



Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

**Comportamiento de radicales
inorgánicos en interfaces
agua/nanopartícula de sílice**

Paula Caregnato
2006



Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

Comportamiento de radicales inorgánicos en interfaces agua/nanopartícula de sílice

Paula Caregnato

2006

El presente trabajo de tesis para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas ha sido desarrollado en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, bajo la dirección de la Dra. Mónica C. Gonzalez y del Dr. Daniel O. Mártire.

Indice

Índice

Capítulo I

Introducción

I-1 Importancia del estudio de las interfaces y procesos heterogéneos	1
I-2 La sílice en el estudio de procesos superficiales	4
I-3 Objetivos	9

Capítulo II

Métodos y equipos utilizados

II-1 Flash fotólisis convencional y láser	10
II-2 Características experimentales	14
II-3 Experimentos de polimerización con irradiación continua	16
II-4 Características de las suspensiones de sílice	18
II-5 Consideraciones utilizadas para los cálculos	21

Capítulo III

Comportamiento de diferentes radicales en interfaces agua/nanopartícula de sílice

III-1 Introducción	26
III-2 Radical sulfato	27
Características del radical sulfato	27
Adsorción del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sobre las NP de sílice	29
Experimentos de láser flash fotólisis y flash fotólisis convencional	30
Experimentos en presencia de nanopartículas de sílice	31
Láser flash fotólisis ($\lambda_{\text{exc.}} = 266 \text{ nm}$)	31
Reacción entre $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y las NP	32
Transiente con máximo $\approx 320\text{nm}$	34
Flash fotólisis convencional ($\lambda_{\text{exc.}} > 180\text{nm}$)	37
Transiente con $\lambda_{\text{max}} \approx 320\text{nm}$	38
Transiente con $\lambda_{\text{max}} = 600\text{nm}$	43
Análisis detallado del mecanismo de reacción	49
Tabla III.2.1	54
III-3 Radical átomo de cloro Cl^{\bullet} y radical anión $\text{Cl}_2^{\bullet-}$	55
Características de los radicales Cl^{\bullet} y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$	55
Experimentos de flash fotólisis ($\lambda_{\text{exc.}} > 200 \text{ nm}$)	57
Experimentos en presencia de nanopartículas	58
Análisis del mecanismo de reacción	64
Tabla III.3.1	65

III-4 Radical hidrógeno fosfato	66
Características de los radicales fosfato	66
Experimentos de flash fotólisis ($\lambda_{exc.} > 200 \text{ nm}$)	69
Experimentos en presencia de nanopartículas	69
Análisis del mecanismo de reacción	72
III-5 Radical ditiocianato	
Características del radical anión ditiocianato	74
Experimentos de flash fotólisis ($\lambda_{exc.} > 200 \text{ nm}$)	76
Experimentos en presencia de nanopartículas	77
Análisis del mecanismo de reacción	81
Capítulo IV	
Estudios de polimerización en presencia de NP de sílice	
IV-1 Introducción	83
VI-2 Síntesis de materiales nanocompuestos y estudio cinético de las primeras etapas de la polimerización.	84
IV-3 Adsorción de 4-VP y AV sobre las nanopartículas de sílice. Isotermas de adsorción	86
IV-4 Experimentos de flash fotólisis convencional	90
Reacción del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ con 4-VP	92
Reacciones del AV con los transientes generados en la interfaz sílice/agua	94
Transiente con λ_{max} en 320nm	94
Transiente con $\lambda_{max} = 600\text{nm}$	95
Reacciones de la 4-VP con los transientes generados en la interfaz sílice/agua	98
Transiente con λ_{max} en 320nm	98
Transiente con $\lambda_{max} = 600\text{nm}$	100
Detalles del mecanismo de reacción	102
IV-5 Caracterización de partículas de látex	106
Látex de AV	106
Látex de 4-VP	108
Análisis de la morfología de los polímeros	110
Tabla IV.1	112
Conclusiones	113
Apéndice	115
Referencias	128

Capítulo I

Introducción

I-1 Importancia del estudio de las interfaces y procesos heterogéneos

El estudio de las interfaces es importante en muchas áreas de la ciencia debido a que las propiedades físicas y químicas y los procesos que tienen lugar sobre las mismas difieren, en la mayoría de los casos, considerablemente respecto a los medios homogéneos.

Por ejemplo, para comprender los procesos que ocurren en la naturaleza deben considerarse las reacciones que tienen lugar en las diferentes interfaces. Entre estas podemos mencionar las interfaces sólido/gas presentes en el material particulado atmosférico, sólido/líquido en suelos, sedimentos marinos y aerosoles en nubes y neblina, y líquido/gas en las gotas de agua de lluvia. Muchos de los procesos químicos y fotoquímicos que suceden en estas interfaces siguen caminos de reacción diferentes de aquellos que ocurren en medio homogéneos, observándose cambios en las velocidades de reacción y en los productos obtenidos. Los óxidos de hierro (III) hidratados en las fases acuosas de la atmósfera catalizan la fotooxidación de azufre (IV) como HSO_3^- a azufre (VI) [Hoffmann, 2005] aumentando significativamente la velocidad del proceso.

Los procesos superficiales son, además, de gran importancia industrial y biológica. La catálisis heterogénea es importante en la síntesis de productos químicos industriales, por ejemplo las zeolitas, catalizadores sólidos ácidos que intervienen en la desintegración catalítica del crudo para la obtención de combustibles en la industria del petróleo.

Las propiedades y los procesos en interfaces entre materiales sintéticos y medios biológicos son estudiados para el desarrollo de superficies biofuncionales como implantes médicos en el cuerpo humano, biosensores y biochips para diagnósticos, y dispositivos bioelectrónicos [Kasemo, 2002]. En el caso de los biosensores las especies que detectan selectivamente las biomoléculas son inmovilizadas en una superficie sólida. Por ejemplo, el empleo de compuestos adsorbidos sobre superficies para detectar anticuerpos en diagnósticos clínicos, requiere que la adsorción de esas moléculas sea apreciable para que permanezcan adheridas manteniendo su funcionalidad.

El estudio de las interfaces involucra temas como la corrosión, lubricación y adhesión de capas superficiales sobre metales y óxidos. En el campo biológico se ha estudiado la adsorción de poli(etilenglicol) sobre dióxido de silicio para impedir la adsorción de ciertas proteínas en el desarrollo de dispositivos biomédicos [Lee y Laibinis, 1998].

Los sistemas coloidales de partículas en fase líquida, sólida o gaseosa en una fase continua dada, presentan grandes superficies interfaciales, por lo que los efectos superficiales son de importancia cuando se determinan las propiedades del sistema.

Procesos fotoquímicos heterogéneos

Estos procesos tienen en cuenta el efecto de la luz sobre moléculas en superficies sólidas, e involucran fenómenos superficiales como adsorción, difusión, reacciones químicas y desorción. Diversos estudios han demostrado que el comportamiento fotoquímico de una molécula adsorbida puede ser muy diferente al de la misma especie en fase líquida o gaseosa [Gonzalez y San Román, 2005].

El proceso puede iniciarse por la absorción de luz del adsorbato (A), del sustrato (S), o del aducto (A-S) originado en la interacción. La participación del sólido en el proceso es diferente si se trata de un semiconductor, un metal o un aislante. Cuando el adsorbato es sensible a la luz UV-Vis los procesos fotoinducidos se inician por excitación directa de la molécula.

Varios óxidos y sulfuros metálicos (TiO_2 y ZnS) son semiconductores y pueden actuar como fotocatalizadores. El paso de reacción inicial en fotocatalisis es la formación de un par hueco-electrón en el semiconductor, o la transmisión de carga desde el adsorbato excitado al sólido.

Reacciones heterogéneas de importancia ambiental en la atmósfera y suelos.

La fracción de la atmósfera ocupada por aerosoles en la forma de partículas sólidas o semisólidas y gotas en nubes y neblina es muy pequeña. Sin embargo son sitios donde ocurren reacciones que no tendrían lugar en otros sistemas. Los aerosoles modifican la química que ocurre en la fase gaseosa actuando como sumideros de especies reactivas, donde las mismas reaccionan y difunden los productos nuevamente a la fase gaseosa.

El material particulado atmosférico, como el hollín, partículas de sal y polvo de minerales es importante en el estudio de la química de la troposfera. Las partículas minerales están formadas por los óxidos más abundantes en la corteza terrestre: aproximadamente 60 % de SiO_2 , 10 – 15 % Al_2O_3 y porcentajes variables de Fe_2O_3 , MgO y CaO .

La presencia de aerosoles en las nubes durante tiempos considerables permite que ciertos compuestos presentes en la matriz sólida se disuelvan y sean arrastrados por las

lluvias hasta la superficie de la tierra. De esta manera aumenta la movilidad de nutrientes como P y Fe, como también de metales tóxicos, logrando que los metales de transición disueltos controlen la química redox en las nubes. Además afectan la concentración de gases en la atmósfera, como el ozono, debido a la interacción de estos sólidos disueltos en las gotas de las nubes con la fase gaseosa.

En ambientes marinos la concentración de iones haluro en las partículas es mayor que en las gotas de nubes.

Las partículas de tamaño coloidal que forman el suelo, por su gran superficie específica, ejercen una notable influencia sobre las propiedades químicas, físicas y hasta biológicas del mismo. Sobre estas partículas ocurren procesos de adsorción de iones, como el fosfato y cloruro, y de la materia orgánica (humus) [Bornemisza, monografía no.25, OEA, 1982].

I-2 La sílice en el estudio de procesos superficiales

Características de la sílice

La sílice, dióxido de silicio, puede ser natural o sintética, así como también cristalina o amorfa. Las tres formas polimórficas de la sílice natural cristalina son el cuarzo, la tridimita y la cristobalita. El cuarzo es la forma estable a temperatura ambiente [Bergna, 1994].

La estructura básica de la sílice y de los silicatos es un tetraedro de SiO_4 , donde el Si está coordinado a 4 oxígenos.

En la sílice cristalina, los tetraedros de SiO_4 se distribuyen tridimensionalmente en un empaquetamiento regular formando una red. En la forma amorfa los tetraedros están acomodados al azar, formando una estructura que no se repite periódicamente.

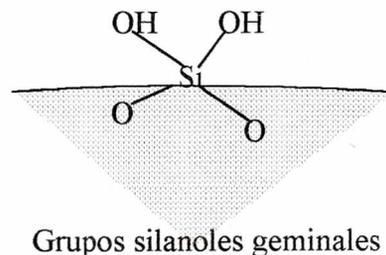
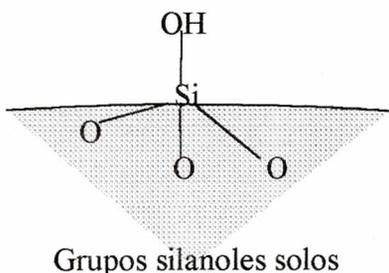
La sílice es un material aislante que presenta una diferencia de energía entre la banda de conducción y la de valencia de aproximadamente 11 eV [Cheng, 2002].

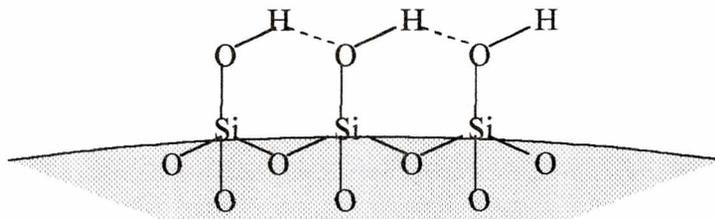
Las propiedades catalíticas, químicas y de adsorción de la sílice dependen de la química y geometría de su superficie [Bergna, 1994].

Los grupos identificados sobre la superficie de la sílice amorfa son:

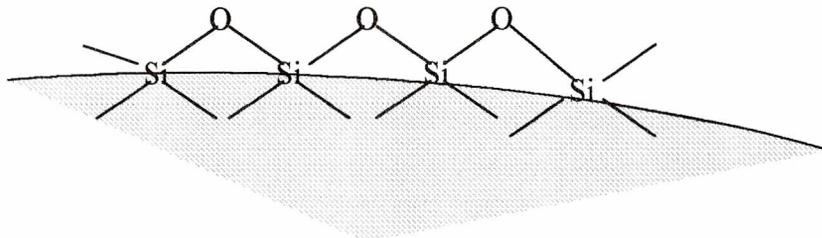
- grupos silanoles solos ≡Si-OH
- grupos silanoles geminales $>\text{Si}(-\text{OH})_2$
- grupos silanoles vecinos
- Puentes siloxano ≡Si-O-Si≡
- Agua físicamente adsorbida unida a los grupos silanoles superficiales por puentes de hidrógeno.

Los silanoles solos aislados incluyen los grupos OH localizados a una distancia lo suficientemente lejana del grupo OH vecino, tal que no se forma enlace de hidrógeno con el mismo. En el caso de los silanoles vecinos, la distancia entre los grupos es lo suficientemente corta para formarse un puente de hidrógeno.





Grupos silanoles vecinos



Puentes siloxanos

Los grupos superficiales OH son los principales centros donde se adsorben las moléculas de agua.

La concentración de grupos silanoles en la superficie de la sílice se expresa como el número de grupos OH por nm^2 (α). La densidad de grupos OH superficiales (α) es una constante para una superficie totalmente hidroxilada de sílice amorfa y es igual a $\alpha_{\text{OH}} = 4.6$ [Zhuralev, 2000].

La disociación de los grupos silanoles superficiales en SiO^- conducen a una superficie de sílice negativamente cargada.

La sílice coloidal es un sistema disperso donde la fase dispersa es la sílice en el estado de subdivisión coloidal, que involucra partículas de tamaño 1 - 1000 nm. Las partículas de este diámetro no son afectadas por las fuerzas gravitacionales.

Una dispersión estable de partículas coloidales se llama sol. Cuando hablamos de estabilidad coloidal nos referimos a que las partículas no se agregan o coalescen a una velocidad apreciable. Si la fase dispersante es agua tenemos un aquasol o hidrosol.

Diferentes estudios realizados en suspensiones acuosas de sílice y en sílice macroscópica, indican que hay al menos dos tipos de grupos silanoles en la interfaz sílice / agua, y están caracterizados por una constante de disociación pKa 4.5 - 6.5 para

el 15 - 20% de los sitios, y por una constante pKa 8.5 - 9.0 para el 85 - 90% restante. Estos valores de pKa de 4.5 - 6.5 y 8.5 - 9.0 están asociados a los sitios geminales y solos, respectivamente [Ong et al., 1992] [Kropp et al., 1993].

La sílice coloidal presenta una gran área específica y es ópticamente transparente en el visible y UV cercano.

En la sílice los grupos silanoles y puentes siloxanos determinan las propiedades superficiales de la sílice. Los grupos silanoles pueden esterificarse o silanizarse formando uniones Si-O-C y Si-O-Si, respectivamente. Es decir que mediante estas reacciones, pueden incorporarse una gran variedad de modificaciones en la matriz de sílice.

La sílice en el medio ambiente y en los seres vivos.

La sílice es uno de los componentes principales que forman la corteza terrestre. Se encuentra en las rocas y el suelo en forma de cuarzo y silicatos donde está combinada con los óxidos de magnesio, aluminio, calcio y hierro.

El material particulado de las nubes volcánicas contiene silicatos que constituyen una fracción importante del magma.

Las partículas de aerosol en las nubes de la troposfera contienen partículas inorgánicas. En las tormentas generadas en zonas áridas se forman nubes de polvo de minerales capaces de transportarse miles de kilómetros. Los minerales que constituyen estas partículas son alúmina, sílice, óxidos de hierro y carbonatos.

Entre las partículas que forman los suelos se encuentran diferentes silicatos laminares y amorfos, y óxidos, como el óxido de silicio. Las plantas absorben una cantidad considerable de la sílice disuelta para formar ópalos que se encuentran en el tejido de las hojas. Durante el otoño la sílice se recicla al suelo [Kurtz et al., 2001].

En algunos organismos vivos el silicio, que penetra en forma de ácido silícico, se deposita como sílice amorfa. En el hombre se encuentra depositado en huesos y tejido conectivo (ligamentos y músculos) [Exely, 1998]. En ciertas plantas cumple la función de soporte.

Aplicaciones de la sílice

La sílice en su forma amorfa, puede ser tratada después de su síntesis para modificar las propiedades de ciertos materiales y darle diferentes usos.

especies para una mejor fluidez, y para modificar las propiedades superficiales de capas plásticas de muebles y cuero. Se la emplea en pinturas y papel reemplazando al dióxido de titanio y en la industria automotriz como protector para evitar la corrosión.

La nanotecnología es una disciplina en desarrollo en la química y la ciencia de los materiales. Actualmente es de gran interés el diseño de dispositivos electrónicos de tamaño reducido y fibras ópticas. Por ejemplo, las capas de espesor nanométrico de SiO₂ depositadas sobre semiconductores como el silicio para su pasivación y aislamiento eléctrico.

La funcionalización de la sílice con grupos orgánicos modifica la superficie cambiando sus propiedades. La interfaz puede volverse hidrófoba e interactuar con solventes, con polímeros o se enlazarse a otras moléculas o nanopartículas [Werst y Vinokur, 2001].

La condensación de los silanoles con alcoholes para formar ésteres de silicio permite obtener sílice derivatizada para usos en cromatografía gaseosa. La modificación superficial de la sílice con silanos (clorosilanos, por ejemplo) es importante para columnas empleadas en HPLC debido a que los enlaces Si—C en la superficie son estables a la hidrólisis [Berthod, 1991].

Otra de las aplicaciones de la sílice, es el uso de la misma como material inorgánico en la síntesis de materiales compuestos.

Hay un creciente interés en el estudio de materiales orgánico-inorgánicos híbridos estructurados, en particular los materiales compuestos formados por nanopartículas inorgánicas de gran importancia para aplicaciones en óptica, electrónica, ingeniería, y sensibilizadores químicos en biociencia.

Para obtener materiales coloidales polímero/sílice pueden seguirse dos estrategias:

i) adsorción del monómero sobre la superficie de la partícula, seguido por una polimerización en la capa absorbida; ii) modificación de las condiciones experimentales como temperatura, pH, y contenido de sales, para favorecer la interacción específica intermolecular entre el coloide y el polímero [Mori et al., 2004].

Importancia de la sílice coloidal para el estudio de procesos heterogéneos

El modelado de los procesos heterogéneos que ocurren en las interfaces sólido/líquido pueden realizarse utilizando sistemas de gran superficie interfacial, como los sólidos porosos y las suspensiones coloidales

Para el estudio de reacciones interfaciales sólido/gas han sido utilizadas superficies planas, siendo compatibles con las técnicas que se utilizan para determinar el alcance de

Importancia de la sílice coloidal para el estudio de procesos heterogéneos

El modelado de los procesos heterogéneos que ocurren en las interfaces sólido/líquido pueden realizarse utilizando sistemas de gran superficie interfacial, como los sólidos porosos y las suspensiones coloidales

Para el estudio de reacciones interfaciales sólido/gas han sido utilizadas superficies planas, siendo compatibles con las técnicas que se utilizan para determinar el alcance de las reacciones, la estructura y las propiedades de las monocapas superficiales. Sin embargo estas superficies planas son escasamente utilizadas en estudios de reacciones en interfaces sólido/líquido debido a su escasa área superficial y bajo número de moléculas en la interface. Es por esta razón que la mayoría de los estudios fotofísicos y fotoquímicos en este tipo de interfaces se realizan en sólidos porosos como el gel de sílice [Shield y Harris, 2000].

El gel de sílice puede derivatizarse fácilmente y permite estudiar reacciones de transporte de corto alcance. Sin embargo resulta difícil para el estudio de reacciones de difusión de largo alcance debido a la presencia de poros que pueden complicar la interpretación de las reacciones más lentas.

Para mejorar la eficiencia de transporte a través de distancias largas y mantener la alta superficie específica, se utilizan partículas de sílice amorfa no porosa, dispersas en solución para investigar la cinética de reacciones superficiales iniciadas fotoquímicamente. Partículas coloidales dispersas en modestas concentraciones proveen una alta concentración de sitios superficiales de reacción.

Además, las nanopartículas de sílice se utilizan para simular los aerosoles atmosféricos inorgánicos e investigar la función que desempeñan las interacciones sustrato/adsorbato en las reacciones ambientales. Como ya mencionamos, estas partículas son transparentes en el visible, por lo que pueden emplearse técnicas ópticas para el seguimiento de los intermediarios de reacción.

Empleando como sólido a la sílice en interfaces sólido/líquido, y estudiando la cinética de reacciones químicas interfaciales, nos permite comprender procesos involucrados en la química ambiental y de suelos [Jury et al., 1991], catálisis [Conner et al., 1996] y cromatografía [Tripp, 1993 y 1994], donde las interfaces juegan un papel dominante en los diferentes procesos.

I-3 Objetivos

Estudiar las interfaces sólido/líquido que involucran partículas coloidales dispersas en concentraciones moderadas, las cuales proveen una alta concentración de sitios superficiales de reacción. La sílice coloidal constituye un modelo adecuado para investigar la cinética de reacciones interfaciales considerando especies generadas fotoquímicamente, como radicales libres en solución.

Para comprender las reacciones interfaciales se utilizaron nanopartículas de sílice y radicales como el radical sulfato, los radicales clorados, el radical hidrógeno fosfato y el ditiocianato.

El radical sulfato $\text{SO}_4^{\cdot-}$ es una especie fuertemente oxidante, capaz de oxidar gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos en forma selectiva [Neta et al., 1988].

El radical hidrógeno fosfato $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ es un agente oxidante que reaccionan tanto por abstracción de H como por transferencia electrónica [Rosso et al, 1998].

Los radicales Cl^{\cdot} y $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ son agentes oxidantes fuertes y la velocidad con la cual reaccionan con diferentes sustratos depende de la diferencia entre los potenciales de oxido-reducción [Alegre et al., 2000].

Finalmente, el radical ditiocianato $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ es un radical moderadamente oxidante, sus reacciones de abstracción de hidrógeno y de adición son muy lentas y no pueden observarse. Se lo utiliza de manera rutinaria para dosimetría química de radiación de pulsos en sistemas acuosos saturados con N_2O [Neta et al., 1988].

Un aspecto interesante del estudio de estas interfaces es la modificación superficial. Para esto se exploraron los cambios en la superficie que sufren las nanopartículas de sílice con el agregado de monómeros vinilo, para obtener información sobre la química y la cinética involucradas durante la síntesis de materiales compuestos utilizando radicales sulfato como iniciadores de la polimerización, y así comprender el efecto de las interacciones específicas que conducen a la generación de materiales compuestos híbridos orgánico-inorgánico.

Capítulo II

Métodos y equipos utilizados

II-1 Flash fotólisis convencional y láser

El método de flash fotólisis es utilizado para la iniciación y el estudio de procesos fotoquímicos primarios, lo que nos permite estudiar numerosas reacciones químicas, sus mecanismos y la naturaleza de los intermediarios involucrados.

La aplicación de este método al estudio de reacciones rápidas se basa en que la reacción a estudiar se inicia en un tiempo más corto que el tiempo total de reacción y que, además, el proceso estudiado está asociado con un cambio en alguna propiedad física que pueda ser medida, por tanto el análisis de los resultados permite obtener información sobre la cinética del proceso en estudio.

En esta técnica el sistema en estudio es sometido a un corto e intenso flash de luz que logra una situación de no-equilibrio en la mezcla de reacción. Al producirse la absorción de luz por una molécula se originan especies en estados electrónicos excitados. Dichas especies pueden sufrir una transformación química permanente es decir, una reacción fotoquímica, o volver al estado fundamental del cual partieron a través de decaimiento radiativo o no radiativo. Estos procesos de decaimiento cubren un amplio intervalo de tiempos desde los picosegundos (para relajación vibracional en solución), nanosegundos (para procesos entre estados de igual multiplicidad), microsegundos (para procesos entre estados de distinta multiplicidad) y en algunos casos hasta segundos (para algunos radicales y especies químicas de vida larga).

Los intermediarios inestables se obtienen en concentraciones que permiten la preparación y el estudio de moléculas en estados electrónicos excitados. Las especies transientes formadas son detectadas por espectroscopia de absorción o de emisión.

El equipo trabaja en modo cinético, es decir, registrando los cambios de absorción en función del tiempo a una longitud de onda fija. Los espectros de absorción iniciales de los radicales se obtienen a partir de las absorbancias iniciales de las trazas, analizadas a distintas longitudes de onda.

La resolución temporal está limitada por la duración del flash que va desde los femtosegundos para láseres pulsados hasta unas decenas de microsegundos en el caso de lámparas de plasma. La intensidad del flash debe ser suficiente para producir un cambio detectable en el sistema en estudio, pero, de muy corta duración comparado con el tiempo de las reacciones a estudiar.

En el caso de estudios en solución los sistemas pueden presentar varias especies

cambiando la longitud de onda de excitación o usando filtros adecuados.

El uso del método de flash fotólisis presenta grandes ventajas. Entre ellas podemos mencionar que puede aplicarse al estudio de muestras gaseosas, líquidas y sólidas en un amplio intervalo de temperatura y concentraciones, en presencia o ausencia de oxígeno u otras especies desactivantes. Es un método muy sensible que nos permite estudiar intermediarios de baja concentración generados a partir de muestras muy diluidas. Además pueden caracterizarse los intermediarios de reacción a partir de sus espectros de absorción.

Entre las limitaciones del método podemos mencionar que la absorbancia de la solución debe ajustarse de manera de optimizar la intensidad de la señal observada y que debe controlarse la cantidad de partículas dispersantes en la muestra para que la presencia de las mismas no interfiera en las medidas de absorbancia registradas. Además resulta dificultoso estudiar intermediarios con bajos coeficientes de absorción molar o con bajo rendimiento cuántico de formación. Por otra parte puede resultar dificultoso el análisis de espectros cuando se presenta superposición de bandas de varios intermediarios.

Equipo de flash-fotólisis convencional

Un equipo convencional de flash-fotólisis consta de tres partes principales: un arreglo experimental para producir un corto e intenso pulso de luz, un reactor o celda de reacción y un sistema de detección.

El equipo utilizado en este trabajo es un aparato convencional Xenon Co, modelo 720C, cuya óptica y electrónica fueron modificadas con el objeto de aumentar la sensibilidad de detección [San Román et al., 1980].

El *pulso de luz* se logra mediante la descarga de un banco de capacitores sobre las lámparas de flash que en nuestro caso, consisten en 2 tubos de cuarzo llenos de xenón a presión moderada (Xenon Co. FP-5-100C) ubicados a ambos lados de la celda de reacción. El disparo está sincronizado con el osciloscopio. Las lámparas emiten entre 180 nm y 600 nm, con un máximo a 400 nm. La tensión de la descarga de los capacitores del flash se encuentra entre los 0,8 y 7,2 kV.

Las energías de descarga del equipo están en el intervalo de 50 a 2000 J y la duración del pulso de luz generado es del orden de entre 30 y 80 μ s dependiendo de la capacidad utilizada y de la tensión de carga de los capacitores. Definimos la duración del flash como el tiempo durante el cual la intensidad de luz supera la mitad del valor máximo.

En el flash debe combinarse alta intensidad de luz y corta duración del flash. Pero en la

práctica, al incrementar la energía del flash (y por lo tanto su intensidad) se incrementa también su duración por lo que es preciso balancear ambos factores. En el caso de requerirse tiempos de excitación menores que los que brinda un equipo convencional deben utilizarse láseres como fuentes.

La *celda de reacción* es un cilindro de cuarzo con una camisa concéntrica que puede ser utilizada tanto para la termostatación por circulación de agua como para el uso de filtros. Las ventanas de cuarzo de la celda son paralelas y poseen un diámetro interno de 1 cm. Para la realización del presente trabajo y de acuerdo con las condiciones experimentales requeridas se emplearon celdas con camino óptico $l = 20$ cm y 10 cm.

El método de detección empleado fue la espectroscopía de absorción con la que pueden detectarse con alta sensibilidad las especies transientes generadas durante el flash. Se emplearon lámparas de análisis de mercurio de alta presión Osram XBO 75W/2 y Ushio XE 75W. Las mismas fueron alimentadas con una fuente regulada que entrega potencia constante para atenuar las fluctuaciones de impedancia que se producen en las lámparas debido a las variaciones de trayectoria que experimenta el arco entre los electrodos. El haz de análisis proveniente de la lámpara se colimó y enfocó sobre la celda de reacción, ubicada entre las lámparas de flash.

La luz de análisis emergente de la celda se hizo incidir sobre la rendija de un monocromador Bausch & Lomb. La detección de la señal luminosa y su conversión en señal electrónica se realizó mediante un fotomultiplicador RCA 1P28. La señal del fotomultiplicador, se envía a la entrada diferencial de un osciloscopio.

Los datos obtenidos en un osciloscopio LEADER LBO-5825 fueron procesados para su adquisición a través de un programa de control para una interfaz que comunica la memoria del osciloscopio con la memoria de la PC. La señal antes de ser enviada al osciloscopio pasa por un comparador diferencial que ajusta a 1 Voltio el 100% de transmitancia.

Equipo de láser flash fotólisis

Estos ensayos se realizaron en la Universidad Nacional de Río IV, Córdoba en colaboración con el Dr. N. A. García y la Dra. S. Bertolotti. Se utilizó un Spectron SL400 Nd-YAG generando pulsos a 266 nm (~ 8 ns de ancho de pulso). El haz del láser se desfocalizó para cubrir totalmente el camino óptico del haz de análisis producido por una lámpara de Xe de 150 W. Los experimentos se realizaron en una celda de cuarzo en geometría de 90 °. El sistema de detección comprende un

monocromador PTI acoplado a un fototubo Hamamatzu R666 PM. Las señales se adquirieron y promediaron con un osciloscopio digital Hewlett Packard 54504 y se transfirieron a una computadora para su posterior análisis.

II-2 Características experimentales

Preparación y caracterización de las soluciones

El agua destilada utilizada se filtró mediante un sistema Millipore. Todos los reactivos utilizados fueron de calidad p.a. y de marcas reconocidas.

Para la determinación de las masas se utilizó una balanza electrónica marca A&D modelo ER-182A de precisión $\pm 0,1$ mg.

Se usaron suspensiones coloidales de sílice comerciales Ludox (SM-30, 30wt% SiO₂ en agua a pH 10.2, diámetro de partícula 7 nm y área superficial 345 m²/g) y sílice pirógena o “fumed” (Sigma-Aldrich, 99.8 %, área superficial 390 ± 40 m²/g y diámetro de partícula 7 nm). La diferencia entre ambas partículas se debe a la forma en que son sintetizadas industrialmente. Las partículas pirógenas se obtienen en fase vapor por hidrólisis de tetracloruro de silicio en llama de hidrógeno-oxígeno [Cabot Corp, technical brochure] , mientras que la suspensión Ludox se prepara a partir de una solución diluida de silicato de sodio en agua (“water glass solution”) donde la sílice se encuentra como anión polisilicato. Esta solución es sometida a procesos de intercambio iónico, crecimiento de partículas y concentración para obtener el sol de sílice [Yoshida, 1994].

Se trabajó con soluciones de sílice en el rango de concentraciones 1.5 g/L - 0.0025 g/L. Cuando se utilizó la sílice coloidal, las suspensiones se prepararon por dilución del concentrado. En el caso de la sílice pirógena se preparó una suspensión concentrada (0.5 g/L) a pH 8. La misma se sonicó durante 10 minutos y a partir de ésta se realizaron las diluciones necesarias. El pH de todas las suspensiones de nanopartículas se ajustó en 8.0 - 8.4.

Se utilizó un sonicador ULTRAsonic cleaner modelo 19H.

Los experimentos de flash fotólisis se realizaron con suspensiones saturadas en aire ya que se encontró que las señales eran independientes de la presencia de oxígeno disuelto en todos los casos. Además se trabajó con soluciones recientemente preparadas en cada experimento.

El peroxodifosfato de potasio utilizado fue sintetizado electroquímicamente por nuestro grupo de trabajo mediante electrólisis de una solución alcalina de K₃PO₄ en presencia de KF y K₂CrO₄ como se describe en la literatura [Creaser y Edwards, 1972] y se purificó por recristalización.

El buffer de pH = 7.1 se preparó a partir de la mezcla de fosfatos K₂HPO₄ y KH₂PO₄.

Las medidas de pH se tomaron con un pH-metro METHOHM 620 y Consort C832.

Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz Cary 3 UV-Visible con ancho de banda entre 0.2 y 4.0 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado. Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 0.1, 0.2 y 1.0 cm de camino óptico.

Las soluciones acuosas de sustratos orgánicos se prepararon por dilución de las correspondientes soluciones comerciales. En los ensayos de flash fotólisis se trabajó con soluciones recientemente preparadas para cada ensayo.

La temperatura se controló en ± 0.5 K por circulación de agua destilada a través de la camisa de la celda con termostato/criostato Grant modelo GD120. La temperatura se midió dentro de la celda de reacción con un termómetro digital celsius calibrado Pt-100 Ω .

Concentración de las soluciones empleadas en flash fotólisis.

En los experimentos realizados con el láser se trabajó con concentraciones mayores de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2.5×10^{-2} M) y de nanopartículas de sílice, NP, (hasta 2.1 g/L) respecto a las empleadas con el equipo convencional ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 2 - 7 \times 10^{-3}$ M y $[\text{NP}] = 2.5 \times 10^{-4} - 0.25$ g/L). Esta diferencia en los experimentos se debe a las diferentes condiciones de excitación que presentan ambos equipos de flash fotólisis (ver II-1, flash fotólisis convencional y láser), de esta manera se debió aumentar la concentración de los reactivos en el caso de utilizar el láser para obtener señales apreciables del radical sulfato y poder visualizar los cambios en las trazas del mismo al trabajar en presencia de la sílice.

Experimentos de adsorción.

Para determinar la adsorción del peroxodisulfato sobre la sílice se prepararon soluciones de NP en el intervalo 1 g/L – 20 g/L y 0.01 M de peroxodisulfato. Para separar las nanopartículas de la suspensión coloidal se realizaron 2 ciclos de centrifugación de 2 horas a 55.000 rpm. Se separó y se analizó el sobrenadante. Un volumen de 5ml de solución de sulfato de amonio y hierro(II) se agregó a 5 ml del sobrenadante. El peroxodisulfato en solución oxida al hierro reduciéndose a sulfato y el exceso de hierro(II) se tituló con solución standard de permanganato de potasio [Vogel, 1947].

II-3 Experimentos de polimerización con irradiación continua.

Los experimentos de fotólisis continua se realizaron para la síntesis de la poli-4-vinilpiridina y el polivinilacetato en un reactor anular de cuarzo de 12 mL con una lámpara de mercurio Philips HPK 125 W o en reactor de 1 L con lámpara ACE Hanovia, 450 W.

Los homopolímeros de 4-vinilpiridina (4-VP) y acetato de vinilo (AV) se prepararon por polimerización vía radicales libres iniciada por fotólisis de peroxodisulfato de sodio en ausencia y presencia de nanopartículas de sílice.

A lo largo del experimento las soluciones permanecieron en agitación magnética y se burbujeó nitrógeno para obtener soluciones libres de oxígeno.

El látex de AV se sintetizó por irradiación de soluciones de concentración por debajo de la saturación (solubilidad del AV en agua = 20 g/L a 20 °C [Merck Index, USA 1989]) conteniendo 0.186 g/L de peroxodisulfato de sodio y 15 g/L de suspensión de sílice 30wt % Ludox. Por otro lado, la polimerización del látex de 4-VP se realizó a partir de suspensiones acuosas de 48.75 g/L del monómero, 0.5 g/L de peroxodisulfato de sodio y 40 g/L de sílice coloidal Ludox, para poder observar la formación de las partículas blancas de polímero en suspensión.

Durante estos experimentos de polimerización se observó que después de 60 minutos de irradiación no se observa aumento en el tamaño de las partículas de látex, por lo tanto se emplea este tiempo de irradiación en todos los experimentos de síntesis de polímeros.

Previamente se determinó la conversión del monómero acetato de vinilo por gravimetría en las condiciones mencionadas. La evaporación del solvente y el secado del sólido hasta peso constante se realizó en estufa termorregulable IENCE modelo V, a 95 °C.

Primero se obtuvo gravimetricamente la masa de las nanopartículas en la solución sin fotolizar. Luego se determinó la masa de polímero restándole la masa de las nanopartículas a la masa total de sólido después de una hora de fotólisis. Con la masa de monómero utilizada calculamos conversión porcentual:

$$(M_p/M_m) \times 100 = (0.2242/0.2294) \times 100\% = 97.7 \%$$

Donde M_p es la masa de polímero formada y M_m es la de monómero agregada antes de la polimerización. Con este resultado concluimos que las condiciones de reacción son favorables.

No se determinó la conversión para el caso del monómero de 4-VP ya que se trabajó en las condiciones de bibliografía [Percy et al., 2003].

Para separar la suspensión de polímero de las nanopartículas se realizaron ciclos de centrifugación - redispersión en centrífuga HAUPTSCHALTER a 3000 rpm, donde el sobrenadante se reemplaza con agua deionizada en cada ciclo.

Se observaron las muestras de polímero sintetizados en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) JEOL 1200EX II como servicio a terceros en la Facultad de Ciencias Veterinarias de la UNLP. Para esto las dispersiones fueron secadas en grillas de cobre cubiertas con película de carbón.

Para determinar la distribución de tamaño en promedio en peso de las partículas de látex, se utilizó el sistema de dispersión dinámica de la luz. Las medidas se realizaron con un equipo analizador de tamaño de partículas submicro, Beckman Coulter N4Plus Serial Number: AF2418. Los datos se recolectaron a 298 K, a un ángulo fijo de 90° sobre soluciones acuosas diluidas. Este análisis se realizó en la Escuela Politécnica de Ingeniería Química, en la Universidad de San Pablo, Brasil.

Determinación de isoterma de adsorción de la 4-vinilpiridina

La isoterma de adsorción de la 4-vinilpiridina sobre las nanopartículas de sílice suspendidas en agua a 20 °C y a pH 8 se determinó midiendo la disminución de la intensidad de la banda de absorción de la 4-VP a 250 nm en presencia de la sílice. Para esto se prepararon soluciones de 25ml de 2 g/L de nanopartículas en suspensión conteniendo diferentes concentraciones de 4-VP. Las muestras se sometieron a agitación durante 2 horas y las suspensiones se ultracentrifugaron a 55.000 rpm en ultracentrífuga Beckman Coulter Optima MAX disponible en el grupo del Dr. Balatti del INFIVE, UNLP, durante tres horas y se midió la absorbancia del sobrenadante. También se midió la absorbancia de idénticas soluciones en ausencia de nanopartículas para determinar por comparación la cantidad de sustrato adsorbido, expresándolo en mg de 4-VP por g de adsorbente.

II-4 Características de las suspensiones de sílice

El pH de las soluciones que contienen nanopartículas se ajustó a 8.0 - 8.4 debido a que las suspensiones de sílice son estables a este pH. Las suspensiones coloidales Ludox presentan una gran tendencia a aglomerarse a pH 5 - 6, por lo tanto se evitó trabajar en este intervalo de pH. A pH más bajos son más estables, mientras que a $\text{pH} > 10.7$ la sílice se vuelve totalmente soluble.

Cuando se estudió el efecto de la fuerza iónica con LiClO_4 y NaClO_4 se trabajó con concentraciones bajas de estas sales de manera que la presencia de las mismas no afecte la estabilidad de las suspensiones por aglomeración de las nanopartículas.

El espectro UV-Vis de suspensiones de sílice coloidal y pirógena diluidas ($< 0.1 \text{ g/L}$) tiene la misma forma que un espectro de dispersión de luz y ajusta correctamente la ecuación de dispersión de Rayleigh (ecuación II.4.1) como se observa en el espectro de transmitancia [Lawrence, Berkey Nacional Laboratory], [Yang et al., 2003]. En estos espectros no se observaron cambios durante el tiempo de realización de los experimentos, de esta manera se desprecian los efectos de aglomeración de las partículas.

$$T = A \exp\left(\frac{-Cxt}{\lambda^4}\right) \quad \text{Ecuación II.4.1}$$

Donde T es la transmitancia, λ es la longitud de onda, A es un factor de transmisión independiente de la longitud de onda, C es la intensidad de la dispersión y t es el espesor de la muestra.

En los ensayos de flash fotólisis que involucran suspensiones coloidales, en las condiciones de trabajo, no se observó interferencia en las medidas de absorbancia por dispersión de la luz.

Esto se comprobó analizando la intensidad de luz emergente de las muestras de peroxodisulfato de sodio en ausencia y presencia de NP de concentraciones $< 0.25 \text{ g/L}$, $\lambda > 300 \text{ nm}$, y un camino óptico de 20 cm. En ambos casos la intensidad de la luz transmitida fue la misma.

Para suspensiones de concentraciones $\geq 0.25 \text{ g/L}$ y $\geq 0.60 \text{ g/L}$ en celdas de camino óptico de 20 y 10 cm, respectivamente, se observan variaciones en las absorbancias de las trazas obtenidas en relación a suspensiones de menor concentración. Esto se debe a un efecto similar a un filtro interno, ya que la dispersión de la luz es apreciable en estas condiciones experimentales.

Métodos de cálculo

Análisis de regresión bilineal

Para cada una de las condiciones experimentales, fueron tomados varios perfiles de absorbancia a diferentes longitudes de onda. Por lo tanto la absorbancia es una función de la longitud de onda y del tiempo. Teniendo en cuenta la linealidad que tiene la absorbancia con la concentración y el coeficiente de absorción, este análisis se aplica a la matriz de absorbancia experimental para obtener información de mínimo número de especies y sus respectivos perfiles de concentración y perfiles de absorción [San Román y Gonzalez, 1989].

La absorbancia se escribe en forma matricial $[a] = [\epsilon] [c]$, donde $[a]$, $[\epsilon]$ y $[c]$ representan las matrices de la absorbancia, coeficiente de absorción y concentración, respectivamente. El procedimiento se basa en el cálculo alternativo de las matrices $[\epsilon]$ y $[c]$ por regresiones lineales múltiples (utilizando la condición de mínimos cuadrados) iterativamente hasta convergencia. Esto se logra cuando se minimizan los elementos de la matriz error. De la matriz error se obtiene la matriz de absorbancia corregida $[a^c]$. El número de especies es seleccionada como el mínimo valor que permite una aproximación razonable entre $[a^c]$ y $[a]$.

Simulaciones cinéticas y análisis global

Los cálculos de las simulaciones cinéticas y el análisis global fueron realizados por el Profesor Galo Carrillo Le Roux de la Escola Politecnica da USP, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, Brasil, con quién se trabajó en colaboración. El programa utilizado permitió describir perfiles de absorbancia de una especie en un grupo de experimentos a diferentes longitudes de onda y en diferentes condiciones experimentales.

Características superficiales de la sílice

Como se explicó anteriormente la *concentración de grupos silanoles superficiales deprotonados* depende del pH de la solución. La concentración molar de todos los grupos silanoles deprotonados $[\text{SiO}^-]_T$ puede calcularse de la ecuación II.5.7.

$$[\text{SiO}^-]_T = \frac{0.81 \times [\text{SiOH}]_T}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{as}}}} + \frac{0.19 \times [\text{SiOH}]_T}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{ag}}}} \quad \text{Ecuación II.5.7}$$

Donde K_{as} y K_{ag} , y 0.19 y 0.81 son las constantes ácido base y la fracción de los silanoles aislados y geminales, respectivamente [Ong et al., 1992].

Para el cálculo de $[SiOH]_T$ se consideraron: la [NP] utilizada en cada experimento, el área superficial del batch comercial de NP igual a $345 \text{ m}^2/\text{g}$ y la cantidad de grupos silanoles superficiales de 4.9 por nm^2 de superficie [Zhuralev, 2000].

La concentración de protones $[H^+]$ se calculó a partir de los valores de actividades medidos, calculando el coeficiente de actividad con la ley límite de Debye Huckel, $\gamma_{\pm} = 0.9$.

Para obtener el *área superficial por nanopartícula* se consideró, además de la masa promedio de NP, el valor del área superficial específica de Ludox NP de $345 \text{ m}^2/\text{g}$. De esta manera el área superficial promedio es 138 nm^2 por partícula.

En suspensiones acuosas la superficie de la sílice está totalmente hidroxilada, con un promedio de grupos silanoles de 4.9 por nm^2 (α), donde el 80% son aislados y el 20% geminales [Zhuralev, 2000]. De esta manera se obtiene un valor de 676 *grupos silanoles* totales en la superficie de cada NP, donde 135 son geminales y los 541 restantes aislados. El *número total de puentes siloxanos superficiales por nanopartícula* se calculan:

$0.5 \times (2 \times 132 + 3 \times 541) = 946$, donde 2 y 3 son el número de valencias de cada átomo de Si que no son silanoles donde el Si forma parte de silanoles geminales y aislados, respectivamente.

Para *convertir los valores de las constantes de segundo orden en $Lg^{-1}s^{-1}$ a $M^{-1}s^{-1}$* se tuvieron en cuenta el radio promedio de las partículas de 3.5 nm a partir del cual se calculó el volumen de una NP esférica de $1.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$. Considerando que soles de partículas esféricas de sílice amorfa, tienen en su interior SiO_2 anhidra con una densidad de 2.2 g/cm^3 [Iler, 1979] se tomó este valor y el del volumen para calcular la masa promedio de una NP $3.95 \times 10^{-19} \text{ g}$.

Dificultades experimentales

Se trabajó preferentemente con las suspensiones coloidales Ludox. Debido a la dificultad en obtener datos experimentales reproducibles en las fotólisis utilizando las suspensiones preparadas a partir de las nanopartículas pirógenas, se tuvieron que realizar muchos experimentos para promediarlos y obtener los resultados que se

presentan. Esto se debe a que estas partículas se aglomeran con facilidad a pesar de las precauciones tomadas en la preparación de las muestras.

Antes de cada serie de experimentos se limpiaron las celdas de reacción con una mezcla de ácido nítrico y etanol y posteriormente con solución alcalina para neutralizar el exceso de ácido y disolver las partículas remanentes, y luego con agua. Después de la irradiación con luz de las muestras con suspensiones de nanopartículas de sílice, las mismas ensucian la celda de manera que la misma no puede limpiarse con los métodos tradicionales.

En los primeros ensayos realizados con flash fotólisis convencional de soluciones acuosas de $S_2O_8^{2-}$ $(2 - 7) \times 10^{-3} M$, conteniendo 0.00025 - 0.25 g/L de sílice coloidal, no se formaba el $SO_4^{\bullet-}$ en la ventana de tiempo del flash ($t \geq 100 \mu s$). Sin embargo se observó la formación de los dos transientes con máximos en 320 - 330 y 600 nm.

De esta manera se sobre estimó el valor de la constante de la reacción III.2.6, $k_6 \geq 10^7 g^{-1} L s^{-1}$, considerando que los radicales $SO_4^{\bullet-}$ reaccionan totalmente a tiempos menores de 100 μs con las NP, aún a concentraciones bajas de nanopartículas de 0.00025g/L.

Sin embargo la razón por la cuál no se observó la señal correspondiente al radical sulfato se debe a las características que presenta la celda de reacción utilizada. En este caso la misma permite el paso de luz de excitación de las lámparas del flash $\lambda \geq 180$ nm. Esto se explicará en detalle en el capítulo III.2.

Cuando se realizaron los experimentos con los radicales hidrógeno fosfato y ditiocianato, generados a partir del radical sulfato, en presencia de las nanopartículas de sílice, la luz de irradiación es a $\lambda > 200$ nm para los experimentos de flash convencional. Esto se debe a que las soluciones utilizadas en ambos casos de buffer K_2HPO_4 y KH_2PO_4 y $KSCN$, respectivamente, absorben la luz a $\lambda < 200$ nm.

Capítulo III
Comportamiento de diferentes
radicales en interfaces
agua/nanopartícula de sílice

III-1 Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en los experimentos de flash fotólisis convencional y láser.

En los mismos se generaron los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$, Cl^{\cdot} y $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ y $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ en solución en presencia de nanopartículas de sílice en suspensión determinándose las constantes de velocidad e identificando a los transientes generados en cada caso.

Se comparó la reactividad de estos radicales frente a los grupos superficiales existentes en la interface de las nanopartículas.

III-2 Radical sulfato $\text{SO}_4^{\cdot-}$

Características del radical sulfato.

El estudio del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ es importante ya que el mismo se encuentra en la fase acuosa de la atmósfera formada por nubes, neblina, aerosoles y gotas de agua; donde puede generarse a partir de la oxidación y fotooxidación del dióxido de azufre disuelto con oxígeno, ozono, o peróxido de hidrógeno [McArdle y Hoffmann, 1983] [Hoffman, 2005].

Además, debido a sus propiedades altamente oxidantes, este radical es utilizado en los métodos AOP (Advanced Oxidation Processes) para el tratamiento de aguas contaminadas. Entre estos se encuentran los métodos fotoquímicos donde se generan radicales en altas concentraciones que participan en la degradación de los compuestos orgánicos presentes en las aguas de desecho. Si bien el radical hidroxilo es la especie más utilizada en este tipo de tratamientos, los sistemas $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{S}_2\text{O}_8^{-2} / \text{UV}$ ó $\text{S}_2\text{O}_8^{-2} / \text{UV}$ son menos difundidos pero igualmente eficientes [Litter, 2005].

El espectro del radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ presenta una banda ancha de absorción con $\lambda_{\text{máx}} = 450 \text{ nm}$ ($\epsilon^{450} = 1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [Jiang et al. 1992] y un hombro en aproximadamente 300 nm.

Puede protonarse en soluciones ácidas para formar HSO_4^{\cdot} con un $\text{pKa} = 1.92$ [Das, 2001]. La forma protonada tiene el mismo espectro que el $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

En ausencia de sustratos adicionales, decae por recombinación (RIII.2.2), por reacción con $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ (RIII.2.3) o por reacción con agua (RIII.2.4) y OH^- (RIII.2.5) [Herrmann et al., 1995] (Ver constantes de reacción en Tabla III.2.1).



Reacciona con sustratos orgánicos por abstracción de hidrógeno, transferencia electrónica, o adición a dobles enlaces.

Reacciones de transferencia electrónica. El radical sulfato es un oxidante muy fuerte, con un potencial rédox de 2.43 V vs. ENH [Wardman, 1989]. Es capaz de oxidar gran

variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. La eficiencia de estas reacciones depende del potencial rédox del sustrato.

Reacciones de abstracción de hidrógeno. Reacciona con alcanos y otros compuestos orgánicos saturados. Tanto las constantes de velocidad como las energías de activación exhiben una buena correlación con la energía de disociación del enlace C-H. Las constantes de velocidad dependen del solvente, principalmente para los alcoholes y éteres. Esto se debe a que la hidratación selectiva del grupo alcohol aumenta la reactividad de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ frente al enlace α C-H [Clifton y Huie, 1989]. También es capaz de abstraer H de enlaces N-H y P-H en NH_2OH , N_2H_4 , H_2PO_2^- o HPO_3^{2-} [Maruthamuthu y Neta, 1978].

Reacciones de adición. Este radical reacciona rápidamente con compuestos orgánicos que presentan dobles enlaces (en general las constantes cinéticas de estas reacciones son mayores que $5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) siguiendo un mecanismo de adición. Por lo que el peroxodisulfato de sodio es muy utilizado como iniciador en polimerizaciones vía radicales libres.

Experimentalmente, el radical sulfato se obtiene fácilmente por fotólisis de soluciones acuosas de peroxodisulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$



Por esta razón, se han realizado muchos estudios sobre este radical [Gonzalez et al., 1998], y es frecuentemente utilizado como precursor para obtener otros radicales.

Adsorción del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sobre las NP de sílice

Se utilizó un método analítico para determinar si el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se adsorbe sobre las nanopartículas de sílice. Mediante el mismo se tituló la cantidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ remanente en solución luego de agregar cantidades conocidas de nanopartículas de sílice (ver capítulo II.2).

Como no se observan diferencias en la titulación de las soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en presencia y ausencia de NP, la adsorción (si existe) debe ser menor o igual al 15 % dentro del error experimental. Este valor no afecta los resultados obtenidos de la determinación de las constantes de reacción estudiadas, las cuales fueron calculadas a partir de experimentos donde el radical sulfato se generó por fotólisis de soluciones de peroxodisulfato en presencia de las NP en suspensión.

Experimentos de láser flash fotólisis y flash fotólisis convencional

Por fotólisis de soluciones acuosas de peroxodisulfato de sodio de concentraciones $(2 - 7) \times 10^{-3} \text{ M}$ utilizando el equipo convencional, y $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ para los experimentos del láser ($\lambda_{\text{exc.}} = 266 \text{ nm}$), se observa en la zona del espectro 300 - 550 nm el perfil de absorbancia correspondiente al $\text{SO}_4^{\cdot -}$ (ver figura III.2.2, línea sólida).

En estas condiciones experimentales, debido a las concentraciones de peroxodisulfato utilizadas, el decaimiento del radical está controlado por la reacción III.2.3 y se ajusta con una cinética de primer orden como se observa en la figura III.2.1.

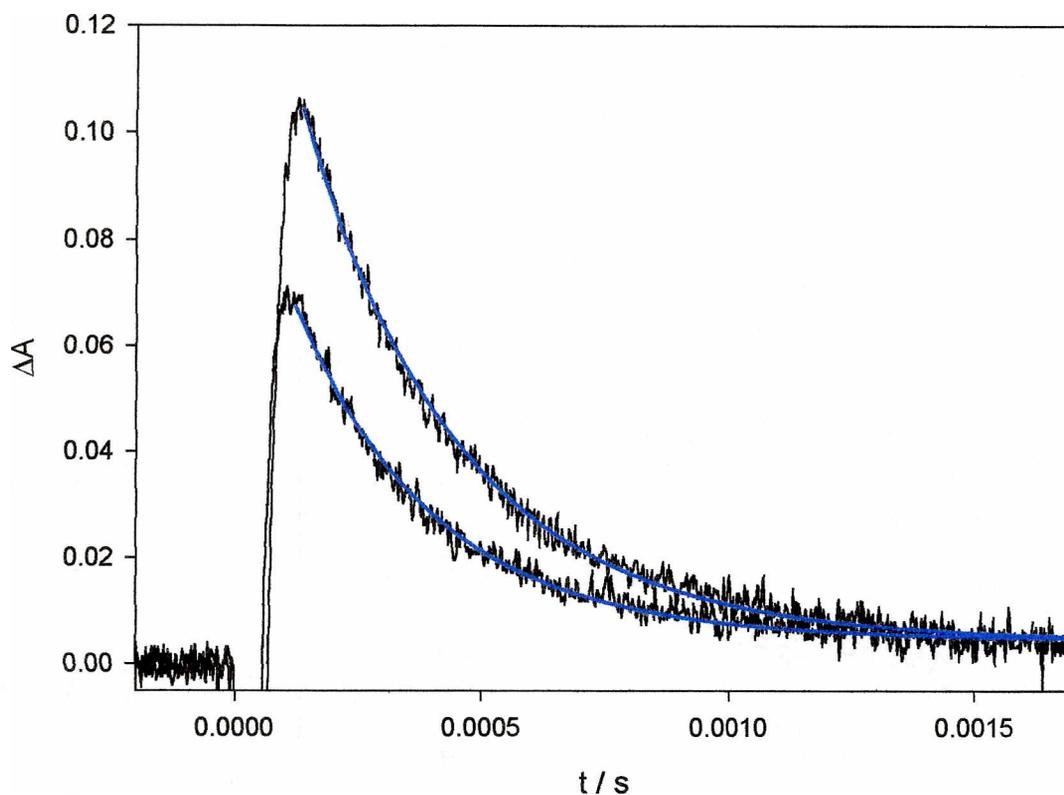


Figura III.2.1. Perfiles de absorbancia obtenidos a 450 nm (curva superior) y a 320 nm (curva inferior) en experimentos de flash fotólisis convencional para $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de peroxodisulfato de sodio a 293 K. Las líneas sólidas muestran el ajuste de primer orden.

Experimentos en presencia de nanopartículas de sílice

Láser flash fotólisis ($\lambda_{exc.} = 266 \text{ nm}$)

Se trabajó con suspensiones de NP en el intervalo de concentraciones 0 - 2.1 g/L y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

En estas condiciones experimentales se observó la formación de dos especies en el intervalo del espectro 310 - 520 nm.

Analizando los espectros de absorción que se muestran en la figura III.2.2, tomados a diferentes tiempos después del disparo del flash, se observa que, a $t = 1 \mu\text{s}$ una de las especies presenta un espectro con $\lambda_{max.} = 450 \text{ nm}$ cuyo perfil de absorbancia coincide con el perfil del $\text{SO}_4^{\cdot-}$. El máximo de absorbancia de la segunda especie a $\lambda \sim 320 \text{ nm}$ se alcanza a $10 \mu\text{s}$ después de la excitación. Este transiente que hemos llamado NPS^{\cdot} no absorbe a la longitud de onda que corresponde al máximo de absorción del radical sulfato.

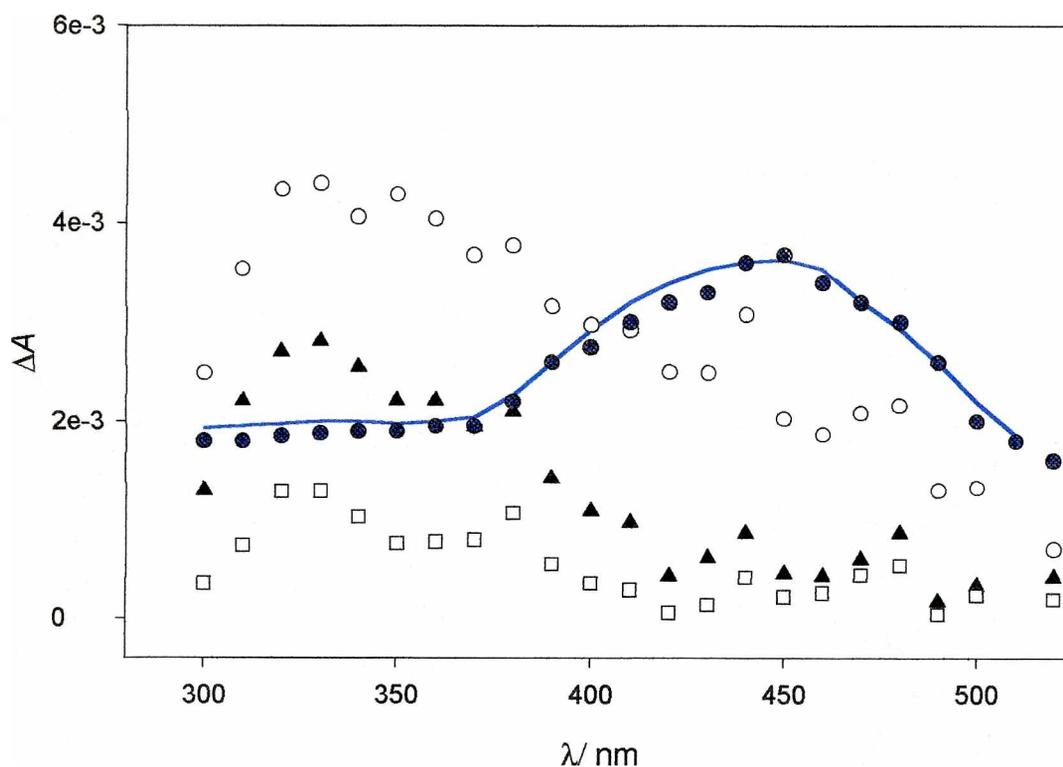


Figura III.2.2. Espectro de absorción a 298.2 K a partir de 1.6 g/L NP conteniendo $2.4 \times 10^{-2} \text{ M S}_2\text{O}_8^{2-}$ obtenidas a diferentes tiempos después del disparo del laser: $1 \mu\text{s}$ (●); $10 \mu\text{s}$ (○); $100 \mu\text{s}$ (▲) y $200 \mu\text{s}$ (□). La línea sólida muestra el espectro de absorción publicado para el $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Para obtener información cinética y espectroscópica de las dos especies que absorben en este intervalo de longitudes de onda se utilizó el análisis de regresión bilineal. El mismo confirma la presencia de dos transientes, y los espectros individuales corresponden a las especies $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y NPS^{\cdot} .

De este análisis, en el cual se utilizaron suspensiones de NP 1.6 g/L y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2.4×10^{-2} M, se obtienen dos perfiles de absorción a 320 nm. El perfil cuyo espectro se asigna al radical sulfato presenta un decaimiento exponencial con una constante aparente de $1.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Este valor coincide con la constante de decaimiento de primer orden (1.5 ± 0.2) $\times 10^4 \text{ s}^{-1}$ obtenida del ajuste de la señal a 450 nm, donde se encuentra el máximo de absorción del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y donde NPS^{\cdot} no absorbe.

Reacción entre $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y las NP

El decaimiento de la señal del radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se hace más rápido al aumentar [NP]. Por lo tanto se propone:



Del ajuste de las señales obtenidas a 450 nm con una cinética de primer orden se obtiene k_{app} , la constante de pseudo primer orden.

De la figura III.2.3 se observa que k_{app} depende linealmente con la [NP]. El valor de la pendiente obtenida es igual a $(7.8 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ g}^{-1}\text{L s}^{-1}$ a 291.7 K y $(9.4 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ g}^{-1}\text{L s}^{-1}$ a 298.2 K.

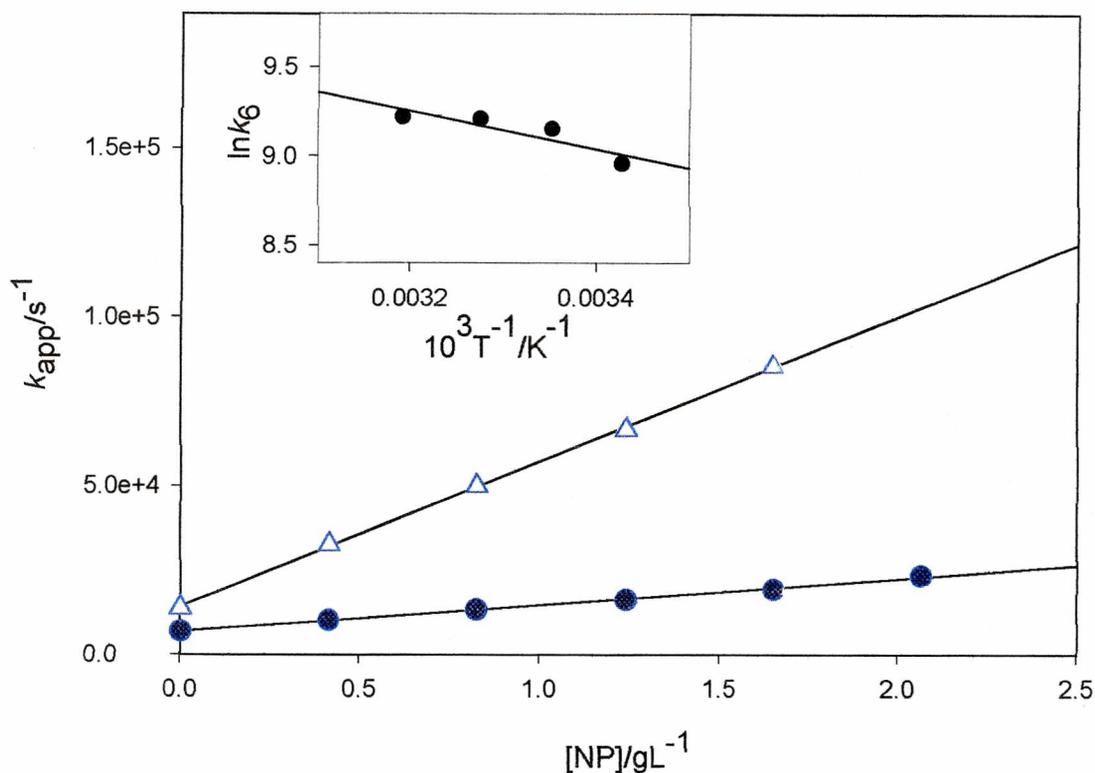


Figura III.2.3. Gráfico de k_{app} vs. $[NP]$ obtenido a 291.7K en ausencia (●) y en presencia (Δ) de 1M $LiClO_4$. **Cuadro superior:** gráfico de $\ln(k_6)$ vs. T^{-1} .

La constante de la reacción III.2.6 a 298.2 K expresada en moles por litro de nanopartículas (ver capítulo II para cambio de unidades) es $k_6 = (2.5 \pm 0.6) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$.

Variando la temperatura en el intervalo 291.2 – 313.2 K, se determinó la energía de activación para la reacción 6, $E_a = (9 \pm 2) kJ mol^{-1}$ a partir de la pendiente del gráfico de $\ln(k_6)$ vs. T^{-1} (figura III.2.3, cuadro superior).

Para evaluar el efecto de la concentración de sales sobre la constante de la reacción III.2.6, se determinó k_6 a partir de experimentos similares a los anteriores pero en presencia de $LiClO_4$ 1M. Se obtuvo un valor de $k_6 = (4.3 \pm 0.1) \times 10^4 g^{-1} L s^{-1}$ a 291.7 K.

Los cambios observados en el valor de la constante de reacción con la concentración de electrolitos en solución son los esperados para una reacción entre especies cargadas negativamente, como lo es en este caso la reacción entre el radical sulfato y la superficie de las nanopartículas al pH de trabajo (pH = 8.2). Sin embargo no se realizaron determinaciones cuantitativas respecto del efecto de la concentración de sales sobre la

cinética de reacción, puesto que en presencia de grandes cantidades de sales las suspensiones coloidales pueden no ser estables ya que puede tener lugar la aglomeración de las nanopartículas.

Transiente con máximo ≈ 320 nm

En la zona del espectro a $\lambda \leq 380$ nm presenta un máximo de absorción la especie NPS \cdot . El espectro del transiente que hemos llamado NP* (ver apéndice, sección A-I) es muy similar a la del transiente NPS \cdot , sin embargo la absorbancia inicial de NP* es mucho más pequeña, y su decaimiento más lento.

Dado que ambas especies NP* y NPS \cdot absorben en 320 nm, el espectro de NPS \cdot derivado del análisis de regresión bilineal contiene también información de la especie NP* cuya vida media es del orden de 10 milisegundos. NPS \cdot alcanza el valor máximo de absorbancia en 320 nm en 30 μ s y decaen a un valor cercano a cero en 450 μ s.

Analizando el perfil de absorbancia de los datos del análisis de regresión bilineal, se observa que la especie NPS \cdot decae con una cinética de primer orden.

Para explicar el comportamiento observado se propone:

El SO $_4^{\cdot-}$ decae por reacción con NP para dar NPS \cdot (reacción III.2.6) y con S $_2$ O $_8^{2-}$ y agua (reacciones III.2.3 y III.2.4 contempladas en la reacción global 7, RIII.2.7).

El transiente NPS \cdot formado puede decaer por reacción con agua adsorbida, S $_2$ O $_8^{2-}$, y los sitios silanoles sobre la superficie de las nanopartículas (todas estas reacciones incluidas en la reacción global 8, RIII.2.8).

Las reacciones de decaimiento de NPS \cdot se estudiaron en detalle en los experimentos de flash fotólisis convencional.



La resolución del mecanismo propuesto nos conduce a la ecuación III.2.1 para el perfil de concentración del NPS \cdot :

$$[NPS^{\bullet}] = \frac{k_6 \times [NP] \times [SO_4^{\bullet-}]_0}{(k_8 - k_7 - [NP] \times k_6)} \left(e^{-(k_7 + [NP] \times k_6)t} - e^{-k_8 t} \right) \quad \text{Ecuación III.2.1}$$

donde $[SO_4^{\bullet-}]_0$ es la concentración de radicales sulfato formada inmediatamente después del disparo del flash.

El perfil de absorbancia a 320 nm se ajusta bien con la ecuación III.2.2 como se observa en la figura III.2.4. En esta ecuación la contribución a la absorbancia de NP* es considerado igual a un término constante (A_o) en el tiempo de resolución de los experimentos del láser, ya que su tiempo de vida es del orden de varios milisegundos.

El perfil de absorbancia para el transiente NPS* a 320 nm será entonces:

$$\Delta A^{320}(NPS^{\bullet}) = \frac{\varepsilon^{320} \times k_6 \times [NP] \times [SO_4^{\bullet-}]_0}{(k_8 - k_7 - [NP] \times k_6)} \left(e^{-(k_7 + [NP] \times k_6)t} - e^{-k_8 t} \right) + A_{o,320} \quad \text{Ecuación III.2.2}$$

donde ε^{320} es el coeficiente de absorción molar para el transiente NPS*.

Para el ajuste se consideró el valor de $k_7 = 1.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ y $[SO_4^{\bullet-}]_0 = 1.4 \times 10^{-6} \text{ M}$, calculado a partir del decaimiento y del factor preexponencial a 450 nm, respectivamente, tomando $\varepsilon = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Jiang et al. 1992].

El valor de $k_6 \times [NP] = 1.55 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ fue calculado de la ecuación de Stern-Volmer:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_6 \times [NP]$$

donde τ y τ_0 son los tiempos de vida media del radical sulfato en presencia y ausencia de NP.

Del ajuste de los datos experimentales a la ecuación III.2.2 se obtienen los siguientes datos:

$$\varepsilon^{320} = (2.0 \pm 0.4) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$k_8 = (4.4 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$A_o = (5.6 \pm 1.1) \times 10^{-4}$$

De este análisis se observa que el transiente que absorbe en 300 – 340 nm se forma en el intervalo de tiempo en el cual decae el radical sulfato (ver figura III.2.4, cuadro superior). Del ajuste de los datos experimentales al mecanismo propuesto concluimos

que la especie NPS \cdot se forma a partir de la interacción del radical sulfato con las nanopartículas de sílice.

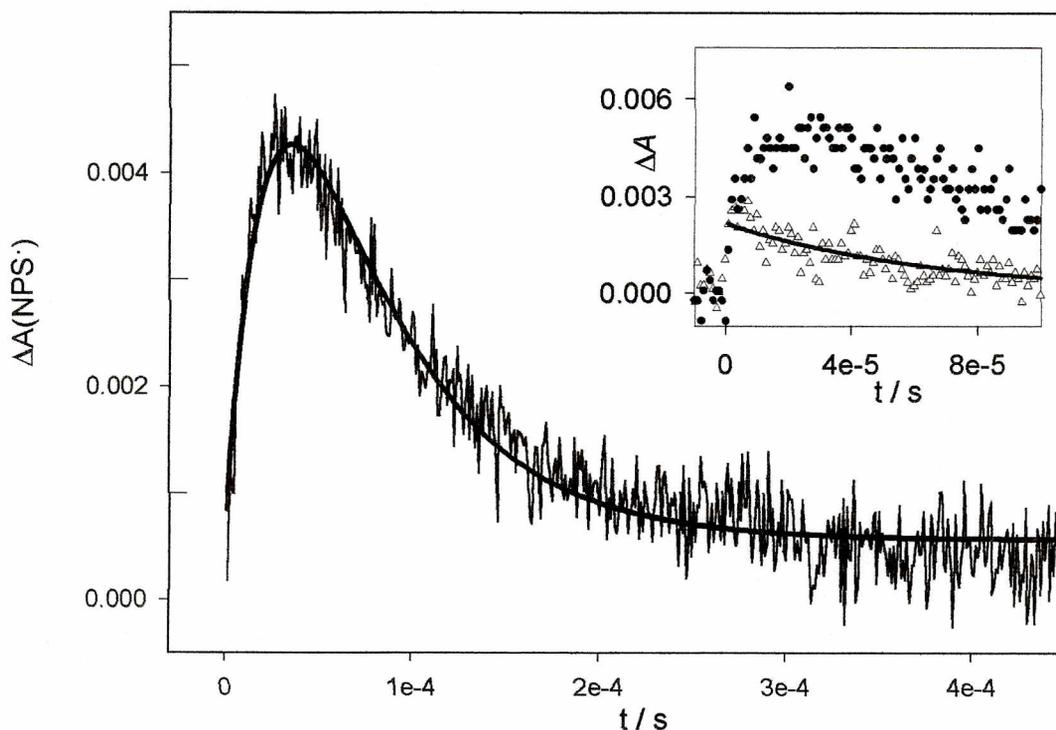


Figura III.2.4. Perfil de absorbancia del transiente NPS \cdot a 320nm obtenido del análisis bilineal. La línea sólida muestra el ajuste correspondiente a la ecuación III.2.2.

Cuadro superior. Trazas obtenidas a 450 nm (Δ) y a 320 nm (\bullet) a 298.2 K a partir de una suspensión de 1.6 g/L NP conteniendo 2.4×10^{-2} M $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. La línea sólida muestra el ajuste de la traza a 450nm con una función exponencial.

Flash Fotólisis Convencional ($\lambda_{exc.} > 180\text{nm}$)

En los experimentos de flash fotólisis de soluciones acuosas de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en el intervalo de concentración $(2 - 7) \times 10^{-3} \text{ M}$, en presencia de 0.00025 - 0.25 g/L de sílice coloidal, se observa la formación de dos transientes con máximos en 320 - 330 y 600 nm con diferentes cinéticas.

El espectro del primer transiente mencionado coincide con el de la especie NPS^{\bullet} con λ máximo $\approx 320 \text{ nm}$ determinado en los experimentos de láser flash fotólisis.

El otro transiente que absorbe entre 480 y 680 nm se forma con la misma velocidad con la cual decae NPS^{\bullet} (ver figura III.2.5).

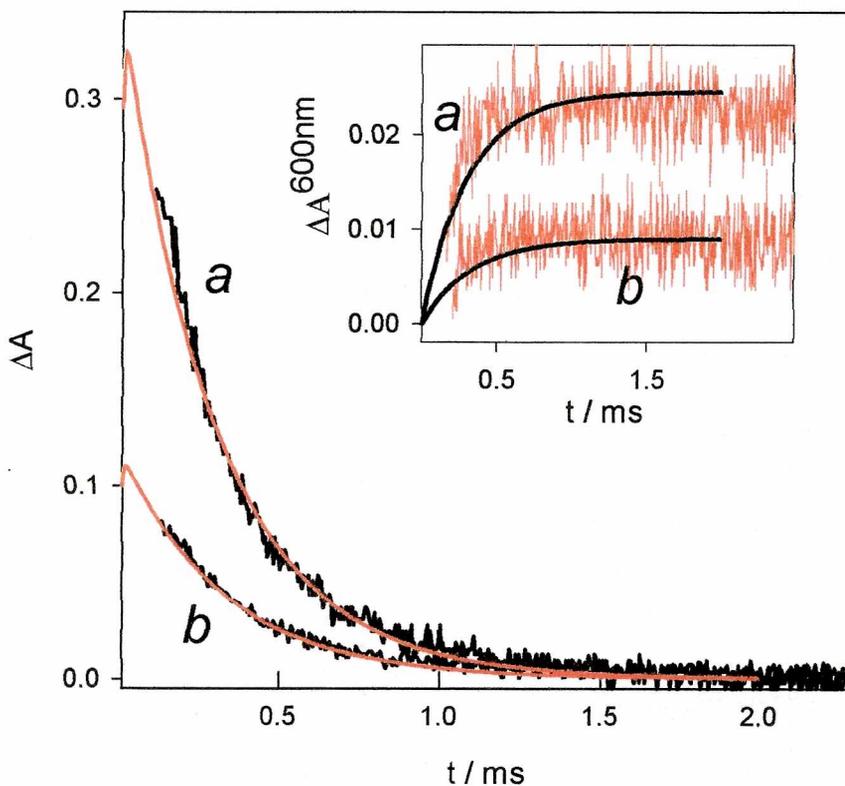


Figura III.2.5. Perfiles de absorción obtenidos a 320nm de experimentos con 0.025 g/l NP(Ludox), pH = 8 (*a*) $5 \times 10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_8^{2-}$ a 285.2 K, (*b*) $1 \times 10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_8^{2-}$ a 285.2 K.

Cuadro Superior. Perfiles de absorción obtenidos a 600nm correspondientes a los experimentos a y b de la figura principal.

Como en estos ensayos no se observaron las trazas correspondientes al $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en 450 nm, se estudió la absorción inicial del transiente NPS^{\bullet} y su cinética de decaimiento sin

necesidad de utilizar el análisis de regresión bilineal, ya que no hay superposición de espectros en el intervalo de longitudes de onda estudiadas.

Se encontró que la cinética de decaimiento y el espectro de absorción de las dos especies, es independiente de la presencia de oxígeno disuelto en el intervalo $0 < [\text{O}_2] < 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (ver apéndice, figuras A-3 y A-4).

Transiente con $\lambda_{\text{max}} \approx 320\text{nm}$

El espectro de absorción de este transiente es independiente del pH en el intervalo de 3 a 9 (figura III.2.6). Su decaimiento se ajusta con una cinética de primer orden y el valor de la constante de decaimiento disminuye levemente con el aumento del pH (figura III.2.6, cuadro superior).

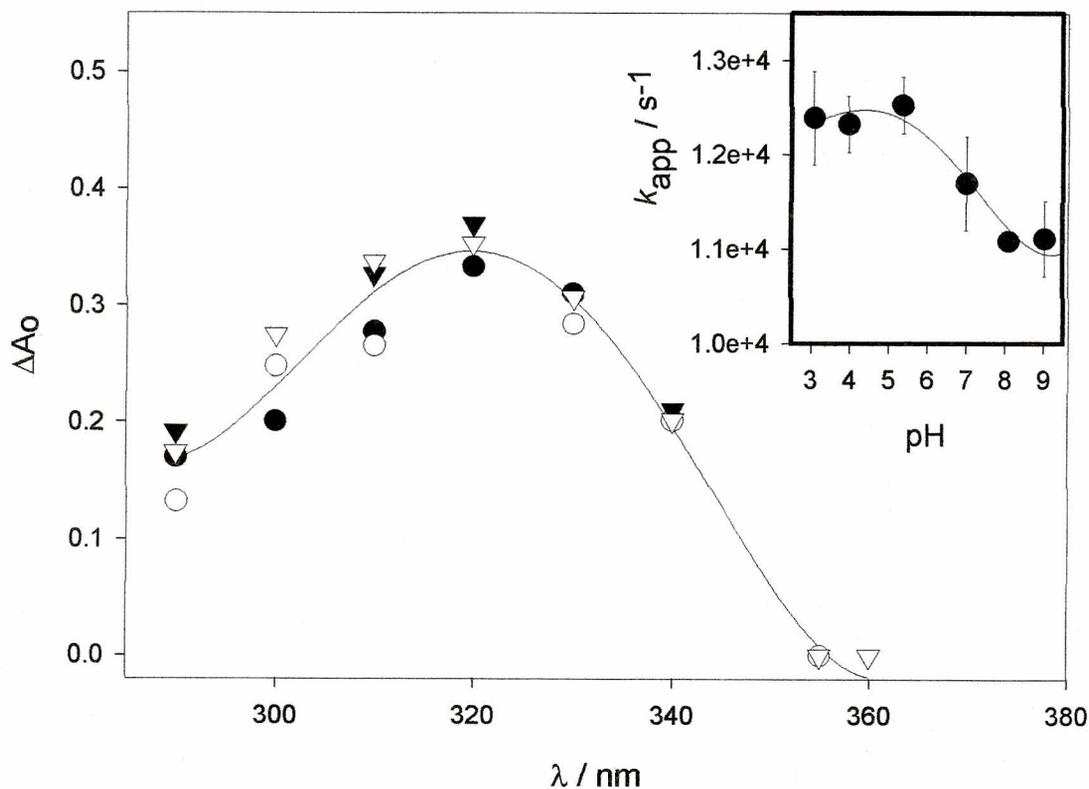


Figura III.2.6. Espectro de absorción del transiente con $\lambda_{\text{max}} = 320\text{nm}$ en experimentos a 298.2 K con 0.025g/L NP (Ludox) y $5 \times 10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_8^{2-}$ a pH: (λ) 3.0, (\bullet) 4.0, (\circ) 7.0 y (∇) 9.0. **Cuadro superior.** Gráfico de k_{app} vs. pH para los experimentos de la figura principal.

Experimentos realizados con $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y varias concentraciones de NP mostraron una cinética de decaimiento con una constante de pseudo primer orden, k_{app} ,

independiente de $[NP]$ (ver figura III.2.7, cuadro superior). También se encontró que la absorbancia inicial de este transiente es independiente de $[NP]$, excepto para $[NP] \geq 0.25$ g/L donde se observa una disminución de la absorbancia inicial debido a un efecto de filtro interno.

Variando la fuerza iónica (I) de las soluciones con $NaClO_4$ en valores de $0.02 \text{ M} \leq I \leq 0.15 \text{ M}$ no se encontró variación en la cinética de decaimiento y en la absorbancia inicial de las señales (ver apéndice, figuras A-5 y A-6).

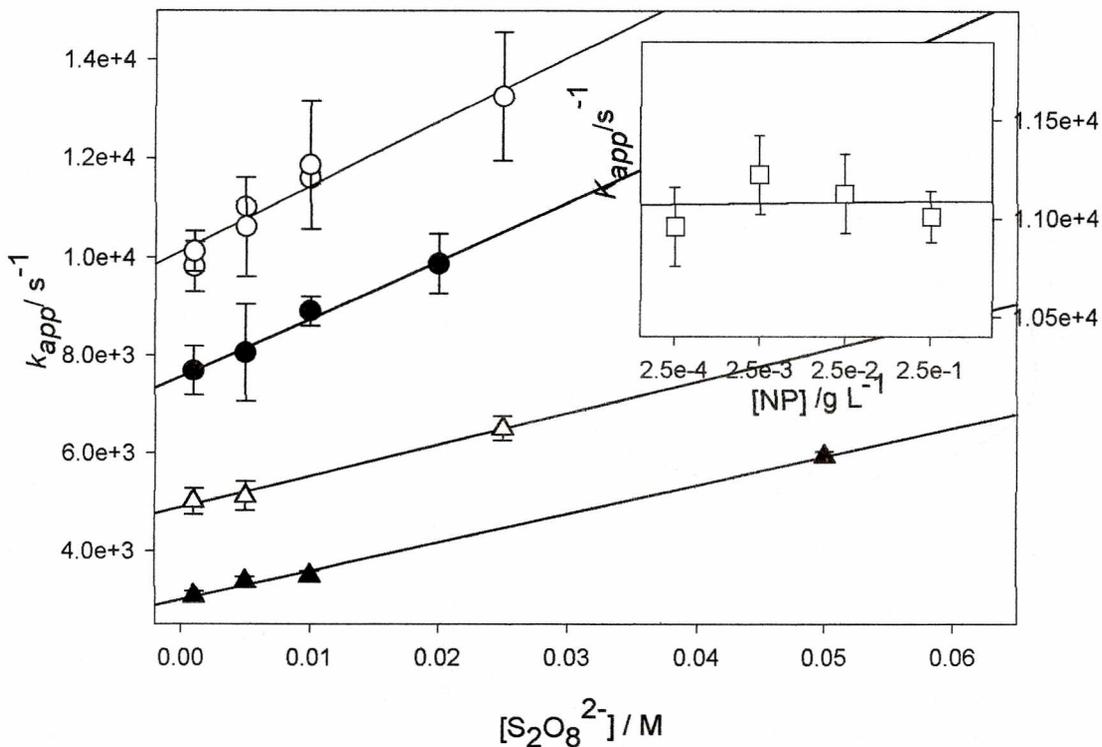
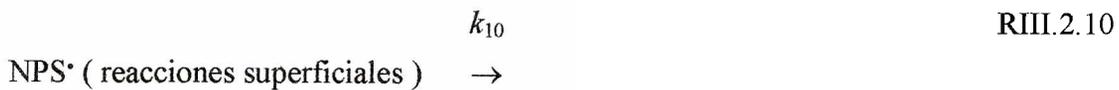


Figura III.2.7. Dependencia de k_{app} con $[S_2O_8^{2-}]$ para experimentos a pH8 y 0.025g/L de NP a 285.6 (▲), 288.7 (△), 293.2 (●) and 298.4 K(O). **Cuadro superior.**

Dependencia de k_{app} con $[NP]$ de experimentos a pH 8 y $5 \times 10^{-3} \text{ M } S_2O_8^{2-}$ a 298.4K

Variando la concentración de $S_2O_8^{2-}$ en soluciones de NP 0.025 g/L, se observó que la cinética de decaimiento de las señales se hace más rápida al aumentar $[S_2O_8^{2-}]$. La constante de pseudo primer orden, k_{app} , que se obtiene del ajuste de las señales, aumenta linealmente con la $[S_2O_8^{2-}]$ (figura III.2.7).

Considerando las reacciones III.2.9 y III.2.10:



La constante de decaimiento para la especie NPS \cdot se expresa como:

$$k_{\text{app}} = k_{10} + k_9 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

De la pendiente y la ordenada al origen del gráfico k_{app} vs. $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (figura III.2.7) se obtiene $k_9 = (1.3 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{10} = (1.01 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, a 298.2 K.

Se tomaron valores de k_{app} a diferentes temperaturas: 285.6, 288.7, 293.2 y 298.4 K. Del gráfico de Arrhenius de la ordenada al origen ($a = k_{10}$) y de la pendiente ($b = k_9$) de las rectas de la figura III.2.7 se obtienen las energías de activación (58 ± 12) y (53 ± 15) kJ / mol, respectivamente (ver figura III.2.8).

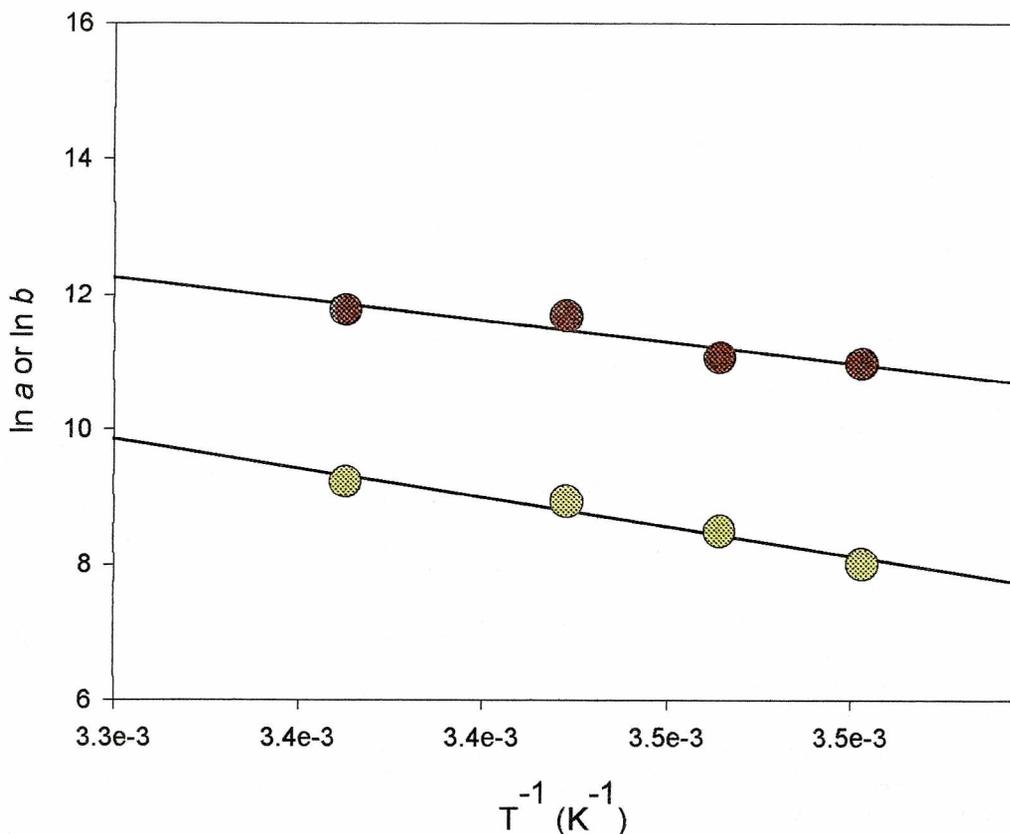


Figura III.2.8. Gráfica de Arrhenius de la ordenada al origen a (●) y la pendiente b (●) de las líneas de la figura III.2.7.

Se observó que para cada $[S_2O_8^{2-}]$, la absorbancia inicial de las trazas son, dentro del 20% del error en la dispersión, independientes de la temperatura en el intervalo 285.6 – 298.4 K (Ver apéndice, figura A-7). Se conoce que el rendimiento cuántico de la reacción de formación del $SO_4^{\cdot-}$ por la reacción III.2.1, y la recíproca de la vida media de este radical, aumentan con el aumento de la temperatura [Brusa et al., 2000]. Si se tiene en cuenta que la energía de activación para la reacción III.2.6 es baja, el valor observado para la concentración inicial de NPS^{\cdot} con la variación de la temperatura indica que ambos efectos contrapuestos se compensan en el rango de temperatura estudiado.

Se realizaron experimentos en presencia de etanol a 298.7 K con 0.025 g/L de NP y 5×10^{-3} M de $S_2O_8^{2-}$. Se observó que la constante k_{app} aumenta linealmente con la $[EtOH]$ (figura III.2.9).



La pendiente y la ordenada al origen obtenidas de la figura por un análisis de cuadrados mínimos son: $(4.5 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ y $(10100 \pm 200) \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

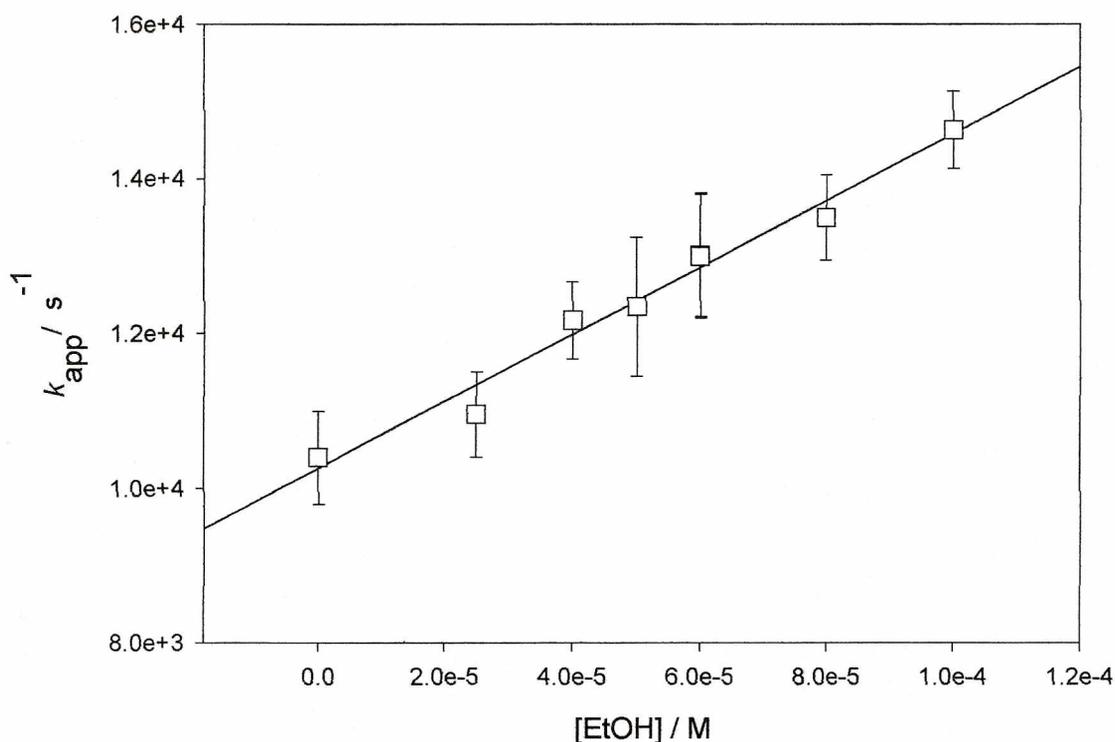


Figura III.2.9. Gráfico de k_{app} vs. la concentración de etanol para experimentos a 298.7 K con $[NP] = 0.025 \text{ g/L}$, $[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $\text{pH} = 8$.

Como se mencionó anteriormente, el espectro de la especie NPS^\bullet y su concentración inicial son independientes del pH. Esto indica que NPS^\bullet no forma parte de un equilibrio ácido base y que su formación no se debe a una reacción química entre el radical sulfato y los silanoles superficiales. Si así fuera, debería observarse una variación en el espectro en el intervalo de pH de 3 – 9, donde se encuentran los valores de pK_a de los silanoles single y geminal.

La especie NPS^\bullet podría asociarse a los radicales superficiales SiO^\bullet , SiOO^\bullet y Si^\bullet . Sin embargo datos de bibliografía indican que las dos primeras especies presentan espectros de absorción con $\lambda_{\text{máx}}$ en 630 y 230 nm [Skuja, 1994], respectivamente, y los radicales silicio, Si^\bullet , son eficientemente removidos por el oxígeno molecular [Glinka, 2000], contrariamente a lo que se observa en los experimentos descritos. Además, considerando que la reactividad del SiO^\bullet es similar a la de la especie $\text{SiO}_3^{\bullet-}$, esta última reacciona con una constante cinética menor frente a etanol ($k = 8.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que la constante medida para la reacción III.2.11.

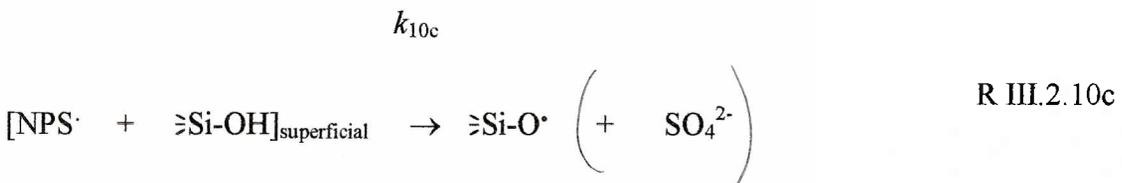
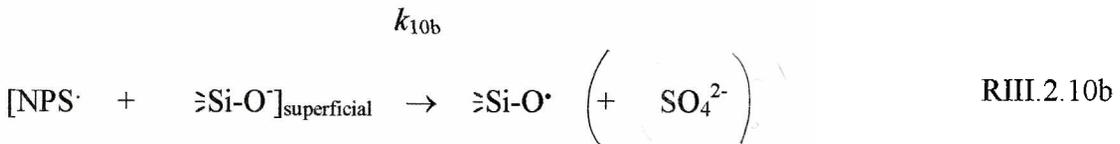
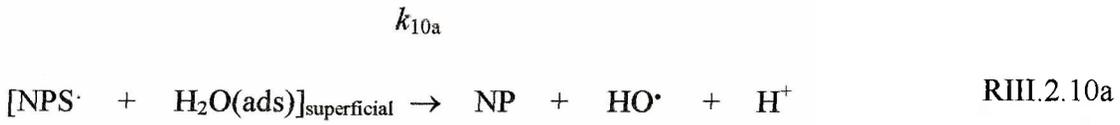
Las constantes de velocidad de las reacciones de NPS^\bullet con peroxodisulfato y etanol, reacciones III.2.9 y III.2.11, tienen valores del mismo orden de magnitud que las constantes cinéticas de bibliografía para $\text{SO}_4^{\bullet-}$ con los mismos sustratos en solución ($k = 6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente [Ross et al., 1998]). Esto indica que NPS^\bullet se comporta químicamente como el radical sulfato.

De esta manera descartamos toda similitud del transiente NPS^\bullet con los radicales mencionados y, NPS^\bullet se asigna a un aducto NP-radical sulfato, debido a la baja energía de activación observada para la reacción III.2.6.

La reacción III.2.10 que contribuye al decaimiento del transiente a 320 nm, puede ser una reacción química entre especies no cargadas (debido al efecto de la fuerza iónica ya descrito), o bien un proceso superficial entre moléculas adsorbidas.

La reacción superficial de NPS^\bullet con agua adsorbida genera H^+ (reacción III.2.10a), en línea con la disminución del pH de las soluciones después de la irradiación con el flash observada. Una reacción similar se observa entre el radical sulfato en solución y moléculas de agua [Ross et al., 1998]. También deben tenerse en cuenta las reacciones de NPS^\bullet con silanoles superficiales SiOH (reacción III.2.10c) o con su base conjugada

SiO⁻ (reacción III.2.10b). Tanto la reacción de abstracción de H de los silanoles por NPS[•], como la reacción de transferencia de carga entre NPS[•] y SiO⁻, conducen a la formación de los radicales SiO[•].



Transiente con $\lambda_{\text{max}} = 600\text{nm}$

La formación de este transiente es rápida (tiempo medio $< 1.5 \times 10^{-4}$ s) comparado con su decaimiento (tiempo medio < 0.01 seg.) (figura III.2.5, cuadro superior y III.2.10, respectivamente).

El decaimiento de las señales se ajusta con una función biexponencial:

$$\Delta A = C_g \times e^{-k_g \times t} + C_s \times e^{-k_s \times t} \quad \text{Ecuación III.2.3}$$

donde s y g corresponden a los decaimientos lento y rápido, respectivamente.

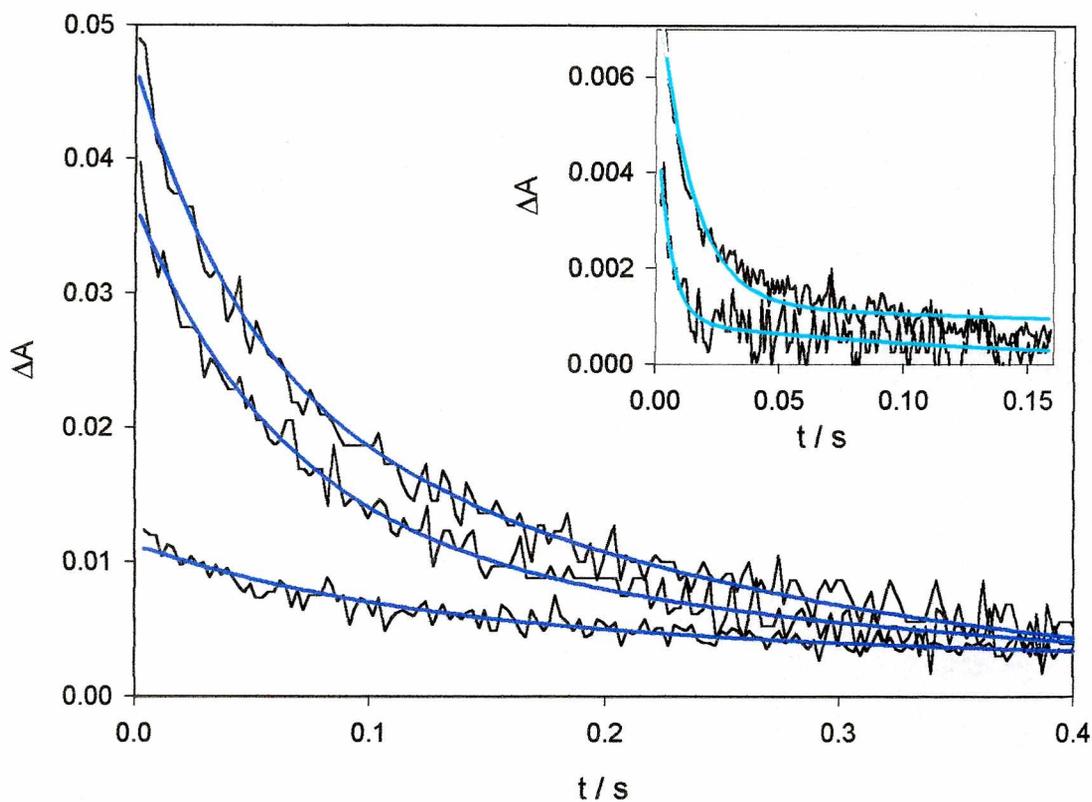


Figura III.2.10. Perfiles de absorción obtenidos a 600nm de experimentos con 0.025 g/L NP, pH 8.0 y $[S_2O_8^{2-}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $4.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $7 \times 10^{-3} \text{ M}$ (desde abajo hacia arriba). **Cuadro superior.** Perfiles de absorción obtenidos a 600nm de experimentos con 0.025 g/L NP, pH = 8.5 y $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $S_2O_8^{2-}$ en presencia de: (desde arriba hacia abajo) $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ etanol, respectivamente. Estos experimentos se realizaron con una menor intensidad de luz que los de la figura principal. Las líneas sólidas corresponden a análisis global (ver texto).

Como se observa en el espectro de la figura III.2.11, la absorbancia de este transiente disminuye con el pH en el intervalo de 9 a 6, y no se observa señal a $\text{pH} < 5.4$. Los valores de k_g y k_s obtenidos del ajuste son, dentro del error experimental, independientes de la longitud de onda de detección en el intervalo 480 – 680 nm y del pH. Los coeficientes C_g y C_s dependen del pH y de la longitud de onda. En el intervalo de pH de 7 a 9 se observa que C_g permanece constante, mientras que C_s aumenta al aumentar el pH (figura III.2.11, cuadro superior).

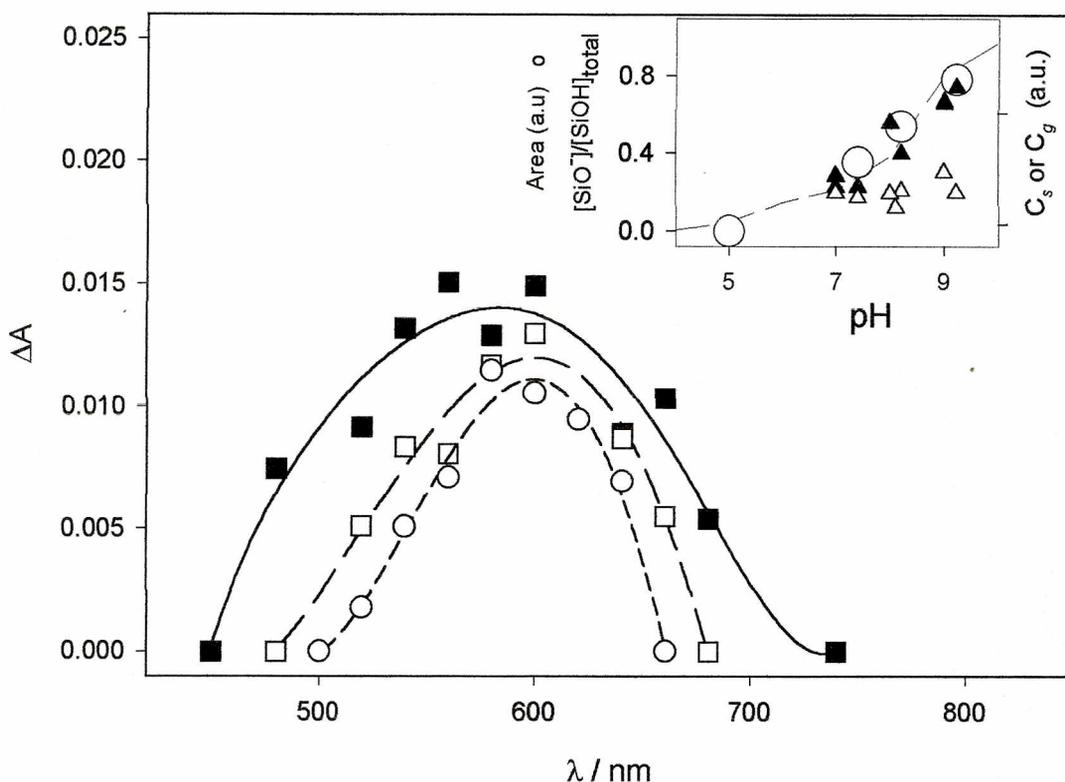


Figura III.2.11. Espectro de absorción del transiente con máximo en 600 nm para experimentos con $[S_2O_8^{2-}] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[NP] = 0.00025 \text{ g/L}$ a diferentes pH: (■) 9.2, (□) 8.2 y (○) 7.4. **Cuadro superior:** dependencia del pH para: (○) el área debajo de las curvas en la figura principal, (Δ) C_g y (▲) C_s , todas en unidades arbitrarias. Las líneas sólidas corresponden a la fracción de silanoles disociados total $[SiO^-]/[SiOH]_{total}$ vs. pH.

Se realizaron experimentos variando la temperatura en el intervalo de 284 a 301 K y se observó un aumento en la velocidad de decaimiento y una disminución en la amplitud de las señales al aumentar la temperatura. Se utilizó la ecuación de Arrhenius para calcular las energías de activación de las dos componentes del decaimiento en experimentos con $[S_2O_8^{2-}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y 0.025 g/L de NP a pH = 8 (figura III.2.12, cuadro inferior). Los valores obtenidos son $E_g = 30 \pm 11$ y $E_s = 39 \pm 16 \text{ kJ / mol}$. C_g y C_s disminuyen al aumentar la temperatura (figura III.2.12, cuadro superior).

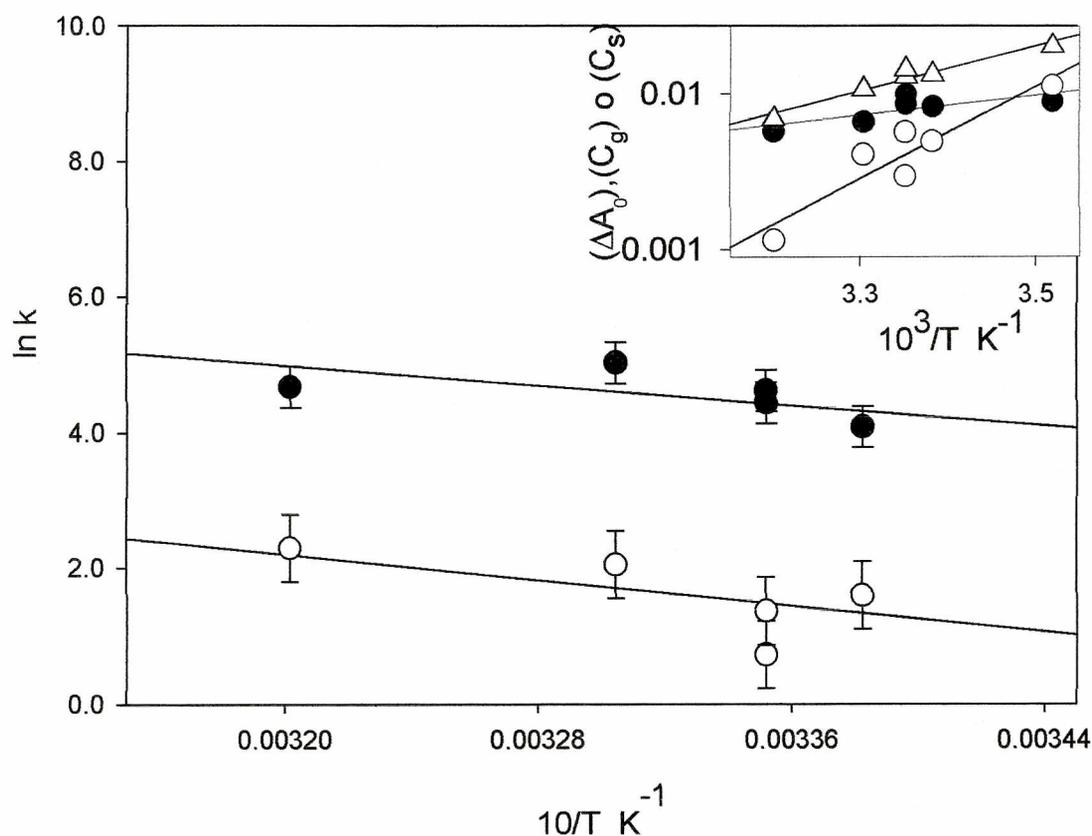


Figura III.2.12. Gráfica de Arrhenius de k_s (○) y k_g (●) para experimentos de $[\text{NP}] = 0.025 \text{ g/L}$ a $\text{pH} = 8.00$ y $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$. **Cuadro superior.** Gráfico del $\log C_s$ (○), $\log C_g$ (●) y $\log \Delta A_0$ (Δ) obtenidos del ajuste de las señales a 600 nm vs. $1/T$ para los experimentos de la figura principal.

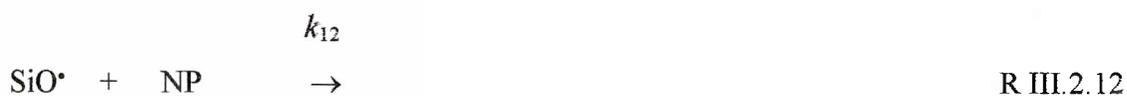
Variando la concentración de NP en el intervalo 0.0025 - 0.25 g/L, manteniendo constantes el $\text{pH} = 8$ y $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, se observó que las constantes de pseudo primer orden k_g y k_s , aumentan linealmente con la $[\text{NP}]$ y el valor de las constantes de velocidad absolutas para las componentes rápida y lenta con NP son $(1.9 \pm 0.2) \times 10^7$ y $(1.5 \pm 0.8) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Los coeficientes C_g y C_s son independientes de $[\text{NP}]$.

Luego se realizaron experimentos a $[\text{NP}]$ constante (0.025 g/L) pero variando la concentración inicial de peroxodisulfato en los valores 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , 1×10^{-2} y $5 \times 10^{-2} \text{ M}$. Se observó una mayor velocidad de decaimiento de las señales y una absorbancia más alta con el aumento de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (figura III.2.10). Esta última observación concuerda con el comportamiento esperado de que el transiente a 600 nm

se forma a partir del decaimiento de NPS^\bullet . Se encontró que los valores de k_g y k_s dependen linealmente de la $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$.

Los datos obtenidos para suspensiones de 0.025 g/L de NP, 5×10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y diferentes concentraciones de etanol en el intervalo $(1 - 10) \times 10^{-5}$ M, mostraron que la cinética de decaimiento aumenta con la $[\text{EtOH}]$. Del ajuste de las curvas experimentales de decaimiento con la función biexponencial de la ecuación III.2.3 se obtiene que k_g y k_s dependen linealmente con la $[\text{EtOH}]$. La cantidad de transiente que se forma disminuye al aumentar la concentración de etanol, de acuerdo con el hecho de que el radical NPS^\bullet también es reactivo frente al etanol.

De acuerdo al comportamiento observado se proponen las siguientes reacciones:



Las constantes globales de decaimiento, k_s y k_g , se expresan como:

$$k_g = k_{12g} \times [\text{NP}] + k_{13g} \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + k_{14g} \times [\text{EtOH}] \quad \text{Ecuación III.2.4}$$

$$k_s = k_{12s} \times [\text{NP}] + k_{13s} \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + k_{14s} \times [\text{EtOH}] \quad \text{Ecuación III.2.5}$$

Los subíndices s y g en las constantes de velocidad $k_{12} - k_{14}$ indican si en las reacciones correspondientes intervienen los silanoles aislados o geminales, respectivamente.

Se utilizó el análisis global para obtener los valores de las constantes absolutas en las ecuaciones III.2.4 y III.2.5 con el mínimo error. Para esto se aplicó este análisis a las trazas obtenidas en el rango 480 - 640nm a partir de los experimentos con $[\text{NP}] = 0.025$ g/L, $\text{pH} = 8.1 - 8.4$, $10^{-3} \text{ M} \leq [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \leq 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $0 \leq [\text{EtOH}] \leq 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, a 298.2 K.

Los valores de las constantes obtenidas se muestran en la tabla III.2.1.

Se estudió el efecto de la fuerza iónica (I) en condiciones experimentales donde las dos componentes del transiente decaen principalmente por la reacción III.2.12 ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{NP}] = 0.025 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 8.0$). Se observó que la constante cinética correspondiente al decaimiento rápido, k_g , aumenta al variar la fuerza iónica en el intervalo 0.06 - 0.15 M. De la recta $\log k_g$ vs. $I^{1/2}/(1+I^{1/2})$ se obtiene una pendiente de

valor (1.7 ± 0.3), que es la esperada para una reacción de repulsión entre especies con carga de igual signo (ver figura III.2.13). En el estudio de la dependencia de k_s con la fuerza iónica las señales presentan mucho error. Por lo tanto, de acuerdo a la tendencia observada en el intervalo de I estudiado, no podemos descartar que k_s dependa de I.

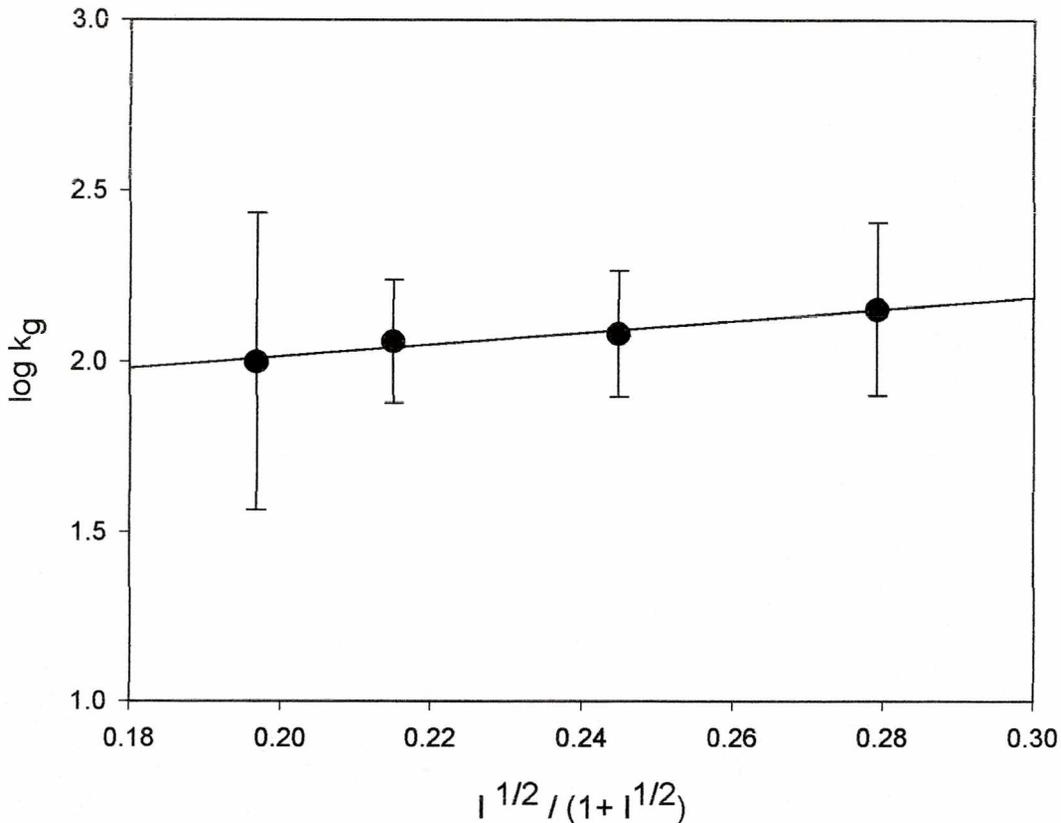


Figura III.2.13. Variación de la constante de reacción rápida $\log(k_g)$ con la fuerza iónica ($I^{1/2}/(1+I^{1/2})$) en el intervalo $0.06 \text{ M} \leq I \leq 0.15 \text{ M}$ para una suspensión $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $[\text{NP}] = 0.025 \text{ g/L}$ a $\text{pH} = 8.0$

Se ha encontrado que centros de oxígeno que no forman puentes, asignados a radicales SiO^\bullet en vidrios y nanopartículas de sílice, presentan un espectro de absorción con longitud de onda máxima alrededor de 630nm [Skuja et al., 1994] [Glinka, 2000], con un espectro similar al publicado para radicales $\text{SiO}_3^{\bullet-}$ [Kuzmin et al., 1970]. Es decir que el transiente que absorbe en el rango 480 a 680 nm y que se forma a partir de la especie NPS^\bullet , se asigna a los radicales superficiales SiO^\bullet . Esto concuerda, además, con la reactividad similar que presentan este transiente observado y el radical $\text{SiO}_3^{\bullet-}$ frente a etanol [Ross et al., 1998].

Análisis detallado del mecanismo de reacción

Las señales correspondiente a SiO^\bullet no se observan en suspensiones de $\text{pH} < 5.4$, donde la mayor proporción de los grupos silanoles se encuentran sin disociar (ver valores de pK_a). De esta manera la reacción entre NPS^\bullet y los silanoles superficiales protonados es despreciable. Al aumentar el pH , aumenta la fracción de silanoles deprotonados, y como se observó, aumenta la concentración de sitios SiO^\bullet formados. En la figura III.2.11, cuadro superior, se observa que el aumento del área bajo los espectros de absorción de la especie SiO^\bullet con el pH es equivalente al aumento de la fracción de los silanoles deprotonados totales en el mismo intervalo de pH , utilizando para su cálculo los valores de $K_{as} = 3.16 \times 10^{-9} \text{ M}$ y $K_{ag} = 3.16 \times 10^{-6} \text{ M}$ obtenidos de bibliografía.

El comportamiento que se observa para las reacciones del transiente NPS^\bullet con SiO^\bullet y SiOH es similar al observado para las reacciones de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ con SiO_3^{2-} ($k = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y H_2SiO_3 ($k < 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en solución acuosa [Ross et al., 1998] donde la transferencia electrónica es más eficiente que la abstracción de H. Esta última observación confirma una vez más la reactividad similar del transiente NPS^\bullet con el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y ratifica la importancia de la reacción de transferencia electrónica entre los silanoles superficiales deprotonados y la especie NPS^\bullet .

Los dos tipos de silanoles con pK_a 4.5 - 6.5 y 8.5 - 9.0 participan en la reacción III.2.10b.

Los componentes rápido y lento de la velocidad de reacción del transiente a 600 nm, se relacionan con estos dos tipos de silanoles como se indica en la dependencia de los coeficientes C_g y C_s con el pH . C_g es independiente del pH en el intervalo de pH 7 - 9, por lo que se sugiere que este componente está asociado con los silanoles de menor pK_a . Mientras que el aumento en C_s con el aumento del pH corresponde al aumento en la fracción de de los sitios silanoles disociados con $\text{pK}_a = 8.5 - 9.0$.

Los componentes rápido y lento del decaimiento del transiente se asignan a los radicales SiO^\bullet formados a partir de los sitios SiO^\bullet geminales y solos, reacciones III.2.10bg y III.2.10bs, respectivamente . Los defectos superficiales SiO^\bullet generados en ambos sitios presentan un espectro de absorción idéntico. Los sitios geminales han sido considerado como los más reactivos para la adsorción y las reacciones químicas [Kropp et al., 1993

]. También hemos observado una mayor reactividad de los radicales SiO[•] formados a partir de los sitios SiO⁻ geminal frente a los generados a partir de los sitios solos.

El efecto de la fuerza iónica observado para el componente rápido del decaimiento de SiO[•], puede explicarse considerando que en la reacción de SiO[•] con las nanopartículas, se aproximan centros cargados negativamente correspondientes a los silanoles disociados ~~más~~ cercanos al grupo reactivo y los existentes sobre la superficie de la sílice.

En experimentos con bajas [S₂O₈²⁻], se observan las señales correspondientes al radical SiO[•], aún a bajas temperaturas. Por lo tanto en estas condiciones experimentales la reacción III.2.9 no es de importancia y principalmente las reacciones III.2.10a, III.2.10bs y III.2.10bg compiten favorablemente por el transiente NPS[•]. La concentración total de SiO[•] formados a partir de los silanoles deprotonados geminales es proporcional a C_g. Como la concentración inicial de NPS[•] es independiente de la temperatura y considerando que $k_{10a} > k_{10bg}$, k_{10bs} y k_{10bg} son del mismo orden de magnitud que k_{10bs} , y existe un comportamiento de Arrhenius para las tres reacciones competitivas, se obtiene la ecuación III.2.6:

$$C_g \propto \frac{A_{10a}}{A_{10bg}} \times \exp\left(\frac{E_{10a} - E_{10bg}}{RT}\right) \quad \text{Ecuación III.2.6}$$

Donde A es el factor preexponencial

Un comportamiento similar se observa para los sitios SiO[•] formados a partir de los SiO⁻ solos. De los gráficos (ln C_g) y (ln C_s) vs. 1/T, se obtienen líneas rectas de las cuales se calculan (E_{10a} - E_{10bg}) = (12 ± 6) y (E_{10a} - E_{10bs}) = (57 ± 11) kJ mol⁻¹. Por lo tanto la dependencia de la temperatura observada para la constante aparente $k_{10} = k_{10a} + k_{10bg} + k_{10bs}$ se debe principalmente a la reacción III.2.10a y los valores para las energías de activación son E_{10a} = (58 ± 12) kJ mol⁻¹, E_{10bg} = (46 ± 13) kJ mol⁻¹ y E_{10bs} = (2 ± 17) kJ mol⁻¹. La diferencia de los valores para E_{10bg} y E_{10bs} indican diferentes entornos como se espera para los sitios disociados aislados y geminales.

El agua físicamente adsorbida forma puentes hidrógeno con los grupos silanoles superficiales, los cuales presentan una energía de desorción del orden 40 - 70 kJ/mol

[Zhuralev, 2000]. La barrera de energía de 58 kJ/mol requerida para la reacción III.2.10a estaría relacionada con la ruptura de los puentes hidrógeno del complejo activado.

Teniendo en cuenta los valores estimados de las energías de activación, asumiendo que $k_{10} \approx k_{10a}$ a 298 K, y considerando la ecuación III.2.6, se obtienen los valores para los factores preexponenciales 1.5×10^{14} , $< 1 \times 10^{11}$ and $< 1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ de las reacciones III.2.10a, III.2.10bg y III.2.10bs, respectivamente. Por lo tanto las reacciones III.2.10bg y III.2.10bs son menos eficientes que 0.01 veces la reacción III.2.10a, como se supuso inicialmente en base a los resultados experimentales que muestran que la constante de decaimiento de la especie NPS \cdot varía a $\text{pH} < 5.4$, pH en el cual no se forman los sitios SiO \cdot . La fracción de sitios sin disociar aumenta considerablemente a $\text{pH} < 6$, favoreciendo la adsorción de agua a través de los puentes hidrógeno. Esto explicaría el pequeño aumento observado de la constante a bajo pH .

Como se indicó oportunamente, en los primeros ensayos de flash fotólisis convencional no se observó la señal del radical sulfato a 450 nm, aún a bajas concentraciones de NP. Esto ocurrió cuando se utilizó una celda de reacción de cuarzo transparente a $\lambda < 200$ nm.

Por excitación bifotónica con radiación de luz de alta energía y baja longitud de onda (193 nm y 248 nm) se generan excitones libres sobre la superficie de la sílice [Triebel et al., 1998]. Los excitones libres son pares enlazados hueco-electrón capaz de migrar y transferir su energía sobre sólidos dieléctricos, como la sílice, y semiconductores [Sterpone y Emeline, 2002]. Estos excitones decaen por diferentes vías: por interacción con fotones (self trapping) para localizarse en la red y dar lugar a espectros de fotoluminiscencia; por transferencia de energía a impurezas y defectos estructurales con subsiguiente fotoluminiscencia intrínseca; por decaimiento no radiativo y / o formación de defectos superficiales como los centros Si^{\cdot} y Si-O^{\cdot} [Glinka et al., 2000] [Agnello y Boizot, 2003].

En los experimentos realizados con flash fotólisis convencional, donde las lámparas emiten a $\lambda \geq 180$ nm con pulsos de luz de energía > 100 Jules, en los cuales se empleó la celda que permite la incidencia de luz de excitación < 200 nm podrían haberse formado estos defectos en la superficie de la sílice por excitación bifotónica. Estas especies superficiales reactivas reaccionarían rápidamente con el radical sulfato, impidiendo que se vea la señal del mismo a 450 nm.

En experimentos realizados en iguales condiciones pero utilizando una celda de reacción que impide el paso de luz de $\lambda < 200$ nm, se observa la señal correspondiente al $\text{SO}_4^{\cdot-}$ en 450 nm como en los experimentos realizados con el láser (resultados no mostrados).

La constante cinética de decaimiento de la reacción global III.2.8, determinada con el equipo de láser flash fotólisis ($(4.4 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) es del mismo orden pero mayor que la calculada con el equipo convencional ($1.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), donde se observó que la constante de decaimiento aparente es independiente de la [NP] en el rango de concentraciones de trabajo ($[\text{NP}] \leq 0.25 \text{ g/L}$). En el primer caso, como las concentraciones de NP utilizadas son mayores, podría esperarse algún tipo de reacción competitiva con el estabilizador presente en las suspensiones Ludox. De esta manera se estaría sobreestimando el valor de la constante de decaimiento del transiente mencionado.

Las velocidades de reacción en interfaces son significativamente diferentes a las velocidades de reacciones análogas que ocurren en una fase homogénea. Las razones de este cambio en una interface se clasifican en energéticas y geométricas debidas a accesibilidad y orientación de los reactivos, dimensionalidad del espacio en los movimientos, etc.) [Astumian y Schelly, 1984 y 1985].

Para analizar las constantes de velocidad de los radicales con la superficie de la sílice se utilizó la ecuación II.5.4 derivada de la ecuación (ver capítulo II) de Smoluchowski. Para calcular el valor de las constantes con esta ecuación se hicieron las consideraciones que a continuación se describen.

El radio promedio de las partículas (3.5 nm) es mucho mayor que el tamaño de los radicales utilizados. Por ejemplo el radical sulfato tiene un radio de 0.24 nm [Churio et al., 2003]. Por lo tanto R_{A+S} es aproximadamente igual al radio de la partícula. De manera similar, la difusión de una partícula es mucho menor que la de un radical, por lo tanto consideramos que el valor del coeficiente de difusión D_{A+S} es igual al coeficiente de difusión de los radicales.

Aproximando $R_{A+S} \approx R_A = 3.5 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $D_{A+S} \approx 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, y reemplazando en la ecuación se obtiene el valor del factor preexponencial:

$$k^{\text{teor}} = 5.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Para la reacción del radical sulfato con las NP, reemplazando el valor de la energía de activación de 9 kJ mol^{-1} medida, se obtiene el valor de $k_6 = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que es igual

al valor de la constante obtenido experimentalmente a 298 K. De esta manera la reacción entre el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y las NP (reacción III.2.6) no sería una reacción controlada por difusión.

Si el radical sulfato reaccionara con sitios no distribuidos homogéneamente sobre la superficie de la sílice, debería agregarse un factor estérico en la ecuación II.5.4 para corregir este efecto de anisotropía [Barzykin y Shushin, 2001]. Como no es necesario hacer esta corrección, la reacción ocurriría sobre sitios igualmente distribuidos sobre la interface. Grupos silanoles y puentes siloxanos están presentes en grandes cantidades y están homogéneamente distribuidos en la superficie de la nanopartícula. Sin embargo debemos descartar la reacción con los grupos silanoles, ya que esta reacción (RIII.2.6) es independiente del pH.

Si calculamos la constante de velocidad por mol de grupos reactivos sobre la sílice, debemos dividir el valor de k_6 por el número de puentes siloxanos (ver capítulo II.5), si consideramos que estos grupos son los responsables de la interacción del radical sulfato con las NP.

Por lo tanto la constante de velocidad nos queda: $5 \times 10^7 \times \exp(-9 \times 10^3 / 8.31 \times T) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ por mol de puentes siloxanos.

La participación de los grupos siloxanos en procesos de adsorción ha sido mencionada para el caso de adsorción de 2,5-dimetilpiridina y 2,4,6 trimetilpiridina sobre suspensiones en agua de sílice Aerosil 200. En ese estudio se muestra que a varios pH el proceso de adsorción no ocurre por interacción entre los grupos silanoles y el par de electrones libre del átomo de nitrógeno [Andrieux et al., 2004]. En cambio se propone una interacción entre el átomo de oxígeno de los siloxanos y el sistema π -aromático (ácido de Lewis), donde el anillo se dispone en forma paralela o casi paralela a la superficie.

En nuestro caso, el radical en estudio es una especie ávida en electrones, de esta manera podría proponerse una interacción con los pares de electrones libres de los oxígenos que forman los puentes siloxanos.

Tabla III.2.1

Constantes cinéticas de reacciones elementales

Las constantes marcadas en color fueron determinadas en este capítulo

Reacciones	Constantes de reacción	
$S_2O_8^{2-} + hv \rightarrow 2 SO_4^{\cdot-}$		RIII.2.1
$SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-} \rightarrow S_2O_8^{2-}$	$k_2 = (1.6 \pm 0.4) \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.2
$SO_4^{\cdot-} + S_2O_8^{2-} \rightarrow S_2O_8^{\cdot-} + SO_4^{2-}$	$k_3 = (6.3 \pm 1.5) \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.3
$SO_4^{\cdot-} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HO^{\cdot}$	$k_4 = (6.6 \pm 0.4) \times 10^2 s^{-1}$	RIII.2.4
$SO_4^{\cdot-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + HO^{\cdot}$	$k_5 = (6.5 \pm 1.0) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.5
$SO_4^{\cdot-} + NP \rightarrow NPS^{\cdot}$	$k_6 = (2.5 \pm 0.6) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.6
$NPS^{\cdot} + S_2O_8^{2-} \rightarrow$	$k_9 = (1.3 \pm 0.2) \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.9
$[NPS^{\cdot} + H_2O(ads)] \rightarrow NP + HO^{\cdot} + H^+$	$k_{10a} = 1.5 \times 10^{14} \exp[-(58 \pm 12)/RT] s^{-1}$	RIII.2.10a
$[NPS^{\cdot} + >Si(OH)O^-] \rightarrow >Si(OH)O^{\cdot} + SO_4^{2-}$	$k_{10bg} < 1 \times 10^{11} \exp[-(46 \pm 13)/RT] s^{-1}$	RIII.2.10bg
$[NPS^{\cdot} + \approx Si-O^-] \rightarrow \approx Si-O^{\cdot} + SO_4^{2-}$	$k_{10bs} < 1 \times 10^3 \exp[-(2 \pm 17)/RT] s^{-1}$	RIII.2.10bs
$NPS^{\cdot} + C_2H_5OH \rightarrow$	$k_{11} = (4.5 \pm 0.3) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.11
$SiO^{\cdot} + NP \rightarrow$	$k_{12g} = (1.9 \pm 0.2) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ $k_{12s} = (1.5 \pm 0.8) \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.12
$SiO^{\cdot} + S_2O_8^{2-} \rightarrow$	$k_{13g} = (2500 \pm 300) M^{-1} s^{-1}$ $k_{13s} = (630 \pm 50) M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.13
$SiO^{\cdot} + C_2H_5OH \rightarrow$	$k_{14g} = (3.5 \pm 1) \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ $k_{14s} = (8 \pm 5) \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$	RIII.2.14

III-3 Radical átomo de cloro Cl^\bullet y radical anión $\text{Cl}_2^{\bullet-}$

Características de los radicales Cl^\bullet y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$

Los iones cloruro en solución, Cl^- , pueden reaccionar con oxidantes fuertes como el radical sulfato, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, el radical nitrato, NO_3^\bullet , y el radical OH^\bullet , para dar el radical átomo de cloro [George y Chovelon, 2002]. Este último reacciona reversiblemente con los iones Cl^- obteniéndose el radical anión cloro, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (RIII.3.1 y RIII.3.2).



Ambos radicales son fuertemente oxidantes $E^\circ (\text{Cl}_2^{\bullet-} / 2\text{Cl}^-) = 2.2 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Cl}^\bullet / \text{Cl}^-) = 2.42 \text{ V}$ vs. ENH [Beitz et al., 1998] [Steenken, Richelieu Press, London, 1988] y reaccionan con diferentes sustratos por los mecanismos de transferencia electrónica, adición a dobles enlaces y abstracción de hidrógeno.

Los radicales $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ y Cl^\bullet presentan un espectro de absorción con un máximo en 340nm y coeficientes de absorción molar $\varepsilon^{340} = (8500 \pm 500) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Yu et al., 2004] y $3800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Nagarajan y Fessenden, 1985], respectivamente.

En las gotas de agua de nubes y neblina la $[\text{Cl}^-]$ es del orden de 10^{-4} M [Herrmann et al., 2000] y alcanza valores aún mayores en las nubes marinas. Estos aniones presentes en la fase acuosa de la troposfera provienen de la disolución de los aerosoles que forman el núcleo de las gotas y de la incorporación de los gases clorados (como el HCl) que se encuentran en la fase gaseosa de la atmósfera.

La constante de equilibrio asociada a las reacciones III.3.1 y III.3.2 toma el valor $K_{1,2} = 1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ a 298 K, por lo que para las concentraciones de cloruro presentes en la fase acuosa de la atmósfera, el $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ es la especie clorada predominante en las gotas de agua presentes en la atmósfera.

Sin embargo los dos radicales son altamente oxidantes en solución acuosa, por lo tanto, en los estudios de modelado de la química atmosférica deben considerarse las reacciones de ambas especies $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ y Cl^\bullet .

En el laboratorio el átomo de cloro se generó por fotólisis de soluciones acuosas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en presencia de NaCl (reacciones III.3.3 y III.3.4). Estos radicales reaccionan reversiblemente con los iones Cl^- para dar el radical anión, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (reacciones III.3.1 y III.3.2).



En experimentos de flash fotólisis convencional empleando soluciones con $[\text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-3} \text{ M} < [\text{Cl}^-] < 0.1 \text{ M}$, no se observa señal a 450 nm correspondiente al radical sulfato en tiempos mayores que 100 μs debido a la gran eficiencia de la reacción 3 para generar Cl^{\bullet} , el que en presencia de iones Cl^- da lugar a la formación reversible del radical anión $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, según las reacciones III.3.1 y III.3.2.

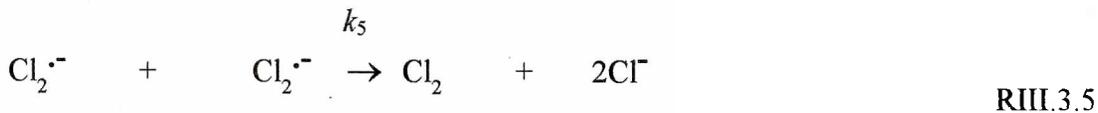
De los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones III.3.1 y III.3.2, $K_{1,2} = 6.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ a 295 K y $1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ a 298 K, se obtiene el valor de $K_{1,2} = 3.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ a la temperatura de trabajo, 293 K.

Teniendo en cuenta las concentraciones de Cl^- utilizadas y el valor para la constante de equilibrio $K_{1,2}$ a 293 K, se obtiene una relación $[\text{Cl}_2^{\bullet-}] / [\text{Cl}^{\bullet}] > 100$. De acuerdo a esto y su alto coeficiente de absorción molar, los perfiles de absorción vs. tiempo obtenidos corresponden al $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, sin considerar la contribución de los Cl^{\bullet} .

Se estudió el comportamiento cinético de ambos radicales en presencia y ausencia de nanopartículas de sílice.

Experimentos de flash fotólisis ($\lambda_{exc.} > 200 \text{ nm}$)

En las condiciones experimentales $[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-3} \text{ M} < [Cl^-] < 0.1 \text{ M}$, se observa que el perfil de absorbancia de la especie $Cl_2^{\bullet-}$ a 340nm se ajusta con una ecuación cinética de decaimiento de orden mixto. La contribución a los procesos de decaimiento que siguen una ley de primer y segundo orden, depende de la concentración de NaCl utilizada.



Para $[Cl^-] \geq 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ se observa que el $Cl_2^{\bullet-}$ decae principalmente por un proceso de segundo orden (ver figura III.3.1), asociado a la recombinación de estos radicales (RIII.3.5). El término $c(\lambda) = 2k_5 / \epsilon(Cl_2^{\bullet-}) l$ que se obtiene del ajuste de las señales con la ecuación II.5.2 (ver capítulo II-5) depende de la concentración de iones presentes debido a la dependencia de k_5 con la fuerza iónica:

$$\log k_5 = \log k_5^0 + 2 \times \frac{A \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{Ecuación III.3.1}$$

Donde $k_5^0 = 6.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ es la constante de velocidad en el límite de fuerza iónica (I) igual a cero, y A es una función de la temperatura y de las constantes físicas del solvente ($A = 0.8$ a 298 K y solvente agua) [Alegre et al., 2000]. En los experimentos se trabajó a fuerza iónica < 0.12 y a 293 K, por lo tanto del gráfico $\log k_5$ vs. $I^{1/2}/(1+I^{1/2})$ se obtiene una constante a dilución infinita del orden de la publicada a 298 K.

La contribución de primer orden al decaimiento del $Cl_2^{\bullet-}$ aumenta al disminuir la $[Cl^-]$, siendo en soluciones de baja concentración de Cl^- importantes las reacciones del radical Cl^{\bullet} , además de las del $Cl_2^{\bullet-}$, con agua y OH^- (Ver tabla III.3.1, RIII.3.6 - RIII.3.11). Estas reacciones involucran una serie de equilibrios que conducen a la formación de Cl^{\bullet} y OH^{\bullet} .

En la figura III.3.1 se muestran dos trazas obtenidas a distintas $[Cl^-]$. La traza superior corresponde al decaimiento del radical dicloruro obtenido a partir de una solución de

$[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[NaCl] = 0.1 \text{ M}$ que se ajusta correctamente con una ecuación de segundo orden. La traza inferior se obtuvo en iguales condiciones experimentales de $[S_2O_8^{2-}]$, con $[NaCl] = 0.01 \text{ M}$ y se observa el ajuste de orden mixto correspondiente al decaimiento del mismo radical.

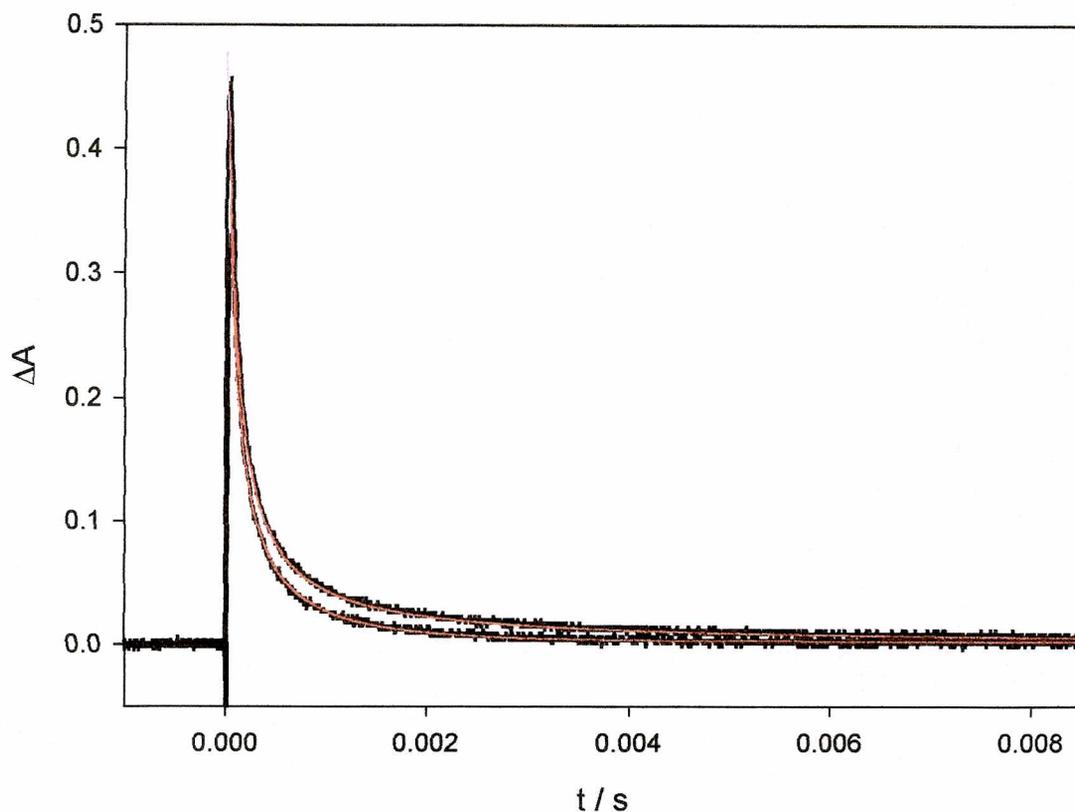


Figura III.3.1. Decaimiento del radical $Cl_2^{\bullet-}$ obtenido a 340nm a partir de una solución de NaCl 0.1M (traza superior) y 0.01 M (traza inferior). Las líneas negras muestran el ajuste de segundo orden para la curva superior y de orden mixto para la curva inferior.

Experimentos en presencia de nanopartículas

Al sistema en estudio se incorporó sílice coloidal obteniéndose suspensiones en el intervalo de concentraciones de NP 0.025 – 0.6 g/L. Todas las medidas de absorbancia se realizaron a la temperatura constante de 293 K.

En presencia de la sílice, se observa la formación de dos transientes con máximo de absorción en 340 y 600 nm.

El espectro de la especie con máximo en 340 nm coincide con el del radical $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ observado en ausencia de las NP como se ve en la figura III.3.2.

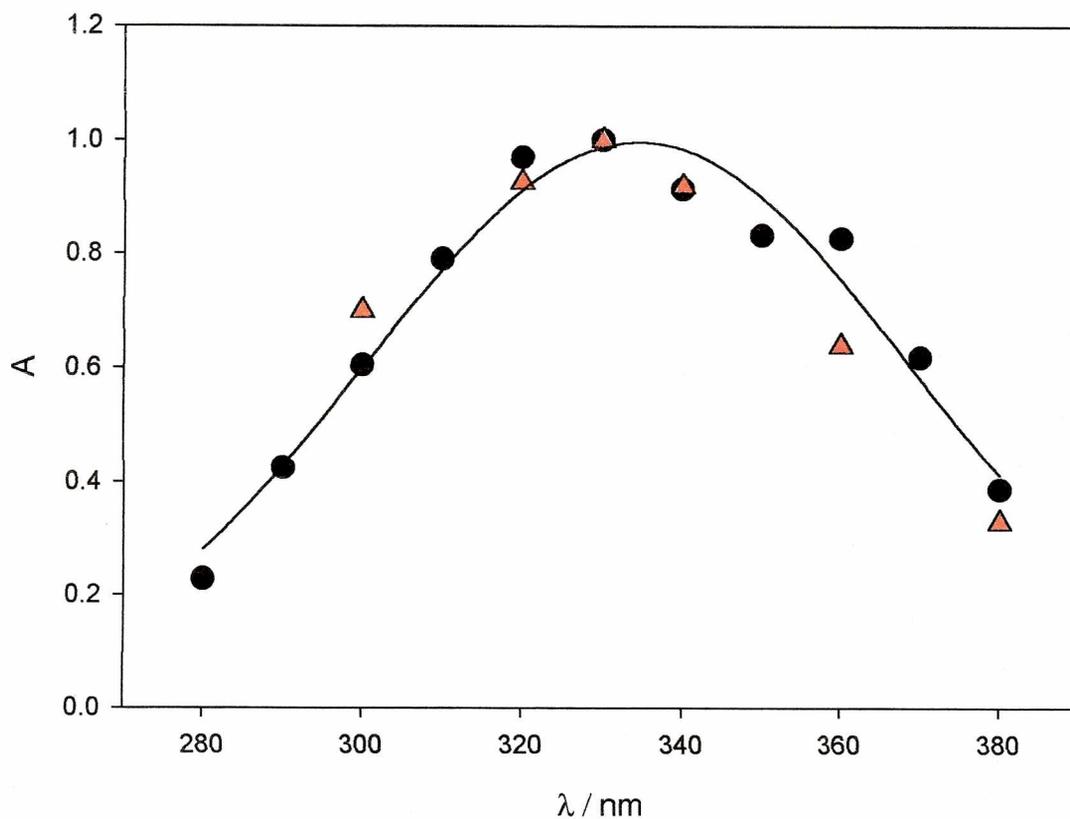


Figura III.3.2. Espectro de absorción del radical $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ normalizado a 293 K obtenido de los experimentos de flash fotólisis de $\text{S}_2\text{O}_8^=$ 5×10^{-3} M y $[\text{Cl}^-] = 1.4 \times 10^{-3}$ M en ausencia (●) y en presencia de NP 0.25 g/L a pH = 8.3 (▲).

Las trazas de la especie que absorbe en el rango 580 – 630 nm se forman con la misma velocidad con la que decae el transiente con λ_{max} 340 nm. Figura III.3.3.

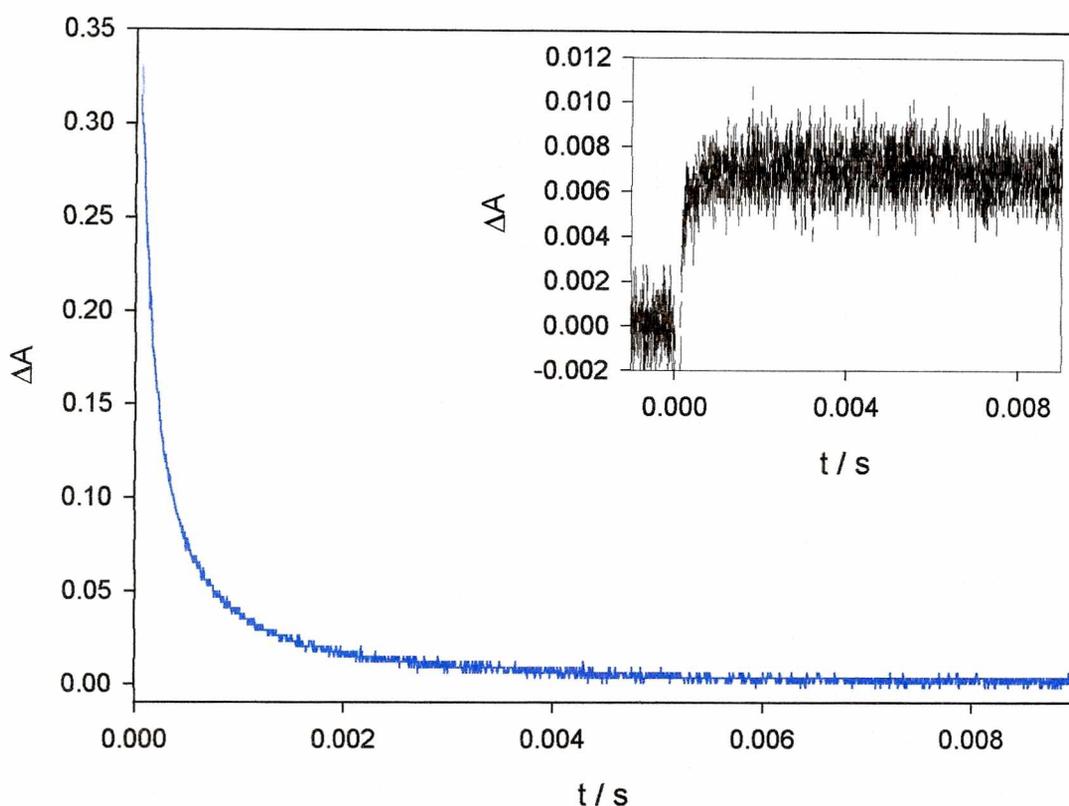


Figura III.3.3. Perfil de absorbancia obtenido a 340 nm de experimentos 0.025 g / L de NP, 5×10^{-3} M $S_2O_8^{=}$ y 2.5×10^{-3} M Cl^- a 293 K. **Cuadro superior.** Perfil de absorbancia a 600nm obtenidos en las mismas condiciones experimentales empleadas para la figura principal.

Para una $[Cl^-]$ dada, se observó que el decaimiento de la especie a 340 nm se hace más rápido al aumentar la concentración de nanopartículas. La constante observada para el decaimiento de segundo orden, $2k_5 / \epsilon(Cl_2^{\bullet-})$ permanece constante a $[Cl^-]$ dada, y la constante aparente de primer orden, k_{app} aumenta al aumentar $[NP]$.

Por lo tanto se propone la interacción de las NP con $Cl_2^{\bullet-}$ y Cl^{\bullet} de acuerdo a las reacciones 12 y 13:



En la figura III.3.4, cuadro inferior, se muestran las líneas rectas que se obtienen al graficar k_{app} vs. $[NP]$ a pH constante ($pH = 8.2$) en tres series de experimentos, cada uno realizado a $[Cl^-]$ constante.

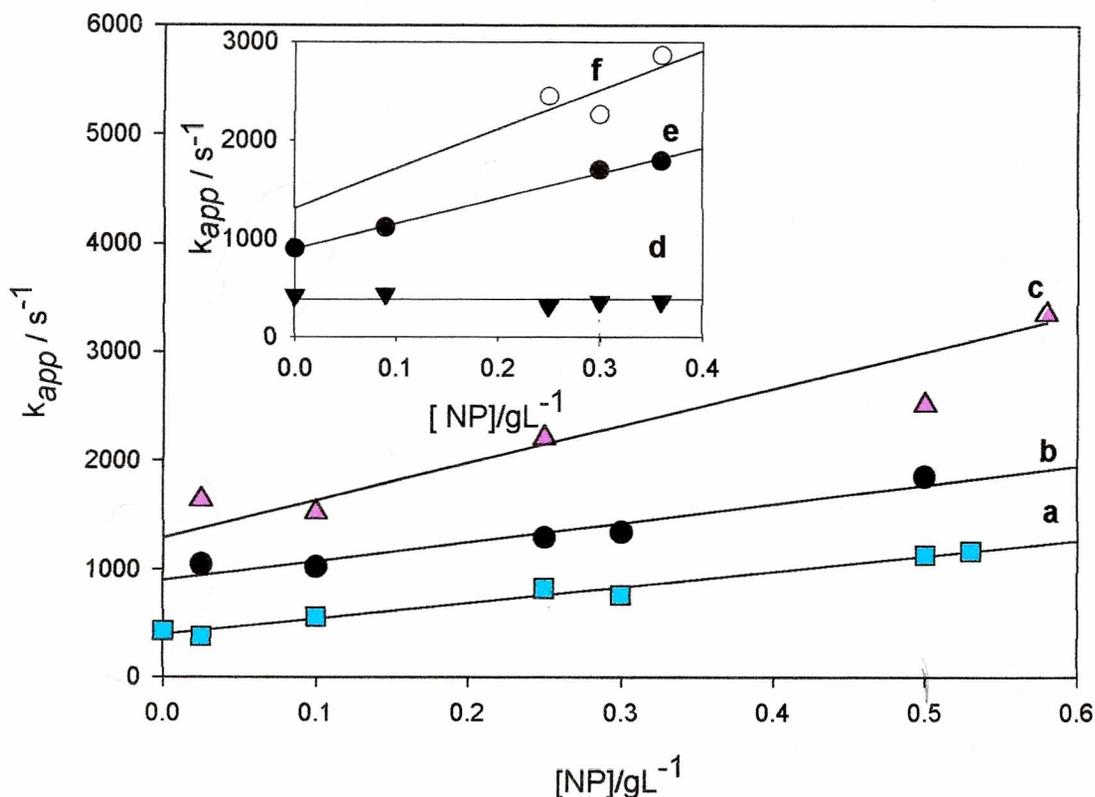
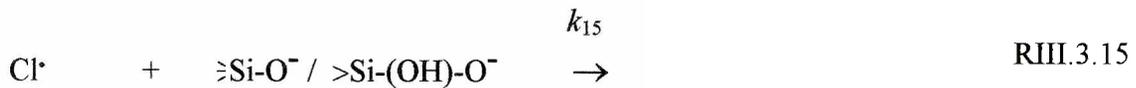
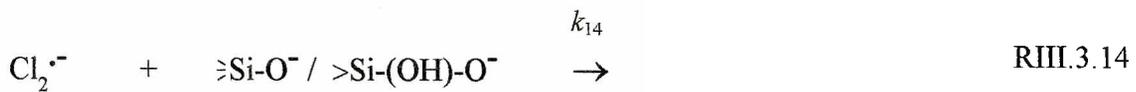


Figura III.3.4. Cuadro inferior. Dependencia lineal de la constante de primer orden k_{app} con $[NP]$ para experimentos con $pH = 8.2$ y $[Cl^-] = (a) 4.00 \times 10^{-3}M$, $(b) 1.70 \times 10^{-3}M$ y $(c) 1.17 \times 10^{-3}M$. **Cuadro superior.** Gráficas de k_{app} vs $[NP]$ para $[Cl^-] = 1.82 \times 10^{-3}M$ a diferentes valores de pH: (d) $pH=5.0$ (e) 8.2 y (f) 9.2 .

Gráficos de k_{app} vs. $[NP]$ a diferentes valores de pH y a $[Cl^-]$ constante (figura III.3.4, cuadro superior) muestran un aumento en las pendientes al aumentar el pH de 8.2 a 9.2, no observándose reacción a $pH \leq 5.0$.

Como el valor de pK_a para los silanoles en la superficie está en el intervalo 4.5 – 6.5 para los geminal y 8.5 – 9.0 para los silanoles solos, se espera que a $pH \leq 5.0$ la mayoría de los grupos silanoles se encuentren sin disociar. De esta manera, se deduce que la no reactividad a ese pH indica que los silanoles deprotonados superficiales son las especies que participan en las reacciones III.3.12 y III.3.13.

Por lo tanto, estas reacciones pueden escribirse como:



Si se consideran que las principales reacciones que contribuyen al decaimiento de pseudo primer orden del $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ son las reacciones III.3.3, 4, 6, 7, 8, 9, 14 y 15, y teniendo en cuenta que esta especie está en equilibrio con Cl^{\bullet} , y $K_{1,2} [\text{Cl}^-] > 1$, la expresión de k_{app} está dada por la ecuación III.3.2

$$k_{app} = k_7 + \frac{k_9}{K_{1,2}[\text{Cl}^-]} + \left(k_6 + \frac{k_8}{K_{1,2}[\text{Cl}^-]} \right) [\text{OH}^-] + \left(k_{14} + \frac{k_{15}}{K_{1,2}[\text{Cl}^-]} \right) [\text{SiO}^-]_T \quad \text{Ecuación III.3.2}$$

Para calcular $[\text{SiO}^-]$ se utilizó la ecuación II.5.7 (ver capítulo II.5), donde $[\text{SiOH}]_T$ depende de $[\text{NP}]$. Por lo tanto podemos expresar la concentración de silanoles deprotonados como:

$$[\text{SiO}^-] = \left(\frac{g + h[\text{H}^+]}{(K_{ag} + [\text{H}^+])(K_{as} + [\text{H}^+])} \right) [\text{NP}] = c[\text{NP}] \quad \text{Ecuación III.3.3}$$

Donde los valores de $g = 2.59 \times 10^{-17}$ y $h = 1.64 \times 10^{-9}$ se calcularon considerando el área superficial de las partículas, la cantidad de grupos silanoles por unidad de área superficial, la fracción de silanoles solos y geminal y las constantes $K_{as} = 3.16 \times 10^{-9}$ y $K_{ag} = 3.16 \times 10^{-6}$.

Reemplazando la ecuación III.3.3 en la ecuación III.3.2 se obtiene una dependencia lineal de k_{app} con $[\text{NP}]$ a pH constante cuya pendiente, s , es:

$$s = c \left(k_{14} + \frac{k_{15}}{K_{1,2}[\text{Cl}^-]} \right)$$

Del gráfico de las pendientes, s , de las rectas de la figura III.3.4 (cuadro inferior) vs. $[\text{Cl}^-]^{-1}$ a pH = 8.2 donde se obtiene el gráfico III.3.5 (cuadro inferior). A partir de la

ordenada al origen y pendiente del mismo, considerando $c = 0.0012$, se calculan los valores de las constantes cinéticas:

$$k_{14} = (7 \pm 2) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{15} = (9 \pm 1) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Para calcular k_{15} se tomó el valor de $K_{1,2} = 3.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ a 293 K.

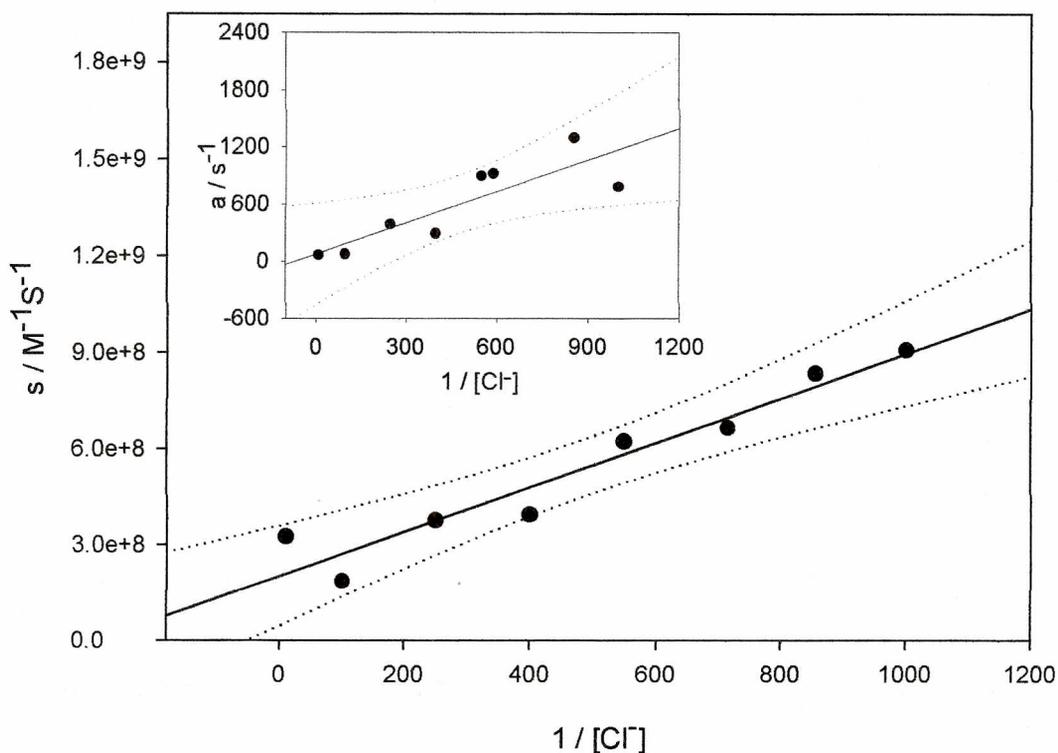


Figura III.3.5. Gráfica de las pendientes (cuadro inferior) y ordenadas al origen (cuadro superior) de las rectas mostradas en la figura III.3.4 vs. $[\text{Cl}^-]^{-1}$. Las líneas de puntos corresponden a un intervalo de confianza de 99 % para las regresiones lineales.

Como se observa en la figura III.3.5, cuadro superior, la ordenada, al origen (a) de las rectas k_{app} vs. $[\text{NP}]$ aumentan linealmente con $[\text{Cl}^-]^{-1}$ como lo predice la ecuación III.3.2.

La formación del transiente con máximo de absorción en $\lambda = 600 \text{ nm}$ se observa solo a $\text{pH} > 6$ y se asigna al radical superficial SiO^\bullet , ya que su espectro es similar al de los radicales superficiales formados en vidrio y en partículas de sílice con $\lambda_{\text{máx}}$ en $630 - 650 \text{ nm}$ [Skuja et al., 1994] [Glinka, 2000] como se explicó anteriormente en el capítulo III.2.

Este radical se forma como producto de la reacción entre los radicales clorados y los silanoles deprotonados (RIII.3.14 y RIII.3.15).

Análisis del mecanismo de reacción

Si aplicamos la ecuación II.5.4 derivada de la ec. de Smoluchowski (ver capítulo II.5) a la reacción III.3.15, para evaluar la constante de una reacción entre un reactivo en solución como los radicales $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ y Cl^{\cdot} , y otro reactivo inmovilizado en la superficie de una partícula, se obtiene un valor de $5.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para el factor preexponencial. Este valor dividido por el número de grupos silanoles por partícula (ver capítulo II.5), predice una constante de velocidad controlada por difusión de $7.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a la temperatura de trabajo que concuerda dentro del error experimental con la constante determinada experimentalmente para la reacción III.3.15.

Se ha observado una diferencia de dos órdenes de magnitud entre las constantes de reacción de los radicales Cl^{\cdot} y $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ con los silanoles superficiales deprotonados, con $k_{15} \approx 100 \times k_{14}$. Relaciones similares se han encontrado para las reacciones de los radicales clorados con compuestos orgánicos sulfurados y otros compuestos orgánicos [Zhu et al., 2005].

Por otro lado, no hay evidencia de adsorción de los radicales clorados sobre las NP.

Estos radicales no reaccionan con los grupos silanoles superficiales sin disociar, pero sí reaccionan con estos grupos en su forma deprotonada dando lugar a la formación de radicales SiO^{\cdot} .

El radical Cl^{\cdot} reacciona en solución acuosa con diferentes sustratos orgánicos e inorgánicos por un mecanismo de transferencia electrónica. Por ejemplo, reacciona con alcoholes atacando al grupo OH, siendo el camino de transferencia de electrones el favorable frente a la abstracción de H [Buxon et al., 1999].

Si bien el átomo de cloro es más reactivo que el radical anión dicloruro no hay evidencia alguna de que el Cl^{\cdot} sea el único responsable de la formación de los transientes a 600 nm por reacción con la superficie de la sílice.

Tabla III.3.1

Resumen de las reacciones mencionadas en el capítulo III-3

Cl^\bullet	+	Cl^-	\rightarrow	$\text{Cl}_2^{\bullet-}$		RIII.3.1
$\text{Cl}_2^{\bullet-}$			\rightarrow	Cl^\bullet	+	Cl^- RIII.3.2
$\text{S}_2\text{O}_8^=$	+	hv	\rightarrow	$2 \text{SO}_4^{\bullet-}$		RIII.3.3
$\text{SO}_4^{\bullet-}$	+	Cl^-	\rightarrow	SO_4^{2-}	+	Cl^\bullet RIII.3.4
$\text{Cl}_2^{\bullet-}$	+	$\text{Cl}_2^{\bullet-}$	\rightarrow	Cl_2	+	2Cl^- RIII.3.5
$\text{Cl}_2^{\bullet-}$	+	HO^-	\rightarrow	$\text{ClOH}^{\bullet-}$	+	Cl^- RIII.3.6
$\text{Cl}_2^{\bullet-}$	+	H_2O	\rightarrow	ClOH_2^\bullet	+	Cl^- RIII.3.7
ClOH_2^\bullet	+	Cl^-	\rightarrow	$\text{Cl}_2^{\bullet-}$	+	H_2O RIII.3.-7
Cl^\bullet	+	HO^-	\rightarrow	$\text{ClOH}^{\bullet-}$		RIII.3.8
Cl^\bullet	+	H_2O	\rightarrow	ClOH_2^\bullet		RIII.3.9
ClOH_2^\bullet			\rightarrow	Cl^\bullet	+	H_2O RIII.3.-9
ClOH_2^\bullet			\rightarrow	$\text{ClOH}^{\bullet-}$	+	H^+ RIII.3.10
$\text{ClOH}^{\bullet-}$	+	H^+	\rightarrow	ClOH_2^\bullet		RIII.3.-10
$\text{ClOH}^{\bullet-}$			\rightarrow	HO^\bullet	+	Cl^- RIII.3.11
HO^\bullet	+	Cl^-	\rightarrow	$\text{ClOH}^{\bullet-}$		RIII.3.-11
$\text{Cl}_2^{\bullet-}$	+	$\text{>Si-O}^- / \text{>Si-(OH)-O}^-$	\rightarrow			RIII.3.14
Cl^\bullet	+	$\text{>Si-O}^- / \text{>Si-(OH)-O}^-$	\rightarrow			RIII.3.15

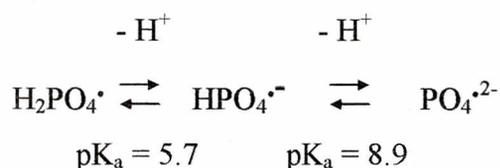
III-4 Radical hidrógeno fosfato $\text{HPO}_4^{\cdot-}$

Características de los radicales fosfato

Los iones fosfato se encuentran distribuidos en diversos ambientes acuáticos por lo cuál son especies de gran interés en el estudio de los ecosistemas. Además debido a su amplio uso en fertilizantes y detergentes sintéticos, las aguas de residuos domésticos y de agricultura contienen grandes cantidades de estos iones.

La generación de especies altamente reactivas como los radicales OH^{\cdot} y $\text{SO}_4^{\cdot-}$ en forma natural o por métodos AOP (Advanced Oxidation Processes) en aguas de desecho que contienen iones fosfatos, dan lugar a la formación de los radicales fosfato, cuyo comportamiento podría modificar notablemente el destino de los procesos químicos del sistema en estudio [Mártire y Gonzalez, 2001].

Los radicales fosfato existen en tres formas ácido – base relacionadas con los equilibrios:



Una manera de generar estos radicales es por fotólisis VUV ($\lambda < 190 \text{ nm}$) de HPO_4^{2-} y $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ o por fotólisis UV ($\lambda > 200 \text{ nm}$) de los iones peroxodifosfato $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ bajo condiciones controladas de pH.

Los tres radicales decaen en solución acuosa por recombinación bimolecular cuyas constantes de decaimiento ($2k / \epsilon$) se dan en la tabla 1. El decaimiento de la especie $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ tiene además, una contribución de primer orden ($k = 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) que podría ser debido a la reacción de este radical con $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ [Mártire y Gonzalez, 2001].

Los valores de las constantes de recombinación $2k$ ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que se muestran en la tabla III.4.1 se calcularon a partir de los datos de $2k / \epsilon$ y ϵ .

Tabla III.4.1

	H ₂ PO ₄ ·	HPO ₄ ^{·-}	PO ₄ ^{·-}	
λ _{máx} (nm)	520	510	530	[Maruthamuthu y Neta, 1978]
ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	1850	1550	2150	[Maruthamuthu y Neta, 1978]
2 k / ε (cm s ⁻¹)	1.0 × 10 ⁶	1.3 × 10 ⁵	2.8 × 10 ⁵	[Black y Hayon, 1970] [Rosso et al., 1998]
2 k (M ⁻¹ s ⁻¹)	1.8 × 10 ⁹	2.0 × 10 ⁸	6.0 × 10 ⁸	

Estudios sobre las reacciones de las tres formas ácido-base de los radicales fosfato con diversos *compuestos inorgánicos* [Maruthamuthu y Neta, 1978] [Rosso et al., 1998] [Rosso et al., 2003] demuestran que los radicales fosfato reaccionan tanto por abstracción de H como por transferencia electrónica. La abstracción de H se observó en enlaces O-H, N-H o P-H , como por ejemplo en H₂O₂, NH₂OH, N₂H₄, H₂PO₂⁻ y HPO₃⁻ en concordancia con el comportamiento de los radicales sulfato. Las constantes de velocidad para las reacciones entre radicales y sustratos inorgánicos dependen fuertemente del potencial redox de ambos reactivos cuando la reacción involucra un mecanismo de transferencia de carga. Según los resultados obtenidos para varios compuestos inorgánicos, las constantes de velocidad decrecen en el orden H₂PO₄· > HPO₄^{·-} > PO₄^{·-} y en base a esta observación se concluyó que los potenciales de reducción debían respetar el mismo orden [Maruthamuthu y Neta, 1978].

Las constantes de velocidad para las reacciones del radical H₂PO₄· con *compuestos orgánicos* (metanol, etanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, ion formiato, ácido acético, y glicerina) son entre 4 y 10 veces mayores que las correspondientes a HPO₄^{·-} y PO₄^{·-} , mientras que estos dos últimos radicales presentan velocidades de reacción del mismo orden [Maruthamuthu y Neta, 1977]. Las constantes de velocidad para la abstracción de H de compuestos alifáticos varia entre ~10⁵ M⁻¹ s⁻¹ para el ácido acético y el 2-metil-2-propanol hasta ~10⁸ M⁻¹ s⁻¹ para el 2-propanol y el formiato. Para algunos de estos compuestos orgánicos (metanol, etanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, ácido fórmico) se observó la formación de radicales orgánicos capaces de reducir al peroxodifosfato estableciendo una reacción en cadena en la que se generan radicales fosfato. La magnitud de esta reacción en cadena depende de la sustancia orgánica en

estudio y del pH. Los radicales $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot$ y $\text{SO}_4\cdot^-$ reaccionan por abstracción de H con constantes de velocidad menores que las del radical $\text{HO}\cdot$ (entre 10 y 1000 veces menores) pero son mucho más selectivos [Maruthamuthu y Neta, 1977].

En el laboratorio se generó el radical $\text{HPO}_4\cdot^-$ (hidrógeno fosfato) por fotólisis de peroxodifosfato de potasio a $\text{pH} = 7.1$ (reacción III.4.1) utilizando un buffer K_2HPO_4 y KH_2PO_4 .



Se trabajó con el radical hidrógeno fosfato en presencia de nanopartículas de sílice para evaluar el comportamiento de los grupos superficiales de la sílice en presencia de un oxidante menos reactivo y selectivo que los radicales $\text{SO}_4\cdot^-$ y $\text{Cl}\cdot$.

Experimentos de flash fotólisis ($\lambda_{exc.} > 200 \text{ nm}$)

El radical hidrógeno fosfato se generó a partir de soluciones acuosas de $K_4P_2O_8$ (RIII.4.1) en el intervalo de concentraciones $1 \times 10^{-3} \text{ M} - 2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ en buffer de fosfato de $\text{pH} = 7.1$.

El radical $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ absorbe en el visible y su espectro presenta un máximo en $\lambda = 510 \text{ nm}$.

El perfil de absorbancia de esta especie se ajusta con una ecuación de segundo orden (ver figura III.4.2, cuadro superior), con una constante de velocidad de recombinación del orden de la constante de velocidad bimolecular publicada (ver tabla III.4.1).

Experimentos en presencia de nanopartículas

Se trabajó con suspensiones de $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ $1 \times 10^{-3} \text{ M} - 2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ y NP con concentraciones en el intervalo $0.0025 - 0.50 \text{ g/L}$ ($\text{pH} = 7.1$).

La cinética de decaimiento del radical hidrógeno fosfato a $\lambda = 510 \text{ nm}$ se hace más rápida al aumentar la concentración de nanopartículas de sílice. Además se observa la formación de un transiente a $\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$.

Por lo tanto se propone:



En la figura III.4.1 se observa el espectro de absorción en el intervalo $340 - 610 \text{ nm}$ tomado a diferentes tiempos después de la excitación para una suspensión 0.25 g/L de NP y $2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$. A $280 \mu\text{s}$ después del disparo del flash, el espectro coincide con el del radical hidrógeno fosfato.

A tiempo más largos se observa la formación de un transiente, NPP^{\bullet} , cuyo espectro de absorción está parcialmente superpuesto al del $\text{HPO}_4^{\bullet-}$. Por esta razón se utilizó el análisis de regresión bilineal para obtener los perfiles de absorbancia individuales y la información cinética de decaimiento de ambas especies.

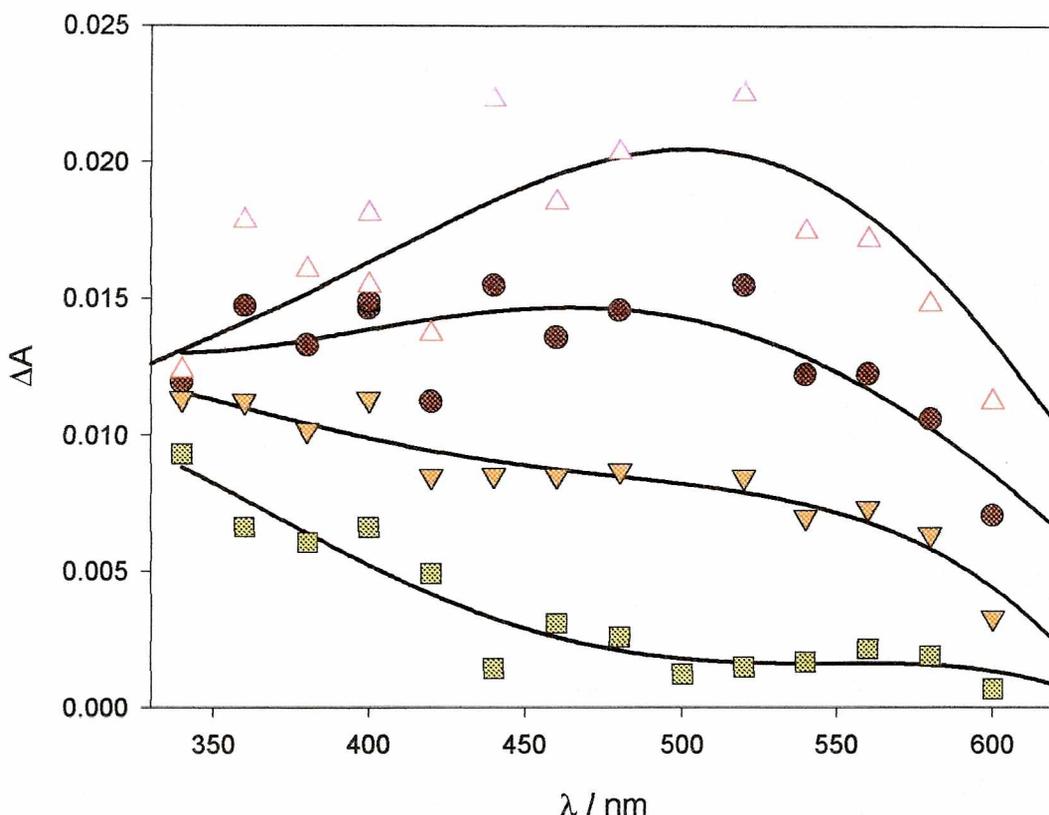


Figura III.4.1: Espectros de absorción a 298.2 K a partir de suspensiones de 0.5 g/L NP con 1 mM $P_2O_8^{4-}$ (pH = 7.1) obtenidos a distintos tiempos luego de la excitación: 280 μ s (Δ); 760 μ s (\bullet); 2.2 ms (\blacktriangledown); y 14.3 ms (\blacksquare).

Este análisis confirma que en el intervalo del espectro en estudio absorben dos especies, el $HPO_4^{\bullet-}$ y NPP^{\bullet} . El perfil de absorbancia del análisis individual para el $HPO_4^{\bullet-}$, se ajusta con una cinética de decaimiento de orden mixto de segundo y primer orden.

La componente de segundo orden a 510 nm: $(2k/\epsilon) = 1.3 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ coincide con el valor de la constante publicada [Rosso et al., 1998] para la recombinación del radical hidrógeno fosfato.

La constante aparente de primer orden, k_{fosf} , aumenta linealmente con la concentración de nanopartículas de sílice como se ve en la figura III.4.2 para suspensiones de sílice Ludox y fumed.

De las pendientes de los gráficos de k_{fosf} vs. [NP], se obtienen los valores de k_2 por mol de NP: $k_2 = (2.4 \pm 0.3) \times 10^8$ y $(2.6 \pm 0.2) \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ para suspensiones fumed y Ludox, respectivamente.

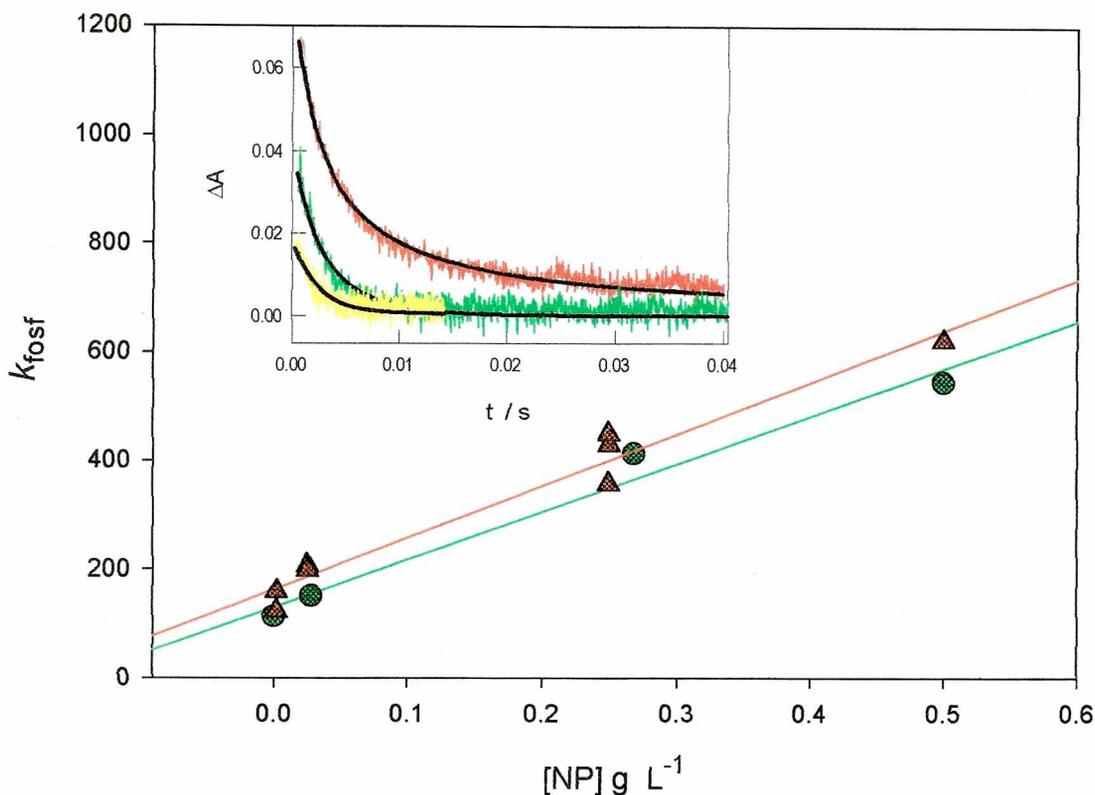


Figura III.4.2. Gráfico de la constante aparente de decaimiento de $HPO_4^{\bullet-}$ vs. $[NP]$ a 298.2 K para suspensiones con sílice fumado (\bullet) y Ludox (\blacktriangle). **Cuadro superior.** Traza obtenida a $\lambda = 500$ nm, 1 mM $K_4P_2O_8$ con 0 (traza superior), 0.025 (traza media) y 0.25 g/L (traza inferior) de NP. Las líneas sólidas corresponden a un ajuste de segundo orden (en ausencia de NP) y de orden mixto (en presencia de NP).

La evaluación de las trazas obtenidas a partir del análisis de regresión bilineal indica que la especie que absorbe en la zona del espectro a 350 nm, NPP^* , se forma a partir del decaimiento del radical fosfato, reacción III.4.2, ya que su velocidad de formación es del mismo orden que $k_2 \times [NP]$ (ver figura III.4.3 cuadro superior).

Se realizaron varias series de experimentos con suspensiones con 2.4×10^{-2} M de $P_2O_8^{4-}$ y concentraciones de NP en el intervalo 0.0025 – 0.5 g/L. Promediando los valores de absorbancia obtenidos del análisis bilineal de las trazas experimentales se construyó el espectro normalizado de la especie que absorbe con λ_{max} en 350 nm (figura III.4.3).

Este transiente decae por una cinética de primer orden con una constante $50 s^{-1}$ (ver apéndice, figura A-8).

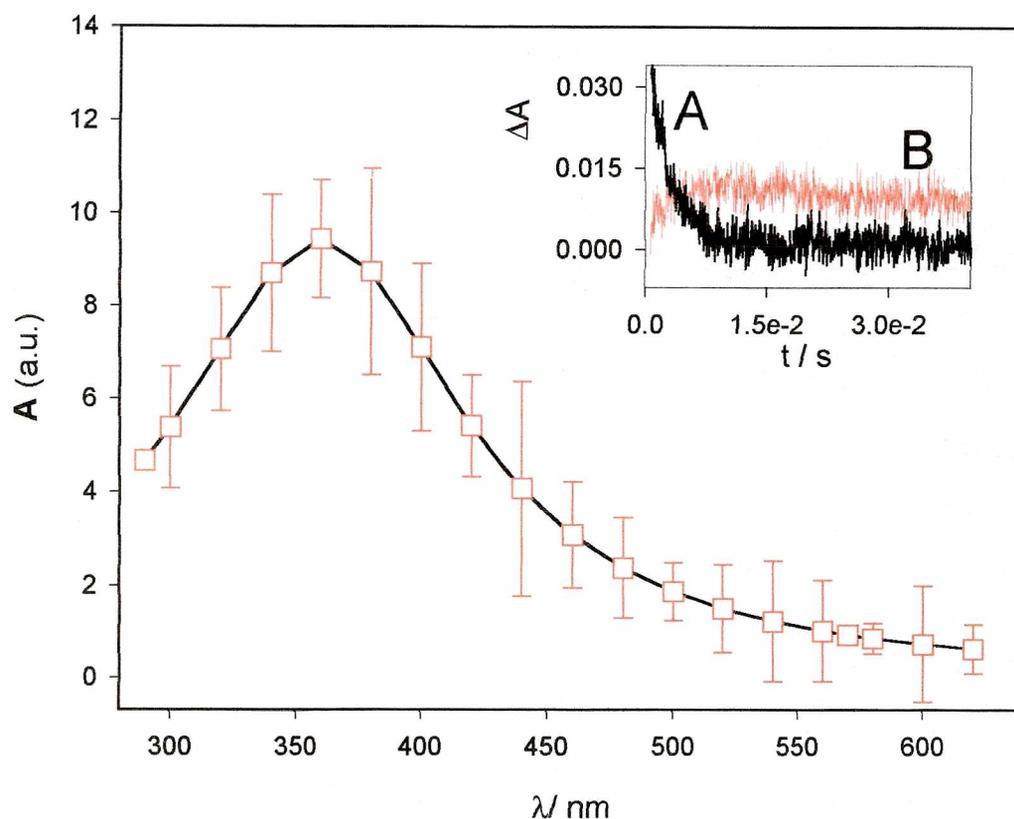


Figura III.4.3. Espectro de absorción del transiente NPP• a 298.2K obtenido del análisis de la regresión bilineal para suspensiones de 0.0025 - 0.5 g/L de NP con 2.4×10^{-2} M de $P_2O_8^{4-}$. **Cuadro superior.** Trazas del transiente NPP• (traza A) y del radical $HPO_4^{\cdot-}$ (traza B) a $\lambda = 350$ y 500nm, respectivamente. Ambas obtenidas de análisis bilineal para suspensiones de 0.25 g/L de NP y 2.4×10^{-2} M de $P_2O_8^{4-}$.

Análisis del mecanismo de reacción

Los radicales fósforo reaccionan con compuestos orgánicos e inorgánicos por mecanismos de reacción similares a los observados para el radical sulfato. La capacidad de oxidación relativa disminuye en el orden: $HO^{\cdot} > SO_4^{\cdot-} \geq H_2PO_4^{\cdot} > HPO_4^{\cdot-} > PO_4^{\cdot 2-}$ [Ross et al., 1998] [Neta y Huie, 1988]. Los valores de las constantes de reacción de los radicales $HPO_4^{\cdot-}$ y $SO_4^{\cdot-}$ con las nanopartículas correspondientes a las reacciones III.4.2 y III.2.6, respectivamente, concuerdan con este orden.

El transiente que se forma a $\lambda_{max} = 350$ nm, NPP•, podría identificarse con el radical hidrógeno fósforo adsorbido sobre las nanopartículas de sílice, de la misma manera que

se asignó la especie NPS^\bullet al radical sulfato atrapado sobre la superficie. Ambos transientes NPP^\bullet y NPS^\bullet absorben en la misma zona del espectro, 350 y 320 nm, respectivamente, y se forman a partir del decaimiento de los radicales en solución.

Debido a estas similitudes y a la naturaleza electrofílica del radical hidrógeno fosfato, los grupos superficiales responsables de la adsorción de estos radicales podrían ser los puentes siloxanos. Sin embargo, debido a la restricción en el pH de trabajo para obtener mayoritariamente el radical $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ no pudo realizarse un estudio en función de la concentración de silanoles deprotonados para descartar totalmente la participación de estos grupos en la reacción del $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ con las NP.

De la misma manera, por analogía con el $\text{SO}_4^{\bullet-}$, se esperaría que la reacción entre NPP^\bullet y los silanoles deprotonados de lugar a la formación de los defectos superficiales que tienen un espectro de absorción con $\lambda_{\text{max}} = 600$ nm. Sin embargo, no se observa la formación de esta especie en esta zona del espectro.

De los estudios realizados con el radical sulfato, el espectro de la especie SiO^\bullet aparece a $\text{pH} > 6.0$. Por lo tanto, si en el caso en discusión se formara este transiente debería observarse una pequeña señal a $\text{pH} = 7.1$ teniendo en cuenta que a ese pH solo el 18 % de los grupos silanoles está deprotonado.

Para estudiar más en detalle el comportamiento de los radicales fosfato con las NP debería realizarse el mismo estudio que se hizo con el $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ para los radicales $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ y $\text{PO}_4^{\bullet 2-}$ a $\text{pH} \leq 5.7$ y a $\text{pH} \geq 8.9$, respectivamente.

Como se describió anteriormente, para el sistema $\text{HPO}_4^{\bullet-} / \text{NP}$, se utilizó el análisis bilineal para determinar las cinéticas de decaimiento y construir el espectro de cada especie. Por lo tanto es un sistema de análisis complejo para su estudio debido a la superposición de los espectros de las especies que absorben en el intervalo 300 – 600 nm. Esta es la razón por la cual no se continuó investigando sobre las reacciones superficiales que tienen lugar en la fotólisis de peroxodifosfato a pH distinto de 7 en presencia de la sílice.

III-5 Radical ditiocianato (SCN)₂^{•-}

Características del radical anión ditiocianato

La especie (SCN)₂^{•-} es un radical anión pseudohalógeno que presenta similitudes en su comportamiento con los radicales halogenados, como el Cl₂^{•-}, Br₂^{•-} y I₂^{•-}. Entre estas podemos mencionar la manera en que son generados a partir de radiólisis o fotólisis de soluciones acuosas de sus iones, y la facilidad de su estudio por medidas de absorción óptica. Además, las principales reacciones en las cuales intervienen estos radicales son las que involucran oxidaciones monoeléctricas de iones inorgánicos [Shoute et al., 1991].

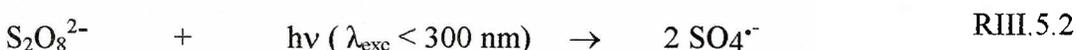
Para obtener el radical (SCN)₂^{•-} primero debe generarse la especie SCN[•], por ejemplo por reacción del anión SCN⁻ con radicales OH[•] o SO₄^{•-}. Luego se forma el complejo por reacción con otro anión SCN⁻ como se muestra en la reacción III.5.1.



El valor de la constante de equilibrio es $K_1 = 2.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ a 295 K [Baxendale et al., 1968] y el cambio de entalpía asociado a la formación de (SCN)₂^{•-} por esta reacción es igual a $\Delta H = -8.8 \pm 2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ [Chin y Wine, 1992].

Los radicales SCN[•] y (SCN)₂^{•-} presentan, respectivamente, espectros con $\lambda_{\text{máx}}$ alrededor de 330 nm ($\epsilon^{330} = 900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [Behar et al., 1972] y 472 nm ($\epsilon^{472} = 7580 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [Schuler et al., 1980]. Además ambos radicales son oxidantes moderados, con potenciales redox $E^{\circ} [(\text{SCN})_2^{\bullet-} / 2(\text{SCN})^{-}] = 1.31\text{V}$ y $E^{\circ} [\text{SCN}^{\bullet} / \text{SCN}^{-}] = 1.62 \text{ vs. NHE}$ [Schwarz y Bielski, 1986].

En el laboratorio el radical (SCN)₂^{•-} se generó por fotólisis de soluciones acuosas de Na₂S₂O₈, en presencia de KSCN (RIII.5.2 y RIII.5.3):



En experimentos de flash fotólisis convencional de soluciones 5×10^{-3} M de $S_2O_8^{2-}$ y 1×10^{-4} M $< [SCN^-] < 0.6$ M, no se observa el radical sulfato en la ventana de tiempo del equipo de flash fotólisis convencional, debido a la gran eficiencia de la reacción III.5.3 para generar SCN^\bullet . Este radical reacciona con exceso de SCN^- para dar $(SCN)_2^{\bullet-}$ como se observa en la reacción III.5.1.

En las condiciones de trabajo $[SCN^-] \geq 1 \times 10^{-4}$ M, considerando el valor de la constante de equilibrio $K_1 = 8.3 \times 10^4$ M⁻¹ a 304 K [Elliot y Sopchyshyn, 1984] y el alto coeficiente de absorción molar del $(SCN)_2^{\bullet-}$, en las señales obtenidas no se observa contribución de SCN^\bullet .

Se estudió el comportamiento del radical $(SCN)_2^{\bullet-}$ por el método de flash fotólisis convencional en presencia y ausencia de nanopartículas de sílice.

Experimentos de flash fotolisis ($\lambda_{exc.} > 200 \text{ nm}$)

Se trabajó con soluciones $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{SCN}^-] = 0.015 \text{ M}$.

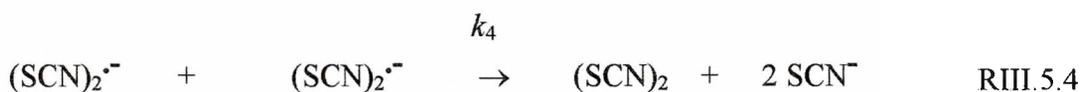
En estas condiciones se observa la formación de un transiente que presenta un máximo a $\lambda \sim 475 \text{ nm}$ cuyo espectro coincide con el del radical $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$.

El decaimiento de esta especie se ajusta con una cinética de segundo orden (figura III.5.1).

Se determinaron las constantes de decaimiento a tres temperaturas:

T/K	$(2k / \epsilon^{475})/\text{cm s}^{-1}$
293	2.6×10^5
298	3.1×10^5
303	3.5×10^5

Estos resultados concuerdan con los valores de $(2k / \epsilon^{475})$ calculados a partir de los publicados para una constante de velocidad de recombinación $2k_4 = 1.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Czapski et al., 1994].



Del gráfico $\ln k_4$ vs. $1/T$ (Figura III.5.1 cuadro superior) se obtiene la energía de activación para la reacción III.5.4:

$$E_a = (23 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Esta barrera de energía podría deberse a la energía necesaria para vencer el potencial coulombico que se requiere para atraer dos partículas cargadas negativamente a una distancia igual a la existente en el complejo activado. El valor de la E_a observado está dentro del orden del publicado para la recombinación de los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [George y Chovelon, 2002] y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ [Xiao-Ying et al., 2004].

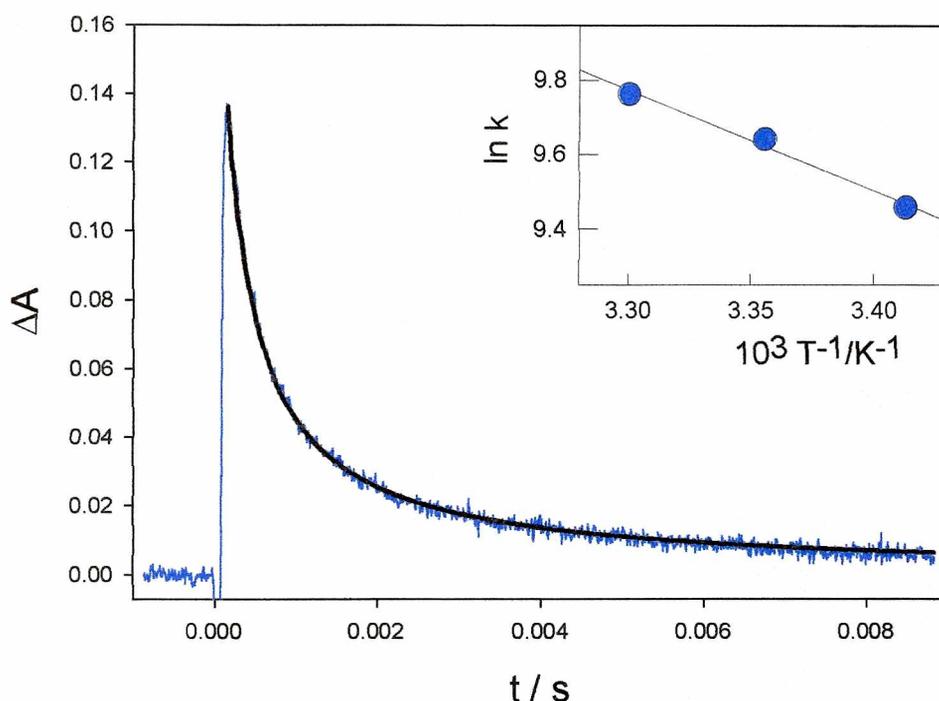


Figura III.5.1.Decaimiento del radical $(SCN)_2\bullet^-$ en experimentos con $[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ M y $[SCN^-] = 0.015$ M a 303 K. La línea sólida muestra el ajuste de segundo orden.

Cuadro superior: Gráfico de Arrhenius para la recombinación de radicales con una fuerza iónica de 0.1M en ausencia de NP.

Experimentos en presencia de nanopartículas

Se realizaron experimentos en el intervalo de temperatura 293 - 303 K, agregando al sistema sílice coloidal de concentraciones 0.75, 0.27, 0.09 y 0.045 g/L.

Se observó la formación de un transiente cuyo espectro coincide con el del radical $(SCN)_2\bullet^-$ (Figura III.5.2).

No se vio la formación de ninguna otra especie en el espectro entre 320 y 600 nm.

Datos publicados indican que la adsorción de iones tiocianato sobre sílice amorfa es despreciable [Levy et al., 1995], por lo tanto no es de esperar una adsorción de estos mismos iones sobre la sílice coloidal utilizada.

El decaimiento de esta especie se ajusta a una cinética de orden mixto. La contribución de segundo orden corresponde a la recombinación de los radicales ditiocianato, con una constante $2k$ independiente del pH y de la concentración de NP.

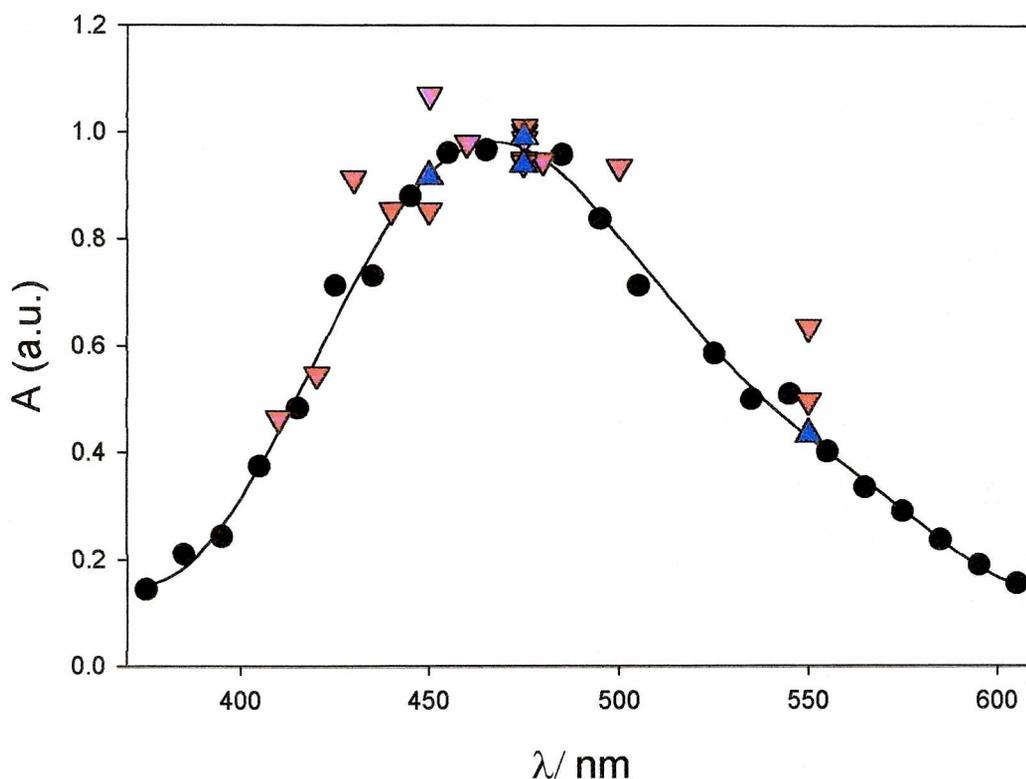


Figura III.5.2. Espectro de absorción del radical $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ normalizado a 298.2 K obtenido en los experimentos de flash fotólisis con muestras de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{SCN}^-] = 0.015 \text{ M}$ en ausencia (●) y en presencia de NP 0.75 g/L a pH = 7 (▼), y NP 0.27 g/L (▲) a pH = 5.

El decaimiento de primer orden aparece como consecuencia de la reacción del radical $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ con las nanopartículas (RIII.5.5):



La constante de primer orden, k_{ditio} , que se obtiene del ajuste de los datos experimentales, aumenta con la concentración de NP a pH constante (ver figura A-9 en apéndice) y con el aumento del pH a concentración de NP fija (figura III.5.3).

La contribución de segundo orden se hace despreciable a $\text{pH} > 7$, donde sólo se observa un decaimiento que puede ajustarse con una cinética de primer orden.

El gráfico de k_{ditio} vs. pH a $[\text{NP}] = 0.045 \text{ g/L}$ se ajusta con una curva sigmoidea. Esto indica la participación de un equilibrio ácido-base con pKa en el intervalo 6 - 9. Como se mencionó anteriormente los silanoles sobre la superficie de las nanopartículas

presentan pK_a en el intervalo 4.5 - 6.5 y 8.5 - 9.0. Por lo tanto se espera que estos grupos superficiales sean los que participan en la reacción III.5.5. Debido a que las cinéticas de decaimiento de las señales se hacen más rápidas al aumentar el pH trabajando a $[NP]$ constante, los grupos silanoles deprotonados estarían involucrados en la reacción considerada. La concentración molar de los silanoles disociados superficiales se calcularon por la ecuación II.5.7 (ver capítulo II.5).

Del mejor ajuste del gráfico k_{ditto} vs. pH (figura III.5.3) se obtienen los valores de $K_{ag} = 1 \times 10^{-6}$ y $K_{as} = 1 \times 10^{-8}$.

$pK_{ag} = 6.0$ está dentro de los valores publicados para esta constante, mientras que

$pK_{as} = 8.0$ es 0.5 unidades de pH más bajo que el dato más bajo de bibliografía (8.5).

No se observó variación de estos valores de pK_a en el intervalo de temperatura de trabajo: 293 - 303 K (ver apéndice figuras A-10 y A-11). Esto indica que la entalpía de disociación para los silanoles solos y geminales es muy baja, lo que concuerda con los datos publicados de entalpía de disociación de los 4 protones del ácido silícico (H_4SiO_4): 1.7 - 2.5 kJ mol^{-1} [Sefcik y Goddard, 2001].

La ordenada al origen del gráfico k_{ditto} vs. la concentración de silanoles deprotonados totales ($[SiO^-]_T$) es igual a cero dentro del error experimental. Esto indica que el radical reacciona selectivamente con los grupos silanoles deprotonados, siendo despreciables otras reacciones sobre la sílice superficial, incluyendo las reacciones con los silanoles protonados.

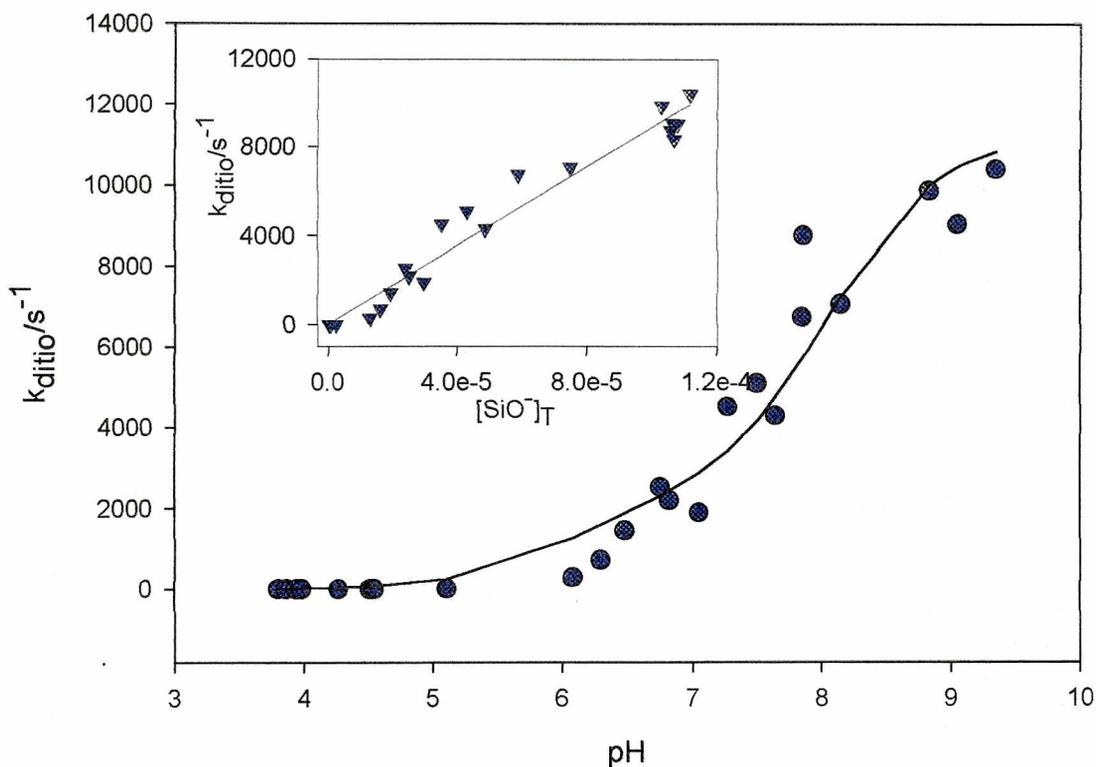
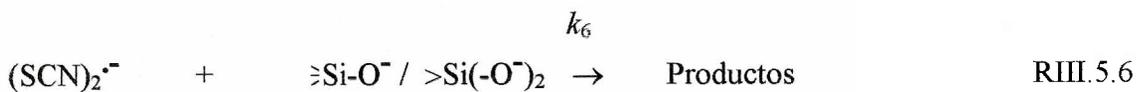


Figura III.5.3. Gráficos de k_{ditio} vs. pH para suspensiones de 0.045g/L de NP en presencia de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{SCN}^-] = 0.015 \text{ M}$ a 303 K. **Cuadro superior.** Grafico de k_{ditio} vs. $[\text{SiO}^-]_{\text{T}}$ obtenidos para los mismos experimentos de la figura principal a varios pH entre 3.5 - 9.5 a 303 K.

Por lo tanto la reacción III.5.5 puede escribirse como:



De las pendientes de los gráficos k_{app} vs. $[\text{SiO}^-]_{\text{T}}$ (figura III.5.3, cuadro superior y figuras del apéndice), se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad de la reacción III.5.6 a tres temperaturas como se observa en la siguiente tabla:

T /K	$k_6 \times 10^7 / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
293	(8.0 ± 0.4)
298	(8.3 ± 0.6)
303	(8.9 ± 0.3)

Del gráfico de Arrhenius se obtienen la energía de activación y el factor preexponencial para esta reacción:

$$E_a = (8.5 \pm 1.5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$k_{60} = (2.6 \pm 1.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Análisis del mecanismo de reacción

Si aplicamos la ecuación II.5.4 derivada de la ecuación de Smoluchowski (ver capítulo II.5) a la reacción III.5.6, para evaluar la constante de una reacción entre un reactivo como el radical $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ en solución y otro inmovilizado en la superficie de una partícula, se obtiene un valor de $5.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el factor pre-exponencial. Este valor dividido por el número de grupos silanoles por partícula (ver capítulo II.5), predice una constante de velocidad de $7.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a la temperatura de trabajo que concuerda dentro del error experimental con la constante determinada experimentalmente para la reacción III.5.6.

De esta manera la reacción entre los radicales $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ con los grupos silanoles superficiales está controlada por difusión.

La dependencia con la temperatura de la constante experimental para la RIII.5.6 se debe a la dependencia con la temperatura del proceso difusional [Okamoto et al., 1995]. El bajo valor de la energía de activación medido para la RIII.5.6, $E_a = 8.5 \text{ kJ/mol}$, es del orden esperado para la energía de activación para una reacción difusional [Shoute et al., 1991].

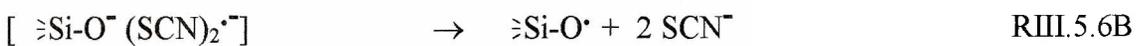
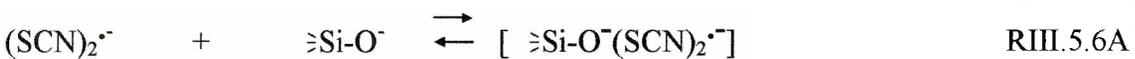
Si bien los potenciales de oxidación de las especies SCN^{\cdot} y $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ son similares, solo hemos considerado que el radical que reacciona con las nanopartículas de sílice es el $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$. En la bibliografía consultada el radical ditiocianato es la especie oxidante frente a diferentes iones inorgánicos y compuestos orgánicos en solución en un amplio intervalo de concentración de KSCN (0.01- 0.5 M) [Czapski et al., 1994] [Alfassi et al., 1990], sin tener en cuenta la oxidación de estos sustratos por la especie SCN^{\cdot} .

El radical $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ es un oxidante moderado de carácter electrofílico [Shoute et al., 1991], siendo más reactivo frente a la forma disociada del fenol [Alfassi et al., 1990] y 4-metil fenol [Kemsley et al., 1974] que frente a los fenoles sin disociar. Por lo tanto

se espera que esta especie reaccione con la forma deprotonada de los silanoles sobre la superficie de las nanopartículas.

Se ha encontrado que reacciones de transferencia electrónica entre radicales $X_2^{\bullet-}$ ($X = \text{Br, Cl, I, SCN}$) y aniones inorgánicos como HSO_3^- y SO_3^{2-} presentan valores muy bajos de energía de activación. En este caso se propone la formación reversible de un intermediario transiente, donde la etapa lenta es la transferencia de electrones frente a la disociación del intermediario. De esta manera el equilibrio gobierna la cinética, dando en algunos casos valores de E_a muy bajos o negativos [Huie y Clifton, 1990] [Shoute et al., 1991].

Así podría proponerse para la reacción 6 la formación reversible de un intermediario:



donde ≡Si-O^- indica los grupos silanoles superficiales (solos y geminales) deprotonados.

El potencial de reducción del radical ditiocianato (1.31 V vs. ENH) [Schwarz y Bielski, 1986] es mucho menor que el correspondiente al radical sulfato (2.42V vs. ENH) [Schwarz y Bielski, 1986]. La constante de velocidad ($2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [Kuzmin y Chibisov, 1970] para la reacción de transferencia electrónica entre el radical sulfato y iones silicato en solución acuosa ($\text{SiO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{\bullet-}$) es lo suficientemente baja para indicar que la cupla ($\text{SiO}_3^{\bullet-} / \text{SiO}_3^{2-}$) presenta un potencial de reducción similar al del radical sulfato. Este podría ser el caso para la cupla ligada a la NP de sílice.

De esta manera la reacción III.5.6 no ocurriría por un mecanismo de transferencia electrónica debido a razones energéticas. Es decir que no ocurre la reacción RIII.5.6B propuesta, y esta sería la razón por la cual no se observa la formación del transiente SiO^\bullet .

Podría ocurrir la reacción reversible RIII.5.6B, aunque no hay evidencia espectroscópica de la formación del transiente ($[\text{≡Si-O}^-(\text{SCN})_2^{\bullet-}]$) sobre la superficie de las nanopartículas.

Capítulo IV

Estudios de polimerización en presencia de NP de sílice

VI-1 Introducción

La presencia de suspensiones de sílice en la síntesis de polímeros de vinilo vía radicales libres utilizando como iniciador el $\text{SO}_4^{\cdot-}$, es importante para obtener emulsiones estables de materiales compuestos polímero/ SiO_2 monodispersos.

El objetivo de este capítulo es estudiar el efecto de las NP en las reacciones primarias de la polimerización y en la morfología del compuesto final.

Con este fin, se estudió la fotólisis del sistema $\text{NP} + \text{SO}_4^{\cdot-}$ (presentado en el capítulo III.2) en presencia de los monómeros AV y 4-VP que interaccionan de diferente manera con la sílice.

Se realizaron ensayos de flash fotólisis convencional y de polimerización con irradiación continua. Además se analizó la adsorción de los dos monómeros sobre las nanopartículas de sílice para poder interpretar los resultados obtenidos en los experimentos resueltos en el tiempo.

VI-2 Síntesis de materiales nanocompuestos y estudio cinético de las primeras etapas de la polimerización.

Los materiales compuestos orgánicos – inorgánicos son extremadamente importantes debido a sus propiedades que no pueden compararse con la de los componentes que lo forman por separado. En estos materiales híbridos las dos fases están separadas microscópicamente, pero es macroscópicamente uniforme.

La obtención de los mismos puede realizarse a través de un proceso que involucra dos pasos, donde la segunda fase se forma sobre la primera, o a través de un solo paso que consiste en la síntesis simultánea de ambos componentes que forman la matriz.

En el caso de los materiales compuestos sílice/polímero orgánico, para su obtención debe haber una interacción entre la matriz inorgánica y el polímero o con el monómero el cual puede polimerizarse en presencia de la sílice [Kickelbick, 2003].

Una clase de estos materiales son los materiales nanocompuestos. En los mismos la incorporación de nanopartículas inorgánicas en una matriz polimérica nos permite obtener nuevos materiales con gran potencial de aplicaciones. Entre las ventajas que pueden lograrse con el uso de estas especies se encuentran: la transparencia óptica, sus propiedades conductoras para obtener baterías y supercapacitores, la posibilidad de modificar sus propiedades mecánicas y térmicas, lo que permite el reemplazo de los metales por materiales livianos no contaminantes ideales para transporte, y la factibilidad de cambiar sus propiedades ópticas para su uso en dispositivos eléctricos y electrónicos de larga durabilidad.

Una manera de sintetizar estos materiales nanocompuestos es a través de la polimerización por emulsión en las micelas de un surfactante, o por la polimerización en suspensión donde las cadenas se forman en las gotas de monómero.

La polimerización en cadena de monómeros de vinilo en presencia de una suspensión coloidal de nanopartículas de sílice presenta ciertas ventajas para la síntesis de materiales nanocompuestos coloidales, como por ejemplo fácil purificación del producto y la utilización de iniciadores solubles en agua y en baja concentración.

Sin embargo la adsorción de los monómeros u oligómeros sobre la superficie de la sílice es una característica que debe tenerse en cuenta durante la síntesis.

La presencia de la 4-vinilpiridina (4-VP) como co monómero y el pH = 10 de la solución son variables importantes para obtener emulsiones de polímero/sílice monodispersas y estables del monómero hidrófobo de estireno [Percy et al., 2000]. A

valores de pH = 7 y 3 se sintetizan emulsiones polidispersas que forman agregados, y en ausencia de la 4-VP se obtienen partículas estables que no contienen la matriz inorgánica. Es decir que la 4-VP a pH alcalino se adsorbe sobre las partículas de sílice y la polimerización ocurre sobre la fase acuosa con la incorporación de las nanopartículas dentro del polímero que se va formando. Esto se observa en los experimentos realizados con microscopía TEM donde la sílice se encuentra dentro de las partículas de polímero y no sobre la superficie [Percy et al., 2003].

La investigación sobre la síntesis de estos materiales descritos es actualmente de gran interés. Sin embargo se han realizado escasos estudios sobre las interacciones entre los monómeros orgánicos y la superficie de la sílice que son determinantes en la estructura de los materiales nanocompuestos híbridos, y sobre la cinética de las etapas de iniciación de la polimerización.

En este trabajo de tesis se sintetizaron polímeros fotoquímicamente utilizando como iniciador el radical sulfato en presencia de suspensiones coloidales de sílice. Para esto se eligieron dos monómeros vinilo: el AV y la 4-VP. Ambos compuestos interactúan de manera diferente con la sílice: la 4-VP a través de interacciones ácido – base en medio alcalino, y el AV por ser una base de Lewis débil se espera que su interacción con la sílice sea despreciable.

La morfología de los polímeros obtenidos se observó por microscopía TEM.

Para estudiar la cinética de las reacciones involucradas se realizaron experimentos de flash fotólisis convencional de soluciones de peroxodisulfato de sodio y nanopartículas de sílice en presencia de los monómeros mencionados en bajas concentraciones.

Además para comprender el efecto que tienen las interacciones en las cinéticas observadas y en los productos de la polimerización se realizaron experimentos de adsorción utilizando espectroscopía UV-Vis.

IV-3 Adsorción de 4-vinil piridina y acetato de vinilo sobre las nanopartículas de sílice. Isotermas de adsorción

$$\text{Isoterma de Freundlich} \quad \frac{x}{m} = K_F C^{1/n} \quad \text{Ecuación IV.1}$$

$$\text{Isoterma de Langmuir} \quad \frac{C}{x/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C \quad \text{Ecuación IV.2}$$

donde (x/m) es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de adsorbente (mg/g), C es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución (mg/L). K_F representa la cantidad de adsorbato en mg por g de adsorbente para C igual a la unidad, ($1/n$) es una medida de la intensidad de la adsorción, a es una constante relacionada con el área ocupada por una monocapa de adsorbato reflejando la capacidad de la adsorción (mg/g) y b es una medida directa de la intensidad del proceso de adsorción (L/mg).

El gráfico logarítmico de la cantidad de 4-VP adsorbida sobre las NP, x/m , vs. la concentración de equilibrio de 4-VP en soluciones de $\text{pH} = 8$ (ver ecuación IV.1), $C_{4\text{-VP}}$, nos da una línea recta ($r^2 = 0.956$) como se observa en la figura IV.1. De la recta se obtienen los parámetros de la isoterma de Freundlich, $1/n = (0.80 \pm 0.08)$ y $K_F = (0.44 \pm 0.05) \text{ mg/g}$.

El valor de K_F indica que 0.44 mg de 4-VP se encuentran adsorbidos en 1 g NP (ó $0.01 \mu\text{mol}$ 4-VP por m^2 de área superficial de las NP) a partir de una solución de 1 mg/L de 4-VP a $\text{pH} 8$. El valor de $1/n < 1$ indica que el proceso de adsorción sigue las condiciones de una isoterma de Langmuir normal, como se espera para una adsorción física localizada en un sólido energéticamente homogéneo desde soluciones diluidas.

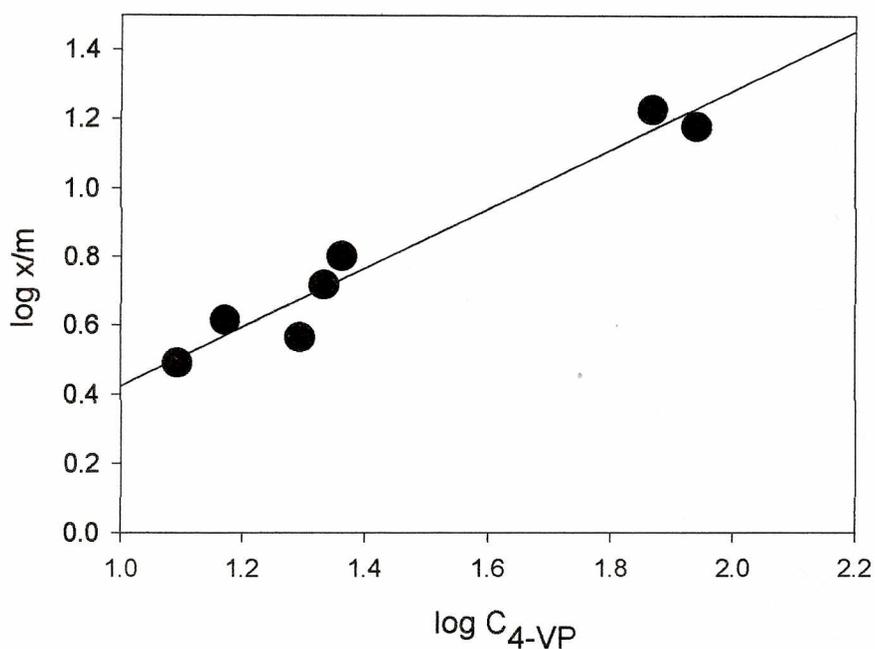


Figura IV.1 Gráfico de $\log x/m$ (mg 4-VP/g NP) vs. $\log C_{4-VP}$ (mg/L) en soluciones de pH 8 a 293.3 K.

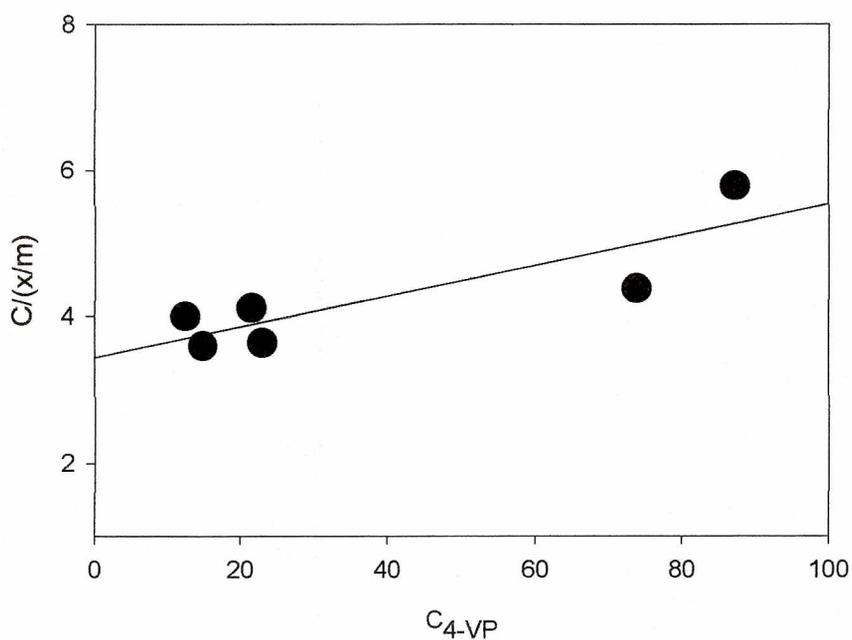


Figura IV.2 Gráfico que corresponde a la isoterma de Langmuir de 4-VP adsorbida sobre las NP se sílice, $C/(x/m)$ (mg por L de 4-VP en equil./mg de 4-VP ads. por g de NP) vs. la concentración de equilibrio C_{4-VP} (mg 4-VP/L) en soluciones de pH 8 a 293.3 K.

La isoterma de adsorción de Langmuir (ver ecuación IV.2) nos conduce también a una línea recta ($r^2 = 0.7272$) (figura IV.2) de la cual se obtiene la capacidad de adsorción $a = (48 \pm 15)$ mg/g (ó 1.3 ± 0.4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$). Nuestros experimentos muestran una adsorción similar a la publicada de 0.9 μmol 4-VP por m^2 de superficie de sol de sílice ultrafina [Michailidou et al., 2003].

La intensidad del proceso de adsorción es igual a $b = (6 \pm 2) \times 10^{-3}$ L/mg, la cual está relacionada con la constante de equilibrio de adsorción termodinámica K, que nos da la energía libre de adsorción $\Delta G^0_{\text{ads}} = - R \times T \times \ln K = (-16.0 \pm 0.8)$ kJ / mol. Este valor calculado es muy similar al publicado para la adsorción de piridina sobre la sílice $\Delta G^0_{\text{ads}} = -14$ kJ/mol [Matzner et al., 1994], lo que indica que el grupo piridinico de la 4-VP tiene un rol significativo en la adsorción de la molécula sobre las partículas.

Así, de las dos isotermas de adsorción la más apropiada para describir el sistema nanopartículas de sílice/4-VP es la de Freundlich. La ecuación de la isoterma que mejor ajusta el proceso de adsorción fue determinada de acuerdo a los valores de r^2 de los gráficos mostrados en cada caso.

En las suspensiones de sílice acuosas, los grupos silanoles están fuertemente unidos por puentes hidrógeno al agua que actúa como base de Lewis. En presencia de solutos básicos, los mismos desplazan al agua de la superficie de la sílice debilitando la fuerza de hidratación y la estructura. El grupo piridinico es más básico que el agua, y se encontró que presenta una gran afinidad por los silanoles para formar puentes de hidrógeno. Sin embargo, se ha encontrado en la bibliografía que en soluciones de piridina a pH 9.4 [Subramanian, 1998], la misma debe adsorberse de manera tal que las moléculas de agua no son desplazadas de las primeras capas de hidratación sobre la sílice.

Por otro lado, investigaciones de espectroscopía NMR mono y bidimensionales de 2,5-dimetilpiridina y 2,4,6-trimetilpiridina adsorbidas en suspensiones de sílice Aerosil 200 en agua a varios valores de pH, indican que el proceso de adsorción no se lleva a cabo a través de la interacción de los grupos silanoles superficiales y el par de electrones libres del nitrógeno de la piridina [Andrieux et al., 2004]. Se propone, en cambio, un mecanismo de adsorción a través de la interacción del oxígeno de los grupos siloxanos y el sistema aromático π . En estas piridinas sustituidas el anillo aromático puede actuar como aceptor de

electrones, lo que da lugar a la adsorción del mismo sobre los oxígenos que forman los puentes, quedando el heterociclo paralelo o casi paralelo a la superficie. El exceso de densidad electrónica que gana el heterociclo, baja la aromaticidad desestabilizando el sistema π y perdiendo su rigidez.

Se prepararon soluciones de AV y NP, como se realizó para la 4-VP, y se analizó el sobrenadante por espectroscopía UV-Vis. Estos espectros no mostraron, dentro del error experimental, cambios debido a la adsorción del monómero. Por lo tanto la espectroscopía UV-Vis no es un método sensible para determinar la adsorción del AV sobre las NP.

Sin embargo, experimentos de IR indican que los alquilacetatos en fase gaseosa se adsorben sobre sílice amorfa a través de la formación de uno o dos puentes hidrógeno por adsorbato, si están involucrados silanoles solos y vecinos, respectivamente. Estas interacciones involucran la donación de densidad electrónica desde el par de electrones libre del oxígeno del grupo carbonilo hacia los átomos de hidrógeno de los grupos silanoles superficiales [Natal-Santiago et al., 1999].

Por otro lado, el acetato de etilo en soluciones de n-heptano se adsorbe sobre delgados films de sílice sol-gel desplazando las moléculas de agua adsorbida a través de dos sitios de adsorción: los silanoles aislados y el agua superficial adsorbida sobre silanoles vecinos [Rivera et al., 2000]. En el primer caso la interacción es a través de puentes de hidrógeno y la energía libre del proceso es $\Delta G^0_{ads} = -18 \text{ kJ/mol}$. Por otro lado el acetato de etilo forma una monocapa en la interface entre el agua adsorbida sobre la sílice y el solvente n-heptano disminuyendo la gran diferencia que existe entre la tensión superficial del agua y la del solvente orgánico (50.2 mN/m), esperándose una capacidad de adsorción total de $0.4 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ de gel de sílice.

En nuestro caso, el grupo acetato del AV podría adsorberse a través de una interacción similar sobre las NP de sílice. Sin embargo, no es probable la formación de una capa débilmente enlazada en las suspensiones acuosas, debido a la pequeña diferencia en la tensión superficial entre el agua en solución y la que se encuentra adsorbida por puentes de hidrógeno a los silanoles. Por lo tanto, tomaremos el valor de $0.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ como límite superior de la capacidad de adsorción del AV en suspensiones acuosas de nanopartículas de sílice, considerando que no hay diferencias en la solvatación del AV en n-heptano y en soluciones acuosas.

IV-4 Experimentos de flash fotólisis convencional

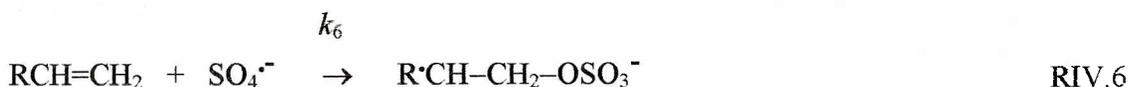
Como se describió anteriormente en el capítulo III.2, en los experimentos de flash fotólisis de soluciones acuosas de peroxodisulfato 5×10^{-3} M con 0.025 g/L de sílice coloidal a pH \sim 8.3, se observa la formación de dos transientes con $\lambda_{\text{máx}}$ en 320 y 600 nm (ver tabla IV.1, reacciones RIV.1, RIV.2, RIV.3s y RIV.3g). Las constantes cinéticas de formación y decaimiento de estas especies se determinaron en el capítulo mencionado.

En presencia de AV y 4-VP de concentraciones 1×10^{-5} M \leq [MV] \leq 7.5×10^{-5} M, se observa una mayor velocidad de decaimiento en ambos transientes (figura IV.3). De esta manera se sugiere la reacción entre estos transientes y los monómeros de vinilo (MV \equiv RCH=CH₂):



En soluciones de MV de concentraciones $> 8 \times 10^{-5}$ M desaparecen las señales a 320 y 600 nm, por lo tanto para obtener información cinética de los decaimientos de estos transientes se trabajó con soluciones de concentraciones más bajas.

Como el radical sulfato es una especie muy reactiva frente a los MV, se realizaron experimentos para estudiar la reacción entre el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y los monómeros AV y 4-VPy en solución (R.IV.6).



La constante de la reacción IV.6 para el AV es igual $k_{6\text{AV}} = (1.5 \pm 1.0) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [McGinniss et al., 1977] [Roebke et al., 1969]. Sin embargo no se encontró información de la constante de reacción del radical sulfato con la 4-vinilpiridina, a pesar de que esta reacción es extensamente utilizada en la etapa de iniciación de la polimerización de la poli 4-VP [Percy et al., 2003] [Kato et al., 2003].

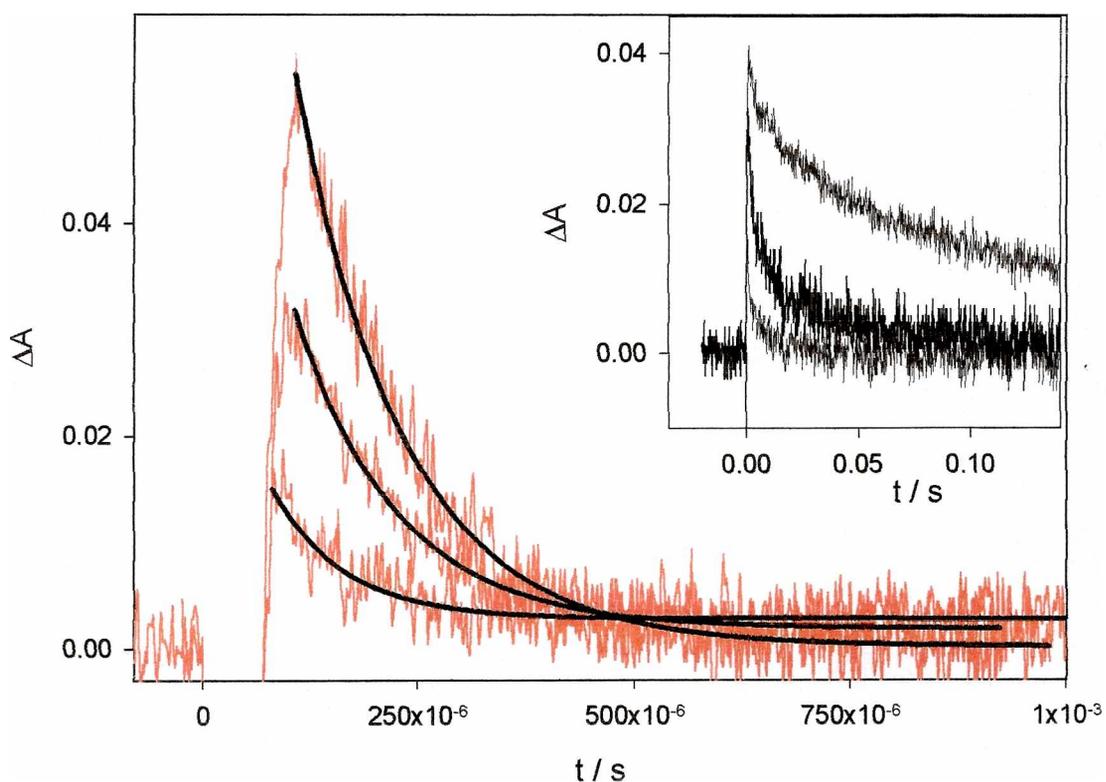


Figura IV.3. Perfiles de absorción a 320nm para experimentos a 293.2 K con 5×10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$, 0.025 g/L NP, pH = 8 y (desde arriba hacia a bajo) 0 M, 1×10^{-5} M y 2.5×10^{-5} M AV. Las líneas sólidas corresponden a ajustes de primer orden. **Cuadro superior.** Perfiles de absorbancia obtenidos a 600 nm para experimentos a 293.2 K con 5×10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$, 0.025 g/L NP, pH = 8.3 y (desde arriba hacia a bajo) 0 M, 7.5×10^{-6} M and 1×10^{-5} M 4-VP. Estos experimentos fueron realizados a intensidades del flash 4 veces más altas respecto a la figura principal.

Reacción del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ con 4-VP

Esta reacción podría ocurrir por dos caminos diferentes:

i) el radical sulfato se adiciona al doble enlace del grupo vinilo mediante una reacción que es independiente del pH, como se observa para otros compuestos vinilos con una constante del orden $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [McAskill y Sangster, 1979] [McGinniss y Kah, 1977].

ii) el radical sulfato reacciona con el anillo piridinico. Se conoce la reacción de este radical con la piridina con una constante de $2.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; mientras que con su base conjugada, el ión piridinio ($\text{pK}_a = 5.15$) la reacción tiene una constante de $2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Zemel, Ph.D.,thesis, 1976] , que es menor de acuerdo con la naturaleza electrofílica del radical sulfato.

Con el objetivo de determinar el camino de reacción, se realizaron experimentos a pH 4 y 7. El pK_a de la 4-VP es igual a 5.62 [Tiarks et al., 2001], por lo tanto a $\text{pH} = 4$ el monómero se encuentra en su forma protonada (ácido conjugado) y a $\text{pH} = 7$ en su forma deprotonada (base). Si la reacción ocurre a través del anillo de la piridina, habrá una dependencia de la constante de reacción con el pH.

Se realizaron experimentos de soluciones $5 \times 10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_8^{2-}$ a pH 7 y 4 variando la concentración de 4-VP en el intervalo $0 < [4\text{-VP}] < 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ y se analizó la señal de decaimiento del radical sulfato a 450 nm. Esta señal se ajusta con una función de primer orden, cuya constante de decaimiento aparente, k_{app} , obtenida del ajuste de las señales, aumenta linealmente con la $[4\text{-VP}]$ como se observa en la figura IV.4.

De las pendientes de estas líneas rectas a los dos pH de trabajo, se obtienen las constantes de la reacción IV.6 entre el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y la 4-VPy a 293 K :

$$k_6 (\text{pH} = 7) = (1.7 \pm 0.6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_6 (\text{pH} = 4) = (1.5 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los valores calculados para las constantes de reacción son independientes de pH dentro del error experimental, y del mismo orden que la publicada para el AV y otros monómeros vinilo. Por lo tanto es de esperar que el grupo de la piridina no esté directamente involucrado en la reacción del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y la 4-VP. Por otro lado, la reacción de adición del $\text{SO}_4^{\cdot-}$ al doble enlace sería la reacción principal y $k_{6 \text{ 4-VP}} = (1.6 \pm 0.6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

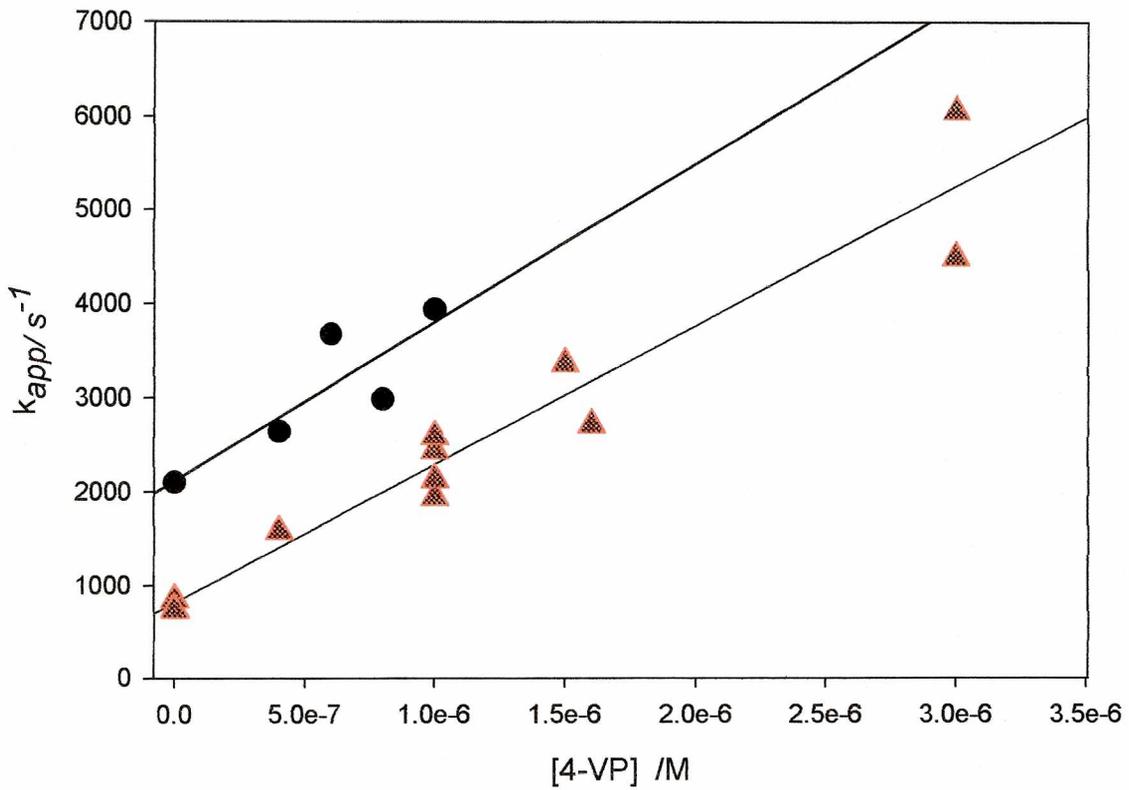


Figura IV.4. Gráfico de k_{app} vs. [4-VP] para experimentos a 292.3 K con $[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ M a pH 7 (●) y pH 4 (▲). Las barras de error en k_{app} son del orden del tamaño de los símbolos

Reacciones del AV con los transientes generados en la interface sílice/agua.

Se realizaron experimentos de suspensiones 0.025 g/L de NP, 5×10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$ y 7.5×10^{-6} M $\leq [AV] < 5 \times 10^{-5}$ M en el intervalo del espectro 290 – 360 nm y se estudiaron las reacciones:



Transiente con $\lambda_{\text{máx.}}$ 320 nm.

El decaimiento de las señales se ajusta con una cinética de primer orden, con una constante k_{app} que aumenta con la [AV]. La constante de segundo orden que se obtiene de la pendiente del gráfico de la figura IV.5. es igual: $k_{4AV} = (8.5 \pm 2) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la reacción entre NPS^\bullet y AV (RIV.4).

La amplitud inicial de las señales ΔA_0 disminuye al aumentar [AV] (figura IV.5, cuadro interior), no observándose señal para $[AV] > 1 \times 10^{-4}$ M.

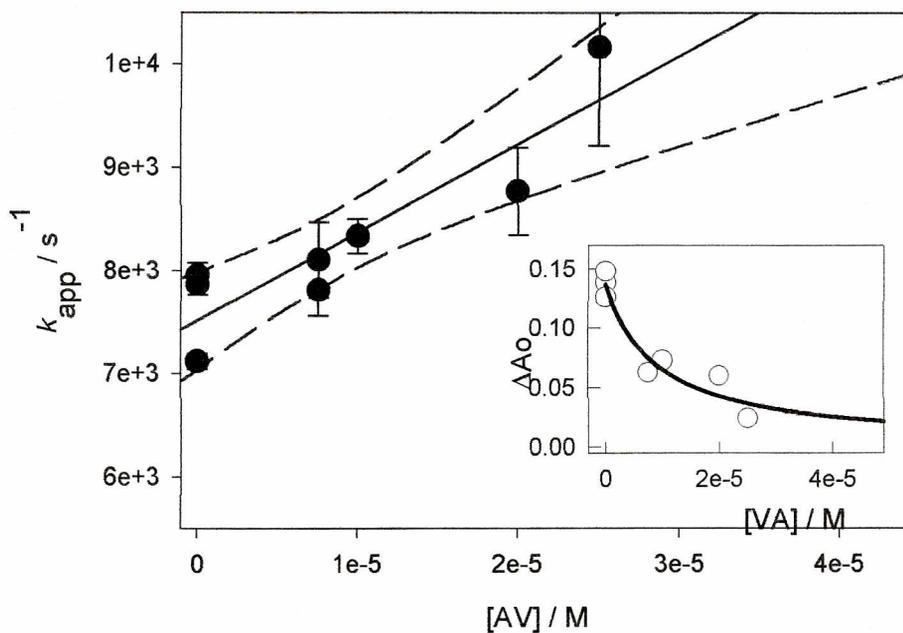


Figura IV.5. Dependencia de k_{app} con la $[AV]$ para el transiente en 320 nm para experimentos a 293.2 K con 0.025 g/L NP a pH 8.3 conteniendo 5×10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$. Las líneas punteadas corresponden al 95% de intervalo de confianza. **Cuadro interior.** Dependencia de la amplitud inicial, ΔA_0 , con $[AV]$ para los experimentos de la figura principal. La línea llena corresponde a valores calculados (ver texto).

Transiente con $\lambda_{m\acute{a}x}$. 600nm.

El decaimiento se ajusta con una función biexponencial y en presencia de AV las constantes k_s y k_g aumentan con la $[AV]$ (figura IV.6).

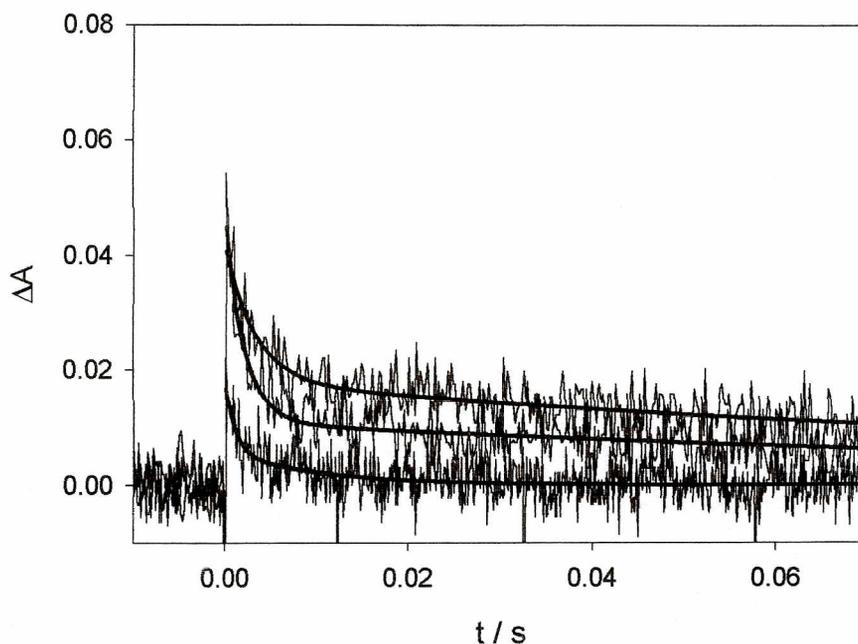


Figura IV.6. Trazas de absorción a 600 nm para 0.025 g/L de NP_3 , $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ M y AV desde arriba hacia abajo $[\text{AV}] = 8 \times 10^{-6}$, 1×10^{-5} y 2×10^{-5} M. Las líneas gruesas corresponden a un ajuste con ecuación biexponencial.

Por otro lado la suma de los coeficientes ($C_s + C_g$) disminuye al aumentar $[\text{AV}]$ (figura IV.7, cuadro superior).

De las pendientes de la figura IV.7 se obtienen las constantes de reacción absolutas $k_{5gAV} = (2.5 \pm 1) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_{5sAV} = (5 \pm 7) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la reacción entre SiO^\bullet y AV (reacciones R5g y R5s), respectivamente.

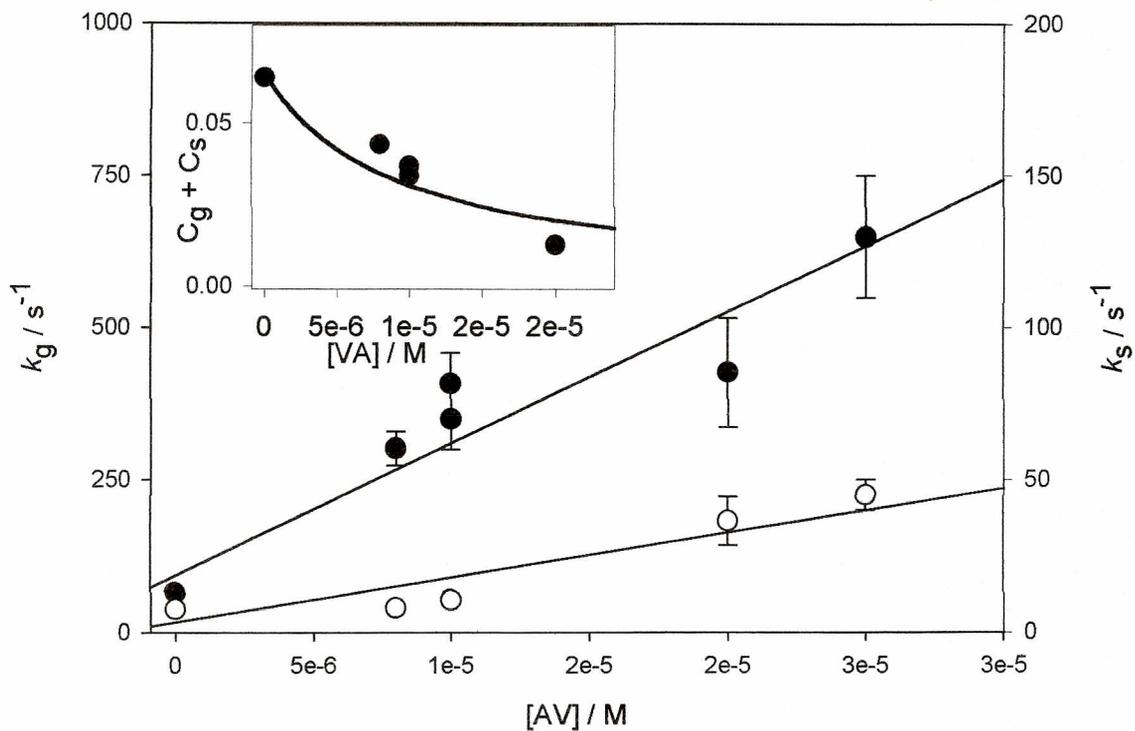
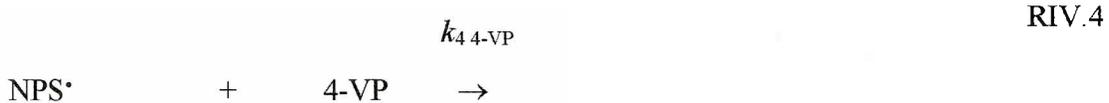


Figura IV.7. Dependencia de k_g (●) y k_s (○) con $[AV]$ para los experimentos realizados a 600 nm a 293.2 K con 0.025 g/L NP(Ludox) a pH 8.3 conteniendo 5×10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$.
Cuadro superior. Dependencia de $(C_g + C_s)$ con $[AV]$ para los experimentos de la figura principal. La línea sólida corresponde a los valores calculados (ver texto).

Reacciones de la 4-VP con los transientes generados en la interface sílice/agua.

Se trabajó en las condiciones: 0.025 g/L de NP, 5×10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$ y 5×10^{-7} M $< [4-VP] < 1 \times 10^{-5}$ M. Las reacciones son:



Transiente con $\lambda_{\text{máx.}}$ 320nm.

Los perfiles de absorción obtenidos pueden ajustarse por la ecuación IV.3:

$$A(\lambda) = f(\lambda)e^{-k_{app} \times t} + h(\lambda) \quad \text{Ecuación IV.3}$$

La constante k_{app} aumenta con la $[4-VP]$ y para $[4-VP] = 5 \times 10^{-6}$ M y se forma un producto que permanece estable durante varios minutos después de la irradiación como se observa en la figura IV.8. Al aumentar la $[4-VP]$ el término $h(\lambda)$ aumenta y la amplitud de las señales $f(\lambda)$ disminuye (figura IV.9, cuadro superior). De la pendiente del gráfico de la figura IV.9 se obtiene la constante de segundo orden $k_{4\ 4-VP} = (7.3 \pm 0.5) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la reacción RIV.4 .

Si se trabaja con $[4-VP] > 1 \times 10^{-5}$ M se forman productos estables de reacción como se observa en los espectros de absorción tomados antes y después de la irradiación del flash con celdas de 1 cm de camino óptico (figura IV.10). El perfil de absorción $h(\lambda)$ obtenido de la señal de los transientes, concuerdan dentro del error, con el espectro de absorción de los productos (figura IV.10, cuadro superior). Esto indica que la absorción final $h(\lambda)$ se debe a un producto de reacción estable. En experimentos en ausencia de las NP se observa un comportamiento similar donde los productos de reacción presentan un espectro de absorción que coincide con el de $h(\lambda)$ (ver figura IV.10, cuadro superior).

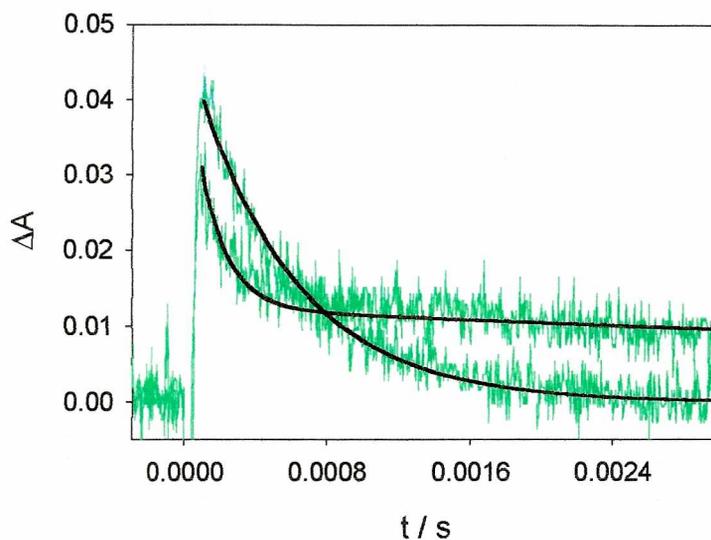


Figura IV.8. Perfiles de absorción a 320 nm de suspensiones de 0.025 g/L de NP, $[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ M con $[4\text{-VP}] = 0$ M y 5×10^{-6} M. Las líneas gruesas corresponden al ajuste con una ecuación de primer orden.

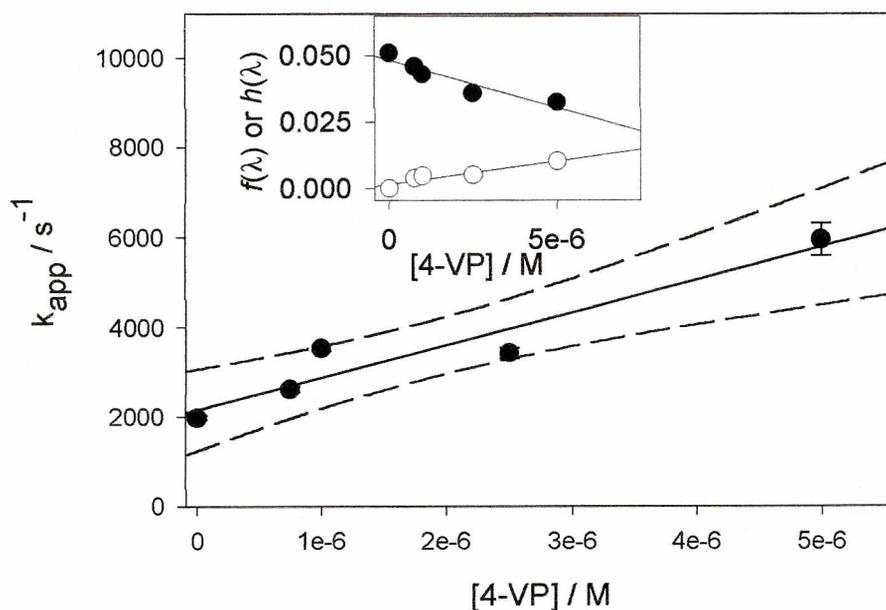


Figura IV.9. Gráfico de k_{app} vs. $[4\text{-VP}]$ para experimentos a 292.3 K con $[NP] = 0.025$ g/L, $[S_2O_8^{2-}] = 1 \times 10^{-3}$ M, a pH 8.3 y 293.2 K. Las líneas punteadas corresponden al 95% de intervalos de confianza. **Cuadro superior.** Dependencia de la amplitud inicial, $f(\lambda)$ (●), y absorbancia final, $h(\lambda)$ (○) para $\lambda = 320$ nm, con $[4\text{-VP}]$ para los mismos experimentos de la figura principal. Las líneas sólidas corresponden a los valores calculados (ver texto).

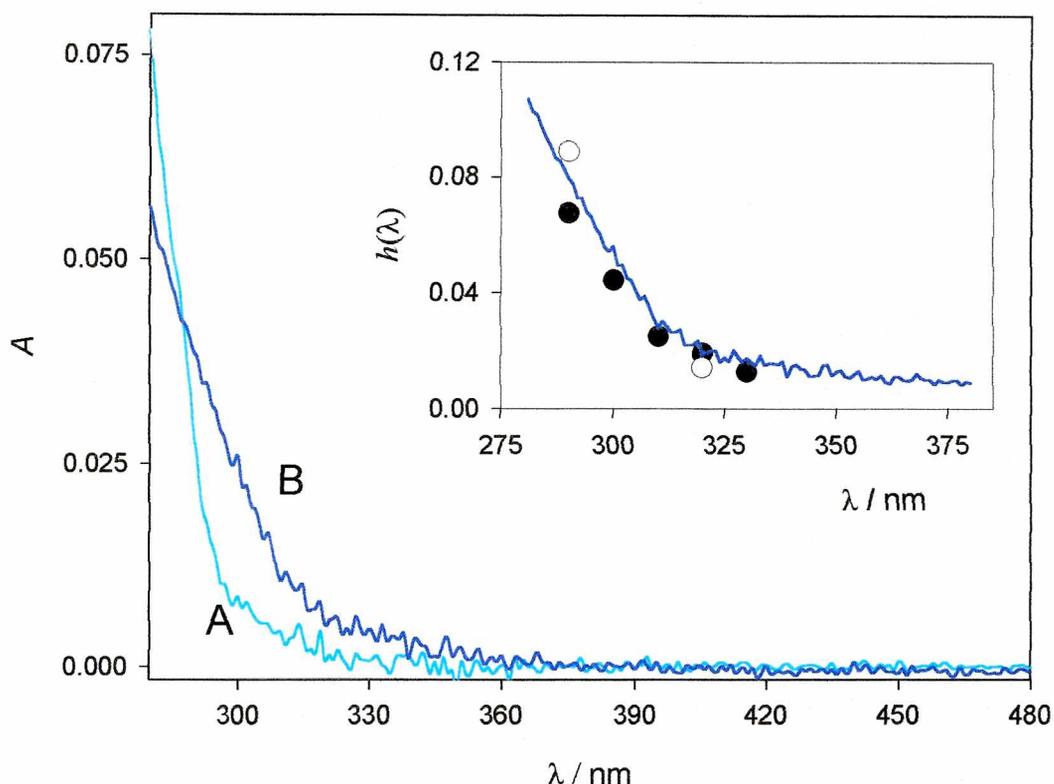


Figura IV.10. Espectro de absorción para suspensiones de sílice de 0.025 g/L conteniendo 5×10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$ y 2.5×10^{-5} M 4-VP a pH 8.2 y 293.2 K. (A) antes de la irradiación y (B) después de 10 flashes de irradiación. **Cuadro superior.** Espectro de absorción de $h(\lambda)$ obtenido para soluciones similares a las de la figura principal, en presencia (círculos negros) y ausencia (círculos blancos) de 0.025 g/l NP. La línea sólida corresponde al espectro de absorción normalizado de la figura principal.

Transiente con $\lambda_{m\acute{a}x}$. 600nm.

Los valores de k_s y k_g aumentan con la [4-VP] como se muestra en la figura IV.11.

Por otro lado, la suma de los coeficientes ($C_g + C_s$) disminuye con el aumento en la concentración de monómero (figura IV.11, cuadro superior). De la pendiente de las rectas k_g y k_s vs. [4-VP] se calcula las constantes $k_{5g4-VP} = (5.0 \pm 2.5) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_{5s4-VP} = (4 \pm 2) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la reacción entre SiO^* y 4-VP (RIV.5g y RIV.5s, respectivamente).

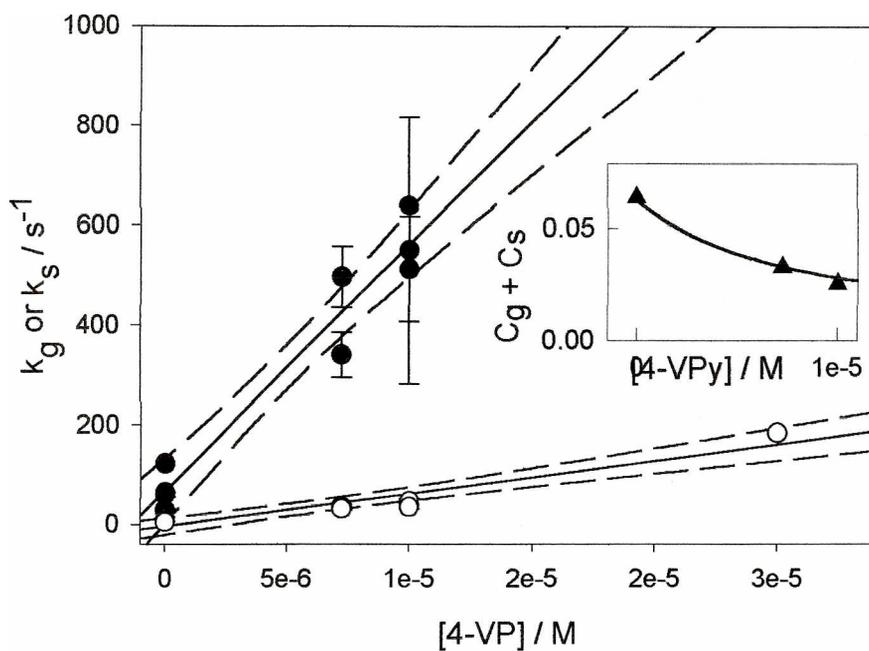


Figura IV.11: Dependencia de k_g (●) y k_s (○) con [4-VP] para experimentos obtenidos a 600 nm y 293.2 K con 0.025 g/l NP a pH 8.3 conteniendo 5×10^{-3} M $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. **Cuadro superior.** Dependencia de $(C_g + C_s)$ con [4-VP] para los experimentos de la figura principal. Las líneas sólidas corresponden a los valores calculados (ver texto).

Detalles del mecanismo de reacción

Los monómeros de vinilo compiten con las NP para reaccionar con el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (reacciones IV.6 y IV.2). La reacción entre MV y $\text{SO}_4^{\cdot-}$ es muy eficiente y, de acuerdo a las concentraciones de monómero utilizadas en los experimentos, el producto $k_6 \times [\text{MV}]$ está en el intervalo $(1.5 - 15) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Si comparamos este valor con la constante de pseudo primer orden que corresponde a la reacción entre el radical sulfato y las NP ($k_2 \times [\text{NP}] \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$), la reacción entre los monómeros y el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ en la fase acuosa es la reacción más favorable a altas concentraciones de MV.

La disminución en la absorbancia inicial del aducto NPS^* a 320nm, A_{NPS^*} , con el aumento de $[\text{MV}]$ se debe a la competencia entre las dos reacciones mencionadas.

A un tiempo inmediatamente después del disparo del flash, las reacciones importantes en el sistema son las del radical sulfato con las NP y los MV. Si consideramos que el decaimiento del transiente NPS^* formado es 10 veces más lento que su formación, la resolución de las ecuaciones cinéticas nos conducen a la ecuación IV.4 para la absorbancia inicial del transiente mencionado.

$$A_{\text{NPS}^*} = \varepsilon_{\text{NPS}^*} \times \ell \times \left[\frac{k_2 \times [\text{SO}_4^{\cdot-}]_0 \times [\text{NP}]}{k_2 \times [\text{NP}] + k_6 \times [\text{MV}]} \right] \quad \text{Ecuación IV.4}$$

Donde $\varepsilon_{\text{NPS}^*}$ y ℓ son el coeficiente de absorción molar de NPS^* y el camino óptico de la celda, respectivamente.

La concentración inicial del radical sulfato $[\text{SO}_4^{\cdot-}]_0 = (5 - 6) \times 10^{-6} \text{ M}$, se estimó a partir de los experimentos en idénticas condiciones pero en ausencia de NP y de MV, y se consideró $\varepsilon^{450}(\text{SO}_4^{\cdot-}) = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Jiang et al., 1992]. Utilizando este valor, y el de las constantes k_2 y k_6 que fueron medidas oportunamente, se usó la ecuación IV.4 para calcular la dependencia de la absorbancia inicial del transiente a 320 nm con $[\text{MV}]$. Las dependencias de A_{NPS^*} con $[\text{MV}]$ así obtenidas para el AV y 4-VP (líneas sólidas del cuadro superior de las figuras IV.4 y IV.6, respectivamente) coinciden con los observados experimentalmente.

La absorbancia inicial de las señales a 600nm disminuye con el aumento de $[\text{MV}]$.

El transiente que absorbe en esta zona del espectro se forma a partir del decaimiento del NPS^{*} por la reacción de los mismos con los silanoles superficiales deprotonados (R3g y R3s). Al aumentar la concentración de monómero la concentración de NPS^{*} disminuye, por lo tanto es de esperar una menor concentración del transiente SiO^{*} formado que se traduce con una absorbancia inicial que disminuye con el aumento de [MV].

La dependencia de la absorbancia inicial de SiO^{*} a 600 nm, A_{SiO^*} , con [MV] se ajusta con una ecuación similar a la ecuación IV.4 (ver sección A-V del apéndice, ecuación A-1). Este ajuste se muestra en las líneas sólidas de las figuras IV.5 y IV.8 (cuadros superiores). De esta manera la reacción del radical sulfato con los monómeros en solución es la responsable de la disminución en las concentraciones iniciales de los dos transientes estudiados.

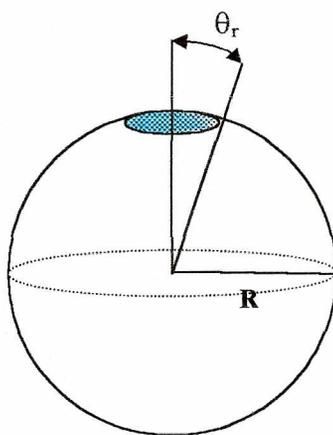
La adsorción de los MV sobre las nanopartículas podría inhibir la reacción del radical sulfato con las NP, conduciendo a una disminución en la absorción inicial de NPS^{*} al aumentar la [MV]. Sin embargo, como los datos experimentales a 320 nm se ajustan correctamente con los valores estimados de la ecuación IV.2, la adsorción de la 4-VP y del AV sobre las nanopartículas de sílice no influyen en la eficiencia de formación del transiente NPS^{*}.

Esta discusión indica que para $[MV] \geq 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $[NP] = 0.025 \text{ g/L}$, la reacción más importante en la que interviene el radical sulfato, es la que ocurre con los MV en solución. Como se mencionó anteriormente, la absorbancia del producto de reacción $h(\lambda)$ aumenta linealmente con la [4-VP] (ver figura IV.6 inset) y su espectro coincide con el de $h(\lambda)$ que se observa en la ecuación IV.1 al ajustar los datos experimentales realizados en las mismas condiciones pero en ausencia de NP. Este producto se forma a partir de la reacción IV.6 que ocurre en fase acuosa.

El aducto NPS^{*} es mucho menos reactivo frente a MV que los radicales sulfato. Como el aducto NPS^{*} es un radical localizado sobre la superficie de las partículas, se espera que por este efecto geométrico la velocidad de la reacción hacia los sustratos en solución disminuya. Esto se debe a que si uno de los reactivos está inmovilizado sobre una superficie se reduce el acceso desde la solución y la velocidad de encuentro para la colisión es más

baja [Astumian, 1984] [Shield y Harris, 2000]. La velocidad de reacción en una interface, k_{4teor} , con un reactivo inmovilizado en la superficie esférica de la NP, está dada por la ecuación II.5.4 (ver capítulo II-5) derivada de la ecuación de Smoluchowski para moléculas uniformemente reactivas, aplicadas en este caso al MV en solución y la esfera de NP. Sobre las nanopartículas están adsorbidos los radicales reactivos, de esta manera debe introducirse un factor estérico f en la ecuación de k_{4teor} para considerar el efecto de la reactividad anisotrópica de las NP debido a la adsorción de radicales [Barzykin y Shushin, 2001]. Este efecto disminuye la constante de reacción difusional respecto a la constante correspondiente a moléculas isotrópicas de igual tamaño.

Este factor de anisotropía, f , se calculó a partir de un modelo simple (ver esquema) que establece que una región circular de ángulo θ_r y radio $r_r = 2R\text{sen}(\theta_r / 2)$ sobre la superficie de una molécula esférica (de radio R) es reactiva, mientras que el resto de la superficie es inerte. En este caso en particular se considera que hay un radical sulfato adsorbido por cada nanopartícula y que el radio de este radical es mucho menor que el radio de la nanopartícula, por lo tanto $f = \theta_r / \pi$. Conociendo r_r [Churio et al., 2003] y $R = 3.5$ nm se estimó $\theta_r = 0.07$ radianes.



Esquema del modelo de zonas reactivas. La esfera grande de radio R es la nanopartícula y la región circular sombreada, de radio r_r , es la zona reactiva que constituye el radical adsorbido.

Tomando $D_{NP+MV} \approx D_{MV}$ en el intervalo 1×10^{-5} a $0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ observada para la mayoría de las moléculas en agua a 298 K [Levine, Mc. Graw Hill, 2004], y $f = 0.02$, estimamos $k_{4teor} = (5.6 - 2.8) \times 10^8 \times \exp(-E_a/RT) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Si suponemos que la energía de activación es similar para los procesos que ocurren en solución y los que tienen lugar en interfaces, se espera que para la reacción entre MV y NPS• la constante k_{4teor} sea 0.37 - 0.17 veces la constante cinética de las reacciones entre MV con radicales sulfato en solución. Sin embargo, se esperaría que la adsorción de los monómeros sobre la superficie contribuyan a las velocidades de decaimiento observadas aumenten, si es posible la difusión superficial hasta el sitio reactivo [Shield y Harris, 2000].

La velocidad de reacción de 4-VP con NPS• ($k_{4 \text{ 4-VP}}$) es un orden de magnitud más grande que la del AV con este mismo transiente ($k_{4 \text{ AV}}$). La misma tendencia se observa para la reacción de MV con los defectos superficiales SiO• ($k_{5 \text{ 4-VP}}$ y $k_{5 \text{ AV}}$). Sin embargo, las constantes de velocidad para las reacciones de adición de radical sulfato en soluciones homogéneas de AV y 4-VP ($k_{6 \text{ AV}}$ y $k_{6 \text{ 4-VP}}$) son muy similares.

Esta discrepancia podría comprenderse con los mecanismos de interacción propuestos entre los monómeros y las nanopartículas. La mayor densidad electrónica sobre el anillo aromático debido a interacciones específicas entre 4-VP y la sílice, favorece las reacciones electrofílicas que involucran al grupo vinilo o al anillo mismo. Por otro lado, la adsorción del AV sobre las NP baja la densidad electrónica sobre el grupo acetato, actuando como sustituyente atractor de electrones del grupo vinilo. El radical sulfato es un reactivo electrofílico, de esta manera se favorece la reacción del mismo con el grupo vinilo de la 4-VP con respecto al mismo grupo del AV, por presentar el primero una mayor densidad electrónica en el sustituyente como consecuencia de la interacción con la sílice (ver más arriba).

El comportamiento observado en la magnitud de las constantes de reacción, podría comprenderse considerando la naturaleza electrofílica de las reacciones RIV.4, RIV.5g y RIV.5s.

IV-5 Caracterización de partículas de látex.

Látex de AV

La irradiación de suspensiones acuosas con 10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$, $[AV] < 0.05$ M y $[NP]$ en el intervalo 7.8 - 15 g/L a 298 K no muestra formación de partículas de polímero.

La solubilidad del acetato de vinilo en agua es de 0.23 M a 293 K [Merck Index, USA 1989]. Para evitar realizar una polimerización en fase orgánica se trabajó en las condiciones $0.1 < [AV] < 0.21$ M, $[S_2O_8^{2-}] = 1\%$ de la concentración en g/L de monómero y $[NP] = 15$ g/L.

Se realizó la síntesis en presencia y ausencia de NP y se compararon los productos por análisis de TEM y por dispersión de luz dinámica. Para la polimerización en presencia de 15 g/L de NP se obtiene una suspensión de partículas de polímero de menor tamaño en comparación con el producto obtenido en idénticas condiciones pero en ausencia de NP. Sin embargo la suspensión en presencia de NP presenta una distribución de tamaño más homogénea. Esto se observa en el gráfico construido de % peso vs. diámetro (figura IV.12) de partículas del análisis por dispersión de luz dinámica de las partículas. En este mismo gráfico se observa que antes de comenzar la fotólisis ($t = 0$) tenemos partículas de tamaño 10 – 20 nm que corresponden a las nanopartículas en suspensión.

Las fotos del TEM (figura IV.13) corresponden a muestras obtenidas después de la centrifugación y posterior dispersión del sólido, donde no se observa la presencia de las NP dentro de la matriz del látex. En estas fotos también se observa el menor tamaño del polímero sintetizado en presencia de las NP.

Para $[NP] = 15$ g/L y considerando una adsorción máxima de AV de $0.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ de sílice, se espera que la cantidad máxima de monómero adsorbido sea 0.19 g AV sobre las nanopartículas. Este valor corresponde al 1% de la concentración analítica de AV.

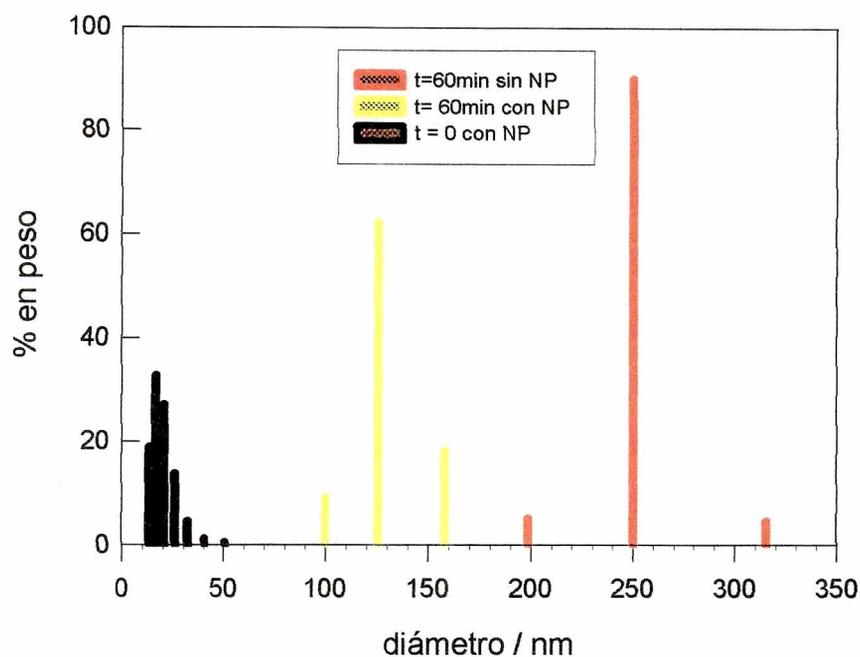


Figura IV.12. Por dispersión de luz dinámica se obtuvo la distribución de tamaño en peso del diámetro de las partículas, como las de sílice pura (barras gris oscuro).

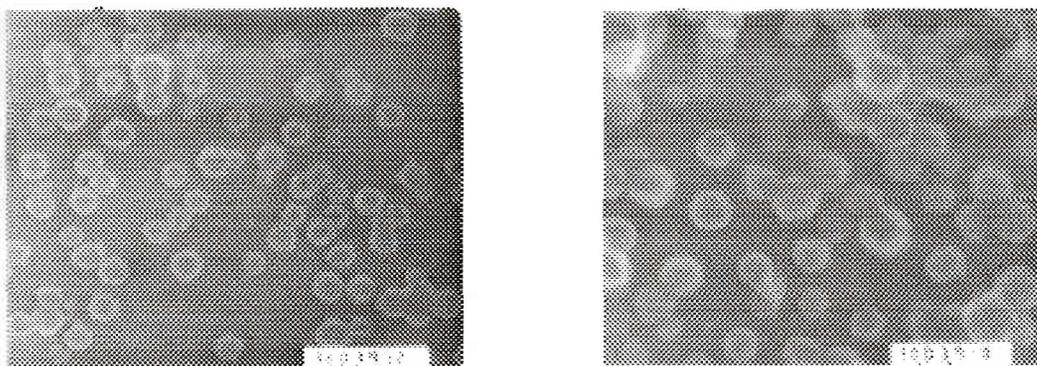


Figura IV.13. Fotos de TEM amplificadas de polímero de AV obtenidas después de 60 minutos de irradiación de soluciones conteniendo 18.6 g/L (0.21 M) de AV, 0.186 g/L (7×10^{-4} M) de peroxodisulfato de sodio en presencia (foto de la izquierda) y ausencia (foto de la derecha) de 15 g/L de suspensión Ludox de NP.

Látex de 4-VP

Se obtuvieron suspensiones estables del látex a partir de soluciones con 48.75 g/L de 4-VP (0.46 M), 0.5 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2.1×10^{-3} M) y 40 g/L de nanopartículas de sílice. La solubilidad en agua de la 4-VP es 2.9 gramos en 100 gramos de agua a pH neutro y 293 K [Qianli Ma et al., 2002], y se espera una máxima capacidad de adsorción de 48 mg de 4-VP por gramo de sílice. De esta manera en la etapa inicial de la síntesis, la 4-VP está parcialmente disuelta en la fase acuosa (59 %), a partir de la cual un porcentaje se encuentra adsorbida sobre la sílice (6.6 %). El monómero restante se encuentra suspendido en pequeñas gotas.

Previamente se realizaron experimentos de polimerización con [4-VP] por debajo de los valores de su solubilidad en agua ([4-VP] = 0.27 M) no observándose formación del polímero. De esta manera, para sintetizar el polímero deseado se aumentó la concentración del monómero a las condiciones mencionadas.

Las fotos de TEM del látex se muestran en la figura IV.14. La distribución de tamaño de las partículas es razonablemente uniforme con diámetros entre 70 y 80 nm con superficies difusas. Las imágenes obtenidas no dan evidencia de la presencia de sílice dispersa dentro de la matriz de látex, como se ha encontrado en bibliografía para el caso de síntesis de materiales nanocompuestos de polímero de 4-VP-sílice preparada en condiciones de emulsión [Percy et al., 2003]. Por otro lado, las imágenes de TEM sintetizadas en ausencia de NP (figura IV.14, foto derecha) muestran una mayor dispersión de tamaños y una considerable aglomeración.

Por otro lado, las imágenes de TEM de las partículas de látex preparadas en presencia de las NP donde las muestras no se sometieron al tratamiento de centrifugación y redispersión en agua, muestran la presencia de NP libres y partículas de látex cubiertas de NP de sílice adsorbida.

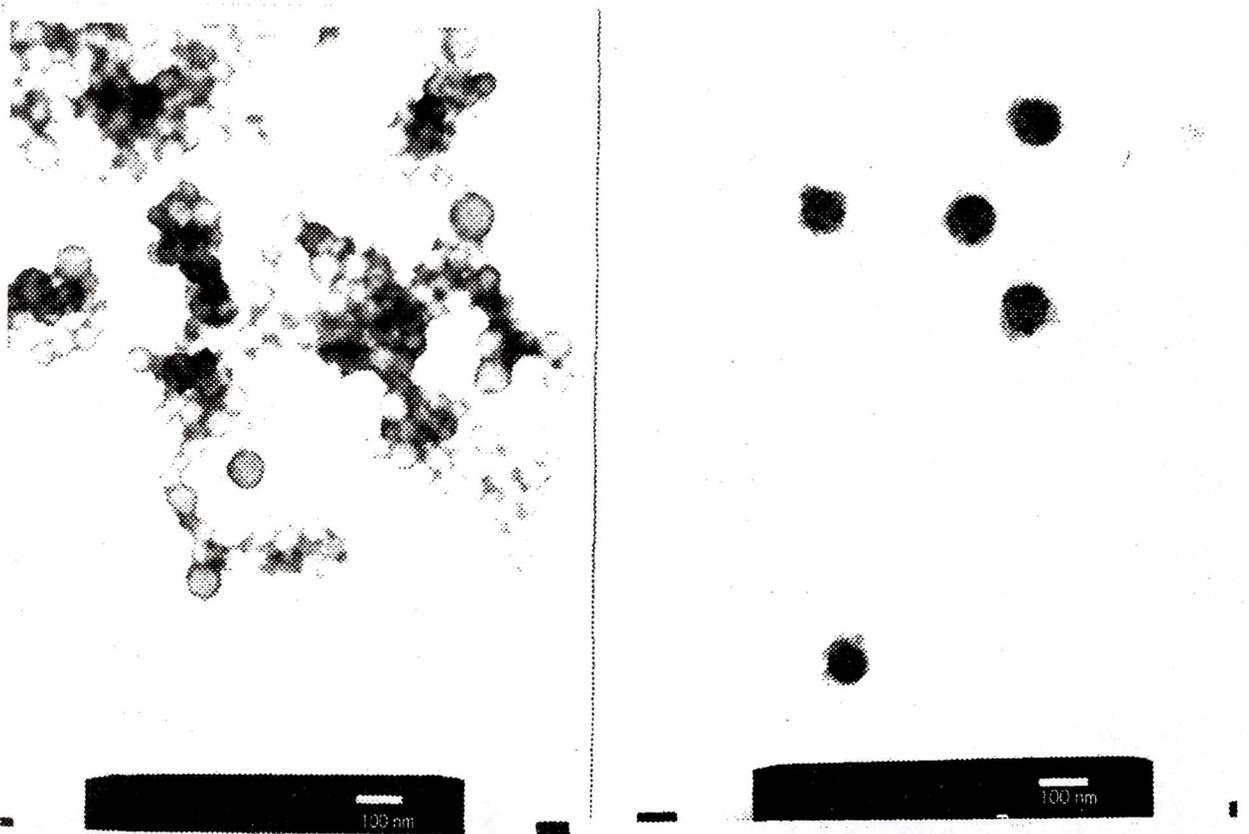


Figura IV.14. Fotos del TEM del polímero sintetizado de 4-VP a partir de dispersiones conteniendo 48.75 g/L de 4-VP, 0.50 g/L de peroxodisulfato de sodio en ausencia de NP (foto izquierda) y en presencia de 40 g/L sílice coloidal (foto derecha).

Análisis de la morfología de los polímeros

De acuerdo a nuestros resultados de flash fotólisis, se favorece la reacción del radical sulfato con MV en fase líquida para $[MV] > 10^{-5}$ M para $[NP] = 0.025$ g/L. Por lo tanto, para generar defectos superficiales que reaccionen con MV, no debe sobrepasarse la relación 1.1×10^{-6} mol MV/m² de sílice. Sin embargo de acuerdo a nuestros experimentos, debe utilizarse una $[MV] > 0.1$ M para lograr la formación de partículas de látex de tamaño considerable. Bajo estas condiciones, para mantener la relación MV/NP baja, se necesitaría el uso de suspensiones coloidales de concentración mayor que la Ludox comercial. Por lo tanto se usaron suspensiones manteniendo una relación de 4×10^{-5} mol MV/ m² de sílice. De acuerdo a nuestros resultados, en estas condiciones se favorecen las reacciones homogéneas en fase acuosa en lugar de la síntesis iniciada por radicales superficiales.

Sin embargo, la presencia de las NP desfavorece la aglomeración y resulta en una distribución de tamaños más homogénea de las partículas de polímero. De esta manera se esperan interacciones específicas entre las cadenas oligómero/polímero y la sílice durante los pasos de propagación de la polimerización, que son determinantes en la morfología del polímero.

Una estimación simple puede demostrar la importancia de estas adsorciones específicas. Como se mencionó anteriormente, el 1 % del monómero AV interacciona por puentes de hidrógeno con los silanoles a través de los grupos carbonilos de la molécula. Estos sustituyentes en el polímero de AV pueden, de la misma manera, interaccionar con los silanoles superficiales y, es razonable como una primera aproximación, suponer que todos los grupos carbonilos en la mezcla de reacción tienen la misma capacidad de adsorción. De esta manera, el número de grupos acetato enlazados a los silanoles no cambia a lo largo de la polimerización pero aumenta el número de unidades de monómero enlazadas a un sitio de adsorción dado. Por ejemplo todas las cadenas de polímero de más de 100 unidades de monómero estarán enlazadas a la sílice ya que al menos uno de sus grupos acetato está adsorbido a la superficie. Una explicación similar puede aplicarse a la 4-VP.

De esta manera el crecimiento del látex está condicionado por interacciones específicas con las nanopartículas de sílice, ya sea porque la sílice mantiene las cadenas dispersas en la fase acuosa, o por las diferencias en las cinéticas observadas como consecuencia de la

generación de radicales orgánicos atrapados en la superficie durante los pasos de propagación de la polimerización.

En la siguiente tabla IV.1 se muestran las reacciones y las constantes cinéticas utilizadas y determinadas durante este capítulo.

Tabla IV.1
Constantes cinéticas de reacciones elementales

Reacciones	Constantes de reaccion	
$S_2O_8^{2-} + hv \rightarrow 2 SO_4^{\bullet -}$		RIV.1
$SO_4^{\bullet -} + NP \rightarrow NPS^{\bullet}$	$k_2 = (2.5 \pm 0.6) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	RIV.2
$[NPS^{\bullet} + >Si(OH)O^-] \rightarrow >Si(OH)O^{\bullet} + SO_4^{2-}$	$k_{3g} < 1 \times 10^{11} \exp[-(46 \pm 13)/RT] s^{-1}$	RIV.3g
$[NPS^{\bullet} + \geq Si-O^-] \rightarrow \geq Si-O^{\bullet} + SO_4^{2-}$	$k_{3s} < 1 \times 10^3 \exp[-(2 \pm 17)/RT] s^{-1}$	RIV.3s
$NPS^{\bullet} + RCH=CH_2 \rightarrow$	$k_{4VA} = (8.5 \pm 2) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ $k_{44-VP} = (7.3 \pm 0.5) \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$	RIV.4
$[>Si(OH)O^{\bullet}] + RCH=CH_2 \rightarrow$	$k_{5gVA} = (2.5 \pm 1) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ $k_{5g4-VP} = (5.0 \pm 2.5) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$	RIV.5g
$[\geq Si-O^{\bullet}] + RCH=CH_2 \rightarrow$	$k_{5sVA} = (5 \pm 7) \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ $k_{5s4-VP} = (4 \pm 2) \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$	RIV.5s
$SO_4^{\bullet -} + RCH=CH_2 \rightarrow R^{\bullet}CH-CH_2-OSO_3^-$	$k_{6VA} = (1.5 - 1.0) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ $k_{64-VP} = (1.6 \pm 0.6) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	RIV.6

Las constantes de color fueron determinadas en este capítulo

Conclusiones

Conclusiones

Los radicales estudiados se comportan de manera diferente en presencia de las nanopartículas de sílice en suspensión.

Los radicales hidrogeno fosfato y sulfato interaccionan con la superficie de las nanopartículas observándose la formación de transientes en la zona del espectro entre 300 y 400 nm. Estos transientes se identificaron como los respectivos radicales adsorbidos sobre la sílice.

Los radicales clorados y el radical ditiocianato reaccionan con los grupos silanoles deprotonados. En el caso de la reacción de los radicales clorados con los grupos SiO^- se forman defectos superficiales sobre la sílice. Estos mismos defectos con λ_{max} en 600 nm se observan cuando la especie NPS^\bullet , asignada al radical sulfato adsorbido, reacciona con los grupos silanoles deprotonados.

Para los casos de los radicales hidrogeno fosfato y ditiocianato no se observa formación del transiente asignado a los radicales SiO^\bullet .

Estas diferencias podrían explicarse comparando los potenciales de oxidación de los radicales utilizados. Los radicales sulfato y los radicales átomo de cloro y anión cloro son fuertemente oxidantes ($E^\circ (\text{SO}_4^{\bullet-} / \text{SO}_4^{-2}) = 2.43 \text{ V}$ [Wardman, 1989], $E^\circ (\text{Cl}_2^{\bullet-} / 2\text{Cl}^-) = 2.2 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Cl}^\bullet / \text{Cl}^-) = 2.42 \text{ V}$ vs. ENH [Beitz et al., 1998]). Por esta razón reaccionan con los grupos superficiales reactivos de la sílice por reacciones de transferencia electrónica detectándose la formación de radicales superficiales.

Por otro lado, el radical hidrogeno fosfato es una especie menos oxidante y selectiva que los radicales mencionados. Mientras que el ditiocianato es un radical aun menos oxidante ($E^\circ [(\text{SCN})_2^{\bullet-} / 2(\text{SCN})^-] = 1.31 \text{ V}$ vs. ENH [Schwarz y Bielski, 1986]). Es decir que esta diferencia en los potenciales de reducción justificaría que no se formen defectos superficiales sobre la sílice. Como para el caso del $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ estamos limitados a trabajar a $\text{pH} = 7.1$, no podemos asegurar que no se formen los radicales SiO^\bullet sobre la superficie de la sílice.

De esta manera, concluimos que la superficie de la sílice tiene grupos reactivos y centros de adsorción que se comportan con marcada diferencia frente a especies oxidantes reactivas. Las reacciones superficiales estudiadas indican que su superficie no

permanece indiferente frente a radicales reactivos existentes en el medio. Las modificaciones superficiales generadas exponen aún más la superficie de la sílice a posteriores reacciones con moléculas del medio.

De las posibles aplicaciones de estas interfaces hemos estudiado el efecto que tienen las modificaciones en la superficie de la sílice sobre la síntesis de los materiales compuestos nanopartículas de sílice/polímeros vinilo. De estos experimentos concluimos que las nanopartículas tienen un papel importante en la preparación de polímeros coloidalmente estables y con partículas de tamaño homogéneo.

El estudio de estas interfaces podría ampliarse extensamente para investigar sobre otros tipos de sistemas. Como la sílice presenta sitios de adsorción superficiales y puede derivatizarse fácilmente, permite inmovilizar moléculas a su superficie y trabajar en medios controlados que simulen los medios biológicos. Por ejemplo la quimisorción de tioles para generar radicales tiolo anclados a una superficie es de interés para estudiar el efecto de los tioles en las células como antioxidante. Estos radicales en solución reaccionan con los sulfuros, imposibilitando el estudio de otras reacciones importantes en sistemas biológicos.

Apéndice

A-I Características de las suspensiones de sílice coloidal

En los experimentos de flash fotólisis convencional para suspensiones Ludox de $NP \geq 0.25$ g/L se observa la formación de un transiente con máximo de absorción en 320 - 330 nm, NP^* , con una absorbancia inicial ΔA_0 muy pequeña (ver figura A-1).

El decaimiento de esta especie se ajusta con una cinética de primer orden con una constante de velocidad $(102 \pm 16) s^{-1}$ como se observa en el cuadro superior la figura A-1. No se observaron variaciones en el espectro y en la cinética de decaimiento de esta especie en ausencia de oxígeno, es decir saturando la solución con burbujeo de N_2 durante 15 minutos.

Suponemos que esta especie se forma por alguna reacción que involucra al estabilizador presente en las suspensiones comerciales debido a que en la fotólisis de soluciones 0.25 g/L de sílice pirógena no se detecta la formación de ninguna especie en esa zona del espectro (ver figura A-2).

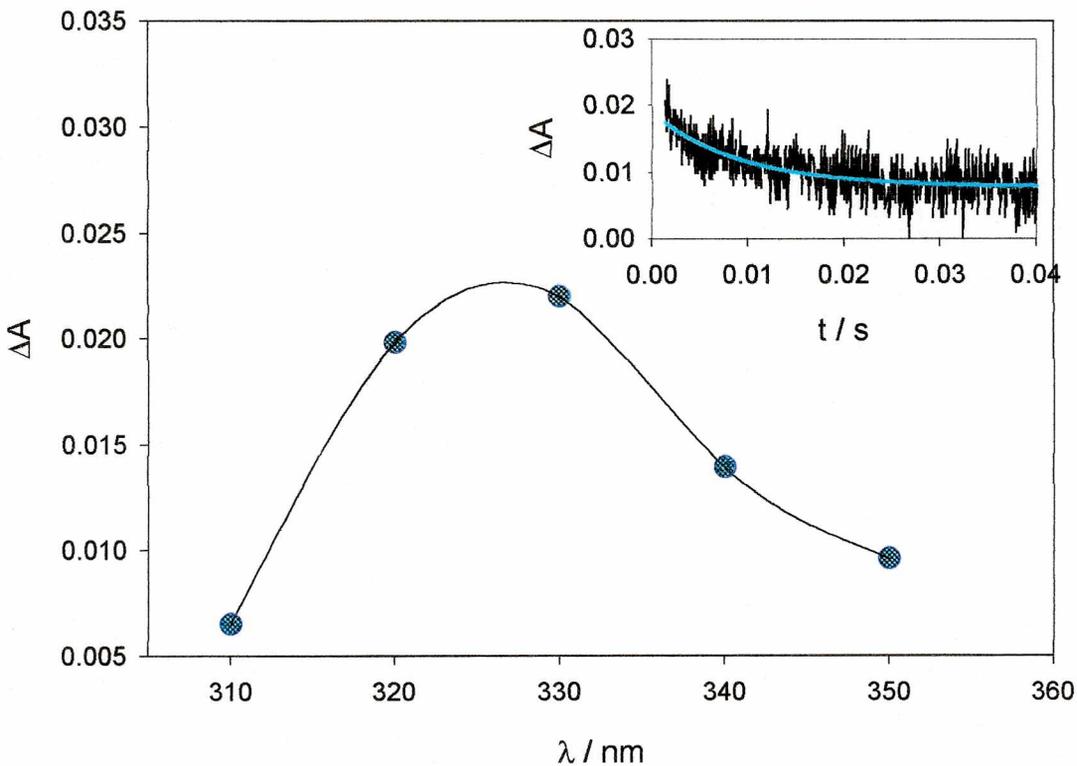


Figura A-1. Espectro del transiente NP^* con máximo en 320 - 330 nm a 6×10^{-4} segundos después de la excitación realizado en flash fotólisis convencional a partir de una suspensión de $[NP] = 1.5$ g/L. **Cuadro superior:** decaimiento de esta especie a 330 nm, la línea sólida corresponde aun ajuste de primer orden.

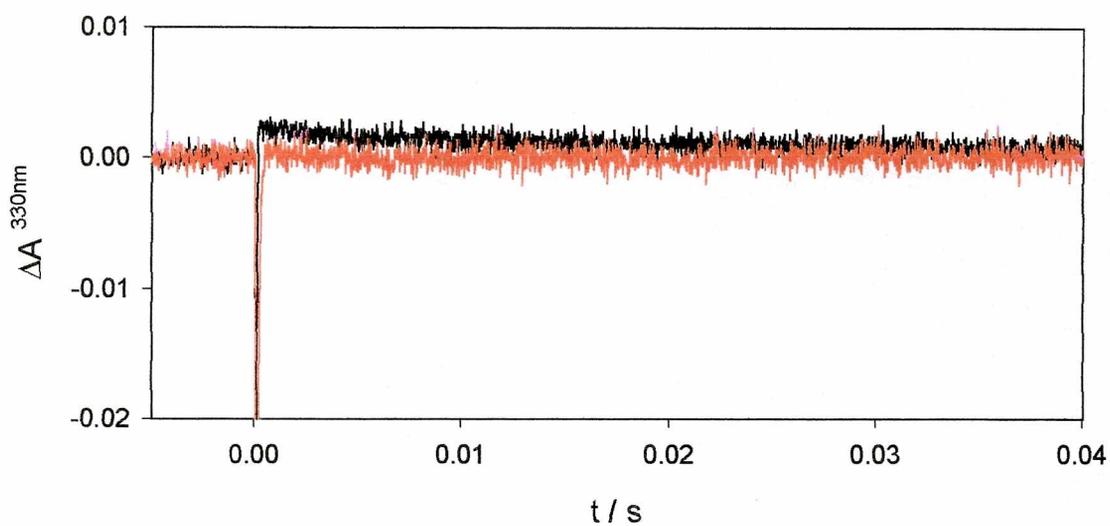


Figura A-2. Perfiles de absorbancia a 330 nm realizados con flash fotólisis convencional de suspensiones de NP 0.25 g/L de sílice coloidal Ludox (curva negra) y sílice pirógena (curva roja).

A-II Radical sulfato

Las cinéticas de decaimiento y los espectros de absorción de los transientes con máximo en 320 – 330 nm y 600 nm y para experimentos de flash fotólisis convencional son independientes de la presencia de oxígeno disuelto (ver figuras A-3 y A-4).

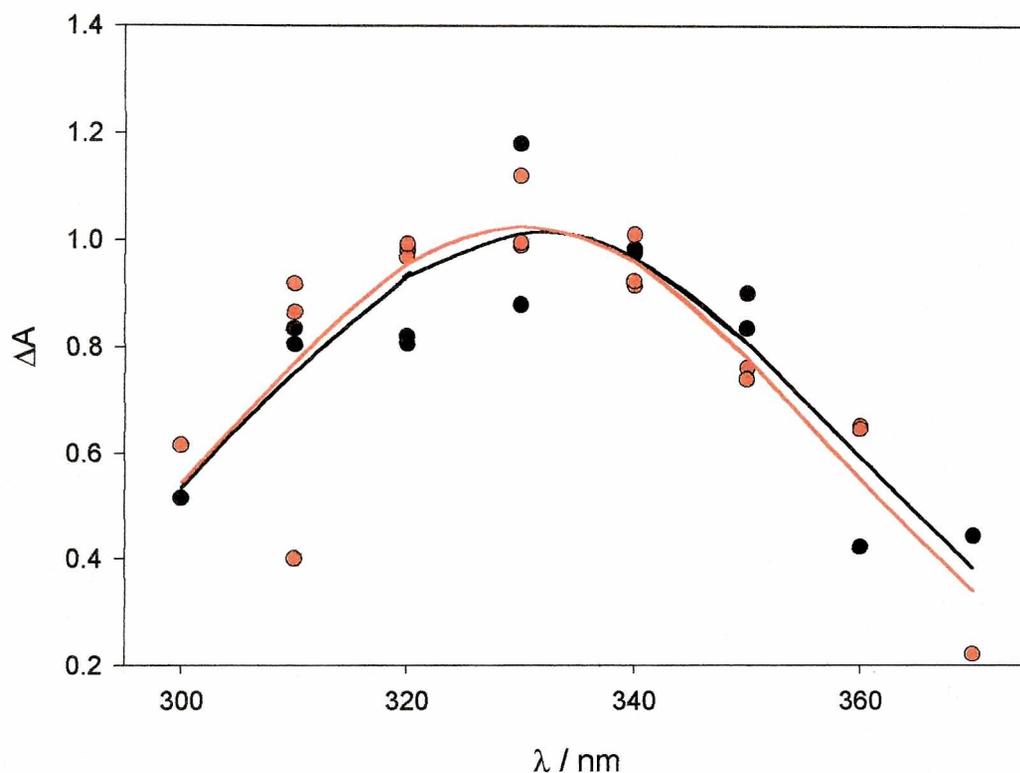


Figura A-3. Espectro de absorción del transiente con máximo en 320 – 330 nm para experimentos de flash fotólisis convencional con soluciones $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ y NP 0.025 g/L en presencia de oxígeno disuelto (●) y burbujando N_2 durante 15 minutos (●).

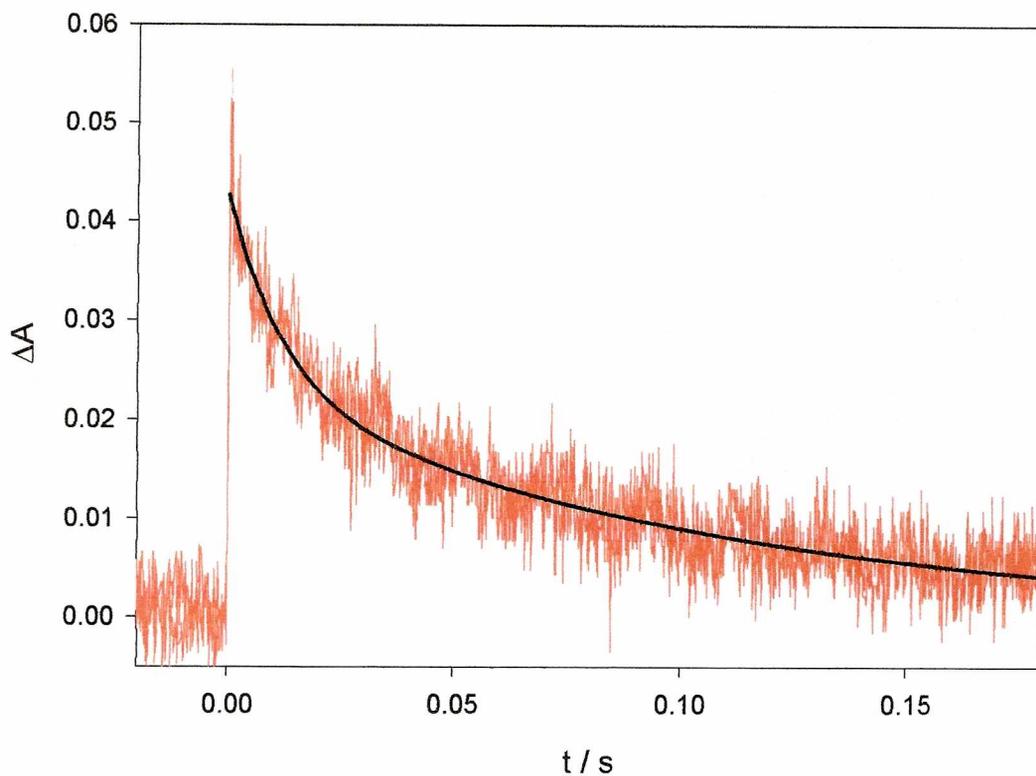


Figura A-4. Perfiles de absorción obtenidos en 600 nm con flash fotólisis convencional para soluciones $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ y NP 0.025 g/L en presencia de oxígeno disuelto (línea roja oscuro) y burbujeando N_2 durante 15 minutos (línea roja). La línea negra corresponde al ajuste de ambas trazas con función biexponencial.

Variando la fuerza iónica con NaClO_4 en suspensiones de NP 0.025 g/L con $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ en el intervalo $0.06 \leq I \leq 0.15$, no se observan variaciones en las constantes cinéticas de decaimiento (k_{app}) y en el espectro de absorción para el transiente a 320 nm como se observa en la figura A-5 y A-6, respectivamente.

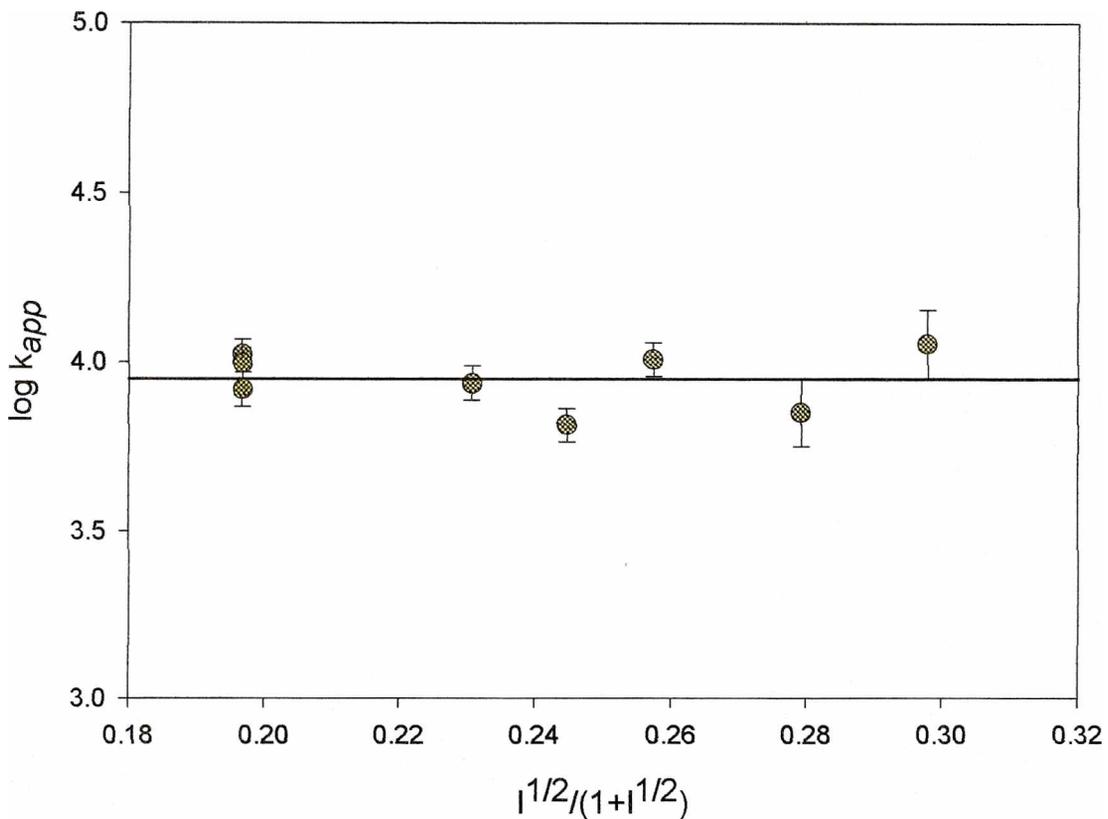


Figura A-5. Grafico de $\log(k_{\text{app}})$ vs. $I^{1/2}/(1+I^{1/2})$ para I entre 0.06 y 0.15 M.

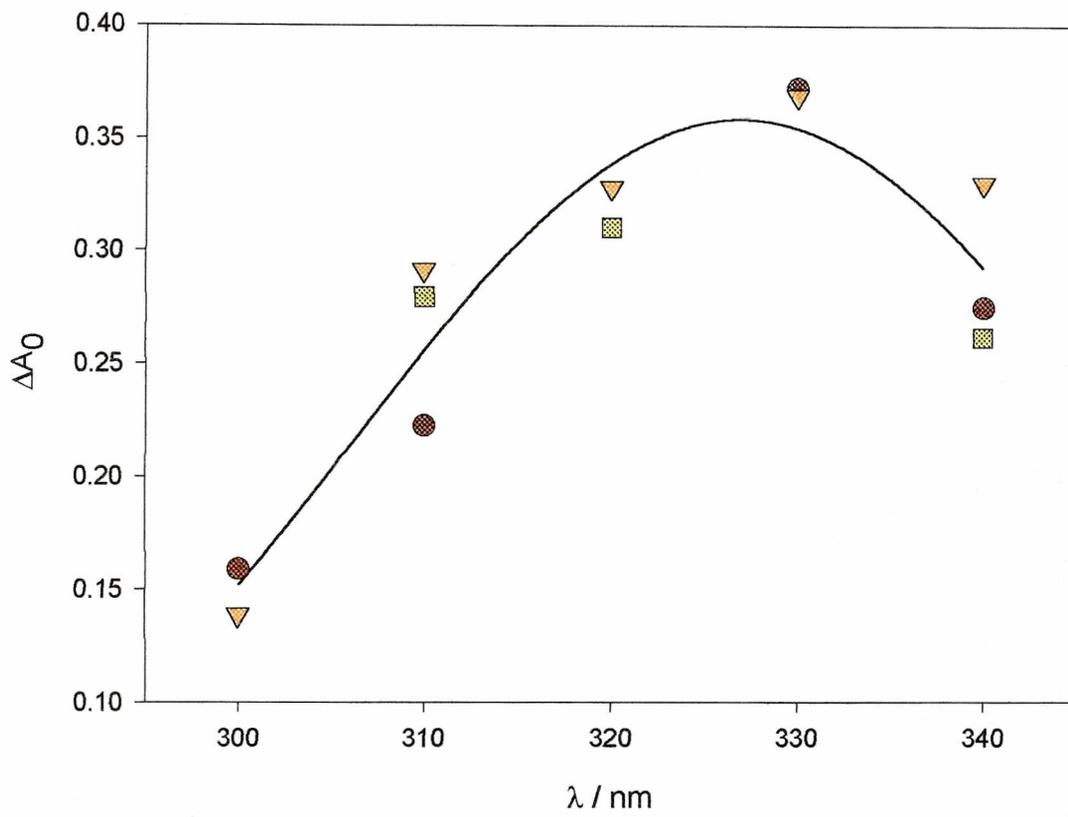


Figura A-6. Espectro de la especie con máximo en 320 – 330 nm para diferentes valores de fuerza iónica: 0.02 M (●), 0.06 M (▼) y 0.09 M (■).

De los perfiles de absorción del transiente NPS[•] obtenidos a 320 nm por flash fotólisis convencional se observa que la absorbancia inicial es independiente de la temperatura en el intervalo 285.6 – 298.4 K (ver figura A-7).

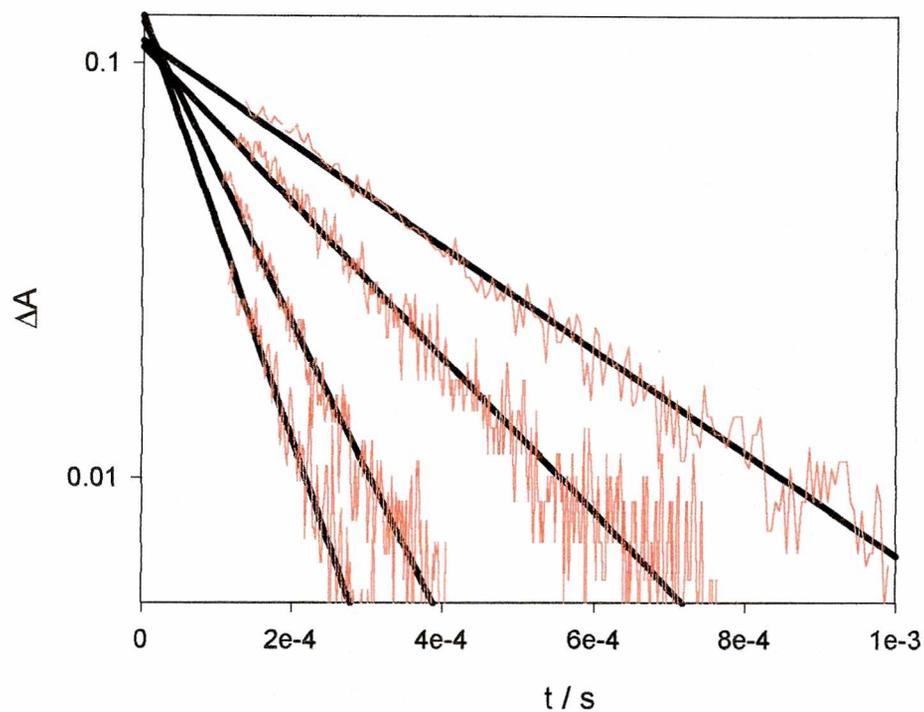


Figura A-7. Absorbancia inicial de las trazas NPS[•] para experimentos con 0.025 g/L, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ a pH = 8, desde abajo hacia arriba: 298.4, 293.2, 288.7 y 285.9 K. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes de primer orden.

A-III Radical hidrógeno fosfato

Decaimiento de la señal a 340 nm correspondiente al transiente NPP^\bullet obtenida del análisis bilineal para una solución de $[\text{P}_2\text{O}_8^{4-}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{NP}] = 0.025 \text{ g/L}$. Esta señal se ajusta con una ecuación de primer orden con una constante de decaimiento igual a 50 s^{-1} como se ve en la figura A-8.

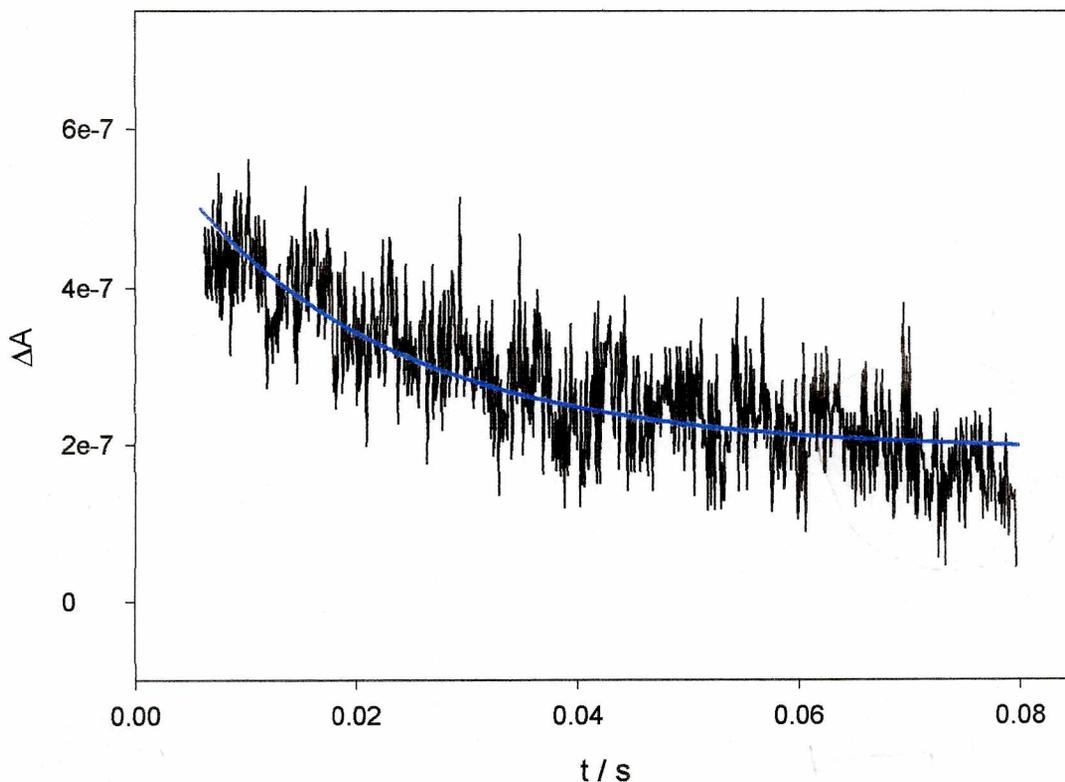


Figura A-8. Decaimiento del transiente a 340 nm para una solución de $[\text{P}_2\text{O}_8^{4-}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{NP}] = 0.025 \text{ g/L}$. La línea sólida corresponde a un ajuste de primer orden.

A-IV Radical ditiocianato

El decaimiento de $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ en presencia de nanopartículas se ajusta a una cinética de orden mixto. La constante de primer orden, k_{ditio} , que se obtiene del ajuste aumenta con la concentración de NP a pH constante como se observa en la figura A-9.

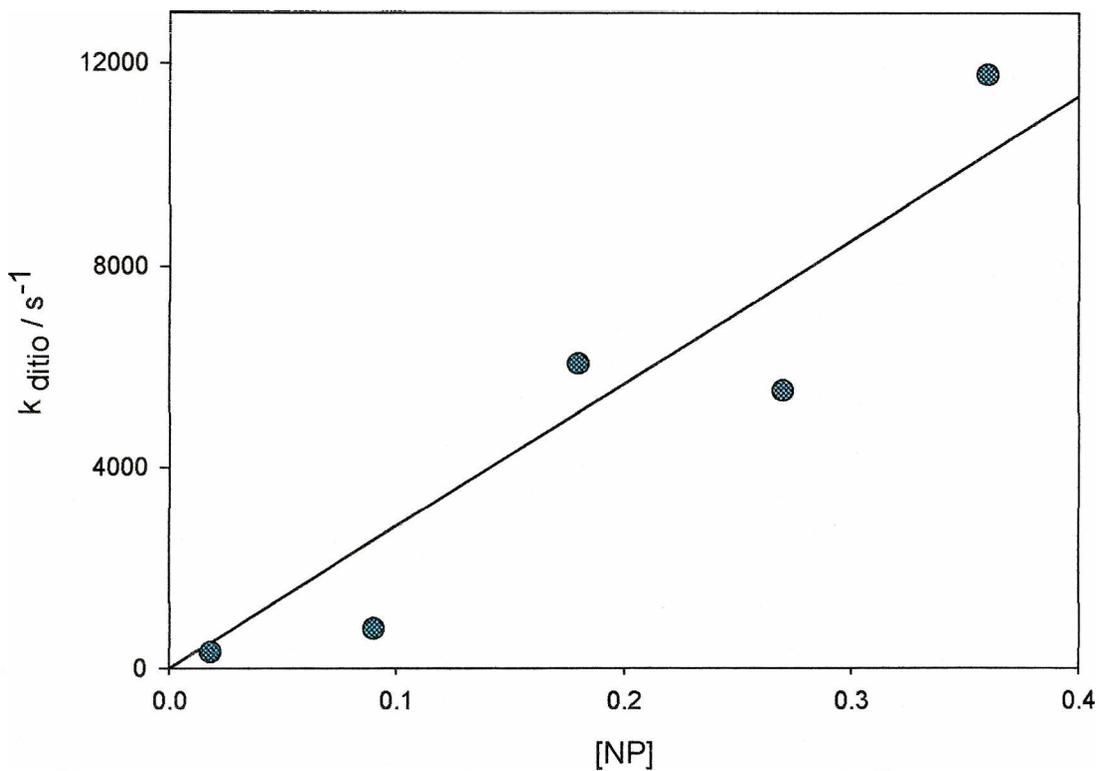


Figura A-9. Variación de la constante de primer orden k_{ditio} del ajuste de las trazas para $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{SCN}^{\cdot-}] = 0.015 \text{ M}$, a pH constante ≈ 9 variando la $[NP]$ en el intervalo 0 – 0.4 mol/L.

La constante de primer orden, $k_{\text{ditió}}$, del decaimiento de $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ vs. pH a $[\text{NP}] = 0.045$ g/L se ajusta con una curva sigmoidea. Ver figuras A-10 y A-11 a 293 y 298 K, respectivamente.

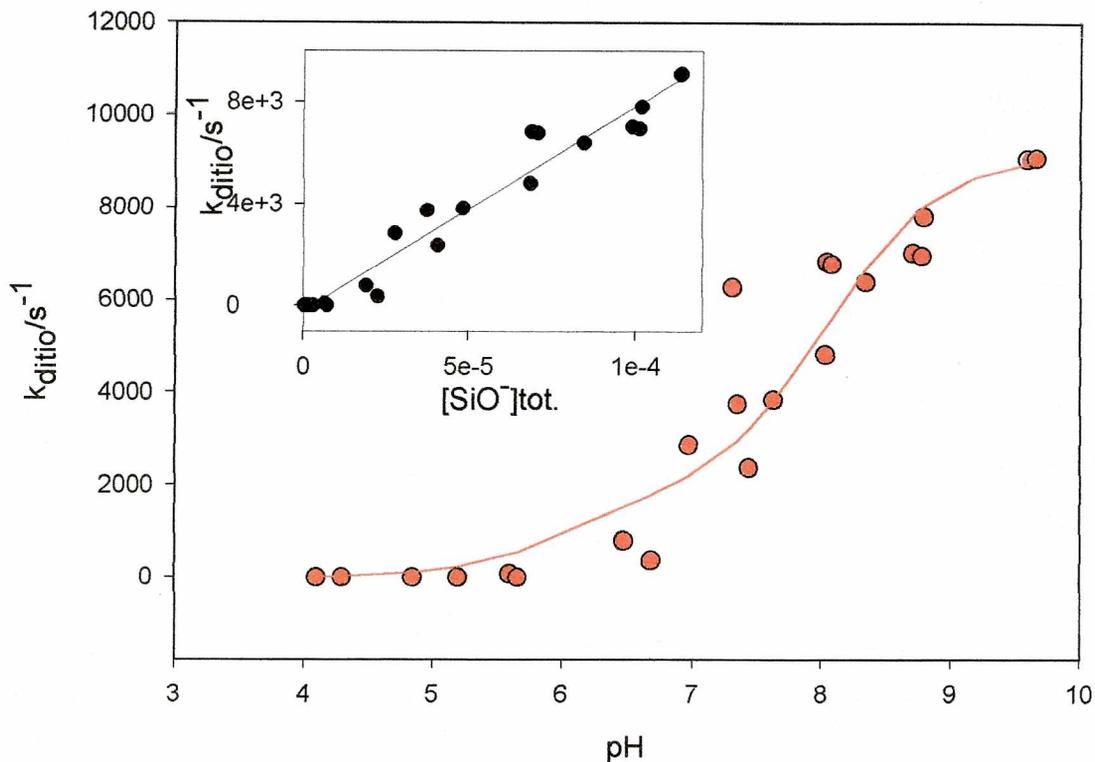


Figura A-10. Gráfico de $k_{\text{ditió}}$ vs. pH para suspensiones de 0.045 g/L de NP en presencia de $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5 \times 10^{-3}$ M y $[\text{SCN}^-] = 0.015$ M a 293 K. **Cuadro superior:** gráfico de $k_{\text{ditió}}$ vs. $[\text{SiO}^-]_{\text{T}}$ obtenidos para los mismos experimentos de la figura principal a varios pH desde 3.5 a 9.5.

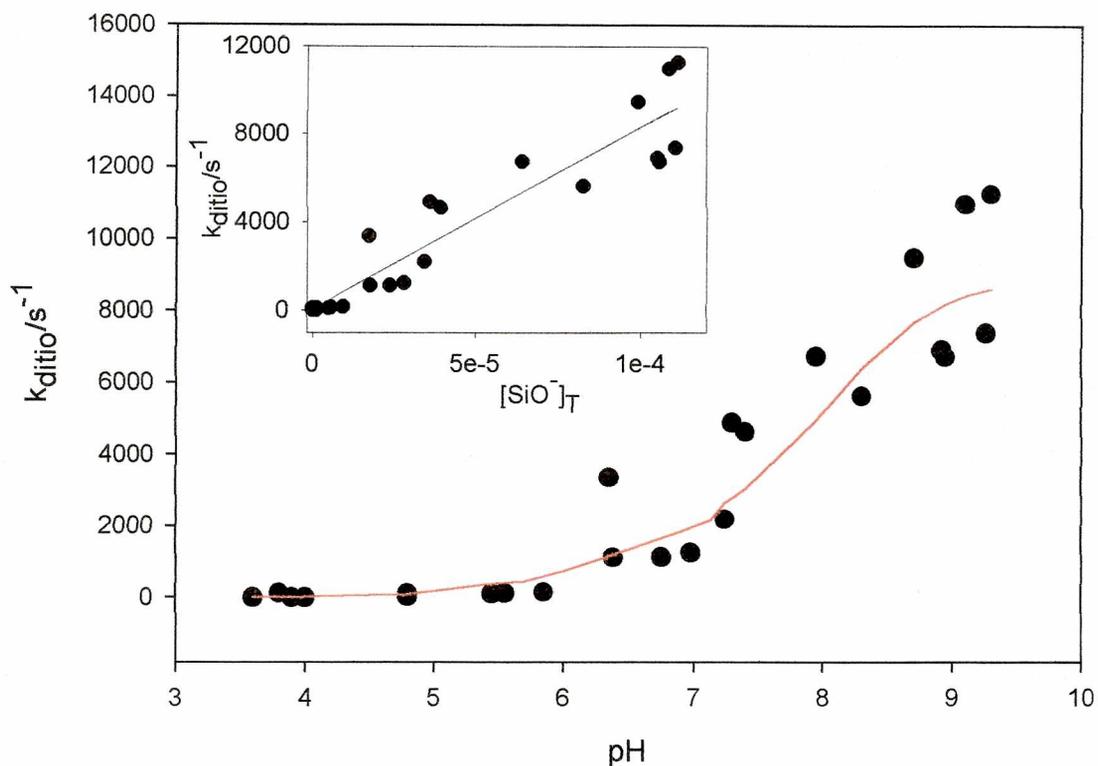


Figura A-11. Grafico de k_{ditio} vs. pH para suspensiones de 0.045 g/L de NP en presencia de $[Na_2S_2O_8] = 5 \times 10^{-3}$ M y $[SCN^-] = 0.015$ M a 298 K. **Cuadro superior:** grafico de k_{ditio} vs. $[SiO^-]_T$ obtenidos para los mismos experimentos de la figura principal a varios pH desde 3.5 a 9.5.

A-V Síntesis de polímeros

Reacciones de los monómeros con el transiente superficial SiO•. Detalles del mecanismo de reacción.

Como se mencionó la absorbancia inicial de la especie SiO• disminuye al aumentar la [MV]. El ajuste de los datos experimentales que se muestran en los cuadros superiores de las figuras IV.6 y IV.9 se realizaron con una ecuación que se dedujo considerando las reacciones:

$SO_4^{\bullet-} + NP \rightarrow NPS^{\bullet}$	$k_2 = (2.5 \pm 0.6) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	R2
$[NPS^{\bullet} + >Si(OH)O^-]_{\text{superf.}} \rightarrow >Si(OH)O^{\bullet} + SO_4^{2-}$	$k_{3g} < 1 \times 10^{11} \exp[-(46 \pm 13)/RT] s^{-1}$	R3g
$[NPS^{\bullet} + \geq Si-O^-]_{\text{superf.}} \rightarrow \geq Si-O^{\bullet} + SO_4^{2-}$	$k_{3s} < 1 \times 10^3 \exp[-(2 \pm 17)/RT] s^{-1}$	R3s
$NPS^{\bullet} + RCH=CH_2 \rightarrow$	$k_{4VA} = (8.5 \pm 2) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ $k_{4VP} = (7.3 \pm 0.5) \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$	R4
$SO_4^{\bullet-} + RCH=CH_2 \rightarrow R^{\bullet}CH-CH_2-OSO_3^{\bullet-}$	$k_{6VA} = (1.5 - 1.0) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ $k_{6VP} = (1.6 \pm 0.6) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	R6
$NPS^{\bullet} + S_2O_8^{2-} \rightarrow$	$k_7 = (1.3 \pm 0.2) \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$	R7
$[NPS^{\bullet} + H_2O(ads)]_{\text{superficial}} \rightarrow NP + HO^{\bullet} + H^+$	$k_8 = 1.5 \times 10^{14} \exp[-(58 \pm 12)/RT] s^{-1}$	R8

A la temperatura de trabajo de 298 K y a $[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-3} M$ las constantes de reacciones R3s, R3g, R7 y R8 pueden escribirse como una constante global de decaimiento $k_G = 11880 s^{-1}$, donde llamamos $k_3 = k_{3g} + k_{3s} < 1130 s^{-1}$.

Utilizando la aproximación de estado estacionario para el transiente NPS• y las reacciones mencionadas se obtiene la ecuación A-1:

$$A_{SiO^{\bullet}} = \epsilon_{SiO^{\bullet}} \times l \times \left(\frac{k_3 \times [SO_4^{\bullet-}]}{k_4 \times [MV] + k_G} \right) \times \left(\frac{k_2 \times [NP]}{k_2 \times [NP] + k_6 \times [MV]} \right) \quad \text{Ecuación A-1}$$

donde $\epsilon_{SiO^{\bullet}}$ es el coeficiente de absorción molar de SiO• y l es el camino óptico de la celda de reacción. En nuestro caso $k_2 \times [NP] = 1 \times 10^4 s^{-1}$.

Como mencionamos oportunamente se trabajó con soluciones de AV de concentraciones $7.5 \times 10^{-6} M \leq [AV] < 5 \times 10^{-5} M$. Al aumentar la [AV] en este

intervalo el denominador del primer término entre paréntesis de la ecuación ($k_4 \times [MV] + k_G$) cambia en un valor que puede despreciarse frente al cambio observado para el denominador del segundo término ($k_2 \times [NPS] + k_6 \times [MV]$) variando la $[MV]$ en el mismo intervalo.

El mismo efecto se observa para la 4-VP en el intervalo de concentraciones de trabajo $5 \times 10^{-7} \text{ M} < [4\text{-VP}] < 1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Es decir que al aumentar la $[MV]$ el decaimiento de NPS^\bullet por reacción R4 es despreciable en relación al decaimiento de NPS^\bullet por las reacciones con peroxodisulfato (R7) y las reacciones superficiales (con agua adsorbida, R8, y con los silanoles deprotonados, R3s y R3g).

De esta manera, la disminución de $\text{A}_{\text{SiO}^\bullet}$ con la variación en la $[MV]$ está controlada principalmente por la reacción R6, que corresponde a la reacción del radical sulfato con los monómeros en solución.

Referencias

Referencias

- Agnello S., Boizot B., *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, 322, 84-89.
- Alegre M.L., Geronés M., Rosso J.A., Bertolotti S.G., Braun A.M., Mártire D.O., Gonzalez M.C., *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3117-3125.
- Alfassi Z.B., Huie R.E., Neta P., Shoute L.C.T., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8800.
- Andrieux D., Jestin J., Kervarec N., Pichon R., Privat M., Olier R., *Langmuir* **2004**, 20, 10591-10598.
- Astumian R.D., Schelly Z.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 304 – 308.
- Baxendale J.H., Bevan P.L.T., Scott D.A., *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, 64, 2389-2397.
- Barzykin A.V., Shushin A.I., *Biophys. J.* **2001**, 80, 2062 – 2073.
- Behar D., Bevan P.L.T., Scholes G. J., *Phys. Chem.* ,**1972**, 76, 1537-1542.
- Berthod A., *J.Chromatogr.*, **1991**, 549, 1 – 28.
- Beitz T., Bechmann W., Mitzner R., *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6766.
- Bergna H.E, *The colloid Chemistry of silica*, Capítulo 1, Adv. Chem. Ser. 234, ACS, 1994.
- Black E. D., Hayon E., *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 3199.
- Bornemisza E., Introducción a la química de suelos, Monografía no.25. OEA, 1982.
- Brusa M.A., Churio M.S., Grela M.A., Bertolotti S.G., Previtali C.M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2383 – 2387.
- Buxon G.V., Vides M., Salmon G.A., Williams J.E., *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2000**, 2, 237 – 245.
- Chianelli R. R., Yácaman M. J., Arenas J., Aldape F., *Journal of Hazardous Substance Research*, Vol 1, **1988**.
- Chin, M., Winw, P.H., *J. Photochem. Photobiol. A*, **1992**, 69, 17 - 25.
- Churio M.S., Brusa M.A., Grela M.A., *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2003**, 2, 7, 754 – 758.
- Clifton C.L., Huie R.E., *Int. J. Chem. Kin.*, **1989**, 21, 677-687
- Conner W. C., Pajonk G. M., Teichner S., *J. Adv. Catal.* **1986**, 34, 1.
- Creaser I. I., Edwards J. O., *Top. Phosphorus Chem.*, **1972**, 7, 379.
- Currie E.P.K., Norde W., Cohen Stuart M.A., *Advances in Colloid and Interface Science*, **2003**, 100 -102, 205-265

- Czapski G., Holcman J., Bielski B.H.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11465 – 11469.
- Das T. N., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 9142.
- Elliot A.J., Sopchysshyn F.C., *Int. J. Chem. Kinet.*, **1984**, 16, 1247.
- Exley C., *J. Inorg. Chem.*, **1998**, 69, 139 – 144.
- George C., Chovelon J.M., *Chemosphere*, **2002**, 47, 385 - 393.
- Glinka, Y.D. *Phys. Rev.B*, **2000**, 62, 4733.
- Gonzalez M.C., San Román E., Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Hdb Env Chem*, Vol. 2, Part M, 2005, pp.49 - 75.
- Gonzalez M.C., Mártire D.O., Braun A.M., *Recent Res. Devel. in Photochem.& Photobiol.*, **1998**, 2, 25 – 45.
- Hasegawa K., Neta P., *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 854.
- Herrmann H., Hervens B., Jacobi H.W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R., *J. Atmos. Chem*, **2000**, 36, 231 - 284.
- Hoffman M.R., Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Hdb Env Chem*, Vol. 2, Part M, **2005**, pp.77 - 118.
- Hug, G. L., Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution, in: *Nat. Stand. Ref. Data Ser., U.S. Nat. Bur. Stand.*, **1981**, 69.
- Huie R. E, Barker J. R. ed., Word Scientific, New Jersey, *Advanced Series in Physical Chemistry*, Vol. 3, **1995**.
- Huie R.E., Clifton C.L., *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8561 - 8567.
- Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*; Wiley, New York, **1979**.
- Jacob D.J., Heterogeneous Chemistry and Tropospheric Ozone. Critical Review paper for the North American Strategy for Tropospheric Ozone (NARSTO), Atmospheric Environment, Feb. **1999**.
- Jiang P.Y., Katsumura Y., Nagaishi R., Domae M., Ishikawa K., Ishigure K., Yoshida Y., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88, 1653.
- Jury W. A.; Gardner W. R.; Gardner W. H. *Soil Physics*, 5th ed.; Wiley: New York, **1991**.
- Kato, 2003 Kato K., Uchida E., Kang E.-T., Uyamaa Y., Ikada Y., *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 209 - 259.
- Kasemo B., *Surface Science*, **2002**, 500, 656 - 677.

- Kemsley K., Moore J.S., Phillips G.O., Sosnowski A., *Acta Vitaminol. Enzymol.* **1974**, 28, 263 - 267.
- Kickelbick G., *Progr. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83.
- Kropp P.J., Daus K.A., Tubergen M.W., Kepler K.D., Wilson V.P., Craig S.L., Baillargeon M.M., Breton, G.W., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3071.
- Kurtz C., Ziegler K., Chadwick O.A., Kelley E.F., Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference, **2001**, 3805.
- Kuzmin V.A., Chibisov A.K., *High Energy Chem*, **1970**, 4, 146.
- Lee S., Laibinis P.C., *Biomaterials*, **1998**, 19, 1669 – 1675.
- Levy H, Dasgupta A, Lin A, Blackwell W, Mosley AM, Okarma T., *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **1995**, 33, 5, 457 - 62.
- Levine, Ira N., Fisicoquímica, 4ta. Edición, **1996**, Madrid, Mc. Graw Hill. Vol. 2.
- Litter M.I., Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Hdb Env Chem*, Vol. 2, Part M, **2005**, pp. 325 - 366.
- Matzner R. A., Bales R. C., Pemberton J. E., *Applied Spectroscopy* **1994**, 48, 9, 1043 - 1053.
- Mártire D.O., Gonzalez M.C., Ed. *Science Reviews, Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. Vol. 26, 2001, pp201 - 218.
- Mártire D. O., Rosso J. A., Bertollotti S., Carrillo Le Roux G., Braun A. M., Gonzalez M.C. *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 5385.
- McArdle J.V., Hoffmann M.R., *J.Phys. Chem.*, **1983**, 87, 5425 - 5429.
- Maruthamuthu P., Neta P., *J. Phys. Chem.*, **1977**, 81, 1622.
- Maruthamuthu P., Neta P., *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 710.
- McAskill N.A., Sangster D.F., *Aust.J.Chem*, **1979**, 32, 2611 - 2615.
- McElroy W. J., *J.Phys. Chem.* **1990**, 94, 2435.
- McGinniss V.D., Kah A.F., *J. Coat. Technol.* **1977**, 49, 61- 76.
- Moise T., Talukdar R.K., Frost G.J., Fox R.W, Rudich Y., *Journal of Geophysical Research*, **2002**, 107, No. D2.
- Mori H., Müller A.H.E., Klee J.E., *Polymeric Materials: Science & Engineering* **2004**, 90, 329 - 330.

- Natal-Santiago M.A., Hill J.M., Dumesic J.A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 140, 199 - 214, 1543 - 1554.
- Nagarajan V., Fessenden R.W., *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2330 - 2335.
- Neta P., Huie R. E., Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 1027.
- Okamoto K., Terazima M., Hirota N., *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 10445.
- Ong S., Zhao X., Eisenthal K.B., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 191, 327.
- Percy M. J., Barthet C., Lobb J.C., Khan M.H., Lascelles S.F., Vamvakeki M., Armes S. P., *Langmuir*, **2000**, 16, 6313 - 6920.
- Percy M. J., Michailidou V., Armes S. P., Perruchot C., Watts J. F., and Greaves S. J., *Langmuir*, **2003**, 19, 2072 - 2079.
- Qianli Ma, Lixia Gu, Shiyu Ma, Guanghui Ma., *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83, 1190 - 1203.
- Rivera D., Poston P.E., Uibel R.H., Harris L.M., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 1543 - 1554.
- Roebke W., Renz M., Henglein A., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **1969**, 1, 39 - 44.
- Ross A.B.; Mallard W.G.; Helman W.P.; Buxton G.V.; Huie R.E., Neta, P. NDRL-NIST Solution Kinetics Database:- Ver. 3.0, Notre Dame Radiation Laboratory, Notre Dame, IN and National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. **1998**.
- Rosso J.A., Rodríguez Nieto F.J., Gonzalez M.C. and Mártire D.O., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **1998**, 116, 21-25.
- Rosso J.A., Alegretti P.E., Mártire D.O., Gonzalez M.C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 205 - 210.
- Rosso J.A., Caregnato P., Mora V.C., Gonzalez M.C., Mártire D.O., *Helvetica Chimica Acta*, **2003**, 86, 2509 - 2524.
- San Román E. A., Gonzalez M. C. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3532.
- Schuler R.H., Patterson L.K., Janata E, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2088 - 2089.
- Schwarz H.A., Bielski B.H.J., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 1445.
- Sefcik J., Goddard W. A., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2001**, 65, 24, 4435 - 4443.
- Shield S.R., Harris J.M., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8527 - 8535.
- Shoute L.C.T., Alfassi Z.B., Neta P., Huie R.E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3238.
- Skuja L., *J.Non-Cryst. Solids*, **1994**, 179, 51.

- Steenken S., Free Radicals: Chemistry, Pathology and Medicine; ed. C. Rice-Evans and T. Dormandy, Richelieu Press, London, **1988**; pp 51.
- Sterpone N., Emeline, A.V., *Int. J. Photoenergy*, **2002**, 4, 91 - 131.
- Subramanian V., PhD Theses in Materials Science and Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, **1998**.
- The Merck Index, Eleventh Edition, S. Budavari Ed., Merck & Co. Inc., Rahway, N.J. USA. **1989**.
- Tiarks F., Landfester K., Antonietti M., *Langmuir*, **2001**, 17, 5775 - 5780.
- Triebel W., Guntau M., Mühlig Ch., Wiese A., *Gastechnische Berichte*, **1998**, 71C, 67 - 72.
- Tripp C. P., Hair M. L., *Langmuir*, **1993**, 9, 3523.
- Tripp C. P., Hair M. L., *Langmuir*, **1991**, 7, 923.
- Vogel A., A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis (Theory and Practice), 3rd ed.; Longmans, Green, and Co.: London, **1947**, pp. 358.
- Wagner I., Karthäuser J., Strehlow H., *Ber. Bunsenges. Chem.* **1986**, 90, 861.
- Wardman P., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, 18, 1637.
- Werst D.W., Vinokur E.I., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1587 - 1593.
- Xiao-Ying Yu, Zhen-Chuan Bao, and Barker J. R., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 295 - 308.
- Yang D., Li W. , Kang Q. , Shen D. *Colloids and Surfaces A*, **2003**, 113 - 123.
- Yoshida A., *The colloid Chemistry of silica*, Capítulo 2, Adv. Chem. Ser. 234, ACS 1994.
- Yu X., Bao Z., Barker J.B., *J. Phys. Chem.* **2004**, 108, 295 - 308.
- Zemel H., Ph.D., Thesis, Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh, **1976**.
- Zhuralev L.T. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**, 173, 1.
- Zhuralev L.T., *Langmuir*, **1987**, 3, 316.
- Zhu L., Nicovich J.M., Wine P.H., *J. Phys. Chem A*, **2005**, 109, 3903 - 3911.