

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

EFECTOS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE CELDAS ALOTRÓPICAS EN SOLUCIONES LÍQUIDAS

TESIS QUE PRESENTA: M. C. EDUARDO LÓPEZ SANDOVAL

COMO UNO DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN TECNOLOGÍA AVANZADA

MEXICO, DF. Junio de 2005

F

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

CGPI-14

	ACTA DE REV	ISION DE TESIS
En la Ciudad de mayo del 200 por el Colegio de Pro para examinar la tesi en soluciones líquid	<u>México, D.F.</u> siendo <u>5</u> se reunieron los miem fesores de Estudios de Po s de grado titulada: "Efec fas "	las <u>11:00</u> horas del día <u>27</u> del mes de ibros de la Comisión Revisora de Tesis designada osgrado e Investigación de <u>CICATA-IPN</u> tos físicos y químicos de celdas alotrópicas
Presentada por el alu	imno:	
LOPEZ	SANDOVAL	EDUARDO
Apellido paterno	materno	nombre(s)
	(Con registro: B 0 0 1 5 7 8
aspirante al grado de	: DOCTORADO EN TEC	NOLOGIA AVANZADA
El Director	de Tesis	El Coodirector de Tesis
Dr. Carlos Vá	zquez López	Dr. Eduardo San Martin Martinez
		d
Dr. Miguel Ar	ngel Aguilar Frutis	Dr. José Antonio Calderón Arenas
Dr. Miguel Ar	ngel Aguilar Frutis	Dr. José Antonio Calderón Arenas



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL COORDINACION GENERAL DE POSTGRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México D. F. el día 09 del mes de Junio del año 2005, el (la) que suscribe Eduardo López Sandoval alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro B001578, adscrito a CICATA-Unidad Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de: Dr. Carlos Vázquez López y Dr. Eduardo San Martín Martínez, y cede los derechos del trabajo intitulado "Efectos físicos y químicos de Celdas Alotrópicas en soluciones líquidas", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: **E-mail: lalocaos@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Eduardo López S.

Eduardo López Sandoval

Nombre y firma

DEDICATORIA

A LA MEMORIA CIENTÍFICA Y HUMANISTA UNIVERSAL DE ALBERT EINSTEIN:

A 100 años de su revolución científica, a èl le tomó tan sólo 5 años desarrollar sus teorías, a mí nada más cinco años hacer mi tesis doctoral: ¡¡Que grande fuimos colega!!

AGRADECIMIENTOS:

AL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL y al Programa Institucional de Formación de Investigadores "P.I.F.I." para la realización de mi Programa Doctoral.

AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA (CICATA) DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL: Habiendo estado como Director el Doctor: José A. I. Díaz Góngora, de quien solo he recibido atención y por permitirme realizar el presente Trabajo de Investigación en el **Departamento de Tecnología Avanzada** con la dirección de los Doctores Carlos Vázquez López y Eduardo San Martín Martínez.

INDICE GENERAL

CONTENIDO

DEDICATORIA AGRADECIMIENTO INDICE GENERAL INDICE DE TABLAS INDICE DE FIGURAS RESUMEN ABSTRACT	ii iv vi vii xii xiii
 INTRODUCCIÓN II ANTECEDENTES 2.1 Generalidades del agua 2.2 Tratamiento del agua dura 2.2 Tratamiento del agua dura 2.2 Método de cal-carbonato de sodio 2.2 Método de suavización con cal-carbonato 2.3 Método de intercambio iónico 2.4 Método de filtración de agua dura por ósmosis inversa 2.5 Tratamiento magnético del agua dura 2.3 Aspectos teóricos de las técnicas usadas en esta trabajo 2.3.1 Plasmones superficiales 2.3.1.1 Estructura teórica para el cálculo por islas de oro 2.3.1.2 Método de Reflexión Totalmente Atenuada (ATR) 2.4 Estructura teórica de dispersión de luz por teoría de Mie 2.4.1 Medición de luz dispersada 2.4.2 Dispersión por partículas grandes 2.4.4 Arreglo experimental 2.4.5 Obtención Atómica 2.5.1.2 Sistema del quemador 2.5.1.3 El microcomputador III OBJETIVOS 3.1 Objetivos generales 3.2 Objetivos generales 3.2 Objetivos generales 3.2 Objetivos generales 3.3 Metodología experimental 4.3 1 Medida del cambio de la función dieléctrica del agua tratada usando 	$\begin{array}{c}1\\2\\2\\7\\7\\8\\11\\3\\14\\5\\5\\2\\2\\3\\3\\3\\3\\4\\6\\9\\4\\2\\4\\4\\5\\4\\6\\4\\6\\4\\7\\4\\7\\4\\7\\4\\8\end{array}$
la técnica de resonancia de plasmones superficiales	48

4.3.1.1 Método de medición con nanopartículas	48
4.3.1.2 Método de medición con la Reflexión Totalmente Atenuada (ATR)	49
4.3.2 Preparación de los depósitos de carbonatos con agua de la llave	50
4.3.3 Método de dispersión de luz por efecto Tyndall	51
4.3.4 Medición del sobrepotencial de corrosión	52
V RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	54
5.1 Caracterización de la celda alotrópica	54
5.2 Plasmones superficiales	56
5.2.1 Medición con nanopartículas	56
5.2.2 Medición con ATR	61
5.3 Efecto Tyndall	68
5.4 Granulometría	70
5.5 Difracción de Rayos X	71
5.6 Microscopía óptica de los precipitados	80
5.7 Emulación del efecto alotrópico	81
5.8 Determinación de concentración de iones en función del tiempo,	
por Absorción Atómica	82
5.9 Potencial de electrodo	84
5.9.1 Evolución de los carbonatos en solución	88
5.9.2 Disminución de la energía libre mediante campos eléctricos	91
VI CONCLUSIONES	95
VII BIBLIOGRAFÍA	97
ANEXOS	101

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Análisis de aguas de lluvia relativamente puras	4
Tabla 2 Impurezas comunes en el agua cuando se emplea para	
alimentación de calderas	5
Tabla 3 Tolerancia de calidad para las aguas industriales de proceso	6-7
Tabla 4 Tipos de dureza	8
Tabla 5. Elementos analizados por LDE.	44
Tabla 6 Posiciones de resonancia y sus valores interpolados de la	
parte real de los dieléctricos.	59
Tabla 7. Incremento de la función dieléctrica medida por resonancia	
de plasmones superficiales.	60
Tabla 8. Medida del cambio de índice de refracción del agua bidestilada	
calentada hasta 50°C y agitada.	66
Tabla 9. Medida del cambio de índice de refracción del agua de la llave	
calentada hasta 50°C y agitada.	66
Tabla 10. Medida del cambio de índice de refracción del agua carbonatada	i
calentada hasta 50ºC y agitada.	67
Tabla 11. Parámetros de crecimiento para la formación de carbonatos	
en solución	70
Tabla 12. Valores obtenidos para la calibración lineal	82

INDICE DE FIGURAS

	Pagina
Figura 2.2.1 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del	-
carbonato cálcico	10
Figura 2.2.2 Efecto de los carbonatos solubles en la reducción de	
dureza de carbonato cálcico en los procesos de suavizad	ción
en frío y en caliente.	10
Figura 2.2.3 Aluminosilicato cristalino hidratado	11
Figura 2.2.4 Jaulas de zeolita	11
Figura 2.2.5 Croquis diagramático que muestra los cambios en	
los lechos de zeolitas durante la suavización y	
regeneración	12
Figura 2.2.6 Principio de la osmosis inversa.	14
Figura 2.3.1 Electrones que penetran una delgada lámina de aluminio	
tienden a perder su energía en unidades discretas	16
Figura 2.3.2 Movimiento de una onda de plasma.	17
Figura 2.3.3 Un haz de electrones rápidos son reflejados en	
una superficie metálica excitando dos tipos de plasmones.	19
Figura 2.3.4 La mecánica cuántica predice la existencia en el	
punto A de una onda evanescente que atraviesa la interfaz	
Figura 2.3.5 Configuración de Krestchmann	24
Figura 2.3.6 Incidencia del campo electromagnetico en la interfase	<u>.</u>
metal-dielectrico	24
Figura 2.3.7 Comportamiento cualitativo de las relaciones de dispersion	07
para plasmones no radiativos y radiativos.	27
rigura 2.3.6 El metodo ATR. Telación de dispersión (DR) de SPW	20
Figure 2.2.0 Esqueres que muestre un sisteme ATP de Kretschmann	20
rigura 2.3.9 Esquerita que indestra un sistema ATR de Rietschinarin	28
Figura 2 3 10 Esquema que muestra el cálculo de la reflectancia para	20
tres medios mediante el sistema ATR para una configura	rión
de Kretschmann	29
Figura 2 3 11 Reflectividad teórica SPR de una película delgada de oro	20
de espesor 45 nm	30
Figura 2.3.12 Esquema para un sistema de n medios de acuerdo a la	00
configuración de Kretschmann	31
Figura 2.4.1 Nefelómetro	32
Figura 2.4.2 Esquema experimental de la granulometría	35
Figura 2.4.3 Cámara del granulometro donde se agita la muestra	35
Figura 2.4.4 Intensidad de dispersión angular para esferas de sílice	
de diferentes tamaños, normalizadas con el volumen	.36
Figura 2.4.5 Promedio de la intensidad de dispersión teórica para	
un conjunto de esferas de SiO ₂ con 16-84 µm de diámetro	.37
Figura 2.4.6 Histograma de los valores de contribución y curvas de	
suavización para partículas de 40 μ m de diámetro a conce	ntraciones
de 100 y 200 ppm	38

Figura	2.5.1	Esquema experimental de absorción atómica	39
Figura	2.5.2	Grafica de calibración de la absorbancia	40
Figura	2.5.3	Esquema de un experimento de Absorción Atómica	40
Figura	2.5.4	Esquema del dispositivo de absorción atómica (AA)	41
Figura	2.5.5	Lámpara de cátodo hueco (LCH)	42
Figura	2.5.6	Proceso de emisión de la lámpara de cátodo hueco	43
Figura	2.5.7	Lámpara de descarga sin electrodo (LDE)	43
Figura	2.5.8	quemador de la absorción atómica	45
Figura	4.3.1	Imagen de las islas de oro tomada con el microscopio	
		de fuerza atómica	48
Figura	4.3.2	Montaje experimental del efecto Tyndall	52
Figura	. 4.3.3	3 Arreglo experimental para medir el potencial y la corriente	53
Figura	. 5.1.′	Arreglo experimental para determinar el campo magnético	
		superficial de las celdas.	54
Figura	5.1.2	Diagrama esquemático que muestra los pasos realizados	
		en la medición campo magnético de la celda alotrópica	55
Figura	5.1.3	. Mapa superficial del campo magnético de la celda alotrópica	55
Figura	5.2.1	Espectro de absorción de las islas de oro para el agua	
		Destilada	56
Figura	5.2.2	Espectro de absorción de las islas de oro para el agua	
		Ultrapura	57
Figura	5.2.3	Espectro de absorción de las islas de oro para agua ultrapura	
		calentada y agitada	58
Figura	5.2.4	Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire	61
Figura	5.2.5	Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en	~ ~
		agua bidestilada	62
Figura	5.2.6	Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en	~~
		Aire y agua bidestilada	62
Figura	5.2.7	Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire	~~
F :		y agua bidestilada a 50°C tratada con ceida alotropica y testigo	63
Figura	5.2.8	Espectro AIR-SPR de una película delgada de plata	
		en aire y agua bidestilada a 50°C y entriada a 26°C tratada	~~
F :	F 0 0	con ceida alotropica y testigo	63
Figura	J.Z.9	Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en alre	64
Eigura	y 521	agua de la llave a 50 C, tratada con la ceida alotropica y testigo 0 Espectre ATR SPR de una polícula delgada de plata en aire	0 04
Figura	J.Z.	\mathbf{U} Espectito ATR-SFR de una pericula delgada de plata en alle	
	у	alda alatrónica y tastigo	61
Eigura	521	eiua alui opica y lesligo 1 Espectre ATR SPR de una polícula delgada de plata, en aire y	04
Figura	J.Z. I	T Espectito ATT-SETT de una pericula delgada de plata en alle $\frac{1}{2}$	y
		v testigo	65
Figura	521	y lesligo 2 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire	05
rigura	J.Z. I	2 Espectito ATN-ST R de una pericula delgada de plata en alle carbonatada a 50°C y enfriada a 26°C tratada con la celda	
		alotrónica y testigo	65
Figura	531	Evolución del efecto Tyndall, con un incremento gradual en	00
. iguia	5.5.1	la temperatura	68
Figura	541	Distribución de tamaños de partículas en suspensión	71
iguia	J. T .I	Distribución de tamanos de particulas en suspension	11

Figura 5.5.1 a) DRX de los carbonatos tratados con el testigo; b) DRX de lo	os
de tratamiente	70
Figure 5.5.2 a) DPV do los corbonatos tratados con ol testigo: b) DPV do los	
rigura 5.5.2 a) DRA de los carbonalos tratados con la colda. Ambas con 50 horos	5
de tratamiente	70
Figure 5.5.2 a) DDV do los corbonetes tratados con al testigo: b) DDV do	12
Figura 5.5.5 a) DRA de los caliboliaios iraiados con el testigo, b) DRA de	
de tratemiente	70
Ciercia E E A a) DDV da las contantas tratadas con al testino: h) DDV	13
de les esthenates tratades con la solda. Ambas con 100	
berge de tratamiente	72
Figure 5 5 5 a) DBV do los corbonatos tratados con al testigo: h) DBV do	13
Figura 5.5.5 a) DRA de los carbonatos tratados con la coldo. Ambos con 150	
horas de tratemiente	74
Figure 5 5 6 Evolución de los concetros de DDV de los precipitados de	74
Figura 5.5.6 Evolución de los espectitos de DRA de los precipitados de	
caco3 iraiados com la celua alemzada, depositados	75
Figure 5 5 7 Evolución de los concetros de DDV de los precipitados	75
de CoCO, tratados con colda sin storrizor, depositados	
$CaCO_3$ iradados con celua sin alemzal, depositados	76
Figura 5.5.9 Evolución de los espectres de DPV de los precipitados de	70
CaCO, tratados con un voltais de 1.5 V depositados	
$CaCO_3$ italados con un voltaje de -1.5 V, depositados	77
Figura 5 5 9 Evolución de los espectros de DPX de los precipitados de los	11
carbonatos tratados con un notencial de +1.5 V denositados	
sobre un sustrato de silicio	78
Figura 5 5 10 Cambio estructural inducido por el tratamiento alotrónico	79
Figura 5.6.1 Imágenes del microscopio óptico de los sedimentos originados	2
de la solución no tratada (Testigo) y de la solución	5
tratada alotrónicamente (Celda)	80
Figura 5 7 1 Microfotografías de sedimentos de gotas de agua sometidas	00
a un campo eléctrico de 10 kV/cm (muestras tratadas) y gotas	3
testigo (muestras no tratadas	81
Figura 5.8.1 Curva de calibración lineal para el cálculo de la dureza	82
Figura 5.8.2 Evolución de los iones en solución	83
Figura 5.8.3 Deposición de sales sobre el recipiente de una solución de	
aqua carbonatada que muestra incrustaciones de los car	bonatos
(testigo), y la muestra con la celda libre de ellos	84
Figura 5.9.1 Evolución de la corriente superficial del testigo y la celda	85
Figura 5.9.2 Evolución del potencial superficial con respecto a un electrodo)
de calomel del testigo v la celda	85
Figura 5.9.3 Celda alotrópica abierta	86
Figura 5.9.4 solubilidad del CO ₂ a temperatura v presión variable	90
Figura 5.9.5 potencial de nucleación	104

Resumen

El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto de la "celda alotrópica" en aguas duras y semiduras. Esta celda ha sido usada para evitar la deposición de carbonatos que se adhieren a las paredes de sistemas como calderas, calentadores, sistemas de enfriamiento y tuberías. Se han reportado los siguientes efectos en su uso industrial: a) Reducción de la cantidad de sarro formado; b) producción de depósitos salinos menos tenaces; c) remoción fácil del sarro existente.

El origen fisicoquímico del funcionamiento de los dispositivos estudiados es la corrosión interna de la celda, que incrementa la intensidad del campo eléctrico superficial que de antemano existe en cualquier metal sumergido. Este campo reduce la energía libre de Gibbs de formación de núcleos cristalográficos. La formación de estos núcleos ha sido verificada por mediciones dieléctricas del líquido usando cuatro técnicas: efecto Tyndall, resonancia de plasmones superficiales, reflexión totalmente atenuada y granulometría. Los minerales precipitados presentan las dos formas cristalográficas del carbonato de calcio cuando la solución acuosa ha sido tratada con la celda. También se ha observado un cambio microscópico en el hábito de crecimiento de los precipitados.

Concluimos que el fenómeno está caracterizado por un efecto de electrofloculación de los minerales que están en solución. De manera que la precipitación ocurre en el fondo del contenedor y no se adhiere a las paredes, debido a la heterogeneidad de las formas cristalográficas que la forman.

Abstract

The objective of this work is to study the effect of the "allotropic cell" on the hard water. This cell has been used to avoid the deposition of some carbonates that adhere to water systems as heaters, boilers and pipes. This device has been used in the industry, where the following effects have been observed: Inhibition of scale formation; b) production of a less tenacious scale; c) easy removal of existing scale.

The physics and chemistry behind these effects are based on the internal corrosion of the cell walls. This corrosion increases the surface electric field of the cell, which in turn decreases the Gibbs free energy of crystalline nucleation. The presence of this nucleation has been verified by dielectrical measurements of the solution using four techniques: Tyndall effect, surface plasmons resonance, attenuated total reflection, and granulometry. By x-ray diffraction it has been shown the presence of the two common crystallographic shapes of calcium carbonate in the mineral precipitates when the solution has been treated with the allotropic cell. By optical microscopy a change of the crystalline habit has also been observed.

In conclusion, this phenomenon is characterized as an electrofloculation effect of the minerals in solution. The precipitates fall down to the container bottom, rather than to the walls. Due to the mixture of crystallographic shapes the precipitates do not adhere.

I. INTRODUCCIÓN

La formación de deposiciones de sales o incrustaciones en sistemas acuosos es un problema muy serio, cuya solución es atendida por procesos costosos, como los ablandadores químicos. El carbonato de calcio es el componente predominante del sarro depositado por agua natural, especialmente en enfriadores y en sistemas acuosos calientes.

Hay algunas alternativas que no involucran el uso de químicos, como por ejemplo el uso de campos magnéticos (Baker & Judd, 1996). Pasando el agua a través de un campo magnético estático (B=0.5 T, razón de flujo=0.1m/s), el cual produce un sarro menos tenaz debido a un cambio en la morfología de los cristales formados.

Otra alternativa es el uso de un dispositivo que se conoce con el nombre de "celda alotrópica" (Patiño, 1996), que ha sido utilizada en algunas industrias. Los resultados del uso de estas celdas que se han observado en algunas industrias ha motivado la investigación de comprender el fenómeno físico y químico que sucede con las sales disueltas en el agua.

Uno de los efectos de la "celda alotrópica" es que induce un cambio dieléctrico en el agua, el cual ha sido estudiado por medio del método de resonancia de plasmones superficiales sobre islas de oro (Muñoz et al, 2004).

Este dispositivo consiste en una cámara cilíndrica cerrada y herméticamente sellada, de latón (tubo comercial de una aleación de 64% de Cu y 32% de Zinc, que fue determinado por EDS). En el interior de esta cámara hay una pasta electrolítica hecha de polvo de hierro y una solución de ácido ascórbico. La celda mide 2.5 cm de diámetro y 13 cm de longitud. Para usos industriales, la celda mide 90 cm de longitud con el mismo diámetro.

En este trabajo estudiamos la "Celda Alotrópica" (Marca Registrada por Alotropía Aplicada de México, S. A. de C. V.), y comercializada en otros países, y que han sido utilizados en la prevención y corrección del depósito de sarros y sales minerales en sistemas acuosos y de combustión (Patiño, 1996). Estos efectos son muy semejantes a los que inducen los dispositivos magnéticos en el sarro. Las celdas han sido utilizadas con éxito en la industria que involucra procesos de intercambio de calor (calderas, torres de enfriamiento), en sistemas de agua potable y de uso doméstico (industria hotelera) y en el diesel de los autobuses de transporte público de algunas ciudades de Estados Unidos, para evitar la oclusión de inyectores y disminuir la emisión de gases contaminantes.

A pesar del éxito que este dispositivo ha tenido, su funcionamiento no ha sido entendido hasta la fecha. La físico-química involucrada en los cambios de las propiedades de solubilidad de los solutos tratados es desconocida. Ésta es la razón principal por la cual se realiza la investigación de los efectos físicos y químicos de las celdas alotrópicas en soluciones líquidas.

II. ANTECEDENTES DEL AGUA

2.1 GENERALIDADES DEL AGUA

El agua es la sustancia más común, pero a la vez más sorprendente que existe. Sus notables propiedades, como su gran capacidad calorífica y tensión superficial han hecho posible la vida. Y también es muy útil en los procesos industriales.

Entre las propiedades físicas del agua de mayor importancia en el aspecto de control hidráulico y de la calidad están la estructura molecular, la densidad, la viscosidad, la presión de vapor, la tensión superficial, la resistencia a la difusión, el poder de solución y suspensión, la absorción de la luz, la capacidad calorífica y la absorción de calor. De forma general las propiedades físicas del agua, así como sus propiedades químicas y biológicas, dependen de la temperatura. Sus variaciones con la temperatura son tan grandes que es posible controlar los cambios o propiedades fisicoquímicas del agua a través de esta variable. Las moléculas del agua liguida ocupan un volumen de 2.97x 10^{-11} μ^3 (29.7 unidades ángstrom cúbicas Å³). Se presenta ya sea en forma de unidades o en grupos de moléculas H₂O, o como iones hidrógeno e hidroxilos. Aún cuando se encuentran en íntimo contacto entre si, su arreglo es no direccional y se encuentran en libertad de moverse. El espacio medio de los poros entre las moléculas es de aproximadamente de 36.7% (Fair, Geyer, & Okun 1999). Debido a su gran momento bipolar, tiene la capacidad de asociarse con otras moléculas de agua, lo que significa una gran constante dieléctrica, y que explica sus propiedades extraordinarias. Esta capacidad le ha permitido romper enlaces de otras moléculas, y solvatar iones. Esta gran capacidad de asociación y disolución es lo que ha hecho difícil encontrar el agua en estado puro.

Las aguas naturales nunca son completamente puras. Durante su precipitación y en su paso sobre o a través del suelo adquieren muchas clases de impurezas tanto disueltas como en suspensión. Las concentraciones de estas substancias rara vez son fuertes en el sentido guímico. En muchos casos su magnitud llega a ser de algunas milésimas de 1% o menor. Sin embargo, puede modificar profundamente las propiedades químicas del agua y su utilidad. Las substancias químicas que se disuelven son los gases, sales, compuestos inorgánicos y materiales orgánicos complejos tanto naturales como sintéticos. En relación con el estado de dispersión y tamaño de las partículas mas finas, las impurezas en el agua se clasifican como a) sólidos en suspensión, b) coloides y c) solutos. Técnicamente se dice que las substancias están en suspensión cuando son tan gruesas que se pueden remover por sedimentación, o por retención en el papel filtro. El limite inferior de la gama de tamaños para esta clase de materiales se encuentra entre 0.1 a 1 µ, variando un poco según el tamaño y densidad de las partículas. Este limite se aproxima al tamaño de las bacterias y a la longitud de onda de la luz visible (0.4 a 0.8 µ) y por ello representa también el limite inferior de la visibilidad microscópica. En el estado disuelto, el material dividido o soluto, se encuentra disperso homogénea y molecularmente (o iónicamente) en el solvente para formar una solución verdadera. Los tamaños de partículas van desde los átomos simples, .2 a .3 nm hasta alrededor de 1 µm. La separación de

substancias en solución real de los solventes se puede obtener mediante un cambio de fase, como la destilación, por reacción química conducente a una separación de fase, o por separación de fase, o por pemeabilización selectiva a través de membrana como en la electrodiálisis u ósmosis inversa. Entre el límite superior de las soluciones verdaderas y el límite inferior de las suspensiones, se encuentra la gama coloidal. En las dispersiones coloidales, las partículas 1) no se pueden remover del agua por la filtración ordinaria, pero se pueden separar por ultrafiltración o diálisis a través de los poros de membranas. 2) no son visibles microscópicamente, pero pueden visualizarse, como puntos de luz en un haz de Tyndal o en el microscopio electrónico, 3) no se sedimentan por gravedad debido a su movimiento browniano pero se puede forzar su sedimentación en una centrífuga, o ultracentrifuga. Las partículas coloidales pueden ser tanto agregadas como moléculas grandes simples, como por ejemplo, las moléculas de proteína o almidón.

Todos los gases, líquidos y sólidos pueden disolverse para formar soluciones verdaderas. La concentración de soluto puede tener cualquier valor inferior a un determinado límite. La solubilidad resultante es un número fijo para una determinada temperatura y presión y solvente, es decir la concentración de soluto presente cuando la solución se encuentra en equilibrio con un exceso de soluto puro. En general las solubilidades de los sólidos y líquidos dependen muy ligeramente de la presión, y muy dependiente de la temperatura. Las solubilidades de las sales inorgánicas aumentan con la temperatura, pero existe una serie de compuestos de calcio importante en la química del agua, incluyendo el CaCO₃, CaSO₄ y Ca(OH)₂, que decrecen en solubilidad con el aumento de la temperatura. De los dos tipos de solución en agua, los solutos como el oxigeno, el alcohol y el azúcar se encuentran dispersos como moléculas sencillas en el agua como solvente. Otras substancias principalmente las sales, los ácidos o las bases se disuelven o reaccionan con el agua para dar soluciones que contienen partículas cargadas denominadas iones. Las solubilidades de substancias que generan soluciones iónicas son fuertemente afectadas por la presencia de cantidades adicionales de alguno de los iones que las forman.

Las solubilidades aparentes de todos los tipos de material pueden ser afectadas por reacción química con el agua o con otros solutos. Así el carbonato de calcio que tiene una solubilidad real de 13mg/L en agua pura, tiene una solubilidad mayor en agua que contenga CO₂ a causa de una reacción química con este.

Soluciones de solutos ionizados. En la mayor parte de las sales inorgánicas simples, la unión es predominantemente iónica. Por ejemplo los cristales de la sal común NaCl, se pueden describir como compuestos de iones Na⁺ y iones Cl⁻, colocados alternativamente en un arreglo tridimensional unidos entres si por atracción electrostática. Cuando estos substancias se disuelven en agua los iones se separan individualmente del cristal y la solución resultante contiene iones Na⁺ y iones Cl⁻ en números iguales Los solutos de cualquier clase que se pueden considerar como totalmente ionizados en soluciones acuosas diluidas se denominan *electrolitos fuertes*; los que forman iones hasta un grado limitado reciben el nombre de *electrolitos débiles*.

Conductancia. Las soluciones de iones conducen la electricidad, la magnitud de la conductancia depende de la naturaleza y concentración de los iones. En

soluciones acuosas diluidas, la conductancia especifica o conductividad, que es el reciproco de la resistencia especifica en ohms, es la suma de las conductividades de los iones individuales y estas a su ves son casi linealmente proporcionales a la concentración del ion. Los iones que se encuentran generalmente en el agua (con excepción de los H⁺ y OH⁻) imparten conductividades aproximadamente iguales al agua por cada equivalente y (exceptuando al Mg⁺⁺), por cada peso unitario. Por lo tanto, se pueden utilizar las mediciones de conductividad para obtener una medida aproximada y rápida del total de sales disueltas en la mayoría de las aguas.

A continuación se presenta en la tabla 1 los posibles contaminantes del agua.

	Miligramo/litro
Impurezas	(ppm)
Materia insoluble:	
Alquitrán	0.41
Carbonosas (otras diferentes de alquitrán)	8.0
Cenizas	16.0
Materia soluble:	
Perdida por ignición	6.0
Cenizas	12.1
Sólidos totales	41.0
Incluidos en materia soluble:	
Ácido sulfúrico, como SO ₄	8.0
Cloro, como Cl	2.5
Amoníaco, como NH ₃	0.41

Tabla 1: Análisis de aguas de lluvia relativamente puras (Powel, 1989).

El agua al llegar a la corteza terrestre, una tercera parte va a dar a los ríos, y la otra parte la absorbe la tierra y otra se evapora. La primera va a dar a manantiales o a pozos, o puede llegar al océano por corrientes subterráneas. En su contacto con los minerales y metales, los disuelve, lo cual se favorece mucho por los gases disueltos. Los gases principales contenidos son CO2 y O2; como el bióxido de carbono se disuelve fácilmente, en la atmósfera hay 0.04%, una gran cantidad de ella es contenida en el agua cuando cae de la atmósfera a la tierra. Además, se ve incrementada por la materia en descomposición y por los contaminantes industriales que hay en la tierra. Entonces la contaminación del agua depende mucho de la característica del terreno donde cae. La composición del agua contenida en pozos manantiales, ríos y mares, es una rica mezcla de materia orgánica e inorgánica. Entonces, la contaminación del agua depende fundamentalmente de la naturaleza del lugar. Por ejemplo, en las zonas de tierra caliza o yeso, el agua obtenida es dura. En cambio donde la tierra es alcalina, el agua también lo es, etcétera. La calidad del agua depende de otros factores como la afluente de los ríos, las estaciones por las épocas de lluvia, de seguía, etc. Además del mineral disuelto, puede haber materia en suspensión producido por la erosión de los cauces o a la descarga de residuos industriales. El agua que se utiliza en los procesos industriales, como en calderas o sistemas de enfriamiento, deben cumplir con ciertas especificaciones técnicas para su uso. Fuera de cierto

intervalo en los parámetros de calidad (dureza, alcalinidad, pH y otros) que debe cumplir el agua, su uso puede causar incrustaciones, o erosión e las tuberías. Muchas veces puede ser útil a nivel municipal, pero no a nivel industrial. Por esto es que el agua a nivel industrial debe recibir un tratamiento especial.

En la tabla 2 se muestran los posibles contaminantes minerales del agua y sus posibles efectos en las calderas. Las técnicas para el ablandamiento más aplicadas son: sedimentación libre (SL), coagulación (C), filtración (F), evaporación (E), intercambio iónico (IO), ablandamiento con productos químicos (APQ), materiales de intercambio iónico (MIO), evaporadores (Ev).

Tabla 2: Impurezas comunes en el agua cuando se emplea para alimentación de calderas (Powel, 1989).

				Efecto posible	
Constituyentes		Fórmula	Fuente	cuando se	Tratamiento para
		Química	principal del	encuentra en	removerlo del agua
			contaminante	agua para la	
				caldera	
Sólido e	en		Drenaje	Arrastres,	
suspensión			superficial,	espumas, lodos	SL, C, F, E
			residuos	o incrustación	
			industriales.		
Sílice		SiO ₂	Depósitos	Incrustación	SL, C, F, E, IO
			minerales		
Carbonato o	de	CaCO₃	Depósitos	Incrustación	APQ, MIO, E
Calcio			minerales		
Bicarbonato d	de	Ca(HCO ₃) ₂	Depósitos	Incrustación	AC, APQ, MIO, Ev
calcio			minerales		
Sulfato d	de	CaSO ₄	Depósitos	Incrustación,	APQ, MIO, Ev
calcio			minerales	corrosión	
Cloruro	de	CaCl ₂	Depósitos	Incrustación	APQ, MIO, Ev
Calcio			minerales		
Carbonato d	de	MgCO ₃	Depósitos	Incrustación	APQ, MIO, Ev
magnesio			minerales		
Bicarbonato d	de	Mg(HCO ₃) ₂	Depósitos	Incrustación	APQ, MIO, Ev
magnesio			minerales		
Cloruro	de	MgCl ₂	Depósitos	Incrustación,	APQ, MIO, Ev
magnesio			minerales	corrosión	

El agua se puede clasificar en agua dura o blanda, alcalina o ácida, de acuerdo a las características de los minerales que se encuentren en ellas. La frase "agua dura" se originó cuando se observó que el agua de algunas fuentes requiere más jabón para producir espuma que otras. El agua que requirió mas jabón fue considerada "dura" para usarse en la lavandería.

La "dureza" del agua es una medida del contenido del mineral disuelto. Cuando el agua se filtra a través de la tierra y la roca, como ya habíamos mencionado, frecuentemente hace contacto con minerales como la piedra caliza (que consiste principalmente de carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, fosfato de zinc, hidróxido de zinc y sílice) y dolomita. Pequeñas cantidades de estos minerales se disuelven en el agua, y así el agua se vuelve "dura". El agua dura es cuantificada por la concentración de minerales disueltos. Los minerales disueltos más comunes son bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, de magnesio y calcio. El agua con un total de concentración de minerales menor a 17 partes por millón (ppm) es categorizada como "blanda" por la Water Quality Association (Harrison, 1993). El agua "moderadamente dura" tiene una concentración de 60 hasta 120 ppm. El agua "dura" va de los 120 a 180 ppm. El agua "muy dura" excede los 180 ppm.

El agua dura es frecuentemente indeseable porque los minerales disueltos pueden formar sarro. El sarro es simplemente la fase sólida de los minerales disueltos. Algunos minerales son menos solubles en agua cuando la temperatura es incrementada, como es el caso principalmente del bicarbonato de calcio. Estos minerales tienden a formar depósitos sobre las superficies calientes o sección tubular que conduce el agua caliente de las calderas. El depósito de sarro puede terminar o acortar la vida de equipo que trabajan con agua dura como boilers, calderas y tuberías. El agua dura incrementa el consumo de jabón y la cantidad de "nata de jabón" formado sobre los platos. Sin embargo, en la salud, una cantidad adecuada de sales es benéfica, pero un exceso es perjudicial.

La formación del depósito de sarro es un problema muy común y costoso en muchos procesos industriales, donde se usa suministro de agua natural. Solamente en Gran Bretaña la formación de sarro en plantas de procesos industriales, donde el agua es calentada o usada como refrigerante, es estimado en un costo de 1 billón de libras por año (Darvill, 1993). Semejante costo puede ser atribuido a la limpieza (remoción del sarro) o a la pobre conductividad térmica de la superficie con sarro; la transferencia del calor es reducida en un 95% por una capa de 25 mm de espesor de sarro CaCO₃ (Glatter et al., 1980) mientras que una capa de sarro SiO₂ de 0.5 mm resulta en un decrecimiento del 90% de la transferencia del calor (Grutsch and McClintock, 1984).

El agua adecuada para alimentar las calderas es aquella que no produce sarro, corrosión y no ocasiona *arrastres* ni espumas. Este tipo de agua sólo se logra mediante un método de tratamiento como los descritos en las tablas anteriores, eliminando la mayor parte posible de los contaminantes, o al menos los necesarios para estar dentro de las normas establecidas al agua para alimentación de las calderas, como se indica en la tabla 3; o se cambian estos contaminantes por otros menos perjudiciales. Para el tratamiento del sarro que inevitablemente se deposita en las calderas existen tratamientos convencionales, como el método de cal-carbonato de sodio y algunos otros no tan convencionales como los DM. En la sección siguiente explicaremos cada uno de ellos.

	Dureza-A	Icalinidad
Industria	como mg	/I de CaCO ₃
Productos alimenticios:		
Artículos horneados	**	
Cerveza		75-100
Artículos enlatados	25-75	
Pastelería		

Tabla 3: Tolerancia de calidad para las aguas industriales de proceso (Fair et al., 1999). *

Hielo		30-50	
Lavandería:	50		
Productos Manufacturados:			
Pieles	50-135	135	
Papel	50		
Pulpa para papel	100-180		
Plásticos, claros			
Textiles, teñido	20		
Textiles, general	20		
-			

* Los valores citados sólo representan un promedio.

** Es deseable alguna dureza.

2.2 TRATAMIENTOS DEL AGUA DURA

2.2.1 MÉTODO DE CAL-CARBONATO DE SODIO

En muchos procesos industriales se usan ablandadores de agua para evitar el problema que resulta del agua dura. La solución más común es el tradicional ablandador de agua por cal-carbonato. Para este caso se usan productos químicos para la conversión de los compuestos solubles en el agua y que son responsables de la dureza en el agua, a compuestos insolubles y los cuales ya pueden ser removidos por separación mecánica.

La dureza del agua se debe, como ya mencionamos, a la presencia de sales de calcio y magnesio: bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos. También se encuentran el hierro, aluminio y manganeso, aunque no en cantidades apreciables.

A causa de que CaCO₃(s)+H₂CO₃ \Leftrightarrow Ca²⁺ + HCO₃⁻, es una reacción reversible, los iones contaminantes del agua como Ca²⁺, HCO₃⁻, con calentamiento podemos liberar CO₂ y producir CaCO₃(s) con estructura de calcita o aragonita, el cual es insoluble y termina depositado en las paredes del contenedor. De esta manera, el contenido de iones en solución disminuye y decimos que el agua se ablanda. Así, la dureza puede ser removida antes de suministrar agua a las calderas o sistemas de enfriamiento. Al contenido de iones que pueden ser removidos del agua por calentamiento se le llama dureza temporal.

Los otros iones que no pueden ser removidos por calentamiento, se les conoce como dureza permanente. En particular las sales sódicas son muy solubles, y por tanto no producen depósitos o incrustaciones, salvo en altas concentraciones, lo que es muy poco común en agua de la llave. La forma mas común en la que se encuentra disuelta en agua son: NaCl, Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH, Na₂SO₄ y NaNO₃. Estas sales no son corrosivas, pero en presencia de compuestos de magnesio, en particular sulfato de magnesio, se forma cloruro de magnesio que es una sustancia muy corrosiva.

En el pasado se ha clasificado a la dureza en el agua como temporal o permanente, aunque a veces pueden estar presentes ambas. Una mejor clasificación es dureza de carbonatos y no carbonatos, los cuales son más precisos y se muestra su clasificación en la tabla 4.

	Tabla 4: Tipos de dureza (Powel,	1989).
Clasificación	Dureza de carbonatos	Dureza de no carbonatos*
Dureza de calcio	Bicarbonato cálcico	Sulfato cálcico
	Carbonato cálcico	Cloruro cálcico
Dureza de magnesio	Bicarbonato de magnesio	Sulfato de magnesio
-	Carbonato de magnesio	Cloruro de magnesio

*La dureza de no carbonatos incluye los nitratos, pero éstos usualmente son menores en cantidad y se omiten para simplificar la exposición.

Las aguas que contienen carbonato, por calentamiento disminuyen y los no carbonatos permanecen. La dureza de los no carbonatos, son debido a los sulfatos o cloruros de calcio que permanecen en solución con el calentamiento del agua, y para poder ser removidos deben ser convertidos a carbonatos por el carbonato de sodio. A continuación se ejemplifica para el sulfato de calcio:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \Rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Entonces, los productos químicos y su cantidad necesaria difieren de la dureza de carbonatos y no carbonatos. Ambas clasificaciones deben ser usadas para su análisis y determinación.

2.2.2 MÉTODO DE SUAVIZACIÓN CON CAL-CARBONATO

El ablandamiento de agua dura se realiza con hidróxido de calcio, pero antes de llevarse a cabo esto, este se reacciona con el bióxido de carbono, para producir bicarbonato de calcio:

$$2CO_2$$
 + $Ca(OH)_2$ (insol.) \Rightarrow $Ca(HCO_3)_2$ (sol.)

Esta sustancia se agrega al bicarbonato que ya existía en solución del agua dura, observando la siguiente reacción con la cal, agregar la cantidad adecuada de cal que reaccionará con el propio bicarbonato, para producir carbonato normal insoluble que es fácilmente removible por sedimentación o filtración. A continuación mostramos la reacción:

$$Ca(HCO_3)_2$$
 + $Ca(OH)_2$ \Rightarrow $CaCO_3$ + H_2O

Algunas veces puede convenir un ablandamiento parcial y solo se suministra una cantidad de cal adecuada, de acuerdo a la dureza requerida, como es el caso del agua municipal, que no se requiere una suavización completa. Sin embargo, en aguas para calderas y otros suministros, todos los bicarbonatos, incluyendo los de magnesio y de sodio, son convertidos a carbonatos insolubles por efecto de la cal, para su posterior eliminación con el objetivo de obtener el grado máximo de suavización.

Si en el agua dura se encuentran presentes bicarbonato de sodio y magnesio, se requiere más cal de acuerdo a las siguientes reacciones:

 $\begin{array}{rcrcrcrc} Mg(HCO_3)_2 & + & Ca(OH)_2 \Rightarrow & MgCO_3 & + & CaCO_3 & + & 2H_2O \\ \\ 2NaHCO_3 & + & Ca(OH)_2 & \Rightarrow & Na_2CO_3 & + & CaCO_3 & + & 2H_2O \end{array}$

Pero los carbonatos de sodio y magnesio son solubles y no se precipitan, por lo que una cantidad de cal no induce una precipitación de dureza equivalente. Ahora requerimos una cantidad equivalente de cal para la conversión del carbonato de magnesio a hidróxido de magnesio:

 $MgCO_3$ + $Ca(OH)_2$ \Rightarrow $Mg(OH)_2$ + $CaCO_3$

Para los propósitos de no permitir que se forme el sarro, se puede dejar en solución el hidróxido de magnesio, ya que por su solubilidad, esta sal, y las demás sales no carbonatos no se depositan con el calentamiento.

Como se indicó, la solubilidad del carbonato de calcio disminuye conforme aumenta la temperatura, y esto es fundamental en el ablandamiento de agua y el control de corrosión e incrustaciones. En la figura 2.2.1 se muestra el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del carbonato dentro del rango para un tratamiento en frío. El tratamiento de aguas duras con el sistema cal-carbonato se ve favorecida marcadamente con el calentamiento, a comparación del tratamiento en frío. En la figura 2.2.2 se muestran las curvas de dureza de carbonato de calcio a 21^oC con respecto a otra temperatura a 104^oC, que muestran la ventaja del proceso en caliente con respecto al frío.



Fig. 2.2.1. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del carbonato cálcico.



Fig. 2.2.2 Efecto de los carbonatos solubles en la reducción de dureza de carbonato cálcico en los procesos de suavización en frío y en caliente.

2.2.3 MÉTODO DE INTERCAMBIO IÓNICO

Actualmente es muy común el uso de ablandadores de agua empleando zeolita por el método de intercambio iónico. Las zeolitas son un grupo de aluminosilicato cristalino hidratado que se encuentra en ciertas rocas volcánicas. Los átomos de aluminio (AlO₄) y silicio (SiO₄) forman grupos tetrahedrales coordinados. Estos están interconectados compartiendo átomos de oxigeno formando estructuras tipo jaula como se muestra en la figura 2.2.3:



Fig. 2.2.3 Aluminosilicato cristalino hidratado.

Existen muchas clases de zeolitas, algunas recientemente sintetizadas. Pero cualquiera que sea la clase, la estructura cristalina de la zeolita será tipo jaulas grandes. Las jaulas están conectadas unas a otras formando una red con muchas cavidades y canales como se muestra en la figura 2.2.4:



Fig. 2.2.4 Jaulas de zeolita.

Por cada oxigeno que no es compartido en los grupos tetrahedrales AlO₄ y SiO₄, una carga negativa es cedida a éstos. Estas cargas negativas son balanceadas atrapando metales alcalinos e iones alcalinos térreos. Entre más cationes son atrapados, más iones hidroxilos y cloruro son liberados.

Para preparar la zeolita para tratamiento de agua, esta es remojada en solución de NaCl concentrada. Las cavidades atrapan tantos iones de sodio como se pueden acomodar. Después del tratamiento, la zeolita es diseñada como Zeolita-Na. Entonces la solución salina es drenada, y la zeolita es lavada con agua para eliminar la sal extra. Cuando el agua dura fluye a través de ella, los iones de calcio y magnesio serán atrapados por la zeolita-Na. Por cada Ca²⁺ o Mg²⁺ atrapado, 2 iones Na⁺ son liberados. Con este intercambio, el agua tratada contiene una alta concentración de iones de Na⁺, pero baja concentración de Mg²⁺ y Ca²⁺. Las sales de sodio no forman sarro fácilmente y permiten la formación de espuma en el lavado; así los problemas del agua dura son evitados.

Consideremos como ejemplo a los cloruros de calcio y magnesio. Suponiendo que sus soluciones son pasadas a través de un lecho zeolita-Na:

Na₂Z Zeolita de Sodio	+	Ca(HCO ₃) ₂ Bicarbonato de Calcio	\Leftrightarrow	CaZ + Zeolita de Calcio		2Na Bicart de So	HCO ₃ ponato dio
Na₂Z Zeolita de Sodio	+	Mg(HCO ₃) ₂ Bicarbonato de Magnesio	\Leftrightarrow	MgZ Zeolita de Magnesio	0	+	2NaHCO ₃ Bicarbonato de Sodio

En la figura 2.2.5 se muestra un esquema donde se observa el cambio en el lecho de la zeolita conforme se realizan las reacciones y se desarrolla el ablandamiento. En (a) los bicarbonatos de calcio y magnesio pasan a través del lecho de la zeolita y esta va sufriendo una transformación a bicarbonato de sodio. En (b) el lecho ha sido cambiado casi a la mitad. La zeolita continuará con la transformación hasta que, como se muestra en (c) la capa de zeolita se ha adelgazado bastante hasta que algo de bicarbonato de calcio y de magnesio se fuga a través de ella y contamina el efluente. A una determinada dureza de este, se considera que el ablandamiento ha terminado, y se suspende el proceso. La capacidad de intercambio todavía existe, pero el "valor de intercambio operación", ya ha sido satisfecho. Este es el momento para regenerar este valor, lo que quiere decir es que deben ser reemplazados los iones de sodio removidos durante el tratamiento. Entonces se debe hacer la operación guímica inversa, tratando al lecho con una solución saturada de cloruro de sodio (Sal común). Entonces los iones de calcio y magnesio son liberados de la zeolita y pasan a la solución de salmuera. Así, la zeolita capta de nuevo los iones de sodio y la zeolita está nuevamente lista.



Figura 2.2.5 Croquis diagramático que muestra los cambios en los lechos de zeolitas durante la suavización y regeneración.

Las reacciones que ocurren en este proceso de depuración y regeneración son como se muestran:

CaZ	+	2NaCl	\Leftrightarrow	Na ₂ Z	+	CaCl ₂
MgZ	+	2NaCl	\Leftrightarrow	Na ₂ Z	+	MgCl ₂

El proceso de regeneración se muestra en (d), donde se hace pasar la solución salina, y el sodio sustituye al calcio y al magnesio. La regeneración no es al 100% quedando algunas trazas de las sales mencionadas, aunque esto no interfiera con la utilidad del proceso. Cuando se realiza el ablandamiento, los iones de calcio, magnesio, manganeso y hierro son extraídos de manera preferente que los iones de sodio y potasio, a causa de la fuerza preferencial de la zeolita por los cationes divalentes en contraste con los cationes monovalentes.

Pero el agua así tratada no es recomendable para beber por el alto contenido de sodio. Además, estos ablandadores pueden causar problemas ambientales. Aparte, no detienen el incremento del sarro, y no remueven el que ya se ha formado; simplemente reduce la formación del sarro.

Otros remedios para la formación del sarro, tales como el ácido y los aditivos químicos tienen todavía mas grandes desventajas, incluyendo el riesgo de contaminación y el hecho de que dañan las superficies con las que entran en contacto.

2.2.4 MÉTODO DE FILTRACIÓN DE AGUA DURA POR OSMOSIS INVERSA

En la siguiente discusión, una solución diluida y una concentrada son consideradas. La solución diluida puede ser agua limpia (o blanda) mientras que la solución concentrada contiene soluto indeseable (algún electrolito, carbonatos u otros).

En un compartimiento conteniendo una solución diluida es conectada a otro compartimiento conteniendo una solución concentrada, separadas por medio de una membrana semipermeable, las moléculas de agua se mueven de la solución diluida a la concentrada. Este fenómeno es llamado osmosis. La vejiga de cerdo son membranas semipermeables naturales. Como las moléculas de agua pasan a través de la membrana semipermeable, el nivel del agua en la solución se incrementará hasta que la presión (osmótica) prevenga una migración neta de agua en una dirección. Una presión equivalente a la diferencia de altura es llamada presión osmótica.

Aplicando presión en la solución con más alta concentración, las moléculas de agua migran de la solución con más alta concentración a la solución con más baja concentración. Este método es llamado sistema de filtración de agua por osmosis inversa. El concepto de osmosis inversa es ilustrado en la figura 2.2.6.

En esta técnica, la membrana debe ser capaz de tolerar la alta presión, y evitar que las moléculas de soluto pasen a través de ella. Las membranas se han desarrollado mucho desde las vejigas de cerdo usadas los primeros experimentos de osmosis durante los años sesentas; estas membranas fueron muy ineficientes, caras, y no muy confiables para las aplicaciones prácticas fuera del laboratorio. Los materiales sintéticos ha resuelto generalmente este problema, permitiendo a las membranas llegar a ser altamente eficientes rechazando contaminantes, y haciéndolas muy resistentes a presiones muy altas, necesarias para una operación eficiente. Esta tecnología sí funciona, aunque es cara, y ha sido usada mas comúnmente para convertir el agua salada del mar en agua potable.



Fig. 2.2.6 Principio de la osmosis inversa.

2.2.5 TRATAMIENTO MAGNÉTICO DEL AGUA DURA

Un dispositivo menos convencional para el tratamiento del sarro es mediante Dispositivos Magnéticos (DM), que tiene una larga y controversial historia (Eliassen et al,1958), aunque ha sido reportado como efectivo en numerosos ejemplos (Duffy, 1977; Donaldson and Grimes, 1988). Sus efectos reportados son que: reducen la deposición del sarro, remueven el sarro existente y/o producen un sarro más suave o menos tenaz. Muchos autores reportan un gran ahorro en energía, limpieza (remoción de sarro) y procesos a menor costo (Donalson and Grimes, 1988; Anon., 1990) de los procesos en instalaciones reales. Sin embargo, la instalación de DM ha probado ser también inefectivo en algunos casos; aunque su inefectividad ha sido raramente estudiada en dichos casos.

Revisando la literatura se llegó a la conclusión de que el mayor número de éxitos reportados de los DM ha ocurrido en sistemas con recirculación continua que permiten el tratamiento repetido del agua. Experiencias reportadas describen una acumulación de sarro sedimentado en el área de flujo del sistema y la formación de un sarro más suave y menos tenaz. El sarro ya existente es removido por el mismo flujo en un periodo de tres a seis meses. Se ha comprendido que el efecto anti-sarro resulta del cambio en el comportamiento de la cristalización, produciendo una precipitación sin la en el bulto de la solución y un sarro poco adherente. El efecto de los DM se incrementa bajo la condición de supersaturación y una alta carga iónica de los procesos del agua (Anonimous, 1990). Estudios confiables de laboratorio han mostrado un incremento en la razón de precipitación de la solución, tamaño del cristal y cambios en la morfología, aumento y retardo de la coagulación y una retención de las propiedades anti-sarro del agua por horas o días después del tratamiento. En muchos de estos estudios, los resultados sólo son aparentes bajo un tratamiento magnético dinámico, es

decir, con la solución moviéndose lo suficientemente rápido a través del campo magnético predominantemente ortogonal (Baker and Parson, 1996).

Muchos mecanismos para el efecto anti-sarro han sido propuestos, algunos claramente mal fundamentados, tales como que magnéticamente se induce un cambio en la configuración electrónica de las moléculas (esto requeriría un campo magnético enorme). Sin embargo, no está totalmente comprendido el efecto sobre los solutos. Trabajos previos de investigadores rusos, en los cuales afirman cambios en la estructura del agua resultado de la exposición a campos magnéticos, han sido actualmente modelados para confirmar la teoría del incremento de nucleación de los solutos en la solución. Sin embargo, sobre la base de una teoría de cristalización, expertos europeos han concluido que algunos efectos sobre la nucleación heterogénea tendrían un tiempo de relajación de nanosegundos y algunos efectos sobre la nucleación homogénea sería improbable, aún después de una exposición razonablemente fuerte (5,000 gauss) del campo magnético. Otros creen que la razón para la producción de "sarro suave", así frecuentemente descrito, resulta solamente del cambio inducido magnéticamente en el hábito del cristal, es decir el cambio de calcita a aragonita. Esta última, de estructura cristalina ortorrómbica, tiene más alta densidad y, aunque intrínsecamente mas dura, es menos propensa a formar un sarro duro y adherente que la calcita, de estructura cristalina rombohedral; aunque es solamente un kJ/mol menos estable (más soluble) y es favorecida a mayor temperatura (Coey and Cass, 2000). Sin embargo, también es probable que muchos otros factores como la presencia de contaminantes, el calor, la presión, el pH, dureza y la alcalinidad influencien la forma de cristalización de los carbonatos de calcio; además, la aragonita, puede recristalizar como calcita a baja temperatura y presión. Otros investigadores involucran la influencia de contaminantes (específicamente Fe^{2+} o Zn^{2+}) introducido por una corrosión inducida magnéticamente o por la lenta liberación de iones de los DM (Barret et al., 1998). Una cosa es segura, y es que hay una interacción del campo magnético y la cristalización de la materia, lo cual puede afectar el comportamiento del sarro.

2.3 ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS USADAS EN ESTE TRABAJO

2.3.1 PLASMONES SUPERFICIALES

El plasma es un estado de la materia donde ésta se encuentra ionizada por altas temperaturas como sucede en el sol o por descargas eléctricas, como en los tubos de Langmuir. Sin embargo, un pedazo de metal, en estado estable y a temperatura ambiente, también puede ser calificado como un plasma, según la física moderna. Este es una estructura fija de iones positivos, además de electrones moviéndose libremente a través del volumen, como lo prueban su gran conductividad eléctrica y térmica. La alta densidad de electrones permite que se presente un efecto colectivo de oscilaciones de carga cuantizadas, llamado plasma cuántico. Por ejemplo, la figura 2.3.1 muestra la pérdida de la energía cuando los electrones pasan a través de una delgada lámina de aluminio. La mayoría de los electrones llegan al detector sin perder energía, pero existen

resonancias que se manifiestan como picos de igual espaciamiento. Ésto demuestra que la perdida de energía corresponde al múltiplo de un valor fundamental. Esta perdida se debe a la excitación de algunas de las frecuencias de los plasmas (T. L. Ferrell et al., 1985).



Fig. 2.3.1 Electrones que penetran una delgada lámina de aluminio tienden a perder su energía en unidades discretas.

La neutralidad de carga de un metal no impide que haya un desequilibrio local cuando hay un campo eléctrico, tal como en los plasmas. De acuerdo a la mecánica clásica, la perturbación de la distribución de los electrones crea oscilaciones de éstos con una frecuencia de w_p , característicos de una densidad electrónica n_o .

Por ejemplo, para un gas ionizado, que es un plasma de iones y electrones libres distribuidos en el espacio, el movimiento de la carga es estudiado por las leyes de Newton. Los iones positivos son mucho mas pesados que los electrones, entonces el movimiento de los primeros son despreciables con respecto a los electrones.

La densidad de carga n(+) positiva, está en equilibrio con la carga n(-) negativa, la cual es la misma en magnitud, n(+)=n(-)=n(0), ya que éste es un sistema eléctricamente neutro. Si sacamos los electrones de su posición de equilibrio mediante un campo eléctrico, entonces la densidad de carga negativa aumentará en la región a donde se desplacen, y ésto causará una repulsión entre ellos, y una atracción con la carga positiva desequilibrio. A medida que los electrones avanzan hacia el equilibrio aumentan su energía cinética y sobrepasan dicha posición. Entonces se inicia una oscilación alrededor de esta zona.

Para simplificar la explicación de este efecto, solo consideraremos una sola dirección, la del eje x. Suponiendo que inicialmente los electrones están a una distancia x, y que un tiempo t después es desplazada una pequeña cantidad s(x,t) de su posición de equilibrio tal como se muestra en la figura 2.3.2. Debido a la separación de las cargas, hay un pequeño cambio en su densidad. Entonces, los electrones inicialmente contenidos entre las rectas a y b, son trasladados a la región entre a' y b'. Por lo tanto su densidad variará, y se puede calcular.



Fig. 2.3.2 Movimiento de una onda de plasma.

El numero de electrones totales que están entre *a y b* es $n_o \Delta x$, y el mismo que fue desplazado al intervalo $\Delta x + \Delta s$. Entonces por proporcionalidad la densidad se transforma en

$$\rho = \frac{n_0 \Delta x}{\Delta x + \Delta s} = \frac{n_0}{1 + \left(\frac{\Delta s}{\Delta x}\right)}$$

Si el cambio de densidad es pequeño, entonces podemos escribir por desarrollo binomial de $(1+\varepsilon)^{-1}$,

$$\rho = n_0 \left(1 - \frac{\Delta s}{\Delta x} \right)$$

Si la carga del electrón es q, la densidad de carga media será,

$$n = -(n - n_0)q \quad \Rightarrow \quad \rho = n_0 q \frac{ds}{dx}$$

Donde escribimos $\Delta s/\Delta x$ en forma diferencial para un cambio infinitesimal de *s*.

De una de las ecuaciones de Maxwell sabemos que el campo eléctrico está relacionado con la carga

$$\nabla \bullet \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}.$$

Entonces como el problema es unidimensional sobre el eje x, podemos escribir para un campo eléctrico E_x

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{n_0 q}{\varepsilon_0} \frac{\partial s}{\partial x}$$

integrando esta ecuación obtenemos

$$E_x = \frac{n_0 q}{\varepsilon_0} s + K$$

ya que $E_x=0$ cuando s=0, la constante de integración es también 0,

$$E_x = \frac{n_0 q}{\varepsilon_0} s \, .$$

La fuerza de restauración sobre los electrones se puede calcular, y es directamente proporcional al desplazamiento *s*, pero en sentido opuesto a éste, por lo tanto

$$F_x = -\frac{n_0 q^2}{\varepsilon_0} s$$

Entonces la ecuación del movimiento es

$$m\frac{d^2s}{dt^2} = -\frac{n_0q^2}{\varepsilon_0}s$$

Y esto nos indica el movimiento armónico de los electrones. Entonces *s*, su solución, se describe como *cosw*t o en forma compleja como e^{iwt} . Y la frecuencia w_p será determinada de la ecuación anterior, obteniendo:

$$w_p^2 = -\frac{4\pi e^2 n_0}{m_e}$$
,

que es la frecuencia natural de las oscilaciones libres de los electrones alrededor de sus posiciones de equilibrio, y de acuerdo a ésta es proporcional a la raíz cuadrada de su densidad electrónica (Feynman et al., 1964).

Este tipo de oscilaciones se presenta de manera semejante en los metales. El plasma está constituido de iones positivos y negativos con una alta densidad n_o , y por tanto w_p también lo es. Estos actúan cooperativamente, y el efecto cuántico de cada uno se suma para dar la energía de cada modo de vibración igual a $\hbar w_p$; así el pequeño efecto cuántico, se convierte en un efecto de escala macroscópica cuántico. Ejemplos de estos efectos, son la superfluidez, la superconductividad, y el ferromagnetismo. Rudberg, a mediado de los años de 1920, hizo pasar electrones a través de un metal, una delgada hoja de aluminio, y observó que la pérdida de energía tenía el valor de $\hbar w_p$, debida a las oscilaciones naturales del plasma (Rudberg, 1930). Los resultados se muestran en la siguiente gráfica. Este efecto no se comprendió hasta que Bohm y Pines (1951), mostraron que se podían explicar como excitaciones de un plasma cuántico de núcleos de iones positivos y de electrones libres en el metal.

En los años 50 hubo un gran desarrollo en la comprensión de los plasmones en el bulto y especialmente superficiales. La superficie es accesible a una diversidad de pruebas experimentales, permitiendo un acoplamiento sinergético de experimento y teoría. En 1957, Ritchie completó un análisis teórico de los efectos de un plano frontera sobre un plasma cuántico (R. H. Ritchie, 1957). Una de las pruebas de este concepto fue que los electrones reflejados por una superficie metálica limpia tiene una pérdida de energía de $hf_p / \sqrt{2}$, en vez de hf_p . Datos de unos experimentos realizados por Powell (1968) revelan este hecho, como se muestra en la figura 2.3.3:



Fig. 2.3.3 Un haz de electrones rápidos son reflejados en una superficie metálica excitando dos tipos de plasmones.

Aquí, un haz de electrones es lanzado contra una superficie metálica a distintos ángulos y reflejado. A un ángulo bajo de incidencia (2^0) , el rayo produce plasmones superficiales en el metal, es decir las oscilaciones de los electrones está confinada a la superficie. Cuando el ángulo de incidencia se incrementa (de 5^0 a 60^0) la oscilación se distribuye en el volumen del metal y el plasmon del bulto llega a dominar. Pero las condiciones de estos metales son difíciles de mantener, y pueden sufrir una oxidación, y esto altera la función dieléctrica. Aún en

condiciones de vacío, se puede formar una capa de óxido. Se necesita un equipo de ultra alto vacío, para poder obtener el valor teórico.

Stern y Ferrell (1960) analizaron el problema de la capa de óxido, o cualquier otra capa dieléctrica en el espectro de energía de los plasmones superficiales. Esta capa dieléctrica en un metal se polariza en presencia de un campo electromagnético, apantallándolo y disminuyendo la energía y frecuencia de los plasmones superficiales. Encontraron que la energía de los plasmones superficiales de los metales cubierta con una capa dieléctrica es $hf_p / \sqrt{\varepsilon_0 + 1}$, un resultado que cuando el metal no tiene la capa de óxido, $\varepsilon_0 = 1$, nos regresa a su valor $hf_p / \sqrt{2}$. Powel y Swan (1960) verificaron este resultado para el aluminio y magnesio, ya que ambos se oxidan fácilmente.

Pero el cambio de la frecuencia, es decir de su energía, no solo se cambia con una capa dieléctrica, sino también por la geometría de la superficie. Por tanto, hay un número incontable de energía resonantes de oscilaciones de cargas superficiales. La energía mas baja pero más importante es $hf_p / \sqrt{3}$, cuando el metal está formado por esferas pequeñas en el vacío. Otro tipo de superficies son las planares o las esferoidales, que tienen su propio decaimiento radiativo. Este se debe a la energía absorbida que produce plasmones superficiales, como ya habíamos comentado. Doyle observó que la absorción de luz puede ser atribuida a la excitación de los plasmones superficiales. Esta energía puede ser disipada, por su conversión a calor o por reirradiación. Algo de la luz es transmitida o reflejada por las partículas, la restante es convertida en plasmones sobre las partículas de la superficie, y una porción de esta energía es reconvertida a luz y proyectada en una dirección especular. Para las partículas de plata la luz absorbida y reirradiada sucede en la frecuencia del violeta profundo; para las partículas de oro, la resonancia ocurre en la frecuencia de la luz amarillo-verde (Doyle, 1958).

La absorción de la luz a una frecuencia determinada es característica de un patrón definido de oscilaciones de cargas superficiales con una distribución bipolar, donde el signo de la carga oscila en cada polo. Su frecuencia es la más baja de todos los modos posibles de oscilación, donde otros modos con más alta frecuencia involucran cuatro polos, seis polos, etc. El espectro de frecuencia de todos los modos posibles es un ejemplo de relación de dispersión discreta, y está relacionada con el concepto de dispersión en vidrio u otro medio.

2.3.1.2 ESTRUCTURA TEÒRICA DEL CÁLCULO POR ISLAS DE ORO

En esta sección revisamos la teoría de la excitación óptica de plasmones superficiales sobre islas metálicas. Además mostramos cómo semejante proceso de absorción resonante asociado con este modos superficial puede ser usado en el cálculo del cambio relativo del valor de la función dieléctrica del medio que rodea las islas. En un artículo original de Ritchie sobre plasmones superficiales, varias aplicaciones han surgido. La sensibilidad del decaimiento exponencial de la amplitud del campo de los plasmones superficiales a la variación en la función dieléctrica del medio que lo rodea, hace a éste un candidato apropiado para las

aplicaciones como sensor (Ritchie, 1957). El fenómeno de resonancia de plasmones superficiales empleado en sensores químicos es discutido en la referencia (Homola et al., 1999).

Cuando manejamos campos electromagnéticos en mecánica cuántica asociamos fotones a la radiación con la finalidad de explicar una variedad de fenómenos que no pueden ser explicados con la teoría clásica. La conducción de electrones en un metal puede colectivamente mantener la propagación de una onda y podemos también asociar el quantum de semejante comportamiento electrónico colectivo con estas ondas. En el bulto, estos guantums son llamados plasmones y en la frontera del medio son llamados plasmones superficiales (Feynman, 1964). Una estructura teórica de la interacción de los fotones con los plasmones superficiales bajo la suposición de una función dieléctrica local y electrodinámica no retardada en algunos sistemas de coordenadas selectas fue dado por Ritchie et al. (1982). En su trabajo, una expresión formal de la razón del decaimiento radiativo de los plasmones superficiales en varias geometrías tales como las esféricas o planares fueron obtenidas. Posteriormente, Little et al. (1982) consideraron una geometría esferoidal y obtuvieron la razón de decaimiento radiativo de los modos de los plasmones superficiales y su relación con el espectro de absorción de los esferoides. Medidas experimentales de la absorción óptica en esferoides metálicos y el análisis de su relación con la dispersión y la sección eficaz de absorción s y p para luz incidente polarizada fueron llevados a cabo por Kennerly et al. (1984).

Se debe notar que los modelos teóricos mencionados arriba solo consideraron medios aislados tales como una partícula metálica en el vacío, y no tomaron en cuenta el efecto de los substratos y el medio que lo rodea. Donde las islas metálicas no pueden ser generadas en una configuración suspendida, un substrato soporte debe ser usado. El substrato subyacente a las islas metálicas, y el medio dieléctrico cubriendo las partículas, pueden interactuar con las oscilaciones de la densidad de carga inducida, tendiendo a despolarizar las partículas y así causar un corrimiento en la resonancia de su espectro de absorción. Royer et al. (1989) y Little et al. (1984) comenzaron el estudio de la influencia del efecto de los substratos sobre los modos resonantes de las partículas metálicas. Su trabajo fue basado en el hecho de gue, en una película delgada simple y continua, hay dos modos de plasmones superficiales, uno simétrico o modo tangencial y otro antisimétrico o modo normal. En el caso de partículas en el vacío, los análogos a semejantes modos son los modos dipolares de la oscilación de la carga inducida en las islas debidas a un campo electromagnético interactuante. La función dieléctrica correspondiente a estos modos dipolares es denotada ε_{10} y ε_{11} con el primer subíndice indicando un modo dipolar y el segundo subíndice siendo el índice azimutal, cero para la simetría azimutal y 1 para el modo antisimétrico. Bajo la influencia de un substrato con una función dieléctrica $\varepsilon_s(\omega)$, las nuevas funciones dieléctricas son dadas por la soluciones a la siguiente ecuación cuadrática (Royer et al., 1987)

$$\varepsilon^{2}(\omega) - \varepsilon(\omega)(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_{s}(\omega) + 1}{2} \right] + \varepsilon_{s}(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10} = 0$$
(2.3.1)

donde $\omega = 2\pi c/\lambda$, con λ siendo la longitud de onda de los fotones. Por analogía, en el caso de partículas situadas sobre un substrato y rodeadas por un segundo dieléctrico con una función dieléctrica, $\epsilon_{sm}(\omega)$, los nuevos valores de la función dieléctrica para los modos de los plasmones superficiales son las raíces de la siguiente ecuación cuadrática (Warmack and Humphrey, 1996, y F. Meridiau et al, 1998).

$$\varepsilon^{2}(\omega) - \varepsilon(\omega)(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_{s}(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right] + \varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_{s}(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10} = 0$$
(2.3.2)

Denotemos este valor como $\epsilon_{10}(\omega)$ y $\epsilon_{11}(\omega)$ para los modos simétricos y antisimétricos, respectivamente (resolución a la ecuación en anexo A). Si la función dieléctrica del substrato y el medio que la rodea satisfacen la relación

$$\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2 - \varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega) \cong 0$$
(2.3.3)

Entonces la solución aproximada a la ecuación (2.3.2) puede ser expresada en términos de sus valores resonantes en el vacío como

$$\varepsilon_{10}(\omega) = -\varepsilon_{10} \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]$$
(2.3.4)

La última expresión es una aproximación para el efecto depolarizante del material externo a las partículas. Éste es simplemente un promedio de los efectos dieléctricos del medio. Si las propiedades físicas del medio que rodea las partículas metálicas sufren un pequeño cambio relativo, se provocará un corrimiento en la resonancia de su espectro de absorción (Warmack and Humphrey, 1986). Después de una simple manipulación de la ecuación (2.3.4), el cambio relativo $\Delta \epsilon_{sm}(\omega)$ en la función dieléctrica puede ser expresada como

$$\Delta \varepsilon_{A}(\omega) = -\frac{2\Delta \varepsilon_{10C}(\omega)}{\varepsilon_{10}}$$
(2.3.5)

(N. Muñoz Aguirre et al., 2004).

2.3.1.2 MÉTODO DE REFLEXIÓN TOTALMENTE ATENUADA

La Reflexión Totalmente Atenuada (ATR) es una técnica usada comúnmente para determinar las propiedades ópticas de muestras en forma de película delgada (Sprokel and Swalen, 1991). La diferencia de la técnica ATR con los métodos convencionales de elipsometría y reflectometría radica en que ATR interacciona con la muestra mediante una onda evanescente en lugar de un haz colimado de luz, como se ilustra en la Figura 2.3.4. El campo electromagnético de la onda evanescente interacciona con el medio material, como por ejemplo una película
delgada. Tal interacción se explota en muchas aplicaciones como la conocida Espectroscopia de Reflexión Interna (Harrick, 1967), la detección en gases (Martínez Pérez, et al., 2004) y los biosensores de SPR (Homola, 1999).



Fig. 2.3.4 La mecánica cuántica predice la existencia en el punto A de una onda evanescente que atraviesa la interfaz.

En este último caso, el medio material es un metal como la plata y el oro, y se generan en el Ondas de Plasmones Superficiales (SPW, por sus siglas en inglés). Se entiende por Plasmones, como ya se comentó, a las oscilaciones colectivas de alguna densidad de carga. A tales oscilaciones se les asocia modos normales de oscilación con valores de momento y energía determinado. Por tanto, desde el punto de vista de la mecánica cuántica los Plasmones son cuasipartículas. Si la densidad de carga es superficial, a los Plasmones se les denomina Plasmones Superficiales. Desde hace unas décadas, con la ayuda de la tecnología de crecimiento de materiales ha sido posible desarrollar películas metálicas muy finas, lo cual ha permitido la excitación de Plasmones Superficiales mediante luz monocromática (Ritchie, 1957). La excitación/decaimiento de Plasmones Superficiales se manifiesta como la absorción/emisión de luz.

Una de las configuraciones experimentales que logra el acople de luz monocromática incidente con Ondas de Plasmones Superficiales no radiativos es la propuesta por Krestchmann (1971) la cual se muestra en la Figura 2.3.5. Krestchmann demostró que las Ondas de Plasma Superficial (SPW) se generan en la interfaz metal-dieléctrico. A cierto ángulo de incidencia crítico, θ_{sp} ,cuando el vector de onda de la luz incidente se acopla totalmente al vector de onda del Plasmon Superficial, la energía del haz luminoso es transferida totalmente a los electrones "casi libres" de conducción del metal y por tanto la reflectividad es totalmente atenuada (ATR). En el ángulo crítico, el acople entre los vectores de onda de la luz incidente y del Plasmon es máximo; es decir el sistema entra en resonancia. Éste fenómeno es conocido como Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR, Surface Plasmons Resonance). Si un material en forma de película delgada metálica es inmerso en un medio distinto al aire (o vacío), se presenta un corrimiento en el valor del ángulo crítico. Por lo tanto, el espectro SPR

se utiliza como una herramienta para medir la función dieléctrica del medio que rodea a las películas delgadas de metal.



Fig. 2.3.5 Configuración de Krestchmann.

El desarrollo del cálculo de la reflectividad de un sistema multicapas en la configuración de Krestchmann para plasmones superficiales no radiativos se encuentra detallada en un artículo de Sprokel (1981) y Rather (1977). Por ejemplo, el caso más sencillo es el cálculo de la relación de plasmones superficiales no radiativos en una superficie con dos medios, uno un metal con función dieléctrica ε_1 y el otro dieléctrico con función dieléctrica ε_2 , para campos de incidencia polarizados linealmente paralelo al plano de incidencia (polarización tipo p), tal como se muestra en la figura 2.3.6.



Fig. 2.3.6 Incidencia del campo electromagnético en la interfase metal-dieléctrico.

La polarización tipo p del campo eléctrico se encuentra paralelo al plano de incidencia tal como se muestra en la fig. 2.3.6. El campo eléctrico y magnético de los plasmones superficiales es descrito por:

$$E = E_0^{\pm} \exp[i(k_x x \pm k_z z - \omega t)]$$

$$H = H_0^{\pm} \exp[i(k_x x \pm k_z z - \omega t)]$$
(2.3.6)

Los campos en el medio 1 son:

$$E_{1} = (E_{x1}, 0, E_{z1}) \exp[i(k_{x1}x \pm k_{z1}z - \omega t)] \qquad z < 0$$

$$H_{1} = (0, H_{y1}, 0) \exp[i(k_{x1}x \pm k_{z1}z - \omega t)] \qquad (2.3.7)$$

Y los del medio 2:

$$E_{2} = (E_{x2}, 0, E_{z2}) \exp[i(k_{x2}x \pm k_{z2}z - \omega t)] \qquad z > 0$$

$$H_{2} = (0, H_{y2}, 0) \exp[i(k_{x2}x \pm k_{z2}z - \omega t)]$$
(2.3.8)

Estos campos deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell en ambos medios:

$$rotH_{i} = \varepsilon_{i} \frac{1}{c} \frac{\partial E_{i}}{\partial t}, \quad rotE_{i} = -\varepsilon_{i} \frac{1}{c} \frac{\partial H_{i}}{\partial t}, \quad div\varepsilon_{i}E_{i} = 0, \quad divH_{i} = 0$$
(2.3.9)

Además de las relaciones de continuidad en la interfase de los dos medios:

$$E_{x1} = E_{x2}, \ H_{y1} = H_{y2}, \qquad \varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2}$$
 (2.3.10)

de la ecuación de continuidad se deduce que:

$$k_{x1} = k_{x2} = k_x \tag{2.3.11}$$

De las ecuaciones de Maxwell obtenemos:

$$\frac{\partial H_{yi}}{\partial z} = -\varepsilon_i E_{xi} \frac{\omega}{c}$$
(2.3.12)

Junto con las relaciones de continuidad:

$$H_{y1} - H_{y2} = 0$$

$$\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} H_{y1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} H_{y2} = 0$$
(2.3.13)

Para obtener una solución diferente de cero, el sistema de ecuaciones anterior, su determinante debe ser cero:

$$D_0 = \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0$$
 (2.3.14)

y esta es la relación de dispersión para un interfaz metal-dieléctrico.

También de las ecuaciones de Maxwell rotH y rotE, encontramos:

$$k_{xi}H_{yi} = \pm \varepsilon_i E_{zi} \frac{\omega}{c} , \qquad -k_{zi}E_{xi} - k_{xi}E_{zi} = \frac{\omega}{c}H_{yi}$$
(2.3.15)

Combinando las ecuaciones (2.3.15) con las ec. (2.3.12), obtenemos:

$$-k_{zi} = \left[\varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2\right]^{1/2}, i=1, 2.$$
 (2.3.16)

De tal manera que la relación de dispersión (2.3.14) para una interfase de materiales con función dieléctrica ε_1 y ε_2 se puede rescribir como:

$$k_{x} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_{1} \varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} \right)^{1/2}$$
(2.3.17)

Si asumimos que ω y ε_2 son reales y que $\varepsilon_1 = \varepsilon_1^2 + i\varepsilon_1^2$ con $|\varepsilon_1^2| > \varepsilon_1^2$, entonces k_x será complejo y

$$k_{x1} = k_x' + ik_x''$$

$$k_x' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}\right)^{1/2}$$
(2.318)

$$k_x^{"} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_1^{"}}{2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}$$
(2.3.19)

Donde la k_{x} determinará la absorción interna. La figura 2.3.7 muestra el comportamiento cualitativo de las relaciones de dispersión para plasmones radiativos y no radiativos.



Fig. 2.3.7 Comportamiento cualitativo de las relaciones de dispersión para plasmones no radiativos y radiativos. La línea a trazos a la izquierda de la línea de luz corresponde a la relación de dispersión de electrones libres en un metal: $\omega/k_x = c/\sqrt{\varepsilon_1}$.

El campo de plasmones superficiales decae exponencialmente en la dirección z normal a la superficie. El valor de la profundidad (piel) a la cual el campo cae como 1/e es dada como:

$$z_{i} = \frac{1}{|k_{zi}|} = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon_{1}^{2} + \varepsilon_{2}}{\varepsilon_{i}^{2}} \right)^{1/2}$$
(2.20)

para la luz con longitud de onda λ =600 nm incidiendo sobre un metal como la plata se transmite 390 nm dentro del dieléctrico 24 nm dentro del metal; para el oro 280 nm dentro del dieléctrico y 31 nm en el metal.

Acoplamiento de plasmones superficiales mediante ATR. Si la luz es reflejada por una superficie metálica cubierta con un medio dieléctrico ($\varepsilon_0 > 1$), por ejemplo un prisma de vidrio o cuarzo, su momento ω/c cambia a $(\omega/c)(\varepsilon_0)^{1/2}$. A cierto ángulo critico, θ_{sp} , se cumplirá la condición de que la constante de propagación de los plasmones superficiales en la dirección *x* que es la dirección del campo eléctrico, coincida con la frecuencia de resonancia de los plasmones en esa dirección. La geometría del sistema de excitación de plasmones y la grafica de la relación de dispersión es mostrado en la figura 5 (Raether, 1988) Esta relación queda como

$$k_x = \sqrt{\varepsilon_0} \frac{\omega}{c} sen\theta \tag{2.21}$$

La condición de resonancia se da en el punto 2 en la figura 2.3.8, y ahí se satisface la siguiente relación:

$$\omega / k_x = c_{\sqrt{\frac{\varepsilon_1 + 1}{\varepsilon_1}}} = c / (\sqrt{\varepsilon_0} sen \theta)$$
(2.22)



Fig. 2.3.8 El método ATR: relación de dispersión (DR) de SPW para un sistema cuarzo/metal/aire; $\varepsilon_2=1$, *c*: haz de luz en el vacío; $c/(\varepsilon_0)^{1/2}$: haz de luz en el medio.

Otro ejemplo de ATR, es un sistema más complejo con tres medios, tal como se muestra en la figura 2.3.9, uno de los cuales tiene una función dieléctrica ε_1 y un espesor d_1 (oro), el cual está inmerso en un medio de constante dieléctrica ε_0 (prisma), y el último de función dieléctrica ε_2 (aire).



Fig. 2.3.9 Esquema que muestra un sistema ATR de Kretschmann para tres medios. Las ondas SPW se generan debido al acople entre la componente paralela del vector de onda de luz incidente y del vector de onda de los plasmones.

En la fig. 2.3.10 se muestra un esquema del cálculo de cómo función del ángulo de incidencia del haz para el dispositivo ATR.



Fig. 2.3.10 Esquema que muestra el cálculo de la reflectacia para tres medios mediante el sistema ATR para una configuración de Kretschmann.

Resolviendo las ecuaciones de Maxwell como en el caso anterior, pero ahora para tres medios y una luz monocromática polarizada tipo p, junto con las condiciones de continuidad de las componentes normales y tangenciales del campo electromagnético, la reflectividad estará dada como:

$$R = \left| r_{012}^{p} \right|_{2} = \left| \frac{E_{r}^{p}}{E_{o}^{p}} \right|^{2} = \left| \frac{r_{01}^{p} + r_{12}^{p} \exp(2ik_{z1}d_{1})}{1 + r_{01}^{p} r_{12}^{p} \exp(2ik_{z1}d_{1})} \right|^{2}$$
(2.3.23)

Donde:

$$r_{ik}^{p} = \left(\frac{k_{zi}}{\varepsilon_{i}} - \frac{k_{zk}}{\varepsilon_{k}}\right) / \left(\frac{k_{zi}}{\varepsilon_{i}} + \frac{k_{zk}}{\varepsilon_{k}}\right)$$
(2.3.24)

son los coeficientes de Fresnel para la luz polarizada tipo p, y

$$k_{zi} = \sqrt{\varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2}$$
(2.3.25)

son los vectores de onda de los campos electromagnéticos, es decir las componentes paralelas al plano de incidencia. k_x es el componente tangencial al plano interfacial $\varepsilon_0/\varepsilon_1$ del vector de onda del campo. En la fig. 2.3.11 se observa el perfil de la reflectividad (líneas a trazos) dada por estas ecuaciones para un prisma de BK7 (n=1.51509), sustrato de vidrio corning 7059 (n=1.51768), una película de 45 nm de espesor (ε_1 =-11.6+1.2*i*) y aire (ε_2 =1). La línea continua

corresponde al espectro de reflectividad SPR para un sistema prisma/oro/película orgánica /aire, con ε_2 =2.1904 la función dieléctrica de la película orgánica.

Para este sistema de 3 capas la relación de dispersión se obtiene de la condición de resonancia para R, es decir cuando el denominador de la ec. (2.3.23) es igual a cero:

$$1 + r_{01}^{p} r_{12}^{p} \exp(2ik_{z1}d_{1} = 0$$
(2.3.26)

desarrollándola:

$$\left(\frac{k_{z1}}{\varepsilon_i} + \frac{k_{z0}}{\varepsilon_0}\right)\left(\frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} + \frac{k_{z1}}{\varepsilon_k}\right) + \left(\frac{k_{zi}}{\varepsilon_i} - \frac{k_{zk}}{\varepsilon_1}\right)\left(\frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} - \frac{k_{z1}}{\varepsilon_k}\right)e^{2ik_{z1}d_1} = 0$$
(2.3.27)



Fig. 2.3.11 Reflectividad teórica SPR de una película delgada de oro de espesor 45 nm (línea continua) y del sistema oro/película orgánica de 15.5 nm de espesor (línea punteada).

Finalmente presentamos la deducción del cálculo de la reflectivida total para un sistema multicapas n bajo las mismas condiciones de incidencia del haz polarizado tipo p. Se presentan las ecuaciones iterativas con el que se puede calcular la reflectividad para cualquier número de medios, y que para nuestro caso serán solo cinco. En nuestro sistema los medios serán de un prisma, una película de plata que está depositada sobre un sustrato de vidrio de 1 mm de espesor, y estos estarán cubiertos por agua. La secuencia de los medios ópticos del prisma al buffer serán denotados por medio 0, 1, 2, y 3. Los símbolos X y Z son la dirección del sistema de coordenadas para el sistema óptico. El símbolo *R* representa la razón de la reflexión total. Es comprensible que la R está en función

de la longitud de onda λ , la constante dieléctrica ε_i (i=0,1,2,3,) del medio, y el espesor del medio d_i (*i*=1,2). Un esquema se presenta en la fig. 2.3.12:



fig. 2.3.12 Esquema para un sistema de n medios de acuerdo a la configuración de Kretschmann.

A continuación se presenta el sistema de ecuaciones:

$$R(\theta) = \left| r_{04}(\theta) \right|^2 \tag{2.3.28}$$

$$r_{i,4}(\theta) = \frac{r_{i,i+1}(\theta) + r_{i+1,4}(\theta) \exp(2jd_{i+1}k_{zi+1}(\theta))}{1 + r_{i,i+1}(\theta)r_{i+1,4}(\theta) \exp(2jd_{i+1}k_{zi+1}(\theta))} \quad i = 2,1,0; j = \sqrt{-1}$$
(2.3.29)

$$r_{i,i+1}(\theta) = \frac{\xi_{i+1}(\theta) - \xi_i(\theta)}{\xi_{i+1}(\theta) + \xi_i(\theta)}$$
(2.3.30)

$$k_{zi}(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_i - \varepsilon_0 sen^2(\theta)}$$
(2.3.31)

$$\xi_i(\theta) = \frac{\varepsilon_i}{k_{i}(\theta)}$$
 $i = 0,1,2,3,4.$ (2.3.32)

Donde k_{zi} representa el vector número de ondas de la luz transmitida en el medio óptico secuencialmente por (*i=0,1,2,3*) a lo largo de la dirección de *Z*; $r_{i,i+1}$ es la razón de reflexión de la magnitud del campo eléctrico en la interfase entre dos medios adyacentes (Xiao Caide and Sen-Fan Sui, 2000).

2.4 ESTRUCTURA TEÓRICA DE DISPERSIÓN DE LUZ POR TEORÍA DE MIE

En esta sección detallamos el cálculo de la distribución de tamaños de partículas dispersas en solución con una técnica llamada granulometría.

Cuando un haz de luz incide sobre una disolución o dispersión coloidal, parte de la luz se absorbe y reemite (este es el color de las partículas), parte se dispersa y la demás se transmite a través de la muestra sin ninguna alteración.

En la Física la dispersión es un fenómeno de los más importantes a nivel microscópico, y cómo en el caso de las partículas elementales, por medio de su carga se dispersan cuando colisionan con otra partícula. En óptica partículas en el medio dispersan fotones de luz. El color azul del cielo se debe a la dispersión que las moléculas de aire y agua producen sobre la luz del sol. La turbidez que presentan las disoluciones se deben a una gran dispersión de luz, o las motas de polvo se observan lateralmente cuando las ilumina el sol. Este efecto de dispersión de luz se conoce como efecto Tyndall, por su descubridor (Shaw, 1970).

2.4.1 MEDICIÓN DE LA LUZ DISPERSADA

La intensidad, polarización, y distribución angular de la luz dispersada por una disolución depende del tamaño y la forma de las partículas dispersoras, la diferencia de las interacciones y de la diferencia entre los índices de refracción de las partículas y el medio. Por lo tanto, la medida de dispersión de luz sirve para las medidas de estas propiedades, especialmente para calcular el tamaño de las partículas, la forma, y las interacciones.

La intensidad de la luz dispersada angularmente es medida con un instrumento llamado nefelómetro. Como se muestra en la figura 2.4.1, sus elementos esenciales son una fuente de luz colimada o un láser, y un brazo rotatorio cercano a la muestra que permite la medida de la luz dispersada a varios ángulos con un detector el cual tiene elementos ópticos para colectar luz dispersada dentro de un ángulo sólido pequeño. La fuente de luz puede ser una lámpara de tungsteno-halógeno, mercurio o xenón a alta presión, con colimadores, o un láser.



Fig. 2.4.1 Nefelómetro.

2.4.2 DISPERSIÓN POR PARTÍCULAS PEQUEÑAS

La dispersión de luz por partículas esféricas pequeñas fue desarrollada por Rayleight. El dio los fundamentos de la teoría electromagnética, y es valida solo cuando la longitud de onda electromagnética es comparable al radio de la partícula. Lo que produce la radiación es la oscilación de dipolos en la partícula, y entonces esta actúa como una fuente secundaria de emisión de radiación dispersada en todas direcciones, y que es de la misma longitud de onda de la luz incidente. Para un rayo de luz incidente no polarizado, la intensidad de dispersión respecto al ángulo está dado como

$$I_{r} = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left(\frac{m^{2} - 1}{m^{2} + 2}\right)^{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda_{0} / n_{med}}\right)^{4} a^{6} \left(1 + \cos^{2}\theta\right).$$
(2.4.1)

donde $m = \frac{n_{esf}}{n_{med}}$, y n_{med} es el índice de refracción del medio y n_{esf}, el de la esfera.

Un ejemplo de la dispersión de este tipo es la luz del sol en la atmósfera terrestre. De la función de Rayleigh sabemos que intensidad se dispersa proporcional a $1/\lambda_0^4$, Entonces del espectro solar sabemos que la luz azul (λ ~4,500 A) se dispersa más que la luz roja (λ ~6,500 A). Entonces, cuando la luz incide en ángulo recto el cielo se ve azul, y rojo cuando el rayo de luz viene del lado opuesto, como sucede en los atardeceres.

Si las partículas dispersoras de un sistema cualquiera están espaciadas de manera regular como en las estructuras cristalinas de ciertas sustancias, entonces habrá una relación regular de fase (dispersión coherente), y por lo tanto su interferencia será destructiva casi total entre la luz dispersada, lo que significa que la intensidad resultante de la luz será casi cero. Cuando las partículas dispersoras están distribuidas al azar, la luz dispersada tiene la misma probabilidad de interferencia destructiva que constructiva, por tanto las amplitudes de las ondas se sumaran o restarán aleatoriamente y la intensidad resultante de la luz dispersada será igual a la raíz cuadrada del número de partículas, análogo a como pasa con el movimiento browniano. Pero como la intensidad de una onda luminosa es proporcional al cuadrado de su amplitud, entonces la cantidad de luz dispersada será proporcional al número de partículas. Sistemas de este tipo pueden ser los gases, líquidos puros y disoluciones o dispersiones diluidas (Cox et al., 2002).

2.4.3 DISPERSIÓN POR PARTÍCULAS GRANDES

La teoría de la dispersión de luz se vuelve mas complicada para partículas más grandes que la longitud de onda λ incidente, porque en este caso no se puede considerar a las partículas como fuentes puntuales de luz dispersada. Aquí hay que considerar la interferencia destructiva de la luz dispersada en distintos punto de la propia partícula. Para comprender este tipo de sistema, Mie desarrolló una teoría y cuyo cálculo de la sección transversal de de dispersión es la siguiente:

$$\sigma_{mie} = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{k_{med}^2} \right)_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left(a_n^2 + b_n^2 \right)$$

donde $k_{med} = 2\pi n_{med}/\lambda$ y los coeficientes a_n y b_n se escriben como

$$a_{n} = \frac{\mu m^{2} j_{n}(mx)[xj_{n}(x)] - \mu_{l} j_{n}(x)[mxj_{n}(mx)]}{\mu m^{2} j_{n}(mx)[xh_{n}(x)] - \mu_{l} h^{(l)}{}_{n}(x)[mxj_{n}(mx)]},$$

$$b_{n} = \frac{\mu_{l1} j_{n}(mx)[xj_{n}(x)] - \mu_{l} j_{n}(x)[mxj_{n}(mx)]}{\mu_{l} j_{n}(mx)[xh_{n}^{(l)}(x)] - \mu_{l} h^{(l)}{}_{n}(x)[mxj_{n}(mx)]},$$

donde las j_n son funciones de bessel esférica de primera clase, las h_n es función de Hankel esférica, y μ_l y μ , son la permeabilidad magnética de la esfera y del medio, respectivamente. La expresión n_{med} es el indice de refracción del medio, y m es un número entero. La cantidad $x=(2\pi n_{med}a/\lambda)$ es llamada parámetro de tamaño y las primas indican la derivada con respecto a *x*.

y la dispersión de luz se calcula como $I_{Mie} = \frac{d\sigma_{Mie}(\theta)}{d\Omega} = \frac{r^2 I_s}{I_i}$

donde la sección transversal de dispersión diferencial $\frac{d\sigma_{Mie}(\theta)}{d\Omega}$, es definida como la energía dispersada por unidad de tiempo dentro de una unidad de ángulo sólido

cerca de una dirección Ω , la cual está especificada por θ y ϕ , por unidad de intradiación incidente. Es decir, esto se expresa como la razón de la radiación dispersada $I_s(\theta, \phi)$ con respecto a la incidente I_i por la distancia r^2 al detector. La radiación incidente es no polarizada (Christian, 2003).

Indicar alguna referencia que indique la aplicación en su trabajo

2.4.4 ARREGLO EXPERIMENTAL

La figura 2.4.2 siguiente muestra el montaje y las distintas partes del equipo de granulometría. Un láser de Helio-Neón no polarizado de 1 mW con una longitud de onda de 632.8 nm es dirigido a través de un diafragma, un cortador de luz y una lente convergente que finalmente lo enfoca al centro de la celda de muestra con una sección cuadrada del rayo de 1 cm. La luz es dispersada a diferentes ángulos por las partículas en solución, que en nuestro caso son carbonatos. Esta atraviesa por una rendija y llega al detector multicanal de silicón, que se encuentra a 12.5 cms. de la lente, debido a que esta era su longitud focal. Para incrementar la razón señal-ruido y evitar señales de fondo de la luz del ambiente usamos un chopper y un amplificador lock-in. Usando las teorías de Fraunhofer y Mie, se analizó la dispersión obtenida con un algoritmo rápido y preciso, y desarrollado por una computadora. Esto nos permitió determinar la distribución del tamaño de partículas del patrón de dispersión de la muestra.



Fig. 2.4.2 Esquema experimental de la granulometría.

Para mantener homogénea la muestra en el tiempo que se hace la medición se usó la siguiente cámara que se muestra en la fig. 2.4.3, que recircula solución liquida por medio de una bomba centrifuga para grandes volúmenes. En la cámara de muestra se le aplica ondas ultrasónicas para separas las partículas que se aglomeran, y en la cámara de muestra se hace pasar de manera perpendicular el rayo láser.



Fig. 2.4.3 Cámara del granulometro donde se agita la muestra.

2.4.5 OBTENCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS

Métodos numéricos. Teniendo el programa para el cálculo teórico con la teoría de Mie, se puede simular el comportamiento de una luz láser (λ =632.8 nm) cuando se hace incidir sobre una esfera, por ejemplo de sílice, suspendida en agua. Se generan datos de intensidad de dispersión angular para esferas de distintos tamaños. La intensidad calculada es necesario normalizarla con respecto a su volumen:

$$I_{TP} = Cte. \frac{I_{TM}(\theta, r)}{V(r)}$$
(2.4.2)

donde:

 I_{TP} = Intensidad Teórica ponderada con respecto al volumen. I_{TM} = Intensidad teórica obtenida del programa de Mie para una sola esfera. V= Volumen de una esfera que dispersa luz con una intensidad I_{TM} (4 π r³/3). *Cte.*= Constante cuyo valor incluyó la intensidad inicial y la ganancia del amplificador.

En la figura 2.4.4 se muestra la dispersión de luz por esferas de sílice de distintos tamaños, del ejemplo presentado antes. En las graficas se observan oscilaciones dependiendo del tamaño y forma de la esfera, y es propia de ella., de partículas solas de sílice, a distinto tamaño. En la fig. 2.4.4 siguiente se muestra la dispersión de luz a diferentes tamaños.





Para obtener un espectro que represente una distribución de partículas de distinto tamaños, se debe realizar un promedio de sus intensidades como sigue,

$$I_{prom}(\theta) = \frac{\sum_{j=1}^{n} I_{TP}(\theta, r_j)}{n}, \text{ con } 18 \mu m \le r_j \le 42 \mu m$$

$$22 \mu m \le r_j \le 47 \mu m$$

$$28 \mu m \le r_j \le 65 \mu m$$

$$36 \mu m \le r_i \le 85 \mu m$$
(2.4.3)

donde:

*I*_{prom}=Intensidad teórica promedio.

 I_{TP} = Intensidad teórica ponderada de una partícula de radio r_j . n=número total de intensidades ponderadas.

Por tanto, como podemos ver de la fig. 2.4.5, la intensidad promedio calculada dio un espectro alisado, semejante a los espectros obtenidos experimentalmente.





Una vez obtenido los datos experimentales para un sistema de partículas en un medio acuoso, se hace un ajuste con el cálculo teórico ponderado. Pero con la diferencia del caso anterior, ahora fue en base a un promedio ponderado de la dispersión normalizada de partículas de diferente tamaño multiplicado por un factor *a_j* que representa una fracción volumétrica

$$I_{Teo}(\theta_i) = \sum_i a_j I(\theta_i, r_j)$$
(2.4.4)

El ajuste se llevó a cabo mediante el método de minimización de la suma de la diferencia de los cuadrados

$$\chi^{2} = \frac{\sum_{i} \left(I_{Exp}(\theta_{i}) - I_{Teo}(\theta_{i}) \right)^{2}}{\left(I_{Exp}(\theta_{i}) \right)^{2}}$$
(2.4.5)

de aquí, se utilizó Solver, una herramienta de Excell que permitió minimizar a χ^2 modificando el valor de a_j hasta obtener un ajuste entre los datos teóricos y experimentales, todo ello restringido a los valores de tolerancia, precisión e iteraciones que se definieron en el programa. Una vez que se obtuvo un buen ajuste, se extrajeron las a_j , las cuales son la contribución de cada tamaño de partícula r_j , la cual daba información del tamaño de la partícula que se encuentra en mayor proporción, y también como se distribuyen los demás tamaños existentes en la muestra experimental (Castro, 2001). Una distribución de un cálculo hecho de esta manera se presenta como un histograma, en la fig. 2.4.6.



Fig. 2.4.6 histograma de los valores de contribución y curvas de suavización para partículas de 40 μ m de diámetro a concentraciones de 100 y 200 ppm.

2.5 ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica (AA) usa la absorción de luz para medir la concentración de átomos en fase gaseosa. La muestras por lo regular están en fase liquida o sólida, por lo que se le debe vaporizar por un horno de flama o grafito. El proceso está ilustrado en la fig. 2.5.1:



Fig. 2.5.1 Esquema experimental de absorción atómica.

Se enfoca luz, a la longitud de onda de resonancia, de intensidad inicial I_0 , los átomos absorben cierta cantidad de luz, y pasan a un nivel excitado, para luego reemitirla en un proceso llamado fluorescencia. Aunque a nosotros sólo nos interesa la absorción, y esta se compara con la luz sin pasar por la muestra y que sirve como referencia *I*, y que se compara con la cantidad disminuida I_0 . Entonces la cantidad o porcentaje de luz absorbida (A) se determina por la razón,

$$\% A = 100 - \% T$$
, (2.5.1)
 $\% T = 100 \times \frac{I}{I_0}$

es el porcentaje de luz transmitida (T). La absorbancia también se puede definir de manera matemática como

$$A = \log \frac{I}{I_0} \tag{2.5.2}$$

La concentración de los analitos, es decir la concentración de las especies absorbentes, es determinado de la absorbancia por medio de la ley de Beer. Esta ley es una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de una sustancia que absorbe radiación electromagnética. Esta ley se escribe de manera cuantitativa como,

$$A = a_{\lambda} \times b \times c \tag{2.5.3}$$

donde a_{λ} es el coeficiente de absortividad molar dependiente de la longitud de onda, b es la longitud de la trayectoria y c es la concentración del analito.

Esta proporcionalidad directa solo se da para pequeñas concentraciones de analito. Para concentraciones más altas se da una relación no lineal. Para la absorbancia de soluciones patrón con concentraciones de analito conocidos se miden y se grafican, con lo que se obtiene una curva de calibración, como la que se muestra en la fig. 2.5.2 En la región donde se cumple la ley de Beer es una

recta, después se curva, mostrando una relación no lineal entre la concentración y la absorbancia.



Con esta curva de trabajo, podemos obtener la concentración desconocida de soluciones.



Fig. 2.5.3 Esquema de un experimento de Absorción Atómica.

Cualquier tipo de espectrofotómetro de absorción debe tener componentes con los tres requerimientos mostrados en la figura 2.5.3: 1) una fuente de luz; 2) una celda de muestreo; 3) un medio de medir luz específica. Estas componentes son implementadas de la manera como se muestra en la figura anterior. Se requiere una fuente que emita a una longitud de onda muy específica de acuerdo al elemento que vaya a ser analizado. Una de las fuentes más ampliamente utilizadas es la lámpara de cátodo hueco, porque están diseñadas para que emitan en el espectro atómico de un elemento dado. También se modula la luz de la fuente, es decir interrupción regular de su paso con un modulador rotatorio entre la fuente y la muestra, porque de esta manera se amplifica selectivamente la luz de la fuente y se elimina la de la llama.

En la celda de muestra, se coloca un quemador u horno eléctrico que vaporiza la muestra, y que se encuentra alineado al paso del rayo de luz de la fuente. Para la detección de la luz transmitida se requieren de varios componentes. Un monocromador que permite pasar la luz con la longitud de onda especifica para la medición de la absorbancia de un elemento dado, y que disperse la luz que es de distintas longitud de onda de los otros elementos, o de la misma fuente. Esto permite una selección del elemento en presencia de otros. Esta onda seleccionada incide en el fotodetector, que es constituido por un tubo fotomultiplicador y que produce una corriente eléctrica dependiente de la intensidad de la luz. Esta corriente posteriormente es amplificada y procesada por la electrónica del instrumento, y la cual da como resultado una medida de la atenuación de la luz que pasa por la celda de muestreo. Esta señal es procesada para dar una lectura en el instrumento en unidades de concentración.



Fig. 2.5.4. Esquema del dispositivo de absorción atómica (AA).

El rayo de la fuente de luz se divide en 2 haces, como se muestra en la figura 2.5.4. Un haz va a la celda de muestreo y el otro se desvía y pasa alrededor de la muestra, es una referencia que sirve para monitorear la intensidad de la lámpara. En este sistema la intensidad de la luz es el cociente entre el haz de la muestra y la referencia, y cuyo origen es la misma fuente. De esta manera se evitan las fluctuaciones ya que para ambas debe ser la misma. De esta manera la medida de la absorbancia, su punto cero es más estable. Esta independencia de las variaciones en la lámpara hace que sea innecesario el precalentamiento, y su estabilidad de la línea de base facilita emplear más altas escalas de expansión para la determinación de muy bajas concentraciones (Manual de Perkin Elmer).

2.5.1 COMPONENTES PRINCIPALES DE UN MONTAJE DE ABSORCIÓN ATÓMICA

2.5.1.1 FUENTE DE LUZ

Los átomos de una muestra absorben luz de longitud de onda muy determinada. Entonces para poder medir este tipo de espectro es necesario tener fuentes que emitan exactamente a su longitud de onda. Esto a la vez permite que la absorción atómica sea una técnica analítica muy específica y con pocas interferencias espectrales.



Fig. 2.5.5 Lámpara de cátodo hueco (LCH).

La lámpara de cátodo hueco (LCH) es un tipo de fuente de energía radiativa muy estrecha. Se muestra en la figura 2.5.5 cómo está compuesta. El cátodo de la lámpara es un cilindro hueco, y junto al ánodo se encuentran en un cilindro de vidrio sellado y lleno de neón o argón. En un extremo del cilindro se encuentra una ventana transparente a la radiación emitida.

El proceso de emisión es tal como se muestra en la fig. 2.5.6. Se aplica un potencial que ioniza positivamente al gas de relleno, por ejemplo el argón, y que por tanto se acelera por la atracción del cátodo cargado negativamente, y que al colisionar, desalojan átomos metálicos individuales del mismo. Los átomos desalojados son excitados por la colisión subsiguiente con iones de argón que siguen llegando. Finalmente regresan a su estado base emitiendo radiación de longitud de onda específica.



Fig. 2.5.6 Proceso de emisión de la lámpara de cátodo hueco.

La LCH se construye usualmente de un metal altamente puro lo que resulta en un espectro de emisión muy estrecho. Sin embargo, a veces puede ser de una aleación de varios metales. Esta lámpara se puede utilizar como una fuente para todos los elementos contenidos en la aleación. Sin embargo, la intensidad en este tipo de lámparas no es tan alta como la que se observa para el mismo elemento para la lámpara de un solo elemento. Esta perdida de intensidad es una seria desventaja donde se requiere alta precisión o bajos límites de detección. Para muchos elementos en AA la lámpara LCH es satisfactoria como fuente. En algunos pocos casos, la calidad del análisis sufre por las limitaciones de la lámpara misma. Básicamente para los elementos volátiles en los cuales la baja intensidad y la corta vida de la lámpara son un problema. La determinación por AA de estos elementos puede ser dramáticamente mejorada por el uso de las "lámparas de descarga sin electrodos".



Fig. 2.5.7 Lámpara de descarga sin electrodo (LDE).

La forma de la lámpara de descarga sin electrodo (LDE) es como se muestra en la figura 2.5.7. Una pequeña cantidad de elemento tipo sal es colocado dentro de un bulbo sellado de cuarzo. Este se coloca en el interior de un cilindro cerámico y se le arrolla con una antena de un generador de radiofrecuencia. Cuando se aplica un campo de radiofrecuencia suficientemente alto, puede vaporizar y excitar los átomos de la muestra en el interior del bulbo, y emitir su espectro característico. La LDE es por lo general mas intensas y algunas veces con mayor sensitividad que la LCH, además tienen mayor ventaja de mayor precisión analítica, mas bajo del límite de detección, y su vida útil es mayor que la de LCH. Por lo tanto el rendimiento de la LDE se observan para los instrumentos con sistemas ópticos diseñados que toman en cuenta estos beneficios. Los elementos que pueden ser analizados por la LDE se muestran en la tabla 5:

Potasio
Rubidio
Selenio
Telurio
Talio
Estaño
Titanio
Zinc

Tabla 5: Elementos analizados por LDE.

2.5.1.2 SISTEMA DEL QUEMADOR

El atomizador de un espectrofotómetro de absorción atómica debe generar átomos en estado fundamental en el paso óptico del fotómetro. La técnica más usada en AA es la aspiración de la solución directamente en la llama. Es la aplicación más rápida y fácil. Aquí describiremos el quemador para un atomizador más común. En la fig. 2.5.8 se muestra el diseño de las partes internas de un guemador de AA. En este sistema se pre-mezcla los gases del combustible y el oxidante, y aquí se introduce la muestra en forma de aerosol fino mediante un nebulizador. Esta mezcla es llevada al cabezal del quemador en donde se lleva a cabo la combustión y la atomización de la muestra. El aerosol de la muestra tiene gotas de distintos tamaños, al entrar en la llama el agua se evapora y la materia sólida queda como remanente también se vaporiza hasta y se rompen los enlaces químicos, con lo que se obtienen átomos libres en su estado fundamental. Pero cuando el tamaño de las gotas es grande, la evaporación de la muestra y su atomización es más difícil en el tiempo promedio de estar expuesto a la llama, antes de pasar por el rayo de luz. Una atomización incompleta es causa de interferencias químicas. Para evitar esto, se coloca una espiral de deflexión de flujo en el interior de la cámara en el interior de la cámara de premezcla, enfrente del nebulizador. Así las gotitas mas grandes chocan contra la espiral y caen al fondo de la cámara y son removidas a través del drenaje.



Fig. 2.5.8 quemador de la absorción atómica.

2.5.1.3 EL MICROCOMPUTADOR

El aporte del microcomputador a la AA es la capacidad de calibración y computación de concentraciones exactas de los datos de absorbancia, aún para casos no lineales. También su capacidad de suministrar control centralizado para varias operaciones simultáneas y sincronizadas, y la capacidad de guardar los resultados. Para el caso lineal un dato de una solución patrón y un blanco son suficientes para definir la relación entre la concentración y la absorbancia. Para el caso no lineal, se ha mostrado experimentalmente que se puede alcanzar una calibración exacta con tres estándares más el blanco, aún en caso de curvas complicadas. En la fig. 2.5.2 se muestran la calibración calculadas con un computador y su exactitud en las concentraciones calculadas.

III. Objetivos

3.1 Objetivo general:

Entender los efectos de la celda alotrópica en el sarro.

3.2 Objetivos específicos:

- 3.2.1 Caracterizar los efectos de la celda alotrópica.
- 3.2.2 Describir los cambios dieléctricos de la solución.
- 3.2.3 Determinar los cambios cristalográficos de los precipitados.
- 3.2.3 Cambios morfológicos de hábitos cristalinos.
- 3.2.4 Posibilidad de emulación del efecto.
- 3.2.5 Determinación del origen físico y químico del efecto.
- 3.2.6 Comparación con los diferentes métodos para ablandar agua.

IV. MATERIALES Y MÉTODO

4.1 MATERIALES

Agua de la llave Agua bidestilada Agua ultrapura de un sistema de agua ultrapura "NANOpure-Infinity" IBARNSNTEAD/THERMOLY S. A. Model:D8961. CaCl₂ y NaHCO₃ de la marca Merck Celdas alotrópicas comerciales. Sustratos de vidrio corning 7059 y obleas de silicio.

4.2 EQUIPOS

Calentador con agitador Cimarec de Thermolyne.
Evaporadora Denton Vacuum, Desk II
Microscópio de Fuerza Atómica Park Scientific Autoprobe CP.
Espectrofotómetro UV-250, Shimadzu Scientific Instrument Inc., Columbia, MD 21046
Difractómetro de rayos x Siemens D5000 con la longitud de onda de la línea del CuKα, 1.5406 Å.
Granulómetro CILAS, modelo Liquid Nº 1064L 0275.

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer.

Microscopio óptico metalográfico marca Vickers. Microscopio óptico metalográfico invertido, marca Olympus.

4.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Antes de que el procedimiento experimental sea detallado, describiremos la celda "alotrópica" usada para el tratamiento. La celda "alotrópica", como se mencionó en la introducción, es una cámara cilíndrica cerrada y herméticamente sellada que contiene en su interior una mezcla de compuestos cuyos constituyentes principales son: una solución acuosa y pastosa de ácido ascórbico con polvo de hierro con tamaño de grano de 30µm. La composición química de esta pasta está patentada (Patent No. 5,522,992, USA por Patiño (1996)). El CICATA-IPN mantenía un convenio de colaboración con la empresa del Sr. Patiño. Las celdas usadas en este trabajo miden 2.5 cm de diámetro y 12.5 cm de longitud.

Debe ser comprendido a través de este trabajo que una solución alotrópica o una solución tratada se refiere a una solución que ha estado en contacto físico con la superficie de la celda "alotrópica" durante un cierto período.

4.3.1 MEDIDA DEL CAMBIO DE LA FUNCIÓN DIELÉCTRICA DEL AGUA TRATADA USANDO LA TÉCNICA DE RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES

4.3.1.1 MÉTODO DE MEDICIÓN CON NANOPARTÍCULAS

En esta subsección es explicado el procedimiento para la medición del cambio relativo de la función dieléctrica del agua tratada, usando resonancia de plasmones superficiales sobre islas de oro. La generación de plasmones superficiales se manifiesta en el espectro de absorción de las islas de oro. Cuando las islas de oro se exponen a medios con cambios graduales de su función dieléctrica, ocurren como consecuencia cambios graduales en su espectro de absorción. Por lo tanto, el espectro de absorción puede ser usado como una herramienta para sensar cambios dieléctricos en el medio que rodea las islas (Meriaudeau et al., 2000). El procedimiento experimental se detalla a continuación.

Un sustrato de vidrio es limpiado cuidadosamente con diferentes solventes, con solución de micro limpieza con agua destilada, acetona, etanol e isopropanol. El sustrato fue inmerso en cada solvente en un recipiente del Cleanser y colocado en un baño ultrasónico por 10 minutos. Después de este tratamiento el sustrato de vidrio fue secado con Nitrógeno ultrapuro. Todo el procedimiento fue con base en el método "Microconcentrated cleaning solution, Internacional products, Burlington, N. J. Después, una película de oro de alta pureza de aproximadamente 40 Å de espesor en promedio fue evaporado sobre el sustrato de vidrio en un sistema de pulverización catódica (Denton Vacuum, Desk II). La presión de operación fue de 75 miliTorr. Después de la deposición, la película de oro fue calentada a 600^oC durante 4 minutos para obtener una distribución de islas de oro esferoidales (Warmack and Humphrey, 1986). Una imagen de microscopía de fuerza atómica de las islas de oro fue obtenida usando un aparato Park Scientific Autoprobe CP, y es mostrada en la figura 4.3.1:





Esta figura, analizada por el software del microscopio de fuerza atómica, revela que un 70% de la distribución total de las islas tiene una área promedio de 100×100 nm y 4 nm de altura. También se muestra aproximadamente un 25% de partículas con un área promedio de 40×40 nm y 7 nm de altura. Partículas más pequeñas de aproximadamente $20 \times 20 \times 6$ nm son también mostradas. Una vez obtenido el conjunto de islas, la muestra fue colocada en la base de un contenedor de cuarzo de forma paralepipeda, usando una plataforma cúbica. De ahí en adelante, el contenedor de cuarzo fue montado en el portamuestras fijo de un espectrofotómetro (UV-250, Shimadzu Scientific Instrument Inc., Columbia, MD 21046) a fin de evitar movimiento y crear las mismas condiciones para todos los experimentos. Los datos de absorción óptica fueron obtenidos midiendo en el rango de 400-700 nm.

Tres experimentos fueron desarrollados usando agua destilada ultrapura. En el primer experimento, dos recipientes de 200 ml de agua destilada fueron tratados con la celda "alotrópica" y la celda testigo durante 120 minutos. Usamos una celda idéntica vacía en el otro vaso. Esta celda "testigo" es una celda vacía y es usada como una celda de referencia. Se obtuvieron muestras después de 30, 60, 90 y 120 minutos de tratamiento y fueron medidas en el espectrofotómetro. (Se midió el espectro de absorción del líquido "tratado" con la celda testigo, y posteriormente el líquido tratado con la celda "alotrópica".) Para el segundo experimento, se obtuvo agua ultrapura de un sistema de agua ultrapura "NANOpure-Infinity" (IBARNSNTEAD/THERMOLY S. A. Model: D8961), y recibió un tratamiento durante 120 minutos. Posteriormente, usando una nueva película con islas de oro, fue obtenido el espectro de absorción atómica. Durante el tercer experimento, dos recipientes de 200 ml fueron llenados con agua ultrapura y fueron colocados en un calentador con agitador (corning). Uno de ellos fue expuesto a la celda alotrópica y el otro al testigo. Durante 120 minutos los vasos con el agua ultrapura fueron calentados a 70°C, y agitados. Después los vasos fueron removidos del horno, y fueron enfriados durante 60 minutos bajo condiciones ambientales, después de haber retirado la celda y el testigo. Finalmente, el espectro de absorción se obtuvo usando un nuevo sustrato con islas de oro.

4.3.1.2 MÉTODO DE MEDICIÓN CON LA REFLEXIÓN TOTALMENTE ATENUADA (ATR)

La limpieza de los sustratos de vidrio se llevó a cabo de la siguiente manera: se lavaron con jabón neutro dextran y agua destilada, luego se limpiaron en baño ultrasónico durante 15 minutos con acetona, luego metanol y por ultimo isopropanol. Antes de meterlos a la cámara de deposito fueron secados con nitrógeno de 99.99% de pureza. Todo el procedimiento fue con base en el método "Microconcentrated cleaning solution, Internacional products, Burlington, N. J.

Se depositaron sobre los sustratos de vidrio corning 7059 de 1 mm de espesor películas de plata de espesor 51.7 nm mediante la técnica de evaporación térmica. La presión de depósito en la campana fue de 1×10^{-6} Torr. Un monitor de espesores comercial marca Master, inc., el cual usa un resonador de cristal de cuarzo como sensor, se usó para medir el espesor de las películas de plata.

En este experimento se usó una película de plata, en contraste con las nanoparticulas de oro. Se aprovecha el fenómeno de reflexión interna total y la transmisión cuántica atenuada por una película de plata cubierta por un líquido. A cierto ángulo critico de incidencia en la película de plata, obtenemos la resonancia de los plasmones, y resolviendo este sistema de multicapas, podemos obtener el índice de refracción de la sustancia que cubre dicha película.

Se realizaron tres experimentos usando agua bidestilada, agua de la llave, y una solución preparada con 1 litro de agua bidestilada y 0.5 gr de CaCl₂ y 0.5 gr. de NaHCO₃, respectivamente. Los tres experimentos fueron similares, puesto que en cada uno de ellos, dos vasos fueron llenados con 200 ml del líquido. La celda alotrópica se sumergió en uno de los vasos y la celda testigo en el otro. Ambas se calentaron y agitaron durante 30 minutos hasta alcanzar los 50°C, tiempo en el que fueron retirados del calentador, y se les quitó la celda y el testigo, respectivamente. A este tiempo y temperatura se realizó la primera medición. Se les permitió enfriarse durante 40 minutos hasta alcanzar los 26°C de la temperatura ambiente, y se realizó una nueva medición con estas condiciones.

4.3.2 PREPARACIÓN DE LOS DEPÓSITOS DE CACO3 CON AGUA DE LA LLAVE

a) Dos vasos idénticos de 500 ml fueron llenados con agua de la llave, y uno de ellos fue expuesto la celda "alotrópica" suspendiéndola en su interior. En el otro vaso se suspendió una celda testigo. En ambos vasos, 5 sustratos de vidrio fueron colocados en el fondo del vaso en posición vertical, de tal forma que al recibir los carbonatos formados en la solución por calentamiento, se adhirieran al sustrato. Entonces, el sistema fue calentado a 70° C durante 150 horas, en intervalos de 10 horas por día, y fueron enfriadas a las condiciones ambientales. Los sustratos de vidrio fueron retirados cada 2 días (20 horas), 5 días (50 horas), 8 días (80 horas), 10 días (100 horas) y 15 días (150 horas), para la solución con la celda alotrópica y el testigo respectivamente.

b) En este nuevo experimento se utilizaron recipientes de aluminio llenos de agua de la llave a un volumen de 500 ml. La particularidad en este experimento es que se usó únicamente la celda en dos situaciones distintas: en el primer caso fue a circuito abierto (celda flotada) y en otro cerrado (celda aterrizada). También en este caso los sustratos usados fueron obleas de silicio que se pegaron con pintura de plata a un sustrato de cobre y se suspendieron conectados a la pared del vaso de aluminio, en circuito aterrizado. En cada vaso se utilizaron cuatro sustratos de oblea de silicio. El sistema fue calentado a 70^oC durante dos horas. Los sustratos fueron retirados uno a uno a intervalos de tiempo de 15, 30, 60 y 120 minutos. Los tratamientos fueron hechos en recipientes metálicos, para emular en parte las condiciones de las calderas industriales.

c) En el tercer experimento de esta serie, 2 vasos de pyrex de 500 ml, fueron llenados con agua de la llave. Ahora se usaron en cada uno de ellos, una celda testigo, conectados ambos a la polaridad positiva y negativa de una fuente que mantenía un potencial de 1.5 volts, respectivamente. Los sustratos usados fueron 4 obleas de silicio en cada vaso, suspendidos en la pared de cada uno de ellos. El sistema fue calentado a 70[°]C durante dos horas. Los sustratos fueron retirados uno a uno durante los intervalos de tiempo de 15, 30, 60 y 120 minutos.

En el proceso de deposición de las sales por el calentamiento del agua de la llave, las sales de CaCO₃ son las que se depositan principalmente (Anon., 1990).

4.3.3 MÉTODO DE DISPERSIÓN DE LUZ POR EFECTO TYNDALL

El experimento fue desarrollado usando una solución de prueba controlada y saturada, preparada disolviendo 0.5 gramos de CaCl₂ y NaHCO₃ por litro de agua bidestilada. Los dispositivos de tratamientos usados fueron una celda alotrópica y como control una celda testigo. En la figura 4.3.2 se muestra un esquema del montaje experimental del efecto Tyndall.

Dos beakers de 500 ml fueron llenados con la misma solución saturada. La celda alotrópica y la celda testigo fueron sumergidas suspendidas cada una de ellas con un acoplamiento de teflón conectado a un motor sincrónico. Es importante que la celda no esté aterrizada; por experiencia de su aplicación industrial, cuando se aterriza la celda no cumple su función. Una hélice de teflón fue colocada en la parte inferior de cada celda con la finalidad de agitar la solución a 60 rpm durante el calentamiento. Este agitador mecánico suave sirve para incrementar el efecto "alotrópico", como es sugerido por los resultados del agua tratada obtenido por Muñoz Aguirre et al. (2004), y evita la precipitación de las sales minerales en el fondo de los vasos. De forma que al menos, las partículas más pequeñas pueden ser detectadas por dispersión de luz. Un rayo láser con longitud de onda de 632.8 nm y 1 mW de potencia es periódicamente cortado a una frecuencia de 80 Hz, y dividido ópticamente de manera que pase por ambas soluciones. Dos fotodetectores de silicio son colocados a un ángulo de 30⁰ de desviación de cada rayo láser, de manera de monitorear la gradual aparición de la luz dispersada. Los fotodetectores son conectados a un amplificador lock-in sintonizado a la misma frecuencia de la luz cortada. Los amplificadores lock-in son comunicados a una pc usando para ello un puerto paralelo GPIB. La temperatura de cada solución es también monitoreada usando un lector de termopares, comunicada a la pc a través del puerto serial RS232. El calentador es cubierto con una placa de cobre de manera de obtener el mismo flujo de calor a través del fondo de ambas soluciones.



Fig. 4.3.2 Montaje experimental del efecto Tyndall.

4.3.4 MEDICIÓN DEL SOBREPOTENCIAL DE CORROSIÓN

Se preparó una solución, como en el caso anterior, de prueba controlada y saturada, preparada disolviendo 0.5 gramos de $CaCl_2$ y NaHCO₃ por litro de agua bidestilada. También en este caso se separó la muestra en dos beakers con medio litro de la solución en cada uno, pero ahora el tratamiento de la muestra con la celda y el testigo fue sin calentar ni agitar. De esta manera se determina el efecto Tyndall, además el potencial y la corriente de las muestras con la celda y el testigo. Para ello se coloco un electrodo de Calomel en el recipiente. La toma de los datos se realizó como en el caso del efecto Tyndall, con el mismo programa del experimento anterior, agregando la medición de la corriente y el potencial que son comunicados también a la pc usando para ello un puerto serial. Por lo tanto, el montaje experimental fue casi similar al anterior, y es mostrado en la fig. 4.3.3.



Fig. 4.3.3 Arreglo experimental para medir el potencial y la corriente.

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA ALOTRÓPICA

La celda alotrópica genera un campo magnético no homogéneo alrededor de su superficie plateada. El campo magnético en la superficie de la celda alotrópica fue medido usando un gaussmetro calibrado. La celda fue fijada verticalmente al eje de un motor de pasos, mientras un trasladador vertical motorizado fue usado para mover el sensor de Hall. La Fig. 5.1.1 muestra el arreglo experimental usado.



Fig. 5.1.1 Arreglo experimental para determinar el campo magnético superficial de las celdas.

El sistema fue automatizado, usando el puerto paralelo de una PC para alimentar los motores de pasos, y el puerto serial RS232 para monitorear el gaussmetro. La secuencia de la medición fue:

- a) El trasladador vertical es puesto en la posición superior de la celda.
- b) Una medida del gaussmetro es efectuada.
- c) La celda es rotada 9^{0} , correspondiente a un paso.
- d) Una nueva lectura del campo magnético es hecha
- e) Se realiza el paso (c) y (d) hasta que los 360⁰ es completado.
- f) El trasladador vertical cambia la altura de la celda 2 mm.
- g) Paso (e).
- h) Paso (f) hasta que la celda entera es completamente escaneada.
- i) El archivo de datos $\{B(\phi,z)\}$ es usado para obtener una imagen en escala de grises del campo magnético usando el programa Surfer 7.

A continuación se muestra en la figura 5.1.2 un diagrama de flujo que aclara más estos pasos desarrollados. Una imagen en escala de grises del campo magnético de la celda alotrópica es presentada en la figura 5.1.3. El campo magnético máximo es de 20 gauss. Esta intensidad es insuficiente para modificar el hábito morfológico de los precipitados de las sales minerales en solución. Esta situación ha sido reportada por Kobe et al (2002).



Fig.5.1.2 Diagrama de flujos que muestra los pasos realizados en la medición del campo magnético de la celda alotrópica.



Figura 5.1.3 Mapa superficial del campo magnético de la celda alotrópica.

5.2 PLASMONES SUPERFICIALES

5.2.1 MEDICIÓN CON NANOPARTÍCULAS

A continuación dirigiremos nuestra atención a los resultados obtenidos del espectro de absorción de las islas de oro. En la fig. 5.2.1 mostramos los resultados del segundo experimento como son descritos en la sección 4.3.1.1. En esta figura, la curva A corresponde al espectro de las islas de oro rodeadas por aire, y denota el pico de absorción correspondiente al modo antisimétrico también conocido como pico de longitud de onda larga. Los puntos corresponden a la absorción de las islas de oro rodeadas por agua destilada (W) denota al pico de longitud de onda larga. Similarmente, los picos de longitud de onda larga denotados por W30 (cuadros), y W(120) (círculos) corresponden al espectro de absorción de las islas cubiertas por agua destilada que han sido tratadas por la celda alotrópica por 30 minutos, y 120 minutos respectivamente. Los datos correspondientes a 60 minutos de tratamiento son muy cercanos a los de 30 minutos y el espectro a los 90 minutos es muy cercano al de 120 minutos. Estos datos fueron excluidos de la figura para mejor claridad.



Fig. 5.2.1 Espectro de absorción de las islas de oro para el agua destilada.

La figura 5.2.2 muestra el espectro de absorción cuando las islas de oro fueron expuestas a agua ultrapura, libre de iones. Los cuadros corresponden al espectro de absorción de las islas de oro rodeadas de aire (A). Los puntos corresponden al caso cuando las islas de oro fueron rodeadas por agua ultrapura (W), y los círculos para el agua ultrapura tratada por 120 minutos (W120).



Fig. 5.2.2 Espectro de absorción de las islas de oro para el agua ultrapura.

La figura 5.2.3 muestra el espectro de absorción cuando el agua ultrapura cubriendo las islas de oro fue calentada y agitada, y posteriormente enfriada a 22⁰C de la temperatura ambiente, como se describe en la sección 3.3.1. Similar a los casos previos, los espectros son denotados por A para el aire, HW120 para el agua y HW20H para el agua ultrapura tratada con la celda alotrópica por 120 minutos. El pico de la longitud de onda larga y sus correspondientes valores de la parte real de la función dieléctrica del bulto de oro son listados en la tabla 6. Esta tabla muestra la posición de resonancia obtenida de los datos procesados de los espectros de absorción y los correspondientes valores de la parte real de la función dieléctrica del bulto de oro en esta longitud de onda. Los valores reales de la función dieléctrica fueron interpolados de valores experimentales reportados por Palik (1985).



Fig. 5.2.3 Espectro de absorción de las islas de oro para agua ultrapura calentada y agitada.

Ahora analizaremos los datos de la absorción óptica de las islas de oro en la resoncia de plasmones superficiales (SPR). Puede ser observado en la fig. 5.2.3 que un corrimiento en la resonancia ocurre cuando las islas de oro son rodeadas por agua destilada tratada. Esto implica que un cambio relativo en la función dieléctrica del agua toma lugar como resultado del tratamiento alotrópico. Es posible estimar semejante variación en el valor de la función dieléctrica para el agua tratada asumiendo otras condiciones adicionales.

Es sabido que el cambio en la función dieléctrica para los sistemas que rodean islas de oro, como el cuarzo o el agua sea aproximadamente constante. Asumimos que esto es verdad para pequeños corrimientos en la resonancia, el cual, en efecto, es el caso con el agua "alotrópica" por ejemplo. Por lo tanto, podemos usar los datos listados en la tabla 6. También es importante saber si vamos a poder a usar la aproximación de la ecuación 2.3.4 y 2.3.5 para nuestros cálculos de acuerdo a los medios que rodean a las nanopartículas, que en nuestro caso es un sustrato de cuarzo (ε =2.1344) y un medio acuoso (ε =1.7768). De acuerdo a la aproximación hecha en el anexo A, la ecuación 2.3, podemos hacer el cálculo como sigue:

$$\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2 - \varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega) = 0$$
$$\left[\frac{2.1344 + 1.7768}{2}\right]^2 - 2.1344 * 1.7768 = 0$$
$$3.8243 - 3.7924 = 0.031 \approx 0$$

Entonces para el medio sustrato de cuarzo-agua si es posible utilizar la aproximación 2.3.4 y 2.3.5.

Tabla 6: Posiciones de resonancia y sus valores interpolados de la parte real de los dieléctricos.

	Picos	Posición de	Valores de la parte
		resonancia [nm]	real de la función
			dielectrica
Agua destilada	А	545.00	-5.16618
	W	549.00	-5.48725
	W30	549.50	-5.52757
	W120	550.50	-5.56790
Agua ultrapura	А	549.90	-5.48725
	W	569.13	-6.80800
	W120	569.88	-6.85037
Agua ultrapura	А	545.56	-5.16618
calentada y agitada	HW120	565.33	-6.55501
	HW120H	568.91	-6.72327

Entonces, $\varepsilon_{vacio}(\omega)$ puede ser estimado usando la resonancia en aire y asumiendo que su valor es constante en la vecindad de la resonancia, el cual es también verdad para pequeños corrimientos de la resonancia. Tomando el valor de la función dieléctrica de resonancia en el aire (A) $\varepsilon \approx -5.1618$, $\varepsilon_q \approx 2.1344$ para el sustrato de cuarzo (Weast et al.,1965-1966), $\varepsilon_s \approx 1$ para el aire y sustituyendo estos valores en la ec. 2.3.4:

$$-5.1618 = \varepsilon_{10} \left(\frac{2.1344 + 1}{2} \right)$$

encontramos $\epsilon_{10vacio}(\omega) \cong$ -3.3. Usando este valor en la ecuación 2.3.5 y los valores dieléctricos en la resonancia mostrados en la tabla 6, obtenemos

$$\Delta \varepsilon_A(\omega) = -\frac{2\Delta \varepsilon_{10C}(\omega)}{\varepsilon_{10}}$$
$$\Delta \varepsilon_A(\omega) = -\frac{2\{(-5.52757) - (-5.48725)\}}{-3.3}$$
$$\Delta \varepsilon_A(\omega) = 0.024$$

Entonces obtuvimos $\Delta \epsilon_{aqua} \simeq 0.024$ para los treinta minutos de agua tratada; de manera semejante se obtiene $\Delta \varepsilon_{aqua} \cong 0.049$ para el agua tratada por 120 minutos, con ambos estimados teniendo aproximadamente un 20% de error. El error sistemático es principalmente debido a la aproximación de la ecuación (2.3.4), la condición de corrimiento de pequeña resonancia y a la interpolación numérica llevada a cabo para obtener los valores de la tabla 6. El error experimental fue pequeño por la alta precisión del espectrofotómetro (\pm 0.4 nm), y debido al hecho de que todas las medidas fueron desarrolladas bajo las mismas condiciones experimentales. Similarmente, para el agua ultrapura, usando la ec. (2.3.4) para la resonancia en el aire (A), encontramos $\varepsilon_{vacio}(\omega) \approx -3.50$. Por lo tanto, el valor para el cambio relativo de la función dieléctrica del agua ultrapura es $\Delta \varepsilon_{agua} \cong 0.024$. De la fig. 5.2.2 es observado que un corrimiento de ~3.58 nm en la posición de resonancia ocurre después de 120 minutos de tratamiento con la celda "alotrópica". Este corrimiento es aproximadamente cuatro veces mas grande comparado con el corrimiento observado para el agua ultrapura no calentada (~0.75 nm). En términos del cambio relativo en la función dieléctrica del agua, en un camino similar como es el caso para el agua destilada y para el agua ultrapura no procesada, para el caso del agua ultrapura calentada y agitada obtenemos $\Delta \epsilon_{aqua} \simeq 0.10$ con un 20% de error. Este cambio relativo es un orden de magnitud más grande que el cambio relativo del agua ultrapura no tratada. Los resultados resumidos para la medida de la resonancia de los plasmones superficiales son presentados en la tabla 7.

	Tiempo de tratamiento	$\Delta \mathcal{E}_{water}$
	[minutos]	
Agua destilada	30.0	0.024
-	120.0	0.049
Agua ultrapura	120.0	0.024
Agua ultrapura	120	0.10
calentada y agitada		

Tabla 7: Incremento de la función dieléctrica medida por resonancia de plasmones superficiales.

Las mediciones usando la técnica de resonancia de plasmones superficiales muestran que el incremento en la función dieléctrica es un orden de magnitud más grande cuando el agua es calentada y agitada. El último resultado puede ser relacionado con los resultados reportados por Coey y Cass (2000), y Tye (1993). En experimentos separados y diferentes ellos mostraron que el efecto magnético en soluciones líquidas es más grande cuando la temperatura del agua es alta. Este incremento en la función dieléctrica podría estar relacionada con el cambio en el índice de refracción detectado por Hosoda et al (2004), donde el utiliza campos magnéticos intensos. El explica que el incremento en el índice de refracción dieléctrica) podría deberse al incremento en la función dieléctrica) podría deberse al incremento en la función dieléctrica) podría deberse al incremento en la función dieléctrica) podría deberse al incremento en la fuerza de los puentes de hidrógeno del agua.

5.2.2 MEDICIÓN CON ATR

La figura 5.2.4 muestra el espectro ATR-SPR de una película delgada de plata. El espesor de 51.7 nm fue obtenido del ajuste experimental al teórico de la posición del mínimo θ_{SPR} .

El espectro teórico es obtenido con el modelo de polaritones (Plasmones superficiales no radiativos) en sistemas multicapa. Se modeló un sistema de 4 capas: Prisma, Substrato, Película de metal (Plata), aire, con las siguientes funciones dieléctricas:

ε_{pri}= 1.515092, (Prisma)

 ε_{sub} = 1.51762 (Substrato de vidrio corning)

ε_{plata}=-16.75+0.61i (Película de Plata)

 $\varepsilon_{aire} = 1$ (aire)

El espesor del substrato del vidrio corning es de 1mm.

El espesor de la película de plata obtenido del ajuste es 51.7 nm.



Fig. 5.2.4 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire.

La figura 5.2.5 muestra el espectro ATR-SPR de la película delgada de plata de la figura 5.2.4 de espesor 51.7 nm, inmersa en agua bidestilada.

El valor experimental del ángulo es θ_{SPR} =69.7°. El espectro teórico es obtenido con el modelo de polaritones (Plasmones superficiales no radiativos) en sistemas multicapa. Se modeló un sistema de 4 capas: Prisma, Substrato, Película de metal (Plata), agua, con las siguientes funciones dieléctricas:

ε_{pri}= 1.515092, (Prisma)

 ε_{sub} = 1.51762 (Substrato de vidrio corning)

 $\varepsilon_{\text{plata}}$ =-16.75+0.61i (Película de Plata)

Y obtenida del ajuste.

 ε_{aqua} = 1.34082 (agua; obtenida del mismo ajuste)

El espesor del substrato del vidrio corning es de 1mm.

El espectro se midió a temperatura ambiente de 20 °C.



Fig. 5.2.5 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en agua bidestilada.

La figura 5.2.6 muestra los espectros ATR-SPR experimentales de la película delgada de plata de la figura 5.2.4 de espesor 51.7 nm, inmersa en aire y en agua bidestilada.



Fig. 5.2.6 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire y agua bidestilada.

La figura 5.2.7 muestra los espectros ATR-SPR experimentales de la película delgada de plata en presencia de agua bidestilada tratada con el testigo (estrellas) y la tratada con celda alotrópica (círculos). A la muestra se le dio un tratamiento con la celda alotrópica calentándola a una temperatura de 50°C, se tomó una

medición de resonancia de plasmones superficiales (SPR). Se observa un corrimiento en el ángulo de SPR de aproximadamente 0.3 grados. Que corresponde a un cambio en el índice de refracción del agua de 1.6×10^{-3} . Se dejó enfriar y se tomó otra SPR a una temperatura de 26°C. La figura 5.2.8 muestra los espectros ATR-SPR. Se observa un corrimiento en el ángulo de resonancia de plasmones superficiales (SPR) de aproximadamente 0.1 grados que corresponde a un cambio en el índice de refracción del agua de 9 × 10⁻⁴.



Fig. 5.2.7 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire y agua bidestilada a 50°C tratada con celda alotrópica y testigo.



Fig. 5.2.8 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire y agua bidestilada a 50°C y enfriada a 26°Ctratada con celda alotrópica y testigo.

La figura 5.2.9 muestra los espectros ATR-SPR experimentales de la película delgada de plata en presencia de agua de la llave tratada con el testigo (estrellas) y la tratada con celda alotrópica (círculos). A la muestra se le dio un tratamiento

con la celda alotrópica calentándola a una temperatura de 50°C. Se observa un corrimiento en el ángulo de SPR de aproximadamente 0.2 grados, que corresponde a un cambio en el índice de refracción del agua de 1.7×10^{-3} . Se dejó enfriar y las medidas SPR fueron tomadas a una temperatura de 26 °C. La figura 5.2.10 muestra los espectros ATR-SPR. Se observa un corrimiento en el ángulo de resonancia de plasmones superficiales (SPR) de aproximadamente 1.1 grados. Que corresponde a un cambio en el índice de refracción del agua de 8.5×10^{-3} .



Fig. 5.2.9 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire y agua de la llave a 50°C, tratada con la celda alotrópica y testigo.



Fig. 5.2.10 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire y agua de la llave a 50°C y enfriada a 26°C, tratada con la celda alotrópica y testigo.

La figura 5.2.11 muestra los espectros ATR-SPR experimentales de la película delgada de plata en presencia de solución carbonatada, tratada con testigo (estrellas) y tratada con celda alotrópica (círculos). A la muestra se le dio un tratamiento con la celda calentándola a una temperatura de 50°C, y se tomó su SPR. Se observa un corrimiento en el ángulo de resonancia de plasmones superficiales (SPR) de aproximadamente -0.2 grados que corresponde a un cambio en el índice de refracción del agua de -1.7 × 10⁻³.



Fig. 5.2.11 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire y agua carbonatada a 50°C, tratada con la celda alotrópica y testigo.



Fig. 5.2.12 Espectro ATR-SPR de una película delgada de plata en aire carbonatada a 50°C y enfriada a 26°C, tratada con la celda alotrópica y testigo.

A continuación presentamos las tablas que resumen los resultados experimentales para cada uno de los tres casos, y el corrimiento del índice de refracción de la solución tratada con la celda con respecto al testigo.

En primer lugar presentamos los resultados del agua bidestilada. En este caso, los resultados obtenidos caen dentro de los márgenes de error, y por lo tanto no detectamos ningún cambio.

oo o y agitada.				
Tipo de agua	$\theta_{SPR} = $ ángulo de SPR	n = Índice de	Temperatura	$\Delta n = cambio en el$
		refracción		índice de refracción
Agua	$69.7 \pm 0.1^{\circ}$	1.3408 ± 0.0008	20°C	Sin tratamiento
Bidestilada				
Testigo	$69.5\pm0.1^{\circ}$	1.3399 ± 0.0008	50°C	$1.6 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-3}$
Celda	$69.8\pm0.1^{\circ}$	1.3415 ± 0.0008	50°C	
Testigo	$69.8\pm0.1^{\circ}$	1.3415 ± 0.0008	26°C	$0.0009 \pm 1.6 \times 10^{-3}$
Celda	$69.9 \pm 0.1^{\circ}$	1.3424 ± 0.0008	26°C	

Tabla 8: Medida del cambio de índice de refracción del agua bidestilada calentada hasta 50°C y agitada.

Para el caso del tratamiento del agua de la llave, sí detectamos un cambio en el índice de refracción que a 50° C es de $\Delta n = 1.7 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-3}$, y a temperatura ambiente, 26° C, $\Delta n = es 8.5 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-3}$. El cambio mayor se da en este último caso, cuando la muestra se calentó a 50° C y se dejó enfriar a al temperatura ambiente. Creemos que este cambio se puede deber a que las sales en solución cuando es tratada con la celda son precipitadas con mayor rapidez en comparación al testigo. La menor cantidad de sales en solución crea un cambio en el índice de refracción.

oo o y agnada.				
Tipo de agua	$\theta_{SPR} = $ ángulo de SPR	n = Índice de	Temperatura	$\Delta n = cambio en el$
		refracción		índice de refracción
Agua llave				
Testigo	$70 \pm 0.1^{\circ}$	1.3431 ± 0.0008	50°C	$1.7 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-3}$
Celda	$70.2 \pm 0.1^{\circ}$	1.3448 ± 0.0008	50°C	
Testigo	$69.8\pm0.1^{\circ}$	1.3415 ± 0.0008	26°C	$8.5 imes 10^{-3} \pm 1.6 imes 10^{-3}$
Celda	$70.9\pm0.1^{\circ}$	1.3500 ± 0.0008	26°C	

Tabla 9: Medida del cambio de índice de refracción del agua de la llave calentada hasta 50°C y agitada.

En el último caso, para el tratamiento de la solución carbonatada notamos un cambio más radical, ya que el índice de refracción a temperatura de 50° C pasa de $\Delta n = -1.6 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-3}$ con valor negativo, a temperatura ambiente de 26

°C a un valor positivo $\Delta n = 2.7 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-3}$. Este cambio se podría explicar también por la disminución de las sales en solución, como en el caso anterior, pero que aquí hay un cambio de signo que podría deberse a que la medición del índice de refracción de una solución se ve alterada por la alta concentración de sales minerales, en presencia de campos magnéticos intensos, tal y cómo lo reporta Hosoda et al (2004). Este autor explica que a mayor concentración de sales minerales y en presencia de un campo magnético el índice de refracción aumenta conforme aumenta el campo, y lo inverso pasa para soluciones poco concentrada, ya que para un incremento del campo, el índice de refracción disminuye. Ellos explican este efecto diciendo que a mayor concentración de electrolitos en solución bajo un campo magnético intenso, se forman complejos hidratados o par-ión conteniendo más que un ión de cloro. Un efecto similar podría hacer el campo eléctrico de la celda alotrópica, va que a alta concentración de carbonatos podría bajar a un índice de refracción negativo, y con el calentamiento y enfriamiento da tiempo a la deposición de las sales y su disminución en solución, con lo que aumentaría a un valor positivo su índice de refracción.

Tipo de agua	$\theta_{SPR} = $ ángulo de SPR	n = Índice de	Temperatura	$\Delta n = cambio en el$
		refracción		índice de refracción
Agua Solución				
Testigo	$70.8\pm0.1^\circ$	1.3431 ± 0.0008	50°C	$-1.6 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-3}$
Celda	$70.6 \pm 0.1^{\circ}$	1.3448 ± 0.0008	50°C	
Testigo	$70.5 \pm 0.1^{\circ}$	1.3473 ± 0.0008	26°C	$2.7 imes 10^{-3} \pm 1.6 imes 10^{-3}$
Celda	$70.9 \pm 0.1^{\circ}$	1.3500 ± 0.0008	26°C	

Tabla 10: Medida del cambio de índice de refracción del agua carbonatada, calentada hasta 50°C y agitada.

5.3 EFECTO TYNDALL

En la figura 5.3.1, se muestra la evolución del efecto Tyndall para una solución con tratamiento alotrópico en proceso, y una solución similar con el dispositivo de control. Ambas soluciones fueron agitadas a 60 rpm, y son calentadas de 30 a 70° C, a una razón de 32° C por hora.





De acuerdo a esta figura, la solución con la celda alotrópica incrementa la dispersión de luz después de 30 minutos de tratamiento. Este incremento continúa durante media hora, hasta que el máximo es alcanzado en 60min. Entonces, una caída casi simétrica ocurre. Este comportamiento puede ser interpretado como la nucleación y crecimiento de partículas de CaCO₃. Al principio, las partículas pueden ser suspendidas en la solución, al mismo tiempo en el cuál otras se nuclea, pero debido a su crecimiento gradual, la leve agitación no es suficiente para mantenerlas suspendidas, y empiezan a caer al fondo del vaso. Al mismo tiempo, la razón de nucleación también empieza a decrecer debido a la reducción de iones en solución. Esto provoca el decrecimiento de la dispersión de luz de la solución. Este comportamiento puede ser explicado en términos del modelo matemático de la epidemia (Burghes & Borri, 1997).

El modelo considera el problema de una enfermedad infecciosa la cual es introducida en una población cerrada. La población tiene el tamaño N, la cual es considerada en este trabajo como el total de número de partículas de $CaCO_3$ con

un diámetro del orden de 1 μ m que puede ser obtenido de los iones en solución, limitado al volumen correspondiente a un cilindro de 1 mm de radio y 5 cm de longitud que corresponde a la trayectoria del rayo láser en la solución. Son divididos en tres clases:

- Población infectada I(t), que corresponde en nuestro caso al número de partículas n(t) de CaCO₃ que forman parte de los cristales de nucleación que son capaces de dispersar la luz láser.
- Población susceptible S(t), que corresponde a la población potencialmente disponible que están presentes en la solución pero que no dispersan luz porque ellos están en la forma de iones solvatados s(t) en solución.
- (iii) Población removida R(t), la cual ha adquirido la infección, y están muertas, o recuperados e inmune o aislados. Este corresponde a las partículas precipitadas p(t), que han estado en suspensión, pero su agregación hace que ellos precipiten debido a la gravedad.

Las suposiciones son:

- a) El tamaño de la población es grande y constante:
 - n(t)+s(t)+p(t)=N
- b) Mezclado homogéneo.
- c) La razón de infección, es decir, la aparición de la razón de suspensión de partículas, es proporcional al número de infectados, o sea, $\lambda = rs(t)$.
- d) La razón de recuperación es constante.

Entonces, el modelo consiste en las siguientes ecuaciones diferenciales (deducidas y desarrolladas en el Anexo B):

$$\frac{dn(t)}{dt} = -rn(t)s(t)$$
(5.3.1)

$$\frac{ds(t)}{dt} = rn(t)s(t) - \gamma s(t)$$
(5.3.2)

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\gamma s(t) \tag{5.3.3}$$

donde *r* es la razón en la cual los iones en solución forman partículas que aparecen suspendidas y que pueden dispersar luz, y γ es la razón a la cual las partículas en suspensión desaparecen debido a la precipitación.

Combinando estas ecuaciones, y resolviendo (como se muestra en el Anexo B), obtenemos:

$$\frac{dp(t)}{dt} = \frac{\alpha^2 \rho^2 \gamma}{2(N-1)} \left[\sec h^2 \left(\frac{\alpha \gamma t}{2} - \beta \right) \right]$$
(5.3.4)

donde $\rho = \gamma/r$, $\alpha = [{(N-1)/\rho - 1}^2 + 2(N-1)/\rho^2]^2$, $\phi = tanh^{-1}[(N-2)/\alpha]$.

Esta ecuación define una curva en forma de campana, conocida como la curva de la epidemia. Su máximo ocurre en $t=2\phi/\alpha\gamma$. La luz dispersada experimentalmente por las partículas suspendidas de la solución expuesta a la celda alotrópica es descrita por la siguiente expresión:

$$s = 2815 \left[\sec h^2 (0.00132t - 4.7847)\right] + 1800$$
 (5.3.5)

Esta ecuación es la que se superpone a los datos de manera muy precisa, el ajuste es tan bueno que no es posible diferenciar en la gráfica los datos experimentales de los teóricos.

Por otro lado, la solución con el dispositivo control tiene también un ligero pico de la dispersión de luz, después de una hora de calentamiento, y una variación del fondo más lenta. Este comportamiento es descrito por:

$$s = 418 \sec h^2 (0.00131t - 6.708) + 475 / (1 + (t / 2027)^{2.25} + 1260)$$
(5.3.6)

El segundo y tercer término de esta ecuación corresponde a una curva logística, la cual describe la variación del fondo de las curvas experimentales. Este cambio puede ser asociado a la variación del pH de la solución como una función de la temperatura, la cual fue encontrada para ser también de tipo logística.

Los parámetros de ajustes y las correspondientes razones de crecimientos de la Fig. 5.3.1 son mostradas en la Tabla 11:

	ereeliniente para la termaelen a	
	γ	r
Celda	0.064487	1.8x10 ⁻⁸
Testigo	0.07310	1.08x10 ⁻⁷

Tabla 11: Parámetros de crecimiento para la formación de carbonatos en solución.

5.4 GRANULOMETRÍA

Una estimación de la distribución de tamaños de las partículas en la solución después de la precipitación fue determinada por granulometría. Los resultados son mostrados en la fig. 5.4.1. Las partículas más grandes precipitadas en la solución tratada con la celda (curva en rojo) tiene una distribución de diámetros alrededor de 30 microns. Mientras que las partículas precipitadas de la solución no tratada tiene una distribución de diámetro de 20 microns, (curva en verde) con una más alta dispersión estadística.



Fig. 5.4.1 Distribución de tamaños de partículas en suspensión.

5.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los resultados de las mediciones de la difracción de rayos X en las sales de deposición de muestras de agua tratada con celda alotrópica y testigo son presentadas en las figuras a seguir:

La figura 5.5.1a muestra que el patrón de difracción de rayos X (DRX) de las sales precipitadas CaCO₃ sobre un sustrato de vidrio cuando el agua de la llave fue expuesta al testigo por 20 horas. Tres planos cristalográficos son claramente discernibles: [111], [021] y [104], en un fondo amorfo. La Figura 5.5.1b muestra el espectro XRD de las sales precipitadas CaCO₃ cuando el agua fue expuesta a la celda "alotrópica" por 20 horas también. Hay ahora los mismos planos, pero los planos [111], [021], casi no aparecen, y el pico [104] aparece más intenso, en un fondo amorfo con la misma intensidad que en el caso anterior, en 60 cuentas. Esto es un efecto que ocurre en la cristalinidad, y la morfisidad puede ser porque el sustrato de vidrio influencia la deposición de los carbonatos.



Fig. 5.5.1 a) DRX de los carbonatos tratados con el testigo; b) DRX de los carbonatos tratados con la celda. Ambos con 20 horas de tratamiento.

También, presentamos la evolución posterior del patrón de difracción de rayos x de las sales precipitadas de $CaCO_3$ del agua de la llave para un tiempo de 50 horas. En la Figura 5.5.2a se muestra que el espectro DRX del $CaCO_3$ cuando el agua de la llave fue tratada a 70[°] C con el testigo. Ahora los planos cristalográficos que se perciben más pronunciados: [111], [021] y el plano [021] siendo el más intenso, y sobre un fondo amorfo reducido a 40 cuentas. Esta estructura cristalográfica corresponde a la aragonita [N1]. La figura 5.5.2b representa el espectro de DRX de las sales precipitadas $CaCO_3$ cuando el agua de la llave es expuesta a la celda "alotropica" para el mismo tiempo. Ahora se presentan los planos [111], [104], teniendo un alto incremento ambos pero sobre todo [104], y sobre un fondo amorfo que permanece en 60 cuentas. Aquí, hay dos estructuras cristalográficas, correspondiendo [111] a la aragonita, y [104] a la calcita.



Fig. 5.5.2 a) DRX de los carbonatos tratados con el testigo; b) DRX de los carbonatos tratados con la celda. Ambos con 50 horas de tratamiento.

Para la evolución en el tiempo para 80 horas a la misma temperatura, el espectro DRX también se muestra. La fig. 5.5.3a muestra la DRX cuando el agua de la llave es tratada con el testigo. El espectro revela un incremento en el plano [111], y el plano [221] permanece igual. La "joroba" del fondo amorfo permanece igual, en 40 cuentas. La figura 5.5.3b muestra cuando el agua de la llave es tratada con la celda "alotrópica" para este mismo tiempo. La DRX del sarro obtenido del agua de la llave tratada revela una fuerte reducción del plano cristalino [104], y el plano [221] es aumentado, y [111] permanece igual. La "joroba" del fondo amorfo es reducida a 40 cuentas por primera vez en su evolución.



Fig. 5.5.3 a) DRX de los carbonatos tratados con el testigo; b) DRX de los carbonatos tratados con la celda. Ambos con 80 horas de tratamiento.

Para el tiempo siguiente, la evolución a 100 horas bajo las mismas condiciones, tenemos el espectro de DRX también. La fig. 5.5.4a muestra cuando el agua de la llave es tratada con el testigo, y el espectro de DRX revela un incremento en los planos [111], [021], y la"joroba" permanece en 40 cuentas. La fig. 5.5.4b muestra la DRX cuando el agua de la llave fue expuesta a la celda alotrópica, y el espectro revela un fuerte incremento en los planos [111], [021] y un ligero incremento en el plano [104]. La "joroba" permanece igual, en 40 cuentas.



Fig. 5.5.4 a) DRX de los carbonatos tratados con el testigo; b) DRX de los carbonatos tratados con la celda. Ambos con 100 horas de tratamiento.

Finalmente, presentamos los resultados del espectro XRD, su evolución a 150 horas de tratamiento del agua de la llave expuesta al testigo y la celda "alotrópica" bajo las mismas condiciones de temperatura a 70[°] C y presión ambiental. En la fig. 5.5.5a se muestra la DRX cuando el agua de la llave fue expuesta al testigo. El espectro revela un ligero incremento en los planos [111], [021], y el plano [012] desaparece. La "joroba" permanece igual, en 40 cuentas, tal como ocurrió durante toda su evolución. La fig. 5.5.5b muestra el espectro de DRX cuando el agua de la llave fue expuesta a la celda "alotrópica". Esta revela que el plano [111], tiene un fuerte decrecimiento, el plano [104] tiene un fuerte incremento hasta superar ligeramente al plano anterior, y el plano [021] decrece ligeramente. La "joroba" tiene un incremento a 60 cuentas nuevamente.



Fig. 5.5.5 a) DRX de los carbonatos tratados con el testigo; b) DRX de los carbonatos tratados con la celda. Ambos con 150 horas de tratamiento.

Por los resultados de DRX observados en los diferentes tratamientos del agua con celdas alotrópicas, las sales que se forman están con los planos [111] [021] que corresponden a la aragonita y el plano [104] a la calcita en forma proporcional, y a medida que transcurre el tiempo de tratamiento se tiene una fluctuación en la relación de las formas de cristalización del CaCO₃; es decir a determinado tiempo se tienen mayor aragonita y después esta disminuye con relación a la calcita, también se observa el aparecimiento de un pico con el plano [221]. El agua con la celda testigo siempre presenta mayores niveles de sales de aragonita [111] y en menor proporción las demás formas de cristalización.

Para el segundo experimento los resultados se muestran en la figura 5.5.6 y 5.5.7. En la figura 5.5.6 se muestran los difractogramas de la solución tratada con el testigo, y se muestra la evolución de los carbonatos que se depositaron sobre los sustratos de silicio durante los 15, 30, 60 y 120 minutos. En todos ellos vemos que el único plano cristalino que aparece es el [012] que corresponde a la aragonita, aunque a distintas intensidades. En el primer caso a una intensidad de 68 cuentas, y para el siguiente tiempo disminuye a 60, luego a 33, y finalmente a

las dos horas vuelve a incrementarse a 70 cuentas. Los otros planos que aparecen corresponden a los del sustrato de silicio.



Fig. 5.5.6 Evolución de los espectros de DRX de los precipitados de CaCO₃ tratados con la celda aterrizada, depositados sobre sustrato de silicio.

En la figura 5.5.7 mostramos los difractogramas de la solución tratada con la celda alotrópica y notamos una diferencia con respecto al anterior. Aparece un nuevo plano cristalino, además del [012]. El plano es [104] y corresponde a la calcita. La intensidad de estos picos evoluciona en el tiempo: a los 15 minutos la calcita está en 115 y la aragonita en 45 cuentas. Su evolución a los 30 minutos es 100 y 102 cuentas, a los 60 minutos 105 y 150 cuentas, y a los 120 minutos es 40 y 88 cuentas para la calcita y la aragonita, respectivamente.



Fig. 5.5.7. Evolución de los espectros de DRX de los precipitados de CaCO₃ tratados con celda sin aterrizar, depositados sobre sustrato de silicio.

A través de estos resultados volvemos a confirmar la presencia de sales de aragonita cuando el agua es tratada con la celda aterrizada y sales depositadas en el sustrato de silicio. También se observa nuevamente la presencia de las dos sales de aragonita y calcita cuando el agua es tratada en la presencia de la celda alotropica sin aterrizar o flotada.

Para el último experimento de esta serie se muestran los resultados en las figs. 5.5.8 y 5.5.9 para la solución del agua de la llave tratada con los electrodos con sus polaridades a -1.5 V y +1.5 V respectivamente, durante los tiempos de 15, 30, 60 y 120 minutos. Para el primer caso de la polaridad negativa, en la fig. 5.5.8, mostramos la evolución de los planos [012] y [114], con una intensidad de 45 y 10 cuentas que corresponden a la aragonita y vaterita respectivamente. Para el segundo tiempo la vaterita no aparece, y la aragonita decrementa a 30 cuentas su intensidad. Al tercer tiempo aparecen 3 planos cristalinos, los dos que aparecieron al principio, el [114] de la vaterita con una intensidad de 20 cuentas, el [012] de la aragonita con una intensidad de 355, y el extra [104] de la calcita con una intensidad de 120 cuentas. Finalmente a los 120 minutos obtuvimos dos planos, el [104] de la calcita con una intensidad de 60, y el [012] de la aragonita con una intensidad de 355 cuentas.



Fig. 5.5.8 Evolución de los espectros de DRX de los precipitados de $CaCO_3$ tratados con un voltaje de -1.5 V, depositados sobre sustrato de silicio.

En la fig. 5.5.9 mostramos los resultados para la polaridad positiva a +1.5 V, para los mismos tiempos. A los 15 minutos aparecen los tres planos pero ahora la vaterita aparece, y a mayor intensidad que los otros planos: [104] de la calcita a 98 cuentas, el [114] de la vaterita a 210, y el [012] de la aragonita a 50. A los 30 minutos aparecen de nuevo los 3 planos aunque ahora con menor intensidad: la calcita [104] a una intensidad de 90 cuentas es la mayor, la vaterita pasa a ser la menos intensa con 47 cuentas, y la aragonita con 70 cuentas es la segunda. Para el tiempo de 60 minutos observamos que la vaterita ya no aparece: la calcita [104] permanece con una intensidad mayor de 150 cuentas con respecto a la aragonita [012] con una intensidad de 95 cuentas. Y finalmente, a los 120 minutos, el único plano cristalino que permanece es la aragonita con una intensidad de 510 cuentas.



Fig. 5.5.9 Evolución de los espectros de DRX de los precipitados de los carbonatos tratados con un potencial de +1.5 V, depositados sobre un sustrato de silicio.

Por este tratamiento se tiene que la obtención de sales es independiente si esta cargada con un voltaje negativo de -1.5 o + 1.5, los resultados son semejantes. Obteniendo las dos sales de aragonita y calcita, aunque se tiene otra de vaterita que aparece al inicio del proceso para después del tratamiento prolongado desaparece en ambos experimentos.

También se observa por los espectros de rayos X obtenidos de los precipitados filtrados de la solución no tratada y alotropizada después del análisis del Efecto Tyndall, mostrada en la fig. 5.5.10. Para los precipitados no tratados, el predominio de la estructura de calcita es observada, mientras que los precipitados alotropizados revela un predominio de ambas estructuras: aragonita y calcita.



Fig. 5.5.10 Cambio estructural inducido por el tratamiento alotrópico.

En este caso, el cambio inducido fue distinto en el sentido que la fase dominante en un principio era la calcita, y con el tratamiento paso a ser la mezcla de ambas formas de estos carbonatos.

5.6 MICROSCOPÍA ÓPTICA DE LOS PRECIPITADOS.

Los resultados obtenidos por DRX son complementados por microscopia óptica. La fig. 5.6.1 muestra micrografías ópticas ampliadas en 100x de los precipitados obtenidos de la solución no tratada (muestra control) y la solución tratada (muestra celda), depositada sobre un portaobjeto de pirex. Para obtener imágenes de la interfase substrato de vidrio-CaCO₃ se usó un microscopio metalográfico invertido marca Olympus. Para obtener las imágenes de la superficie libre de los carbonatos se usó un microscopio metalográfico marca Vickers.



Fig. 5.6.1 Imágenes de microscopía óptica de los sedimentos originados de la solución no tratada (Testigo) y de la solución tratada alotrópicamente (Celda).

Puede verse que la solución control produce principalmente cristales del tipo calcita, mientras que la solución tratada precipita una mezcla de cristales tipo agujas (estructura aragonita) y algunos cristales de calcita más pequeños. La interface vidrio pirex-CaCO₃ correspondiente a la solución tratada tiene otras formas excepcionales: el hábito cristalino llega a estar más modificado, al grado de que el CaCO₃ exhibe una textura de limo. Esto puede ser interpretado como un efecto de inhibición a la sedimentación en el sustrato inducido por la celda alotrópica. Este efecto es similar al que producen algunos inhibidores químicos reportados por Yang et al. (2001).

Observamos que la presencia de la celda favorece la formación de los 2 tipos de estructura de los carbonatos, la calcita y la aragonita, a diferencia del testigo que solo presenta la estructura de la calcita.

5.7 EMULACIÓN DEL EFECTO ALOTRÓPICO

Utilizamos dos procedimientos para observar la influencia de campos eléctricos aplicados: a) la aplicación de un voltaje moderado (2.5 V) a una solución control usando dos electrodos de latón sumergidos. En este caso se observó durante los primeros 10 minutos un aumento del efecto Tyndall con resultado final de una floculación de las sales. b) La aplicación de altos voltajes DC a pequeñas gotas de la misma solución control, usando la configuración de Saban et al. (2002). En este caso se preparo un condensador de placas paralelas con separación de 0.5 cm. En medio de las placas se coloco un fragmento de substrato aislante de vidrio cubreobjetos, donde fueron depositadas varias gotas de 0.5 mm de diámetro, y se aplico 5,000 volts durante 4 horas. La influencia de este campo se observa en la Fig. 5.7.1.



Fig. 5.7.1 Microfotografías de sedimentos de gotas de agua sometidas a un campo eléctrico de 10 kV/cm (muestras tratadas) y gotas testigo (muestras no tratadas).

En estas micrografías se observa que el gran campo eléctrico externo (10,000 V/cm) induce la formación de morfologías dendríticas de órdenes superiores, es decir, hay policristales que consisten en un tronco principal que da origen a dendritas secundarias, terciarias y cuaternarias. Se sabe que las estructuras

dendríticas aparecen cuando la dinámica de nucleación es rápida (Mullin, 2001). Los precipitados de las gotas testigo son totalmente diferentes: Predomina la estructura de la aragonita. Estos experimentos fortalecen la hipótesis de que la influencia de la celda alotrópica es debida a un gran campo eléctrico.

5.8 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES EN FUNCIÓN DEL TIEMPO, POR ABSORCIÓN ATÓMICA

También se obtuvo la evolución de la concentración de iones de la solución saturada, usando la técnica de Absorción Atómica. En la tabla 12 se muestran los valores, y en la figura 5.8.1 la curva de ajuste de la calibración lineal con lo que se obtuvo la evolución temporal de la concentración iónica en la solución:

Concent.	Absorb.
(ppm)	
0	0
1	0.057
2	0.117
3	0.180
4	0.239
5	0.308

Tabla 12: Valores obtenidos para la calibración lineal.



Fig. 5.8.1 Curva de calibración lineal para el cálculo de la dureza.

El coeficiente de corrección es de r = 0.99918, y la pendiente con la que calculamos la concentración iónica de la solución a partir de las muestras que tomamos de la evolución del tratamiento es m = 0.06057.

La fig. 5.8.2 muestra los resultados para ambas soluciones: la solución tratada y el control, mientras la temperatura se incrementa de 23^oC a 70^oC. La diferencia en ambas curvas corresponde seguramente al decrecimiento de los iones en solución a expensas de la formación del material cristalino que finalmente precipita.





En la figura 5.8.3, mostramos las fotos de los vasos una vez terminado un tratamiento de la solución carbonatada, usando una celda testigo y una celda real, respectivamente. En las fotos vemos cómo los flóculos inducidos por la celda han sedimentado al fondo del recipiente, evitándose la formación de sarros pegados en la pared del vaso, en contraste con las sales expuestas a la celda testigo.



Fig. 5.8.3. Fotos de la pared de los vasos para una solución de agua carbonatada que muestra incrustaciones de los carbonatos (testigo), y la muestra con la celda libre de ellos.

5.9 POTENCIAL DE ELECTRODO

Ahora trataremos de explicar el origen físico químico del funcionamiento de las celdas alotrópicas para la formación de este tipo de estructuras. Comencemos analizando la distribución de cargas eléctricas en el dispositivo: la superficie externa de las celdas alotrópicas está cargada positivamente. Esto lo determinamos por consideraciones energéticas en la construcción de la celda. El contacto de la solución salina con la celda alotrópica induce una corrosión, que se ve acelerada por la pasta electrolítica dentro de ésta. Medimos un potencial superficial con referencia a un electrodo de calomel de -0.12652 V/ECS·cm² y una corriente de 70 μ A, que tomando en cuenta el área de la celda corresponde a 1 μ A/cm², cuando alcanza su estabilización después de 8,000 s, en comparación con el testigo, cuyo potencial superficial es -0.1547 V/ECS·cm² y una corriente de 14 μ A (0.2 μ A/cm²). Las gráficas de ambas evoluciones temporales se muestran en la fig. 5.9.1 y 5.9.2. Este potencial extra es generado por el sobrepotencial de la corrosión que induce la pasta electrolítica.



Fig. 5.9.1 Evolución de la corriente superficial del testigo y la celda.



Fig. 5.9.2 Evolución de potencial superficial con respecto a un electrodo de calomel del testigo y la celda.

Como se muestra en la fig. 5.9.3, en el interior de la celda hay una pasta cuya composición química es ácido ascórbico con agua, y polvo ferroso. Del manual Merk, sabemos que todos los iones ferrosos se reducen con el ácido ascórbico a iones fierro (II). A su vez el hierro, de acuerdo a la serie de actividad de los metales, desplaza al H⁻ de cualquier ácido. Por lo tanto, los iones en la pasta

electrolítica serán Fe^{2+} y $2C_6H_7O_6^-$. Los iones de Fe^{2+} de la pasta están en contacto con el latón de la parte interna del cilindro, es decir con el Cu y el Zn metálico. El Fe es más noble que el Zn, pero menos que el Cu, por lo tanto sufre una reducción con este último con lo que el latón se deselectroniza, cargándose positivamente. La parte externa de la celda funciona como un cátodo que atrae a los iones $CO_3^{2^-}$ y los oxida, con lo que se completa el circuito de corrosión. Este efecto se distribuye por toda la superficie de la celda en contacto con la solución en forma de circuitos eléctricos microscópicos llamados micropilas.



Fig.5.9.3 Celda alotrópica abierta.

La corrosión produce un sobrepotencial extra al de equilibrio. Cuando un metal homogéneo está sumergido en una disolución con iones del mismo material, ocurre que la corriente de electrolización y deselectronización está equilibrada, es decir que del electrodo sale la misma cantidad de electrones hacia los iones de la solución de los que le ceden estos mismos al electrodo

$$i_{0} = \vec{i} = F \vec{k}_{c} c_{A} e^{-\beta F \Delta \phi_{e} / RT} = i = F \vec{k}_{c} c_{A} e^{-(1-\beta)F \Delta \phi_{e} / RT}$$
(5.9.1)

donde $\Delta \phi_e$ es la diferencia de potencial absoluta a través de la interfase, k_c es la constante de velocidad de frecuencia con que los iones saltan la barrera energética de la solución hacia el electrodo; *F* es la carga por mol de cargas positivas, β es un factor de simetría, mayor que cero pero menor que la unidad, y su valor depende de la reacción que tiene lugar en la interfase. De esta forma $\beta \Delta \phi_e F$ es la cantidad que disminuye la barrera de energía en la transferencia ión-electrodo, y en consecuencia $(1 - \beta) \Delta \phi_e F$ es la cantidad que se aumenta.

Pero cuando se introduce al medio otro electrodo con distinta actividad, y se conectan de alguna manera con un conductor o también en caso de una aleación que contenga las dos fases, se desequilibra el sistema y se favorece el flujo de electrones en una dirección, donde una región anódica libera electrones y la zona catódica los recibe, y esto es lo que ya llamamos micropila. La corriente neta se escribe como

$$i = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i}$$

o de manera más explicita

$$i = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i} = F \overleftarrow{k}_c c_A e^{-(1-\beta)F\Delta\phi/RT} - F \overrightarrow{k}_c c_A e^{-\beta F\Delta\phi/RT}$$
(5.9.2)

en la que la $\Delta \phi$ es la diferencia de potencial de no equilibrio a través de la interfase, que corresponde a la densidad de corriente *i*. Es posible relacionar estos dos potenciales de equilibrio y desequilibrio con la parte extra o sobrepotencial $\eta = \Delta \phi - \Delta \phi_e$ y escribir

$$\Delta \phi = \Delta \phi_e + (\Delta \phi - \Delta \phi_e) = \Delta \phi_e + \eta.$$
(5.9.3)

Con esto se puede escribir la densidad de corriente neta de la ec. 5.9.2 como

$$i = \{ F \vec{k}_{c} c_{D} e^{(1-\beta)F\Delta\phi_{e}/RT} \} e^{(1-\beta)F\eta/RT} - \{ F \vec{k}_{c} c_{A} e^{-\beta F\Delta\phi_{e}/RT} \} e^{-\beta F\eta/RT}$$
(5.9.4)

las expresiones entre corchetes no son más que la densidad de corriente en equilibrio,

$$i = i_0 [e^{(1-\beta)\eta F / RT} - e^{-\beta F \eta / RT}]$$
(5.9.5)

y esta es la ecuación fundamental de la electródica, y se le conoce como la ecuación de Butler-Volmer, por ser ellos quienes la plantearon en sus trabajos. Esta expresa como varía la densidad de corriente a través de una interfase metaldisolución en función del sobrepotencial η (Bockris & Reddy, 1980).

Es necesario aclarar que esta carga electrostática inducida por la corrosión en la celda alotrópica está presente sólo cuando la celda está flotada, es decir, desconectada eléctricamente de tierra. Este pequeño potencial en una solución iónica se ve apantallado por la presencia de las moléculas polares de agua y los cationes formando una doble capa, por lo que la influencia de este potencial es de

sólo unos angstroms. La caída drástica de este potencial, produce un campo eléctrico muy intenso de magnitud aproximada a 10⁶ Volts/cm. Este campo eléctrico es apreciable sólo dentro de una distancia de pocos angstroms adyacente a la superficie de la celda. Ya se ha mencionado antes en la literatura de la materia condensada que la presencia de campos eléctricos y magnéticos muy intensos podría influenciar el proceso de transformación de fase, nucleación y crecimiento cristalino (Beige & Ducruix, 1992; Koch, 2000; Gao et al., 1999). Saban et al. (2002) han demostrado que un campo eléctrico modifica sustancialmente la cinética de nucleación de cristales precipitados de NaCl en solución saturada. Creemos que el campo de esta celda podría modificar también la forma de nucleación de los carbonatos que se dan en solución, favoreciendo la formación de centros de tipo calcita y aragonita, en contraste al que se favorece en solución sin la influencia de ella, que es solamente de tipo aragonitico, bajo las condiciones de presión atmosférica de la ciudad de México. Una suposición muy plausible es que el campo eléctrico de las celdas alotrópicas induce la formación de puntos de nucleación que posteriormente se convierten en embriones cristalinos de calcita y aragonita. De manera que la celda alotrópica funciona como un generador de núcleos de varios tipos de estructuras cristalinas. La producción de núcleos de aragonita y calcita probablemente se lleva a cabo en las regiones adyacentes de la celda donde el campo eléctrico es muy intenso. Es muy plausible que emigren al resto de la solución por difusión. Es interesante comentar que el efecto de memoria que se observa en el agua tratada (agua alotropizada) está asociado justamente por la presencia de estos embriones multicristalinos. Un precipitado policristalino de diferentes fases es fácilmente removible. El sarro duro se convierte en lodo por este tipo de tratamiento.

5.9.1 EVOLUCIÓN DE LOS CARBONATOS EN SOLUCIÓN

Los carbonatos de calcio son insolubles en el agua pura. Esto se manifiesta en el signo positivo del cambio de la energía libre asociada a la disolución de dichas sales:

$$CaCO_{3} \rightarrow Ca^{2+} + CO_{3}^{2-}$$
$$\Delta_{r}G^{0} = \Delta_{f}G^{0}_{Ca^{2+}} + \Delta_{f}G^{0}_{Co^{2-}} - \Delta_{f}G^{0}_{CaCO_{3}(s)}$$
$$\Delta_{r}G^{0} = 47.40 \text{ kJ/mol} \text{ (Anderson, 1996)}$$

Donde $\Delta_r G^0$ es la energía libre de la reacción de los elementos y $\Delta_f G^0$ es la energía de formación de estos elementos a 25^oC y a presión atmosférica. El valor positivo de la energía libre de la reacción significa que esta va de izquierda a derecha, es decir la tendencia o el proceso espontáneo es que reaccionen los iones y formen los carbonatos. Con esto nos damos cuenta que el carbonato es insoluble en agua pura.

El agua recién destilada tiene un pH=7. Pero a medida que pasa el tiempo se acidifica, porque entran moléculas de CO₂ en ella, provenientes de la atmósfera.

Vamos a argumentar al respecto. La ley de Henry establece la solubilidad de un gas en un líquido:

$$[gas(agua)] = k_H[gas(atm)]$$

donde [gas(agua)] es la concentración de un gas en solución acuosa. [gas (atm)] es la concentración del mismo gas en fase gaseosa expresada como presión parcial. El CO₂ tiene una presión parcial en la atmósfera de 3.67 x 10^{-6} atm. (Keeling & Whorf, 1999). Su solubilidad es de 3.39 x 10^{-2} moles/litro a 25° C y 1 atm de presión. Es un óxido que produce un ácido débil dentro del agua. Es decir, además de que se disuelve, algunas moléculas de CO₂ se hidratan (0.2%, aproximadamente) para formar el ácido carbónico, cuya reacción en equilibrio es:

$$H_2O + CO_2 \Leftrightarrow H_2CO_3$$

El CO₂ es una molécula lineal (O=C=O), que carece de dipolo eléctrico, pero cada átomo de oxígeno puede enlazarse con tres moléculas de agua, a través de los puentes de hidrógeno. Esto permite cierta cooperación entre los enlaces de hidrógeno en los dos extremos de la molécula de CO₂. Este cluster puede ser la parte central de un arreglo icosahédrico de moléculas de agua.

El ácido carbónico se disocia, a su vez, en iones de hidrógeno e iones de bicarbonato:

$$H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Los iones de bicarbonato se disocian, a su vez, en iones de hidrógeno e iones de carbonato:

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^=$$
.

La presencia del ácido carbónico en agua, permite la disolución del carbonato de calcio:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \Leftrightarrow Ca^{+2} + 2HCO_3^{-1}$$

De manera que un incremento de CO_2 implica mayor solubilidad del $CaCO_3$, y viceversa, un decremento del CO_2 produce una precipitación del $CaCO_3$. El calentamiento de una solución acuosa disminuye la solubilidad de los gases disueltos, en particular la del dióxido de carbono. Esto es debido a que la agitación térmica evita la formación de enlaces entre los puentes de hidrógeno y los extremos de las moléculas de CO_2 . La Fig. 5.9.4 muestra cuatro puntos experimentales de la solubilidad del CO_2 en agua, para cuatro temperaturas. Claramente se nota la tendencia mencionada. Entonces, normalmente las soluciones acuosas contienen cationes y aniones en su seno.

Solubilidad del CO2 en agua a varias temperaturas y presiones



Fig. 5.9.4 solubilidad del CO₂ a temperatura y presión variable.

Ahora, vamos a discutir cómo se realiza la nucleación de los iones en solución para formar cristales precipitados. Esto se favorece cuando hay calentamiento, ya que causa la siguiente reacción:

$$Ca^{+2}(aq) + 2HCO_3^{-}(aq) \Rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(aq)$$

El cálculo de la energía libre de esta reacción se obtiene como sigue:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0_{CaCO_3} + \Delta_f G^0_{H_2O} + \Delta_f G^0_{CO_2} - \Delta_f G_{Ca^{2+}} - 2\Delta_f G_{HCO_2}$$

Entonces para calcular la energía libre de la reacción basta con sustituir la energía libre de formación de los elementos como de las sustancias que se originan. En el caso de carbonato de calcio sabemos que existen dos tipos de estructuras distintas con dos diferentes energías libre de formación, que son la calcita y la aragonita. La primera tiene estructura rombohedral y $\Delta_f G^0_{Calc}$ = -1128.79 kJ/mol, y la segunda ortorrómbica con $\Delta_f G^0_{Calc}$ = -1127.75 kJ/mol. Para los otros elementos su energía libre de formación es:

$$\begin{split} \Delta_f G^0_{H_2 O} &= -237.129 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta_f G^0_{CO_2} &= -385.98 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta_f G^0_{Ca^{2+}} &= -553.58 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta_f G^0_{HCO_3} &= -586.77 \text{ kJ/mol}, \text{ (Anderson, 1998)}. \end{split}$$

Con esto ya podemos calcular la energía libre de reacción. Primero para la calcita:

$$\Delta r G_{Calc}^{0} = -1128.79 - 237.129 - 385.98 - (-553.58) - 2(-586.77)$$
$$\Delta r G_{Calc}^{0} = -24.509 \text{ kJ/mol.}$$

Ahora para la aragonita:

$$\Delta r G_{Calc}^{0} = -1127.75 - 237.129 - 385.98 - (-553.58) - 2(-586.77)$$

$$\Delta r G_{Calc}^{0} = -23.469 \text{ kJ/mol}$$

Estos dos resultados nos indican que la formación de la calcita y la aragonita, a la temperatura de 25[°]C, un bar de presión, y concentración molar, su formación es favorable para ambas. Pero estas tendencias cambian de acuerdo a las condiciones de temperatura, presión, y concentración de los iones en solución, donde de acuerdo a estos se puede favorecer una u otra. Para estas dos sales la diferencia es de tan solo 1 kJ/mol pero dichas condiciones, es mas estable la calcita porque su energía libre es menor, y por lo tanto mas probable que se presente su cristalización.

5.9.2 DISMINUCIÓN DE LA ENERGIA LIBRE MEDIANTE CAMPOS ELECTRICOS

Para comprender cómo se forman estas estructuras a partir de una solución iónica debemos hacer un análisis más detallado, debemos tomar en cuenta estos cambios de presión, temperatura y concentración. La transformación de iones en solución para formar un sólido es una transición de fase. Esta transición comienza con una semilla o embrión cuya construcción requiere de una cierta energía útil llamada energía libre. La energía libre *G* de un cúmulo esférico de átomos, de radio *r*, involucra dos energías: la involucrada para formar el cúmulo a partir de átomos, $-n_s \frac{4}{3}\pi r^3(\mu_l - \mu_s)$ y la necesaria para vencer la tensión de la superficie del cúmulo, que puede escribirse como $4\pi r^2 \sigma_{ls}$, y que aumenta por la acumulación de los átomos para formar el volumen del cúmulo. Entonces el cambio de energía libre será:

$$\Delta G = -n_s \frac{4}{3} \pi r^3 (\mu_l - \mu_s) + 4\pi r^2 \sigma_{ls}$$
 (5.9.6)

Donde:

 μ_l = potencial químico de la fase líquida.

 μ_s = potencial químico de la fase sólida.

 n_s = número de moléculas por unidad de volumen en el sólido.

 σ_{ls} = energía interfacial (tensión superficial) entre las fases sólida y líquida.

Donde $(\mu_l - \mu_s)$ se puede escribir como $kT \ln(C_l/C_s)$, y C_l = concentración de las moléculas en la fase líquida y C_s = concentración de moléculas en la fase sólida, porque estas concentraciones influyen en la energía libre, y así ya podemos calcular ésta para la formación del embrión en su transición de fase líquida a sólida:

$$\Delta G = -n_s \frac{4}{3} \pi r^3 k T \ln(C_l / C_s) + 4\pi r^2 \sigma_{ls}$$
(5.9.7)

Esto de acuerdo a la teoría de la nucleación clásica (Wagman et al., 1982; Volver & Weber, 1926; Becker & Doping, 1935; Turbull & Fischer, 1949; Frenkel, 1992).

Como mencionamos antes, un campo eléctrico o magnético también puede influenciar el proceso de transformación de fase, nucleación y crecimiento del cristal (Geige & Ducruix, 1992; Koch, 2000; Gao et al., 1999), aportando una energía libre extra. Se han reportado trabajos que indican que campos eléctricos externos pueden decrementar o incrementar la energía libre requerida para la transformación de fase dependiendo de la razón de las constantes dieléctricas de las dos fases (Liu et al., 1997; Guu et al., 2000). En un trabajo teórico y experimental, Saban et al. (2002) hacen un cálculo teórico de la energía de formación, que aporta un campo eléctrico, en un cristal de una gota supersaturada de iones de sal en presencia de un campo eléctrico y encuentran que el valor es

$$\Delta G_{(E)} = -\frac{4}{3}\pi r^3 n_s \omega \varepsilon_0 K_a (K_a - K_c) E^2 / 2(K_c + 2K_a)(2 + K_a)^2$$
(5.9.8)

donde K_a y K_c son las constantes dieléctricas de la gota y el cristal respectivamente, y *E* es la magnitud del campo eléctrico. Si se lo sumamos a la ecuación anterior, tenemos la expresión para la energía libre de formación a temperatura y presión constante de los cristales en presencia de un campo eléctrico *E*:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 n_s kT \ln(C_l / C_s) + 4\pi r^2 \sigma_{ls} - \frac{4}{3}\pi r^3 n_s \omega \varepsilon_0 K_a (K_a - K_c) E^2 / 2(K_c + 2K_a)(2 + K_a)^2$$
(5.9.9)

Introduciendo una constante para simplificar esta expresión,

$$\Psi = -\frac{4}{3}\pi r^3 n_s \omega \varepsilon_0 K_a (K_a - K_c) 2(K_c + 2K_a)(2 + K_a)^2$$
(5.9.10)

tenemos que

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 n_s kT \ln(C_l / C_s) + 4\pi r^2 \sigma_{ls} + \Psi E^2$$
(5.9.11)

Existe un radio crítico, por encima del cual el crecimiento del cúmulo se vuelve espontáneo. Es decir, encontramos que cuando $C_l < C_s$, y $K_a > K_c$ la energía libre siempre crece con valor positivo, y esto nos indica que el cristal se rompe rápidamente, sin lograr formarse. En cambio, para $C_l > C_s$, y $K_a < K_c$ o $K_a > K_c$, ΔG crece, alcanza un valor máximo ΔG^* para un r^* critico y comienza a decrecer hasta alcanzar un valor negativo, y el sistema alcanza un estado de equilibrio, con lo que el cristal empieza a crecer y estabilizarse. Este ΔG^* que se alcanza para el valor crítico r^* , es una barrera de potencial, y representa el costo energético que debe pagarse para crear una esferita en fase sólida de radio R_c . Minimizando ΔG con respecto a r podemos encontrar este valor. El radio del núcleo crítico es:

$$r^* = 2\sigma\omega / kT(\ln(C_1 / C_s) + \Psi E^2)$$
 (5.9.12)

Y sustituyendo r^* en la ecuación anterior obtenemos el valor de su energía libre máxima en este punto crítico:

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 \omega^2 / n_s [kT(\ln(C_1/C_s) + \Psi E^2)]$$
(5.9.13)

Así, las ecuaciones 5.9.10 y 5.9.11 nos indica que un sistema con $K_c < K_a$ el valor de Ψ es menor que cero y la influencia del campo eléctrico disminuiría la energía libre de formación, y por el contrario $K_c > K_a$ lo aumentaría. Si graficamos ΔG vs r, obtenemos una curva como la mostrada en la Fig. 5.9.5.



Fig. 5.9.5 potencial de nucleación

En nuestro caso, K_a es la constante dieléctrica del agua, y a una temperatura de 25^oC tiene un valor aproximado de K_a =78.54. Para las sales cristalinas su valor es, para la aragonita, K_c =4.28, y para la calcita K_c =8. Entonces, para las dos estructuras cristalinas K_c < K_a , y esto significa que el campo eléctrico superficial de la celda disminuye la energía libre de formación, y entonces favorece los dos tipos de estructura, tal como lo observamos experimentalmente.

Sucede también que en la fase sólida se nuclea en torno de alguna partícula pequeña, o en alguna aspereza del contenedor, o en algún otro tipo de singularidades o defectos del sistema. Los átomos, en su fase inestable usa cualquier recurso energético de este tipo para juntarse y formar embriones cristalinos, puntos de nucleación y posteriormente el sólido.
VI. CONCLUSIONES

- 1. Las celdas alotrópicas son dispositivos capaces de disminuir la formación de sedimentos adherentes.
- 2. El campo magnético de la celda no es suficientemente intenso para inducir cambios cristalográficos, por lo que no es responsable del efecto. Además, las variaciones superficiales del campo magnético no provocan fluctuaciones suficientes para la precipitación inducida, como ha sido reportado en la literatura.
- 3. Dado que la celda alotrópica cuando está aterrizada no funciona, el efecto debe asociarse a un fenómeno de acumulación de carga eléctrica. El efecto de la celda es inducido por un proceso de corrosión lenta de la pasta ácida en contacto con las paredes internas de la celda. Este proceso de corrosión causa la formación de microcircuitos que crean un sobre potencial en la superficie de la celda, el cual fue determinado usando una configuración electroquímica del tipo electrodo de trabajo (celda alotrópica), electrodo de referencia (calomel) y contra electrodo (Pt). Este potencial, aunque es pequeño, está asociado a campos eléctricos mayores que 10⁶ V/cm en la superficie, a una distancia nanométrica.
- 4. El campo eléctrico mencionado disminuye la energía libre de formación de núcleos cristalográficos. Podemos decir que la acción de la celda consiste en una especie de electrofloculación.
- 5. La evolución del efecto Tyndall, la granulometría, y la caracterización dieléctrica del líquido por plasmones superficiales proporciona una imagen coherente de la formación de núcleos cristalinos. El cambio de la constante dieléctrica es producido justamente por la presencia de partículas cristalinas o policristalinas en suspensión, lo que provoca la presencia de un medio efectivo de por lo menos dos formas de cristalización.
- 6. Es posible emular al menos parcialmente el funcionamiento de las celdas. La aplicación de pequeños voltaje (<2.5 V) en dos electrodos en solución también produce floculación. Por otro lado, La aplicación externa de altos voltajes (6 kV entre una distancia de 0.5 cm) a pequeñas gotas de la solución provoca hábitos cristalinos diferentes.</p>
- 7. El cambio de hábito cristalino inducido por la celda ha sido determinado por difracción de rayos X y por microscopía óptica. La celda induce la formación de una mezcla de diferentes formas cristalográficas que compiten en la nucleación, la monodal y la heterogenea. La monodal que normalmente se deposita tenazmente en las paredes del recipiente en ausencia de la celda alotrópica y la heterogénea generada por la celda alotrópica.
- 8. El hecho de que el nacimiento y crecimiento de las partículas cristalinas sea más rápido al estar expuesta la solución a la celda, que es un resultado que se obtuvo de las mediciones de efecto Tyndall, granulometría y de reflexión totalmente atenuada, favorece

la polimorficidad del hábito cristalino. Los cristales de mayor tamaño electrofloculados de esta manera, se aglutinan entre sí y presentan poca adherencia a las superficies. Estos hechos explican por qué estas celdas inducen la formación de un sedimento blando.

SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

- Desarrollar un modelo fenomenológico donde se pueda comparar los efectos de la celda alotrópica con los de altos campos magnéticos.
- Estudiar este efecto a presión variable, que incluya la que normalmente sucede en las calderas y los boilers.
- Realizar los experimentos hechos en esta tesis en el tratamiento de aguas sometidas a campos magnéticos moderados (del orden de 1000 gauss), perpendiculares al flujo del líquido.
- Caracterizar los sedimentos salinos a través de otras técnicas analíticas como el IR y Raman que permitan proporcionar mayor información sobre los hábitos cristalinos.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- 1. Anderson, G. M. Thermodynamics of natural systems. Ed. John Wiley and Sons, Inc. (1996).
- 2. Anonymous (1990) Scaling down the water problem. Chem. Brit. 26, 209.
- 3. Baker J. S. and Parsons, S. A. (1996). Anti-Scale Magnetic Treatment, Water and Waste Treatment 39, 36-38.
- 4. Barret R, Parson, S. A., and Coetzee, P. P. The Effect of Magnetic Fields on the Precipitations of Calcium Carbonate, WISA '98, Cape Town, May, 1998.
- 5. Becker, R., Doring, W.: Ann. Phys. 24 (1935) 719.
- Bockris, J. O. y Reddy, A. K. N. Electroquímica Moderna, Vol. 2 Editorial Reverté (1980).
- 7. Bohm, D. and Pines, D. A collective description of electron interactions. I. Magnetic Interactions. Phys. Rev. 82:625-34. (1951)
- 8. Burghes, D. N. and Borrie, M. S. "Modeling with Differential Equations", Ellis Horwood Limited, Halsted Press. John Wiley and Sons, New York, pp. 150-154.
- 9. Castro, C. Determinación de la concentración de sólidos suspendidos por dispersión de luz, Tesis de Maestría, CICATA-Querétaro, (2001).
- 10. Coey, J. M. D., Cass, S. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 209, 71-74 (2000).
- 11. Conceptos, instrumentación y técnicas en espectrometría por absorción atómica, Manual de Perkin Elmer.
- 12. Cox, A. J., DeWeerd, Alan J. and Linden, J. Am. J. Phys. 70 (6) (2002).
- 13. Darvill, M. Magnetic Water treatment. Wat. Waste Treat. (1993).
- 14. Donaldson J. D. and Grimes S. (1988) Lifting the scales from our pipes. New Scient. 117, 43-46.
- 15. Doyle, W. T. Absorption of light by colloids in alkali halide crystals. Phys rev. 111:1067-72 (1958).
- 16. Duffy E. A. (1977) Investigations of water treatment devices. Ph. D. thesis at Clemson University, Clemson, S. C.
- 17. Eliassen R., Skrinde R. T. and Davis W. B. (1958) Experimental performance of 'miracle' water conditioners. J. Am. Wat. Wks Assoc. 50, 1371-1385.
- Fair, G. M., Geyer, J. C., and Okun, D. A. Water and Wastewater engineering Vol. II. Water purification and wastewater treatment and disposal. John Wiley & Sons, Inc. pp 275 –329 (1999).
- 19. Ferrell, T. L., Callcott, T. A. and Warmack, R. J. Plasmons and surfaces. American Scientist, vol. 73, 1985; pags. 344-353.
- 20. Feynman, R. P., Leighton, R. B., Sands, M. L. Lectures on Physics Vol.2, pp. 7-6, 77. Addison-Wesley Pub. Co. (1964).
- 21. Frenkel, J. Kinetic Theory of Liquids (1946) Oxford University Press, London.

- 22. Gao, G. T., Oh, K. J., Zeng, X. C.: J. Chem. Phys. 110 (1999) 2533.
- 23. Geige, R., Ducruix, A. in: A. Ducruix and R. Geige (Eds.): Crystallization of Nucleic Acid and Proteins Oxford University Press, London, (1992).
- 24. Glater J., York, J. L. and Campbell K. S. Scale formation and prevention. In Principle of Desalination Part B, 2nd edn (Edited by Spiegler K. S. and Laird A. D. K.), (1980), pp. 627-678. Academic Press, New York.
- 25. Grutsch, J. F. and Mc Clintock J. W. (1984) Corrosion and deposited control in alkaline cooling water using magnetic water treatment at Amoco largest refinery. Paper No. 330, Corrosion 84. National Association of Corrosion Engineers, New Orleans.
- 26. Gu, X. M., Liu, W., Liang, K. M. Materials Science and Engineering A 278 (2000)22
- 27. Harrick, N. J., Internal reflection Spectrocopy, Wiley, New York (1967).
- 28. Harrison, J., WQA Glossary of Terms. Water Quality Association. (1993), Lisle, III.
- 29. Homola, J., Yee, S., Gauglitz, G. Sens. and Actuators B 54, 3-15 (1999).
- 30. Hosoda, H., Mori, H., Sogoshi, N., Nagasawa, A., and Nakabayashi, S., Refractive indices of water and aqueous electrolyte solution under high magnetics fields, J. Phys. Chem. A, Vol. 108, No 9, 2004.
- 31. Jiri-Homola, S., Yee, S., Gauglitz, G., Surface plasmon resonance sensor: review. Sens. And Actuators B, 54, 3-15 (1999).
- Keeling, K. and Whorf, T.P. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A., (1999).
- 33. Kennerly, S. W., Little, J. W., Warmack, R. J., Ferrell, T. L. Phys Review B, 29, 2926-2929 (1984).
- 34. Kobe, S., Drazic, G., Cefalas, A. C., Sarantopoulou, E., Strazizar, J. Crystal Enginering (2002) 243-253.
- 35. Koch, C. C.: Material Science and Engineering A 287 (2000) 213.
- 36. Kretschmann, E., Z. Physik 241, 313-324 (1971).
- 37. Little, J. W., Ferrell, T. L., Callcot, T. A. and Arakawa, E. T. Phys Review B, 26, 5953-5956 (1982).
- 38. Little, J. W.,. Callcot, T. A, Ferrell, T. L. and Arakawa, E. T. Phys Review B, 29, 1606-1615 (1984).
- 39. Liu, W., Liang, K. M., Sheng, Y. K., Gu, S. R., Sheng, H.: J. Phys. D 30 (1997) 3366.
- 40. Martinez Perez L., Altuzar, V., Muñoz Agurre, N., Garibay-Febles, V., Lozada-Cassou, M., Aguilar-Frutis, M. and Zelaya-Angel, O., Revista Méxicana de Física (en prensa, 2004).
- 41. Meriaudeau, F., Downey, Todd R., Passian, A., Wig, A. and Ferrell, T. L. Appl. Optics, Vol. 37, 8030-8037 (1998).
- 42. Meriaudeau, F., Wig, A., Passian, A., Downey, T., Buncick, M., Ferrell, T. L. Sens. and Actuators B 69, 51-57 (2000).
- 43. Microconcentrated cleaning solution, International products, Burlington, N. J.
- 44. Muñoz-Aguirre, N., Passian, A,. Martínez-Pérez, L., López-Sandoval, E. Vazquez-López, C. Jiménez-Pérez, J. L. and Ferrell, T. L. "The use of the surface plasmons resonance sensor in the study of the influence of

"allotropic" cells on water", Sensors and Actuators B, 99, pp. 149-155 (2004).

- 45. Mullin, J.W. "Crystallization", Butterworth Heinemann (2001).
- 46. Palik, E. D. "Handbook of Optical Constant of Solids", Academic Press (1985).
- 47. Patiño Cervantes, R., "Solution Tretment Device", United States, Patent No. 5,522,992, July4th 1996.
- 48. Powell, C. J. and Swan, J. B. Effects of oxidation on the characteristic loss spectrum of aluminum and magnesium. Phys. Rev. 118:640-43 (1960).
- 49. Powell, C. J. Characteristic energy losses of 8-kev electrons in liquid Al, Bi, Ga, Hg and Au. Phys. Rev. 175:972-82 (1968).
- 50. Powell, T. P., Manual de aguas para usos industriales, Ediciones Ciencia y Técnica, S. A. (1990).
- 51. Raether, H., Physics of thin films, Vol. 9, (G. Hass, M. H. Francombe, and R. W. Hoffman, eds.), Academic Press, New York, 145 (1977).
- 52. Ritchie, R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films. Phys. Rev. 106:874-81(1957).
- 53. Ritchie, R. H., Ashley, J. C., Ferrell, T. L. in: A. B. Boardman (E. D.), Electromagnetic Surface Modes, Chap. 3, Wiley, New York, (1982).
- 54. Royer, P., Bijeon, J. L., Goudonnet, J. P., Inagaki, T. and Arakawa, E. T. Surf. Sci., 217, 384-402 (1989).
- 55. Royer, P., Goudonnet, J. P., Warmack, R. J. and Ferrell, T. L. Phys Review B, 35, 3753-3759 (1987).
- 56. Rudberg, E. (1930). Characteristic energy losses of electrons scattered from incandescent solids. Proc. Roy. Soc. A127:111:40.
- 57. Saban, K. V., Thomas, J., Varughese, P. A., Varghese, G. Thermodynamics of crystal nucleation in an external electric field, Cryst. Res. Technol. 37 (2002) 11.
- 58. Shaw, D. J. Introducción a la química de superficies y coloides. Editorial Alhambra. (1970).
- 59. Sprokel, G. J. and Swalen, J. D. in Handbook of optical constants of solids II, chapter II, chapter 4, edited by Edward D. Palick (Academic Press 1991), pag. 75.
- 60. Sprokel, G. J., Mol. Liq. Cryst., Vol. 68, pp. 39-45, (1981).
- 61. Standart state thermodynamic properties of selected minerals and other compounds. Data from Wagman et al., The NBS tables of chemical thermodynamics properties. Jour. Physical and Chemical Reference Data, v. 11, supplement no. 2 (1982).
- 62. Stern, E. A. and Ferrell, R. A. Surfaces plasma oscillations of a degenerate electron gas. Phys. Rev. 120:130-36 (1960).
- 63. Turbull, D., Fischer, J. C.: J. Chem. Phys. 17 (1949) 71.
- 64. Tye, A., "The magnetic treatment of water to prevent scaling", Resource 1, 25-26, (1993).
- 65. Volmer, M., Weber, A.: Z. Phys. Chem. **119** (1926) 277.
- 66. Warmack, R. J., Humphrey, S. L. Phys. Review B, 34, 2246-2252 (1986).

67. Yang, Q., Liu, Y., Gu, A., Ding, J. and Shen, Z. "Investigation of calcium carbonate scaling inhibition and scale morphology by AFM", J. of Colloid and Interface science, 240, 608 (2001).

Anexos

Anexo A

Resolveremos la ecuación de la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ de las nanoparticulas depositadas en un sustrato con $\varepsilon_{s}(\omega)$ y rodeadas de un medio dieléctrico $\varepsilon_{sm}(\omega)$ donde $\omega=2\pi c/\lambda$, es la frecuencia de la luz incidente:

$$\varepsilon^{2}(\omega) - \varepsilon(\omega)(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_{s}(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right] + \varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_{s}(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10} = 0$$
(A1)

Resolveremos esta ecuación cuadrática con la formula algebraica que resuelve los problemas del tipo $Ax^2 + Bx + C = 0$, donde $x = \varepsilon(\omega)$ y:

$$A = 1$$

$$B = (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]$$

$$C = \varepsilon_{sm}(\omega) \varepsilon_s(\omega) \varepsilon_{11} \varepsilon_{10}$$

Por lo tanto:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{-(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right] \pm \sqrt{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2 - 4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10}}}{2}$$
(A2)

Calcularemos primero la expresión de la raíz cuadrada

$$\sqrt{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2 - 4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10}}$$
(A3)

Resolviendo la raíz cuadrada, primero sacando el término $\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2$ de la raíz y multiplicamos numerador y denominador por $(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10})$, obtendremos:

$$(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right] \sqrt{\frac{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10})^2}{(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10})^2} - \frac{4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10}}{(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2}}$$
(A4)

Buscando el común denominador dentro de la raíz y haciendo la suma:

$$(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]_{1} \sqrt{\frac{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]^2 - 4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10}}{(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]^2}}$$
(A5)

Supondremos que el valor numérico de la expresión dentro de la raíz cuadrada es 1. Suponemos esto porque como veremos más adelante, queremos reducir a una expresión de $\varepsilon(\omega)$ como función de solo uno de los modos normales; esto se hace así porque en la medición de transmisión de la luz en su espectro sólo es visible el modo simétrico $\varepsilon_{10}(\omega)$, y el antisimetrico $\varepsilon_{11}(\omega)$, es muy difícil de determinar y por lo tanto, trataremos de eliminarlo, dejándolo solamente en función de $\varepsilon_{10}(\omega)$:

$$\frac{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2 - 4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10}}{(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2} = 1$$
(A6)

Pasando el denominador multiplicando al otro lado de la ecuación:

$$(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]^2 - 4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10} = (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10})^2 \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]^2 (A7)$$

Pasando toda la expresión a la parte izquierda de la ecuación y factorizando:

$$\left(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{10}\right)^{2}\left[\frac{\varepsilon_{s}(\omega)+\varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^{2}-4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_{s}(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10}-(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{10})^{2}\left[\frac{\varepsilon_{s}(\omega)+\varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^{2}=0 \quad (A8)$$

$$\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2 \{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10})^2 - (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10})^2\} - 4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10} = 0$$
(A9)

$$\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2 \{4(\varepsilon_{11}\varepsilon_{10}) - 4\varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega)\varepsilon_{11}\varepsilon_{10} = 0$$
(A10)

Reduciendo términos semejantes:

$$\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]^2 - \varepsilon_{sm}(\omega)\varepsilon_s(\omega) = 0$$
(A11)

y esta es la condición que deben de cumplir las funciones dieléctricas del sustrato y del medio que rodea para poderse reducir la expresión original, (A2), a la siguiente expresión mas sencilla:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{-(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right] \pm (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10}) \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right]}{2}$$
(A12)

Que todavía se puede reducir aún más, factorizando nuevamente:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right] \{-(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{10}) \pm (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10})\}}{2}$$
(A13)

Tenemos dos soluciones para $\varepsilon(\omega)$, uno quedará en función del modo simétrico ε_{10} y el otro del modo antisimétrico ε_{11} , de modo que podemos escribir:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right] \{-\varepsilon_{11} - \varepsilon_{10} + \varepsilon_{11} - \varepsilon_{10}\}}{2}$$
(A14)

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2}\right](-2\varepsilon_{10})}{2}$$
(A15)

$$\varepsilon_{10}(\omega) = -\varepsilon_{10} \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]$$
(A16)

y de manera semejante :

$$\varepsilon_{11}(\omega) = -\varepsilon_{11} \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{sm}(\omega)}{2} \right]$$
(A17)

Tomamos solo la primer raíz, es decir la solución (A16), por lo que ya comentamos.

En nuestros experimentos, lo único que cambiamos es el medio que rodea las nanopartículas, $\varepsilon_{sm}(\omega)$, y es precisamente la cantidad que desconocemos y que queremos encontrar. Los valores de $\varepsilon_{10}(\omega)$, los encontramos del experimento. Por tanto, para encontrar para encontrar el efecto de la celda sobre el agua debemos despejarlos de la expresión anterior, y restar su efecto con respecto al de la referencia, es decir el testigo:

Primero para el testigo, redefiniendo de la ecuación (A16),

$$\varepsilon_{10T}(\omega) = -\varepsilon_{10} \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{AT}(\omega)}{2} \right]$$
(A18)

y para la celda:

$$\varepsilon_{10C}(\omega) = -\varepsilon_{10} \left[\frac{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{AC}(\omega)}{2} \right]$$
(A19)

ahora restando estas dos cantidades:

$$\Delta \varepsilon_{10C}(\omega) = \varepsilon_{10C}(\omega) - \varepsilon_{10T}(\omega) = -\frac{\varepsilon_{10}}{2} \left[\varepsilon_{AC}(\omega) - \varepsilon_{AT}(\omega) \right]$$
(A20)
$$\Delta \varepsilon_{10C}(\omega) = -\frac{\varepsilon_{10}}{2} \Delta \varepsilon_{A}(\omega), \quad \text{donde} \quad \Delta \varepsilon_{A}(\omega) = \varepsilon_{AC}(\omega) - \varepsilon_{AT}(\omega)$$

despejando $\Delta \varepsilon_{A}(\omega)$ obtenemos:

$$\Delta \varepsilon_A(\omega) = -\frac{2\Delta \varepsilon_{10C}(\omega)}{\varepsilon_{10}}$$
(A21)

y con esta formula sencilla podemos calcular los cambios de la función dieléctrica del agua alotropizada.

ANEXO B

MODELACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE LUZ POR EFECTO TYNDALL DE UNA SOLUCIÓN CARBONATADA

Modelaremos un sistema, que consiste en una solución de 0.5 gr de CaCl₂ y NaHCO₃ respectivamente, disuelta en un litro de agua bidestilada para obtener una dureza de 500 ppm de CaCO₃. Esta solución se divide en 2 partes iguales en 2 vasos de 500 ml, y se calientan con una evolución de la temperatura como se muestra en la gráfica, y se introducen una celda y un testigo en cada uno de ellos, los cuales se agitan por medio de unas paletas que se colocan en su parte inferior respectivas, las cuales están acopladas a un motor que las hace girar a 33 rev/min. La agitación se realiza para homogeneizar en la solución el efecto electroquímico de la superficie la celda, y ayuda a que las partículas de cierto tamaño permanezcan en suspensión hasta alcanzar un volumen y peso que por gravedad, se depositan en el fondo del vaso. En la misma gráfica se presentan la evolución de la dispersión de luz de la solución con la celda y el testigo. Este comportamiento es el que trataremos de modelar.



Fig. 4.4.1 Evolución temporal de las sales de $CaCO_3$ determinado por efecto Tyndall, durante su calentamiento.

La evolución de la formación de las sales comienza por el calentamiento de la solución, y la formación de núcleos de CaCO₃, y la aglomeración de estos

formando partículas macroscópicas. Su descripción mediante un modelado matemático es como sigue:

 $n \rightarrow N$ úmero de partículas de CaCO₃ que se desolvatan de la solución durante la evolución del calentamiento, y se aglomeran como partículas suspendidas, y cuando adquieren cierto peso mínimo se precipitan.

 $s \rightarrow$ Número de partículas suspendidas de cierto rango de tamaño que dispersan la luz láser por efecto tyndall.

 $p \rightarrow N$ úmero de partículas de cierto tamaño y peso, que por gravedad se precipitan.

Las ecuaciones diferenciales que me describen aproximadamente su comportamiento son las siguientes (Burghes & Borri, 1998): en primer lugar, la cantidad de núcleos de Ca²⁺ y CO₃²⁻ solvatadas *N* respectivamente, es un número constante, y que conforme evolucione su calentamiento va a decrecer transformándose en partículas suspendidas *s* y partículas precipitadas *p*, pero conservándose la cantidad total como la siguiente suma algebraica:

$$N = n + s + p$$
, o $s = N - n - p$ (B0)

La velocidad con la que crecen o decrecen estas variables es como sigue.

$$\frac{dn}{dt} = -rns \tag{B1}$$

La velocidad de decrecimiento de las partículas solvatadas Ca^{2+} y CO_3^{2-} , es directamente proporcional al producto de la transformación de partículas solvatadas en partículas suspendidas. Donde *r* es la tasa o velocidad de decrecimiento.

$$\frac{dp}{dt} = \gamma s \tag{B2}$$

La velocidad con la que crece el número de partículas precipitadas p depende directamente proporcional de la cantidad de partículas suspendidas y nada más, porque estas son las que se aglomeran y crecen en cúmulos hasta alcanzar un peso límite donde por gravedad, llegan a precipitarse. Υ es la tasa de crecimiento de las partículas que se precipitan.

La velocidad con la que crece el número de partículas suspendidas se puede calcular de la ecuación B0 derivándola respecto al tiempo:

$$\frac{dn}{dt} + \frac{ds}{dt} + \frac{dp}{dt} = \frac{dN}{dt} = 0$$

despejando $\frac{dn}{dt}$

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{dn}{dt} - \frac{dp}{dt}$$

y sustituyendo (B1) y (B2):

$$\frac{ds}{dt} = rns - \gamma s \tag{B3}$$

y B0,B1, B2 y B3 son las 4 ecuaciones que me describen mi sistema. Las condiciones iniciales a tiempo *t*=0, serán *n*=*N*–1, *s*=1 y *p*=0; se toma así por que de esta manera se podrá considerar la unión de dos iones Ca_2^{2+} y CO_3^{2-} para formar las moléculas de Ca₂Co₃, y es como comenzaran a crecer. Ahora debemos resolverlas para conocer la evolución de las partículas suspendidas *s*, que es directamente proporcional a la dispersión de luz del efecto Tyndall, y que indirectamente nos explicará como evoluciona la nucleación y crecimiento de los carbonatos.

Ahora trataremos de resolver este sistema de ecuaciones para encontrar como evolucionan las partículas suspendidas s en el tiempo. Para eso debemos escribir la ecuación diferencial B2 en función de una sola variable p, y eliminando s. Sustituyamos s de B0 en B2:

$$\frac{dp}{dt} = \gamma s = \gamma (N - n - p) \tag{B4}$$

aquí hay dos variables todavía, $n \neq p$, entonces debemos encontrar n como función de p; dividiendo B1 entre B2:

$$\frac{dn}{dp} = \frac{dn/dt}{dp/dt} = \frac{-rns}{\gamma s} = -\frac{n}{\rho}$$
, donde $\rho = \frac{\gamma}{r}$

Resolviendo esta ecuación diferencial para n,

$$n = N_0 e^{p/\rho},$$

y sustituyéndola en B4,

$$\frac{dp}{dt} = \gamma (N - p - N_0 e^{-p/\rho})$$
(B5)

ahora sí, ya tenemos la ecuación diferencial en función solamente de la variable *p* y ya la podemos resolver; pero lamentablemente no se puede encontrar una

solución explicita, aunque sí podemos hacer una aproximación suponiendo que p/ρ es razonablemente pequeño:

$$e^{-p/\rho} \cong 1 - \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{\rho}\right)^2 - \dots$$

y sustituyendo en B5,

$$\frac{dp}{dt} = \gamma (N - p - N_0 \left[1 - \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{\rho} \right)^2 \right])$$

$$\frac{dp}{dt} = \gamma \left[-\frac{N}{2\rho^2} p^2 + \left(\frac{N}{\rho} - 1 \right) p + \left(N - N_0 \right) \right]$$

$$\frac{dp}{\left[-\frac{N}{2\rho^2} p^2 + \left(\frac{N}{\rho} - 1 \right) p + \left(N - N_0 \right) \right]} = \gamma dt$$

Resolviendo por tablas de integrales sabemos que

$$\int \frac{dx}{R} = \frac{2}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{Arth} \frac{b+2ax}{\sqrt{-\Delta}} \quad [\Delta < 0] \quad \text{donde} \quad R = ax^2 + bx + c \quad y \quad \Delta = 4ac - b^2$$
$$= \frac{-2}{b+2ax} \quad [\Delta = 0]$$
$$= \frac{2}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{Artg} \frac{b+2ax}{\sqrt{-\Delta}} \quad [\Delta > 0].$$

Entonces,

$$\Delta = 4ac - b^{2} = 4(N - N_{0}) \left(-\frac{N_{0}}{2\rho^{2}} \right) - \left(\frac{N_{0}}{\rho} - 1 \right)^{2}$$

Entonces, si $N_0 = N - 1$

$$\Delta = 4(N - N + 1) \left(-\frac{N-1}{2\rho^2} \right) - \left(\frac{N-1}{\rho} - 1 \right)^2$$

 $\Delta = -2\left(\frac{N-1}{\rho^2}\right) - \left(\frac{N-1}{\rho} - 1\right)^2 \Rightarrow \left[\Delta < 0\right], \text{ y la solución es la primera; entonces,}$

$$x = p$$
, $a = -\frac{N-1}{2\rho^2}$, $b = \frac{N-1}{\rho} - 1$ y $c = 1$,

y sustituyendo en la ecuación $\int \frac{dp}{R} = \gamma \int dt$

$$\frac{-2}{\alpha}Arctgh\frac{\frac{N-1}{\rho}-1-\frac{N-1}{\rho^2}p}{\alpha}=\gamma -\beta, \quad \text{donde } \alpha = \left[\frac{2(N-1)}{\rho^2}+\left(\frac{N-1}{\rho}-1\right)^2\right]^{1/2}.$$

$$Arctgh \frac{\frac{N-1}{\rho} - 1 - \frac{N-1}{\rho^2}p}{\alpha} = \frac{-\alpha\gamma t}{2} + \beta$$
(B6)

Sabemos que para *t*=0, las sales precipitadas también es p=0, entonces de la ecuación anterior podemos calcular β ,

$$\frac{N-1}{\rho} - 1$$

$$Arctgh \frac{\rho}{\alpha} = 0 + \beta = \beta \quad \Rightarrow$$

$$\beta = tgh^{-1} \frac{N-1}{\rho} - 1$$
(B7)

regresando a la ecuación principal, B6, aplicando *tgh* a ambos miembros de la ecuación

$$\frac{\frac{N-1}{\rho} - 1 - \frac{N-1}{\rho^2}p}{\alpha} = -tgh\left(\frac{\alpha \eta}{2} - \beta\right)$$

ahora despejando p,

$$p = \frac{\rho^2}{N-1} \left[\frac{N-1}{\rho} - 1 + \alpha tgh\left(\frac{\alpha \gamma t}{2} - \beta\right) \right]$$
(B8)

de la ecuación B2 sabemos que

$$\frac{dp}{dt} = \gamma s \Longrightarrow$$
 despejando s,

$$s = \frac{1}{\gamma} \frac{dp}{dt}$$
(B9)

también sabemos que $\frac{d(tghx))}{dt} = \sec h^2 x$, por lo tanto sustituyendo B8 en B9:

$$s = \frac{1}{\gamma} \frac{dp}{dt} = \frac{\rho^2}{\gamma(N-1)} \left[\alpha \sec h^2 \left(\frac{\alpha \eta}{2} - \beta \right) \frac{\alpha \gamma}{2} \right] \Rightarrow$$

$$s = \frac{\alpha^2 \rho^2}{2(N-1)} \left[\sec h^2 \left(\frac{\alpha \eta}{2} - \beta \right) \right]$$
(B10)

Ahora, el mejor ajuste a la curva experimental, fig. A1, de la dispersión de luz por efecto Tyndall de la solución tratada por la celda es:

$$s = 2815 [\sec h^2 (0.00132 - 4.7847)] + 1800$$
 (B11)

Y por tanto igualando con la ecuación literal B10, tenemos que:

$$2815 = \frac{\alpha^2 \rho^2}{2(N-1)}$$
(B12)

$$\frac{\alpha\gamma}{2} = 0.00132$$
 (B13)
 $\beta = 4.7487,$

y de la ec. B7, podemos sustituir el valor numérico de β

$$4.7847 = tgh^{-1} \frac{N-1}{\rho} - 1$$
 (B14)

aplicándole tgh a ambos miembros de la ecuación B14,

$$tgh4.7847 = \frac{\frac{N-1}{\rho} - 1}{\alpha} \implies 0.99993 = \frac{\frac{N-1}{\rho} - 1}{\alpha},$$

despejando α ,

$$\alpha = \frac{\frac{N-1}{\rho} - 1}{0.99993}$$
(B15)

y sustituyendo α de B15 en la ec. B12:

$$2815 = \frac{\rho^2}{2(N-1)} \frac{\left(\frac{N-1}{\rho} - 1\right)^2}{\left(0.99993\right)^2} \implies 5629.2136(N-1) = \rho^2 \left(\frac{(N-1)^2}{\rho^2} + 1 - \frac{2(N-1)}{\rho}\right) \implies 5629.2136(N-1) = \rho^2 - 2(N-1)\rho + (N-1)^2 \implies \rho^2 - 2(N-1)\rho + (N-1)^2 - 5629.2136(N-1) = 0$$

resolviéndola por la formula de las ecuaciones cuadráticas:

$$\rho = \left[\frac{2(N-1) \pm \sqrt{4(N-1)^2 - 4[(N-1)^2 - 5629.2136(N-1)]}}{2}\right]$$

El valor de esta formula nos da el total de las partículas que se depositan. Para poderla resolver, necesitamos conocer el valor de N. Este se puede calcular por el área bajo la curva de la curva de dispersión de luz cuya gráfica es A1, y que presentamos al principio. El valor calculado es $N=3.64x10^6$, y con esto, ya podemos calcular *p*:

$$\rho = 3.64x10^6 - 1 \pm \frac{\sqrt{22516.8544 * (3.64x10^6 - 1)}}{2} \quad \Rightarrow \quad \rho = 3.64x10^6 - 1 \pm 143144.4441$$

 \Rightarrow tenemos 2 soluciones

$$\rho_1 = 3.64 \times 10^\circ + 143143.4441 \implies \rho_1 = 3,783,143.4441 \text{ y}$$

$$\rho_2 = 3.64 \times 10^\circ - 143145.4441, \implies \rho_2 = 3,496,854.556.$$

Tomamos sólo este último valor, la segunda raíz, porque la otra me vuelve negativo a α de B15, y esto no puede ser, ya que originalmente es una raíz cuadrada con valor real. Haciendo la sustitución de estos valores en precisamente en B15:

$$\alpha = \frac{\frac{3.64 \times 10^6 - 1}{3,496,854.536} - 1}{0.99993} \implies \alpha = 0.040938,$$

ahora sustituyendo α en B13

$$\frac{\gamma(0.040938)}{2} = 0.00132 \Rightarrow \quad \gamma = \frac{2(0.00132)}{0.040938} \Rightarrow \quad \gamma = 0.064487$$

Sabemos que

$$\rho = \frac{\gamma}{r} \implies r = \frac{\gamma}{\rho} \implies r = \frac{0.064487}{3,496,854.536} \implies r = 1.8 \times 10^{-8}.$$

Y estos son los parámetros que me hacen el mejor ajuste a mi curva experimental, cuando la solución carbonatada es tratada con la celda.

Ahora repetiremos este cálculo, pero para la solución tratada con el testigo. el mejor ajuste a la curva experimental de la dispersión de luz por efecto Tyndall de la solución testigo, que se muestra en la figura A1, es:

$$s = 418 [\sec h^2 (0.0031t - 6.708)] + 1800$$

y por tanto igualando con la ecuación literal, tenemos que:

$$418 = \frac{\alpha^2 \rho^2}{2(N-1)}$$
 (B16)

$$\frac{\alpha\gamma}{2} = 0.00131 \tag{B17}$$

 β =6.708, y por tanto

$$6.708 = tgh^{-1} \frac{\frac{N-1}{\rho} - 1}{\alpha}$$
(B18)

aplicándole tgh a ambos miembros a la ecuación B18, entonces

$$tgh6.708 = \frac{\frac{N-1}{\rho} - 1}{\alpha} \implies 0.999997 = \frac{\frac{N-1}{\rho} - 1}{\alpha},$$

despejando α ,

$$\alpha = \frac{\frac{N-1}{\rho} - 1}{0.999997}$$
(B19)

y sustituyendo en la ec. B16

$$418 = \frac{\rho^2}{2(N-1)} \frac{\left(\frac{N-1}{\rho} - 1\right)^2}{\left(0.999997\right)^2} \implies 835.995(N-1) = \rho^2 \left(\frac{(N-1)^2}{\rho^2} + 1 - \frac{2(N-1)}{\rho}\right) \implies$$

$$835.995(N-1) = \rho^{2} - 2(N-1)\rho + (N-1)^{2} \Rightarrow$$
$$\rho^{2} - 2(N-1)\rho + (N-1)^{2} - 835.995(N-1) = 0$$

resolviéndola por la formula de las ecuaciones cuadráticas:

$$\rho = \left[\frac{2(N-1) \pm \sqrt{4(N-1)^2 - 4[(N-1)^2 - 835.995(N-1)]}}{2}\right]$$
(B20)

El valor de las partículas totales que se suspenden y depositan *N*, se calcula por el área bajo la curva de dispersión de luz para la gráfica del testigo. El valor calculado es $N=7x10^5$, sustituyendo en B20,

$$\Rightarrow \rho = 7x10^5 - 1 \pm \frac{\sqrt{3343.98 * (7x10^5 - 1)}}{2} \Rightarrow \rho = 7x10^5 - 1 \pm 24,190.8177$$

tenemos 2 soluciones

$$\begin{array}{ll} \rho_1 = 7x10^5 + 24,189.8177 & \Rightarrow & \rho_1 = 724,189.8177 \text{ y} \\ \rho_2 = 7x10^5 - 24,191.83521 & \Rightarrow & \rho_2 = 675,808.1822 \,. \end{array}$$

Tomamos sólo este valor, la segunda raíz, por la misma razón del caso anterior. Haciendo la sustitución de los valores de ρ y *N* en B19:

$$\alpha = \frac{\frac{7x10^5 - 1}{675,808.1648} - 1}{0.999997} \implies \alpha = 0.035795,$$

ahora sustituyendo α en B17:

$$\frac{\gamma(0.03579)}{2} = 0.00131 \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{2(0.00131)}{0.03579} \quad \Rightarrow \qquad \gamma = 0.0731935$$

Sabemos que

$$\rho = \frac{\gamma}{r} \implies r = \frac{\gamma}{\rho} \implies r = \frac{0.0731935}{675,808.1648} \implies r = 1.08 \times 10^{-7}.$$

Y estos son los parámetros que mejor ajustan la curva teórica, a la obtenida experimentalmente para el testigo.