispersión.

Debido a que no es el propósito de este trabajo el detallar los métodos matemáticos para resolver este conjunto de ecuaciones diferenciales estocásticas, simplemente escribiremos su solución.

El campo eléctrico dispersado en la posición R al tiempo t tiene la forma:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0 k_f^2}{4\pi\epsilon_0 R} \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) e^{i(k_f R - \omega_i t)} \quad (\text{AI-4})$$

o sea que el campo eléctrico dispersado sigue a las fluctuaciones del tensor dieléctrico en el espacio (\mathbf{q}, t) .

En esta expresión hemos introducido el llamado "vector de dispersión" definido como

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (\text{AI-5a})$$

cuya magnitud puede ser expresada en función del ángulo de dispersión Θ entre la dirección del haz incidente y la dirección a la cual la luz dispersada es detectada

$$q = 2k_i \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (\text{AI-5b})$$

en donde n es el índice de refracción promedio del medio en el volumen dispersor y λ_0 es la longitud de onda de la luz en el vacío. Aquí hemos hecho uso de que $n = \sqrt{\epsilon_0}$.

AI-4.- DISPERSIÓN DE LUZ POR MACRO-MOLÉCULAS

Hemos obtenido una expresión general para el campo eléctrico dispersado en la región de radiación, producido por fluctuaciones en la constante dieléctrica del medio. Como relacionar las fluctuaciones en la constante dieléctrica con las propiedades de los centros dispersores, es el siguiente paso en esta teoría de dispersión de luz, y es esto lo que nos permite la obtención de la estructura y la dinámica de macromoléculas en solución.

Como ya lo mencionamos, son los movimientos térmicos de las macromoléculas en solución los responsables de las fluctuaciones en el tensor dieléctrico, y en consecuencia el campo eléctrico dispersado variará en forma aleatoria.

El problema de evaluar los cambios en el campo eléctrico de la luz dispersada (cambios en la polarización, corrimientos en la frecuencia, distribución angular de intensidades, etc.) debido a su interacción con el sistema dispersor, puede ser descrito en términos de funciones de correlación temporal de las variables dinámicas, las cuales en nuestro caso corresponden a las componentes del campo eléctrico dispersado.

Al promedio temporal del producto de campos eléctricos dispersados, evaluados en tiempos diferentes se le conoce como función de correlación (ó para ser más correcto, función de auto-correlación) temporal del campo eléctrico dispersado.

Haciendo uso de la ecuación AI-4 podemos obtener la función de correlación temporal que se mide en el laboratorio. Esta tiene la forma:

$$I_1(\mathbf{q}, t) = \left(\frac{I_0 k_f^4}{(\epsilon_0 R)^2} \right) \langle \delta\alpha_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\alpha_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle \quad (\text{AI-6})$$

De la expresión (AI-6) notamos que:

- 1.- La intensidad de la luz dispersada $I_1(\mathbf{q}, t)$ es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, que es justamente la atenuación esperada para una onda esférica.
- 2.- Depende inversamente como λ^4 lo cual indica, por ejemplo, que la luz azul se dispersa más que la roja; también indica que las ondas de radio no se dispersan tanto como la luz visible en consecuencia es más fácil hacer experimentos de dispersión de luz con luz visible que con ondas de radio ó infrarrojas las cuales tienen una longitud de onda mayor que la luz visible.
- 3.- El cambio de frecuencia ocurre solo si el tensor de fluctuaciones dieléctricas varía con el tiempo.

Una vez obtenida la ecuación la (AI-6), lo que necesitamos es relacionar las propiedades moleculares de las cadenas poliméricas, con las fluctuaciones en el tensor dieléctrico. Esto significa la introducción de un modelo fenomenológico que tome en cuenta las propiedades relevantes en las que estamos interesados.

A pesar de que nuestro interés está enfocado principalmente en el movimiento de translación de las moléculas, nuestro modelo será lo suficientemente general para poder introducir modelos para movimientos locales de la cadena de polímero.

Supongamos que en el volumen dispersor hay " N " moléculas de polímero las cuales son lineales, idénticas y tienen un número de segmentos ó monómeros " n ".

Cada segmento de la cadena es escogido de tal forma que tenga un tamaño máximo l el cual es pequeño comparado con q^{-1} , o sea

$$q^{-1} \ll l \quad (\text{AI-6'})$$

Esta condición asegura que cada segmento de la cadena puede ser considerado como un dispersor puntual. Haciendo uso de este modelo, es posible mostrar que la expresión para la función de correlación para una cadena polimérica viene dada por:

$$I_1(\mathbf{q}, t) = \left(\frac{I_0 k_f^4}{(\epsilon_0 R)^2} \right) \langle N \rangle |\delta\alpha_M|^2 \left(e^{-q^2 D t} \right) P(\mathbf{q}) \quad (\text{AI-7})$$

siendo $P(\mathbf{q})$ el llamado factor de estructura ó factor de forma, definido por:

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{l,m=1}^n e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{b}_m(t) - \mathbf{b}_l(0))} \right\rangle \quad (\text{AI-8})$$

aquí la doble suma va sobre los segmentos de la misma molécula.

Es conveniente reescribir la función de correlación (AI-7) en términos de la concentración de masa "c" y de la polarizabilidad por unidad de masa $\delta\alpha_m$ definidas por:

$$c = \left(\frac{M}{N_A} \right) \frac{\langle N \rangle}{V_{ol}} \quad (\text{AI-9})$$

y

$$\delta\alpha_m = \frac{\delta\alpha_M}{\left(\frac{M}{N_A} \right)} = \frac{n \delta\alpha}{\left(\frac{M}{N_A} \right)} \quad (\text{AI-10})$$

Relacionando tenemos:

$$I_1(\mathbf{q}, t) = \left(\frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) c M \left(e^{-q^2 D t} \right) P(\mathbf{q}) \quad (\text{AI-11})$$

en donde, como antes, " n " es el índice de refracción del sistema, y v es el incremento en el índice de refracción definido como:

$$v \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0 \quad (\text{AI-12})$$

La ecuación (AI-11) muestra los factores relevantes en la función de correlación del campo eléctrico dispersado: notamos que depende cuadráticamente del incremento en el índice de refracción. Dicho incremento, el cual es medido con un refractómetro diferencial, juega un papel importante en la intensidad del campo dispersado. Observamos que $I_{1v}(q, t)$ depende linealmente del producto de la concentración de la solución y del peso molecular del polímero.

Respecto al comportamiento dinámico de la función de correlación, vemos que tiene un decaimiento exponencial en el tiempo el cual es gobernado por el coeficiente de difusión de la partícula. Sin embargo, la expresión (AI-11) solo es válida para soluciones diluidas de polímeros.

Vamos a introducir en nuestras ecuaciones los efectos de polidispersidad en el peso molecular. La ecuación (AI-11) puede generalizarse al caso de una muestra de polímero la cual es polidispersa en peso molecular de la siguiente forma: supongamos que la muestra está formada por un colección de fracciones mono-dispersas, cada una caracterizada por una concentración "c_i"; por lo tanto para la fracción " i " tenemos:

$$I_{1v}^{(i)}(q, t) = \left(\frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) c_i M_i \left(e^{-q^2 D_i t} \right) P_i(q) \quad (\text{AI-11})$$

y de aquí, usando un principio de superposición válido para soluciones diluidas, podemos obtener la intensidad total de la luz dispersada

$$I_{1v}(q, t) = \left(\frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) \sum_i \left(\frac{c_i M_i}{c} \right) \left(e^{-q^2 D_i t} \right) P_i(q) \quad (\text{AI-13})$$

en donde hemos introducido

$$c = \sum_i c_i \quad (\text{AI-14})$$

y la suma en (AI-13) y (AI-14) es sobre el número total de fracciones monodispersas que forman la muestra. Es importante aclarar que en la ecuación (AI-11') hemos supuesto que el incremento en el índice de refracción es independiente del peso molecular (10^*). Este hecho ha sido confirmado experimentalmente y es ampliamente aceptado.

La ecuación (AI-13) puede re-escribirse para el caso de una distribución continua de tamaños de partícula, basta reemplazar $\frac{c_i}{c}$ por $f_w(M)dM$ y la suma por una integral:

$$I_{1v}(q, t) = \left(\frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) \int M f_w(M) \left(e^{-q^2 D(M)t} \right) P(q, M) dM \quad (\text{AI-15})$$

en donde $f_w(M)dM$ es la fracción en peso de partículas con peso molecular en el intervalo $[M, M+dM]$. En la ecuación (AI-15) hemos hecho explícita la dependencia del coeficiente de difusión y del factor de estructura con el peso molecular.

Para ángulos pequeños ($q \rightarrow 0$) y moléculas de forma arbitraria, el factor de estructura $P(q)$ puede ser escrito (11, 12) como:

$$I_{1v}(q, t) = K^* n^2 v^2 c \int M f_w(M) \left(e^{-q^2 D t} \right) \left[1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 + K \right] dM \quad (\text{AI-16})$$

en donde

$$K^* = \left(\frac{I_0 k_f^4}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) \quad (\text{AI-17})$$

y R_g^2 es el radio de giro cuadrático medio definido como el momento inercia de la partícula respecto al centro de masa por unidad de masa.

AI-5. DISPERSION DE LUZ DINAMICA

En la sección anterior mostramos como la distribución angular de la intensidad de la luz dispersada $I_1(q)$ da información sobre el promedio M_w del peso molecular, el promedio $(R_g^2)_z$ del radio de giro y el segundo coeficiente virial β de la solución.

Analizamos ahora la información que puede ser obtenida de la función de correlación temporal (14, 15, 16, 17). De las ecuaciones (AI-15) y (AI-17) obtenemos:

$$I_{1v}(q, t) = \left(\frac{I_0 k_f^4 n^2 v^2 c}{(2\pi\epsilon_0 R)^2 N_A} \right) \sum_i \left(\frac{c_i M_i}{c} \right) \left(e^{-\Gamma_i t} \right) P_i(q) \quad (\text{AI-13})$$

en donde

$$\Gamma_i = q^2 D_i \quad (\text{AI-18})$$

Recordemos que la suma va sobre el número de especies que forman la muestra polidispersa. Usando la relación de Einstein para el coeficiente de difusión, podemos escribir (18)

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (\text{AI-19})$$

siendo ζ el coeficiente de fricción de Stokes entre la molécula y el solvente, el cual es dado (para la condición de frontera de adherencia) ⁽¹⁹⁾ por:

$$\zeta = 6\pi\eta R_h \quad (\text{AI-20})$$

en donde η es la viscosidad del solvente y R_h es el radio hidrodinámico de la partícula (el radio hidrodinámico es el radio que debería tener una esfera dura para que tenga el coeficiente de fricción de la partícula).

Usando las relaciones (AI-19) y (AI-20), podemos escribir la relación de Stokes-Einstein como:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{AI-21})$$

De esta relación vemos que moléculas de diferente tamaño tiene diferentes tiempos de relajación

$$\tau \equiv \Gamma^{-1} = \frac{6\pi\eta R_h}{q^2 k_B T} \quad (\text{AI-22})$$

lo cual significa que la función de correlación será una superposición de exponenciales decauyentes, cada una proveniente de conjuntos de moléculas los cuales tienen el mismo tamaño.

Debido a ésto, es costumbre introducir una función $G(\Gamma)$ llamada "función de distribución de ancho de línea", cuyo significado es el siguiente: $G(\Gamma)d\Gamma$ es la fracción de la intensidad total dispersada proveniente de moléculas caracterizadas por un coeficiente de difusión en el intervalo $[D, D+dD]$ siendo $d\Gamma=q^2dD$.

En términos de $G(\Gamma)$, la ecuación (AI-13) la podemos escribir:

$$I_1(q, t) = \sum_i G(\Gamma_i) e^{-\Gamma_i t} \quad (\text{AI-22'})$$

ó, en el límite continuo

$$I_1(q, t) = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (\text{AI-23})$$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Rayleigh, Lord; Phil. Mag. **41**, 107, 274, 447 (1871)
- 2.- Rayleigh, Lord; Phil. Mag. **12**, 81 (1881)
- 3.- Mie, G.; Ann. Phys. **25**, 377 (1908)
- 4.- Smoluchowski, M.; Ann. Phys. **25**, 205 (1908)
- 5.- Einstein, A.; Ann Phys. **33**, 1275 (1910)
- 6.- Debye, P.; Ann. Phys. **30**, 755 (1909)
- 7.- Debye, P.; Ann. Phys. **46**, 809 (1915)
- 8.- Landau, L. and Lifshitz, E. M.; "Electrodynamics of Continuous Media", Addison Wesley, Reading, Mass (1960)

- 9.- Wang, M. C. and Uhlenbeck, G.; Rev. Mod. Phys. 17, No.2 and 3, 323 (1945)
- 10.- Becker, R.; "Theory of Heat", Springer-Verlang, New York, Inc. (1967)
- 10*.- Binboga, N. and Kisakurek, D.; J. Pol. Sci. 23, 925 (1985)
- 11.- Kerker, M.; "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", Academic Press New York (1969)
- 12.- Berne, B. J. and Pecora, R.; "Dynamic Light Scattering", John Wiley and Sons (1976)
- 12*.- Tanford, C.; "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley and Sons (1961)
- 13.- Zimm, B. H.; J. Chem. Phys. 16, 1099 (1948)
- 14.- Forrester, P.A.; J. Opr. Soc. Am. 51, 253 (1961)
- 15.- Cummins, H. and Swinney, H.L.; Prog. Opt. 8, 133 (1970)
- 16.- Cummins, H. and Pike, E.R. (eds.) "Photon Correlation and Light Beating Spechtroscopy", Plenum, N.Y. (1974)
- 17.- Fleury, P.A. and Boon, J.P., Adv. Chem. Phys. 24, (1974)
- 18.- Einstein, A.; Ann. Phys. 17, 549 (1905)
- 19.- Landau, L. and Lifshitz, E.M., "Fluid Mechanics", Addison-Wesley, Reading, Mass (1959)
- 20.- Mark, H., Der feste Korper, Hirzel, Leipzig, 103 (1938)
Houwink, R.; J. Prakt. Chem. 157, 15 (1941)
- 21.- Van Kampen, N.G.; "Stochastic Processes in Physics and Chemistry", North Holland Publishing Co. (1981)
- 22.- Ostrowski, N., Sornette, D., Parker, P. and Pike, E.R.; Optica Acta 28, 1059 (1981)
- 24.- Mc Whirter, J.G. and Pike, E.R.; J. Phys. A: Math. Nucl. Gen. 11 (9), 1729 (1978)
- 25.- Ver por ejemplo: Lawson, C.L. and Hanson, R.J.; "Solving Least Squares Problem", Prentice Hall Inc. (1974)