

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**

Proj. T.  
22/147

T  
15  
129



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Facultad de Ciencias  
Fecha 28.10.96  
ENTRADA NUM. 2448

Departamento de Física Aplicada

**ESTUDIO DE LA HETROCOAGULACION DE  
PARTICULAS COLOIDALES MODELO CON CARGA  
OPUESTA MEDIANTE TECNICAS DE DISPERSION  
ESTATICA DE LUZ**

**JOSE ALBERTO MAROTO CENTENO**

**Tesis Doctoral**

**1996**

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
Nº Documento 49683960  
Nº Copia 2 1234504

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
16 OCT. 1996  
COMISION DE DOCTORADO

**ESTUDIO DE LA HETEROCOAGULACION DE  
PARTICULAS COLOIDALES MODELO CON CARGA  
OPUESTA MEDIANTE TECNICAS DE DISPERSION  
ESTATICA DE LUZ.**

Memoria presentada para aspirar al Grado  
de Doctor en Ciencias (Sección Físicas)  
Granada, Noviembre de 1996.



José Alberto Maroto Centeno  
Licenciado en Ciencias Físicas

Director de la Tesis:



Dr. D. Francisco Javier de las Nieves López.  
Catedrático Dpto. Física Aplicada.  
(Universidad de Almería).

A mi madre

A Chelo

## Agradecimientos.

*Son muchas las personas con las que me siento en deuda. Agradezco a Roque Hidalgo su preocupación personal por mi trabajo; el caro premio de su aprobación o el rapapolvo de sus críticas fueron un acicate para mí en los Seminarios de Investigación. A Delfina Bastos, Juan Luís Ortega, José Manuel Peula, José Antonio Molina y Manolo Romero por su ayuda incansable en el laboratorio y por su paciencia. A Antonio Puertas por su colaboración en todo momento. A Antonio Fernández por su amabilidad en la cesión de programas y en la elaboración de algún programa. A Paco Martínez, por enseñarme a programar y por mostrarme con su inteligencia genial y tortuosa el maravilloso mundo de los fractales. A Pepe Callejas por su gran interés en mi trabajo y sus enseñanzas sobre estabilidad coloidal.*

*Al resto de compañeros del Grupo de Investigación me siento agradecido por el calor de su amistad y por hacerme agradable (en la medida de lo posible) el trabajo diario.*

*A los compañeros de Departamento de Linares, me siento agradecido por compartir tantas horas de incertidumbre y por sus ánimos constantes.*

*Puedo decir con orgullo que mi familia ha sido un puntal básico en la conclusión de este trabajo. Quiero recordar especialmente a mi primo Miguel Angel y mi hermano David.*

*Capítulo especial merece la figura de mi director, Javier de las Nieves. Puedo asegurar que sin su tutela jamás se hubiera llevado a cabo este trabajo. Su extraordinaria capacidad de trabajo y dirección, a mi juicio, sólo se ven superadas por su calidad como persona. Gracias de corazón.*

*Deseo finalmente expresar mi agradecimiento al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada por permitirme realizar esta Tesis Doctoral.*

# INDICE

INTRODUCCION: OBJETIVOS Y ENFOQUE DEL TRABAJO. ....	1
---	---

## CAPITULO I: LA DOBLE CAPA ELECTRICA.

I.1.- INTRODUCCION. ....	9
I.2.- ECUACION DE POISSON-BOLTZMANN .....	.9
I.3.- RESOLUCION DE LA ECUACION DE POISSON-BOLTZMANN SIN APROXIMACIONES .....	13
I.4.- RESOLUCION DE LA ECUACION DE POISSON-BOLTZMANN EN LA APROXIMACION DE DEBYE-HUCKEL .....	.15
I.5.- MODIFICACIONES A LA TEORIA CLASICA O DE GOUY CHAPMAN: TEORIA DE STERN-GRAHAME .....	17

## CAPITULO II: MATERIALES Y METODOS. CARACTERIZACION DE LOS SISTEMAS UTILIZADOS.

II.1.- INTRODUCCION .....	25
II.2.- MATERIALES .....	26
II.3.- TAMAÑO .....	.27
II.3.1. Objetivos y metodología .....	.27
II.3.2. Resultados experimentales .....	.29
II.4.- DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL .....	.30
II.4.1. Objetivos y metodología . . . . .	.31

II.4.2. Resultados experimentales. . . . .	32
II.5.- CARACTERIZACION ELECTROKINETICA. . . . .	36
II.5.1. Introducción . . . . .	36
II.5.2. Teoría de la electroforesis . . . . .	37
II.5.3. Resultados experimentales. . . . .	42

**CAPITULO III: SEGUIMIENTO OPTICO DE LA  
HOMOCOAGULACION DE LATEX DESNUDOS Y  
RECUBIERTOS DE TRITON X-100. COMPARACION TEORIA  
EXPERIMENTO.**

III.1.- TEORIA. . . . .	51
III.1.1.- Introducción. . . . .	51
III.1.2.- Enfoque cinético. . . . .	52
III.1.3.- Enfoque termodinámico. . . . .	54
III.1.3.1.- Término electrostático. . . . .	55
III.1.3.2.- Término dispersivo. . . . .	63
III.1.3.3.- Fuerzas estructurales. . . . .	65
III.1.3.4.- Potencial total de interacción. . . . .	69
III.1.4.- Fusión de ambos enfoques: Factor de estabilidad. . . . .	71
III.1.4.1.- Difusión traslacional de partículas interactuantes: coagulación rápida de Smoluchowski. . . . .	71
III.1.4.2.- Difusión traslacional de partículas coloidales considerando la interacción hidrodinámica y la acción de los potenciales determinantes de la estabilidad. . . . .	77
III.1.5.- Generación de datos teóricos. . . . .	81
III.2.- DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES Y FORMULAS DE MEDIDA. . . . .	85
III.2.1.- Turbidimetría . . . . .	85
III.2.1.1.- Dispositivo experimental . . . . .	85
III.2.1.2.- Fórmulas de medida. . . . .	88
III.2.2.- Nefelometría . . . . .	95
III.2.2.1.- Dispositivo experimental . . . . .	95
III.2.2.2.- Fórmulas de medida . . . . .	101
III.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. . . . .	105

III.3.1.- Test de difusión simple e independiente para la homocoagulación en condiciones de difusión. . . . .	105
III.3.1.1.- Curvas de estabilidad. . . . .	105
III.3.1.2.- Análisis turbidimétrico. . . . .	106
III.3.1.3.- Análisis nefelométrico. . . . .	125
III.3.2.- Adsorción del surfactante no iónico Tritón X-100. Homocoagulación de sistemas con diverso grado de recubrimiento. . . . .	137
III.3.2.1.- Isotermas de adsorción. . . . .	138
III.3.2.2.- Análisis turbidimétrico. . . . .	141
III.3.2.3.- Confirmación nefelométrica. . . . .	146
III.4.- COMPARACION TEORIA EXPERIMENTO. . . . .	147
III.4.1.- Introducción: Detalles matemáticos. . . . .	147
III.4.2.- Curvas de estabilidad . . . . .	150

**CAPITULO IV: ESTUDIO DE LA HETEROCOAGULACION DE PARTICULAS COLOIDALES MODELO CON CARGA OPUESTA MEDIANTE TECNICAS DE DISPERSION ESTATICA DE LUZ.**

Generalidades. . . . .	169
IV.1.- TEORIA. . . . .	171
IV.1.1.- Introducción. . . . .	171
IV.1.2.- Enfoque cinético: Modificación de la ecuación de Smoluchowski. . . . .	172
IV.1.3.- Enfoque termodinámico. . . . .	173
IV.1.3.1.- Término electrostático. . . . .	174
IV.1.4.- Fusión de ambos enfoques: Factor de estabilidad. . . . .	178
IV.2.- FORMULAS DE MEDICION. . . . .	188
IV.2.1.- Turbidimetría. . . . .	188
IV.2.2.- Nefelometría. . . . .	188
IV.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. . . . .	192
IV.3.1.- Introducción. . . . .	192
IV.3.2.- Efecto de la adsorción del surfactante Tritón X-100 sobre la heterocoagulación entre	

los sistemas SN4 y M9. . . . .	193
IV.3.3.- Diversas poblaciones de un sistema coloidal. Estudio de su heterocoagulación en función de la fuerza iónica. . . . .	200
IV.3.4.- Heterocoagulación en función de la fuerza iónica entre dos sistemas coloidales de distinto signo de carga. . . . .	211
IV.4.- COMPARACION TEORIA-EXPERIMENTO. . . . .	217

### **APENDICE 1: ADSORCION DE SURFACTANTES NO IONICOS.**

A.1.- INTRODUCCION. . . . .	227
A.2.- ADSORCION DE SURFACTANTES NO IONICOS. . . . .	228
A.3.- TERMODINAMICA DE ADSORCION. . . . .	229

### **APENDICE 2: TEORIAS DE DISPERSION DE LUZ.**

A.1.- INTRODUCCION. . . . .	235
A.2.- HIPOTESIS DE PARTIDA Y FORMALISMO. . . . .	236
A.2.1.- Hipótesis de partida. . . . .	236
A.2.2.- Tratamiento de intensidades: secciones eficaces y factores de eficacia. . . . .	237
A.2.3.- Tratamiento general: funciones de difusión. . . . .	241
A.3.- TEORIA DE DISPERSION DE RAYLEIGH. . . . .	245
A.4.- TEORIA DE DISPERSION DE RAYLEIGH-GANS-DEBYE. . . . .	246
A.5.- TEORIA DE DISPERSION DE MIE. . . . .	257



**BIBLIOGRAFIA**.....261

**CONCLUSIONES**.....271

INTRODUCCION: OBJETIVOS Y ENFOQUE DEL TRABAJO.

## **INTRODUCCION: OBJETIVOS Y ENFOQUE DEL TRABAJO.**

El trabajo de investigación realizado en esta Tesis Doctoral se encuadra dentro de la Física de Fluidos Complejos, en concreto, aquellos formados por dispersiones coloidales, que constituye una de las líneas de investigación desarrolladas en el Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides, del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada.

Se habla de dispersiones coloidales cuando se trata con partículas de tamaño comprendido entre 1nm y 1  $\mu\text{m}$ , que están dispersas en un medio líquido, usualmente agua. Ya que cuando se estudia un fenómeno desde un punto de vista fundamental, se busca un modelo de características simples y bien conocidas, se puede justificar cómodamente nuestra elección de sistemas coloidales. Nosotros vamos a utilizar como sistema modelo coloides de matriz polimétrica, dado que todas las partículas tienen prácticamente el mismo tamaño (sistema monodisperso) y su geometría está perfectamente definida.

En esta Tesis Doctoral hemos trabajado con coloides poliméricos obtenidos por polimerización en emulsión de estireno [1], cuya geometría es esférica, y que se conocen habitualmente como látex. Es necesario reseñar desde el principio que estos sistemas fueron sintetizados y parcialmente caracterizados por otros miembros del grupo ([2],[3]), siendo esta faceta de la síntesis, caracterización y aplicaciones una de las líneas más fructíferas de nuestro Grupo. Pues bien, la ventaja de utilizar este tipo de sistemas reside en la posibilidad de controlar sus características superficiales, es decir, el tipo y número de grupos iónicos enlazados a la superficie de estas partículas. Como consecuencia de su pequeño tamaño, las partículas se encuentran en movimiento continuo (movimiento browniano) debido a su energía térmica, con lo que están colisionando entre sí permanentemente. Esto podría producir la agregación de las partículas, lo que llevaría a la coagulación del sistema coloidal, si es que no hay fuerza repulsiva que se oponga a esta agregación y provoque que el sistema sea estable desde un punto de vista coloidal. La estabilidad coloidal puede conseguirse gracias a la carga eléctrica de los grupos iónicos fijos sobre la superficie, que originan una fuerza repulsiva entre las partículas.

Debido a la carga eléctrica superficial de las partículas, los iones de la disolución se distribuyen en la interfase sólido-líquido formando lo que se denomina una doble capa eléctrica (d.c.e.). La d.c.e. será la responsable de las propiedades de la partícula coloidal debido al enorme valor que tiene la razón superficie/volumen para este tipo de sistemas.

En estudios de investigación básica o en determinadas aplicaciones, la estabilidad coloidal de una dispersión suele ser uno de los principales problemas a resolver. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de la fase líquida (pH, fuerza iónica, temperatura, etc), la estabilidad no puede alcanzarse solo por repulsión electrostática, pues la d.c.e. puede haber sido apantallada o, simplemente, no ser suficiente para mantener la estabilidad coloidal. En estos casos, son necesarios otros mecanismos adicionales de estabilización, fundamentalmente de tipo estérico. Así, se añaden a la dispersión ciertos aditivos o macromoléculas que se adsorben sobre la superficie de las partículas de látex y proporcionan una estabilización adicional de la dispersión coloidal. Dependiendo de la aplicación final del látex en cuestión, se suelen utilizar polímeros, proteínas o surfactantes (iónicos o no iónicos).

Debido a estas características de los coloides poliméricos, sus aplicaciones [4] son muy diversas y van desde su empleo como patrones para calibrado de diversos instrumentos científicos (microscopios ópticos y electrónicos, contadores de partículas, etc.) y determinación de tamaño de poro de filtros y membranas biológicas, hasta su empleo a nivel industrial como soportes sólidos en test de inmunodiagnóstico, pinturas y formación de películas, o su utilización como coloides modelo en estudios básicos en ciencia de coloides.

Volviendo a las definiciones anteriores, decimos cuando se estudia la estabilidad de un sólo sistema coloidal que se trata de un fenómeno de homocoagulación. También es posible el estudio de la estabilidad de más de un sistema inmerso en el medio dispersivo, y entonces se habla de heterocoagulación o, mejor, heteroagregación.

La heteroagregación es un término muy general, pues los dos sistemas (o más) pueden diferir en tamaño, carga y naturaleza.

El objetivo de esta Tesis Doctoral es el estudio del proceso de Heterocoagulación de dos sistemas coloidales de igual tamaño, pero distinto signo y magnitud de carga, tanto desde el punto de vista experimental, como de revisión y clarificación del uso de las teorías desarrolladas para este proceso. El principal aliciente del tema es el hecho de que en cualquier proceso real de coagulación, aparecen involucradas especies diferentes, tanto en tamaño de partícula como en carga superficial, es decir, hay polidispersidad y, por lo tanto, el proceso real es de heterocoagulación.

Este interés de tipo básico no se ve refrendado, sin embargo, por la abundancia de estudios al respecto. Tanto desde el punto de vista teórico como experimental, la homocoagulación ha recibido mucha más atención que la heterocoagulación, posiblemente porque ésta última puede ser muy complicada si de partida no se toman las precauciones necesarias.

Una forma habitual de estabilizar sistemas coloidales es añadir una componente estérica a las interacciones que se ponen en juego en los procesos de agregación o estabilización de partículas en suspensión. En concreto, la estabilización de coloides poliméricos por adsorción de surfactantes no-iónicos parece tener una gran aplicación industrial, tanto en el desarrollo de test de diagnóstico como en la industria petrolífera, pues estas moléculas no afectan a la carga superficial del sistema. Su empleo también es corriente en las aplicaciones industriales relacionadas con pinturas, donde los contenidos en sólido de las suspensiones son tan elevadas, que la estabilización electrostática es insuficiente.

En el caso concreto del Grupo de Investigación de Física de Fluidos Complejos de la Universidad de Almería, se pretende estabilizar suspensiones poliméricas hasta niveles superiores a 1M de ClNa más 0.1 M de Cl<sub>2</sub>Ca, para lo que se utilizan surfactantes no-iónicos. Sin embargo, posteriormente es necesaria su desestabilización en ciertas condiciones, cuando produzcamos una pequeña desorción del surfactante. Una opción para conseguir la desestabilización sería estabilizar inicialmente con la adsorción de surfactantes para después desestabilizar mediante un proceso de heterocoagulación, es decir, empleando partículas de carga opuesta. En esta memoria nos planteamos realizar un estudio preliminar sobre la

influencia que estas moléculas ejercen durante un proceso de homocoagulación o heterocoagulación.

Para el seguimiento de todos los procesos de agregación estudiados, se utilizaron técnicas ópticas. Concretamente, se utilizó la turbidimetría (análisis de luz transmitida) y la nefelometría (análisis de luz dispersada). La ventaja de utilizar dos técnicas alternativas, es la posibilidad de contrastar resultados, para así darlos o no por buenos.

Como sistemas de trabajo, se emplearon concretamente un látex aniónico (con carga superficial negativa) denominado SN4 y otro catiónico (con carga superficial positiva) denominado M9. Estos sistemas, como ya se adelantó antes, aunque tienen distinto signo y magnitud de la carga superficial, tienen idénticos tamaños (dentro del error experimental). Es necesario mencionar que en trabajos anteriores [5] se utilizaron sistemas de distinto tamaño que también dieron mucho juego. En este caso, sin embargo, se optó por la utilización de látex de igual tamaño con el fin de poder determinar constantes cinéticas fiables.

Esta Tesis se ha desglosado en cuatro capítulos y dos apéndices.

El capítulo primero aborda un estudio completo sobre la doble capa eléctrica. Este apartado es previo y necesario, pues la mayoría de las propiedades de las dispersiones coloidales se desprenden o son consecuencia del comportamiento de su doble capa eléctrica.

El segundo capítulo trata sobre la caracterización de los sistemas coloidales empleados. Este también es un paso previo y necesario, pero en este caso, ya en el ámbito experimental. La determinación del tamaño y densidad de carga, así como el comportamiento electrocinético de los sistemas nos aportarán información de capital importancia, que más tarde permitirán el diseño de la estrategia de trabajo.

El capítulo tercero es uno de los puntales principales de esta Tesis Doctoral. El título del capítulo puede resultar engañoso si luego se analizan los contenidos. Bajo la pretensión de analizar la homocoagulación de ambos sistemas (cosa que realmente se analiza), se introduce

un verdadero cuerpo de fórmulas de medida basadas tanto en la turbidimetría como en la nefelometría. Algunas de estas fórmulas son novedosas y otras poco utilizadas. La idea subyacente es la de dotarse del mayor número de posibilidades de obtención de resultados experimentales para, de esta forma, poder comparar y verificar los resultados obtenidos. En la estructura de este capítulo se comienza por una exposición teórica (teoría D.L.V.O.) y continua con una descripción de los dispositivos experimentales, lo que lleva a la obtención de las mencionadas fórmulas de medida; finalmente, se presenta el amplio cuerpo de resultados experimentales (que como se verá, gozan de gran coherencia) para concluir con una contrastación teoría-experimento en la que se logran ajustes semicuantitativos. Básicamente y en el apartado experimental, se analiza la coagulación de los látex recubiertos en grado parcial o total con el surfactante, con el fin de conocer la influencia que estas moléculas ejercen sobre las constantes cinéticas.

El capítulo cuarto, que le da título a la Tesis, incluye los resultados más novedosos y significativos. Con la misma estructura formal del capítulo anterior, presenta tres distintas versiones del concepto de heterocoagulación (que ya dijimos que gozaba de gran generalidad). Cada uno de los tres apartados estudiados cabe considerarlos, desde el punto de vista experimental, como novedosos al cien por cien. En ellos se trabaja con sistemas recubiertos de surfactante, lo que abre un abanico de posibilidades para la heterocoagulación desconocido hasta el momento. Finalmente, se logra una contrastación teoría experimento suficiente tan solo para uno de los tres apartados; de alguna manera, se concluye, que aun queda mucho camino por recorrer y que, este trabajo, abre la puerta a otros.

Los apéndices aclaran algunas nociones sobre 'Adsorción de surfactantes no iónicos', que se justifica por la adsorción de un surfactante de este tipo en la superficie de los sistemas y su utilización sistemática en los capítulos tres y cuatro; el segundo apéndice trata sobre 'Las Teorías de dispersión de luz', que se introduce teniendo en cuenta que toda la información experimental se obtienen mediante la interacción luz materia que se traduce en la dispersión de luz por pequeñas partículas y agregados coloidales.





# **CAPITULO I: LA DOBLE CAPA ELECTRICA.**

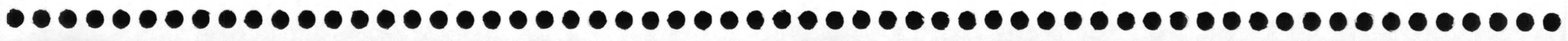
**I.1.- INTRODUCCION.**

**I.2.- ECUACION DE POISSON-BOLTZMANN.**

**I.3.- RESOLUCION DE LA ECUACION DE  
POISSON-BOLTZMANN SIN APROXIMACIONES.**

**I.4.- RESOLUCION DE LA ECUACION DE  
POISSON-BOLTZMANN EN LA APROXIMACION  
DE DEBYE-HUCKEL.**

**I.5.- MODIFICACIONES A LA TEORIA CLASICA  
O DE GOUY CHAPMAN:  
TEORIA DE STERN-GRAHAME.**



### **I.1.- INTRODUCCION.**

Con toda generalidad, cuando se habla de una dispersión coloidal, se aclara que ésta consta de un medio dispersivo, esto es, del medio continuo que baña a las partículas coloidales y de un medio o fase dispersa, formado por estas últimas.

Es fácil de imaginar, que puesto que el tamaño de las partículas coloidales es pequeño, la superficie total de la fase dispersa en contacto con el medio dispersivo será muy elevada, con lo que los fenómenos superficiales serán de capital importancia.

De manera muy particular y teniendo en cuenta que las partículas coloidales, sean por unos mecanismos u otros, exhiben con frecuencia una determinada densidad de carga superficial, nos interesará la distribución iónica que rodea a las partículas y que confiere al sistema formado por la carga superficial (cargas ligadas a la superficie y, por tanto, fijas) y dicha distribución iónica (carga móvil) electroneutralidad. Tal sistema recibe el nombre de doble capa eléctrica (d.c.e) y debe ser punto de partida obligado para cualquier estudio realizado en la ciencia de los coloides.

### **I.2.- ECUACION DE POISSON-BOLTZMANN.**

Comprendamos primeramente de forma cualitativa cual será la estructura de la d.c.e: cuando dos fases A y B se ponen en contacto aparece, en general, una diferencia de potencial entre ellas. Si, por ejemplo, la fase A es sólida y está cargada positivamente, su potencial eléctrico será positivo respecto del volumen de la fase B; si la fase B es un líquido que contiene iones disueltos, entonces al desplazarnos a lo largo de la fase B, el potencial disminuirá de manera continua hasta alcanzar un valor constante en el seno del líquido y lejos de la superficie de la fase A, siendo frecuente asignar el valor cero a este potencial constante.

Dos aclaraciones: primeramente, que la razón de la disminución progresiva del potencial en el seno de la fase líquida es que en la región donde el potencial toma un valor por ejemplo positivo, se produce un exceso de iones negativos mientras que los iones positivos serán repelidos. A los iones de igual carga que la densidad superficial de la partícula se les denomina "coiones", y "contraiones" a los que presentan carga opuesta. En segundo lugar aclaremos, al menos de manera cualitativa, cuales son los mecanismos que confieren a las partículas coloidales una cierta carga en su superficie:

I) Sustitución: Una sustitución de iones anclados en la superficie por otros de distinta valencia, provoca una ruptura de la neutralidad eléctrica de la partícula hacia un signo u otro.

II) Adsorción específica: Interacciones de tipo químico provocan una adsorción preferente de algunos iones del medio.

III) Disociación de grupos superficiales: Se produce cuando las partículas llevan grupos superficiales que pueden disociarse (por ejemplo, grupos carboxilo). El grado de disociación de estos grupos depende usualmente del pH y de la composición de la disolución.

Si lo que deseamos es una descripción cuantitativa de la d.c.e, debemos partir de la siguiente ecuación, que se obtiene a partir de la ecuación de Maxwell para medios materiales; en definitiva, esta ecuación nos describe la relación que existe entre la densidad volúmica de carga que rodea a la partícula y el campo eléctrico que se crea como directa consecuencia:

$$-\epsilon \nabla \cdot \nabla \psi = \epsilon \nabla^2 \psi = \rho \quad (1.1)$$

Donde  $\Psi$  es el potencial eléctrico y  $\rho$  la densidad volúmica de carga. Si hacemos la hipótesis de que la doble capa eléctrica es plana, con lo que el problema es ya monodimensional y (1.1) toma la siguiente forma de gran interés para nosotros:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (1.2)$$

ecuación diferencial de segundo orden, que obviamente requiere información adicional para ser resuelta.

Primeramente podemos expresar la función densidad volúmica de carga  $\rho(x)$  en función de las cargas iónicas (discretas) instaladas en el seno del medio dispersivo:

$$\rho(x) = \sum_i z_i e_0 n_i(x) \quad (1.3)$$

donde  $n_i$  y  $z_i$  son el número de iones por unidad de volumen y la valencia iónica de la especie  $i$ , respectivamente,  $x$  como ya sabemos es la distancia desde la interfase al punto considerado y  $e_0$  es la carga elemental.

En segundo lugar, y aplicando la condición de equilibrio termodinámico de un sistema pluricomponente [1], debemos exigir a cada especie iónica que en el equilibrio el potencial electroquímico  $\mu_i$  debe ser constante en cualquier sitio, lo que implica que  $\text{grad } \mu_i = 0$ ; esto conduce al resultado de que los iones presentaran un comportamiento colectivo conforme a la estadística de Boltzmann:

$$n_i(x) = n_i(\infty) \exp\left(-\frac{e_0 z_i \psi(x)}{kT}\right) \quad (1.4)$$

donde  $n_i(\infty)$  es la concentración de la especie iónica  $i$  en el seno de la disolución, esto es, en un punto muy alejado de la superficie de la partícula,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Quede claro, que al hacer esto, suponemos que la única interacción de los iones con la superficie es de tipo coulombiano.

Si sustituimos sucesivamente la expresión (1.4) en (1.3), y ésta en (1.2) obtenemos la siguiente ecuación diferencial de segundo orden que debe resolverse para la función  $\psi(x)$ , esto es, para la función potencial eléctrico en torno a la interfase coloidal, conocida con el

nombre de ecuación de "Poisson-Boltzmann":

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i^n z_i e_o n_i(\infty) \exp\left[-\frac{z_i e_o \psi(x)}{kT}\right] \quad (1.5)$$

Como se ha observado, determinadas hipótesis son necesarias para obtener la ecuación de Poisson-Boltzmann:

- a) Doble capa plana (problema en una dimensión).
- b) La función dieléctrica es una constante independiente de la distancia a la interfase.
- c) Los iones se consideran cargas puntuales, es decir, su volumen se postula igual a cero.
- d) Solo hay interacciones de tipo eléctrico entre los iones y la interfase coloidal.

Estas hipótesis constituyen la base del modelo de Gouy-Chapman ([2] y [3]).

Quede claro que, aunque en apariencia no hemos utilizado la condición c) en nuestro desarrollo, en realidad se tiene en cuenta al considerar válida la ecuación (1.4); esto es así, ya que, si asignamos un cierto volumen  $V_i$  a cada especie iónica, es posible que bajo ciertas condiciones (por ejemplo una alta concentración de electrolito), desde  $x=0$  (interfase) hasta una determinada distancia  $x$  a la interfase, la concentración  $n_i$  de cualquier especie iónica permanezca constante, debido a la imposibilidad de aglomerar un número ilimitado de cargas en torno a la partícula.

Si repetimos todo el proceso anterior, con la única diferencia de considerar que en realidad la interfase coloidal no es plana sino esférica, (suponiendo, como siempre haremos, partículas perfectamente esféricas y todas de igual tamaño), la ecuación de Poisson-Boltzmann toma la forma (coordenadas esféricas):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( \frac{r^2 d\psi(r)}{dr} \right) = -\frac{2e_0 n(\infty)}{\epsilon} \exp\left(\frac{-e_0 \psi(r)}{kT}\right) \quad (1.6)$$

### I.3.- RESOLUCION DE LA ECUACION DE POISSON BOLTZMANN SIN APROXIMACIONES.

Tratemos de resolver la ecuación diferencial (1.5); la ecuación es de segundo grado y se le imponen las siguientes condiciones de contorno [4]:

$$\psi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad \text{cuando} \quad x \rightarrow \infty \quad (1.7)$$

La primera integración realizada para un electrolito 1:1, esto es, cuando  $z_1=1$  y  $z_2=-1$ , conduce a la siguiente expresión:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -\left(\frac{2n(\infty)kT}{\epsilon}\right)^{1/2} \left[ \exp\left(\frac{e_0 \psi(x)}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-e_0 \psi(x)}{2kT}\right) \right] \quad (1.8)$$

donde  $n(\infty) = n_1(\infty) = n_2(\infty)$ .

Si en este punto recordamos la condición de electroneutralidad, esta puede expresarse en la forma:

$$\sigma_o + \sigma_d = 0 \quad (1.9)$$

donde  $\sigma_o$  es la densidad de carga superficial que debe ser compensada por la carga que rodea a la partícula y que viene representada por  $\sigma_d$ , que lógicamente se expresa como:

$$\sigma_d = \int_0^{\infty} \rho(x) dx \quad (1.10)$$

Sustituyendo ahora  $\rho(x)$  según la ecuación (1.2), integrando y después de aplicar las condiciones (1.7), se llega fácilmente a que:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = \frac{\sigma_d}{\epsilon} \quad (1.11)$$

Si igualamos los dos segundos miembros de (1.8) y (1.11) y tenemos en cuenta (1.9), obtenemos una expresión de extraordinaria importancia desde el punto de vista experimental:

$$\sigma_o = [8\epsilon n(\infty) kT]^{1/2} \operatorname{senh} \left[ \frac{e_o \psi_o}{2kT} \right] \quad (1.12)$$

que relaciona la densidad superficial de carga con el potencial superficial  $\psi_o = \psi(x=0)$ .

La segunda integración de (1.5) conduce a la siguiente relación entre el potencial y la distancia  $x$  a la interfase:

$$\operatorname{xp}(\kappa x) = \frac{[\exp(\frac{e_o \psi(x)}{2kT}) + 1] [\exp(\frac{e_o \psi_o}{2kT}) - 1]}{[\exp(\frac{e_o \psi(x)}{2kT}) - 1] [\exp(\frac{e_o \psi_o}{2kT}) + 1]} \quad (1.13)$$

donde no debemos confundir  $k$  (constante de Boltzmann) con  $\kappa$  denominado parámetro de Debye-Hückel, de dimensión  $L^{-1}$  y cuya importante interpretación física se revelará en el siguiente apartado; su valor es, para este caso (electrolito 1:1):



$$\kappa = \left[ \frac{2e_o^2 n(\infty)}{\epsilon kT} \right]^{1/2} \quad (1.14)$$

Observamos que en (1.13) lo que tenemos es la función  $x = x(\psi)$ ; si tomamos logaritmos neperianos en ambos términos de la ecuación y recordamos la expresión de la tangente hiperbólica, podemos despejar y lograr fácilmente la función inversa:

$$\ln \tanh \left( \frac{e_o \psi(x)}{4kT} \right) = \ln \tanh \left( \frac{e_o \psi_o}{4kT} \right) + \kappa x \quad (1.15)$$

#### **I.4.- RESOLUCION DE LA ECUACION DE POISSON-BOLTZMANN EN LA APROXIMACION DE DEBYE-HUCKEL.**

Si partiendo de la ecuación (1.5) suponemos, no ya electrolitos 1:1, sino de forma mas general electrolitos simétricos (aquellos en los que  $z_1 = v$  y  $z_2 = -v$ ), llegamos a que:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{2e_o n(\infty)}{\epsilon} \operatorname{senh} \left( \frac{ve_o \psi(x)}{kT} \right) \quad (1.16)$$

Si tomamos una temperatura T de 300 K vemos que el producto  $kT/e_o$  vale del orden de 25 mV; se deduce pues, que para potenciales pequeños (de este orden), y cuanto menor sea la valencia v del electrolito mejor, es factible hacer la aproximación [5]:

$$\operatorname{senh} \left( \frac{ve_o \psi(x)}{kT} \right) \approx \frac{ve_o \psi(x)}{kT} \quad (1.17)$$

con lo cual, la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann toma la forma:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2e_0^2 n(\infty) v^2}{\epsilon kT} \psi(x) = \kappa^2 \psi(x) \quad (1.18)$$

y aplicando las condiciones de contorno (1.7) se obtiene:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.19)$$

donde  $\psi_0 = \psi(x=0)$ , esto es, el potencial superficial.

Analizando la solución vemos una caída exponencial del potencial conforme aumenta la distancia; el parámetro de Debye-Huckel toma ahora una interpretación física clara:  $1/\kappa$  es la distancia a la interfase a la cual el potencial superficial cae una fracción  $e$ , de ahí que se le denomine a veces espesor de la doble capa eléctrica.

Dos comentarios adicionales: primero, nótese que el valor de  $\kappa$  definido por la ecuación (1.18) coincide, al tomar  $v=1$ , con la expresión (1.14). Segundo, a partir de (1.18), se ponen de manifiesto las dependencias del espesor de la doble capa eléctrica con la valencia  $v$  del electrolito y con su concentración en el seno del medio dispersivo:

$$\frac{1}{\kappa} \propto \frac{1}{v} \quad \text{y} \quad \frac{1}{\kappa} \propto \frac{1}{n(\infty)^{0.5}} \quad (1.20)$$

con lo cual, un aumento de la concentración iónica, o de la valencia, se traduce en una compresión de la doble capa eléctrica.

Apuntemos, finalmente, que un tratamiento similar al realizado con la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas cartesianas (d.c.e plana), puede realizarse con dicha

ecuación en esféricas (ecuación (1.6)) aplicando la aproximación de Debye-Hückel; no nos detendremos, sin embargo, en detalles sobre este tratamiento.

### **I.5.- MODIFICACIONES A LA TEORIA CLASICA O DE GOUY-CHAPMAN: TEORIA DE STERN-GRAHAME.**

Un análisis detenido de las hipótesis del modelo clásico o de Gouy-Chapman pone de manifiesto las excesivas simplificaciones realizadas.

De entrada, ciertas medidas de capacitancia de la d.c.e. indican una disminución de la constante dieléctrica en las proximidades de la interfase coloidal. De hecho Booth [6] dió una explicación teórica para esta disminución que fue posteriormente comprobada por Buckingham [7].

Por otro lado, según la teoría de Gouy-Chapman, la estructura de la doble capa eléctrica viene determinada por la interacción eléctrica de los iones, unos con los otros y con la carga superficial. Una hipótesis más cercana a la realidad es la de considerar un "término químico" de interacción entre los iones y la superficie, lo que en definitiva conduce a una adsorción específica de ciertos iones en la interfase coloidal. Esta interacción sería de muy corto alcance, para distancias a la superficie del orden de las dimensiones iónicas.

Finalmente, la hipótesis que considera a los iones como cargas puntuales conduce para altos potenciales y altas concentraciones de electrolito, a concentraciones de iones tan altas que son imposibles de alcanzar en la d.c.e.

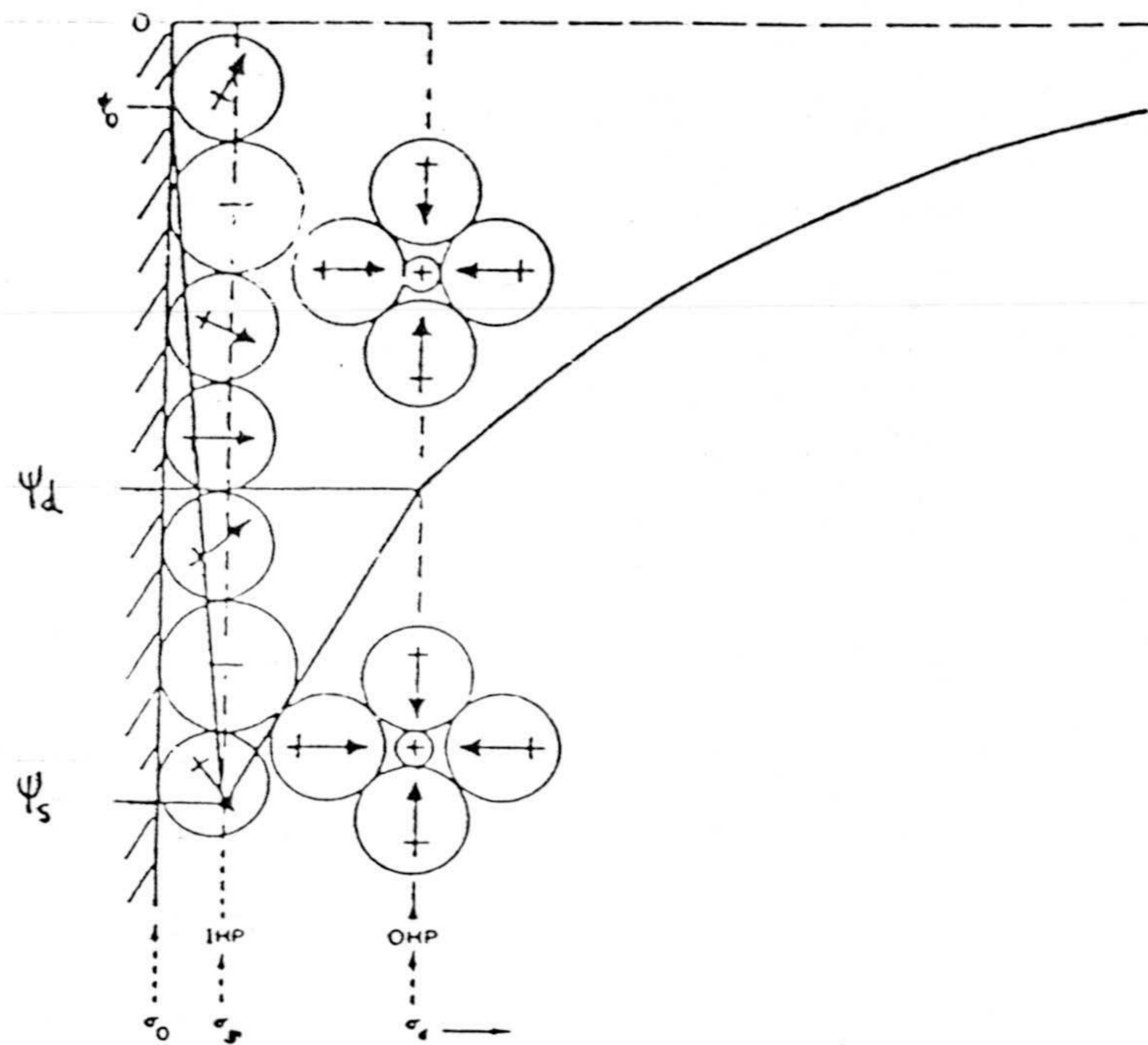
Stern [8] y Grahame [9] desarrollaron una teoría que incluía estas modificaciones: La doble capa eléctrica queda dividida en dos partes, denominadas región externa e interna. En

la región externa las fuerzas de adsorción y las dimensiones de los iones son despreciables (la primera por superar una distancia crítica determinante de la interacción y la segunda por haber mayor volumen para disponer los iones y menor número de éstos); a esta región se le denomina capa difusa y en ella será aplicable la teoría clásica.

En la región interna, podemos considerar a su vez dos planos como queda reflejado en la figura 1.1. Un primer plano situado a una distancia  $x_1$  que pasa por los centros de los iones específicamente adsorbidos, llamado plano interior de Helmholtz (IHP) y un segundo plano a una distancia  $x_2$ , a partir del cual comienza la parte difusa de la doble capa eléctrica, denominado plano exterior de Helmholtz (OHP). La capa entre la superficie y el OHP se denomina capa de Stern.

Las relaciones potencial-distancia en la capa de Stern van a ser lineales, ya que entre los dos planos definidos no existe carga y pueden ser idealizados como condensadores moleculares.

Es interesante mencionar un número de potenciales, que serán de interés para nosotros si consideramos el modelo de Stern-Grahame: El potencial sobre la superficie de la partícula  $\psi_0$  es el potencial superficial; el potencial situado sobre el IHP es el potencial de Stern  $\psi_s$ ; el potencial sobre el OHP recibe el nombre de potencial difuso  $\psi_d$ .



*Figura 1.1: Doble capa eléctrica según el modelo de Stern en la que se observa el "plano interior de Helmholtz" (IHP) y el "plano exterior de Helmholtz" (OHP).*

Un cuarto potencial, desde luego ajeno a cualquier teoría de d.c.e., aparece cuando se tienen en cuenta los procesos electrocinéticos que aparecen con el movimiento relativo de la fase dispersa o del medio dispersivo como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico externo y, también, a los fenómenos contrarios a este (creación de un campo eléctrico debido a un fenómeno de transporte de una fase respecto a la otra). En nuestro caso particular, el fenómeno electrocinético que nos interesa es la electroforesis (que se menciona en el capítulo dedicado a la caracterización de los sistemas coloidales). Por electroforesis entendemos el movimiento de partículas coloidales en el seno de un campo eléctrico. Básicamente, se acepta que una capa de líquido (medio dispersivo) se mueve solidariamente con la partícula bajo la acción de este campo, dando lugar a un plano de deslizamiento o plano que separa el líquido que sigue a la partícula del que no lo hace. En tal experimento obtenemos, mediante el uso de diversas teorías, el valor del potencial eléctrico en el plano de deslizamiento que recibe el nombre de potencial zeta ( $\zeta$ ).

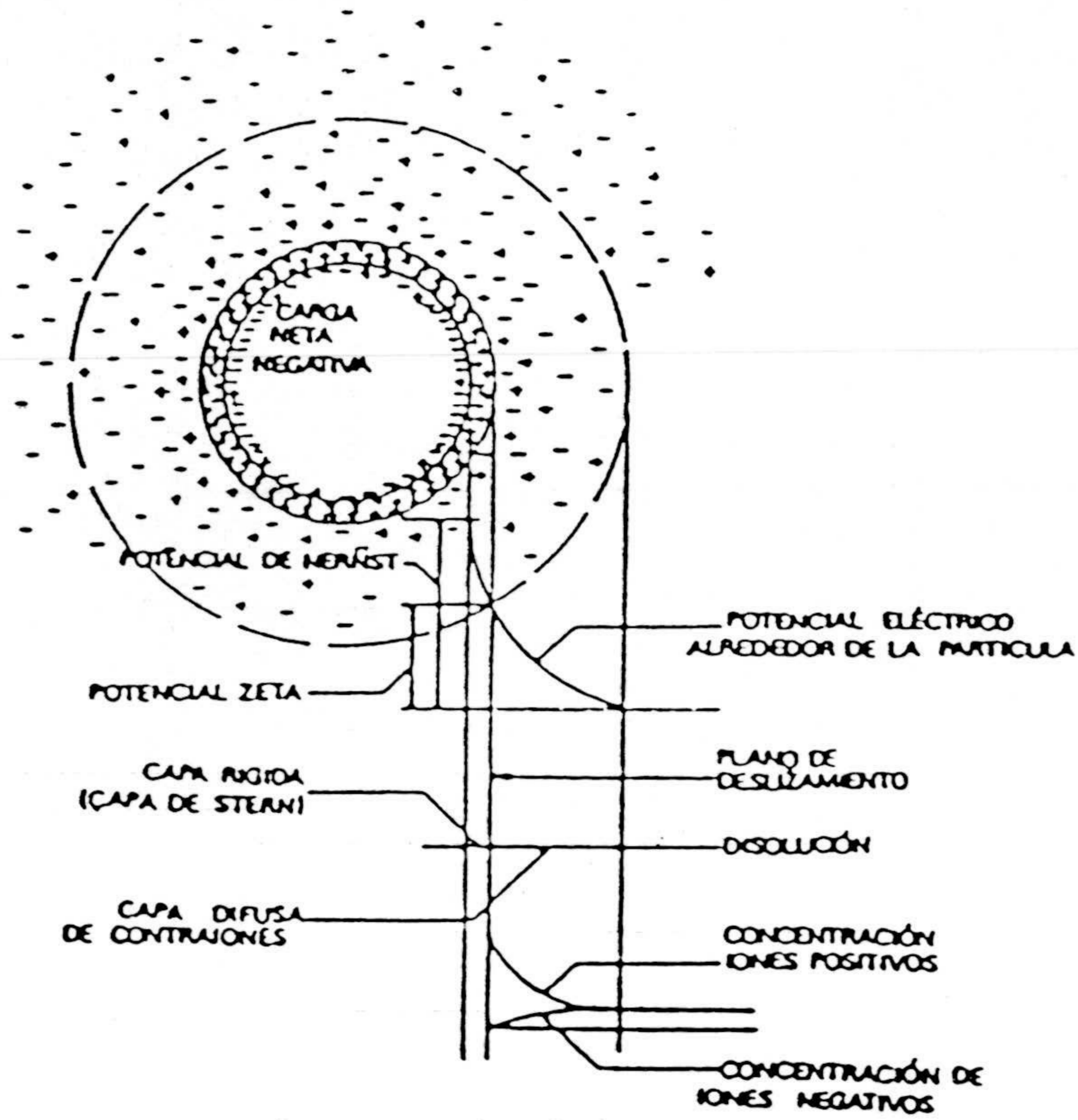
El potencial zeta, se convierte así en un parámetro calculable a partir de medidas experimentales de movilidad (que es el observable en las experiencias de electroforesis) mediante el uso de diversas teorías que relacionan ambas magnitudes. Pero ocurre, que por lo dicho anteriormente, tal potencial queda situado en algún punto de la doble capa difusa (plano de deslizamiento) y es motivo de ardua polémica [10] su coincidencia o no con el valor del potencial difuso.

A caso el motivo de esta polémica es que mientras que el potencial superficial y el potencial de Stern son inaccesibles desde el punto de vista experimental, el potencial difuso y el zeta si lo son; así, el segundo lo es mediante técnicas electrocinéticas (electro-ósmosis, potencial de flujo, electroforesis) y el primero mediante pruebas de valoración conductimétrica; de ahí que haya gran interés en dilucidar la relación existente entre ambos parámetros.

En una valoración conductimétrica se obtiene información de la densidad superficial de carga  $\sigma_o$ . Pero si tratamos de aplicar la de teoría de Stern-Grahame, entonces debemos de aplicar la ecuación (1.16) en la forma:

$$\sigma_o = [8e_o n(\infty) kT]^{1/2} \sinh\left[\frac{e_o \psi_d}{2kT}\right] \quad (1.21)$$

ya que la teoría de Gouy-Chapman solo resulta aplicable a partir del (OHP), o dicho de otra forma, la coordenada  $x=0$  en cualquier fórmula de este modelo, ya no se encuentra en la superficie de la partícula sino en dicho plano en  $x = x_2$ .



*Figura 1.2: Doble capa eléctrica alrededor de una partícula coloidal.*





**CAPITULO II: MATERIALES Y METODOS.**  
**CARACTERIZACION DE LOS SISTEMAS UTILIZADOS.**

**I.1.- INTRODUCCION.**

**I.2.- MATERIALES.**

**II.3.- TAMAÑO.**

**II.3.1.- Objetivos y metodología.**

**II.3.2.- Resultados experimentales.**

**II.4.- DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL.**

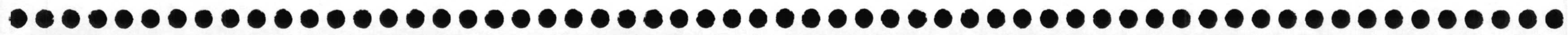
**II.4.1.- Objetivos y metodología.**

**II.4.2.- Resultados experimentales.**

**II.5.- CARACTERIZACION ELECTROKINETICA.**

**II.5.1.- Introducción.**

**II.5.2.- Teoría de la electroforesis.**



## II.1.- INTRODUCCION.

En este capítulo iniciamos la parte experimental de esta Tesis Doctoral. Con ése fin, analizamos los sistemas coloidales utilizados en la investigación.

En primer lugar, haremos una breve reseña al material empleado y, en concreto, del importante proceso de síntesis y limpieza del látex. La limpieza del látex consiste en la eliminación de sales, surfactante (si se ha empleado en la síntesis), restos de monómero que no han reaccionado, etc; en definitiva, de todas las sustancias que acompañan a las partículas de poliestireno en la suspensión. Esta limpieza es necesaria para así disponer de las partículas en un medio de baja fuerza iónica y libre de sustancias que puedan interferir en futuros estudios.

En segundo lugar, expondremos el proceso de caracterización realizado con los sistemas anteriormente descritos. La caracterización es también un paso necesario. Por caracterización entendemos el conocimiento del tamaño de las partículas, grado de polidispersidad, carga superficial y comportamiento electrocinético, etc; esto es, todos aquellos parámetros que determinan las propiedades de interés de los sistemas utilizados y que, por otra parte, justifican su elección.

En cuanto al tamaño, apuntemos que una de las ventajas que presentan las dispersiones de poliestireno, es la estrecha distribución de tamaños. Esta distribución, así como el tamaño de partícula, se han de determinar con el fin de conocer datos como el área por partícula, el número de partículas por unidad de volumen, etc.

Por otra parte, la superficie de las partículas de látex presenta grupos químicos cargados, que son los responsables de la existencia de un mecanismo estabilizador basado en interacciones electrostáticas repulsivas. La determinación de la carga superficial del látex es imprescindible, pues su naturaleza particular es la responsable de la estabilidad del sistema en

diversas condiciones (pH, fuerza iónica, etc).

Precisamente, el comportamiento de las partículas coloidales en estas condiciones de pH y fuerza iónica, suele estudiarse con éxito a través de estudios de movilidad electroforética (electroforesis).

Obviamente, la descripción detallada del proceso global de caracterización en cada uno de los apartados mencionados, conlleva la referencia a los dispositivos y técnicas utilizadas, así como el repaso de las teorías que ponen en juego tales técnicas.

## **II.2.- MATERIALES.**

Las sustancias empleadas en este trabajo son dispersiones acuosas de partículas esféricas y monodispersas (todas de igual tamaño) de poliestireno, con carga superficial positiva y negativa, a las que se denomina látex catiónico y aniónico respectivamente.

Se sintetizan mediante un proceso de polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión ([1], [2], [3]) es un proceso de cuatro etapas en el cual, partiendo de un monómero determinado, se obtiene un polímero de dimensiones coloidales.

Concretamente, el látex aniónico utilizado fue el látex SN4, sintetizado y limpiado por la Dra. Delfina Bastos [4], quien lo cedió amablemente para su uso. El látex SN4 presenta en su superficie grupos sulfonato que son los que le confieren la carga.

El látex catiónico, que denominaremos M9, fue sintetizado, limpiado y caracterizado parcialmente por el Dr. Francisco Galisteo González [5], quien también lo cedió amablemente para su uso. El látex M9 presenta en su superficie grupos amidina que son los que le confieren

la carga y determinan su comportamiento.

Mencionemos también brevemente algunos detalles sobre el proceso de limpieza. En el caso del látex SN4 el método utilizado fue, en una primera fase, el filtrado y limpieza de la muestra a través del desplazamiento del suero, y en una segunda fase mediante el uso de resinas cambiadoras de iones. En cuanto al látex M9, tras un filtrado con lana de vidrio se llevaron a cabo sucesivas centrifugaciones y redispersiones hasta lograr un valor de la conductividad lo suficientemente bajo y constante [6].

### **II.3.- TAMAÑO.**

#### **II.3.1.- Objetivos y metodología.**

Dos parámetros fundamentales y necesarios para caracterizar un sistema coloidal son la polidispersidad y el tamaño medio de partícula. Nuestro sistema ha de presentar un alto grado de monodispersidad, es decir, que el tamaño de todas las partículas que conforman la suspensión ha de ser lo más parecido posible. Para determinar estos dos datos se ha recurrido a la técnica experimental de la microscopía electrónica de transmisión (T.E.M.).

Para calcular el tamaño y la polidispersidad a través de la T.E.M., es necesario tomar fotografías del látex y, por lo tanto, desecar previamente una muestra del mismo. A través de dicha técnica, se pueden determinar diámetros de partícula comprendidos en un intervalo de 1 a  $10^4$  nm. Una vez que las fotografías han sido obtenidas gracias a los servicios Técnicos de la Universidad de Granada, con la ayuda de un tablero gráfico provisto de un puntero, se puede determinar el tamaño de una partícula tomando tres puntos del perfil de la misma. Esta operación se repite para cada partícula recogida en la fotografía hasta un número mínimo de cuatrocientos datos, de manera que tengamos una buena significación estadística. Utilizando

un programa informático desarrollado por D. Francisco Martínez López, estos datos son recogidos y tratados en un PC, permitiendo la obtención de diversos parámetros de interés. Si llamamos  $n_i$  al número de partículas con un diámetro determinado  $d_i$  podemos ilustrar tales parámetros:

Diámetro promedio en número:

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (2.1)$$

Diámetro promedio en peso:

$$d_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (2.2)$$

Diámetro promedio en volumen:

$$d_v = \left( \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.3)$$

Índice de polidispersidad:

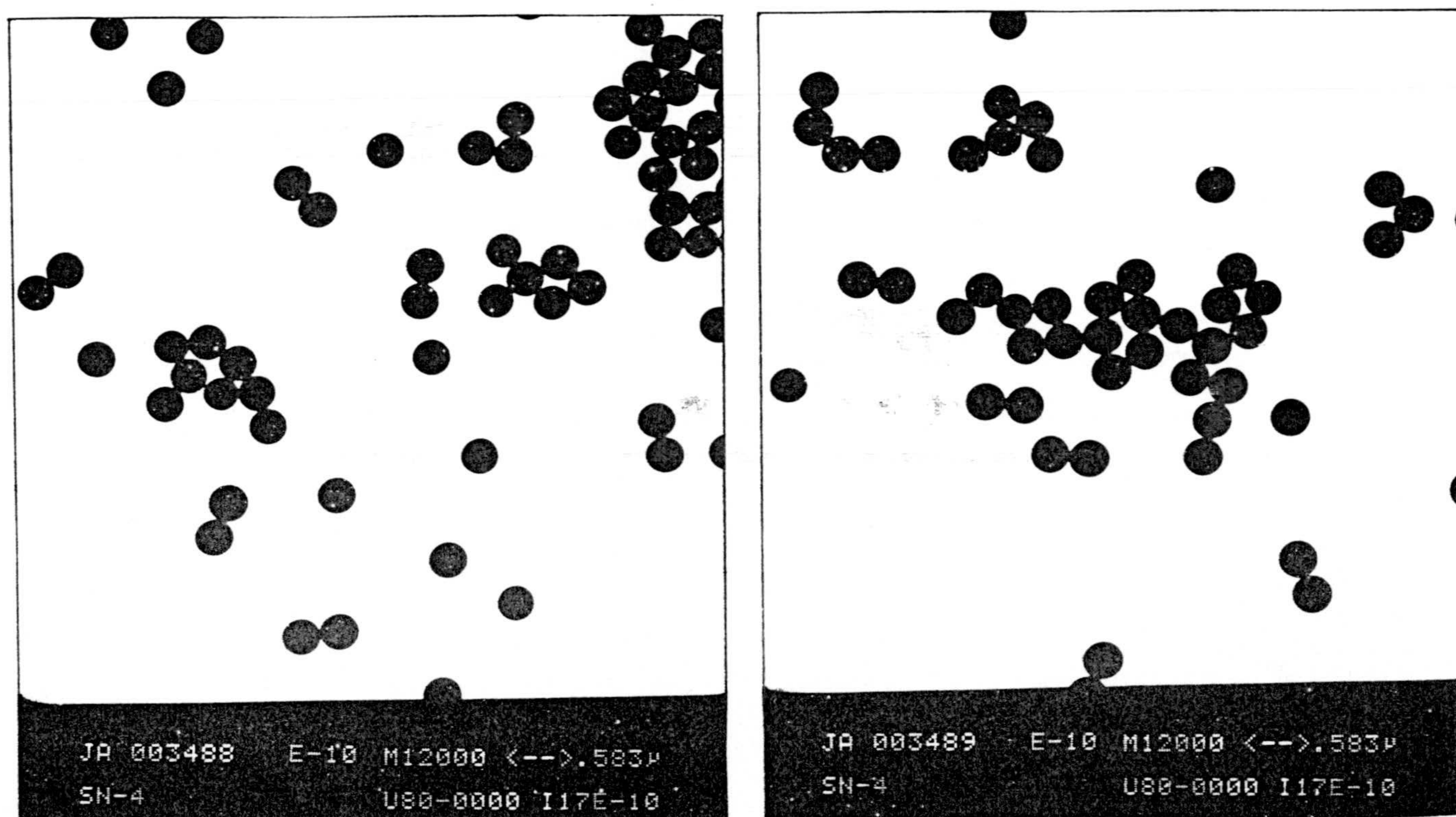
$$P = \frac{d_w}{d_n} \quad (2.4)$$

Si el valor del índice de polidispersidad fuera 1 significaría que todas las partículas

tienen el mismo diámetro y el sistema sería totalmente monodisperso. A medida que el índice de polidispersidad se aleja de 1, la distribución de tamaños es más ancha. Se considera que una dispersión coloidal es monodispersa cuando su índice de polidispersidad es menor a 1.05 [7].

### II.3.2.- Resultados experimentales.

Para obtener tanto el tamaño como el índice de polidispersidad de ambos látex mediante la T.E.M., se prepararon una serie de muestras de látex seco y se enviaron a los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada. A partir de las fotografías obtenidas (la figura 2.1 es un ejemplo de ellas), y mediante el procedimiento expuesto anteriormente, se obtuvieron los siguientes resultados para los sistemas SN4 y M9 (ver tabla 2.1):



*Figura 2.1: Fotografía de transmisión del látex SN4.*

LATEX	$d_n$ (nm)	$d_w$ (nm)	$d_v$ (nm)	INDICE DE POLIDISP	DESVIAC. STAND.
SN4	370.2	370.8	370.4	1.0018	9.22
M9	360.9	361.2	361.0	1.0032	5.12

*Tabla 2.1: Tamaño de los látexes SN4 y M9.*

Dado el significado de la desviación estandard como cota de error y redondeando  $d_n$  según ese valor, podemos estimar que el diámetro de las partículas SN4 y M9 resulta ser de:

$$\text{DIAMETRO SN4} = (370 \pm 9) \text{ nm.}$$

$$\text{DIAMETRO M9} = (361 \pm 5) \text{ nm.}$$

lo que pone de manifiesto que, dentro del error experimental, ambos sistemas presentan el mismo tamaño, detalle de vital importancia para futuros estudios. El índice de polidispersidad también nos indica la buena monodispersidad de ambas muestras.

#### **II.4. DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL.**

Previas a las experiencias de valoración conductimétrica y potenciométrica, que aportarán información sobre la densidad superficial de carga de los látex utilizados, se llevan a cabo las pruebas de peso seco. Tales pruebas aportan el dato del contenido de sólido de que



se dispone en la solución coloidal (se expresa en gramos por centímetro cúbico), que será necesario para el cálculo posterior de la densidad de carga. Este dato, en rigor, no forma parte del proceso de caracterización. Sin embargo, la correcta determinación del peso seco es vital para poder trabajar con los adecuados pesos y volúmenes.

La prueba se realiza desecando varias muestras de un volumen predeterminado (generalmente se utilizan tres muestras de un mililitro) en un horno, hasta que sólo quedan restos sólidos; en ése momento se lleva a cabo la pesada de dichos restos en una balanza de precisión y se establece el porcentaje buscado. La fiabilidad del proceso se observa por la pequeña dispersión de los resultados. Después de transcurrido un periodo de tiempo relativamente largo, el peso seco se vuelve a comprobar, pues la sedimentación parcial de la dispersión pueden hacerlo variar significativamente.

#### **II.4.1.- Objetivos y metodología.**

Una vez que se ha determinado el peso seco y el tamaño de cada uno de los látex, el siguiente paso en la caracterización de estas partículas es la determinación de la carga eléctrica que tienen en su superficie; éste parámetro es fundamental, ya que trabajamos con esferas de tamaño tan reducido que la relación superficie-volumen es sumamente grande, de manera que el comportamiento electrocinético, de estabilidad coloidal, etc, de estos sistemas viene determinado por las características de su superficie y, en particular, por la carga eléctrica que presentan.

Las valoraciones conductimétricas y potenciométricas se basan [8] en el proceso bien conocido de neutralización y sustitución de los contraiones que rodean a la partícula coloidal, por otros iones procedentes del agente valorante. Las variaciones de conductividad y pH que ese proceso conlleva, son las que permiten su seguimiento efectivo.

De la valoración conductimétrica obtenemos el valor de la carga eléctrica neta de la partícula y de la valoración potenciométrica la variación de la densidad superficial de carga con el pH [4,5].

Para llevar a cabo las valoraciones se hizo uso de la siguiente instrumentación:

- pH-metro (Crison Instruments, modelo 2002).
- Conductímetro (Crison Instruments, modelo 525).
- Dosificador (Metrohm, modelo 665 Dosimat) encargado de añadir el agente valorante con una precisión de  $1\mu\text{l}$ .
- PC que controla el proceso de valoración automáticamente y almacena los datos.

#### II.4.2.- Resultados experimentales.

La figura 2.2 reproduce la valoración conductimétrica y potenciométrica del látex SN4.

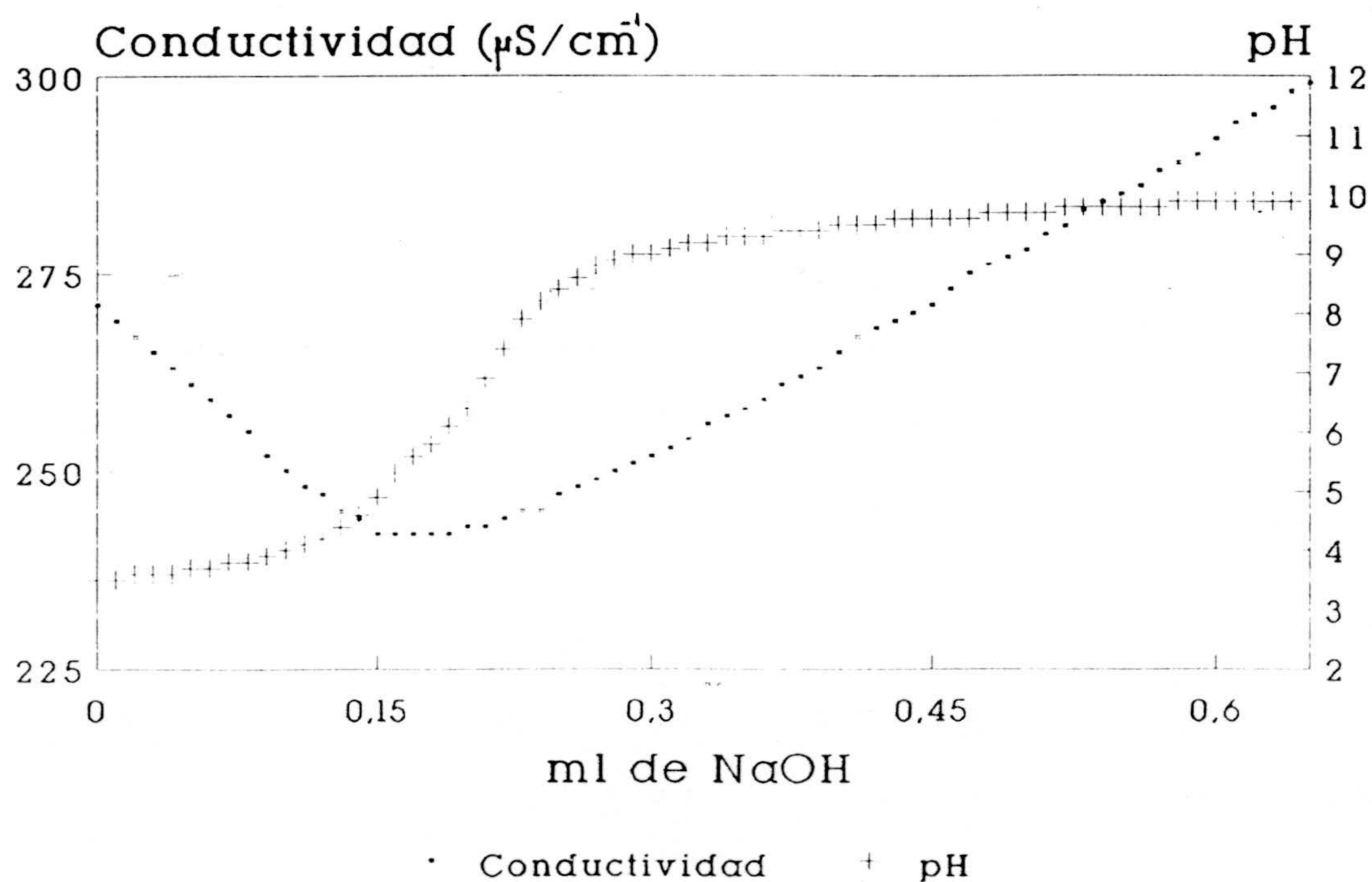


Figura 2.2.

La valoración conductimétrica muestra claramente una primera línea de pendiente negativa y otra segunda de pendiente fuertemente positiva, lo que indica que sólo hay un grupo en la superficie causante de la carga de las partículas y que se trata de un ácido fuerte (grupos sulfonato). La interpretación de los dos tramos lineales es la siguiente: el primero constituye la valoración de la carga superficial de las partículas y el segundo sugiere el momento en el que la valoración de estos grupos ha terminado por lo que se produce un aumento de la conductividad debido a un exceso de agente valorante. Como se observa, el cambio de pendiente no se produce de forma brusca, con lo que el punto final (denominado punto de equivalencia) no está bien definido. Este resultado es común en este tipo de pruebas y ha sido referido ampliamente en la literatura ([9], [10], [11], [12]). Básicamente se admite que debe existir una dependencia temporal en el proceso de neutralización, debido a la difusión de los valorantes hacia la superficie. Una vez que se supone conocido tal punto de equivalencia, a partir del volumen exacto de valorador consumido hasta el punto de intersección de las dos rectas, se obtiene el valor de la densidad superficial de carga sin más que utilizar la expresión [13]:

$$\sigma = \frac{CF}{S} \quad (2.5)$$

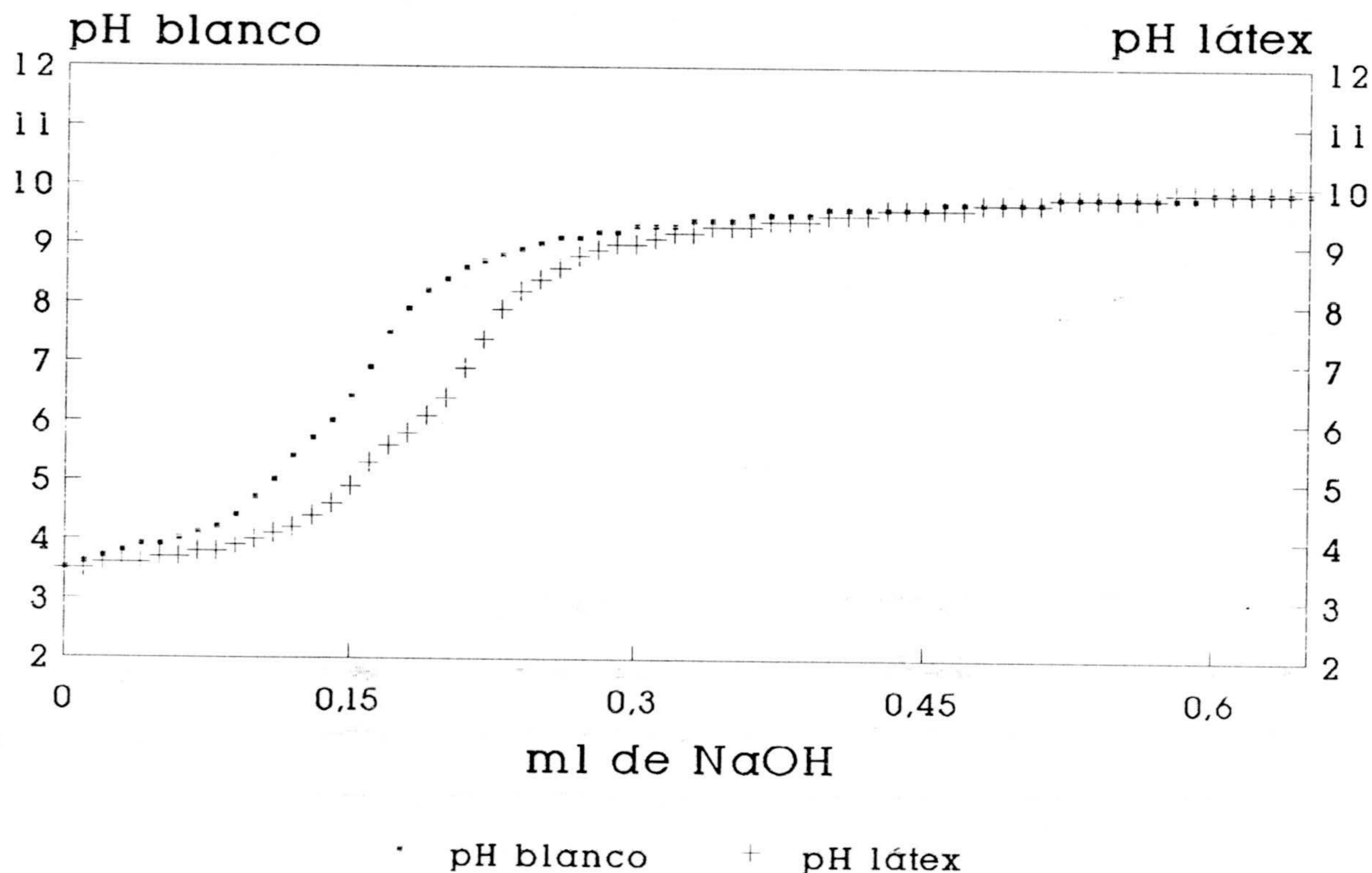
donde C es la cantidad de valorante en moles (NaOH) consumida hasta el punto final de la valoración, F es la constante de Faraday ( $Cmol^{-1}$ ) y S es el área total de las partículas de látex.

Para este látex SN4 se obtuvo una densidad superficial de carga de  $-3.6 \pm 0.4 \mu C/cm^2$ .

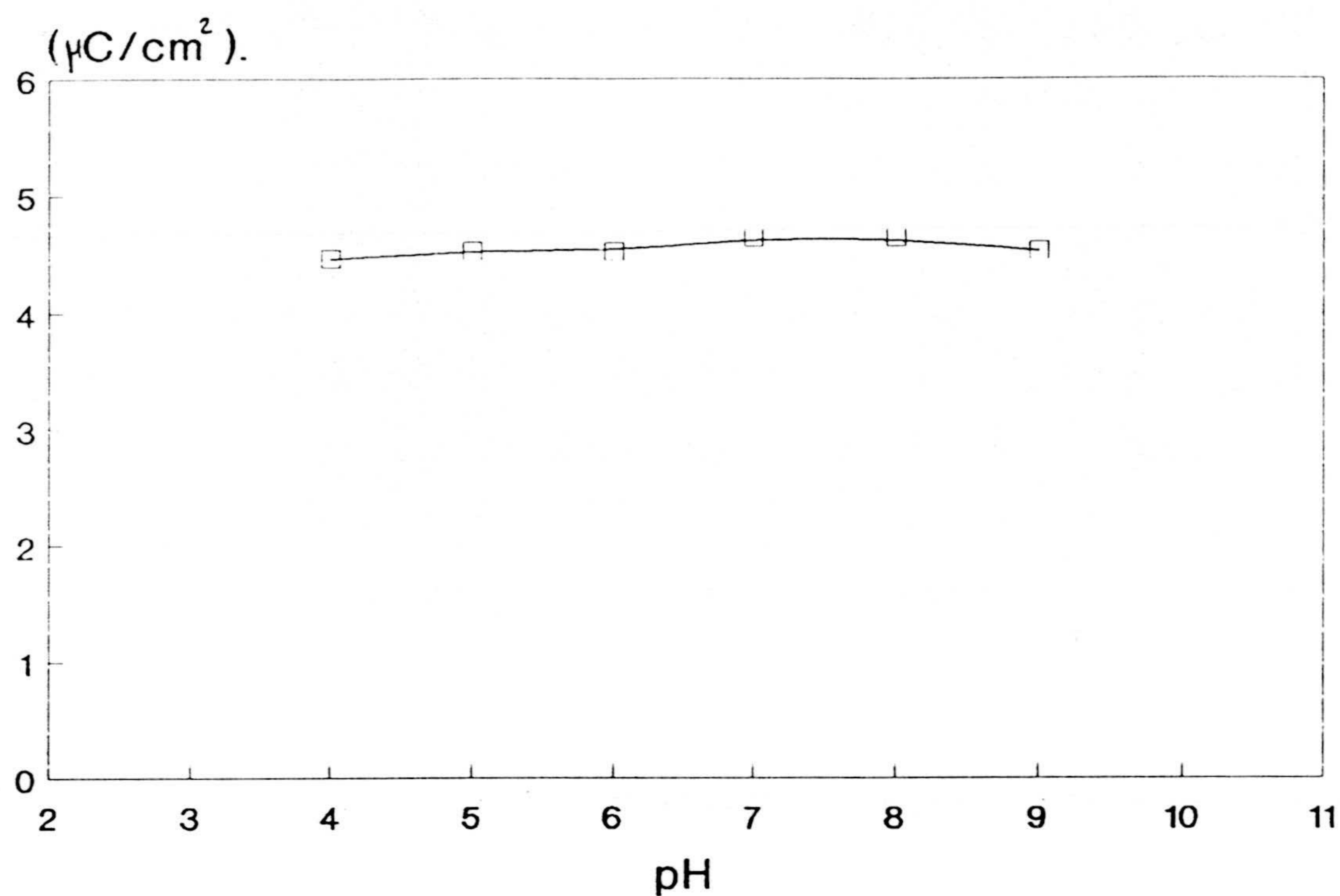
En cuanto a la valoración potenciométrica, ésta suele utilizarse como ayuda de tipo cualitativo en la valoración para la determinación del punto de equivalencia, ya que ése punto debe ser de inflexión. Sin embargo, es de vital importancia en la retrovaloración, pues permite

obtener la evolución de la densidad superficial de carga con el pH mediante comparación con la valoración de un peso equivalente de agua destilada. Esta información se obtiene, aceptando [13] que para cada valor de pH, el volumen adicional de la muestra de látex respecto de la disolución blanco, indica la necesidad de neutralizar carga presente en la superficie de las partículas de poliestireno.

La figura 2.3 muestra la apariencia de las dos curvas, mientras que volviendo a aplicar la expresión (2.5) puede construirse la figura 2.4, que viene a confirmarnos la presencia de ácido fuerte en la superficie, debido a la constancia de la función  $\sigma(\text{pH})$ .



*Figura 2.3.*



*Figura 2.4.*

En cuanto al sistema M9, como se apuntó más arriba, su proceso de caracterización, fue realizado por D. Francisco Galisteo González [4]. Lo más relevante que se desprende de las valoraciones conductimétricas y potenciométricas realizadas es, por un lado, una densidad superficial de carga de  $16.4 \pm 0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , y por otro, un descenso paulatino de la densidad de carga con el pH, de manera que a un pH del orden de 11 se anula; tal resultado es coherente con la presencia de grupos superficiales amino, que tienen carácter de base débil.

## II.5. CARACTERIZACION ELECTROKINETICA.

### II.5.1. Introducción.

En general, se llaman fenómenos electrocinéticos a los fenómenos de transporte de la fase dispersa (partículas coloidales) o del medio dispersivo (moléculas) que surgen como consecuencia de un campo eléctrico aplicado, y también, a los fenómenos contrarios que consisten en la aparición de un campo eléctrico como consecuencia del transporte de una fase respecto a la otra.

Se conocen cuatro tipos de fenómenos electrocinéticos que pueden clasificarse como en la tabla 2.2 [14]:

Nombre	Fenómeno	Causa
Electroósmosis	Movimiento del líquido respecto de las partículas fijas en un diafragma poroso; movimiento en un tubo capilar	f.e.m. aplicada
Electroforesis	Movimiento de las partículas del sol respecto del líquido	f.e.m. aplicada
Potencial cinético (inverso de electroósmosis)	f.e.m. producida	Movimiento del líquido respecto de las partículas fijas en un diafragma poroso; movimiento en un tubo capilar
Potencial de sedimentación (inverso de electroforesis)	f.e.m. producida	Movimiento de las partículas respecto del líquido

Tabla 2.2: Clasificación de los fenómenos electrocinéticos..

El interés del estudio de los fenómenos electrocinéticos radica en que, como ya apuntamos en el capítulo primero, aportan información útil sobre la carga y potencial de las partículas coloidales.

En concreto, nosotros trataremos la electroforesis, que como puede observarse en la tabla 2.2, consiste en el movimiento de las partículas coloidales respecto al medio dispersivo, como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico.

De manera general, se puede pensar en un plano situado a una cierta distancia de la partícula, tal que todo el líquido que queda entre el plano y la partícula, se mueve solidario a ella, mientras que a partir de éste goza de completa libertad. A este plano se le denomina "plano de deslizamiento" y a veces también "plano de cizalladura". Pues bien, la electroforesis aportará como resultado de mayor interés, el valor del potencial eléctrico en dicho plano, conocido con el nombre de potencial zeta ( $\zeta$ ). A la vista de esto, queda claro que la carga que se pone de manifiesto en un fenómeno electrocinético no se corresponde con la carga superficial, determinada por valoración conductimétrica.

### **II.5.2. Teoría de la electroforesis.**

La aplicación de un campo eléctrico en el seno de una dispersión coloidal que consta de partículas cargadas, trae como consecuencia el movimiento de dichas partículas con velocidad  $v_e$  o velocidad electroforética. A partir de aquí, la movilidad electroforética ( $\mu_e$ ) se define como el cociente:

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (2.6)$$

siendo  $E$  el módulo del campo eléctrico aplicado.

Las diversas teorías sobre electroforesis buscan relacionar la movilidad electroforética con los parámetros de interés (potencial zeta) que deseamos conocer. Simplificando el problema al máximo, digamos que tal relación se obtiene en todos los casos considerando que, puesto que el movimiento de las partículas coloidales se realiza con velocidad constante, necesariamente el sumatorio de todas las fuerzas actuantes ha de ser cero. Cuantas más interacciones se consideren, más completa será la teoría de electroforesis que utilicemos.

El primer intento de conversión de la movilidad en potencial zeta fue llevado a cabo por Helmholtz [15] en 1879 y completado por Smoluchowski [16] en 1903. Partió para ello de la hipótesis de que la partícula cargada era de dimensiones muy grandes comparadas con el tamaño de la doble capa eléctrica ( $\kappa a \gg 1$ ), y admitió que las fuerzas que actúan sobre la partícula son de origen eléctrico y viscoso. Del equilibrio entre ambas llega a la siguiente expresión de interés:

$$\mu_e = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (2.7)$$

donde  $\epsilon$  y  $\eta$  son la constante dieléctrica y la viscosidad del líquido.

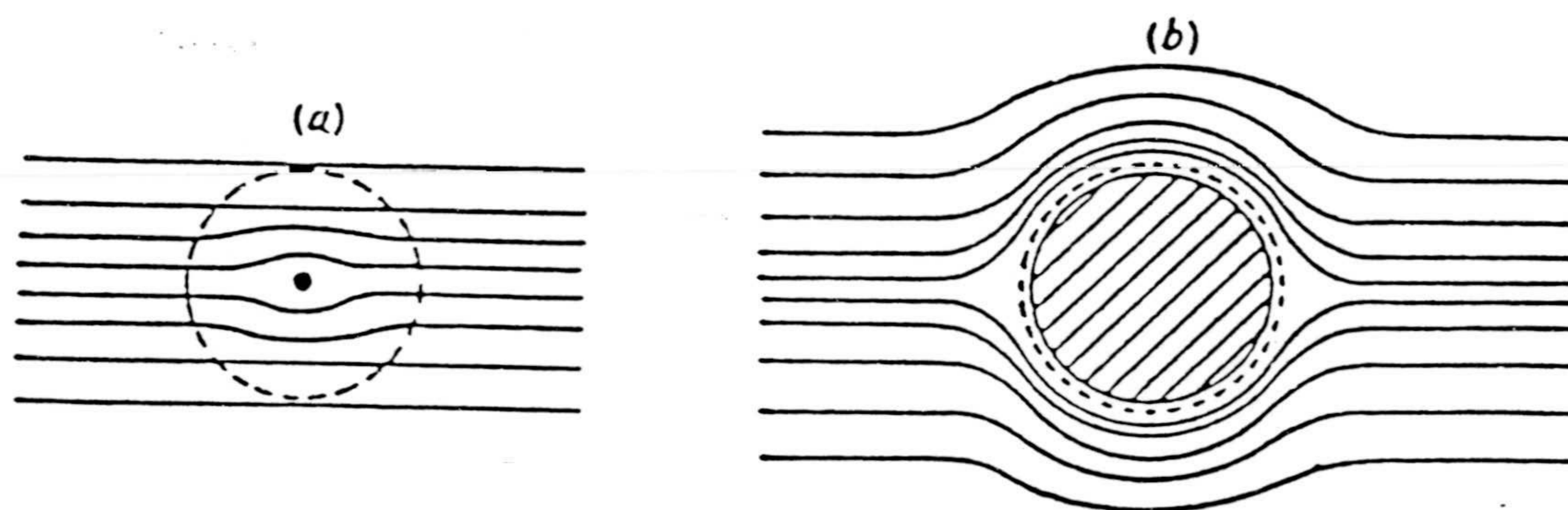
Aparte de las hipótesis explicadas más arriba, la teoría de Smoluchowski también postula que la viscosidad y la constante dieléctrica tienen el mismo valor en todo punto de la disolución y, en particular, entre el plano de cizalladura y la superficie, de manera que no se ven afectados por los detalles de la distribución de potencial en esta región.

Posteriormente Debye y Hückel [17], utilizando las mismas hipótesis de trabajo, pero en el caso de  $\kappa a \ll 1$  obtienen el siguiente resultado, significativamente diferente al de Smoluchowski, que Onsager [18] dedujo con rigurosidad:



$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (2.8)$$

Henry [19] demostró que las discrepancias entre las ecuaciones de Smoluchowski y Hückel se debían a la diferente forma de tratar el campo eléctrico en las proximidades de las partículas. Hückel no consideró la deformación del campo externo y Smoluchowski tomó el campo como uniforme y paralelo a la superficie de las partículas. Se puede comprender de esta forma, observando la figura 2.5, que el caso de Hückel se cumple para  $\kappa a \ll 1$ , mientras que para Smoluchowski  $\kappa a \gg 1$ .

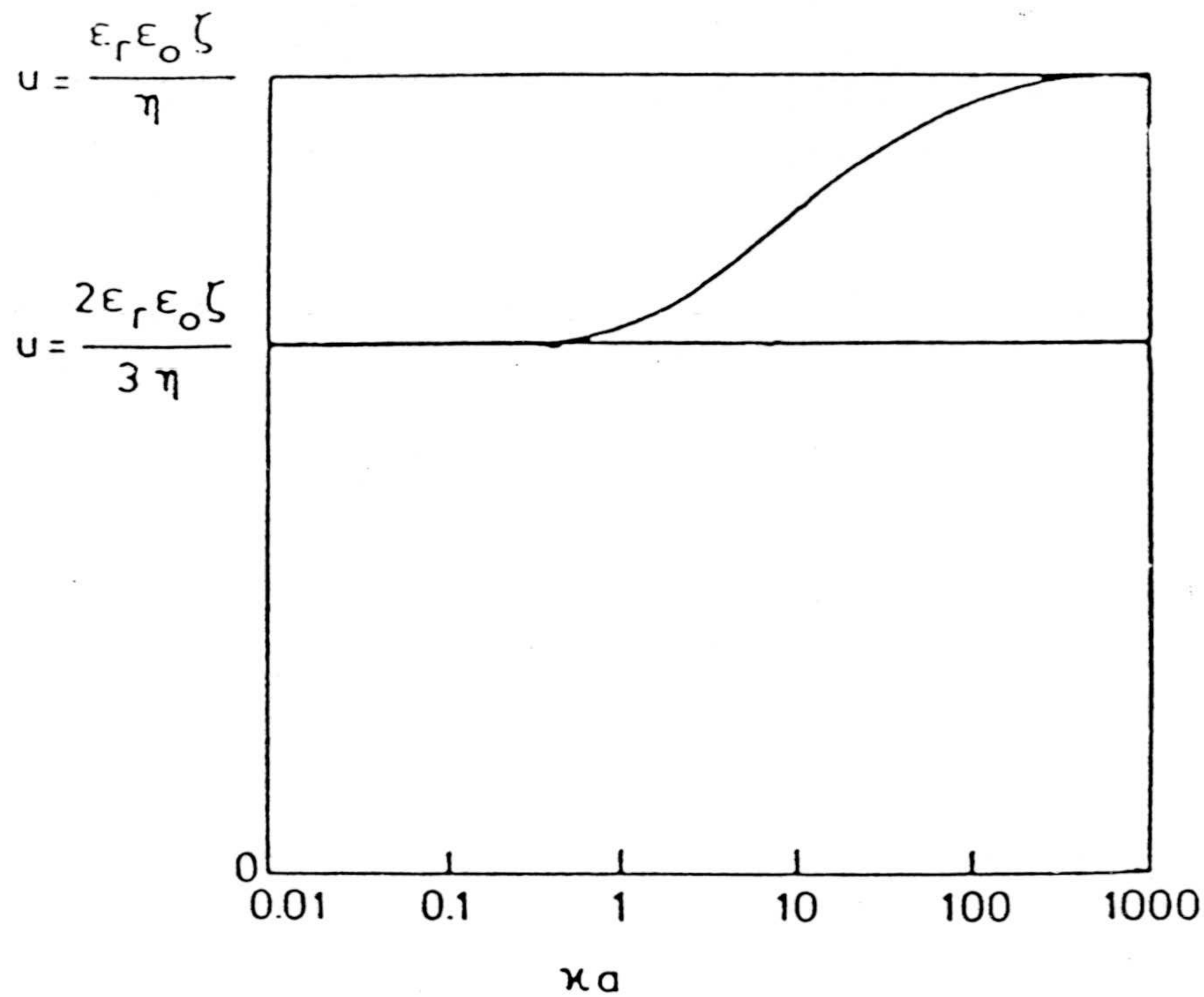


*Figura 2.5: Efecto de una partícula no conductora sobre el campo aplicado; a)  $\kappa a \ll 1$ ;  
b)  $\kappa a \gg 1$ .*

Henry demostró que cuando el campo externo era superpuesto al campo local que rodea a la partícula y se trata según la aproximación de Debye-Hückel, su movilidad electroforética puede escribirse en la forma:

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \zeta}{\eta} f_1(\kappa a) \quad (2.9)$$

donde  $f_1(\kappa a)$  es una función adimensional que depende de la forma de la partícula. Para el caso de partículas esféricas, que es el que nos interesa, representamos a continuación en la figura 2.6 la función  $\mu(\kappa a)$  en la que se observa como se reproducen en los valores extremos de  $\kappa a$  los resultados tanto de Smoluchowski como de Huckel-Onsager.

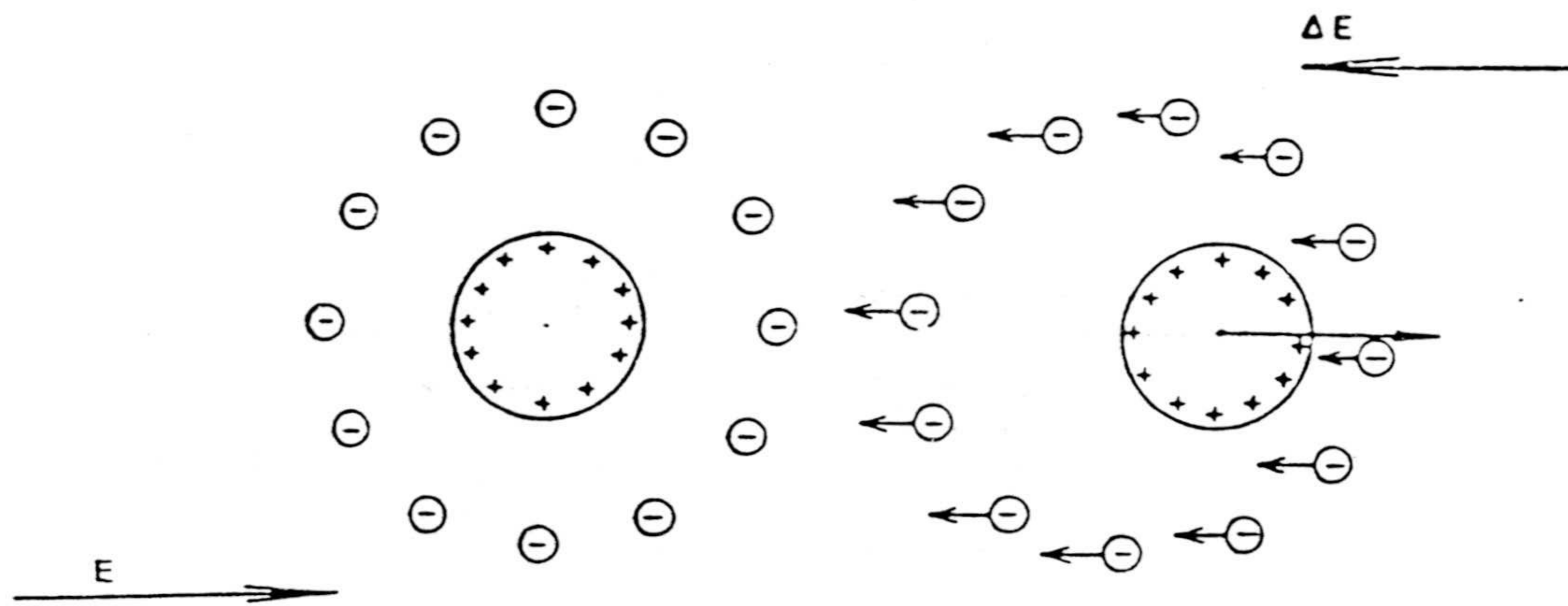


*Figura 2.6..*

La teoría de Henry, aún contando con el avance frente a las de Smoluchowski y Huckel, de realizar un análisis más completo del problema al tratar ya tres interacciones causantes del movimiento estacionario de la partícula coloidal, presenta algunos inconvenientes: parte de la aproximación de Debye-Hückel, para resolver con ella la ecuación de Poisson-Boltzmann (ver capítulo primero), de ahí que los resultados sólo sean válidos para potenciales pequeños. En segundo lugar, un análisis profundo de la electroforesis obliga a

admitir dos efectos que tienen su importancia a la hora de contabilizar las interacciones que actúan sobre la partícula. Uno de ellos es el efecto producido cuando una partícula coloidal y la nube iónica que la envuelve se someten a un campo eléctrico externo, como es nuestro caso. En esas circunstancias, los iones de carga opuesta (que son los mayoritarios en las cercanías de la superficie) tienden a moverse en dirección contraria a las partículas, que quedan así frenadas (retardo electroforético); por otro lado, después de un cierto tiempo que se requiere para que los iones se sitúen en sus nuevas posiciones, la doble capa aparece distorsionada, creándose un campo eléctrico opuesto al aplicado que, obviamente, disminuye la movilidad de la partícula. A este efecto se le llama "efecto de relajación" y generalmente es menos importante que el retardo electroforético.

La figura 2.7. muestra de manera gráfica el "retardo electroforético".



*Figura 2.7: Idealización del "retardo electroforético"; los iones y las partículas se mueven siguiendo direcciones opuestas.*

Finalmente, es necesario considerar la denominada "conductividad superficial anómala", que consiste en un flujo de carga en la superficie de la partícula que se produce bajo la condición de que la componente normal del campo eléctrico sea nula.

Pues bien, la teoría de O'Brien-White [20] admite el tratamiento de Henry (con la salvedad de resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann sin la aproximación de Debye-Hückel lo que amplía la validez del tratamiento), y además incluye los efectos de retardo y de relajación, mientras que la teoría de Duckhin-Semenikhin [21], considerada como la más potente, tiene en cuenta todo lo anterior y considera finalmente la conductividad superficial anómala.

El desarrollo profundo de estas teorías es complicado y las expresiones finales requieren de tratamiento numérico para la obtención de datos de potencial zeta a partir de medidas de movilidad. Con este fin, se ha hecho uso de un número de programas de ordenador cedidos amablemente por Don José Alberto Moleón Baca [22].

### **II.5.3.- Resultados experimentales.**

El dispositivo que se ha utilizado para realizar los estudios electrocinéticos ha sido un Zeta Sizer IV de Malvern Instruments (Inglaterra). El modo resumido de operación del mismo es el siguiente: un haz de láser se divide en dos haces que, posteriormente, se hacen converger en un punto situado en el interior de la cámara de electroforesis, en la cual se ha inyectado la muestra. Este punto de cruce representa una zona que define un volumen de medida en el que aparecen una serie de bandas de interferencia estables por la intersección de ambos haces. Al aplicar el campo eléctrico, las partículas se mueven perpendicularmente a las bandas de interferencia a lo largo del volumen de medida. Al cruzar las bandas, se produce una variación periódica en la iluminación de un fotomultiplicador con una frecuencia que dependerá del

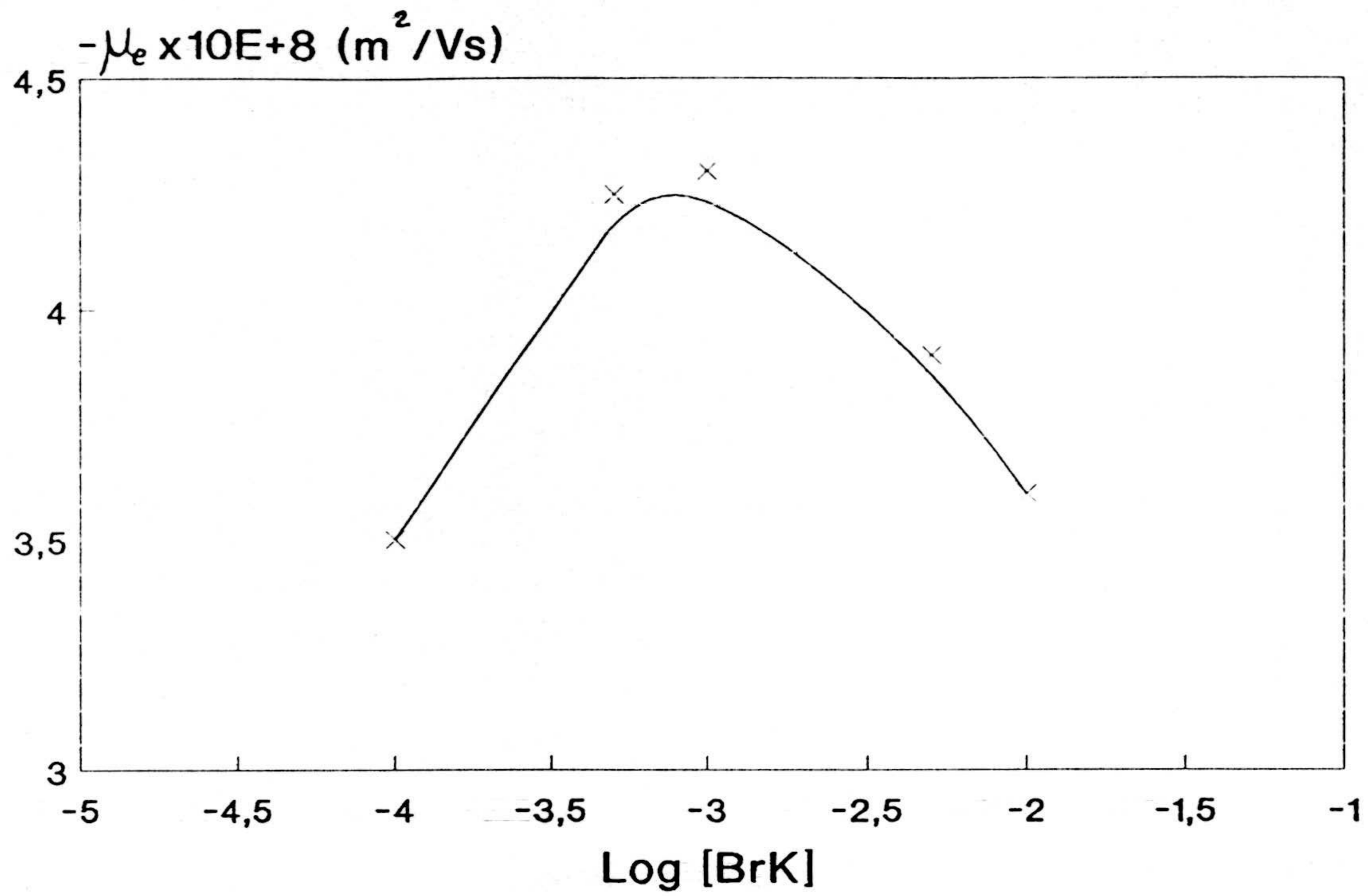
espaciado de las bandas de interferencia y de la velocidad de desplazamiento de las partículas. El espaciado entre las bandas de interferencia depende sólo de la longitud de onda de la luz láser y del ángulo que forman ambos rayos al cruzarse. Así se cumple que:

$$\text{frecuencia} = \text{velocidad/espaciado.}$$

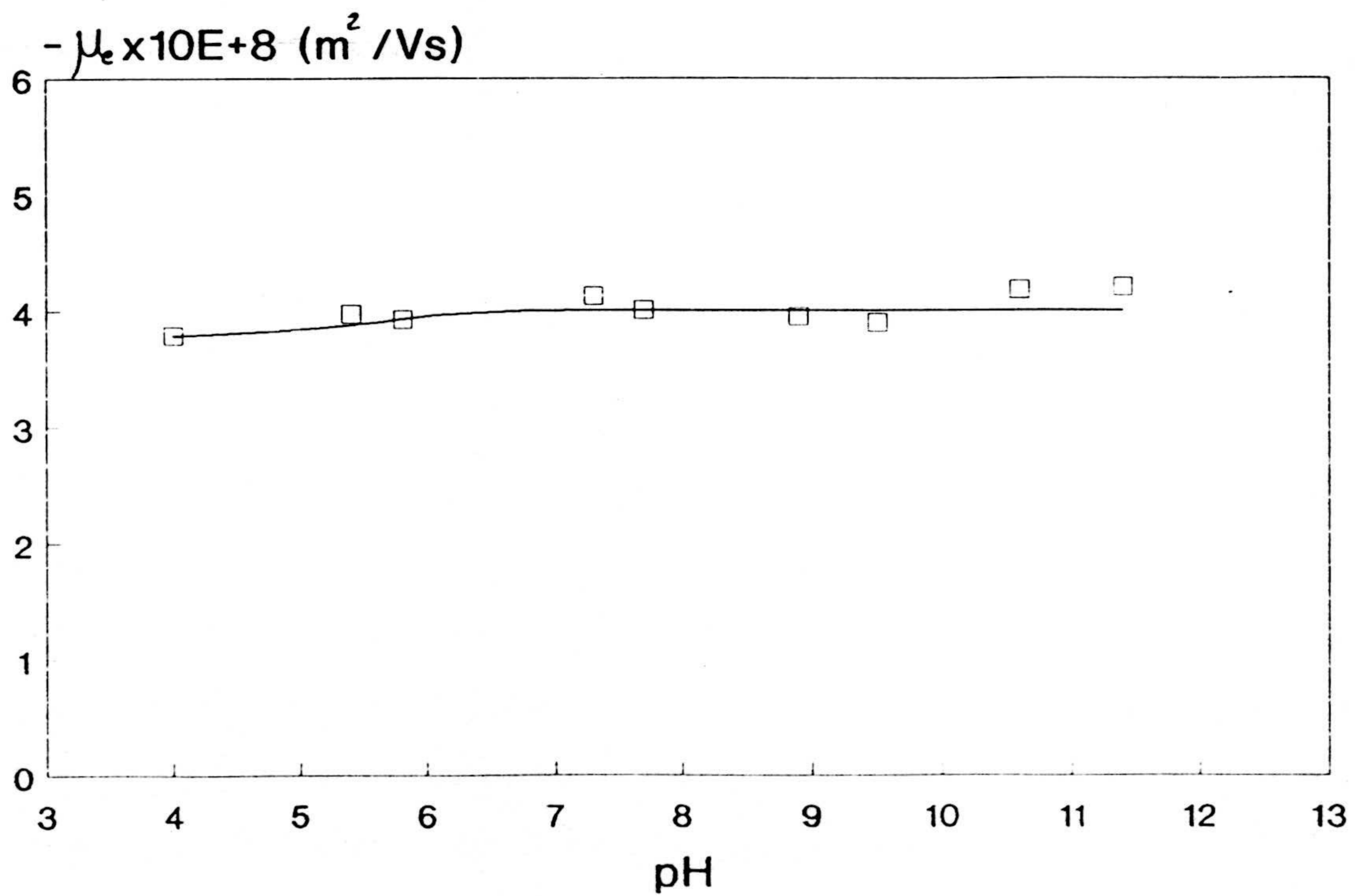
Pasemos al análisis de resultados experimentales. Tanto para el látex SN4 como para el M9 se realizaron pruebas de movilidad frente al pH y frente a la fuerza iónica.

Las pruebas de movilidad frente al pH permiten realizar una comparación con las experiencias de valoración conductimétrica y potenciométrica. Confirmarán o no la presencia de ácido fuerte/débil o base fuerte/débil. Por otro lado, de las curvas de movilidad frente a la fuerza iónica se pueden extraer importantes conclusiones sobre la estructura de la doble capa eléctrica, sobre todo después de realizar la transformación de movilidades en potencial Zeta.

Las figuras 2.8 y 2.9 representan las curvas de movilidad frente al pH y fuerza iónica para el látex SN4. La constancia en la movilidad frente al pH en el látex SN4 (figura 2.9), confirma la presencia de ácido fuerte en su superficie, como ya adelantamos en las pruebas de valoración de carga. Por otro lado, la figura 2.8 muestra la presencia de un máximo en la movilidad a una concentración entre  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  y  $10^{-3} \text{ M}$ , resultado que cabe considerarlo normal para este tipo de sistemas, y es recogido ampliamente en la literatura ([9], [10], [11]). Finalmente apuntemos que, debido a que la prueba de movilidad frente al pH se realiza manteniendo constante la fuerza iónica con un valor de  $10^{-2} \text{ M}$ , mientras que la prueba de movilidad frente a la fuerza iónica se realiza a un pH constante de 7, es posible realizar un test de autoconsistencia para las dos curvas obtenidas comprobando si presentan o no un valor coincidente de la movilidad (en nuestro caso a pH 7 y  $10^{-3} \text{ M}$  de fuerza iónica). Las figuras 2.8 y 2.9 evidencian un valor algo inferior a 4 en ése punto.

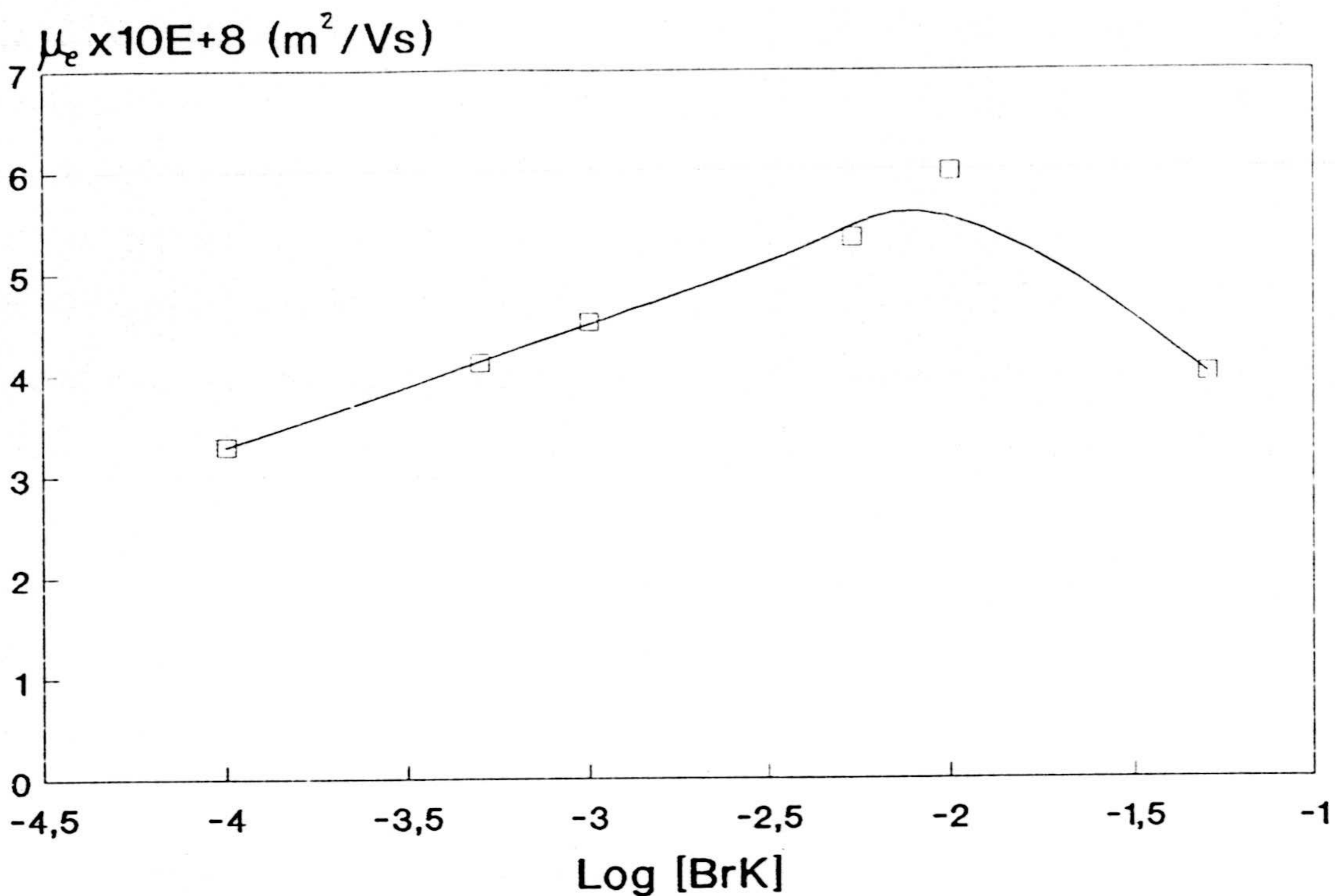


*Figura 2.8: Prueba de movilidad en función de la fuerza iónica para el látex SN4..*

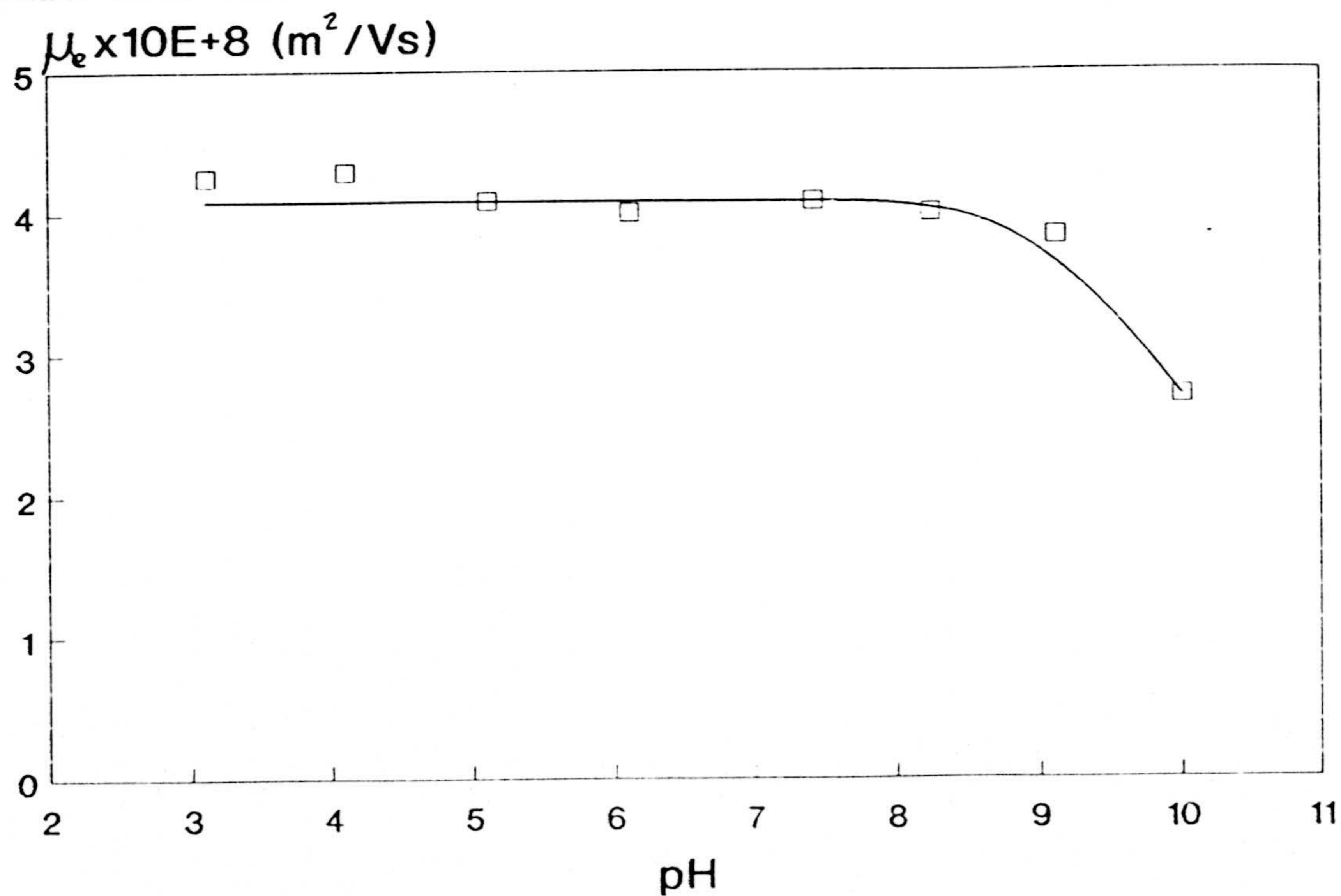


*Figura 2.9: Prueba de movilidad en función del pH para el látex SN4.*

En cuanto al látex M9 las figuras 2.10 y 2.11 representan sendas curvas de movilidad.



*Figura 2.10: Prueba de movilidad en función de la fuerza iónica para el látex M9.*



*Figura 2.11: Prueba de movilidad en función del pH para el látex M9.*

La figura 2.11 pone de manifiesto la progresiva pérdida de carga ya percibida en el comportamiento de la función  $\sigma(\text{pH})$ . La movilidad, de hecho, cae paulatinamente a pH básicos. De aquí se puede concluir que los grupos superficiales que confieren carga están constituidos por una base débil. Por otro lado, en la figura 2.11 vemos como vuelve a aparecer un máximo en la curva de movilidad frente a la fuerza iónica aproximadamente a  $10^{-2}$  M. Puede comprobarse la autoconsistencia de las dos curvas, observando el valor coincidente en la movilidad a pH 7 y  $10^{-3}$  M, que es la fuerza iónica a la que se realizó la prueba de movilidad en función del pH.

Finalmente, se llevó a cabo la conversión de datos de movilidad electroforética frente a la fuerza iónica en potencial zeta [22]. De igual manera, utilizando la expresión (1.25) y, una vez que se tienen ya los datos de carga, podemos obtener los valores de la función potencial difuso en función de la fuerza iónica y compararlos con el potencial zeta. Esto es lo que se muestra en las figuras 2.12 y 2.13 para el látex SN4 y M9 respectivamente.

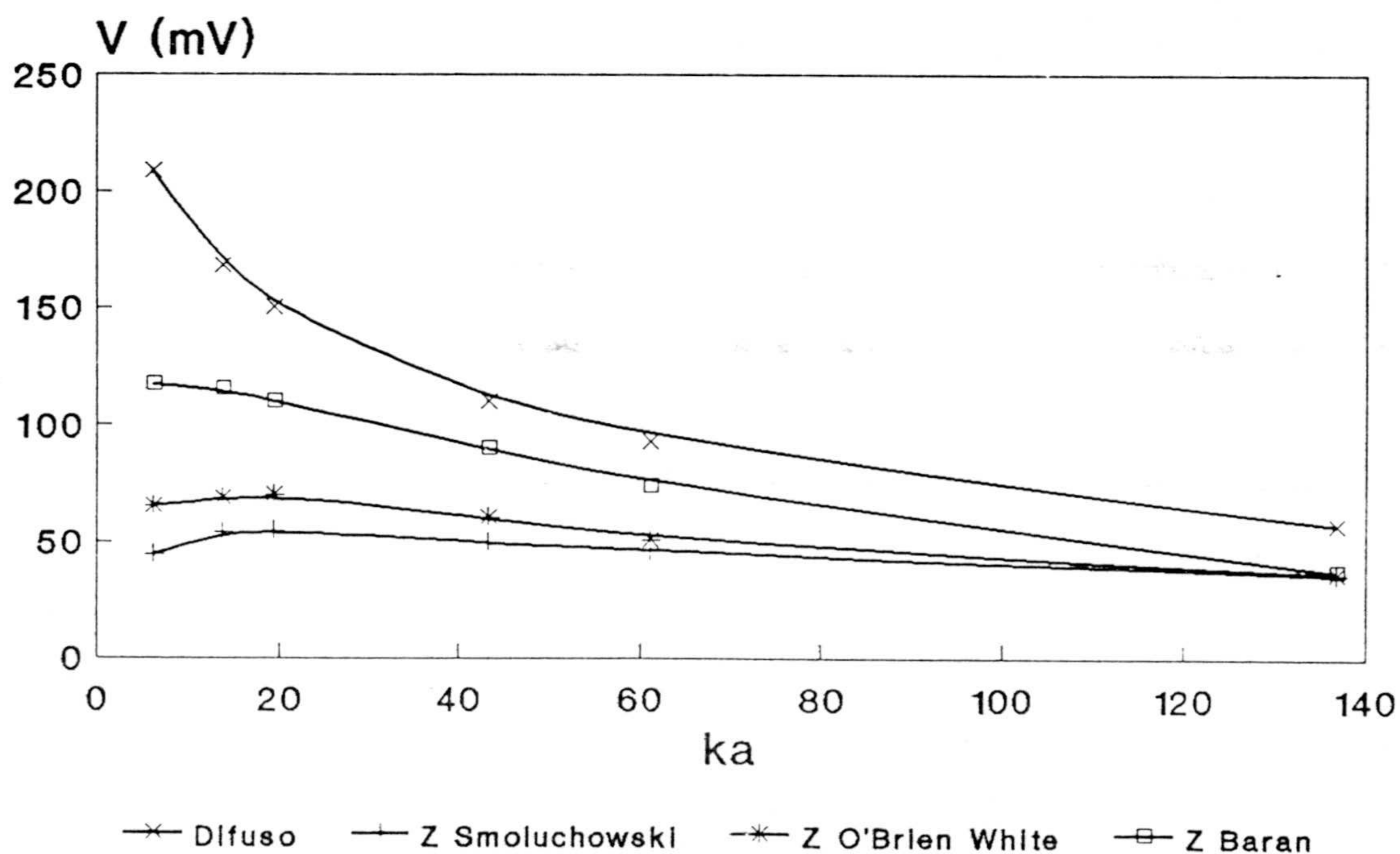
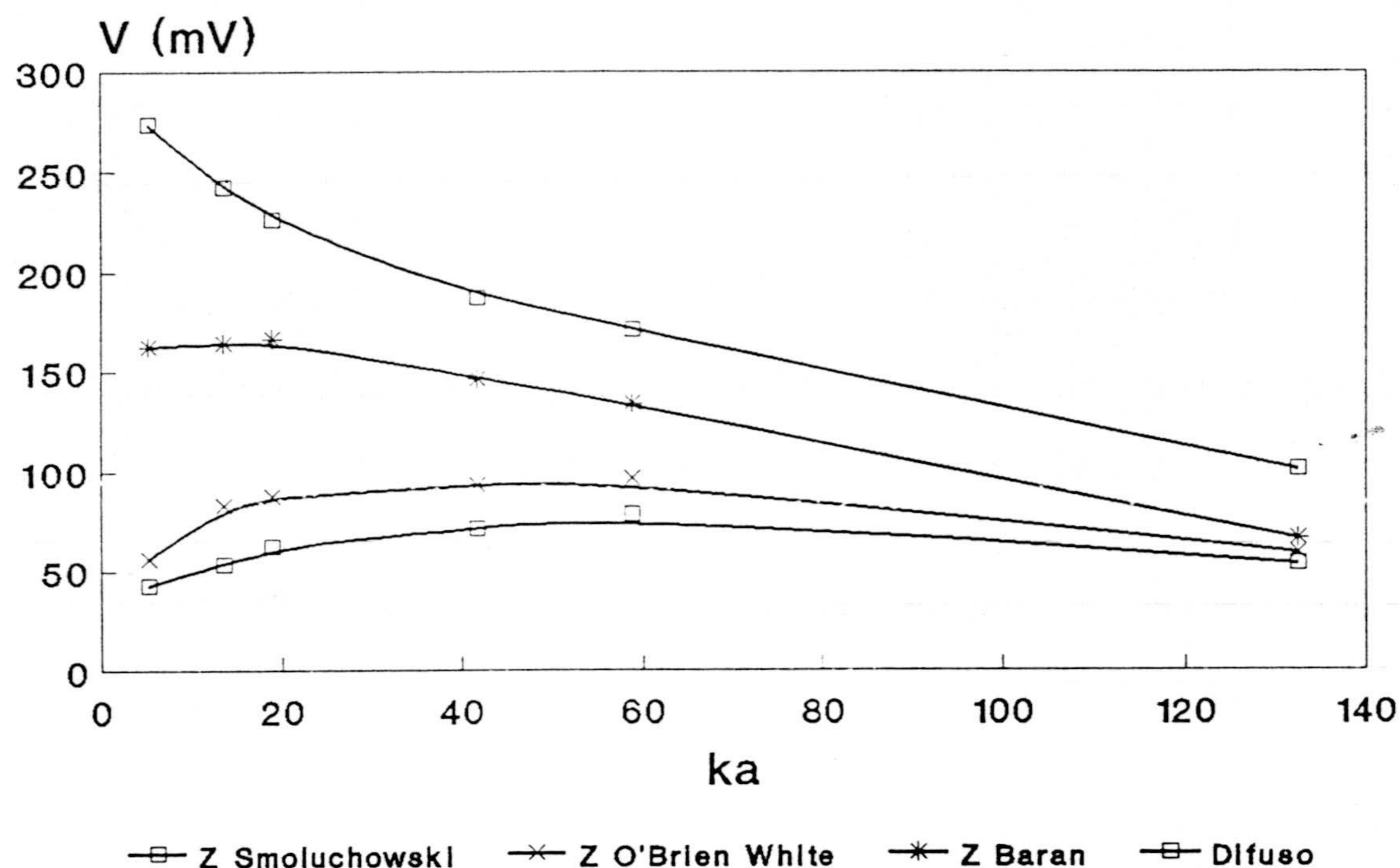


Figura 2.12: Potenciales zeta y difuso para el látex SN4.





*Figura 2.13: Potenciales zeta y difuso para el látex M9.*

Como se observa, en el eje de abscisas se representa la fuerza iónica, pero no directamente sino en función del radio electrocinético  $ka$ . Este es un modo de representación usual. La obtención de  $ka$  se realiza a partir de la ecuación (1.18).

Las conversiones de movilidad en potencial zeta de Dukhin-Semenikhin (considerada la conversión más fiable por tratarse de una de las teorías más potentes) corresponden al método desarrollado por Baran [23], concretamente a un desarrollo simplificado de la solución matemática de Dukhin-Semenikhin. La virtud de su trabajo radica en que, bajo las mismas hipótesis, evita la gran complicación matemática de las fórmulas de Dukhin-Semenikhin facilitando la obtención de resultados.

La apariencia general de las figuras 2.12 y 2.13 es similar: Existe convergencia de los

altos valores de  $\kappa a$  mientras que se pone de manifiesto una diferencia constante con el valor del potencial difuso. La diferencia entre el potencial zeta y el difuso suele interpretarse argumentando que se trata de dos potenciales de distinta localización espacial en el seno de la doble capa eléctrica, pero sigue siendo un tema controvertido cuya discusión queda fuera de los objetivos de ésta memoria.

Si podemos destacar, de forma genérica, que el potencial zeta de Baran proporciona un mejor acuerdo (al menos cualitativo) con los valores de potencial difuso, lo que puede considerarse como una confirmación de la adecuación del uso de esta teoría. Por contra, la teoría de O'Brien y White sigue manteniendo el máximo a bajos valores de  $\kappa a$  y, además, las diferencias son aun mayores respecto del potencial difuso.

Mencionemos finalmente que, aunque tradicionalmente se incluye tras este apartado de caracterización electrocinética, el correspondiente al estudio del factor de estabilidad  $W$  (influencia de la fuerza iónica, concentración crítica de coagulación), y de hecho, ése fue el orden de exposición en trabajos anteriores [24], no se hará así en la redacción de esta Tesis Doctoral. Pensamos que este apartado pertenece al ámbito de la estabilidad coloidal, que es el objetivo prioritario de nuestro trabajo. Hemos evitado así incluir definiciones precipitadas y razonamientos, que en los próximos dos capítulos serán desgranados con extrema pulcritud.

**CAPITULO III: SEGUIMIENTO OPTICO DE LA**  
**HOMOCOAGULACION DE LATEXES DESNUDOS Y**  
**RECUBIERTOS DE TRITON X-100. COMPARACION TEORIA**  
**EXPERIMENTO.**

**III.1.- TEORIA.**

**III.1.1.- Introducción.**

**III.1.2.- Enfoque cinético.**

**III.1.3.- Enfoque termodinámico.**

**III.1.3.1.- Término electrostático.**

**III.1.3.2.- Término dispersivo.**

**III.1.3.3.- Fuerzas estructurales.**

**III.1.3.4.- Potencial total de interacción.**

**III.1.4.- Fusión de ambos enfoques: Factor de estabilidad.**

**III.1.4.1.- Difusión traslacional de partículas interactuantes:  
coagulación rápida de Smoluchowski.**

**III.1.4.2.- Difusión traslacional de partículas coloidales  
considerando la interacción hidrodinámica y la  
acción de los potenciales determinantes de la  
estabilidad.**

**III.1.5.- Generación de datos teóricos.**

**III.2.- DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES Y FORMULAS DE MEDICION.**

**III.2.1.- Turbidimetría.**

**III.2.1.1.- Dispositivo experimental.**

**III.2.1.2.- Fórmulas de medición.**

**III.2.2.- Nefelometría.**

**III.2.2.1.- Dispositivo experimental.**

**III.2.2.2.- Fórmulas de medición.**

### **III.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

**III.3.1.- Test de difusión simple e independiente para  
la homocoagulación en condiciones de difusión.**

**III.3.1.1.- Curvas de estabilidad.**

**III.3.1.2.- Análisis turbidimétrico.**

**III.3.1.3.- Análisis nefelométrico.**

**III.3.2.- Adsorción del surfactante no iónico**

**Tritón X-100. Homocoagulación de sistemas con  
Diverso grado de recubrimiento.**

**III.3.2.1.- Isotermas de adsorción.**

**III.3.2.2.- Análisis turbidimétrico.**

**III.3.2.3.- Confirmación nefeométrica.**

### **III.4.- CONTRASTACION TEORIA EXPERIMENTO.**

**III.4.1.- Introducción: Detalles matemáticos.**

**III.4.2.- Curvas de estabilidad y constantes cinéticas.**

### III.1.- TEORIA.

#### III.1.1.- Introducción.

Por estabilidad coloidal se entiende aquellos mecanismos que conducen al proceso de agregación reversible o irreversible de una especie coloidal. Clásicamente, el fenómeno de la estabilidad coloidal, sea homo o hetero, ha recibido dos enfoques muy distintos: uno, cinético, haciendo uso de la ecuación de difusión, y por lo tanto, en términos de choques entre partículas que componen el coloide; este tratamiento define una serie de constantes cinéticas que caracterizan el proceso de coagulación, cuyo valor depende de las hipótesis puestas en juego; otro enfoque, el termodinámico, se desarrolla calculando el potencial total de interacción asociado a un sistema de dos partículas esféricas, calculado a partir de las diversas interacciones que se ponen en juego (eléctrica, de Van der Waals, hidrodinámica, estérica, etc).

El enfoque termodinámico, sin duda alguna, ha sido el que más interés ha suscitado a lo largo del tiempo, seguramente por gozar de mayor interpretación física, pero tiene el inconveniente de que sus ecuaciones finales proporcionan el potencial de interacción total en función de la distancia, que no es un observable directo. Por contra, la teoría cinética, ya hemos dicho que proporciona las expresiones directas de diversas constantes cinéticas, apareciendo tales constantes en la mayoría de las fórmulas de medición, que suelen utilizar la dispersión de luz como método experimental [1, 2, 3].

Fuchs [4] logra unir ambos enfoques mediante la noción de factor de estabilidad  $W$ ; este factor, definido como el cociente entre la constante cinética rápida (en condiciones de difusión) y la lenta (existe una barrera de potencial que previene parcialmente la coagulación), se relaciona directamente con el potencial total de interacción. De esta manera se logra el objetivo deseado: la determinación experimental del factor de estabilidad  $W$  o de cualquier constante cinética, permite una adecuada contrastación teoría-experimento y, por tanto,

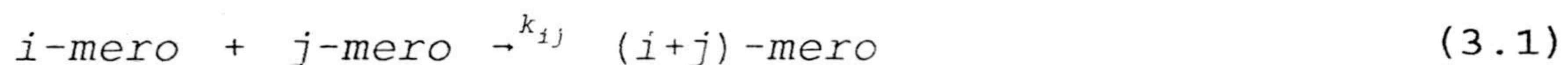
permite evaluar la validez de las distintas interacciones que conforman el potencial total de interacción.

A continuación desarrollamos ambos formalismos de forma separada y con detalle, logrando al final la consabida relación entre ambos vía factor de estabilidad.

### III.1.2.- Enfoque cinético.

El enfoque clásico de la cinética de coagulación viene dado por la teoría de von Smoluchowski [5,6], que supone sólo colisiones binarias y al azar.

Un agregado formado por  $i$  partículas idénticas se denomina  $i$ -mero. El promedio de  $i$ -meros por unidad de volumen es la densidad volúmica de partículas  $z_i$ . La coagulación de dos agregados de la clase  $i$  y  $j$  puede representarse gráficamente de la siguiente manera:



donde  $k_{ij}$  es la constante cinética que determina tal proceso y que, según esta teoría, deberá ser independiente de la concentración global de partículas en el medio.

Con este concepto en mente, resulta directo escribir la ecuación que representa la evolución temporal de agregados formados por  $k$  partículas o  $k$ -meros:

$$\frac{dz_k}{dt} = 1/2 \sum_{i+j=k} k_{ij} z_i z_j - z_k \sum_{i=1}^{\infty} k_{ik} z_i \quad (3.2)$$

El primer término de (3.2) describe el incremento de  $z_k$  debido a la coagulación de  $i$ -meros y  $j$ -meros y el segundo término describe el descenso de  $z_k$  debido a la coagulación de un  $k$ -mero con otros agregados.

A continuación, esta teoría supone que todas las constantes cinéticas  $k_{ij}$  son iguales, representándolas con el símbolo  $k$ . Con esta fuerte idealización pueden obtenerse dos expresiones de interés. Primeramente podemos hacer uso de (3.2) y contabilizar la derivada temporal de la suma de todas las densidades volúmicas de agregados, aprovechándonos también de la propiedad de que el sumatorio y la derivada conmutan:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{dz_k}{dt} = \frac{d \sum_{k=1}^{\infty} z_k}{dt} = -\frac{1}{2} k \left( \sum_{k=1}^{\infty} z_k \right)^2 \quad (3.3)$$

Esta ecuación diferencial tiene la solución trivial:

$$\sum_{k=1}^{\infty} z_k = z_T = \frac{z_0}{1 + \frac{1}{2} k z_0 t} \quad (3.4)$$

donde:

$$\frac{1}{2} k z_0 t = E; \quad T_{ag} = \frac{1}{\frac{1}{2} k z_0}; \quad k' \equiv \frac{1}{2} k \quad (3.5)$$

utilizamos  $E$  en futuras sustituciones por simplicidad, siendo obviamente  $T_{ag}$  el tiempo que tarda en disminuir a la mitad el número de monómeros iniciales  $z_0$  (razonar sobre 3.4), y donde  $k'$  es una constante cinética que será considerada en futuros epígrafes.

En segundo lugar, la hipótesis expresada más arriba también permite la resolución inmediata de la ecuación diferencial (3.2) para cualquier  $z_k$ , resultando:

$$z_k(E) = z_0 \frac{E^{k-1}}{(1+E)^{j+1}} \quad (3.6)$$

Evidentemente, este es un desarrollo meramente descriptivo y casi ausente de contenido físico, pues resta determinar las dependencias de la constante  $k$  (la física del problema) y

evaluar la veracidad o no de la igualdad supuesta de todas las constantes cinéticas.

### **III.1.3.- Enfoque termodinámico.**

De manera general podemos afirmar que desde un punto de vista termodinámico, una dispersión coloidal nunca es estable. Con esto queremos decir que la energía libre (potencial de Gibbs) de una fase dispersa puede reducirse disminuyendo su área interfacial total. Lógicamente, esta reducción en el área interfacial se produce en un fenómeno de coagulación.

Sin embargo, la estructura de la doble capa eléctrica juega un papel fundamental en la estabilidad coloidal: con la aproximación de dos partículas coloidales cargadas se produce un cierto solapamiento de sus dobles capas eléctricas y esto trae consigo la aparición de un potencial repulsivo (barrera de potencial), que evita la coagulación del sistema y le confiere estabilidad.

De manera que hoy ya se considera clásica, Derjaguin y Landau [7] e independientemente Verwey y Overbeek [8], desarrollaron una teoría que explicaba cuantitativamente la estabilidad coloidal, teoría conocida con las siglas de sus creadores (D.L.V.O.). Esta teoría, simplifica el análisis de la situación real al máximo de manera que considera que entre las partículas coloidales únicamente se presentan interacciones de dos tipos:

I) Interacción eléctrica repulsiva: debida al solapamiento de las dobles capas eléctricas de las partículas; confiere estabilidad al sistema.

II) Interacción de Van der Waals: atractivas, débiles y de largo alcance. Estas fuerzas de dispersión serían las responsables de la coagulación del sistema en ausencia de carga.



Apuntemos, que la teoría (D.L.V.O.) tal y como fue formulada en principio por sus autores, podemos denominarla como una teoría de homocoagulación, en el sentido de que parte de la hipótesis de que las partículas interactuantes tienen idénticas propiedades (fase dispersa compuesta por un solo sistema coloidal).

Debido a nuestro interés en el fenómeno de la heterocoagulación (coagulación de una dispersión en la que la fase dispersa consta de dos sistemas coloidales distintos), presentamos la extensión más ampliamente aceptada de la teoría D.L.V.O. conocida como teoría H.H.F. [9] (en honor a sus autores, Hogg, Healy y Fuerstenau) que considera el problema más general de la heterocoagulación.

Obtendremos rigurosamente las expresiones de interés de esta teoría y comprobaremos como se reducen a las clásicas de homocoagulación, cuando suponemos que los dos sistemas son, en realidad, el mismo.

Finalmente advertimos que el cuerpo de resultados experimentales del que se dispone, ha evidenciado la necesidad de considerar otras interacciones además de la eléctrica y dispersiva. Dado nuestro interés en llevar a cabo una suficiente comparación teoría-experimento, incluiremos estas interacciones no-D.L.V.O. (estérica, de hidratación, hidrodinámica, etc).

### III.1.3.1.- Término electrostático.

Primeramente es necesario considerar el solapamiento de dos capas eléctricas, y por lo tanto retomar el formalismo del capítulo primero.

Asumiendo válido el modelo de Gouy-Chapman partimos de la expresión (1.20) desarrollada para electrolitos simétricos:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2ve_0n(\infty)}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ve_0\psi(x)}{kT}\right) \quad (3.7)$$

En segundo lugar realizamos la aproximación de Debye-Hückel, esto es, suponemos potenciales pequeños de manera que:

$$\sinh\left(\frac{ve_0\psi(x)}{kT}\right) \sim \frac{ve_0\psi(x)}{kT} \quad (3.8)$$

Bajo estas condiciones, ya sabemos que nuestra ecuación diferencial toma la forma:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa^2\psi(x) \quad (3.9)$$

donde

$$\kappa = \left(\frac{2e_0^2n(\infty)v^2}{\epsilon kT}\right)^{1/2} \quad (3.10)$$

es el inverso de la longitud de Debye.

La solución general de la ecuación (2.9) es de la forma:

$$\psi(x) = A_1 \cosh(\kappa x) + A_2 \sinh(\kappa x) \quad (3.11)$$

Para el caso general de dos planos de carga 1 y 2 separados una distancia  $2d$ , y considerando el origen coordenado en el plano 1, debemos exigir las siguientes condiciones de contorno:

$$I) \quad \psi(x=0) = \psi_{o1} \quad (3.12)$$

$$II) \quad \psi(x=2d) = \psi_{o2} \quad (3.13)$$

donde  $\psi_{o1}$  y  $\psi_{o2}$  son los potenciales superficiales en los planos de carga. Aplicando estas condiciones de contorno obtenemos como solución:

$$\psi(x) = \psi_{o1} \cosh(\kappa x) + \left( \frac{\psi_{o2} - \psi_{o1} \cosh(2\kappa d)}{\sinh(2\kappa d)} \right) \sinh(\kappa x) \quad (3.14)$$

De manera que la ecuación (3.14) describe la distribución de potencial en función de la distancia para dos superficies planas de potenciales.

Una vez obtenido el potencial de interacción, calculamos la energía de interacción por unidad de superficie, que es igual al cambio de la energía libre del sistema formado por los dos planos cuando se llevan desde el infinito hasta una distancia  $2d$ :

$$V_S = \Delta G = G_{2d} - G_\infty \quad (3.15)$$

donde el subíndice S hace mención a que se trata de potencial por unidad de superficie.

Verwey y Overbeek han demostrado que, bajo la hipótesis de que el acercamiento de las partículas se realiza a potencial superficial constante, siendo además este potencial pequeño (aproximación de Debye-Hückel), la energía libre de una doble capa viene dada por la expresión:

$$G = -\frac{1}{2} \sigma_o \psi_o \quad (3.16)$$

De manera que podemos poner que  $G_{2d}$ , esto es, la energía del sistema formado por las dos dobles capas planas es simplemente la suma de los dos términos por separado:

$$G_{2d} = -\frac{1}{2} (\sigma_{o1} \psi_{o1} - \sigma_{o2} \psi_{o2}) \quad (3.17)$$

Utilizando las expresiones (1.13) y (1.15) se deduce fácilmente que:

$$\sigma_o = -\varepsilon \left( \frac{d\psi(x)}{dx} \right)_{x=0} \quad (3.18)$$

De manera que utilizando (3.14) obtenemos que:

$$\sigma_{o1} = -\varepsilon\kappa(\psi_{o2} \operatorname{cosech} 2\kappa d - \psi_{o1} \operatorname{coth} 2\kappa d) \quad (3.19)$$

$$\sigma_{o2} = +\varepsilon\kappa(\psi_{o2} \operatorname{coth} 2\kappa d - \psi_{o1} \operatorname{cosech} 2\kappa d) \quad (3.20)$$

y si sustituimos (3.19) y (3.20) en (3.17) se llega a que:

$$G_{2d} = \frac{\varepsilon\kappa}{2} [2\psi_{o1}\psi_{o2} \operatorname{cosech} 2\kappa d - (\psi_{o1}^2 + \psi_{o2}^2) \operatorname{coth} 2\kappa d] \quad (3.21)$$

Si ahora tomamos el límite cuando  $d$  tiende a infinito en la expresión anterior, podemos obtener igualmente la expresión de  $G$ :

$$G_{\infty} = -\frac{\varepsilon\kappa}{2} (\psi_{o1}^2 + \psi_{o2}^2) \quad (3.22)$$

Y así, finalmente, sustituyendo (3.21) y (3.22) en (3.15) obtenemos:

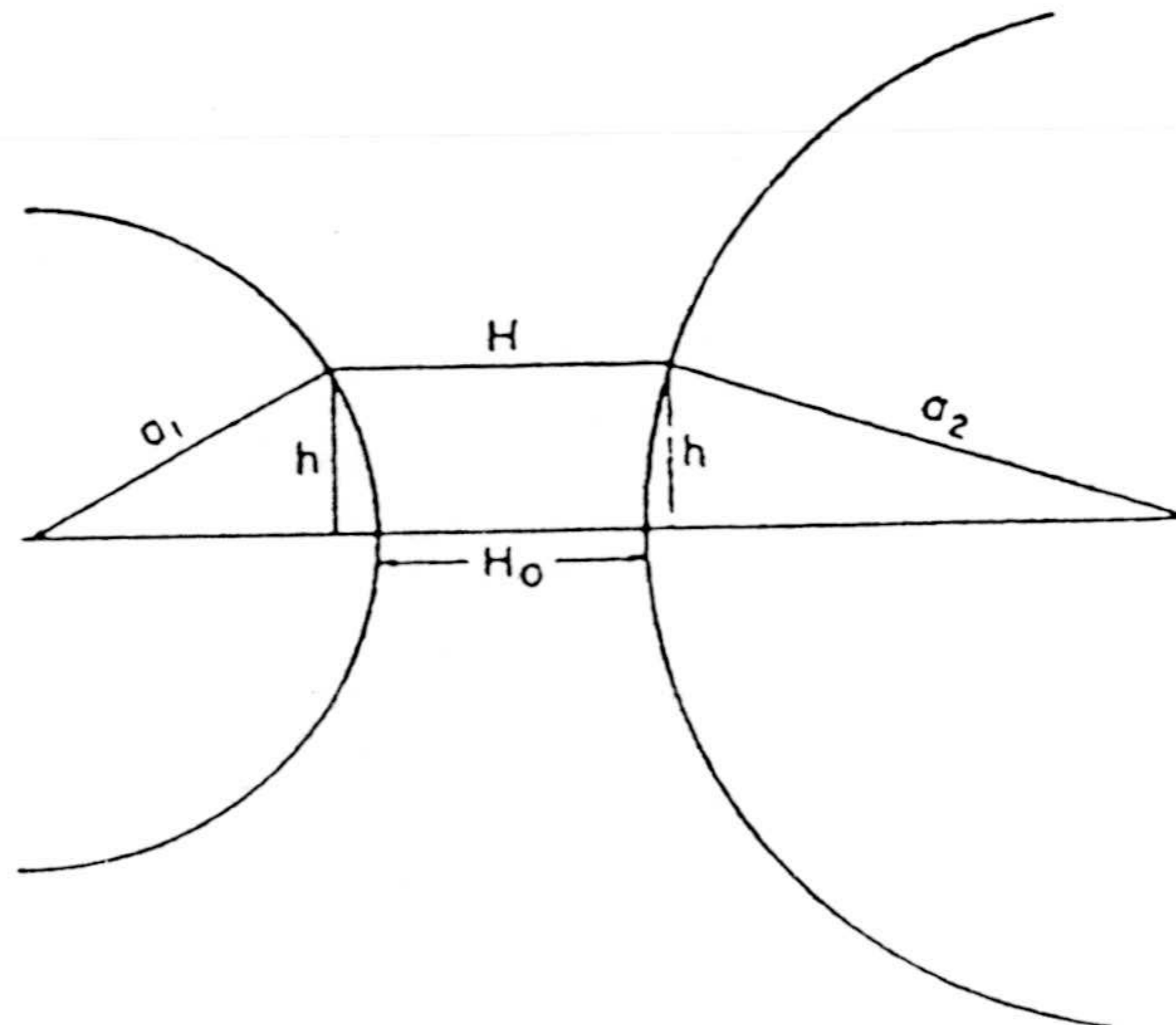
$$V_s(2d) = \frac{\varepsilon\kappa}{2} [(\psi_{o1}^2 + \psi_{o2}^2)(1 - \operatorname{coth} 2\kappa d) + 2\psi_{o1}\psi_{o2} \operatorname{cosech} 2\kappa d]$$

Ecuación que expresa la energía potencial de interacción por unidad de superficie entre dos planos infinitos de carga, en función del potencial superficial de cada plano y de la separación entre ambos.

Derjaguin considera que, bajo la condición de que el inverso del espesor de la doble capa ( $\kappa$ ) sea pequeño comparado con los radios de las partículas de ambas especies ( $a_1$  y  $a_2$ ), la interacción entre las dobles capas de sendas partículas esféricas puede expresarse como suma de las contribuciones de planos de carga infinitesimales (véase figura 3.1), de manera que la energía potencial de interacción eléctrica entre dos dobles capas esféricas vendrá dada por la expresión:

$$V_{EL} = \int_0^{\infty} 2\pi h V_S dh \quad (3.24)$$

donde el valor de  $V_S$  viene definido por la expresión (3.23) y  $h$  es el radio de la sección circular que conforma el plano de carga de espesor  $dh$ .



*Figura 3.1: Construcción geométrica utilizada en el cálculo de la interacción entre dos partículas esféricas distintas, de radio  $a_1$  y  $a_2$  a partir de la interacción de dos planos infinitos de carga.*

A partir del análisis de la figura 3.1 se comprueba fácilmente que:

$$H - H_o = a_1 + a_2 - \sqrt{a_1^2 - h^2} - \sqrt{a_2^2 - h^2} \quad (3.25)$$

con lo que diferenciando obtenemos que:

$$dH = \left( \frac{1}{a_1 \sqrt{1 - \frac{h^2}{a_1^2}}} + \frac{1}{a_2 \sqrt{1 - \frac{h^2}{a_2^2}}} \right) h dh \quad (3.26)$$

Si en esta expresión consideramos  $h \ll a_1$  y  $h \ll a_2$ , queda reducida a:

$$h dh \approx \left( \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) dH \quad (3.27)$$

Y sustituyendo (3.27) en (3.24) llegamos a:

$$V_{EL}(H_o) = \frac{2\pi a_1 a_2}{(a_1 + a_2)} \int_{H_o}^{\infty} V_s(H) dH \quad (3.28)$$

donde hemos puesto  $V_s(H)$  ya que la cantidad  $H$  es idéntica a la distancia  $2d$  entre los planos en (3.23). Finalmente la integral anterior es resoluble analíticamente llegándose al importante resultado de que:

$$V_{EL}(H_o) = \frac{\pi \varepsilon a_1 a_2 (\psi_{o1}^2 + \psi_{o2}^2)}{(a_1 + a_2)} [ A + B ] \quad (3.29)$$

donde  $A$  vale:

$$A = \frac{2\psi_{o1}\psi_{o2}}{(\psi_{o1}^2 + \psi_{o2}^2)} \ln \left( \frac{1 + \exp(-\kappa H_o)}{1 - \exp(-\kappa H_o)} \right) \quad (3.30)$$

y B:

$$B = \ln(1 - \exp(-2\kappa H_0)) \quad (3.31)$$

Ecuación de gran generalidad que expresa la interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean dos partículas coloidales idénticas o no, en función de la distancia de máxima aproximación entre sus superficies  $H_0$ .

Recordemos, sin embargo, que aunque (3.29) tiene un carácter general, un número de hipótesis se han puesto en juego en su obtención, las cuales limitan su validez; estas hipótesis son:

I) Potenciales bajos, del orden de 25 mV: hipótesis puesta en juego al hacer la aproximación de Debye-Hückel.

II) Espesor de la doble capa eléctrica muy inferior al radio de las partículas interactuantes: hipótesis puesta en juego al asumir el tratamiento de Derjaguin. De hecho, Verwey y Overbeek [8] han podido demostrar que esta ecuación es válida para  $\kappa a > 10$ , pudiéndose utilizar incluso cuando  $\kappa a > 5$ .

III) El potencial superficial de las partículas permanece constante durante la aproximación, variando pues la densidad superficial de carga: hipótesis puesta en juego, al considerar válida la expresión de Verwey y Overbeek para la energía libre de un plano de carga.

Si ahora partimos de la ecuación (3.29) y particularizamos para el caso de que las dos partículas sean del mismo tipo (esto es,  $\psi_0 = \psi_{01} = \psi_{02}$  y  $a = a_1 = a_2$ ), obtenemos la siguiente expresión derivada en su día por Derjaguin (uno de los resultados importantes de la teoría D.L.V.O.):

$$V_{EL}(H_o) = 2\pi\epsilon a\psi_o^2 \ln [1 + \exp(-\kappa H_o)] \quad (3.32)$$

Lo que pone de manifiesto que, en realidad, la teoría H.H.F. es una extensión de la teoría D.L.V.O. que considera el caso más general de partículas interactuantes de distinto tipo, en definitiva, que trata el caso de la estabilidad de sistemas coloidales heterogéneos (heterocoagulación).

Notemos, no obstante, que la ecuación (2.26) no es ni mucho menos el único potencial ofrecido por la teoría D.L.V.O.

De hecho, el tratamiento anterior, realizado de manera idéntica para un solo sistema coloidal (homocoagulación), salvo en la no utilización de la hipótesis de Debye-Hückel (por lo tanto la validez del resultado no está restringida a bajos potenciales), conduce a la siguiente solución:

$$V_{EL} = 2\pi\epsilon a \left( \frac{4kT}{ve_o} \gamma \right)^2 \ln (1 + \exp(-\kappa H_o)) \quad (3.33)$$

donde  $\gamma$  vale:

$$\gamma = \tanh \left( \frac{ve_o\psi_o}{4kT} \right) \quad (3.34)$$

De manera que a partir de aquí se obtienen dos soluciones mediante el uso de diversas aproximaciones:

Solución 1): si realizamos en (3.33) la aproximación de Debye-Hückel (bajos potenciales superficiales), podemos aproximar la tangente hiperbólica por su argumento, con lo que se obtiene, como es lógico, la expresión (3.32).

Solución 2): si en (3.33) suponemos distancias de aproximación entre partículas  $H_o$  muy



superiores a la longitud de Debye (esto es  $\kappa H_0 \gg 1$ ), ocurre que el término  $\exp(-\kappa H_0) \ll 1$ , con lo cual podemos realizar un desarrollo de Taylor del logaritmo neperiano; si nos quedamos únicamente con el primer término del desarrollo obtenemos:

$$V_{EL}(H_0) = \frac{32\pi\epsilon k^2 T^2 a\gamma^2}{e_0^2} \exp(-\kappa H_0) \quad (3.35)$$

### II.1.3.2. Término dispersivo.

Las fuerzas de van der Waals siempre van a existir entre dos partículas coloidales que interactúan. Su carácter es atractivo. En ausencia de cualquier interacción repulsiva, todo sistema coloidal será inestable debido a la existencia de estas fuerzas de van der Waals que conducirían a su agregación.

Esta interacción presenta tres componentes:

- Fuerzas de dispersión de London.
- Fuerzas de orientación de dipolos o de Keeson.
- Fuerzas de inducción de dipolo o de Debye.

De todas estas, las fuerzas de dispersión de London son las más importantes para el caso de dos partículas coloidales interactuando.

Hamaker [10, 11, 12] obtuvo una expresión para la energía de atracción entre dos partículas mediante la integración de la energía de dispersión interatómica a lo largo del interior del volumen de las dos partículas que interactúan:

$$V_A = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{q^2 \beta}{S^6} dv_1 dv_2 \quad (3.36)$$

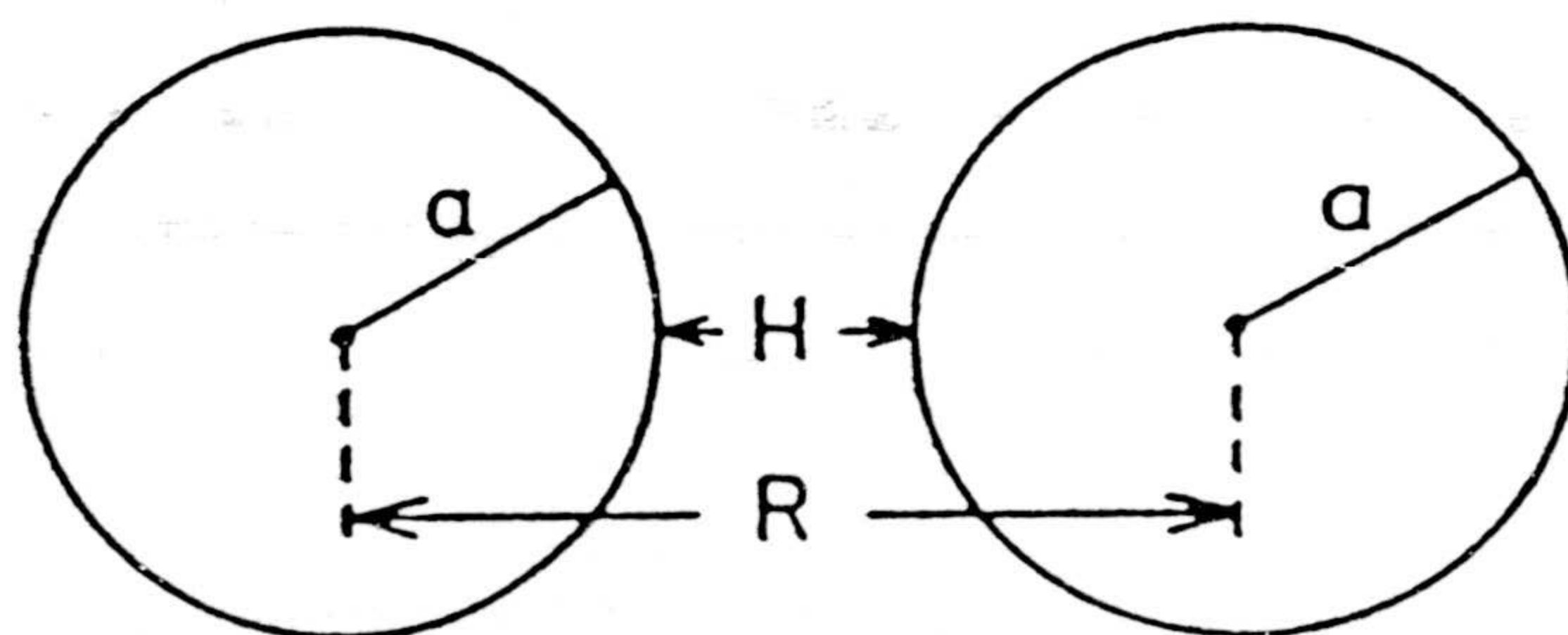
donde  $v_1$  y  $v_2$  son los volúmenes de las dos partículas,  $dv_1$  y  $dv_2$  son los diferenciales de volumen para una distancia  $s$ ,  $q$  es el número de átomos y  $\beta$  es la constante de London cuyo valor es:

$$\beta = \frac{3}{2} h \frac{v_{01} v_{02}}{v_{01} + v_{02}} \alpha_{01} \alpha_{02} \quad (3.37)$$

donde  $\alpha_{01}$  y  $\alpha_{02}$  son la polarizabilidad de dos átomos,  $v_{01}$  y  $v_{02}$  son sus frecuencias y  $h$  es la constante de Planck. La integración de la ecuación (3.36) considerando simetría esférica y para dos esferas de igual radio  $a$  vale:

$$V_A(u) = -\frac{A}{6} \left( \frac{2}{4u+u^2} + \frac{2}{(2+u)^2} + \text{Ln} \frac{4u+u^2}{(2+u)^2} \right) \quad (3.38)$$

donde  $u=H/a$ , siendo  $H$  la distancia mínima de separación entre la superficie de las esferas, y  $A$  la constante de Hamaker, que depende de la naturaleza de las dos partículas y del medio de dispersión.



*Figura 3.2: esquema de las variables que aparecen en (3.38).*

Es necesario reseñar que Hamaker, cuando obtuvo la ecuación anterior, no tuvo en cuenta el llamado retardo electromagnético; éste fenómeno está basado en la velocidad finita de propagación de las ondas electromagnéticas. Este retardo provoca que las fuerzas de dispersión disminuyan más rápidamente de lo que predice la ecuación (3.38).

Gregory [13] obtuvo la siguiente expresión para el potencial de atracción entre dos partículas debido a las fuerzas de van der Waals teniendo en cuenta este retardo:

$$V_A(H) = -\frac{Aa}{12H} \left(1 - \frac{bH}{\lambda} \ln\left(1 + \frac{\lambda}{bH}\right)\right) \quad (3.39)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda característica de la interacción, cuyo valor es de 100 nm [13, 14], y  $b$  es una constante que, para valores de  $H$  mucho menores al radio vale 5.32. Por otro lado, esta ecuación tiene validez en el mismo intervalo  $H \ll a$ .

### III.1.3.3. Fuerzas estructurales.

Algunos aspectos de la estabilidad de un sistema coloidal hidrofóbico pueden ser explicados de manera razonable a través de la teoría D.L.V.O. y, por tanto, con la consideración solo de los dos potenciales ya tratados. Sin embargo, numerosos sistemas coloidales en medio acuoso presentan una estabilidad que no se puede explicar a través de esta teoría. Así, por ejemplo, cuando una partícula de látex presenta en su superficie un polímero adsorbido o una macromolécula, su estabilidad se ve aumentada respecto a la del látex desnudo.

En estos casos, aparece un nuevo mecanismo de estabilización coloidal que recibe el nombre genérico de "estructural", y así se habla de "fuerzas estructurales". Este mecanismo aparece cuando dos partículas que se aproximan interpenetran su capa de surfactante adsorbido

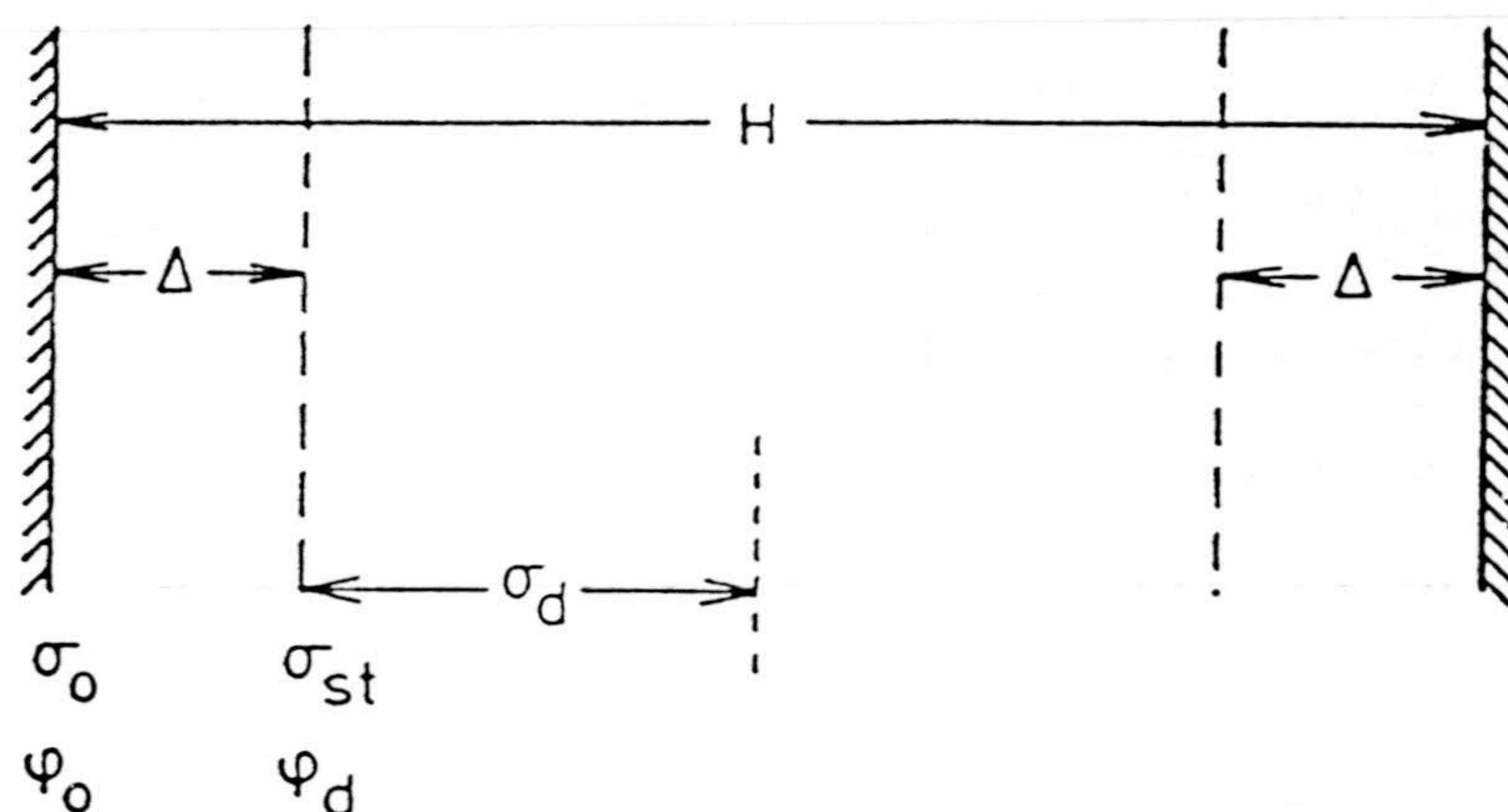
o de macromolécula o bien su capa de hidratación. Las fuerzas estructurales se pueden clasificar en dos grupos:

- **Fuerzas de hidratación:** Cuando la partícula coloidal presenta en su superficie una monocapa de iones hidratados.

- **Interacciones estéricas:** Aunque la anterior, en rigor, también supone en la práctica una interacción estérica, se le aplica este nombre a la variación en la estabilidad coloidal debida a la adsorción de un polímero o una macromolécula en la superficie de la partícula.

#### A) FUERZAS DE HIDRATACION.

El origen y naturaleza de estas fuerzas ha sido un problema en la literatura sobre coloides, aunque en los últimos años se han hecho numerosos progresos [14 - 17]. Obviamente tales estudios tratan de aclarar el mecanismo que conlleva la adsorción de un ion hidratado así como la influencia de las propiedades de la superficie y de los iones en tal adsorción. Ese es, desde luego, un problema que se escapa a la orientación de esta Tesis. Sin embargo sí podemos afirmar que, en la práctica, la presencia de una capa de hidratación se traduce en términos de potenciales de interacción en considerar que la interacción eléctrica actúa sobre una distancia  $H-2\Delta$  (delta es el espesor de la capa de hidratación), mientras que la interacción dispersiva permanece inalterada. Este ha sido el camino seguido por los investigadores que han tratado de incluir tal interacción [18, 19], teniendo en cuenta que el potencial superficial debe ser reemplazado por el potencial difuso [20].



*Figura 3.3: Distancias, densidades de carga superficiales y potenciales en las dobles capas de dos partículas que interaccionan.*

## B) INTERACCIONES ESTERICAS.

Como hemos indicado anteriormente, esta interacción es debida a la repulsión entre dos capas de moléculas u oligómeros adsorbidos o enlazados químicamente a la superficie de las partículas, y han sido muchos los autores que han contribuido a sentar las bases de esta teoría [21, 22]. La interacción entre las partículas es debida a dos efectos [23, 24]. Por un lado se produce un "efecto osmótico", como consecuencia de la elevada concentración de grupos en la zona situada entre ambas partículas. La presión osmótica del disolvente aquí será menor que en la región externa. Esto hace que se genere una fuerza que provoca un flujo espontáneo del disolvente hacia el interior que contribuye a que las partículas se separen. El espesor de la capa estabilizante ( $\delta$ ) es un parámetro importante en este mecanismo de

estabilización. El efecto osmótico empieza a notarse cuando la distancia de separación (H) entre las partículas es menor del doble de ( $\delta$ ). Esta contribución puede expresarse como:

$$V_{osm}(H) = \frac{4\pi a}{v} \Phi^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \left( \delta - \frac{H}{2} \right)^2 \quad (3.40)$$

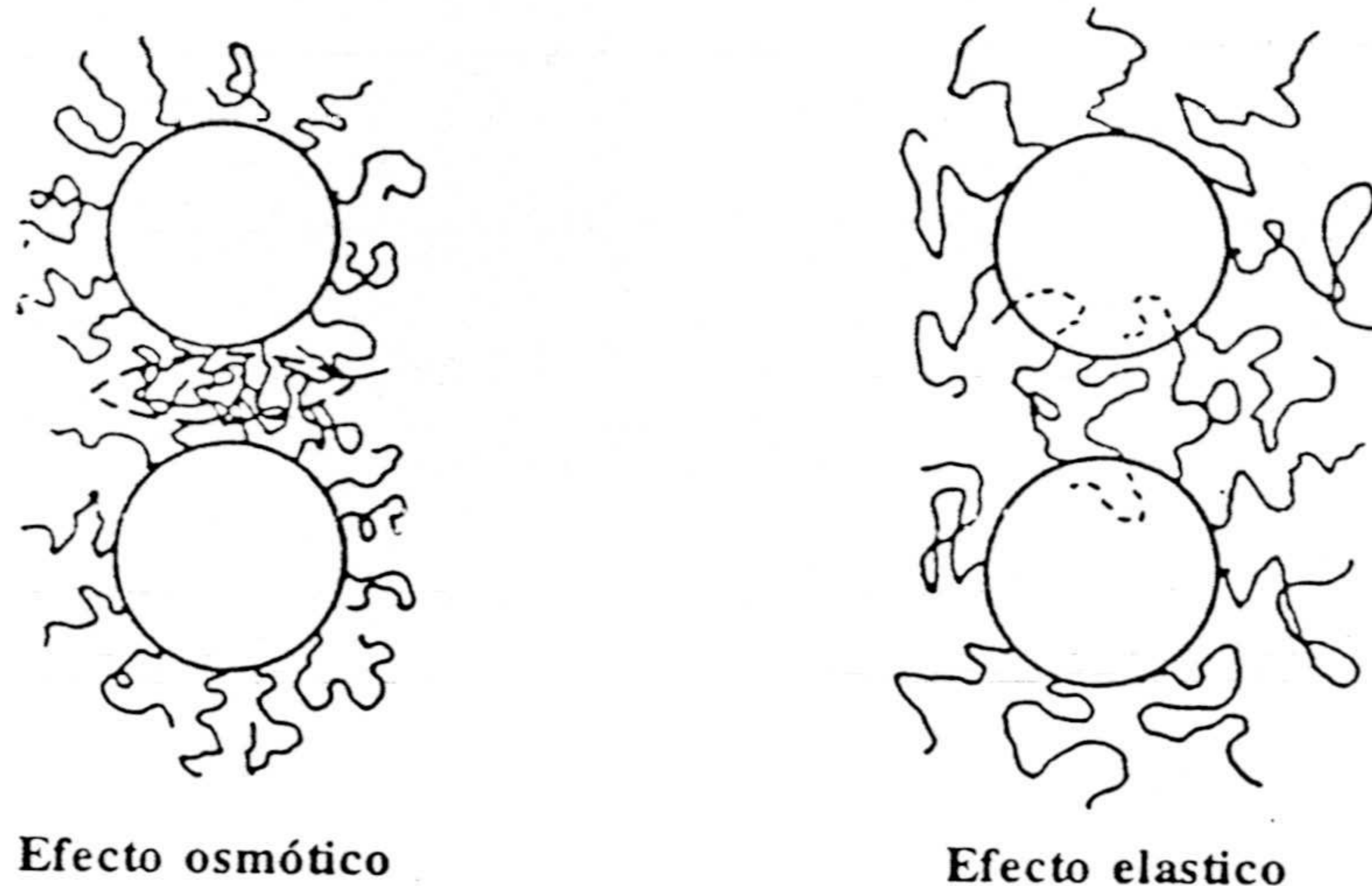
donde  $v$  es el volumen molar del disolvente,  $\Phi$  es la fracción de volumen efectiva del polímero u oligómeros presentes en la superficie, y  $\chi$  es el parámetro de solvencia de Flory-Huggins, que para el poliestireno en agua vale 0.44 [25].

El segundo efecto (elástico) tiene lugar cuando las partículas se encuentran a una distancia menor de  $\delta$ . Al menos alguna de las cadenas poliméricas se verá forzada a una compresión elástica. En términos termodinámicos se corresponde con un descenso en la entropía configuracional. De esta forma, cuando la distancia de separación está por debajo de  $\delta$  los efectos osmótico y elástico quedan:

$$V_{osm}(H) = \frac{4\pi a}{v} \Phi^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \delta^2 \left( \frac{H}{2\delta} - \frac{1}{4} - \ln \left( \frac{H}{\delta} \right) \right) \quad (3.41)$$

$$V_{el}(H) = \left( \frac{2\pi a}{P_m} \Phi \delta^2 \rho \right) \left( \frac{H}{\delta} \ln \left[ \frac{H}{\delta} \left( \frac{3-H/\delta}{2} \right)^2 \right] - 6 \ln \left[ \frac{3}{2} \right] \right)$$

donde  $P_m$  y  $\rho$  son el peso molecular y la densidad del polímero u oligómero respectivamente. Este tipo de estabilización es importante cuando hay una capa de polímero adsorbida o adherida sobre la superficie de las partículas [26, 27]. También es posible que aparezca cuando las partículas presentan rugosidades en la superficie como consecuencia de la presencia de oligómeros. El siguiente esquema ilustra ambos efectos:



*Figura 3.4: Ilustración del efecto osmótico y elástico.*

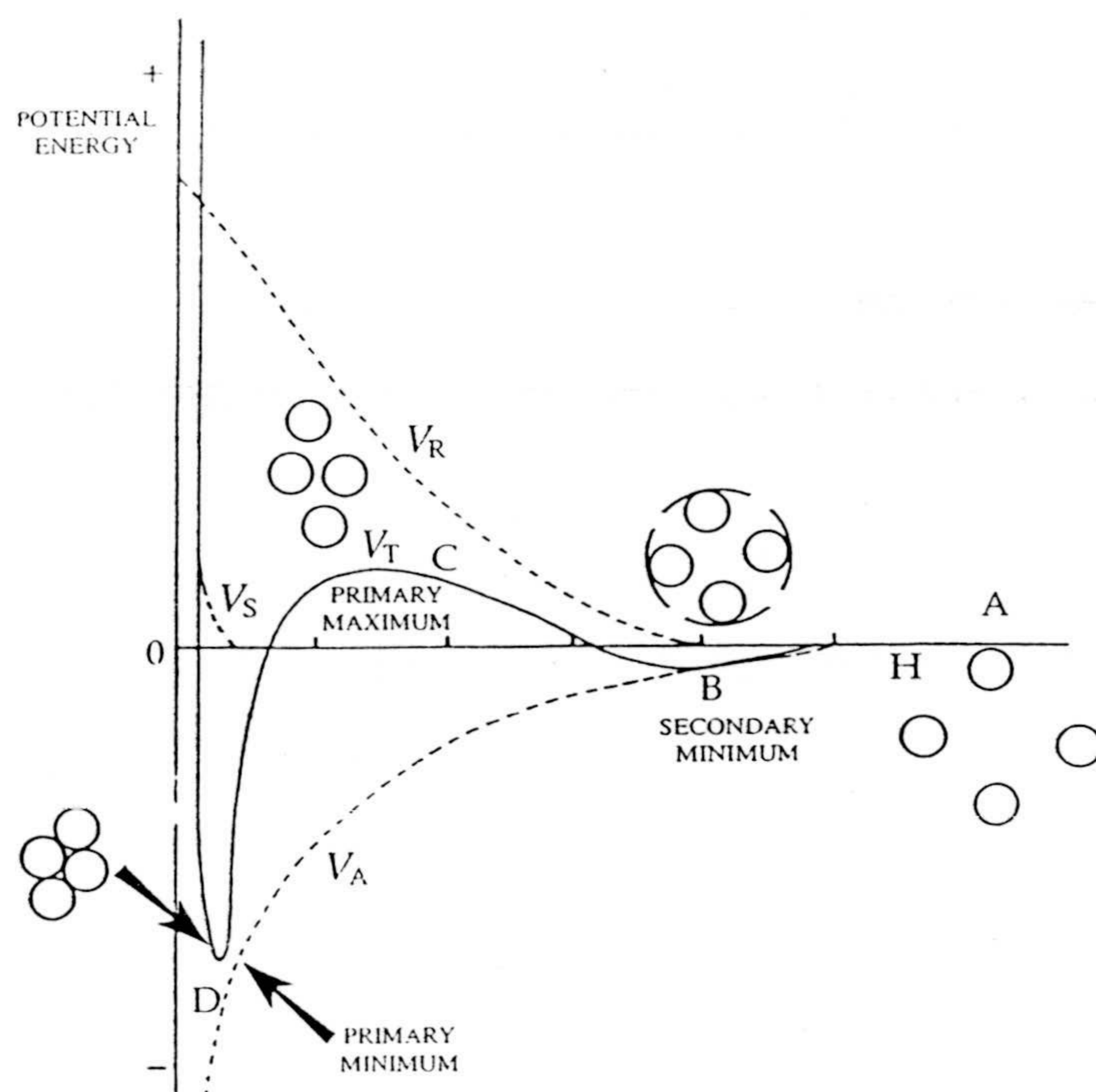
#### **III.1.3.4. Potencial total de Interacción.**

Hemos estudiado cada una de las interacciones que juegan algún papel relevante en la estabilidad de un sistema coloidal. Sin embargo, es evidente que el comportamiento global del sistema dependerá de cual de ellas domine. Con el fin de estudiar este punto es conveniente hablar del potencial total de interacción  $V_T(H)$ , que no es otra cosa que la suma de cada uno de los potenciales anteriormente mencionados. Clásicamente, la teoría D.L.V.O. estudia este potencial total, considerando únicamente el término dispersivo y el eléctrico; este análisis es relativamente simple y da una idea rápida de las diversas situaciones prácticas que se pueden dar. Como la presencia de los otros potenciales (en concreto el estérico, que nos interesa de manera especial), no va a variar cualitativamente las conclusiones del estudio, realizaremos el análisis clásico de la teoría D.L.V.O. A posteriori, cuando en futuros epígrafes presentemos

el cuerpo de programas informáticos desarrollados, comprobaremos que, efectivamente, la forma de la curva  $V_T(H)$  no varía con la inclusión de términos adicionales.

La figura 3.5 muestra el aspecto de la función  $V_T(H)$  donde:

$$V_T(H) = V_A(H) + V_{EL}(H) \quad (3.43)$$



*Figura 3.5: Representación esquemática del perfil del potencial total de interacción;  $V_A$  es la energía resultante de las fuerzas atractivas de van der Waals;  $V_R$  la energía resultante de las fuerzas repulsivas eléctricas;  $V_T$  es el potencial total de interacción.*

Como puede observarse, a grandes distancias de la superficie de la partícula (a partir de unos 100 nm), ninguno de los dos potenciales tienen un peso significativo, de manera que  $V_T$  toma un valor prácticamente nulo (región A). Cuando las partículas se aproximan más, se observa un incremento (en valor absoluto) de ambos potenciales. Como  $V_R$  crece más



lentamente que  $V_A$  a grandes distancias de separación, se aprecia un ligero dominio de las fuerzas atractivas; esto se traduce (región B) en la aparición de un mínimo secundario (por fijar ideas, a una distancia del orden de 60 nm). Cuando las partículas se aproximan aún más, el potencial eléctrico tiene mayor peso que el dispersivo, apareciendo a una distancia de unos 20 nm un máximo primario (barrera energética) que, obviamente, puede llegar a impedir la agregación del sistema (región C). Sin embargo, si las partículas logran acercarse a distancias inferiores a la de esta barrera energética, se produciría la agregación irreversible del sistema debido a la presencia de un marcado mínimo primario (región D), provocado por el dominio de las fuerzas atractivas de van der Waals.

De esta manera, cuando dos partículas interactúan [28], si la energía cinética de la partícula es superior al valor del potencial del máximo primario, tendrá lugar la coagulación irreversible del sistema. En caso contrario, la dispersión será estable o, como mucho, se producirá la floculación (o agregación débil del sistema) en el mínimo secundario. En esta situación, el sistema puede redispersarse fácilmente por agitación, adición de electrolito, etc.

Sin duda alguna, la presencia de una barrera energética puede motivar que no todos los acercamientos o colisiones conlleven la agregación del sistema. Dicho de otra manera, no en todos los casos el movimiento libre de las partículas (difusión) es el que dirige el proceso de coagulación. De ahí, que resulte interesante estudiar qué parámetros pueden variar la barrera energética e incluso, eventualmente, hacerla desaparecer.

#### **III.1.4.-Fusión de ambos enfoques: Factor de estabilidad W.**

##### **II.1.4.1.- Difusión traslacional de partículas interactuantes: coagulación rápida de Smoluchowski.**

De acuerdo con la teoría de Maxwell y Boltzmann todas las moléculas se hallan en un

estado de continuo movimiento, a veces denominado "térmico", ya que la energía cinética de este movimiento de traslación viene dado por la expresión:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T \quad (3.44)$$

donde  $m$  es la masa de la molécula,  $v$  su velocidad promedio,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

Pues bien, ocurre, que el movimiento irregular de las partículas coloidales en el seno de un medio dispersivo, movimiento que fue advertido por primera vez por Brown mientras utilizaba un microscopio para investigar una dispersión de granos de polen en agua, es directa consecuencia del movimiento molecular anteriormente mencionado [29]. De hecho, las colisiones de las moléculas con las partículas son el origen de su movimiento en zig-zag o difusivo.

El desplazamiento cuadrático medio de las partículas viene dado por la siguiente expresión:

$$x^2 = 2Dt \quad (3.45)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión traslacional de una partícula, y  $t$  el tiempo. Pues bien, se puede demostrar que  $D$  responde a la siguiente expresión:

$$D = \frac{kT}{f_s} \quad (3.46)$$

donde  $f$  es un coeficiente de fricción que, para partículas esféricas cuyo radio sea mucho mayor que el radio de las moléculas del medio dispersivo (admitiendo además el flujo laminar) adopta la forma:

$$f_s = 6\pi\eta a \quad (3.47)$$

donde  $\eta$  y  $a$  es la viscosidad del medio y el radio de las partículas coloidales respectivamente.

El movimiento browniano de las partículas coloidales, provoca la aparición de un flujo de difusión en presencia de un gradiente de concentración; este flujo de difusión viene descrito por la primera ley sobre el transporte de materia de Fick:

$$I = D \frac{dc}{dx} \quad (3.48)$$

donde  $I$  es el flujo de partículas por unidad de tiempo y por unidad de área.

Como estamos interesados en el proceso de coagulación del sistema, podemos tomar una partícula como referencia, contabilizar el flujo  $I$  a través de una superficie esférica de radio  $R=2a$ , siendo  $a$  el radio de las partículas que conforman el sistema. Esta elección particular de  $R$  se basa en el hecho de que nosotros identificamos la posición de cada partícula con las coordenadas de su centro; y por otro lado, asumimos que siempre que toman contacto (y por lo tanto sus centros se hallan a una distancia de  $2a$  coagulan irreversiblemente).

Una vez hecho esto, es necesario hacer algunas consideraciones antes de ver como quedaría la primera ecuación de Fick. Primero, es necesario considerar el movimiento de la propia partícula de referencia. De ahí que consideremos el coeficiente de difusión relativa  $D_{12}$ . Si suponemos difusión independiente, éste coeficiente será simplemente la suma de los coeficientes de difusión de las partículas que colisionan. De manera que, en general, suponiendo distinto tamaño quedaría como:

$$D_{12} = D_1 + D_2 = \frac{KT}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) \quad (3.49)$$

En el caso que nos ocupa ahora, en el que ambas partículas tienen el mismo radio  $a$ :

$$D_{11} = \frac{KT}{3\pi\eta a} \quad (3.50)$$

y ya podemos escribir la primera ley de Fick, que queda como:

$$I = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{dv}{dt} = D_{12} \left( \frac{dz}{dr} \right)_{r=R} \quad (3.51)$$

donde  $v$  es el número de partículas coloidales, y  $z$  es su densidad por unidad de volumen; como vemos la primera ecuación de Fick está expresada en coordenadas esféricas ya que es ésta la simetría del problema.

La primera Ley de Fick sólo es válida cuando el flujo difusivo  $I$  es independiente del tiempo, esto es, si la concentración  $c$  no varía con el tiempo en cada punto. En caso contrario, es necesario utilizar la siguiente ecuación de difusión dependiente del tiempo, conocida como segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \quad (3.52)$$

Debido a que nuestro problema tiene simetría esférica, planteamos la segunda Ley de Fick en coordenadas esféricas que integramos exigiendo a la función  $z$  que verifique las siguientes dos condiciones de contorno:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = 0 \quad \text{cuando} \quad \frac{\partial z}{\partial r} = 0 \quad (3.54)$$

$$z(r=\infty) = z_0 \quad (3.55)$$

siendo  $z_0$  la concentración media de partículas coloidales en el seno de la disolución.

De esta manera, se obtiene como solución la suma de dos términos, haciéndose uno de ellos cero para un tiempo  $t$  muy pequeño (transitorio). Despreciando este término, la solución que se obtiene es:

$$z(r) = z_o \left(1 - \frac{R}{r}\right) \quad (3.56)$$

con lo cual podemos ver que se verifica que:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{z_o}{R} \quad (3.57)$$

y sustituyendo en la primera ecuación de Fick este valor, sustituyendo igualmente  $D_{12}$ , y recordando que  $R=2a$ , se llega a que:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{8kT}{3\eta a} \quad (3.58)$$

Si multiplico el miembro derecho de (3.58) por  $z_o$ , estoy contabilizando para todas las partículas del medio (no para una de referencia), con lo cual en el miembro izquierdo lo que tengo es el número neto de partículas que coagulan, cantidad que coincide con la desaparición de partículas del medio, y esto equivale a poner que:

$$\frac{dv_{TOT}}{dt} = - \frac{dz_o}{dt} \quad (3.59)$$

con lo que llegamos a que:

$$\frac{dz_o}{dt} = - \frac{8kT}{3\eta a} z_o^2 = -2K' z_o^2 \quad (3.60)$$

donde  $K'$  representa la constante de velocidad de Smoluchowski, magnitud de dimensión  $L^3T^{-1}$  y cuyo valor resulta ser de:

$$K_s' = \frac{4}{3} \frac{kT}{\eta} \quad (3.61)$$

A la constante de Smoluchowski también se le denomina rápida, ya que en el desarrollo teórico hemos supuesto la condición de que todo choque conduce a coagulación.

Si se considera un sistema polidisperso ([30],[31]), esto es, compuesto por dos especies coloidales esféricas de radio  $a_1$  y  $a_2$ , se puede obtener siguiendo idénticos pasos la constante  $K_{12}'$  de coagulación rápida (de heterocoagulación rápida) en la forma:

$$K_{12}' = \frac{1}{3} \frac{kT}{\eta} \frac{(a_1 + a_2)^2}{a_1 a_2} \quad (3.62)$$

como puede observarse la anterior expresión se reduce a la ya conocida en el caso de homocoagulación, mientras que cuando los tamaños de partícula son distintos se verifica que  $K_{12}' > K'$ , por lo que se suele decir que la polidispersidad aumenta la probabilidad de colisión.

También es conveniente analizar la notación utilizada y compararla con el criterio adoptado en la expresión (3.5). Aclaremos este punto que, incluso en la literatura especializada, es fuente de continuos errores. Si uno soluciona (fácilmente) la ecuación diferencial (3.2) considerando únicamente singletes y dobletes, y se propone determinar la evolución temporal del número de singletes, llegaría a que:

$$\frac{dz_1}{dt} = -Kz_1^2 \quad (3.63)$$

comparando esta expresión con la (3.60) rápidamente se le encuentra sentido a la relación entre  $K$  y  $K'$  expresada en (3.5), y lo que es más importante aún, uno cae en la cuenta de que el valor de la constante cinética de difusión que aparece en las fórmulas importantes ((3.4) y (3.6)) viene dado por (3.61).

Nótese, finalmente, que la constante de coagulación rápida para homocoagulación de Smoluchowski es independiente tanto del tamaño de la partícula como de la concentración de éstas en el seno del medio dispersivo.

#### II.1.4.2.- Difusión traslacional de partículas coloidales considerando la interacción hidrodinámica y la acción de los potenciales determinantes de la estabilidad.

La teoría de Smoluchowski sobre la coagulación de un sistema coloidal o teoría de "coagulación rápida" cabe considerarla como una primera aproximación cuantitativa al estudio de la coagulación. De hecho son abundantes las simplificaciones realizadas y fallas de esta teoría, entre las que mencionamos:

I) En la deducción anterior hemos supuesto que el coeficiente friccional  $f_s$  era una constante independiente de la distancia de separación entre las dos partículas que se aproximan. Derjaguin y Muller [32,33], posteriormente Spielmann [34] y también Honig y col. [35], han demostrado que esto no es cierto pues sufre una variación (en concreto un considerable aumento) conforme las partículas coloidales se aproximan entre sí. A esta interacción a corta distancia se le denomina "hidrodinámica" y puede imaginarse como la creciente dificultad que encuentran las partículas en su desplazamiento, abriéndose camino entre las moléculas del medio dispersivo.

Ya de manera cuantitativa se asume que  $f_s$  es en realidad una función  $f(r)$  en la forma:

$$f(r) = f_s \beta\left(\frac{r}{a}\right) \quad (3.64)$$

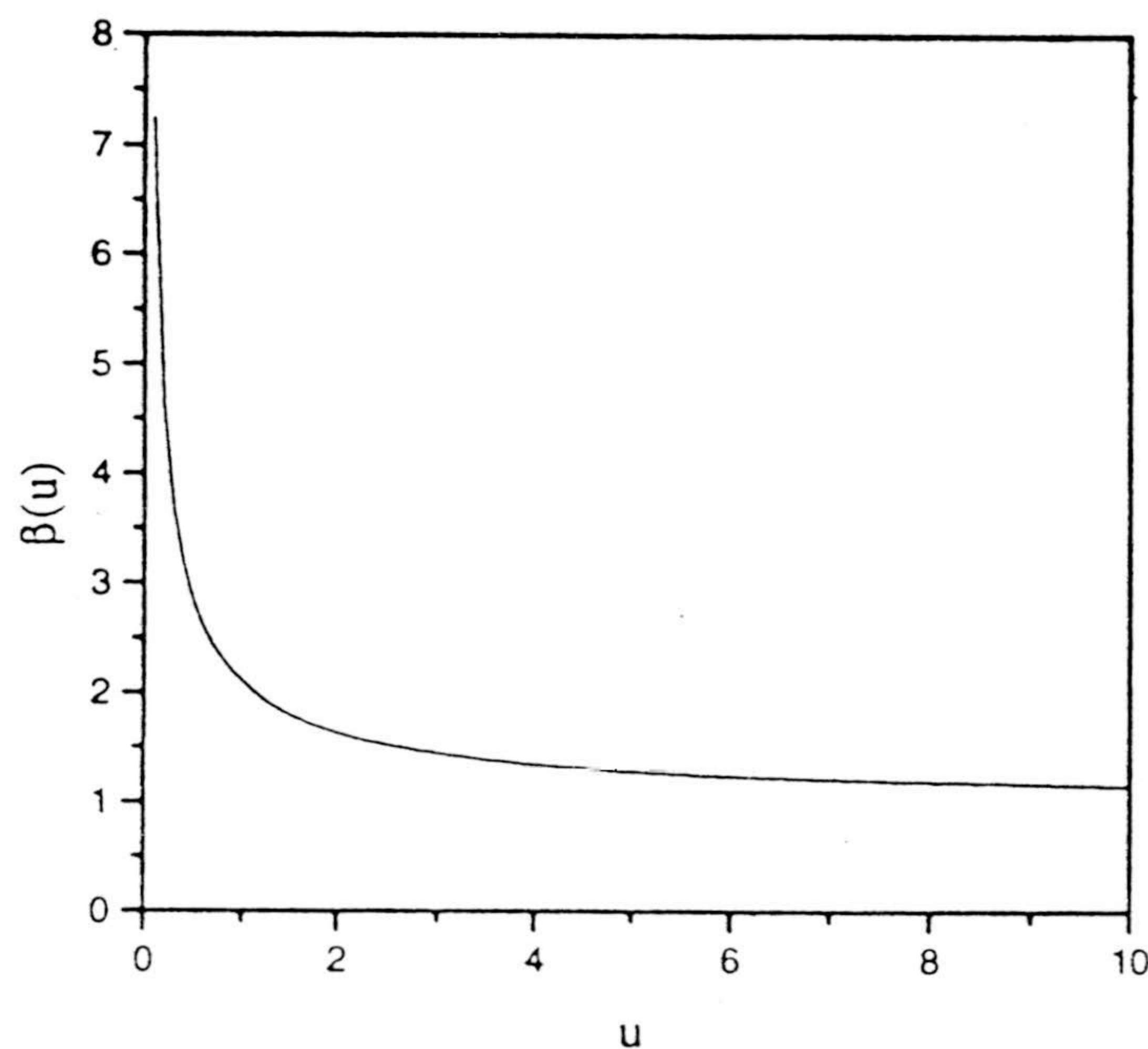
donde  $\beta(r/a)$  es una función adimensional cuyo valor es 1 para  $r \gg 2a$ , y a la que se

le exigen determinadas condiciones de contorno. Una expresión exacta de la función  $\beta$  para partículas esféricas de igual radio fue propuesta por Brenner [36]. Sin embargo Honing [35] encontró una expresión aproximada de  $\beta$  la cual aparece a continuación:

$$\beta(u) = \frac{6u^2 + 13u + 2}{6u^2 + 4u} \quad (3.65)$$

donde  $u = (r - 2a)/a$ .

Si observamos la figura 3.6, veremos que las interacciones hidrodinámicas caracterizadas por el coeficiente de fricción  $f(r)$ , que es directamente proporcional a  $\beta(u)$ , llegan a ser infinitas al disminuir la distancia de separación entre las partículas, de tal forma que si no existieran fuerzas de London-van der Waals la agregación del sistema no se llevaría a cabo.



*Figura 3.6: Dependencia de  $\beta(u)$  con  $u$ .*



II) Por otro lado el tratamiento de Smoluchowski postula que el movimiento de las partículas coloidales viene determinado únicamente por el fenómeno de la difusión browniana, lo que se traduce en el hecho de que las partículas difunden independientemente unas de otras. No considera que tanto la interacción de London-Van der Waals como la interacción eléctrica debida al solapamiento de las dobles capas, influirán obviamente en las trayectorias relativas de unas partículas frente a otras según sea la fuerza atractiva o la repulsiva la dominante.

Si deseamos tener en cuenta estos dos puntos en nuestro tratamiento matemático de la cinética de coagulación, debemos considerar que el número de partículas coloidales que entran dentro de la esfera de acción de radio  $r$  genérico centrada en una partícula que consideramos de referencia y que por tanto coagulan, viene dado por la expresión:

$$\frac{dv}{dt} = I_D + I_F = 4\pi r^2 \left( D_{12} \frac{dz}{dr} + \frac{z(r)}{f_s} \frac{dV_T}{dr} \right) \quad (3.66)$$

donde podemos visualizar el proceso de coagulación como debido a la acción de dos flujos de partículas: el primero,  $I_D$ , únicamente debido a la difusión browniana, y el segundo  $I_F$  provocado tanto por la interacción hidrodinámica como por las interacciones que conforman la teoría D.L.V.O. ya que  $V_T$  sería el potencial total de interacción.

Mediante el uso de la segunda ecuación de Fick, tal como se realizaba en la sección anterior, combinándola con la expresión anterior y multiplicando finalmente ambos miembros de la igualdad por  $z_0$  (concentración media de partículas en el seno de la disolución), se llega al siguiente resultado de extraordinario interés:

$$\frac{dz_0}{dt} = - \frac{\frac{4}{3} \frac{kT}{\eta}}{\int_0^\infty \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp \frac{V_T(u)}{kT} du} z_0^2 \quad (3.67)$$

De esta manera llegamos a una expresión más general de la constante cinética, que

podemos denominar  $K'_G$ , cuyo valor es de:

$$K'_G = \frac{\frac{4}{3} \frac{kT}{\eta}}{2 \int_0^{\infty} \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(-\frac{V_T(u)}{kT}\right) du} \quad (3.68)$$

Expresión que requiere un número de matizaciones:

I) (3.68) se reduce a (3.60) si hacemos  $\beta(u)=1$  (despreciamos la interacción hidrodinámica) y  $V_T=0$  (las interacciones dispersivas y eléctricas no son responsables del movimiento de las partículas coloidales), ya que:

$$\int_0^{\infty} \frac{du}{(u+2)^2} = \frac{1}{2} \quad (3.69)$$

II) Si  $V_T(u)$  es mayor que cero en alguna región (barrera de potencial), esto provoca que el denominador de (3.25) sea mayor que  $1/2$ , o dicho de otra forma, que  $K'_G < K'_S$ , la cinética se ralentiza respecto a la de Smoluchowski y nos encontramos en las condiciones de "coagulación lenta".

A partir de la noción de constante de velocidad de coagulación rápida y lenta de Smoluchowski se define un concepto de gran importancia en el ámbito de la ciencia de los coloides conocido con el nombre de factor de estabilidad  $W$ :

$$W \equiv \frac{K'_S}{K'_G} = \frac{2 \int_0^{\infty} \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(-\frac{V_T(u)}{kT}\right) du}{2 \int_0^{\infty} \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(-\frac{V_A(u)}{kT}\right) du} \quad (3.70)$$

Como se observa, en las expresiones finales de importancia (3.69) y (3.70), en las que aparecen en los miembros izquierdos las expresiones de la constante cinética de formación de

dobletes y el factor de estabilidad, en los miembros derechos aparece el potencial total de interacción. Esto significa que hemos logrado unir ambos enfoques (termodinámico y cinético) en dos expresiones prácticas de gran operatividad.

#### **II.1.5. Generación de datos teóricos.**

Hemos desarrollado con profundidad la teoría que trata de explicar la estabilidad de las dispersiones coloidales. En este camino han aparecido multitud de ecuaciones, algunas de las cuales son más interesantes desde el punto de vista de la comparación teoría-experimento. Muchas de estas ecuaciones de "interés relevante" han sido ya reseñadas en párrafos anteriores. Un vistazo rápido a estas ecuaciones y expresiones de trabajo indica la necesidad de utilizar programas de ordenador para la obtención de datos teóricos, pues ni mucho menos son fácilmente manejables.

Es necesario reseñar que, justo en este punto del análisis teórico, es donde se ha hecho uso (al menos inicialmente) del trabajo anterior de otros miembros del grupo de investigación I-8. Estos brillantes trabajos ([18], [19], [36], [37]) han servido como orientación y como comparación.

En nuestro caso particular, se trabajó con el lenguaje de programación C, con el que se elaboraron la totalidad de los programas operativos. Los datos teóricos proporcionados por estos programas, presentados en formato ASCII, fueron tratados con vistas a su presentación con un programa de gráficos comercial (ORIGIN 3.0).

Las ecuaciones que se programaron fueron las siguientes: (3.29), (3.30) y (3.31), esto es, el potencial eléctrico ofrecido por la teoría H.H.F. válido tanto para heterocoagulación como para homocoagulación (si se consideran idénticos potenciales y radios); ecuación (3.38),

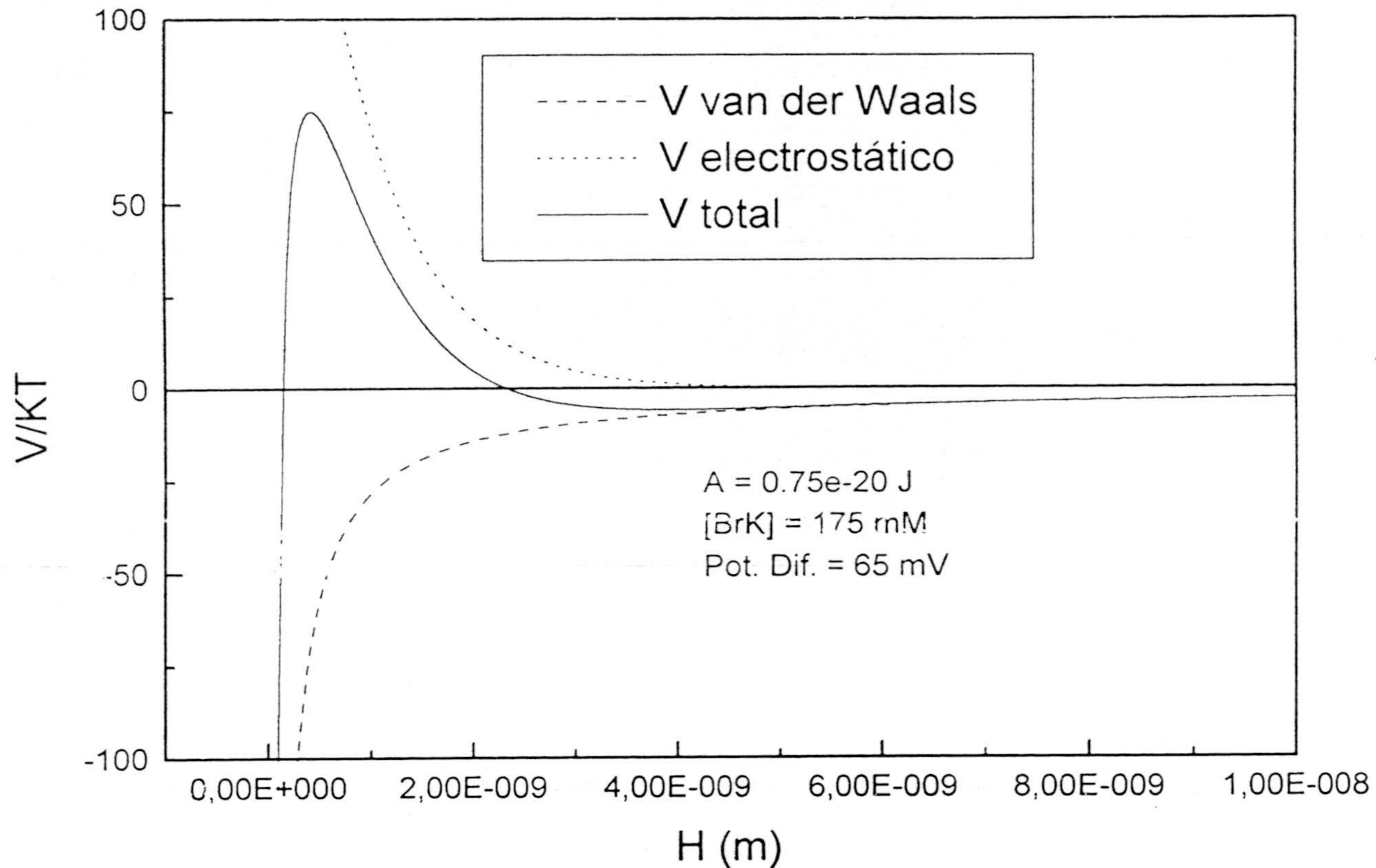
que da cuenta del término dispersivo y con el que se completa la teoría H.H.F. (o la D.L.V.O. si se considera homocoagulación); ecuaciones (3.40), (3.41) y (3.42), esto es, la consideración de las interacciones estéricas. Con estos potenciales puede construirse el potencial total de interacción, que es simplemente la suma de los anteriores.

Una revisión de la teoría echará en falta la consideración del término de hidratación. La influencia de dicho término en las conclusiones generales de algunos trabajos ha sido mínima ([18], [19]), mientras que en otros ni siquiera se tuvo en cuenta ([36], [37]). La impresión general obtenida es que el espesor de la capa de hidratación se usa como parámetro ajustable (dentro de ciertos límites, con un valor máximo del diámetro del ión hidratado), de influencia global despreciable.

Esto en cuanto a las contribuciones al potencial total de interacción. La conexión entre el enfoque cinético y el termodinámico, nos llevó a tratar también dos expresiones de gran importancia: (3.68), que es la constante cinética general, esto es, considerando tanto la interacción hidrodinámica como la presencia de un potencial total de interacción; (3.70) el factor de estabilidad, que relaciona las constantes cinéticas rápida (en condiciones de difusión) y lenta.

Aunque los datos teóricos obtenidos de este análisis aparecerán, como es lógico, en el apartado de la contrastación teoría-experimento, podemos adelantar algunos de ellos que tienen su interés, aún sin la presencia todavía de resultados experimentales.

Así, por ejemplo, la figura 3.7, presenta el aspecto del potencial total de interacción, pero ya con datos apropiados para nuestros sistemas. Se optó por un valor del radio de 182.5 nm, que viene a representar el tamaño (dentro del error experimental) de ambos sistemas SN4 y M9. Como se observa, y para simplificar todavía nuestra imagen, se representó tan solo el potencial electrostático y el repulsivo. En esta figura pueden apreciarse todas las regiones ya explicadas anteriormente.

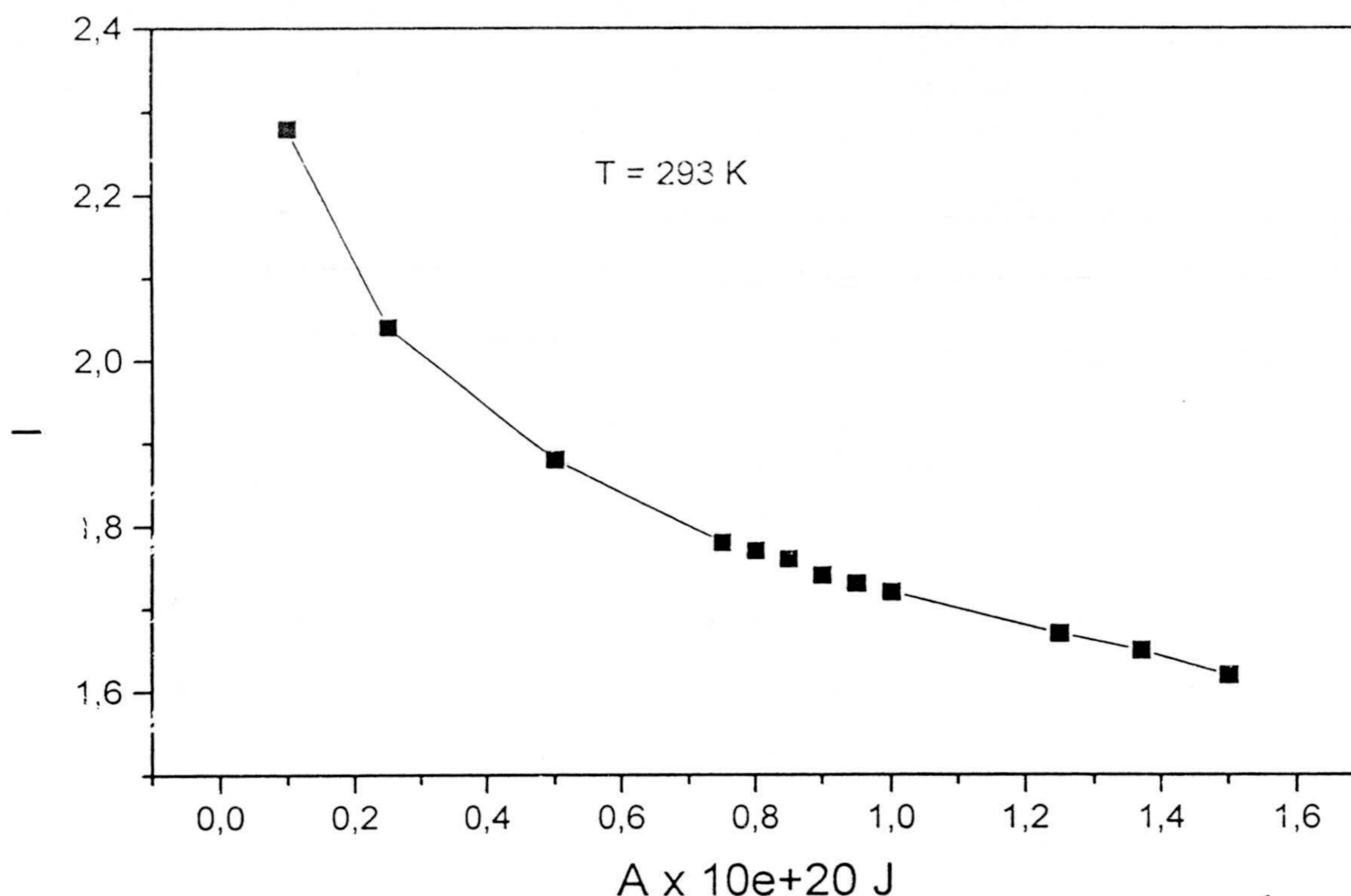


**Figura 3.7:** Potencial total de interacción ofrecido por la teoría D.L.V.O. La presencia de una fuerte barrera energética nos indica que, bajo estas condiciones, el sistema coloidal permanecerá estable.

Un estudio completo de la influencia de diversos parámetros (constante de Hamaker, Potencial difuso, fuerza iónica, tamaño, temperatura) en la forma del potencial total de interacción y, en concreto, en la presencia o no de una barrera energética, puede encontrarse en otros trabajos anteriores [18].

Nosotros, por el momento, nos centramos en el valor de la constante de Hamaker. Aunque el valor teórico obtenido para el sistema poliestireno-agua es de  $1.37e-20$  J, diversos trabajos experimentales han puesto de manifiesto que su valor real pudiera ser inferior incluso en un orden de magnitud; esto ha provocado diversos intentos conducentes a acomodar el valor teórico al experimental.

De esta manera, y con el pretexto de que la constante de Hamaker no es un parámetro perfectamente determinado, obtuvimos en función de este parámetro, el valor del denominador de (3.70), para una temperatura fija de 293 K. Como ya se sabe el cociente entre (3.61) y este denominador (esta integral), al que denominamos  $I$ , representaría la constante cinética rápida (difusión) considerando tanto el término dispersivo como el hidrodinámico.



*Figura 3.8: Dependencia entre el valor de  $I$  que determina la constante cinética de difusión y el valor de la constante de Hamaker  $A$ .*

La figura 3.8 muestra que hay una fuerte dependencia  $I$  con  $A$ . Un resultado similar a este fue obtenido en trabajos anteriores [37], con lo que esta gráfica fue utilizada como garantía de buen funcionamiento de las diversas subrutinas de integración.

Finalmente, no hay que olvidar la importancia de esta gráfica, que parece remitirnos a una medida exhaustiva de constantes cinéticas en condiciones de difusión como

método fiable para fijar el valor de A.

### **III.2.- DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES Y FORMULAS DE MEDIDA.**

En la obtención de datos experimentales se han utilizado procedimientos ópticos. En concreto, se alternaron medidas de intensidad de luz transmitida (turbidimetría) y dispersada (nefelometría). Como punto previo a la presentación de resultados, urge una descripción de los dispositivos experimentales, así como la consideración de las diversas fórmulas de medición, poniendo el énfasis en su intervalo de validez e hipótesis de trabajo.

#### **III.2.1.- Turbidimetría.**

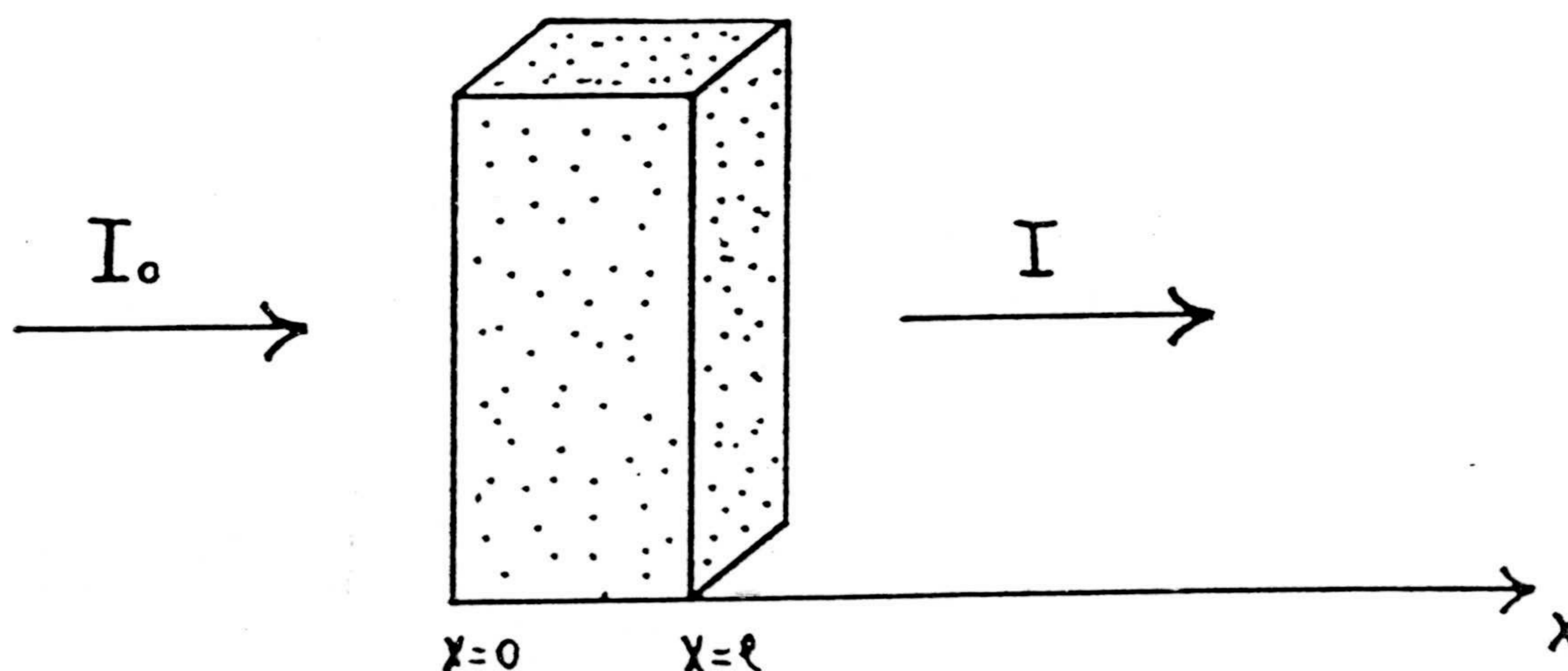
##### **III.2.1.1.- Dispositivo experimental.**

Las turbidimetría es un método ampliamente utilizado para seguir el proceso de agregación de una especie coloidal [38,39]. En nuestro caso particular, se utilizó un espectrofotómetro SPECTRONIC 601, de la casa MILTON ROY. Este instrumento permite utilizar longitudes de onda comprendidas entre 195 y 999 nm. Va provisto de dos lámparas, una de tungsteno y otra de deuterio. Permite realizar medidas de absorbancia óptica, transmitancia y concentración. Además dispone de una conexión externa RS-232C que se utiliza para conectarlo con un ordenador que controla el dispositivo y actúa como colector de datos. El programa que realiza esta labor fue diseñado por el Dr. Félix Carrique [40].

**III.2.1.2.- Fórmulas de medida.**

DEFINICIONES GENERALES.

El análisis turbidimétrico de una muestra se lleva a cabo mediante el registro de la intensidad incidente  $I_0$  y emergente  $I$ , que actúan sobre una muestra bien caracterizada (se conoce el número de partículas por unidad de volumen  $N_0$ , el tamaño de las partículas, el volumen total de muestra, etc...) y que se halla depositada en una célula de medida de la que únicamente nos interesa su espesor  $l$  en la dirección paralela al haz de luz (ver la figura 3.9).



*Figura 3.9: Intensidad incidente y emergente en la célula de medida.*

El espectrofotómetro, a partir del registro de estas dos intensidades, ofrece para cada



instante de tiempo  $t$ , la transmitancia  $T$ , o cociente de intensidades:

$$T \equiv \frac{I}{I_0} \quad (3.71)$$

así como la absorbancia  $A$ :

$$A \equiv -\log T \quad (3.72)$$

Veamos qué información práctica se puede obtener de las funciones  $A(t)$  y  $T(t)$ . Para este propósito, consideremos una porción de muestra (el volumen total de muestra  $V$  contenido en la célula es irrelevante en esta demostración) que contenga  $N_0$  agentes dispersores esféricos idénticos por unidad de volumen. Se ilumina la muestra mediante un haz incidente de intensidad  $I_0$  y se recoge la transmitida  $I$ .

Como vemos, el problema es unidimensional. La atenuación de la luz debida a la difusión (consideramos que no hay absorción de luz) en la muestra viene descrita mediante la siguiente ecuación [41]:

$$-\frac{dI}{dx} = N_0 C_1(a, \lambda) I \quad (3.73)$$

que sólo es válida bajo la hipótesis de difusión simple e independiente, donde  $C_1$  es la sección eficaz de difusión de singletes (ver apéndice 2), cuyo valor depende del radio de partícula  $a$  y de la longitud de onda  $\lambda$ .

Esta expresión se puede integrar fácilmente llegándose a la siguiente expresión:



$$I(x) = I_0 \exp(-N_0 C_1 x) \quad (3.74)$$

En el caso particular de mayor interés para nosotros, esto es, cuando  $x=1$  (espesor de la célula de medida) tenemos que:

$$I(x=1) \equiv I = I_0 \exp(-N_0 C_1 l) \quad (3.75)$$

Si ahora definimos la turbidez de este sistema particular como:

$$\tau = N_0 C_1 \quad (3.76)$$

es fácil lograr su interpretación física: la turbidez es un parámetro (de dimensiones  $L^{-1}$ ) tal que a una distancia  $1/\tau$  de la pared que limita la célula la intensidad cae a  $I_0/e$ .

Por otro lado a partir de las definiciones de absorbancia y transmitancia es obvio que:

$$\tau = -\frac{1}{l} \ln 10^{-A} \approx \frac{2.3}{l} A \quad (3.77)$$

Sin embargo, podemos generalizar la definición (3.76) del concepto de turbidez, considerando la posibilidad de que el sistema sea polidisperso, esto es, esté compuesto por diversas especies (que es la situación predominante en un proceso avanzado de agregación). De ahí que redefinamos el concepto de turbidez de la siguiente forma:

$$\tau = \sum_i C_i N_i \quad (3.78)$$

donde  $C_i$  es la sección eficaz de difusión de la especie  $i$  (que puede ser un singlete, doblete, etc) y  $N_i$  es la concentración volúmica (elementos por unidad de volumen) de la especie  $i$ .

Aclaremos que, con esta definición general de turbidez, sigue siendo cierta la relación (3.77) debido a que en este caso (3.73) toma la forma:

$$-\frac{dI}{dx} = \left[ \sum_i N_i C_i \right] I \quad (3.79)$$

Debido a que estamos muy interesados en los procesos dinámicos (coagulación) que se verifican en el seno de una dispersión coloidal, estamos en consecuencia interesados en la evolución temporal de la turbidez, que como vemos a partir de su definición, da cuenta de ése proceso. Así pues derivando en (3.78) y recordando que las  $C_i$  son parámetros constantes que habrán de ser ofrecidos por alguna teoría de difusión de luz, llegamos a que:

$$\frac{d\tau}{dt} = \sum_i C_i \frac{dN_i}{dt} \quad (3.80)$$

#### FORMULAS DE MEDIDA BASADAS EN EL METODO DE LAS PENDIENTES.

Uno de los métodos clásicos de obtener información sobre un proceso de coagulación vía turbidimétrica, consiste en restringirse a los primeros instantes del proceso, en los que lógicamente sólo se contabilizan singletes y dobletes. De esta manera, obtendremos información sobre la constante de formación de dímeros, que denominaremos  $K_D$ .

Para este fin, veamos en qué se convierte la expresión (3.80) cuando en ella consideramos

$t \sim 0$ . Como ya hemos indicado más arriba, para tiempos pequeños sólo encontramos en la muestra singletes y dobles, con lo cual podemos poner que:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_o = C_1 \left(\frac{dN_1}{dt}\right)_o + C_2 \left(\frac{dN_2}{dt}\right)_o \quad (3.81)$$

donde el subíndice 1 hace referencia a singletes y el 2 a dobles y donde "o" indica que las derivadas se toman para  $t \sim 0$ .

Para la correcta evaluación del miembro derecho de la ecuación anterior hacemos uso de la ecuación cinética de coagulación (3.2) particularizada para el caso en el que sólo se consideren singletes y dobles:

$$\frac{dN_1}{dt} = -K_D N_1^2 \quad (3.82)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{2} K_D N_1^2 \quad (3.83)$$

Si particularizamos las expresiones anteriores para un tiempo  $t \sim 0$  llegamos a que:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_o = -K_D N_o^2 \quad (3.84)$$

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_o = \frac{1}{2} K_D N_o^2 \quad (3.85)$$

donde  $N_o$  es la densidad inicial de partículas en célula. Finalmente sustituyendo en (3.81) llegamos a que:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_o = \left(\frac{1}{2} C_2 - C_1\right) K_D N_o^2 \quad (3.86)$$

que nos indica que midiendo la pendiente inicial de la curva  $\tau(t)$  obtenemos información sobre la constante  $K_D$  de formación de dímeros puesto que  $C_1$ ,  $C_2$  y  $N_o$  son conocidos mientras que  $(d\tau/dt)_o$  es nuestro observable de interés.

Pero podemos dar un paso más y considerar que el proceso de medición se puede realizar en condiciones de coagulación rápida o en condiciones de coagulación lenta, circunstancias caracterizadas cada una por una constante de formación de dímeros distinta. De manera que para cada uno de esos procesos podemos poner que:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,r} = \left(\frac{1}{2} C_2 - C_1\right) K_{D,R} N_o \quad (3.87)$$

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,l} = \left(\frac{1}{2} C_2 - C_1\right) K_{D,L} N_o \quad (3.88)$$

donde los subíndices R y L caracterizan los procesos rápido y lento respectivamente.

Finalmente podemos realizar el cociente entre (3.87) y (3.88) y llegar a que:

$$\frac{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,r}}{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,l}} = \frac{K_{D,R}}{K_{D,L}} = W \quad (3.89)$$

de manera que el factor de estabilidad  $W$  se convierte en un observable mediante procedimientos ópticos a partir de (3.89).

Es necesario señalar que aunque en las expresiones de trabajo ((3.87),(3.88),(3.89)) aparecen las derivadas de la función  $\tau$ , en la práctica nosotros registraremos la absorbancia  $A$ . En cualquier caso, y atendiendo a (3.77), resulta directo que conociendo una de ellas se conoce la otra.

También, y a efectos de futuras discusiones, señalemos la relación de nuestra constante  $K_D$  con las constantes  $K$  y  $K'$  de (3.5). Se advierte claramente que en el caso de que supusiéramos que todas las constantes cinéticas (dímeros, trímeros, etc) son iguales, tendríamos que  $K_D=K$ .

Finalmente, y este es otro punto capital, entendamos que la expresión (3.89) solo tiene validez si se verifican las siguientes condiciones:

I) Todas las experiencias, sean de coagulación rápida o lenta, se realizarán con idéntica proporción inicial de partículas ( $N_0$ ), pues de lo contrario no se cancelará  $N_0$  en (3.89).

II) Todas las experiencias, sean de coagulación rápida o lenta, se realizarán con idéntica longitud de onda, pues de lo contrario no se cancelarán los términos ópticos (secciones eficaces) en (3.89).

III) Todas las condiciones experimentales generales serán idénticas en cada una de las medidas (volumen total en muestra, fracción que se inyecta, método de inyección, investigador que realiza la inyección si fuera manual, etc) pues de otro modo carecen de valor cuantitativo los resultados obtenidos. La turbidimetría es una técnica muy sensible a las condiciones en que se realizan las experiencias (este es una de sus cualidades negativas).

#### FORMULAS DE MEDICION BASADAS EN EL AJUSTE DE LA CURVA $A(t)$ .

Cuando analicemos el cuerpo de resultados experimentales caeremos en la cuenta de algunos inconvenientes del método anterior de obtención tanto de constantes cinéticas como del factor de estabilidad. Básicamente, el problema se reduce al hecho de que es el experimentador el encargado de trazar la pendiente inicial de la curva  $A(t)$ , punto que puede dar lugar a ciertas subjetividades. Como decimos, ya se ahondará en este punto más adelante cuando se analicen casos concretos.

El objetivo sería pues, poseer un método automático para la obtención de información relevante. Y la solución puede ser ajustar algunos tramos de la curva experimental  $A(t)$  con cierta curva teórica que será necesario obtener. Esta idea, llevada a la práctica con algunas diferencias en estudios que utilizan luz dispersada [2], cabe considerarla novedosa en el caso de la turbidimetría, y ya ha encontrado cierto eco en la literatura especializada [42].

Veamos pues, cual es la idea del método:

Partimos de la consideración de la expresión (3.4), con lo que estamos asumiendo una sola constante cinética  $K$ , representativa del proceso de coagulación.

Por otro lado, podemos resolver fácilmente la ecuación (3.79) obteniendo:

$$I(x=1, t) \equiv I(t) = I_o \exp\left(-\sum_{j=1}^{\infty} N_j(t) C_j(a, \lambda) L\right) \quad (3.90)$$

donde hacemos énfasis en que I varía con el tiempo en un proceso de agregación.

Desde el punto de vista óptico, y esta es la diferencia principal frente al método descrito en [2], disponemos de la misma información que en el método de las pendientes:  $C_s(a, \lambda)$  y  $C_D(a, \lambda)$ , por lo que solo utilizaremos (3.4) para el caso de  $j=1$  y  $j=2$ . De esta manera, utilizando las definiciones de transmitancia (3.71) y absorbancia (3.72), se llega de manera directa a:

$$A(t) = 4.342E-3 \frac{N_o}{(1+tK'N_o)^3} [(1+tK'N_o) C_1(a, \lambda) + tK'i] \quad (3.91)$$

expresión válida sólo para los primeros instantes del proceso  $t \ll T_{ag}$  (3.5), donde solo coexisten singletes y dobletes.

Ahora podemos hacer un desarrollo en serie del denominador de (3.91) y poner que:

$$(1+x)^{-3} = 1 - 3x + 6x^2 - 10x^3 + 15x^4 - \dots \quad -1 < x < 1 \quad (3.92)$$

y sabiendo que en nuestro caso trabajaremos con tiempos t, tales que  $E = k'N_o t \ll 1$ , podemos hacer la siguiente aproximación:



$$(1+tk'N_o)^{-3} \sim (1-3tk'N_o) \quad (3.93)$$

Sustituyendo (3.93) en (3.91) se comprueba que la absorbancia  $A(t)$  toma la forma:

$$A(t) = a+bt+ct^2 \quad (3.94)$$

donde los coeficientes  $a$ ,  $b$  y  $c$ , vienen dados por:

$$a = 4.342E-3N_o C_1(a, \lambda) \quad (3.95)$$

$$b = 4.342E-3k'N_o^2 (C_2(a, \lambda) - 2C_1(a, \lambda)) \quad (3.96)$$

$$c = 1.30E-2k'^2N_o^3 (C_1(a, \lambda) + C_2(a, \lambda)) \quad (3.97)$$

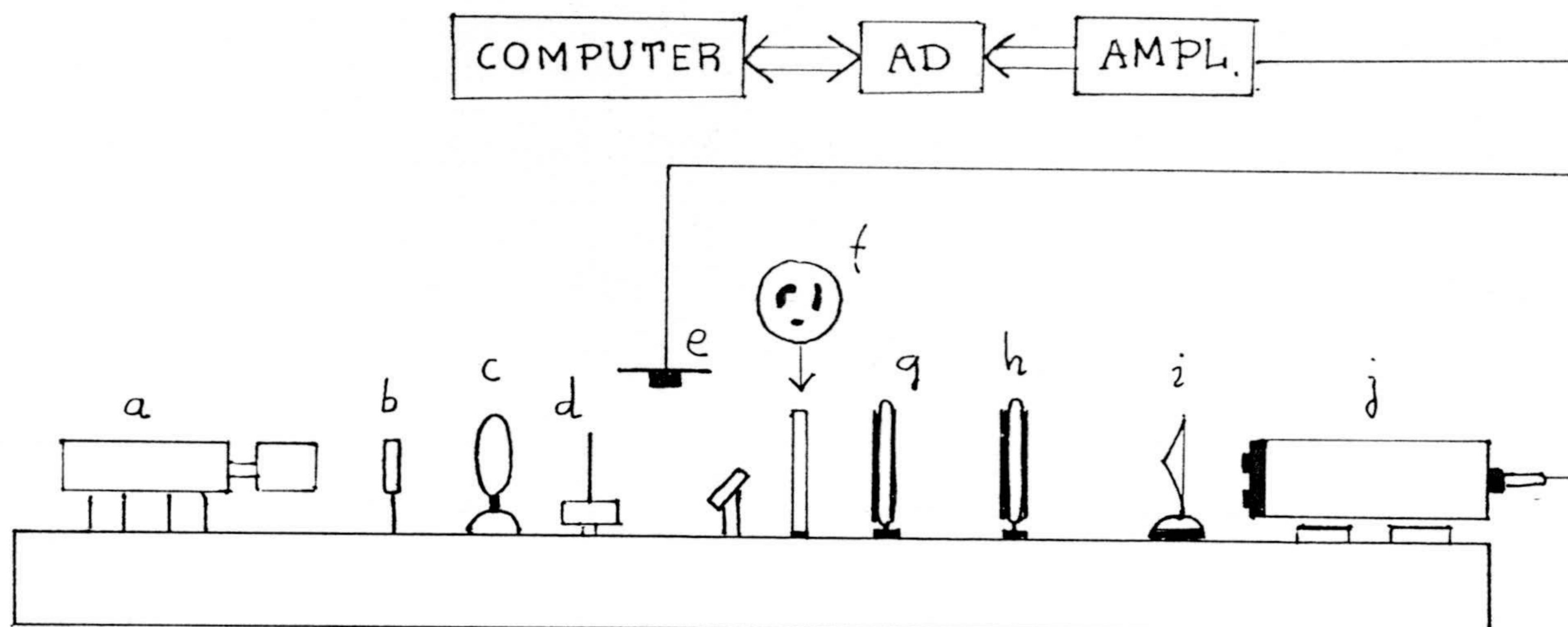
que serán las ecuaciones utilizadas en la práctica.

### **III.2.2.- Nefelometría.**

#### **II.2.2.1.- Dispositivo experimental.**

El nefelómetro utilizado en esta Tesis Doctoral es un prototipo desarrollado en el M.I.T. (U.S.A.) y propiedad de la empresa Biokit S.A. (Barcelona) que, temporalmente, lo ha cedido al Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de. El dispositivo fue puesto a punto por D. Arthur Smith, y ha sido utilizado recientemente [37] evidenciando la fiabilidad de

sus medidas. La figura 3.10 muestra un esquema del dispositivo.



*Figura 3.10: Representación esquemática del montaje experimental. Las diversas partes no se representan a escala, para facilitar una mejor visualización.*

(A) es un láser He/Ne de 10mW de potencia, que suministra una longitud de onda de 632.8 nm. (B) es un filtro espacial cuya misión es la de incrementar el diámetro del haz incidente y la de disminuir la intensidad a un nivel práctico. (C) es una lente convergente para focalizar el haz incidente en la muestra. La célula de difusión (donde se deposita la dispersión objeto de estudio) (D) es rectangular, con un paso óptico de 2mm. El haz transmitido es reflejado por un espejo situado más allá de la célula de difusión y focalizado en un fotodetector (E); de esta manera se determina la turbidez de la muestra. La luz difundida pasa a través de tres diafragmas (F) cuya

posición determina los ángulos de difusión estudiados, que son de 5, 10 y 20 grados. (G) es una lente colimadora (cuyo foco se encuentra en la posición de tales diafragmas). A continuación, el haz difundido para cada ángulo es reflejado por un prisma (I). La luz difundida es colectada por una lente (H) en cuyo plano focal se sitúan tres detectores fotovoltáicos. Finalmente, la señal es amplificada y la utilización de una targeta permite el tratamiento de los datos de intensidad/tiempo por un PC.

Esto en cuanto a la descripción del dispositivo. También es interesante mencionar en este apartado destinado a la instrumentación, aquellos factores que influyen en la sensibilidad nefelométrica, debido a que en la práctica deberemos de optimizar ciertas parámetros para que el dispositivo realice medidas en un régimen adecuado y favorable.

El nefelómetro ideal es aquel que está libre de luz errática: ni luz dispersada ni ningún tipo de señal debe llegar al detector cuando no haya partículas en suspensión dentro de la cubeta.

Sin embargo, debido a la luz errática generada por los componentes ópticos así como por la cubeta, siempre aparecerá una señal basal o umbral. Por estos motivos es muy difícil conseguir medidas nefelométricas en condiciones de total oscuridad.

En el método nefelométrico se está midiendo una pequeña señal que luego es amplificable sobre un fondo que supuestamente es negro. La sensibilidad del nefelómetro va a depender de la relación señal-ruido. Esta ha de ser lo más grande posible y para ello:

- a) La cantidad de luz dispersada por la muestra ha de ser grande.
- b) La intensidad basal ha de ser pequeña.

En cuanto a la segunda, mencionemos que los parámetros sobre los que se puede actuar con el fin de disminuir la señal basal son:

- Extremar las condiciones de limpieza de la cubeta. Para ello se introduce la cubeta en una mezcla crómica mientras no se vaya a utilizar.

- Evitar la existencia de polvo, humo, etc, en el laboratorio.

- Evitar cualquier tipo de reflexión no deseada en el nefelómetro.

- Utilizar como fuente de luz un láser, ya que produce haces de luz estables y bien colimados.

Todo ello conlleva la reducción de luz errática que contribuye a la dispersión basal. Sin embargo, es necesario señalar que a pequeños ángulos es donde se concentra la mayor parte de esta luz errática. Surge pues, a bajo ángulo, la dificultad práctica de seleccionar sólo los haces de luz que han sido dispersados por la dispersión coloidal. Por este motivo, y en nuestro caso particular, los datos recogidos para el ángulo de 5 grados no han sido expuestos en ninguna de las gráficas de resultados experimentales.

En cuanto al apartado a), digamos que el aumento de la intensidad dispersada conlleva un incremento de la relación señal-ruido aumentando con ello la sensibilidad del método. Pero éste aumento está limitado, en parte, por la saturación del fotorreceptor, que tiene un máximo de intensidad (luminosa) medible de 10V. En cualquier caso apuntemos los siguientes tres parámetros que permiten aumentar la intensidad de luz dispersada.

- Número de partículas dispersoras.

- Tamaño de partícula.

- Angulo de medida.

El primero de ellos debe ser tratado con cuidado. Un incremento excesivo de la concentración de partículas puede conducir a la aparición de dispersión múltiple, lo que invalidaría los datos.

En cuanto al tamaño, señalemos que cuanto mayor es el tamaño de partícula, mayor es la intensidad difundida [37]; de cualquier manera, un determinado valor de intensidad se puede obtener con cualquier tamaño de partícula (dentro de ciertos límites), utilizando las concentraciones adecuadas.

Finalmente, señalemos que para un tamaño de partícula determinado, a mayor ángulo menor dispersión.

#### **III.2.2.2.- Fórmulas de medida.**

Nuestro seguimiento óptico de cualquier proceso de agregación se basa en el fenómeno de dispersión de luz por las partículas y agregados. Clásicamente se contemplan tres teorías sobre dispersión de luz por pequeñas partículas; estas teorías, abordadas en distinto grado según su interés particular para nuestro trabajo, se tratan en el apéndice 2 de esta obra. Como bien se sabe, estas teorías son la de Rayleigh [43], válida solo para partículas esféricas y para radios mucho

menores que la longitud de onda; en segundo lugar, en grado de complejidad, tenemos la teoría de Rayleigh-Gans-Debye [44], válida para partículas de cualquier forma (y por tanto, también aplicable a agregados), aplicable siempre que trabajemos con un índice de refracción relativo cercano a uno, y un  $\alpha$  (ver apéndice 2) pequeño. En la práctica, se aplicará siempre que la partícula o agregado tenga un tamaño comparable a la longitud de onda; finalmente encontramos la teoría de Mie [45], que supone la solución exacta al problema de la dispersión de luz por parte de una esfera isotrópica, homogénea y de tamaño arbitrario, pero que tiene el inconveniente de que no se puede aplicar a los diversos agregados que aparecen durante el proceso de desestabilización.

A la hora de obtener expresiones de trabajo válidas para el ámbito de la nefelometría, se ha optado [2] por asumir las siguientes hipótesis:

1) Utilizar la teoría de Mie para calcular la dispersión de luz provocada por una esfera (representativa de la partícula coloidal objeto de estudio).

2) Las interferencias entre las ondas dispersadas por las partículas se describirán a través de un factor de forma del tipo Rayleigh-Gans-Debye.

3) La concentración de agregados de cada especie viene dada por la cinética de Smoluchowski, asumiendo igual constante cinética independientemente de la reacción considerada. Bajo esta hipótesis, se considera lícita la utilización de la expresión (3.6).

La aplicación de 1) y 2) permite obtener la siguiente expresión de interés:

$$I_j(\theta) = j I_1(\theta) \left[ 1 + \left( \frac{2}{j} \right) A(j, \theta) \right] \quad (3.98)$$

donde  $I_j(\theta)$  es la intensidad de luz difundida a un ángulo  $\theta$  por un agregado compuesto por  $j$  esferas monodispersas aleatoriamente orientadas respecto a la luz incidente;  $I_1(\theta)$  es la intensidad de luz difundida a un ángulo  $\theta$  por una esfera simple, y  $A(j, \theta)$  es un factor configuracional denominado "factor de forma", fuertemente dependiente de la geometría del agregado y del ángulo de difusión.

Digamos algo sobre este factor de forma: según nuestra hipótesis de trabajo será calculado utilizando la teoría RGD. Sin embargo podemos afirmar que, al existir infinitas configuraciones geométricas distintas para los agregados (esto se pone de manifiesto para  $j$  suficientemente grande), la exacta evaluación de  $A(j, \theta)$  es imposible. Esto es, sin duda, un problema sin una solución concluyente e inequívoca. De manera tentativa Lips y col. [2] recurren a la estimación de los factores de forma en tres situaciones extremas: configuración lineal ( $A_L(j, \theta)$ ), configuración plana admitiendo máximo empaquetamiento de las partículas en el agregado ( $A_P(j, \theta)$ ) y configuración tridimensional de máximo empaquetamiento ( $A_T(j, \theta)$ ). Finalmente, para cada par  $(j, \theta)$  el factor de forma utilizado o global  $A_G(j, \theta)$  es la media aritmética de los tres valores anteriores.

Como decimos, esta solución no solo no es única, sino que también es muy discutible. Nosotros, más adelante, justificaremos nuestra particular elección de los factores de forma (para ver su forma analítica para las tres configuraciones, consultar el apéndice 2). Sin embargo, es necesario señalar, que esta ambigüedad en la elección de los factores de forma pudiera ser aprovechada en la práctica. Efectivamente: es bien conocido en el ámbito de la aplicación de la geometría fractal al estudio de los coloides ([47],[48],[49]), que la configuración espacial de los agregados depende fuertemente del régimen de agregación (rápido o lento); y esto conduce a la

idea de que se puede lograr un mejor ajuste teoría-experimento, quizás no con una misma (única elección) de los factores de forma, sino en cada caso con una particular elección de tales parámetros.

Tras este breve paréntesis, es conveniente, transformar (3.98) en una fórmula verdaderamente operativa donde aparezca la constante cinética. Para ello, determinemos la intensidad total difundida por la dispersión coloidal (que coagula) en un instante de tiempo adimensional  $E$  (ver 3.5). Por un lado es evidente que:

$$I_{\theta}(E) = \sum_{j=1}^{\infty} N_j(E) I_j(\theta) = \sum_{j=1}^{\infty} N_j(E) j I_1(\theta) \left[ 1 + \frac{2}{j} A(j, \theta) \right] \quad (3.99)$$

y si ahora utilizamos la condición

$$\sum_{j=1}^{\infty} N_j(E) j = N_0 \quad \forall E \quad (3.100)$$

la ecuación (3.99) toma la forma:

$$I_{\theta}(E) = I_{\theta}(0) \left[ 1 + 2 \sum_{j=2}^{\infty} \frac{N_j(E)}{N_0} A(j, \theta) \right] \quad (3.101)$$

donde  $I_{\theta}(0)$  es la intensidad difundida por el sistema estable, es decir, compuesto sólo por esferas monodispersas.

Esta ecuación (3.101) será la operativa en la práctica. Según la hipótesis de trabajo 3), queda claro que el término  $N_j(e)/N_0$  será sustituido según (3.6). Más concretamente, se distinguen



dos métodos diferenciados de obtener información a partir de (3.101).

#### FORMULA DE MEDICION BASADO EN EL METODO DE LAS PENDIENTES.

Al igual que en el método turbidimétrico nos limitamos a los primeros instantes del proceso, en los que sólo hallamos singletes y dobletes. En este simple caso el factor de forma  $A(2,\theta)$  no ofrece ninguna ambigüedad, y toma la forma:

$$A_j(h) = \frac{\text{sen}(2ah)}{2ah} \quad (3.102)$$

donde:

$$h = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_2 \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.103)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda incidente en el vacío,  $n_2$  el índice de refracción del medio dispersivo y  $a$  el radio de la partícula coloidal.

Con estas condiciones es directo obtener [3]:

$$\left[ \frac{1}{I_\theta(0)} \frac{dI_\theta(E)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = 2k' N_0 \left( \frac{\text{sen}(2ah)}{2ah} \right) \quad (3.104)$$

que se utilizará en la práctica:  $I_\theta(0)$  se mide con el sistema en condiciones de completa

estabilidad;  $dI_0(E)/dt|_{t=0}$  es la pendiente inicial de la curva  $I(t)$ , y por lo tanto también un observable;  $N_0$  es conocido así como el resto de parámetros del segundo miembro  $(\lambda, n_2, \theta)$ , con lo que se puede calcular la constante cinética  $K'$ .

FORMULA DE MEDICION BASADO EN EL METODO DE AJUSTE DE LA CURVA  $I(t)$ .

Como se muestra en el apéndice 2, disponemos de los factores de forma "lineales", "planos" y "tridimensionales" hasta agregados formados por trece partículas. Esto permite la obtención de la curva teórica  $I_0(t)/I_0(0)$  o mejor de  $I_0(E)/I_0(0)$  en función del parámetro (tiempo adimensional)  $E$ . Esta función, que es la evaluación de (3.101), es válida para un intervalo temporal mucho más amplio y permite ser comparada con la curva experimental  $I_0(t)$ .

De manera práctica, lo que se hace es trabajar hasta un valor de  $E=1$  (recuérdese la interpretación de  $E$ ). Para cada valor particular  $E'$ , se estima el valor teórico  $I_0(E')/I_0(0)$ . A continuación, y trabajando ya con la curva experimental, se determina el valor del tiempo  $t'$  que reproduce la intensidad teórica. De la igualdad  $E'=N_0K't'$ , se determina la constante cinética  $K'$ . Este procedimiento se repite para un número suficiente de valores de  $E$  dentro del intervalo  $(0,1]$ , tomándose como valor experimental la media de los resultados obtenidos.

### **III.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

#### **III.3.1.- Test de difusión simple e independiente para la homocoagulación en condiciones de difusión.**

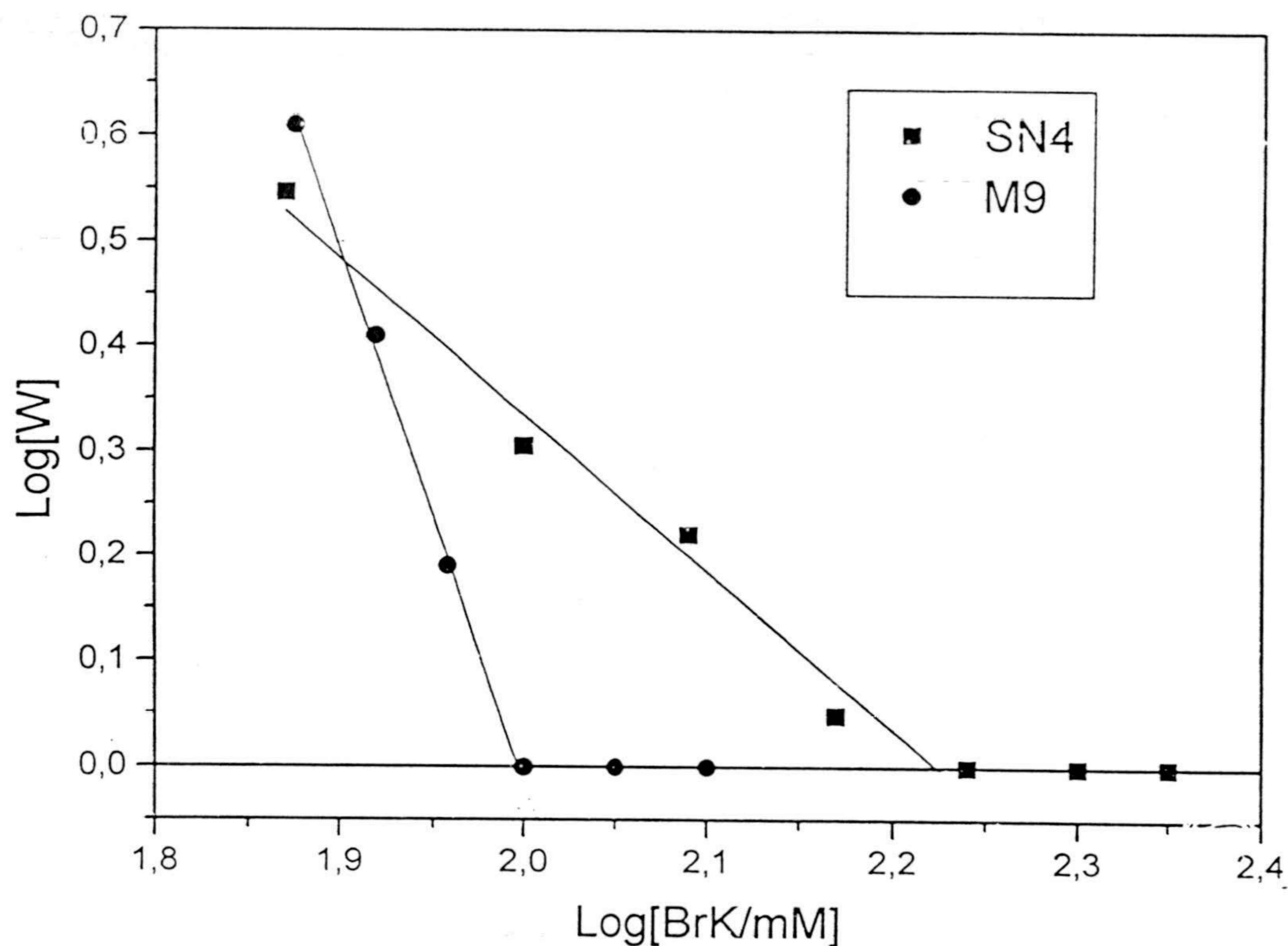
En este apartado se utiliza la turbidimetría y la nefelometría para la obtención de constantes cinéticas absolutas de homocoagulación en condiciones de difusión. Los datos obtenidos recordarán aquellos recogidos en algunas referencias [1] y que abren ciertas interrogantes sobre la interpretación de los resultados experimentales. Dando un paso más, se demostrará que si no se eligen valores convenientes de longitud de onda  $\lambda$  y densidad inicial de partículas en célula  $N_0$ , aparece dispersión múltiple, la cual invalida cualquier tratamiento posterior de la información experimental. Finalmente, y para el caso de la turbidimetría, se presentará un parámetro estrictamente experimental que parece gobernar la aparición o no de dispersión múltiple.

##### **II.3.1.1. Curvas de estabilidad.**

Se determinaron las curvas de estabilidad vía turbidimétrica para los sistemas SN4 y M9, y al pH del agua destilada. Estas pruebas son necesarias para determinar las concentraciones críticas de coagulación de ambos sistemas, o concentraciones de electrolito por encima de las cuales se produce la agregación del sistema en condiciones de difusión. Aclaremos que se utilizó sistemáticamente el bromuro potásico en las experiencias en las que interviene la fuerza iónica. Las experiencias de homocoagulación vía turbidimétrica se llevaron a cabo, añadiendo (inyectando) 0.6 ml de electrolito a 2.4 ml de solución que contiene las partículas coloidales (sean de SN4 o M9).

La figura 3.11 muestra el logaritmo del factor de estabilidad  $W$  en función del logaritmo de la concentración de electrolito (BrK) para los látex SN4 y M9. De la relación

lineal entre  $\text{Log}[W]$  y  $\text{Log}[\text{BrK}]$ , podemos obtener el punto de intersección con la abscisa (que se define como la concentración crítica de coagulación CCC). Este valor resulta ser de 175 mM para el látex SN4 y de 100 mM para el látex M9. Este parámetro es importante, pues nos permite seleccionar la fuerza iónica de las experiencias de homocoagulación realizadas (se utilizará una fuerza iónica de 250 mM), de manera que nos aseguremos de que las constantes cinéticas que se obtienen pertenecen al régimen de difusión.



*Figura 3.11: Resultados experimentales de  $\text{Log}[W]$  frente a  $\text{Log}[\text{BrK}]$  y rectas de ajuste para ambos látex.*

### III.3.1.2. Análisis Turbidimétrico.

El problema de la posible aparición de dispersión múltiple no es exclusivo de las técnicas turbidimétricas, sino que también se debe tener en cuenta en estudios de dispersión estática de luz [2]. Normalmente, trata de evitarse trabajando en las condiciones de máxima

dilución, aunque siempre dentro de los límites de detección del instrumento.

Un test práctico [44] para comprobar que trabajamos en condiciones de difusión de luz simple e independiente, consiste en duplicar la densidad de partículas en célula (de  $N$  a  $2N$ ) y comprobar que la intensidad difundida (al ángulo de medida objeto de estudio) se duplica. Veamos en que se traduce este test en términos de absorbancia. Para el caso de la luz transmitida, siempre que haya difusión simple e independiente, la variación de la intensidad  $I$  con la distancia  $x$ , considerando que la dispersión es estable (solo monómeros), viene dada por [46]:

$$-\frac{dI}{dx} = N_o C_s(a, \lambda) I \quad (3.105)$$

cuya integración conduce a:

$$I(x) = I_o \exp(-N_o C_s(a, \lambda) x) \quad (3.106)$$

y en particular, considerando que  $L$  es el paso óptico de la célula de medida:

$$I(x=L) \equiv I = I_o \exp(-N_o C_s(a, \lambda) L) \quad (3.107)$$

Por otro lado, queda claro recordando las definiciones de transmitancia  $T$  y absorbancia  $A$ :

$$T \equiv \frac{I}{I_o}; \quad A = -\text{Log}_{10} T \quad (3.108)$$

que la absorbancia inicial  $A_i$  con una densidad de partículas  $N_i$  valdrá:

$$A_i = -\text{Log}_{10} \exp(-N_i C_s(a, \lambda) L) \quad (3.109)$$

Si ahora consideramos, que a la misma longitud de onda  $\lambda$ , tenemos una densidad de partículas  $N_f = 2N_i$ , se obtiene fácilmente una absorbancia final dada por:

$$A_f = -2 \text{Log}_{10} \exp(-N_i C_S(a, \lambda) L) \quad (3.110)$$

con lo cual, es evidente que:

$$\frac{A_f}{A_i} = 2 \quad (3.111)$$

Así pues, ya tenemos un test razonable para comprobar si nos encontramos o no en condiciones de difusión simple e independiente en el caso de las medidas turbidimétricas: doblar la densidad de partículas en célula (siempre en condiciones de total estabilidad) y comprobar que se duplica la absorbancia.

A continuación, nos disponemos a aplicar este test a una diversidad de situaciones experimentales, caracterizadas esencialmente por el par de variables  $(N_o, \lambda)$ . Pero como sabemos por anteriores epígrafes, hay dos métodos de obtener el valor de la constante cinética de formación de dímeros, por lo que distinguiremos los resultados obtenidos por uno y otro camino.

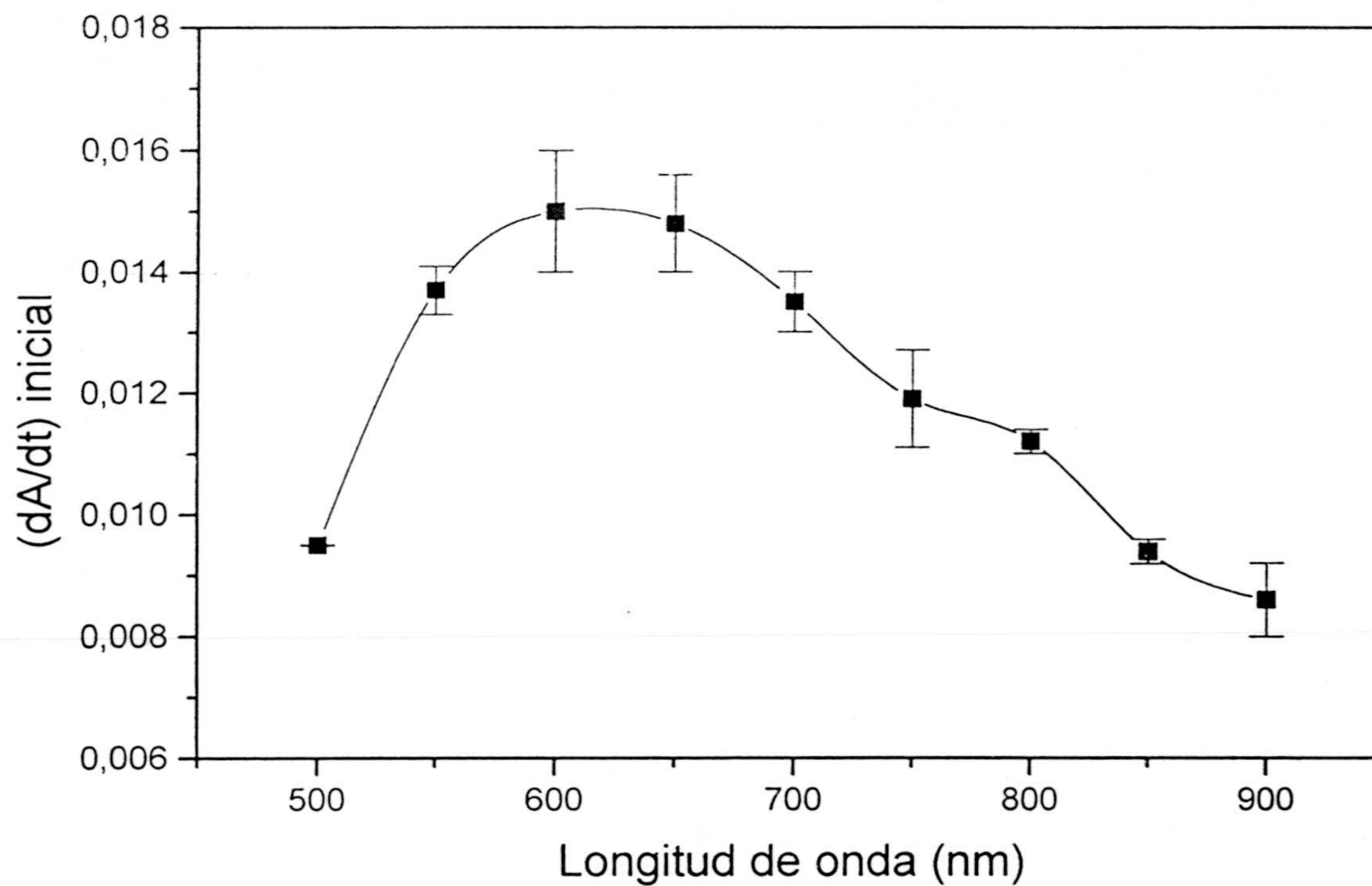
#### A) ANÁLISIS TURBIDIMÉTRICO BASADO EN EL MÉTODO DE LAS PENDIENTES.

Esto es, utilizando como fórmula de medida (con todas las hipótesis que esto conlleva) la expresión (3.87).

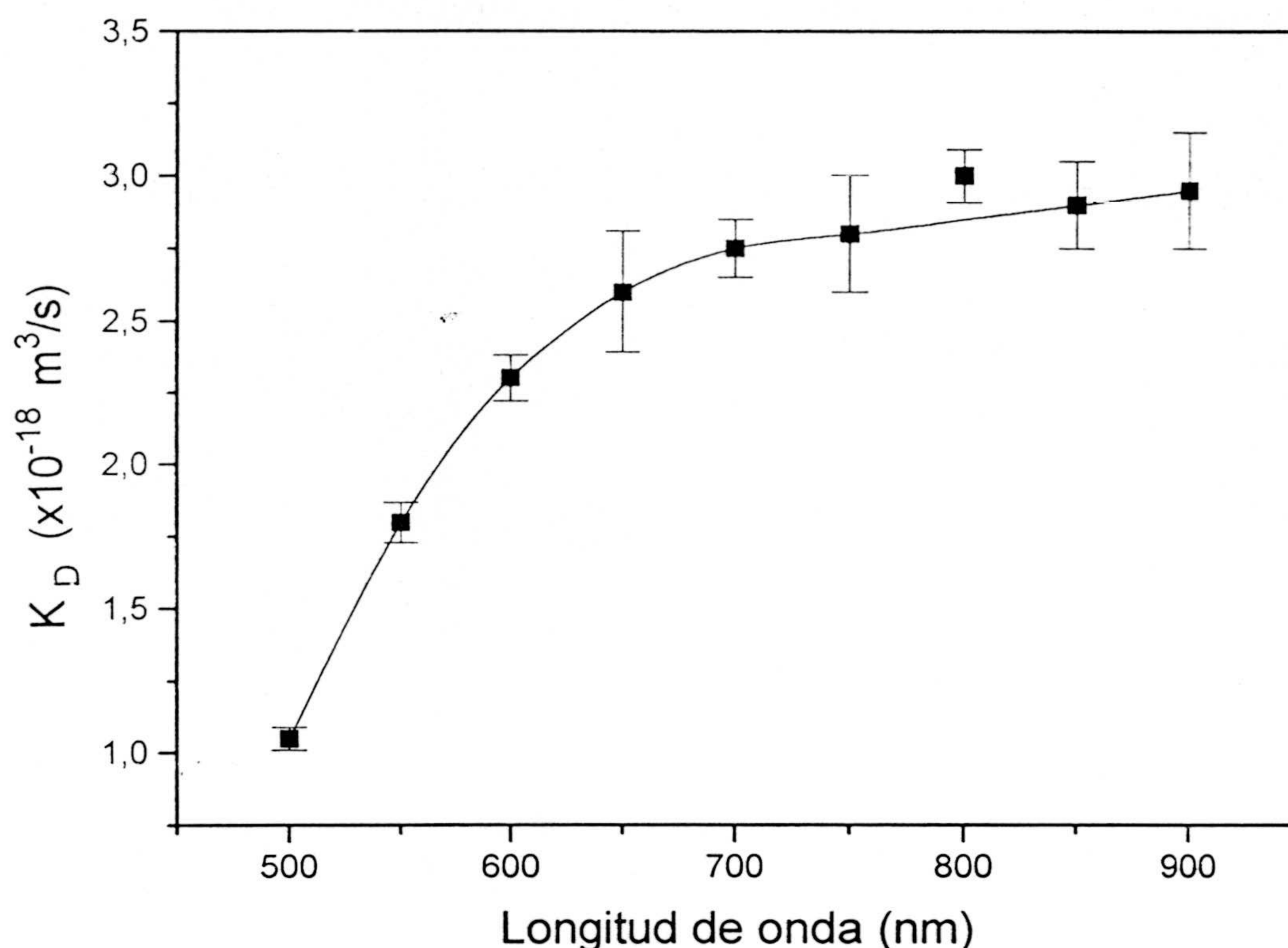
La figura 3.12 presenta para el látex SN4, la evolución de las pendientes iniciales de la curva  $A(t)$ . En todos los casos se trabaja con una concentración de partículas en célula de  $10^{16}$  p/m<sup>3</sup>. Las secciones eficaces de dispersión de singletes y dobletes fueron evaluadas haciendo uso de la teoría de dispersión de luz R.G.D. [41].

Por otro lado, la figura 3.13 muestra la evolución de las constantes cinéticas con la longitud de onda, obtenidas a partir de la gráfica anterior y haciendo uso de (3.87). Lo que se observa es que por encima de una longitud de onda crítica de 650 nm se obtiene un valor constante para la constante cinética de formación de dímeros en condiciones de difusión.

Este valor constante resulta ser de  $2.8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ .



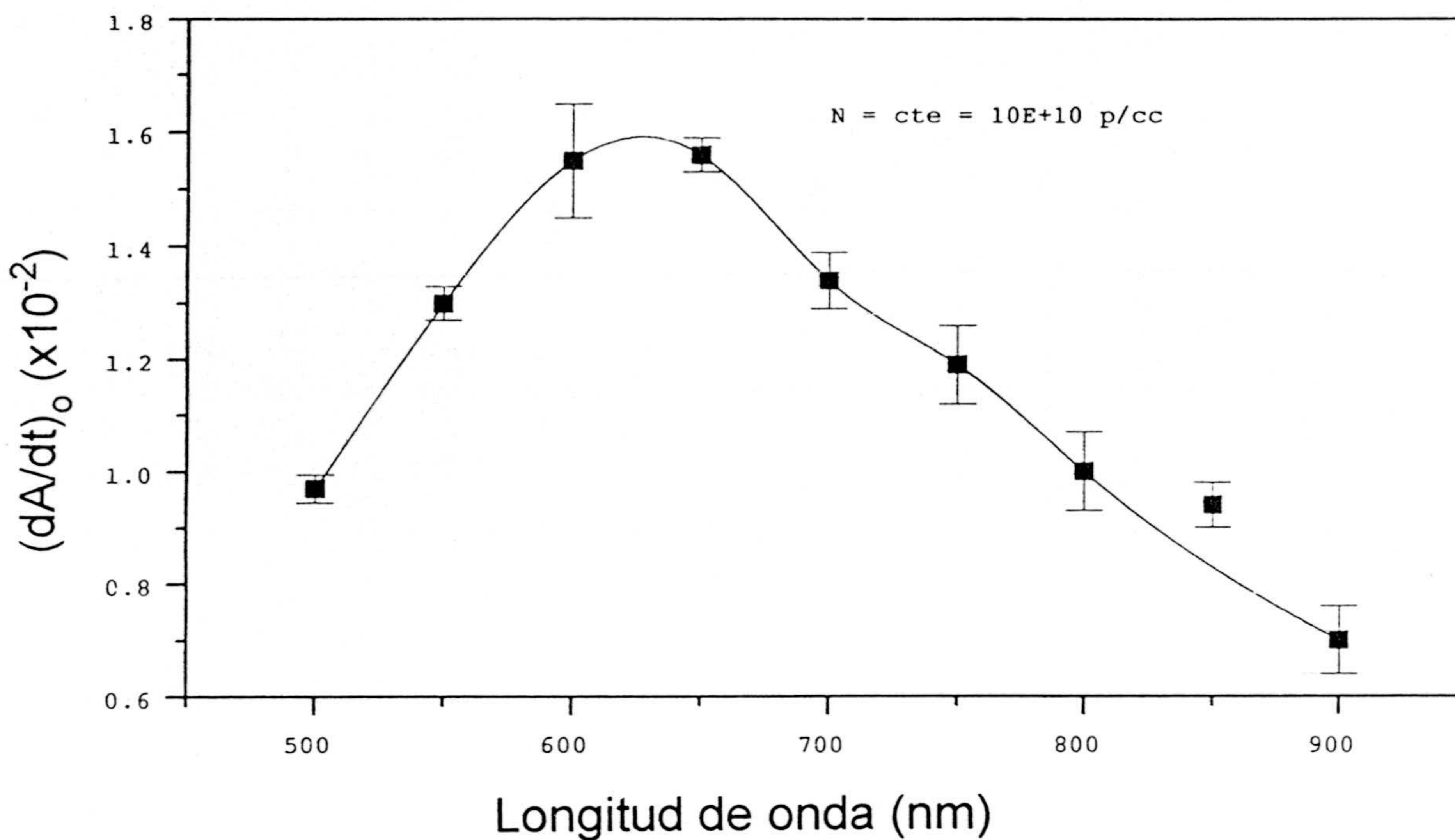
*Figura 3.12: Evolución de las pendientes iniciales de un proceso de homocoagulación con la longitud de onda.*



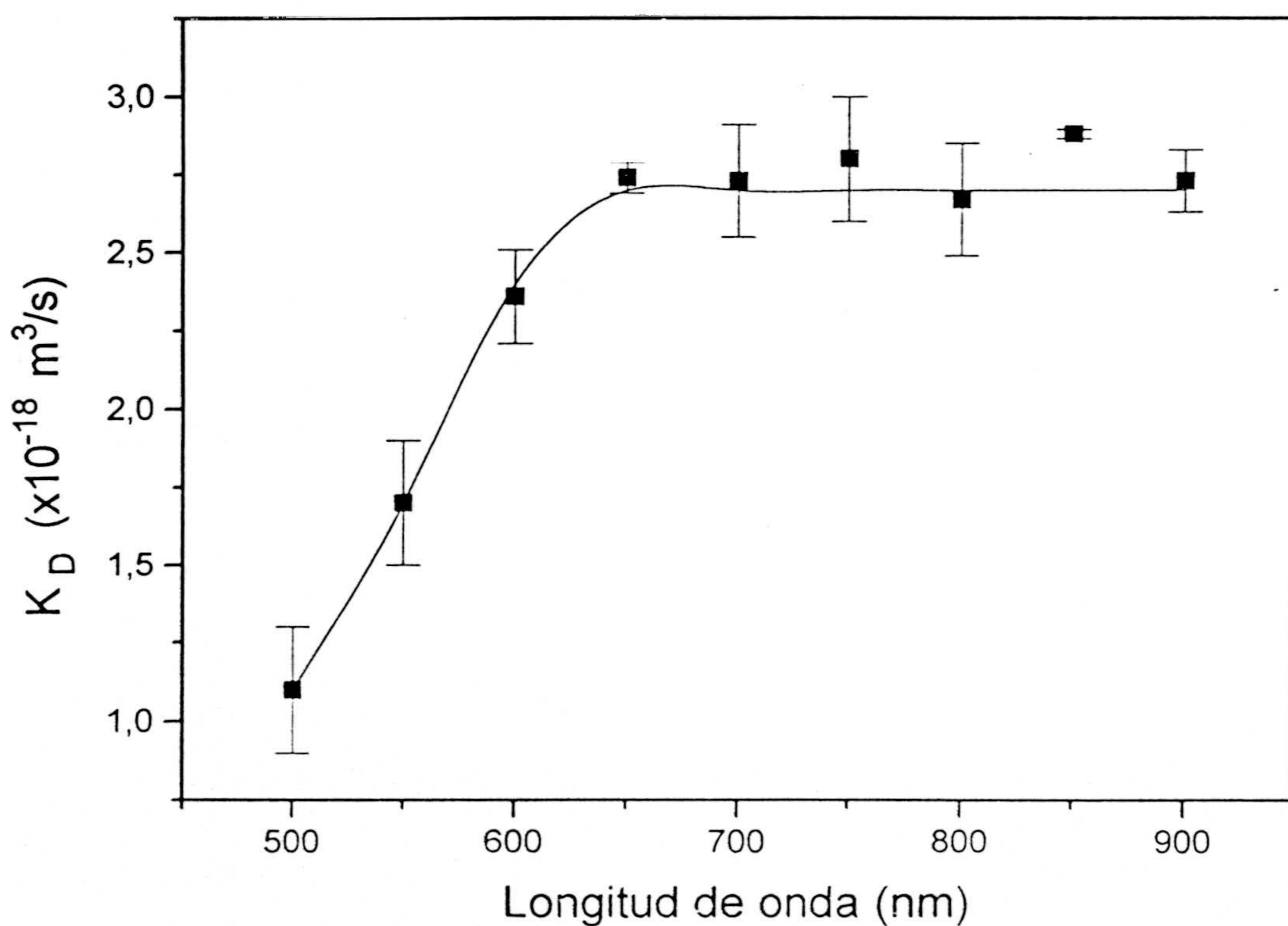
*Figura 3.13: Constantes cinéticas obtenidas mediante análisis turbidimétrico y haciendo uso de las pendientes iniciales de un proceso de agregación.*

Para el sistema M9 las figuras 3.14 y 3.15 muestran la misma información experimental; de su análisis se desprenden las mismas conclusiones en cuanto a evolución de las constantes, longitud de onda crítica (650 nm) y valor de la constante en el plateau ( $2.7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ ); esto no debe de sorprendernos, pues desde el punto de vista óptico, el tamaño de las microesferas así como su índice de refracción son las etiquetas identificativas, y los dos sistemas son de la misma naturaleza (poliestireno) y tienen el mismo tamaño.



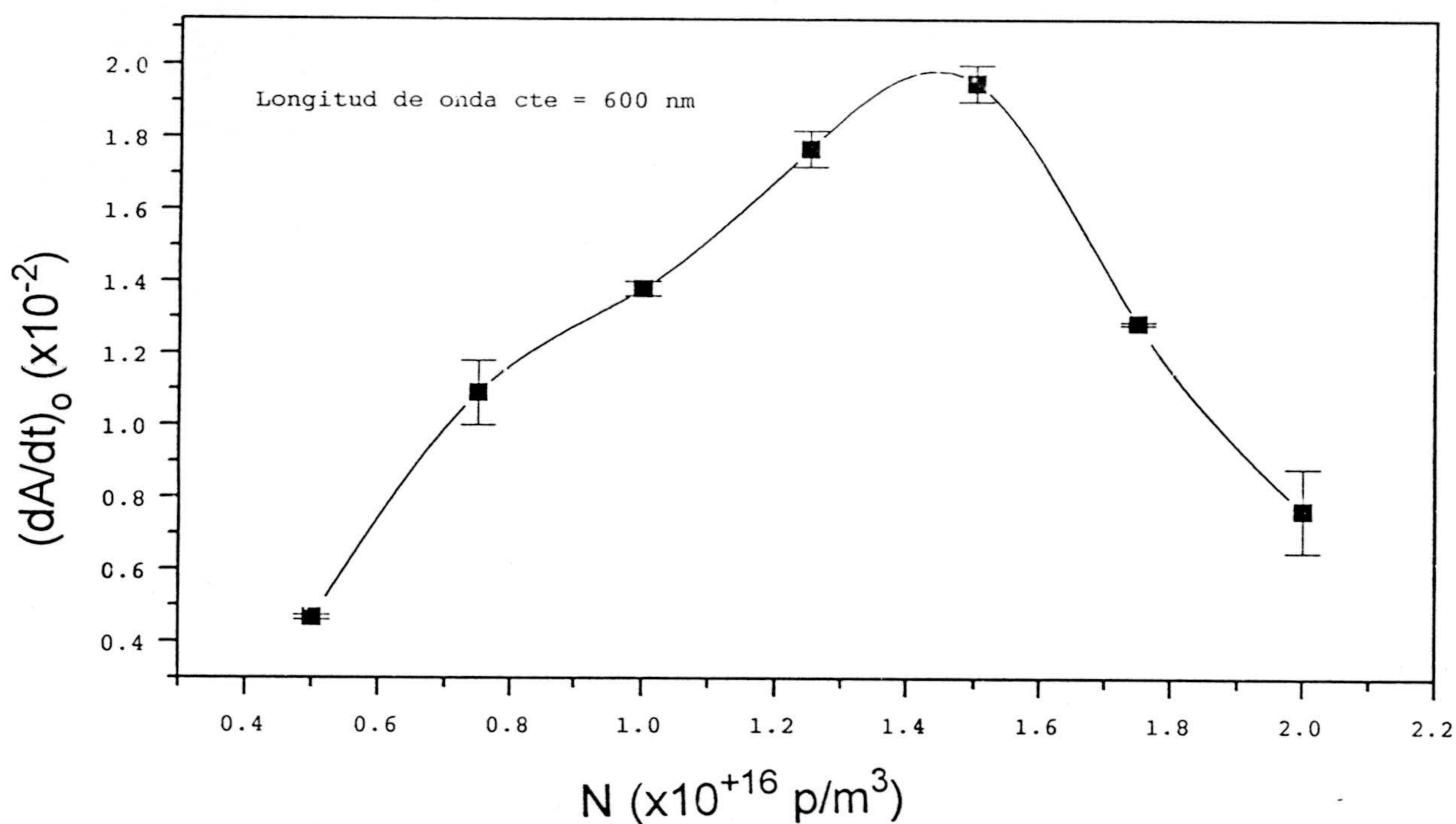


*Figura 3.14.*

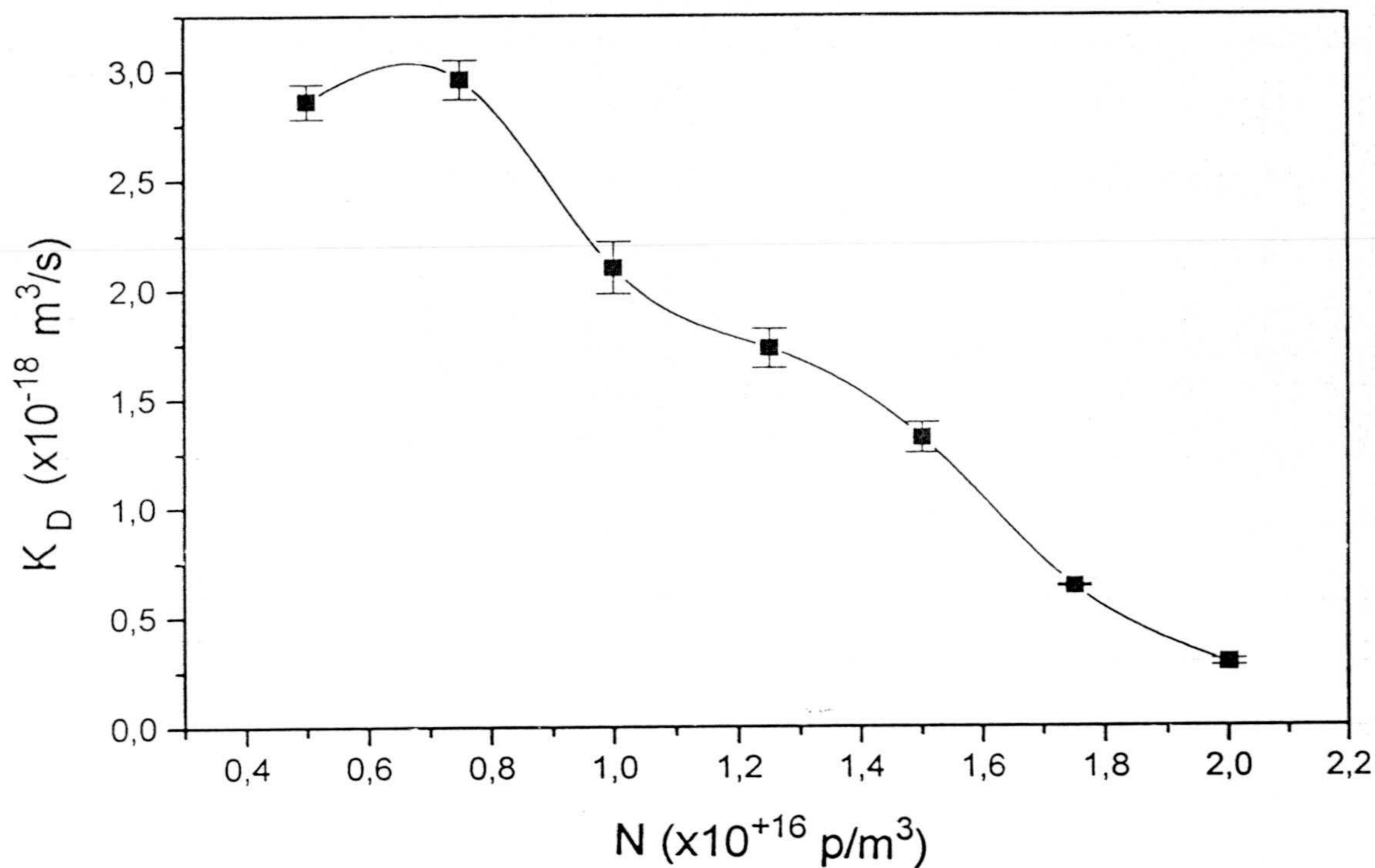


*Figura 3.15.*

Las figuras 3.16 y 3.17 muestran la evolución de las pendientes iniciales y de constantes cinéticas con el número de partículas, determinadas de igual manera que en el caso anterior, para el látex M9. En éste caso, la longitud de onda se mantiene constante, y con un valor de 600 nm. Lo que se observa es que por debajo de una densidad de partículas crítica de  $7.5 \cdot 10^{15}$  p/m<sup>3</sup> se obtiene un valor constante para la constante cinética que, por otro lado, coincide con el referido en la figuras anteriores.



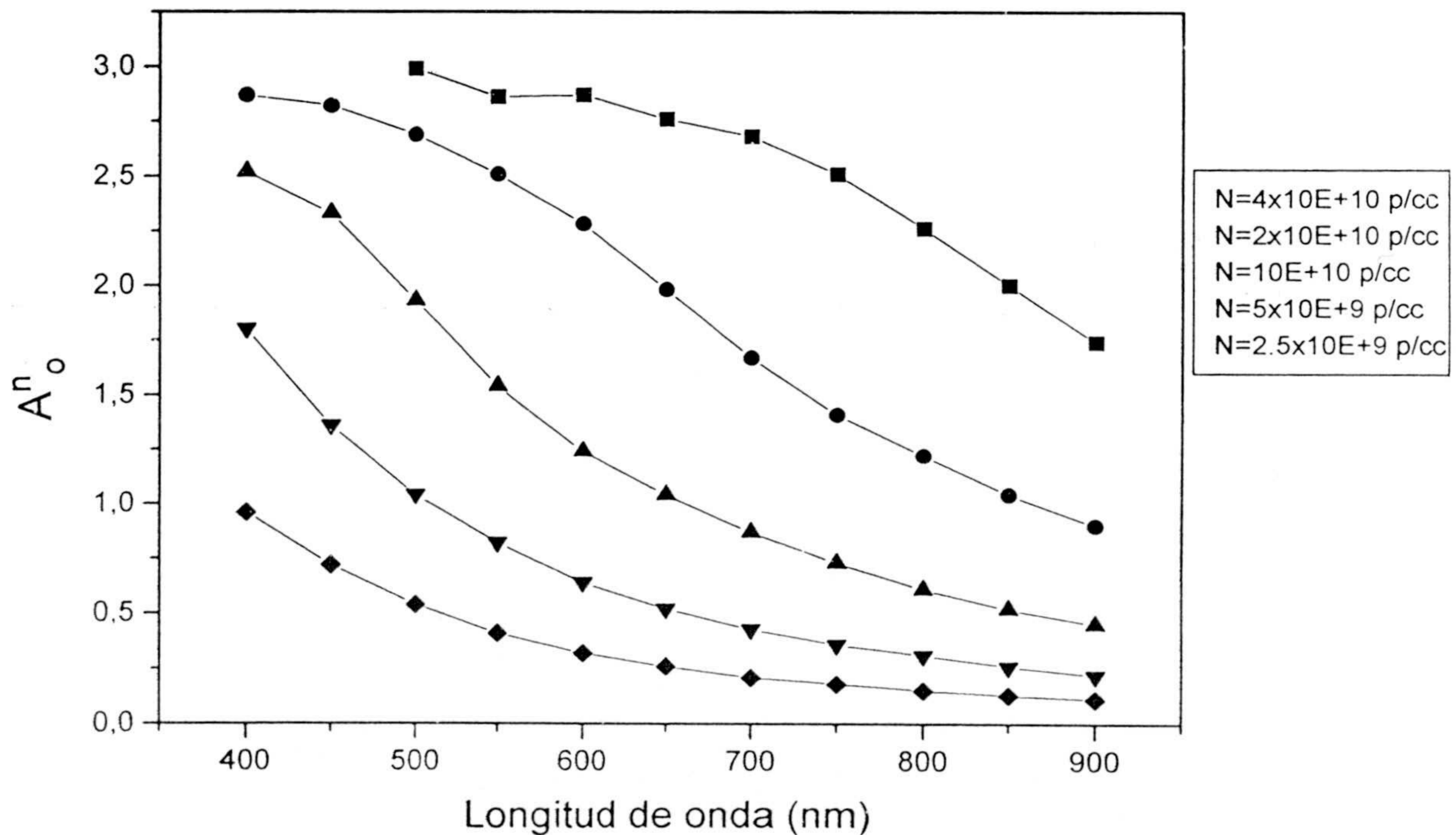
*Figura 3.16: Pendientes iniciales obtenidas mediante análisis turbidimétrico para el sistema M9. En este caso se mantiene constante la longitud de onda y se varía el número de partículas en célula dentro de un intervalo razonable.*



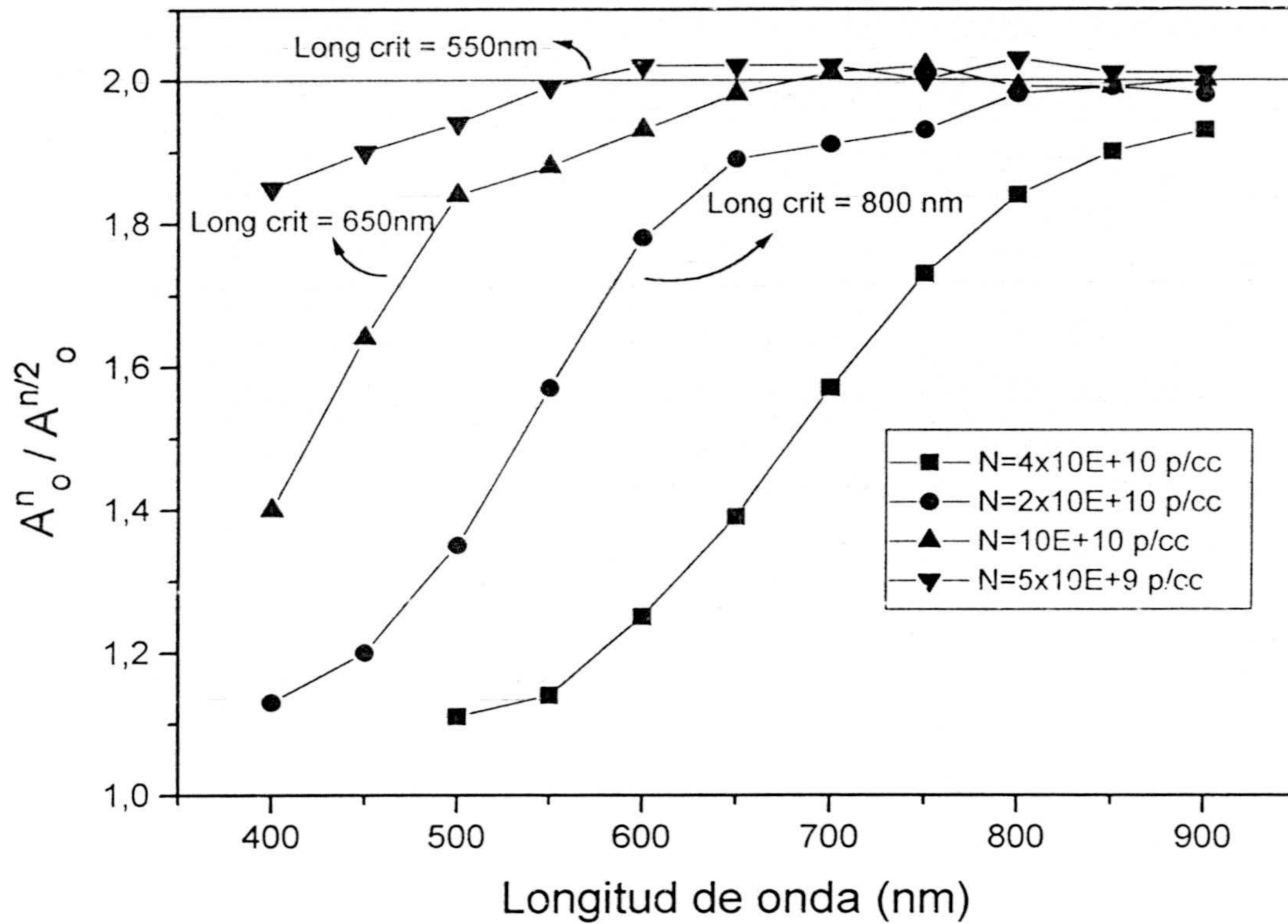
*Figura 3.17: Constantes cinéticas obtenidas utilizando el método (turbidimétrico) de las pendientes para el sistema M9. La presencia de un plateau proporciona el valor de la constante cinética que se pretende determinar.*

Para el látex SN4 se obtienen idénticos resultados que no reproducimos para evitar reiteraciones. Cabe reseñar que curvas como estas fueron encontradas en trabajos anteriores [1] trabajando con sistemas de distinto tamaño. En esos trabajos se argumentó, sin aportar una explicación clara, que lo que ocurría a altas densidades de partícula (por encima de  $N_c$ ) y a bajas longitudes de onda (por debajo de  $\lambda_c$ ) era una pérdida de sensibilidad del dispositivo. La ausencia de una clara respuesta a este punto ha provocado interpretaciones divergentes de estas curvas [49], ya que suponen que hay una dependencia de la constante cinética de heterocoagulación con la densidad de partículas. Este apartado trata de aclarar definitivamente este punto dando una explicación razonable.

Se llevaron a cabo numerosas medidas de absorbancia en función de la longitud de onda para un intervalo amplio de densidades de partícula ( $2.5 \cdot 10^{15} - 4 \cdot 10^{16}$  p/m<sup>3</sup>), en condiciones de completa estabilidad del sistema (sólo monómeros). Esto se logra añadiendo 0.6 ml de agua destilada en la ejecución de las experiencias. El aspecto de estas medidas se muestra en la figura 3.18; por otro lado, estos datos se transforman convenientemente para obtener la importante figura 3.19; aquí es donde aplicaremos el test de dispersión simple. Lo que se observa es que, para todas las concentraciones menos para la mayor, existe una longitud de onda crítica que separa dos regiones: a la derecha, para longitudes de onda superiores a la crítica, se verifica que  $A^n / A^{n/2} = 2$ , y que por lo tanto, según (3.111) significa que la dispersión de luz es simple e independiente; y otra, a la izquierda, que no verifica el test de buen comportamiento, por lo que habrá que concluir que se trata de una región de dispersión múltiple. Se observa para  $N = 10^{+16}$  p/m<sup>3</sup>, una longitud de onda crítica de 650 nm, justo la misma que, a la hora del cálculo de constantes cinéticas, separaba también dos regiones claramente definidas: de constancia o no en el valor de las constantes cinéticas.

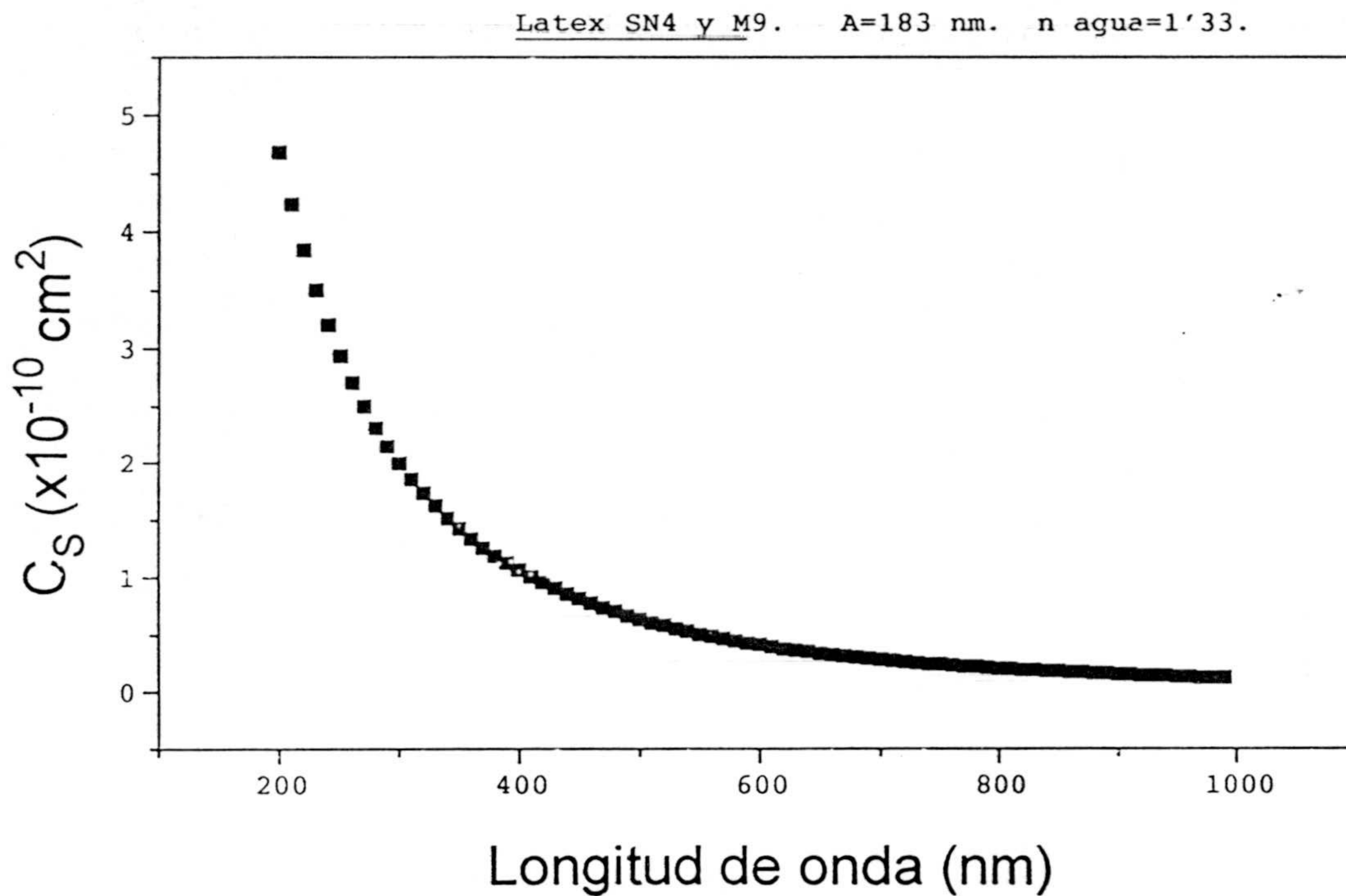


*Figura 3.18: Absorbancia inicial en condiciones de completa estabilidad.*



*Figura 3.19: Aplicación del test de difusión simple e independiente. Para cada concentración de partículas existen dos regiones claramente definidas que explicarán ciertos valores disparatados para las constantes cinéticas obtenidas turbidimétricamente.*

Por otro lado, se observa que la longitud de onda crítica es mayor cuanto mayor es la densidad de partículas considerada. Para comprender este hecho, consideremos la figura 3.20, que representa la sección eficaz de dispersión de luz de singletes de diámetro 365nm en función de la longitud de onda. Como se observa, la sección eficaz crece al disminuir la longitud de onda.

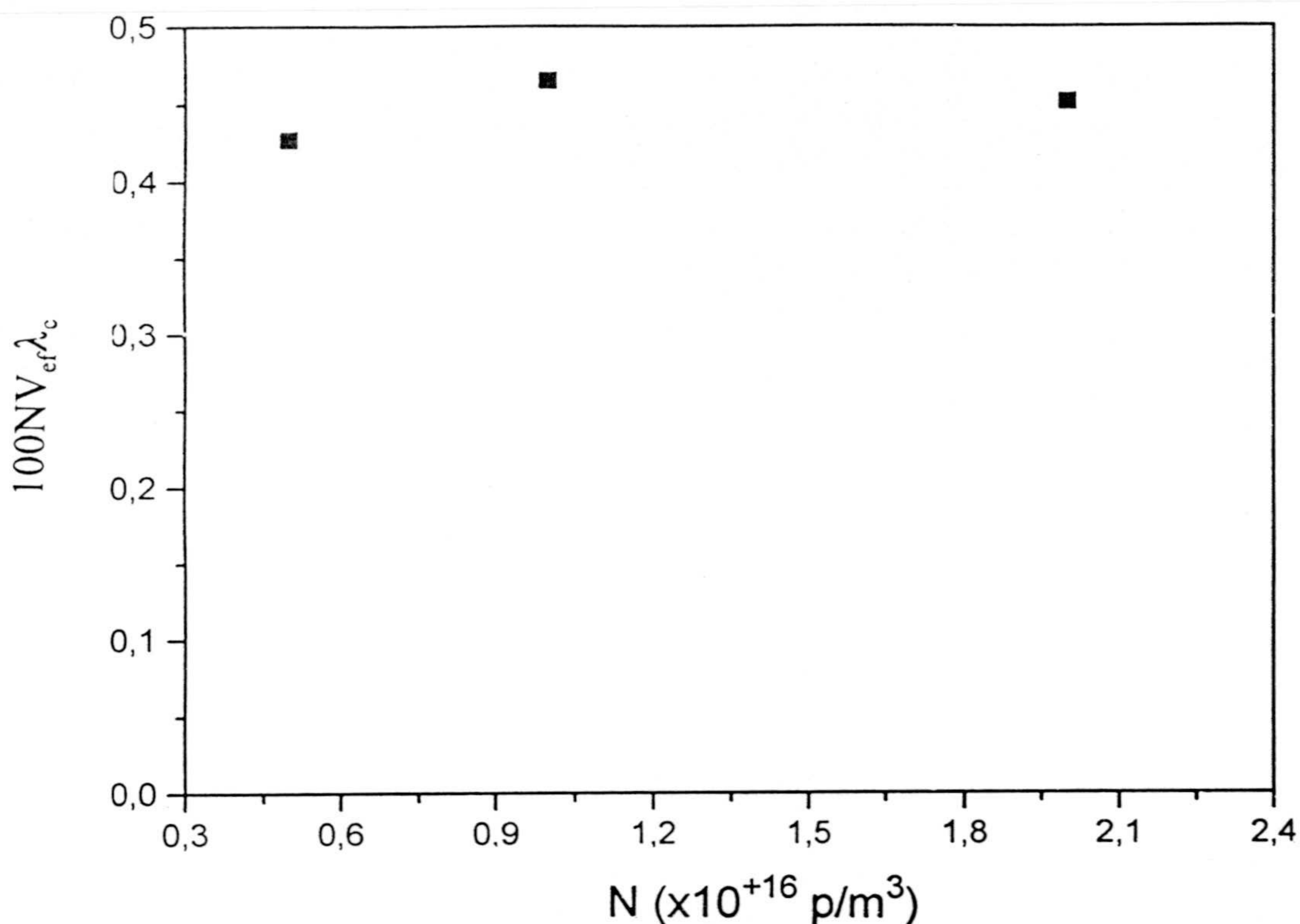


*Figura 3.20: Evolución de la sección eficaz de dispersión de luz de singletes de diámetro 365 nm en función de la longitud de onda.*

Ahora parece lógica la siguiente explicación: para cada valor de  $N$  (figura 3.19), conforme vamos disminuyendo  $\lambda$ , de manera efectiva (óptica) estamos aumentando el contenido de sólido en muestra; esta pérdida de dilución es la que provoca la aparición de dispersión múltiple. Por ello, cuanto más alto es  $N$ , más alta es la longitud de onda crítica, pues antes se produce tal concentración crítica efectiva.

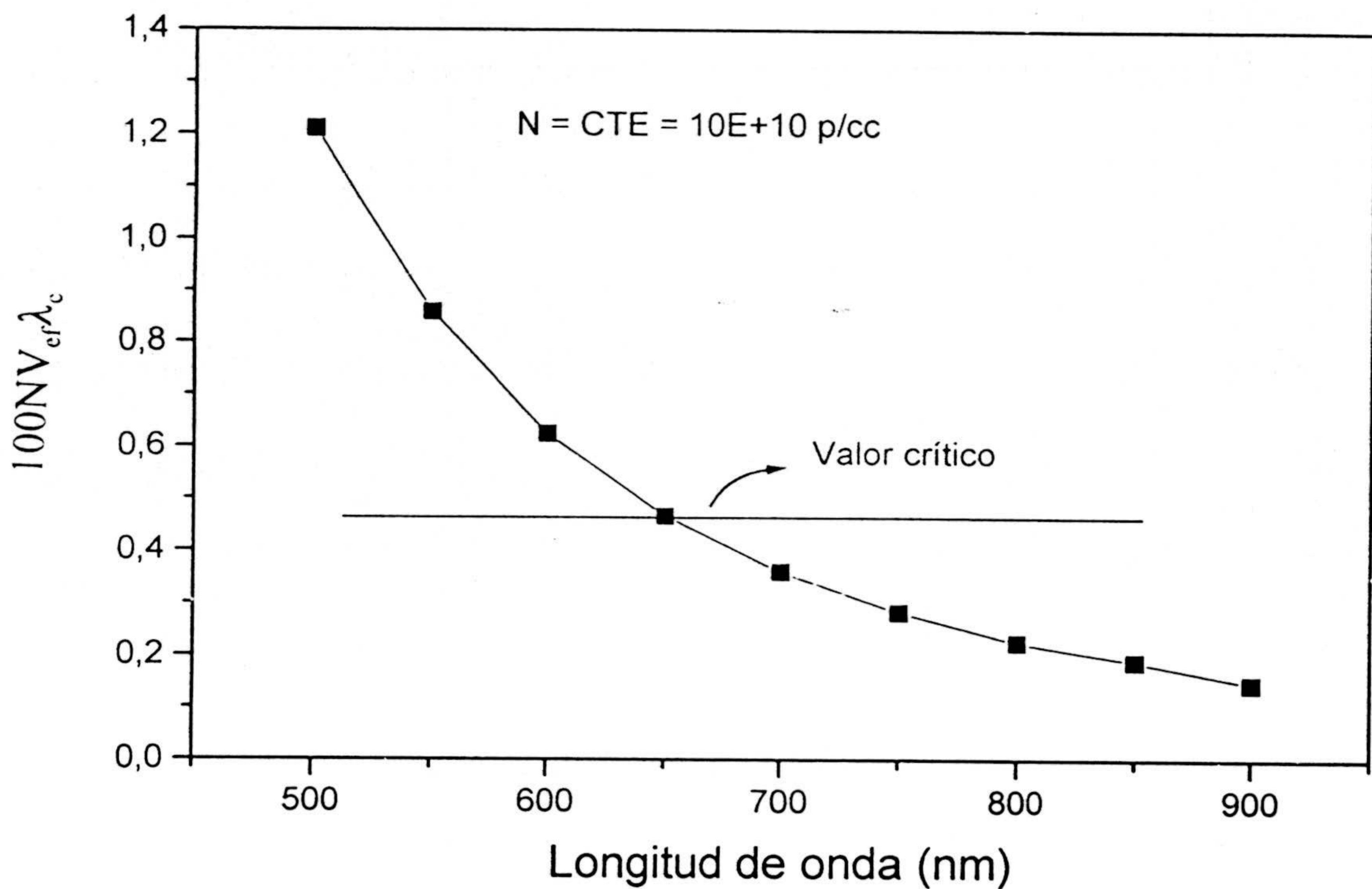
Para comprobar esta hipótesis, se utilizaron los valores de las longitudes de onda críticas  $\lambda_c$  para cada  $N$ , obtenidas experimentalmente (figura 3.19). Para cada longitud de onda crítica, puede hablarse de un volumen de partícula efectivo crítico, de valor  $V_{ef}(\lambda_c) = 4/3\pi(R(\lambda_c))^3$ , donde  $R(\lambda_c)$  es el radio efectivo (óptico) deducido del valor de la sección eficaz de dispersión de luz a la longitud de onda crítica  $C_S(\lambda_c)$ . La figura 3.21 representa el tanto por ciento del volumen efectivo de sólido en muestra para cada  $N$ , y que

viene dado por  $100N_{ef}(\lambda_c)$ . Como se observa, aparece un valor constante de éste parámetro, para las tres concentraciones en las que se halló un valor crítico de la longitud de onda en la aplicación del test.

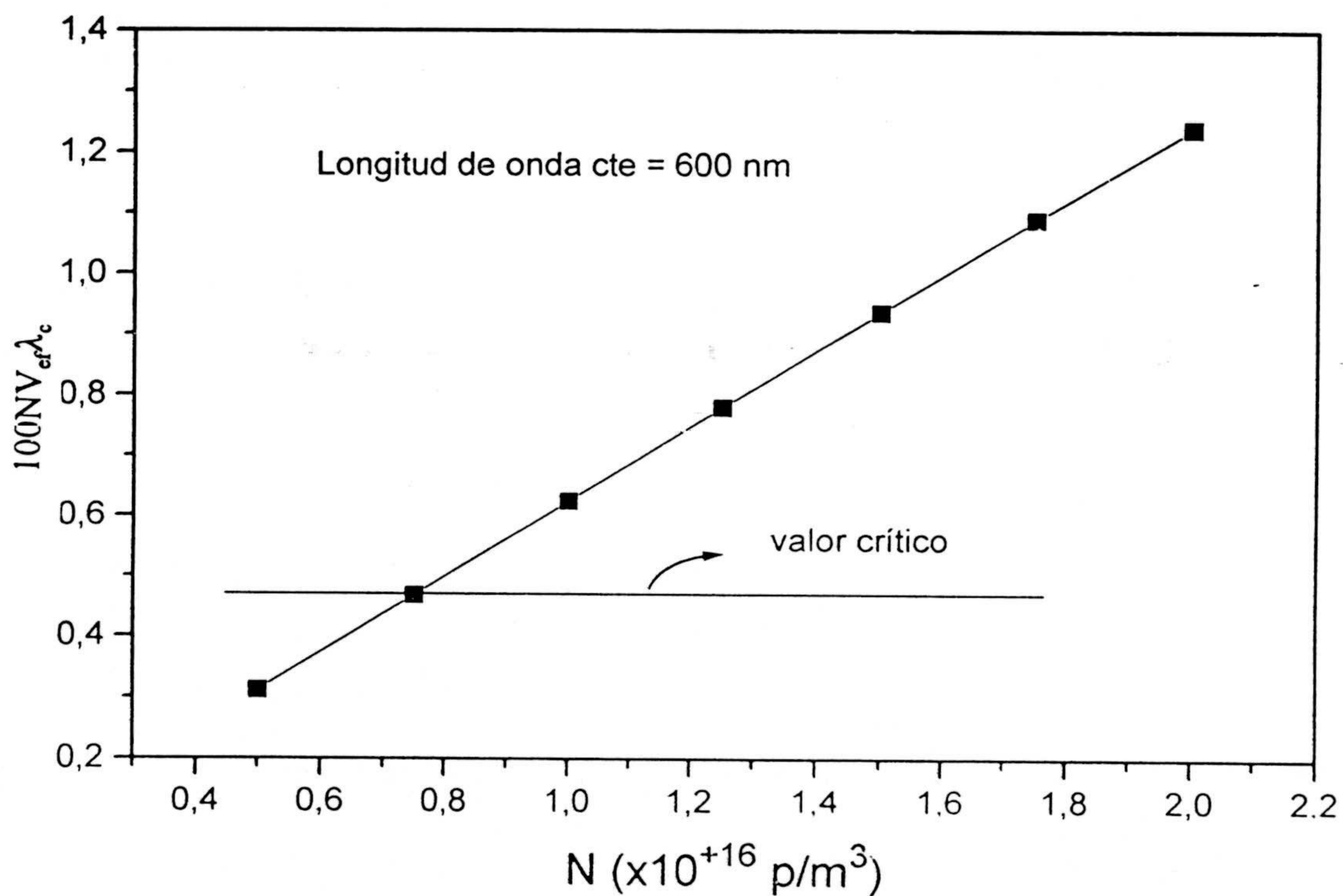


*Figura 3.21: La constancia del producto  $100N_{ef}(\lambda_c)$  para las tres concentraciones estudiadas parece reforzar la hipótesis de que es el volumen efectivo de sólido en muestra el que determina la presencia o no de dispersión simple e independiente.*

Finalmente, para comprobar el intervalo de variación de este parámetro, se representó su variación para las condiciones experimentales de las figuras 3.12-3.14 y 3.16. Las figuras 3.22 y 3.23 evidencian que, efectivamente, coincide el punto en el que se supera un valor crítico (sea disminuyendo la longitud de onda o aumentando el número de partículas), con aquel en el que se obtienen valores discordantes para las constantes cinéticas de homocoagulación.



*Figura 3.22.*



*Figura 3.23.*

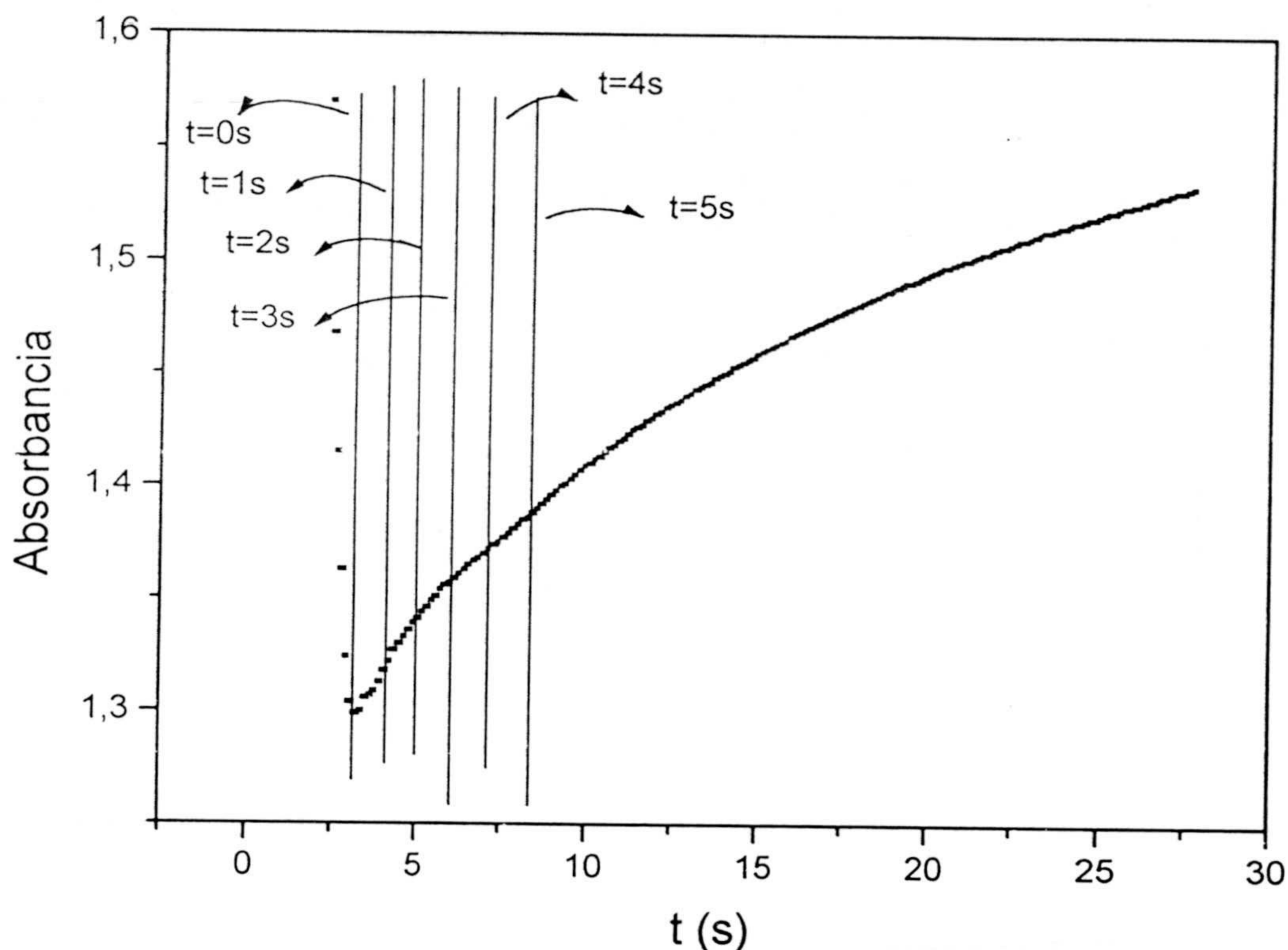


Como conclusión mas relevante de este estudio, cabe destacar que el parámetro físico que parece gobernar la aparición o no de dispersión múltiple es el volumen efectivo de sólido en la muestra. Cuando éste parámetro crece, sea por unas razones u otras (disminución de  $\lambda$  o aumento de  $N$ ), de forma que supera cierto valor crítico, aparece el fenómeno de la dispersión múltiple y no se obtienen valores concordantes para las constantes cinéticas.

#### B) ANALISIS TURBIDIMETRICO BASADO EN EL METODO DE AJUSTE DE LA CURVA $A(t)$ .

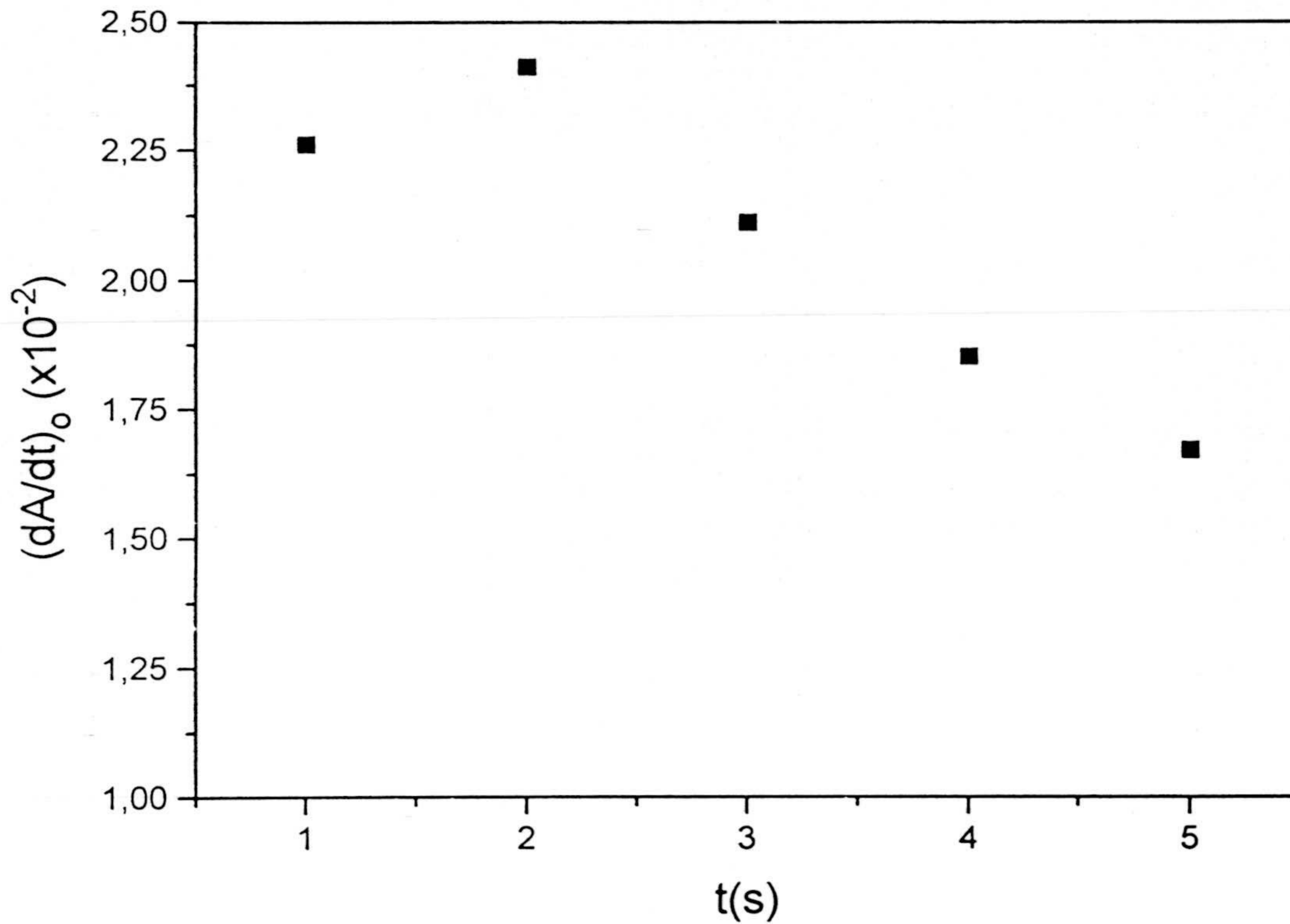
Debe quedar claro que todo lo referente a la aplicación del test de dispersión múltiple, test que se realiza en condiciones de completa estabilidad del sistema (inyectando agua destilada a la muestra), es común a éste y al anterior apartado. Así, debemos recordar que éste método alternativo de obtención de constantes cinéticas tiene sentido cuando éstas existen, es decir, cuando la curva  $A(t)$  no toma la forma trivial  $A(t) = \text{cte} = A_0$  (posterior a la inyección). De esta manera, y para fijar objetivos, lo que pretendemos en este apartado es, básicamente, restringirnos a las regiones de buen comportamiento óptico (ya conocidas del apartado A) (dispersión simple e independiente) y obtener el valor de las constantes cinéticas obtenidas por el método alternativo de ajuste de la curva  $A(t)$ . De la presentación de resultados, se deducirán importantes conclusiones prácticas, que inducirán a pensar en la ventaja de utilizar un método "automático" frente a otro "manual" de tratamiento de datos. La figura 3.24 muestra el aspecto típico de una gráfica  $A(t)$  obtenida en turbidimetría. La experiencia representada, fue realizada para el látex SN4 con una  $\lambda = 700\text{nm}$ , con una densidad inicial de partículas  $N_0$  de  $10^{16} \text{ p/m}^3$  y con una concentración de electrolito [BrK] de 250 mM. A la izquierda de la línea vertical arbitrariamente considerada como  $t=0$ , lo que encontramos es el transitorio correspondiente a la inyección de electrolito en muestra; de esta forma, queda claro que sólo el tramo continuo, a la derecha de  $t=0\text{s}$ , es el que permite obtener información. Por otro lado, la existencia de coagulación se pone de manifiesto por el aumento progresivo de la absorbancia en el tramo continuo; esto es

debido a que los agregados dispersan más luz que los monómeros, y tanta más cuanto mayores son.

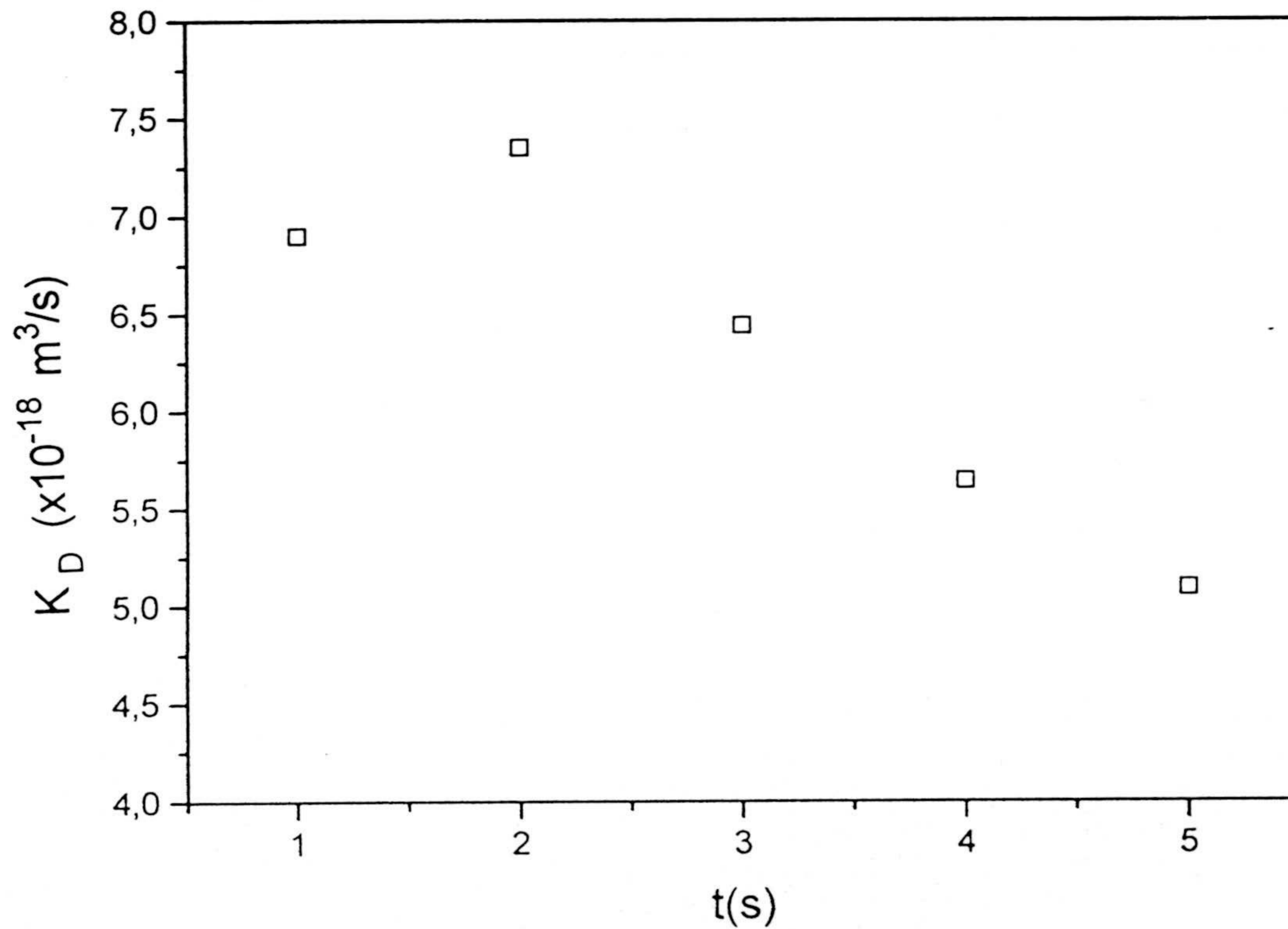


**Figura 3.24:** Cambio en la absorbancia de la suspensión del látex SN4 después de añadir una alta concentración de electrolito ( $[BrK]=250\text{ mM}$ ,  $N_0=10^{16}\text{ p/m}^3$ ).

A partir de esta figura también se puede comprobar la fiabilidad del método de obtención de constantes cinéticas a partir del trazado de pendientes iniciales. En definitiva, vemos que aunque la curva presenta gran suavidad, pretendemos detectar la influencia de las pequeñas irregularidades. Para ello, determinamos la pendiente inicial de la curva  $A(t)$  considerando siempre dos puntos entre los que trazar la recta tangente: el primero, el correspondiente a  $t=0\text{s}$ , y el segundo, el correspondiente sucesivamente a  $t=1\text{s}$ ,  $t=2\text{s}$ ,  $t=3\text{s}$ ,  $t=4\text{s}$  y  $t=5\text{s}$ . La figura 3.25 muestra la variación de las pendientes iniciales, que como se ve es muy significativa (gran sensibilidad a las pequeñas irregularidades), mientras que en la figura 3.26, que utiliza (3.87) para la conversión de datos, muestra la gran dispersión (2.5 unidades) obtenida en el valor de las constantes. Este impedimento, en la práctica, trata de solventarse, realizando un gran número de medidas de cada punto.



*Figura 3.25: La elección del intervalo temporal para el trazado de pendientes iniciales resulta problemática debido a la dispersión de valores obtenidos.*

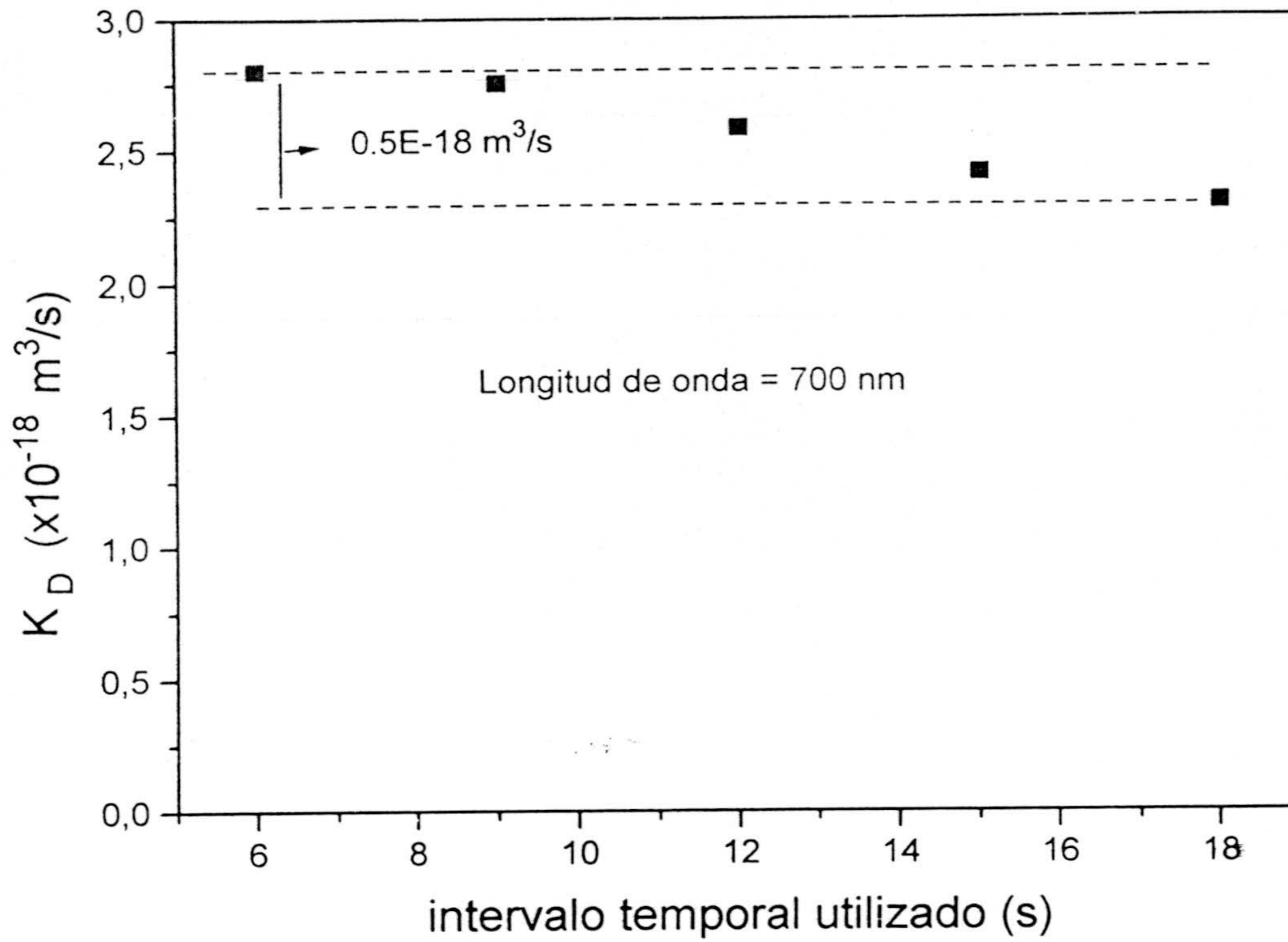


*Figura 3.26: La dispersión en los valores de las pendientes iniciales se traduce en dispersión en los valores de las constantes cinéticas.*

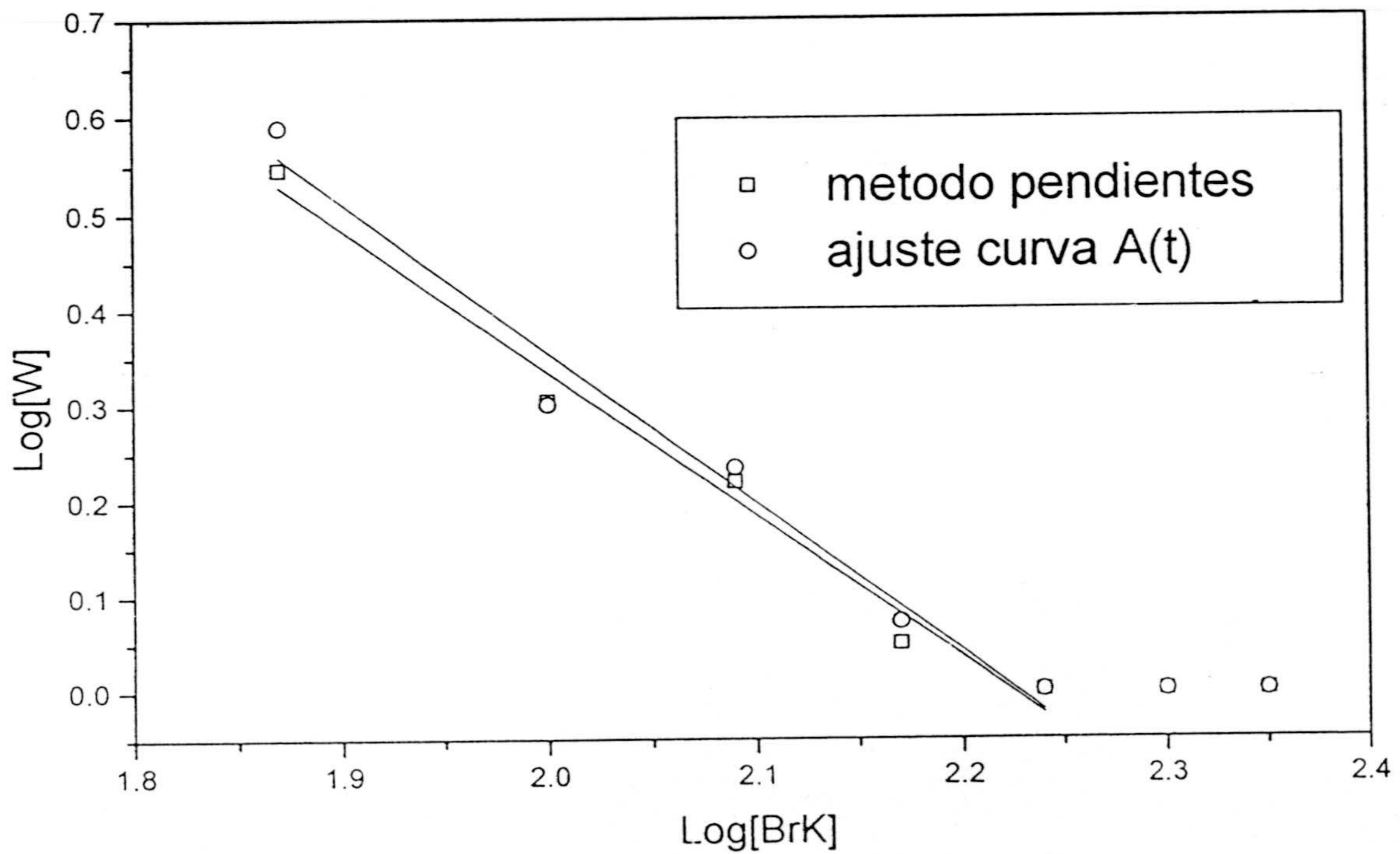
Una vez visto esto, pretendemos comparar estos resultados con los obtenidos a partir del método de ajuste. Para ello, con el archivo ASCII obtenido de cada experiencia, y utilizando el programa ORIGIN 3.0, que será el que calcule automáticamente los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la curva que mejor ajusta, sólo nos queda por decidir con qué tramo de la curva deseamos trabajar. Para un valor de  $N_0$  de  $10^{16}$  p/m<sup>3</sup> (valor típico de trabajo) y suponiendo un valor de  $K_D$  semejante al de Smoluchowski (sobre  $5.5 \cdot 10^{-18}$  m<sup>3</sup>/s) resultará un valor de  $t_{1/2} \sim 20$  s, luego ya sabemos que ese intervalo temporal marca un límite superior.

La figura 3.27 muestra la variación de la constante cinética obtenida mediante la aplicación del método de los ajustes a la curva de la figura 3.24, en función del intervalo temporal utilizado en el ajuste (cualquier intervalo comienza, obviamente en  $t=0$ s). Para cada intervalo, el programa ORIGIN proporciona los valores de  $a$ ,  $b$  y  $c$  que mejor ajustan, con lo que aplicando (3.95), (3.96) y (3.97) se determina el valor de  $K_D$ . Como se observa, en contraposición con la figura 3.24, la constante cinética así obtenida es mucho menos sensible al intervalo temporal de trabajo, pudiendo hablarse de un error medio de 0.5 unidades cometido en su determinación. Los resultados presentados en las figuras 3.24 - 3.27 son muy similares a los obtenidos en multitud de experiencias.

En cuanto a los resultados cuantitativos, la figura 3.28 muestra el aspecto de la curva de estabilidad obtenida para el látex SN4, mediante la utilización de ambos métodos. Como se ve, su aspecto es muy similar, y se obtiene un valor de la concentración crítica de coagulación (CCC) de 175 mM. Un resultado semejante se obtuvo para el látex M9.

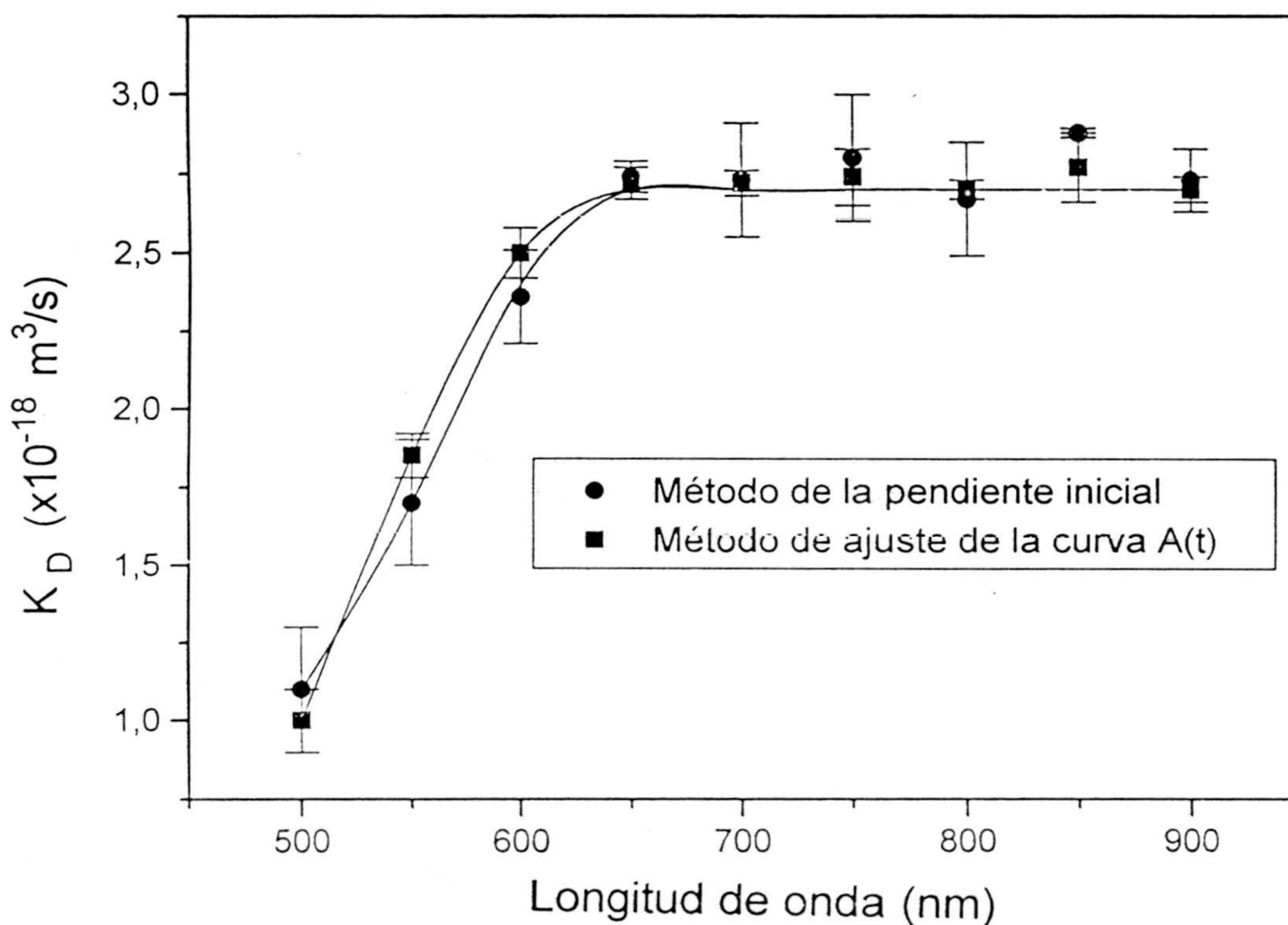


*Figura 3.27: Variación de la constante cinética de formación de dobletes en función del tiempo utilizado para el ajuste de la curva A(t).*

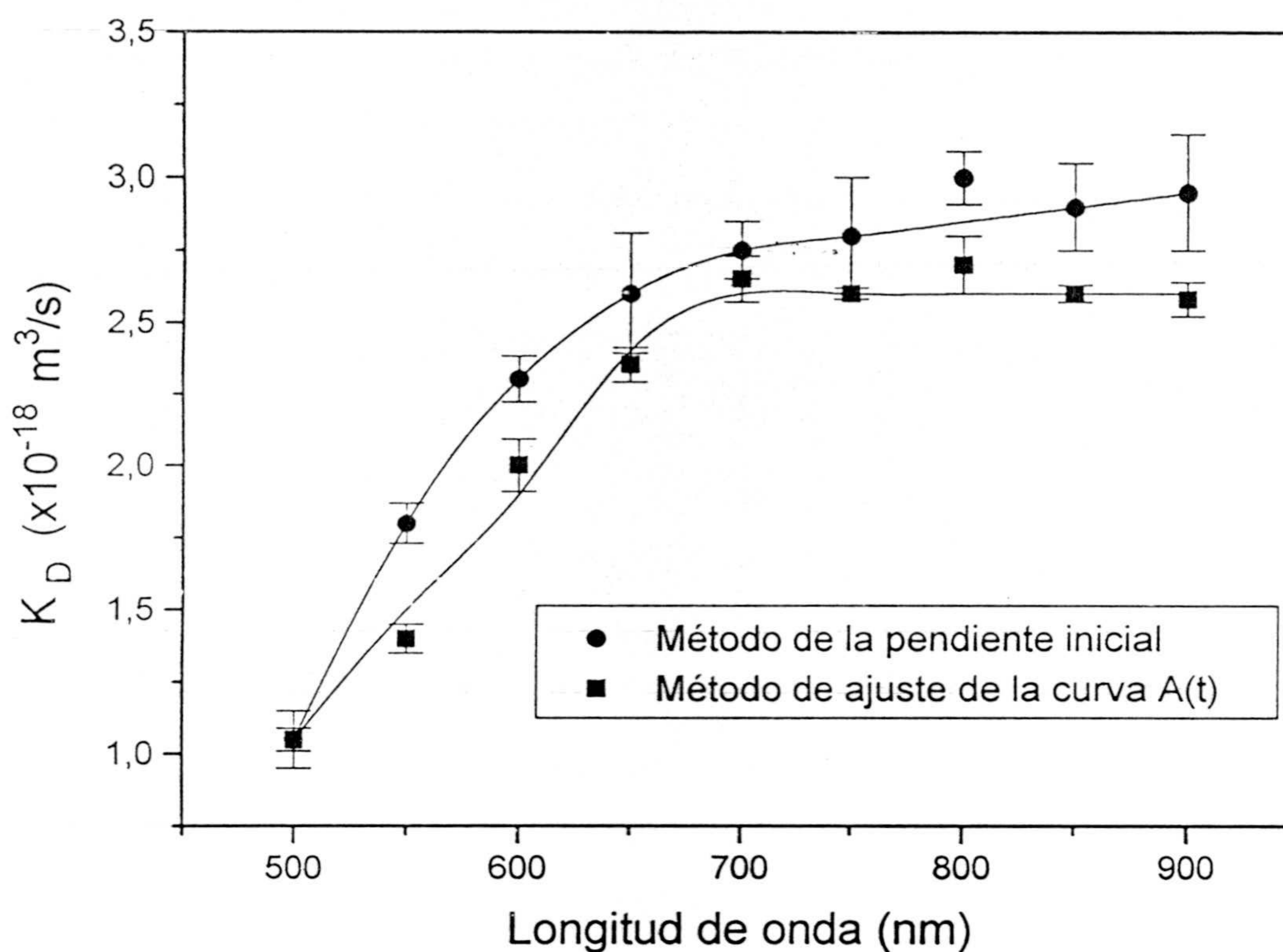


*Figura 3.28: Curvas de estabilidad para el sistema SN4 utilizando el método del trazado de pendientes iniciales y de ajuste de la curva A(t). Los resultados son muy similares.*

Finalmente, las figuras 3.29 y 3.30 presentan las constantes cinéticas obtenidas por ambos métodos para los sistemas M9 y SN4, en un amplio barrido en longitudes de onda, utilizando siempre un valor de  $N_0$  de  $10^{16}$  p/m<sup>3</sup> y una concentración de electrolito (BrK) de 250 mM. Sólo para longitudes de onda superiores a 650 nm se obtiene en ambas gráficas valores concordantes de  $K_D$ , resultado ya recogido en el apartado A) anterior y explicado en términos de dispersión múltiple en la región de  $\lambda < 650$  nm. También se observa en ambas gráficas menores errores en los puntos experimentales obtenidos mediante el ajuste de la curva  $A(t)$  (los errores se obtienen a partir de la consideración de las tres medidas realizadas para cada punto); afortunadamente, en la región de  $\lambda$  superiores, el valor del plateau y que nosotros asociamos con el valor de la constante cinética se asemeja razonablemente siguiendo uno u otro método y para ambos sistemas. Es necesario apuntar, con el fin de evitar futuras contradicciones, que en el caso de la heterocoagulación, la inexistencia de expresiones análogas a (3.4), impide por ahora un tratamiento similar.



*Figura 3.29. Evolución de las constantes cinéticas de formación de dobletes (difusión) para el sistema M9.*



*Figura 3.30. Evolución de las constantes cinéticas de formación de dobletes (difusión) para el sistema SN4.*

### III.3.1.3.- Análisis Nefelométrico.

La nefelometría presenta, frente a la turbidimetría, un número de ventajas fáciles de comprender. Por un lado, nos encontramos con una inyección automática frente a una manual; esto es característico del sistema de inyección, no del espectrofotómetro o nefelómetro. Así, en las experiencias nefelométricas se realiza la inyección automática y simultánea de las soluciones presentes en dos jeringas de  $1 \text{ cm}^3$  de capacidad. Para el caso de la homocoagulación, encontramos en una de ellas la disolución coloidal preparada para obtener una cierta concentración final de partículas en célula. Aquí, la fuerza iónica es la del pH a la que se encuentre tal dispersión. La otra jeringa porta la fuerza iónica (siempre

BrK, salvo que se advierta lo contrario) que provocará la desestabilización del sistema.

Por otro lado, la nefelometría es una técnica que permite trabajar con muy diversas concentraciones  $N$  de partículas en célula (abarcando varios órdenes de magnitud), lo que permitirá situarse siempre en regiones de dispersión simple e independiente o, si se desea, ralentizar (diluyendo) o acelerar (concentrando) la cinética de coagulación.

Pero sin duda alguna, la ventaja fundamental de la nefelometría frente a la turbidimetría se desprende del análisis de las fórmulas de medición. Efectivamente, de (3.87) se infiere que para la turbidimetría  $(dA/dt)_0 \propto N^2$ , mientras que para la nefelometría ocurre que  $I_0(t)/I_0(0) \propto N$  (ver (3.101) y (3.104)). Esto implica que los errores provenientes de la indeterminación de la densidad de partículas en célula son el doble en turbidimetría que en nefelometría. Y ocurre que el error asociado a  $N$  (densidad inicial de partículas en célula) o  $\Delta N$  son importantes; éstos proceden, por un lado, de los errores que acompañan al diámetro de partícula y, por otro, de los errores procedentes de la indeterminación del contenido en sólido de la muestra (obtenidas en las pruebas de peso seco).

De esta manera, y antes de presentar el cuerpo de resultados experimentales en nefelometría, parece claro la superioridad de ésta técnica frente a la turbidimetría.

Pasemos ahora a realizar tal análisis: las condiciones finales (tras la inyección) en la célula de medida serán muy semejantes a las relatadas anteriormente para el caso de la turbidimetría, esto es, una fuerza iónica de 250 mM para asegurarnos un proceso de agregación en condiciones de difusión.

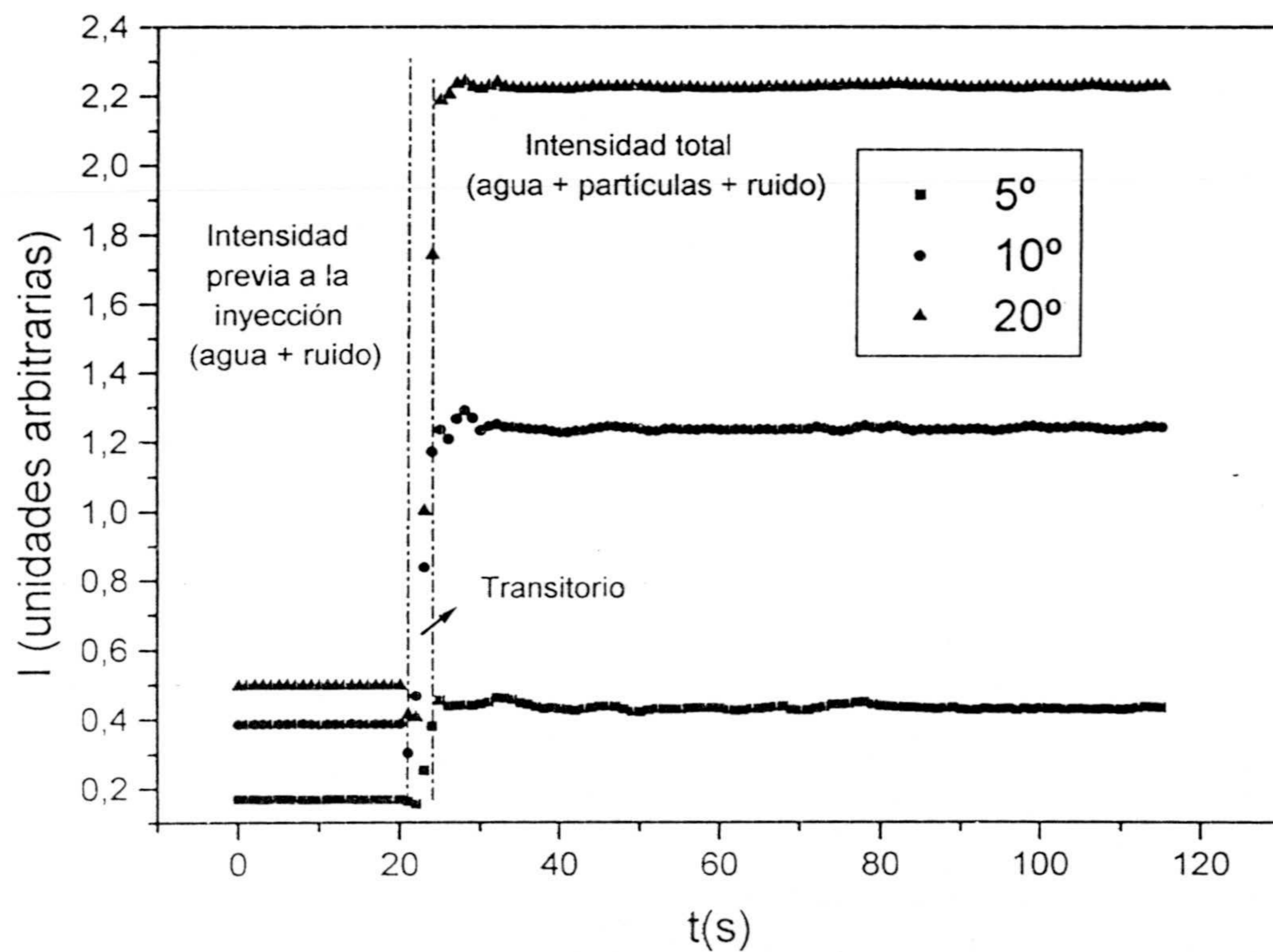
Pero las experiencias realizadas para los sistemas SN4 y M9 pueden ser analizadas mediante dos métodos.



A) ANÁLISIS NEFELOMÉTRICO BASADO EN EL MÉTODO DE LAS PENDIENTES.

Del análisis de la expresión de trabajo indicada para este caso (3.104) se desprende que, para un ángulo de dispersión de (5, 10 ó 20 grados) no solo se requiere la pendiente inicial de la curva  $I_{\theta}(t)$ , sino también el valor de  $I_{\theta}(0)$ , que no es otra cosa que la intensidad difundida por el sistema en condiciones de completa estabilidad (sólo monómeros, justo antes de iniciarse el proceso de agregación).

Para cada concentración de partículas y para cada sistema (aunque esto no debiera influir al ser del mismo tamaño), se llevó a cabo de manera previa la inyección de agua destilada junto a la dispersión para determinar tal parámetro  $I_{\theta}(0)$ . La figura 3.31 es un ejemplo de tales experiencias.

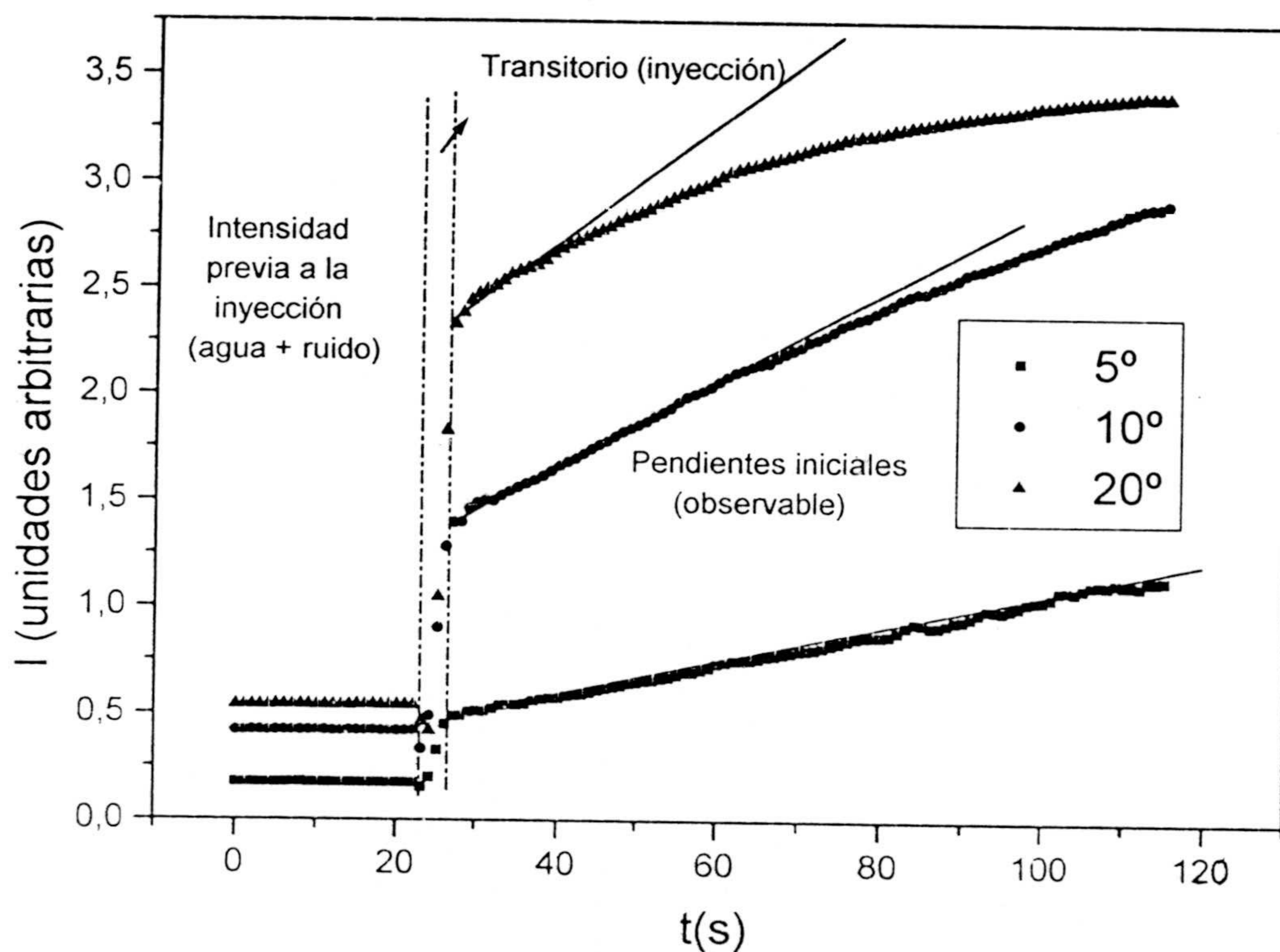


*Figura 3.31.*

Previo a la inyección, y debido al riguroso proceso de limpieza llevado a cabo al

finalizar cada experiencia, encontramos agua destilada en la célula, por lo que la intensidad difundida es debida al agua más el ruido del dispositivo. Entre las dos líneas verticales discontinuas queda enmarcado el breve proceso de inyección (transitorio). Una vez terminado éste, la constancia de la intensidad dispersada con el tiempo (para cada ángulo) nos informa de la estabilidad del sistema y nos proporciona el valor de  $I_0(0)$  + agua + ruido.

La figura 3.32 presenta, en contraposición a la anterior, la apariencia del triple registro  $I^0(t)$  (para  $\theta=5^\circ, 10^\circ, 20^\circ$ ) en una experiencia de agregación. El aspecto es, en las dos primeras regiones, completamente análogo al anterior, mientras que el aumento de la intensidad difundida con el tiempo informa de la existencia de un proceso de agregación. Ya se sabe que el valor de los factores de forma de los agregados que se van formando explica este hecho (los agregados difunden más luz que los monómeros).



*Figura 3.32.*

También se observa gran suavidad en las curvas y sobre todo, que para  $5^\circ$  y  $10^\circ$  la apariencia es lineal o, al menos, presenta un amplio tramo lineal, que permitirá un fácil e inambiguo trazado de pendientes iniciales. Esto, sin embargo, no queda tan claro para el caso de  $20^\circ$ , lo que abrirá la misma incertidumbre sobre la subjetividad en el trazado de esta pendiente inicial. Reseñemos que la figura 3.32 es representativa de la inmensa mayoría de las experiencias realizadas; tan solo maticemos que cuando se utilizan concentraciones elevadas se pierde antes la linealidad para la curva de  $10^\circ$ , mientras que la curvatura es más acusada en la de  $20^\circ$ . Las figuras 3.33 y 3.34 muestran el valor de las pendientes iniciales obtenidas después de realizar las experiencias, para ambos látexes. Se observa que fijada una concentración de partículas, se obtienen pendientes mayores para mayores ángulos de difusión; por otro lado, fijado un ángulo de difusión la pendiente inicial crece al aumentar la densidad inicial de partículas en célula.

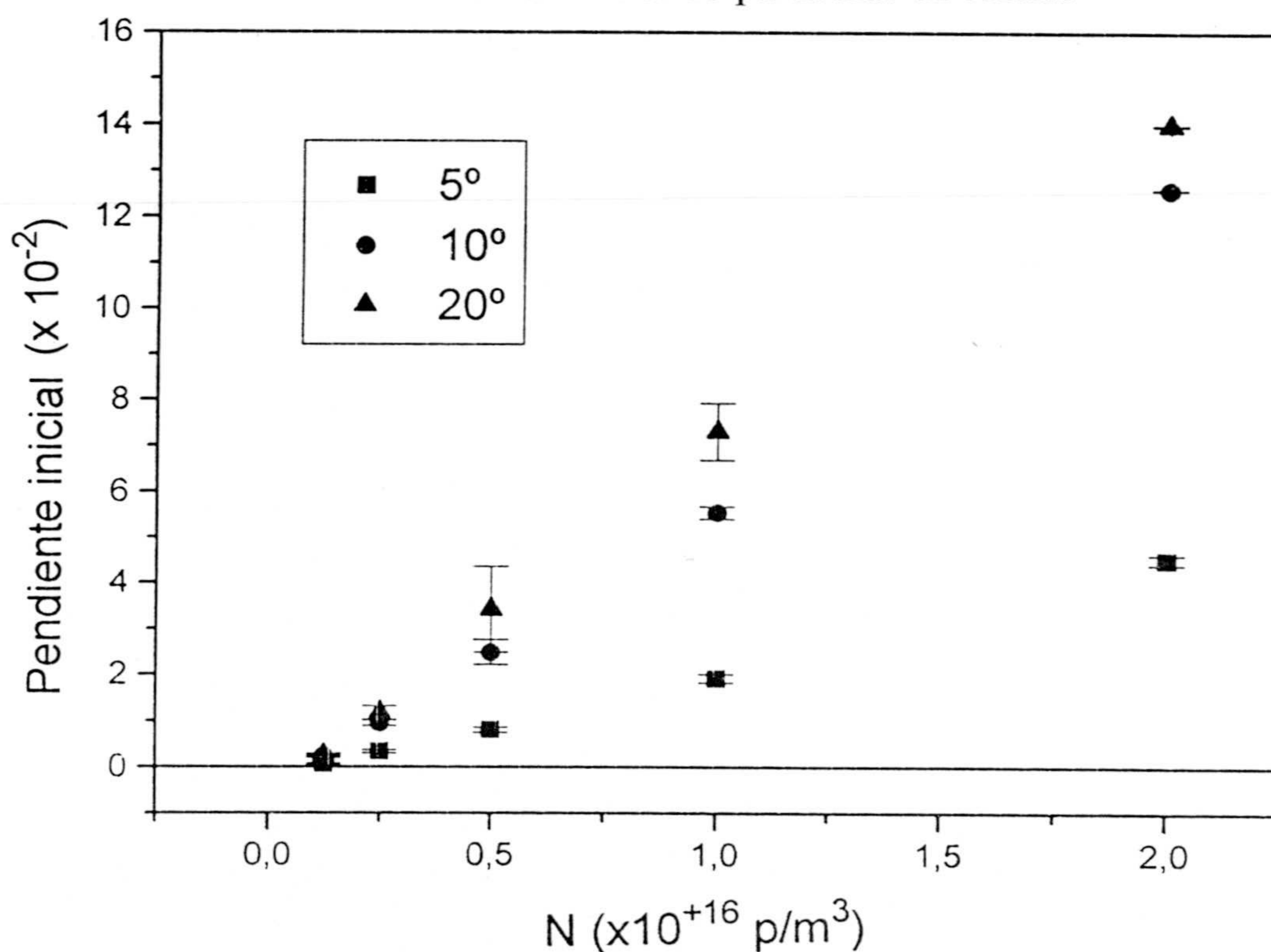
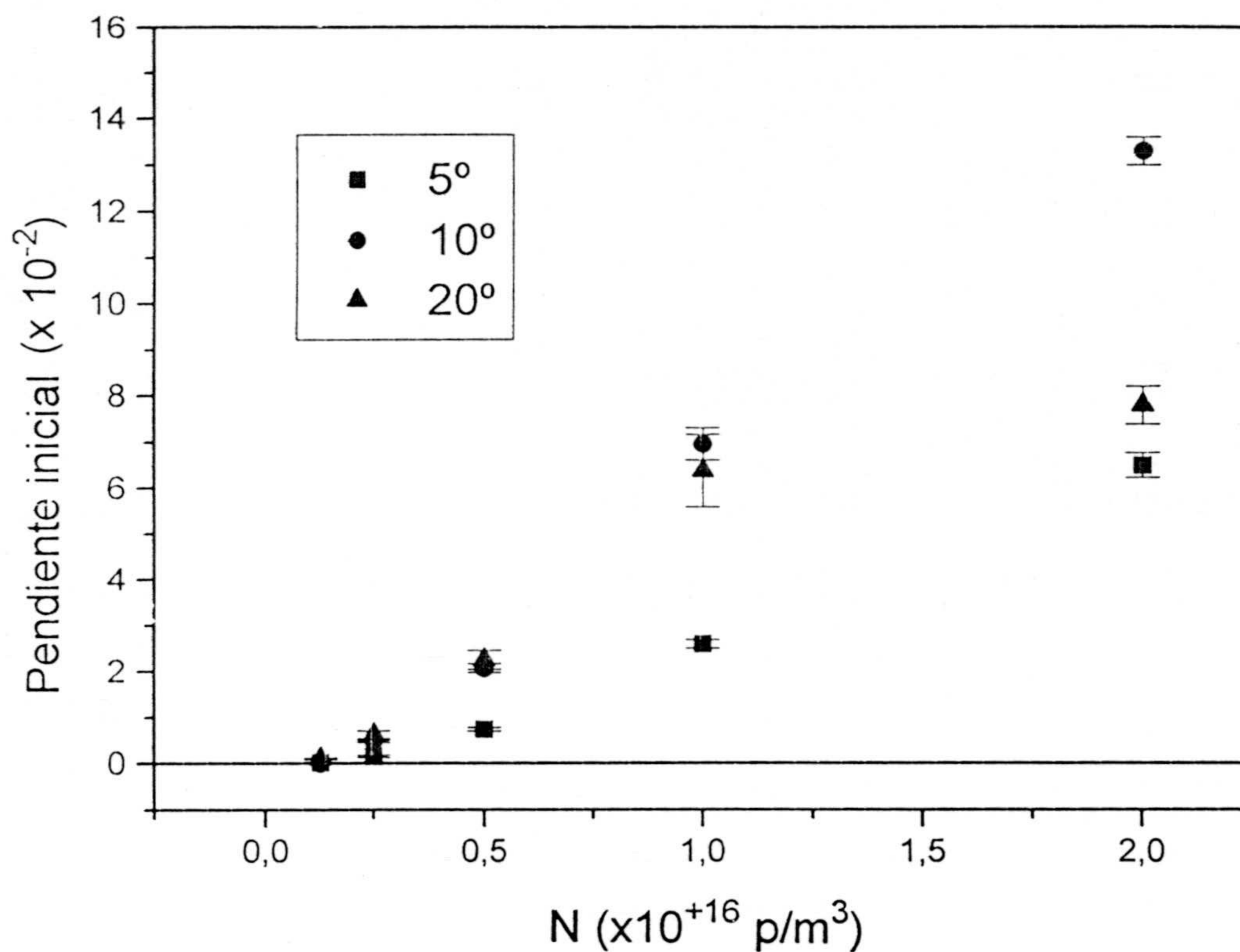


Figura 3.33: Pendientes iniciales obtenidas para el látex SN4 para tres ángulos distintos y en función del número de partículas.  $[BrK]=250mM$ .



*Figura 3.34: Pendientes iniciales obtenidas para el látex M9 para tres ángulos distintos y en función del número de partículas. [BrK]=250mM.*

Utilizando estos valores experimentales, junto con los valores de  $I_0(0)$  y la expresión de trabajo (3.104), calculamos la constante cinética de formación de dímeros, para el amplio barrido en N realizado (ya sabemos que el valor de la constante cinética es independiente de este parámetro). Las figuras 3.35 y 3.36 muestran los valores experimentales obtenidos.

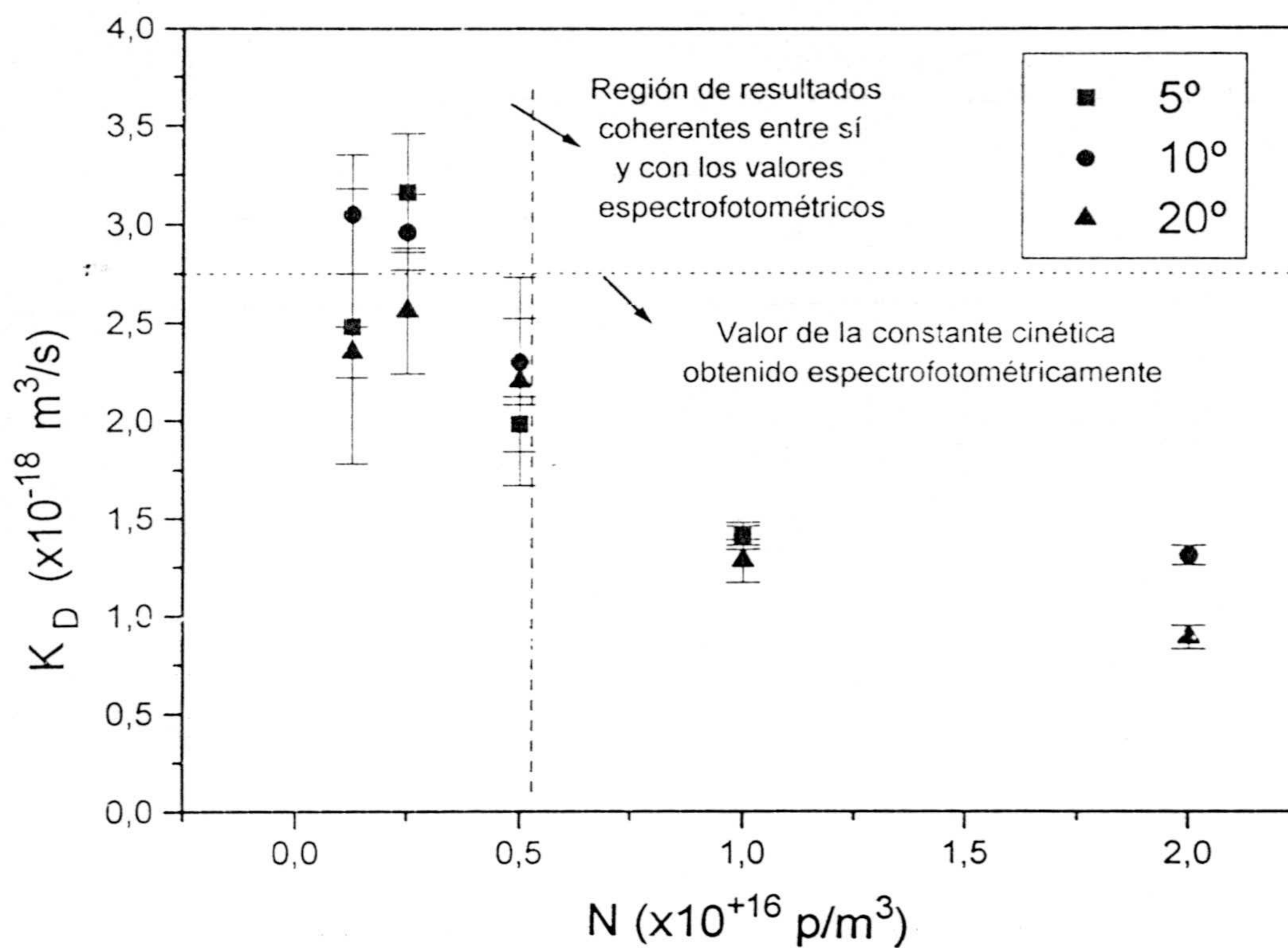


Figura 3.35: Constantes cinéticas de formación de dímeros (difusión) obtenidas para el látex SN4; para los tres ángulos se obtienen resultados concordantes.

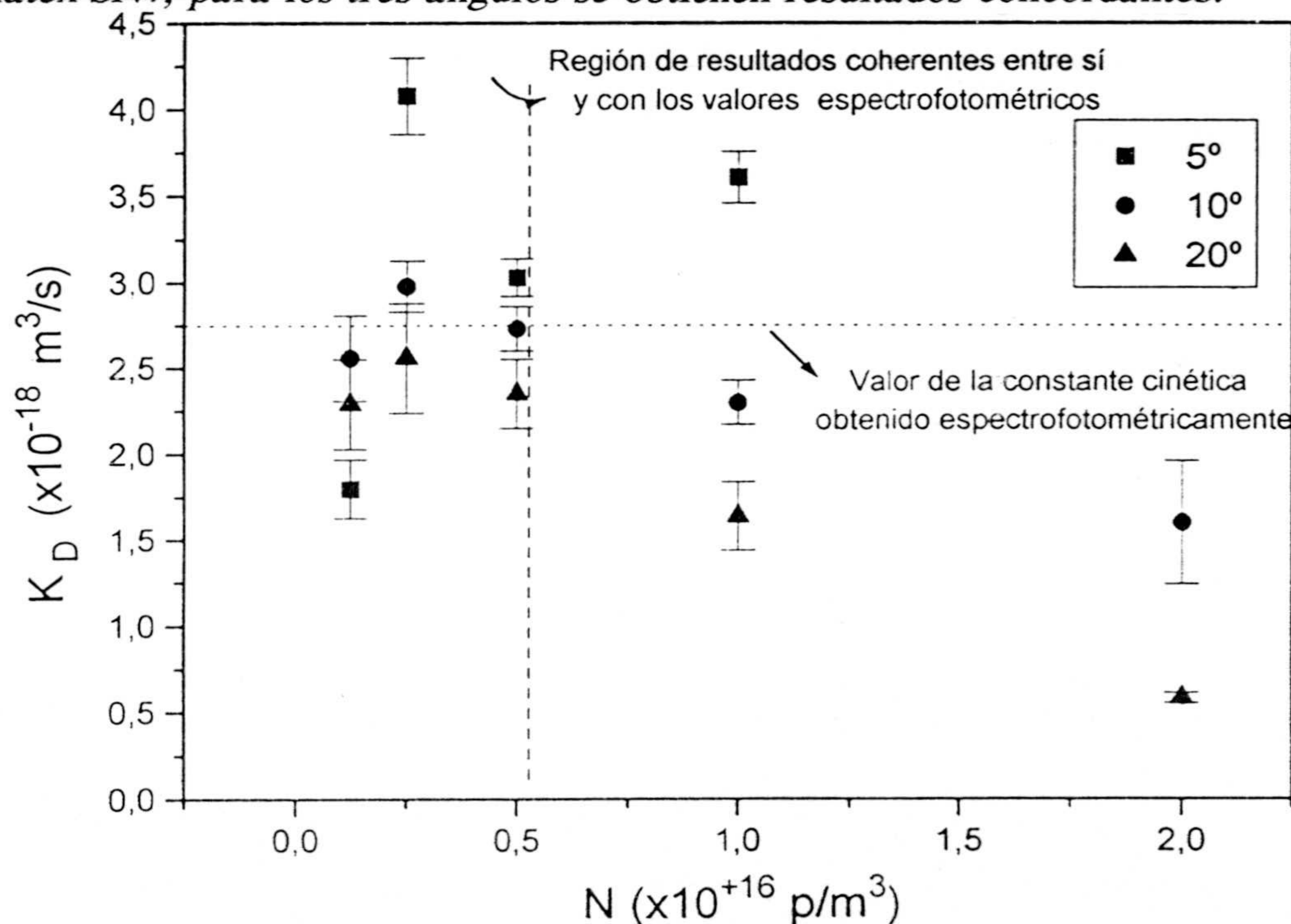


Figura 3.36: Constantes cinéticas de formación de dímeros (difusión) obtenidas para el látex M9; para los tres ángulos se obtienen resultados concordantes.

Como vemos, se puede hablar de una densidad de partículas crítica  $N_c$  de valor  $5 \cdot 10^{15}$  p/m<sup>3</sup> que separa dos regiones claramente definidas. Una, la izquierda, para bajas concentraciones de partículas en las que se obtienen valores concordantes entre sí (sobre todo a 10° y 20°) y concordantes a su vez con el valor de la constante cinética obtenido espectrofotométricamente. Por otro lado, a concentraciones superiores a esta, se obtienen valores aleatorios y divergentes entre sí, lo que de nuevo se interpreta como presencia de dispersión múltiple, que lógicamente invalida los resultados. Esta es sin duda una buena noticia: dentro del error experimental, la nefelometría refuerza los valores obtenidos mediante la turbidimetría. Sin embargo, este hecho se ve empañado por el comportamiento del látex M9, para un ángulo de 5° y en la región de  $N \leq 5 \cdot 10^{15}$  p/m<sup>3</sup>. Señalemos que este resultado no es nuevo y que ha sido recogido en anteriores trabajos que utilizaron tal dispositivo [37]. De hecho es bien conocida la dificultad de recoger de manera fiable intensidades difundidas a bajo ángulo. Así, y de manera preventiva, nos centraremos de aquí en adelante en experiencias realizadas con unas concentraciones en célula de  $N \leq 5 \cdot 10^{15}$  p/m<sup>3</sup> y solo trataremos las intensidades difundidas a 10° y 20° sabiendo que, en el caso de utilizar el método de las pendientes, los resultados más seguros serán aquellos recogidos para un ángulo de 10°.

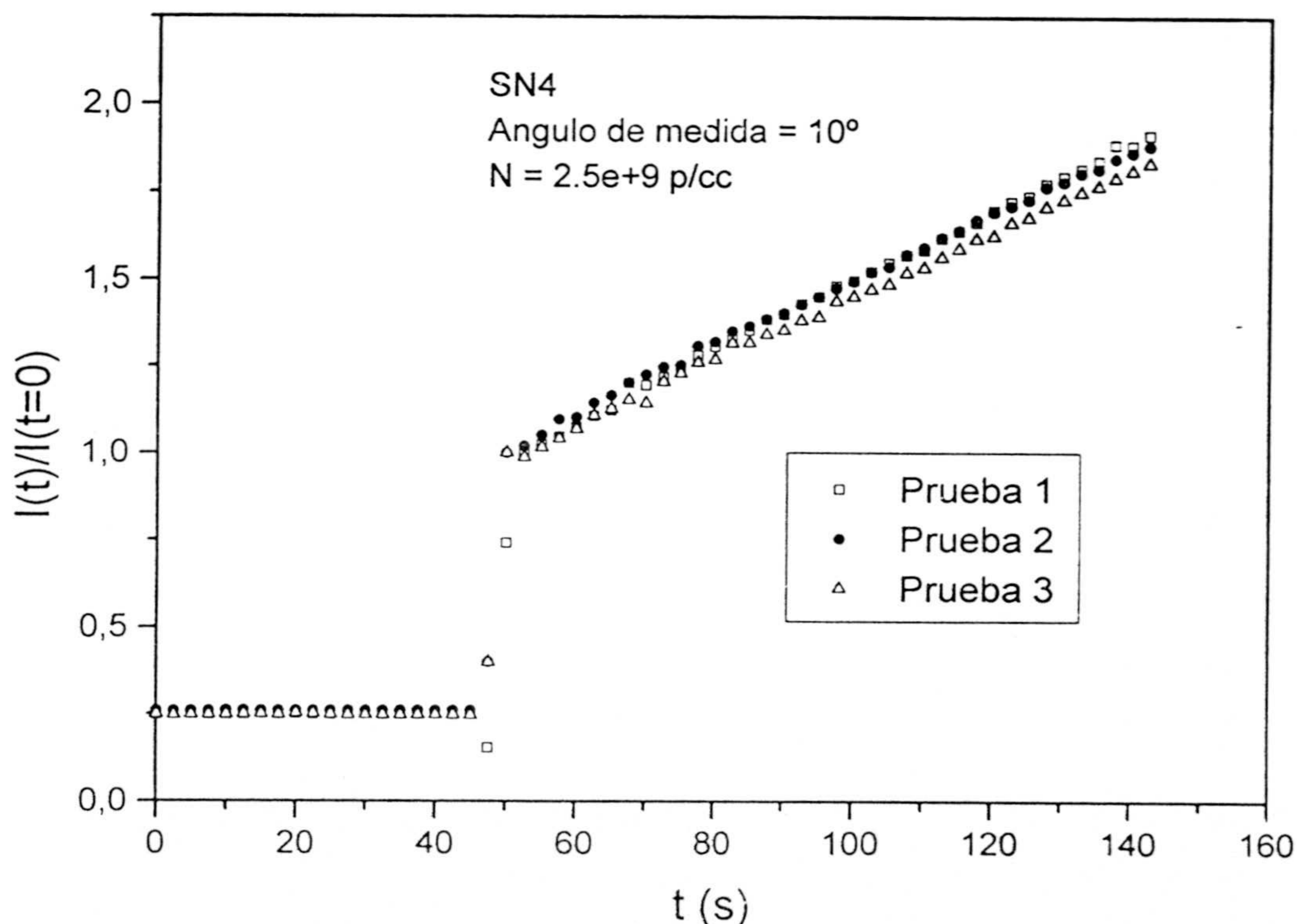
#### A) ANÁLISIS NEFELOMÉTRICO BASADO EN EL MÉTODO DE AJUSTE DE LA CURVA $I(t)$ .

Es necesario aclarar que si el ángulo de 5° se ha descartado debido a problemas prácticos que invalidan su utilización, en el caso de tratar la globalidad de la curva  $I_\theta(t)$ , sabemos que en la construcción de tal curva teórica intervienen los factores de forma de agregados superiores; pues bien, debido a que los factores de forma son más dependientes con la configuración de los agregados a ángulos mayores [2], se infiere que sólo debiéramos trabajar un ángulo de dispersión de luz de 10°. De esta forma nos ahorramos conjeturas de difícil resolución sobre la geometría de los agregados, parámetro que

determina en gran medida el valor de los factores de forma.

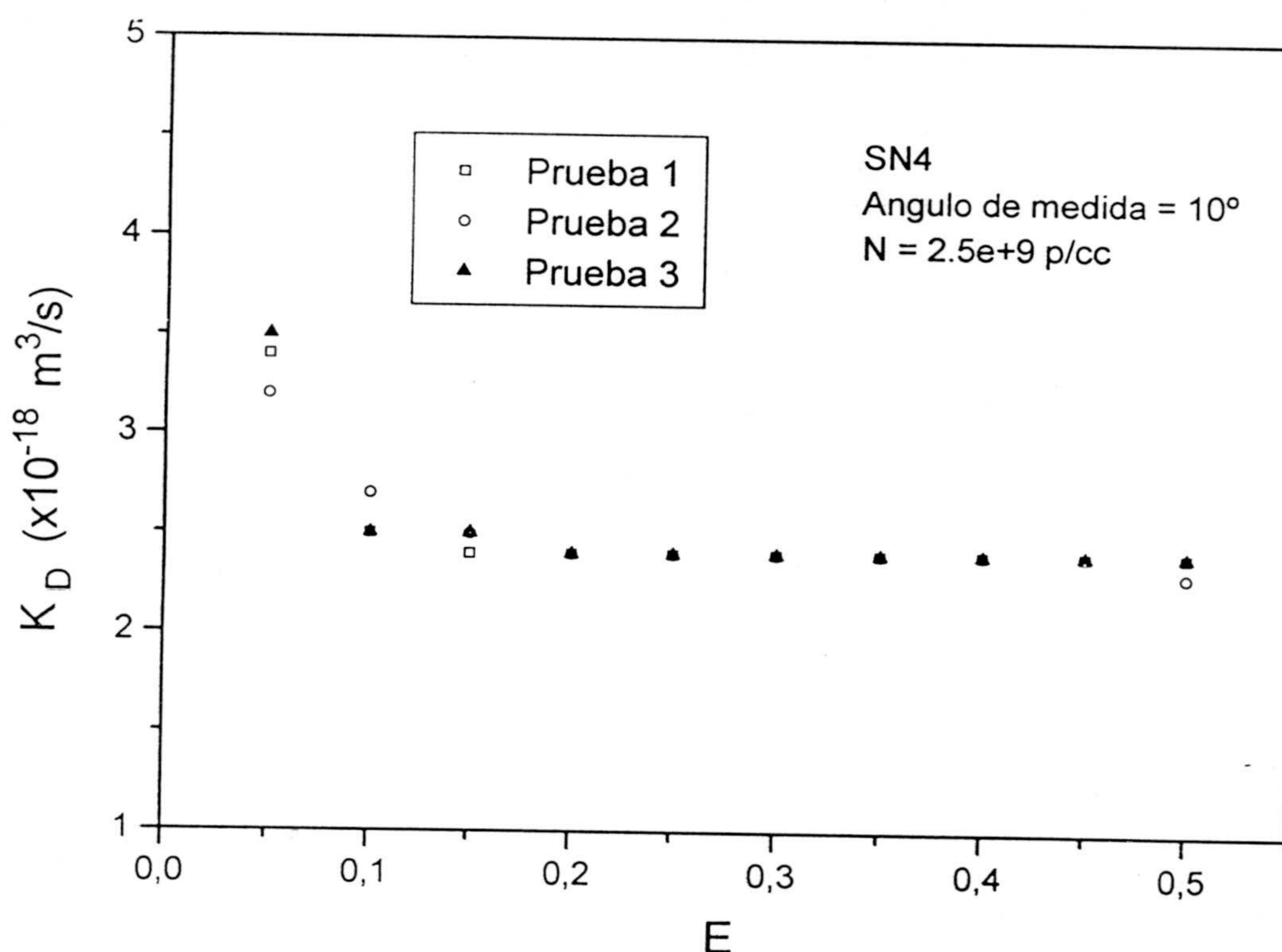
No hubo necesidad de realizar nuevas pruebas para la realización de éste apartado, bastándonos las experiencias realizadas en el apartado anterior. A partir de estas gráficas experimentales (semejantes a la expuesta en 3.32) se toma como tiempo  $t=0$ , aquél en el que termina el transitorio provocado por la inyección, esto es, aquel instante en el que comienza el tramo "continuo" del registro.

Así, por ejemplo, la figura 3.37 muestra, para el látex SN4 y una concentración de  $2.5 \cdot 10^{15}$  p/m<sup>3</sup>, como quedan los datos experimentales al dividir por el valor de la intensidad en el instante  $t=0$  (como se observa después de transformar los datos, la intensidad en este punto toma el valor de la unidad). Como vemos, se presentan los resultados de tres pruebas sucesivas, que ponen de manifiesto otra de las características mas interesantes de la nefelometría: la reproducibilidad de las experiencias.



*Figura 3.37: Intensidad en función del tiempo en una experiencia nefelométrica de homocoagulación. Se observa la gran reproducibilidad de las medidas.*

A continuación, y utilizando el método descrito en la sección III.2.2.2. se obtiene, para cada valor del tiempo reducido,  $E$ , el valor de la constante cinética  $K_D$ . La figura 3.38 muestra los valores obtenidos para valores bajos de  $E$ . Como se observa, tan solo para los tiempos iniciales ( $E=0.05$ ,  $E=0.10$ ), los valores de la constante cinética no son coincidentes entre sí, seguramente debido a pequeños errores en la determinación del valor de la intensidad a tiempo cero. Sin embargo, a medida que aumenta  $E$  los valores obtenidos parecen alcanzar un valor constante de valor  $2.4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ , algo inferior al valor obtenido mediante turbidimetría.



*Figura 3.38: Constante cinética de formación de dímeros (difusión) en función del parámetro adimensional  $E$  para el sistema SN4. El ángulo de trabajo es de  $10^\circ$ .*

Las figuras 3.39 y 3.40 muestran idéntica información para una concentración de  $5 \cdot 10^9 \text{ p/cm}^3$ . Las conclusiones son idénticas.



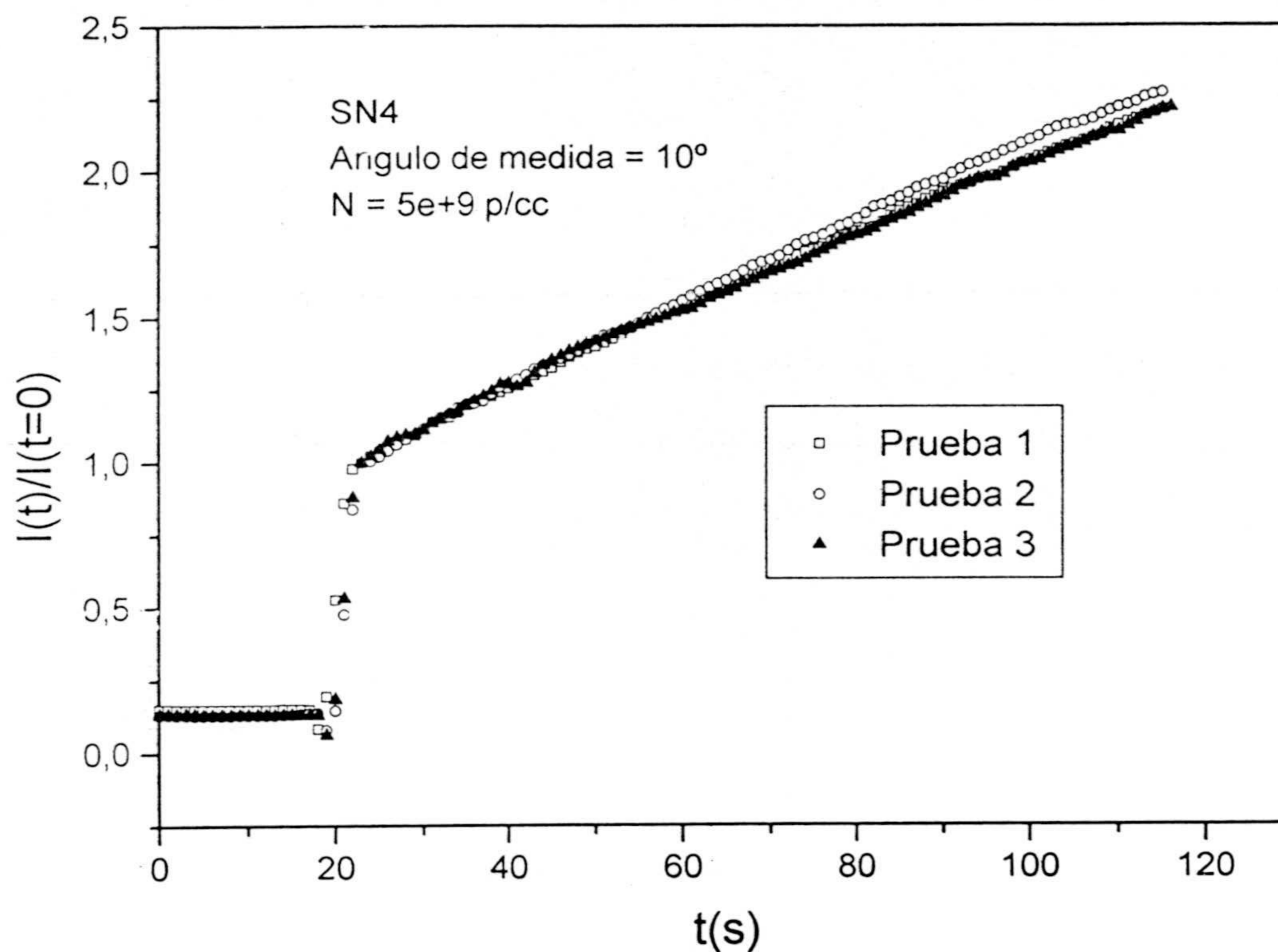


Figura 3.39. Intensidad en función del tiempo en una experiencia nefelométrica de homocoagulación. Se observa la gran reproducibilidad de las medidas.

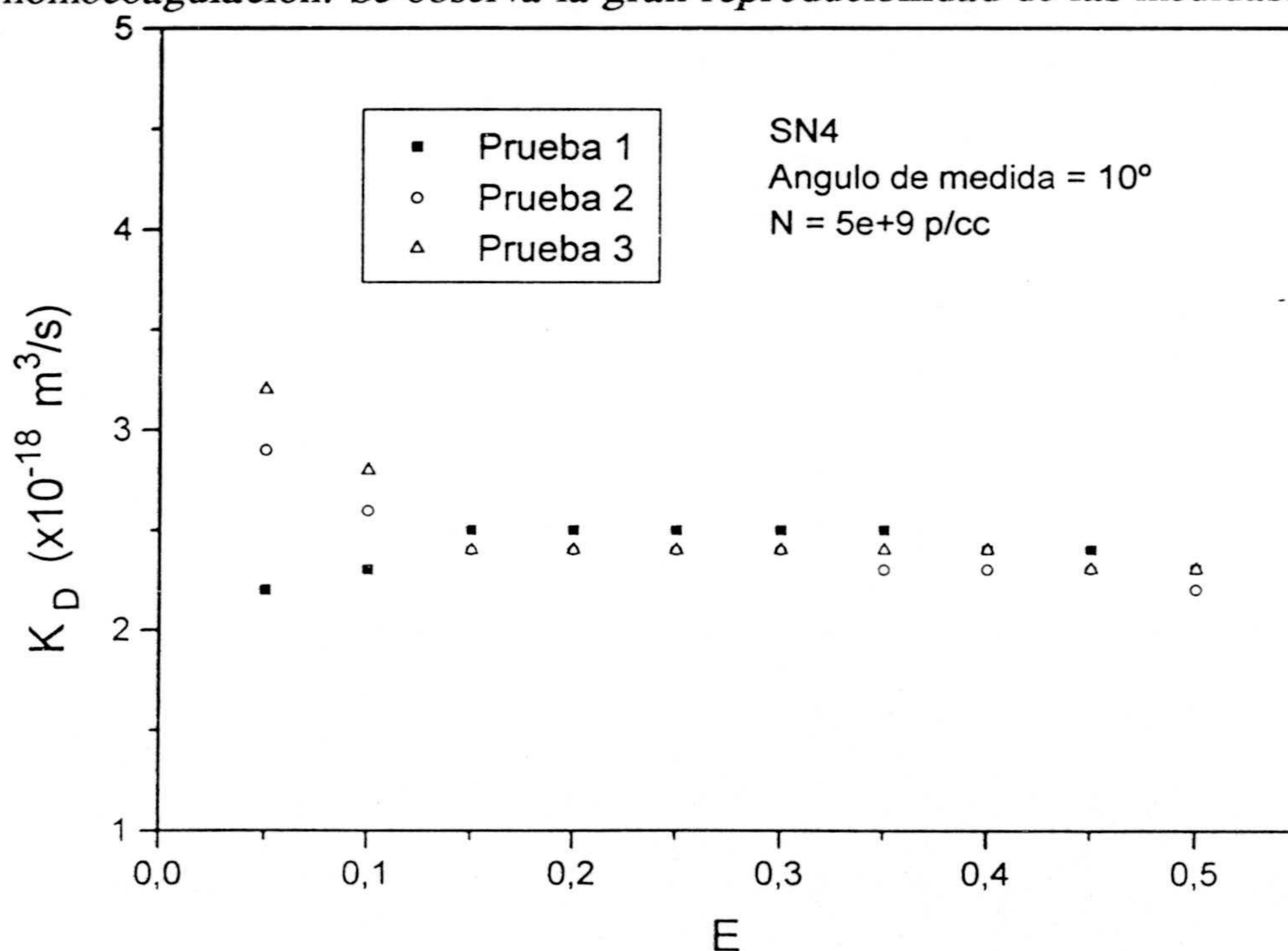


Figura 3.40. Constante cinética de formación de dímeros (difusión) en función del parámetro adimensional  $E$  para el sistema SN4. El ángulo de trabajo es de  $10^\circ$ .

En cuanto al látex M9, se realizó el mismo tratamiento. Para no ser reiterativos, presentamos en una gráfica la globalidad de resultados para los dos sistemas y las dos concentraciones estudiadas, tomando para cada caso el valor medio de las experiencias realizadas. Esto se presenta en la figura 3.41 donde, además, se presentan los valores obtenidos desde  $E=0.01$  hasta  $E=1$ . Como se observa en esta gráfica, para los dos sistemas y las dos concentraciones consideradas se obtiene un amplio plateau para la constante cinética de valor, por otro lado, prácticamente coincidente entre si ( $2.4-2.5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Sin embargo, para valores más altos de  $E$ , esto es, conforme avanza el proceso de agregación en tiempos altos, esta cualidad se pierde obteniéndose un valor decreciente para la constante cinética. Este resultado podría explicarse teniendo en cuenta que los agregados difunden más luz, por lo que la aparición de dispersión múltiple, cuando el proceso de agregación ya está avanzado, provoca que no se produzca un buen ajuste de ambas curvas (experimental y teórica) con un valor fijo de la constante cinética.

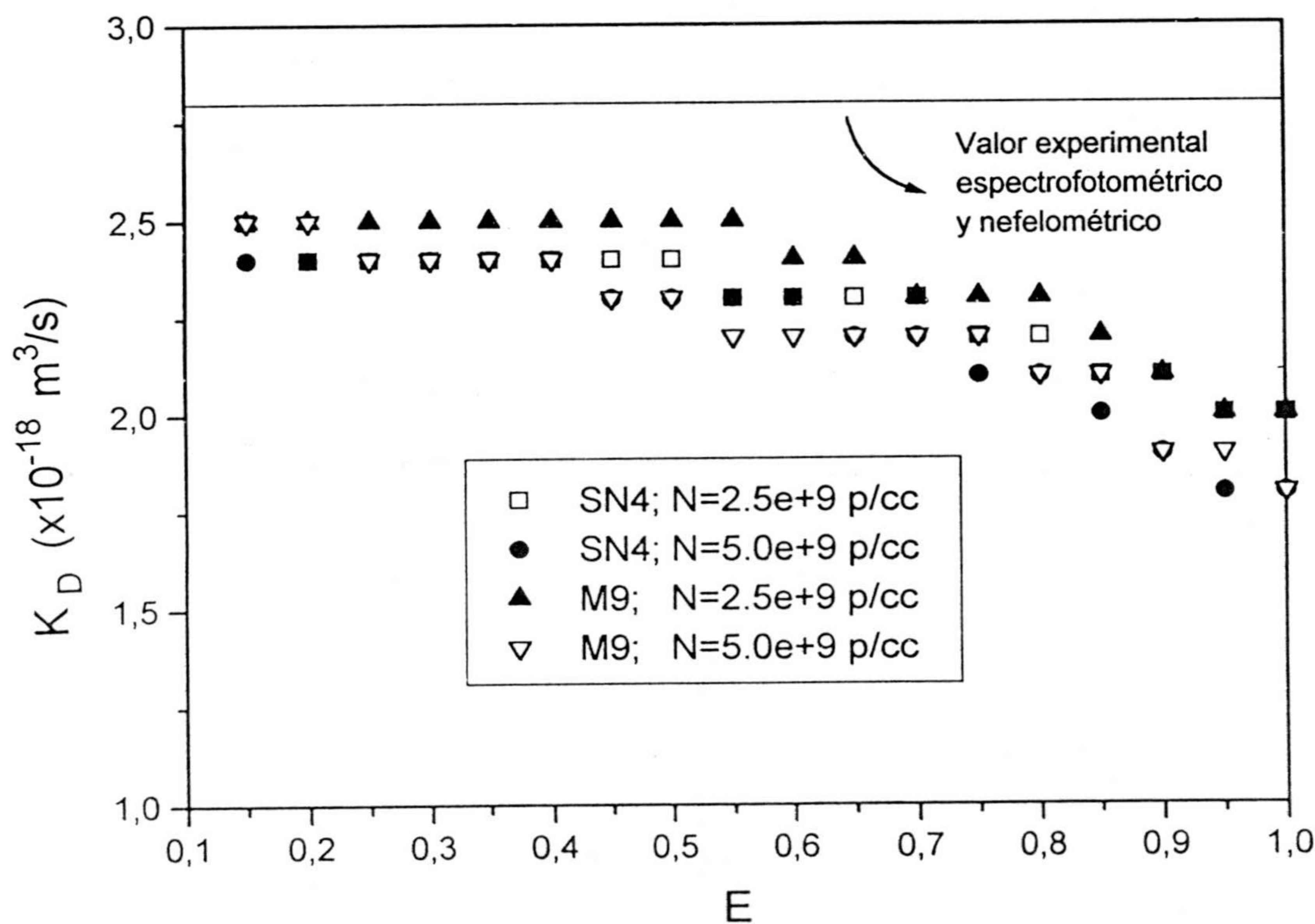


Figura 3.41: Conjunto de resultados nefelométricos para los dos sistemas (desnudos) estudiados, para las dos concentraciones y todo el intervalo de valores de  $E$ .

Por otro lado, si consideramos como válido el valor de la constante cinética obtenido en el plateau, al compararlo con el resultado turbidimétrico y nefelométrico (trazado de pendientes iniciales), vemos que resulta ligeramente inferior. En respuesta a este punto, debemos de tener en cuenta que en el método de ajuste de la curva  $I(t)$  estamos trabajando con la hipótesis adicional de que todas las constantes cinéticas  $K_{ij}$  son iguales, con lo que, en realidad, determinamos una constante cinética representativa del proceso global de coagulación, valor que no tiene que ser exactamente igual (dado lo fuerte de la hipótesis) a la constante cinética de formación de dímeros.

Finalmente, para ser más rigurosos en este punto, presentamos la tabla 3.1, en la que se muestran los valores obtenidos en el plateau para las diversas situaciones.

Látex	SN4	SN4	M9	M9
Concentrac. (p/m <sup>3</sup> ) · 10 <sup>15</sup>	2.5	5	2.5	5
$K_D \cdot 10^{-18}$ m <sup>3</sup> /s	2.4	2.4	2.5	2.4

*Tabla 3.1: Valores de las constantes cinéticas de homocoagulación obtenidas mediante nefelometría para los dos látex y dos concentraciones diferentes de partículas.*

### **III.3.2. Adsorción del surfactante no iónico Tritón X-100. Homocoagulación de sistemas con diverso grado de recubrimiento.**

En este apartado, nuestro planteamiento es analizar la influencia que ejerce la presencia de un surfactante no-iónico (como el Tritón X-100) sobre el proceso de coagulación de sistemas conocidos, como son los látex que hasta ahora hemos estudiado en

esta memoria.

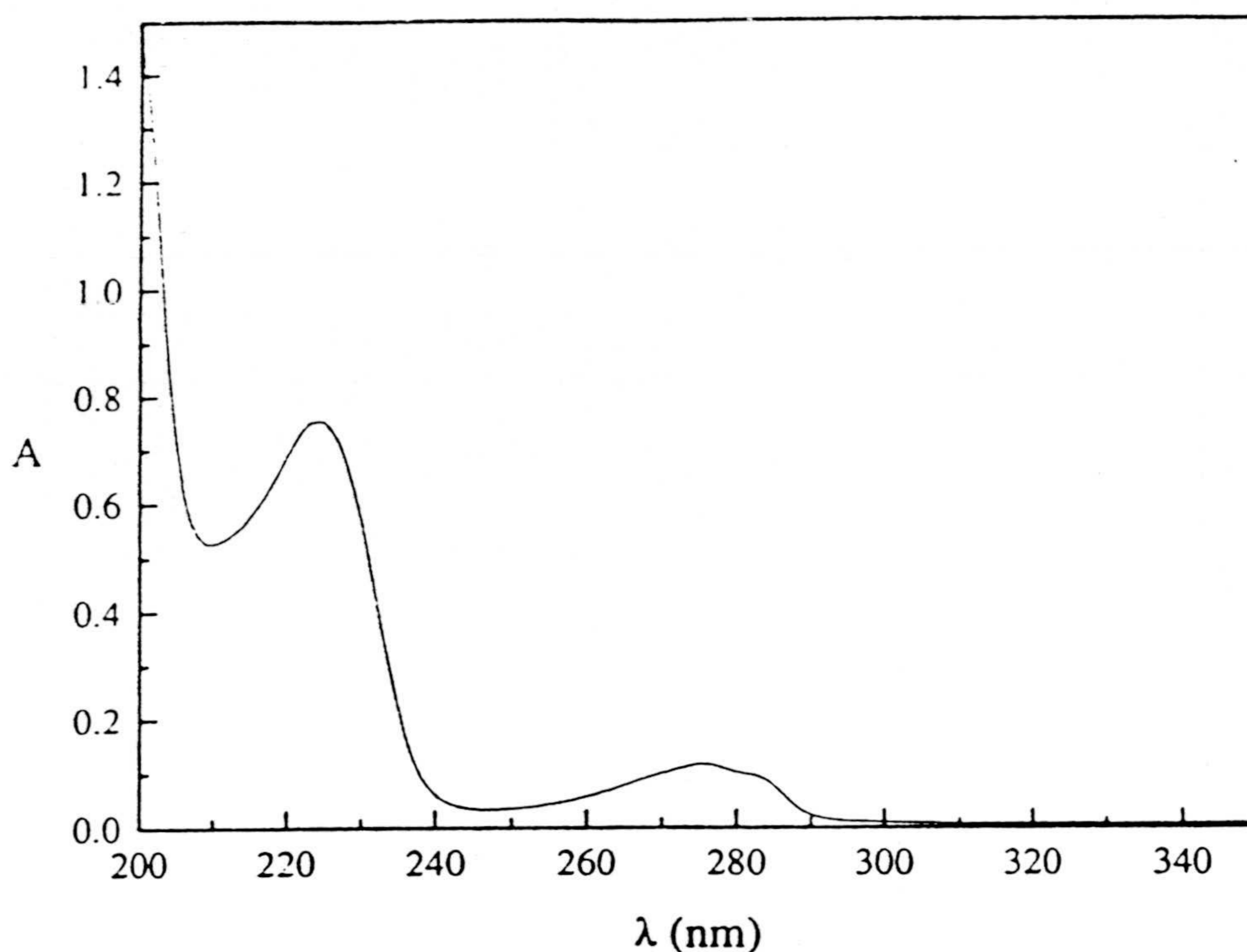
Para realizar este estudio, inicialmente se determinaron las isotermas de adsorción del Tritón X-100 sobre los dos látexes SN4 y M9, y, posteriormente, se estimaron las constantes cinéticas de homocoagulación comparando los resultados turbidimétricos y nefelométricos.

### II.3.2.1. Isotermas de adsorción.

Basándose en trabajos anteriores [37,50] se llevaron a cabo las experiencias de adsorción. El método para determinar la cantidad de surfactante adsorbida sobre la superficie del látex es indirecto. Se añadieron cantidades conocidas de surfactante sobre una cantidad de látex equivalente a  $0.25 \text{ m}^2$ . El medio de adsorción se mantuvo en agitación durante cuatro horas a una temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ . A continuación se centrifugó y se determinó la concentración de surfactante en el sobrenadante (denominada  $C_{\text{equi}}$ ). Conociendo la cantidad total de surfactante se pudo determinar por simple sustracción la cantidad adsorbida ( $J_{\text{ads}}$ ).

La pregunta que resta por responder es como se detecta cuantitativamente la presencia del surfactante en el sobrenadante. El método de análisis es sencillo y se basa en el espectro de adsorción que presentan estos surfactantes, como consecuencia de la presencia de un anillo aromático en su estructura.

En la figura 3.42 se presenta el espectro característico del surfactante Tritón X-100. Se observa un máximo de adsorción a  $275 \text{ nm}$ , resultado que coincide con la longitud de onda utilizada por otros autores ([51] y [52]) en el análisis del Tritón X-100.

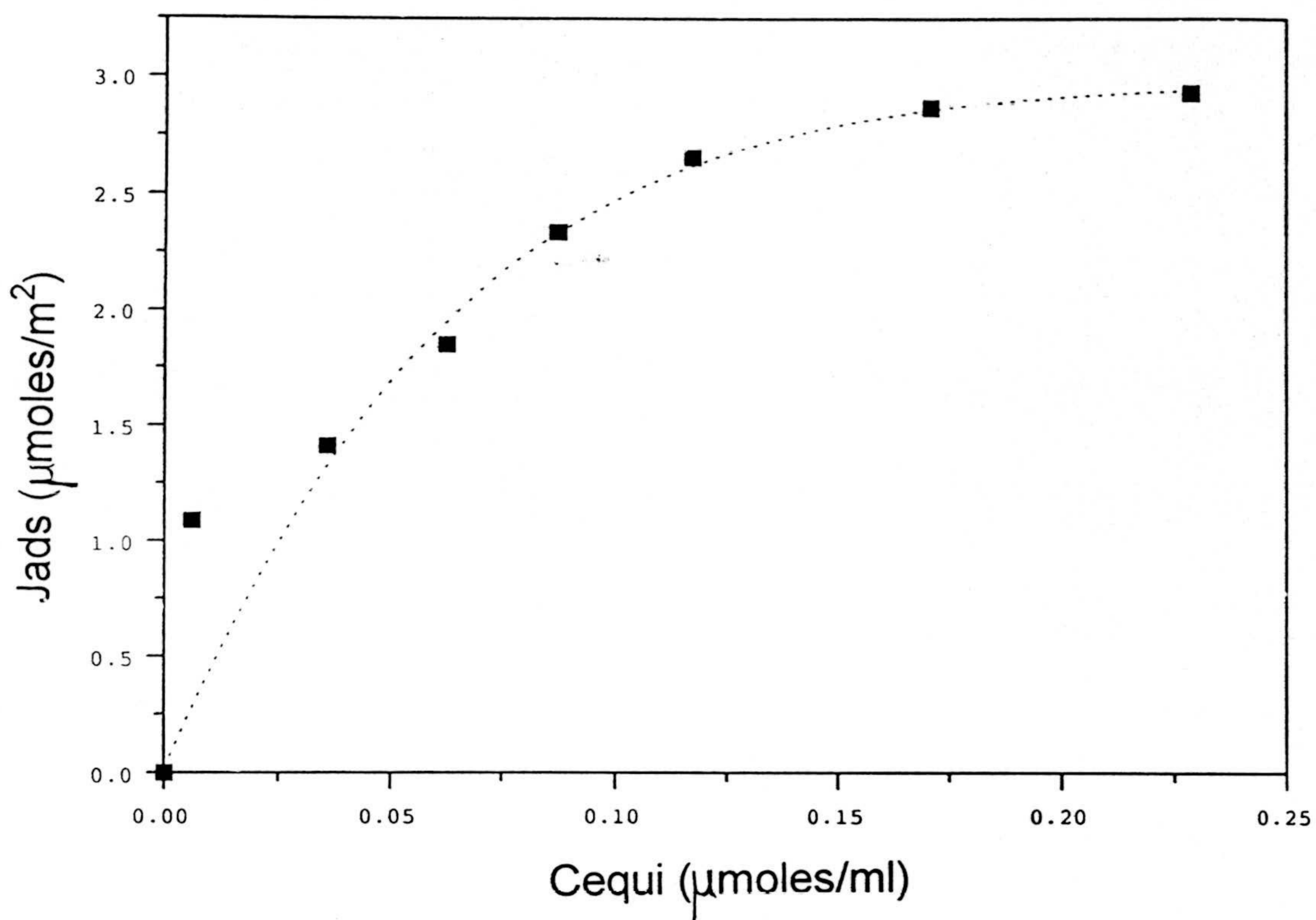


*Figura 3.42.*

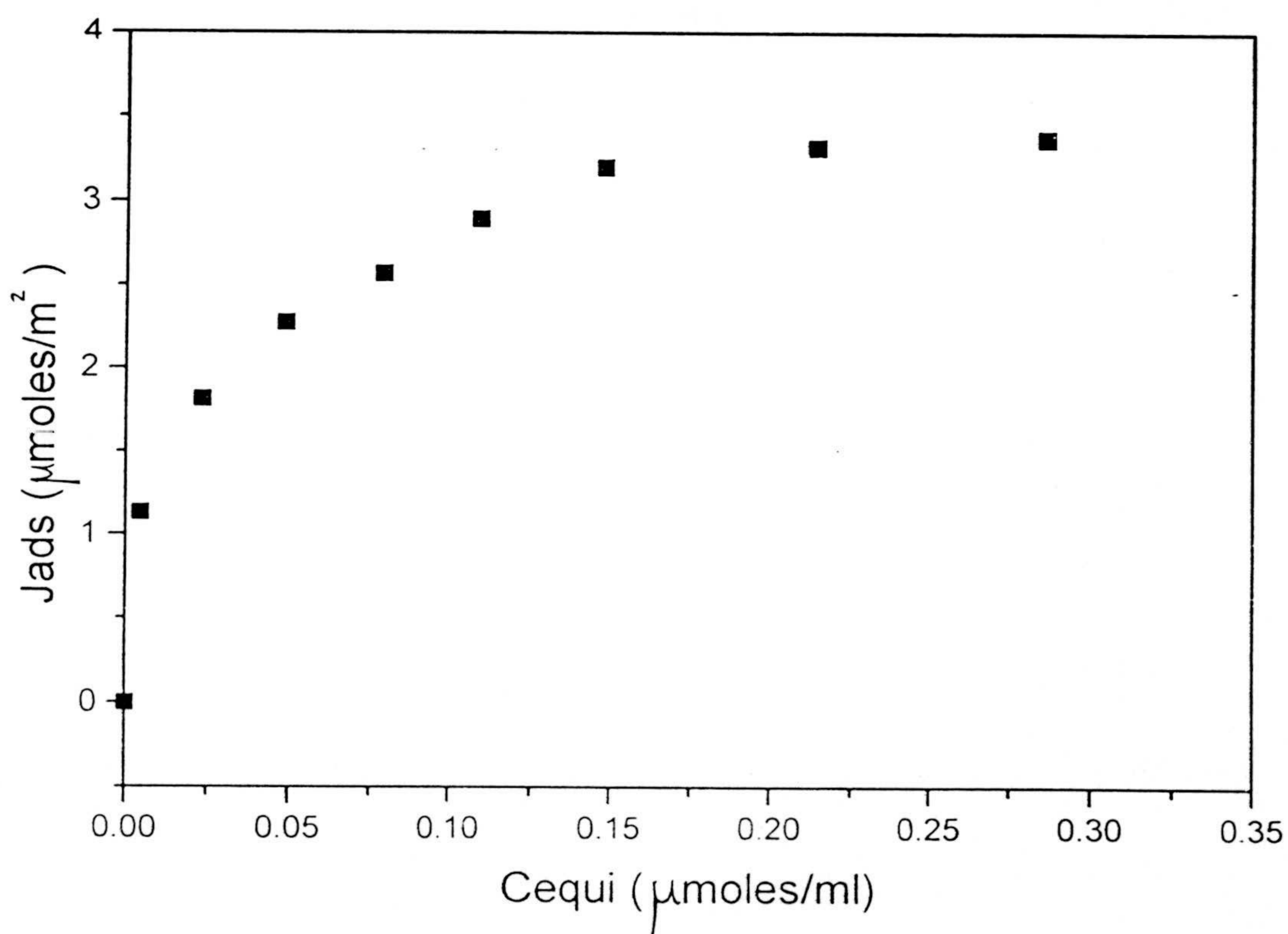
Midiendo la absorbancia a 275 nm se obtiene, barriendo un intervalo de concentraciones lo suficientemente grande, la siguiente recta de calibrado [37]:  $A = 8.75 \cdot 10^{-4} + 1.32 \cdot 10^{-3} C (\mu\text{M})$ .

Las figuras 3.43 y 3.44 presentan el aspecto de las isotermas de adsorción obtenidas para los látexes SN4 y M9.

Como se observa, las dos isotermas presentan un plateau bien definido, que representa la condición de saturación. Se ha podido comprobar que tales curvas se ajustan relativamente bien con una curva sigmoideal, lo que implicaría un comportamiento tipo Langmuir (ver apéndice 1) aún no hallándonos en las condiciones de su hipótesis [50].



*Figura 3.43: Isotherma de adsorción del Tritón X-100 sobre el sistema SN4.*



*Figura 3.44: Isotherma de adsorción del Tritón X-100 sobre el sistema M9.*

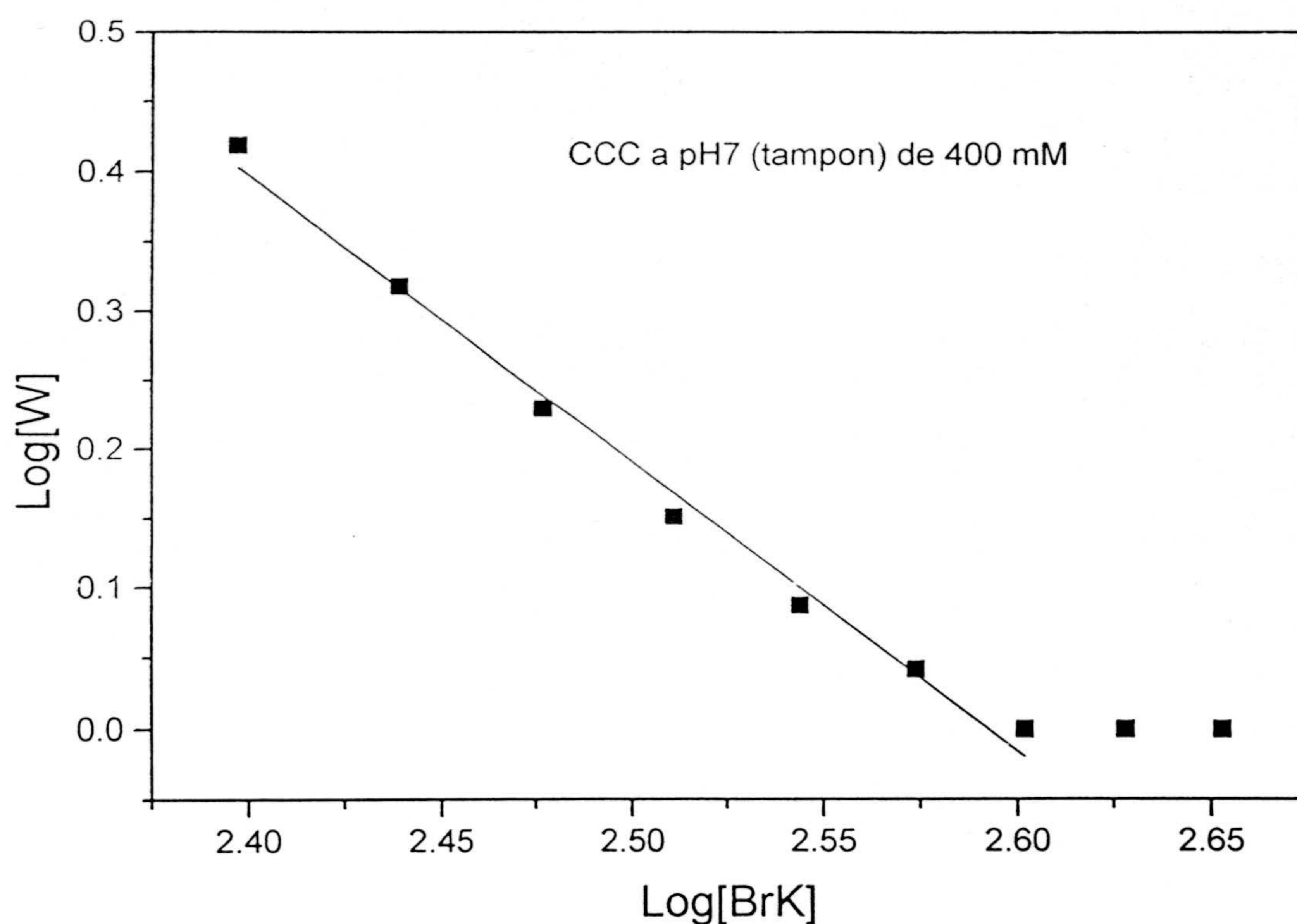
Usando el máximo de adsorción (el valor en el plateau) podemos obtener el área ocupada por molécula de surfactante. Estos valores fueron de  $55.3 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  para el SN4 y de  $50.0 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  para el M9. Como el área ocupada por el surfactante en la interfase aire-agua se encuentra entre  $48\text{-}54 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  [53], podemos decir que en las condiciones de saturación, y para ambos látex, tenemos una monocapa apretada.

Con el fin de estudiar tanto la homo como la heterocoagulación de ambos sistemas en un número de condiciones lo suficientemente amplias, se optó, para cada sistema, por estudiar su comportamiento en condiciones de parcial y total recubrimiento. Para el caso del sistema SN4 se trabajó con un valor de Jads de  $1.75 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  para el recubrimiento parcial (ver figura 3.42), mientras que para el M9 con un valor de  $2.20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (ver figura 3.43).

### **II.3.2.2. Análisis turbidimétrico.**

Pasemos al análisis de resultados en homocoagulación obtenidos vía turbidimétrica. Se llevaron a cabo multitud de experiencias para determinar tanto las curvas de estabilidad como constantes cinéticas absolutas para ambos sistemas.

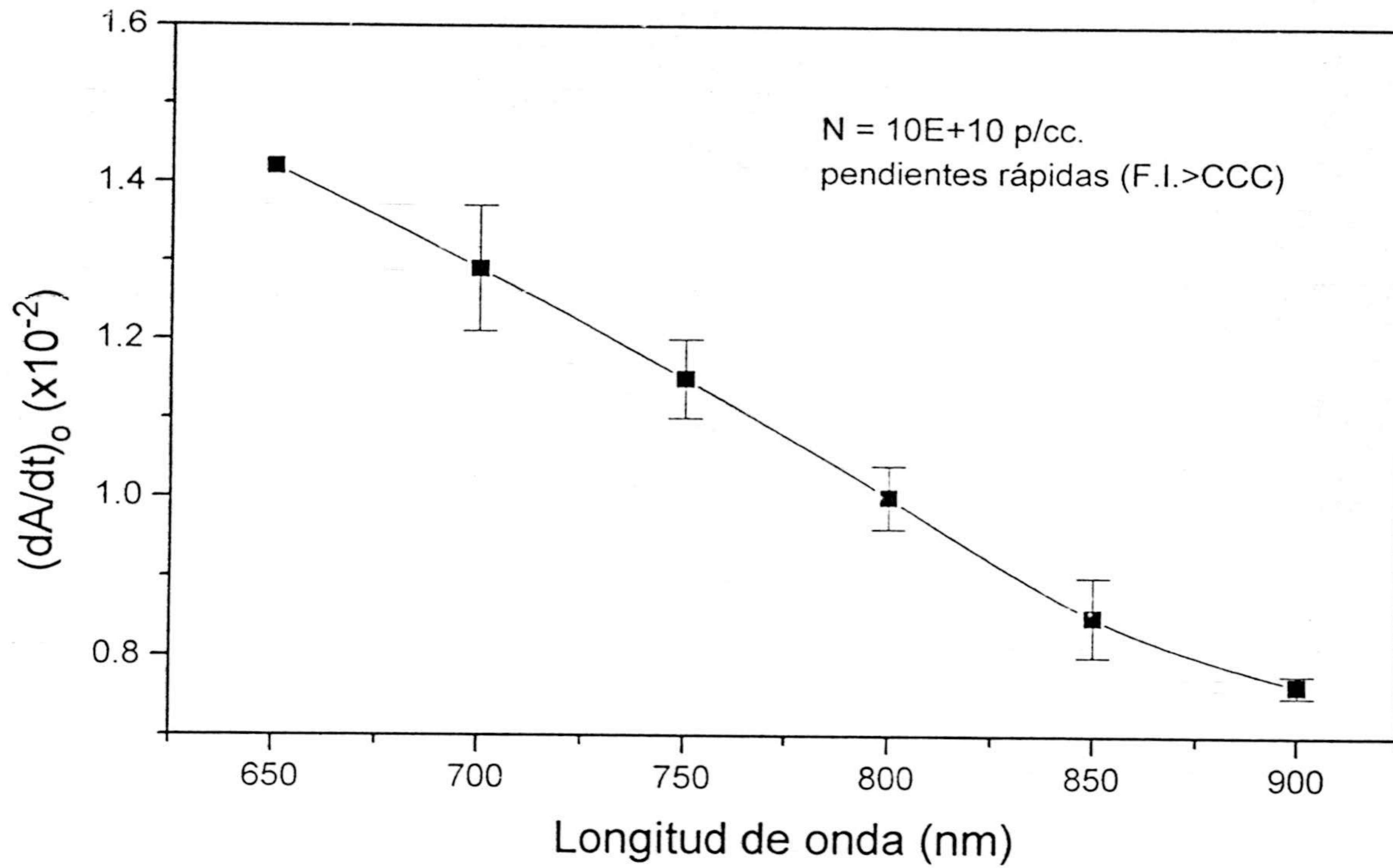
Así por ejemplo, la figura 3.45 muestra el aspecto de la curva de estabilidad obtenida para el látex SN4 en condiciones de recubrimiento parcial. Puede observarse que la presencia del Tritón X-100 produce un aumento de la C.C.C. del complejo látex-surfactante, alcanzándose un valor de 400 mM, mientras anteriormente era de 175 mM.



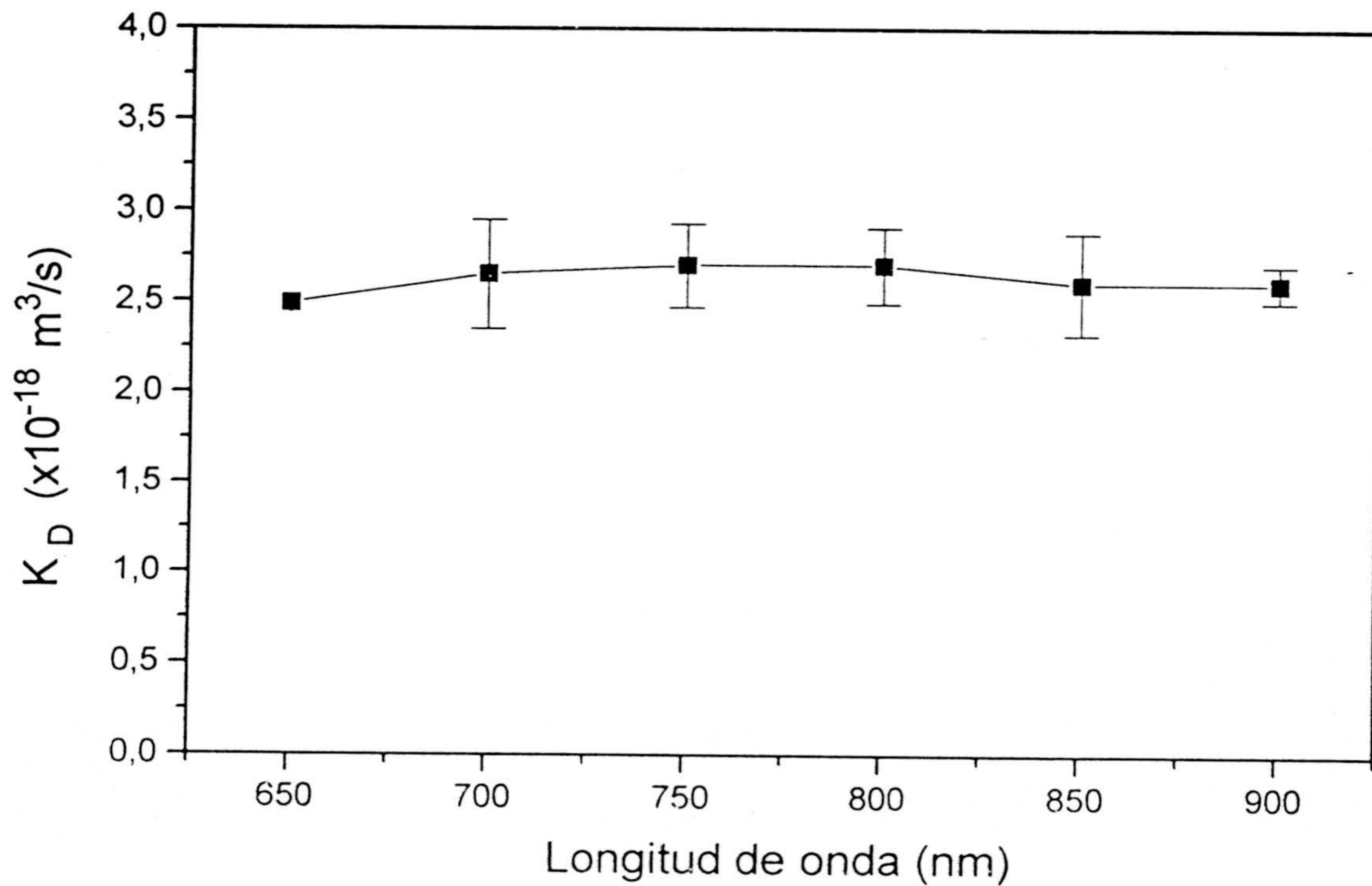
*Figura 3.45: Factor de estabilidad (W) frente a la concentración de electrolito (BrK) para el látex SN4 con  $1.75 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  de Tritón X-100.*

Por otro lado, las figuras 3.46 y 3.47 presentan las pendientes iniciales de la curva  $A(t)$  y las constantes cinéticas frente a la longitud de onda para las mismas condiciones experimentales, esto es, pH 7 (tampón) y parcial recubrimiento del látex SN4.



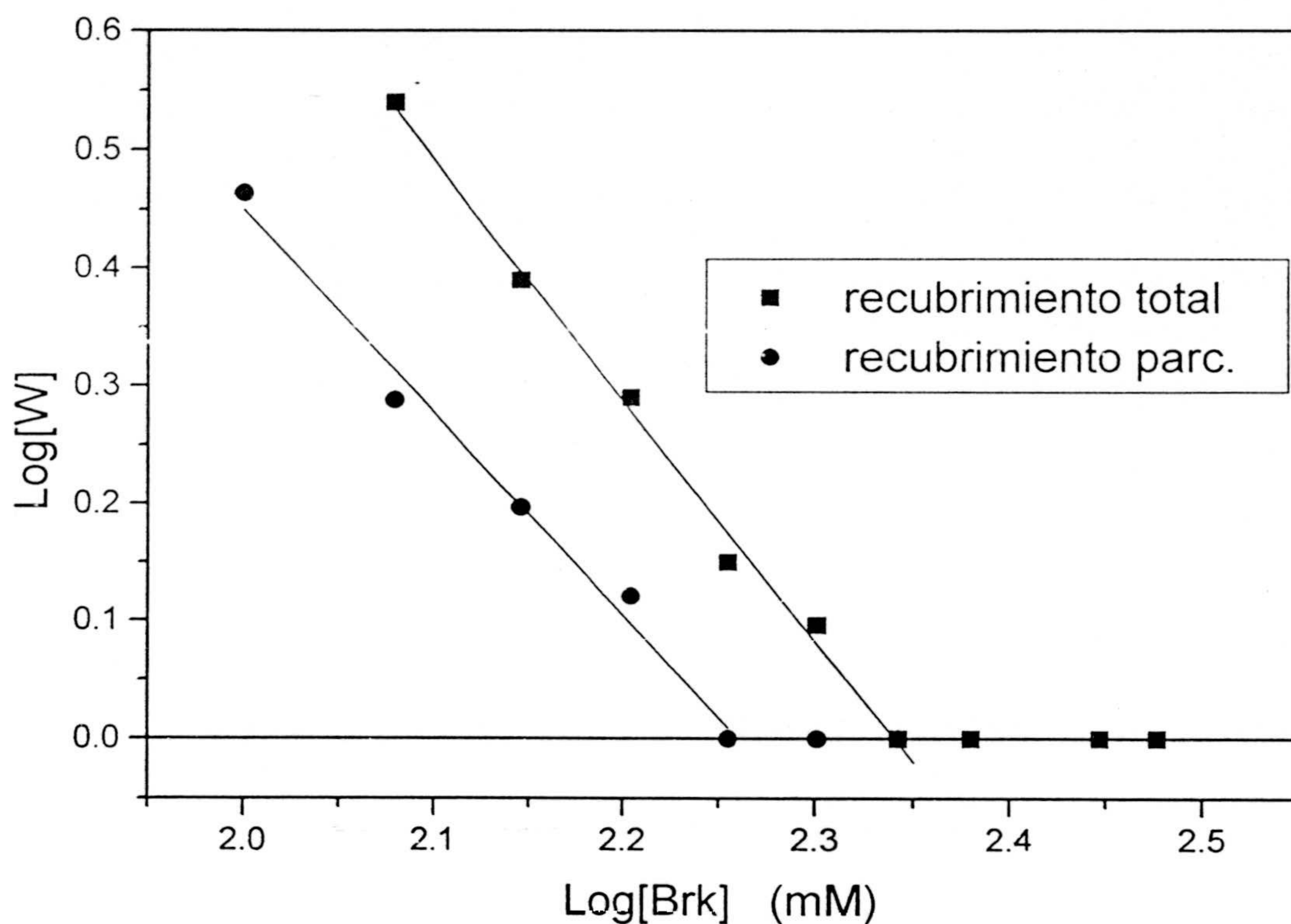


*Figura 3.46:* Pendientes iniciales en función de  $\lambda$  a  $N=\text{cte.}$



*Figura 3.47:* Constantes cinéticas obtenidas de los datos de la gráfica anterior.

En cuanto al sistema M9, la figura 3.48 muestra las curvas de estabilidad obtenidas para el látex M9 en condiciones de parcial y total recubrimiento. El aumento de la estabilidad es evidente.



*Figura 3.48: Curvas de estabilidad para el sistema M9 con diverso grado de recubrimiento. El aumento de la estabilidad se observa con el desplazamiento de las rectas hacia la derecha (aumento de la CCC).*

De manera cuantitativa, la tabla 3.2 presenta la globalidad de resultados obtenidos:

	SN4	SN4(T100) parcial recubrimiento	SN4 (T100) saturado	M9	M9 (T1009) Parcial recubrimiento	M9 (T100) saturado
CCC (mM)	175	400	-----	100	180	220
$K_p 10^{-18} \text{m}^3/\text{s}$ (HOMO)	2.8	2.6	-----	2.7	2.9	2.7

*Tabla 3.2.*

Puede observarse como la adsorción del surfactante Tritón X-100 sobre los dos látexes aumenta la estabilidad de ambos aunque de distinta forma: el SN4 aumenta más su estabilidad que el M9. Tanto es así, que en las condiciones de máximo recubrimiento no fue posible desestabilizar el sistema (se utilizó como electrolito cloruro de sodio, con lo que se llegó incluso a una concentración de 2.5 M). Este hecho, un tanto paradójico, sólo puede ser explicado de manera cualitativa imaginando una adsorción distinta del Tritón X-100 sobre la superficie de ambos sistemas, debido al distinto signo de carga que presentan en su superficie.

Sin embargo, con los nuevos sistemas recubiertos, cuando se llevan a cabo pruebas de homocoagulación en condiciones de difusión, no parece haber variación en los valores de las constantes cinéticas de difusión. Este resultado, a diferencia del anterior, no debe de extrañarnos y puede tener perfecta explicación en el seno de la teoría D.L.V.O. Efectivamente: La presencia del surfactante en la superficie, puede aumentar el máximo de la barrera de potencial; sin embargo, una adición paulatina de electrolito puede hacerla desaparecer y retornar a las condiciones de agregación en difusión.

**III.3.2.3. Confirmación nefelométrica.**

Se trató de llevar a cabo un proceso de comprobación de los resultados anteriores utilizando la nefelometría como método alternativo. Para tratar los datos se utilizó el método de las pendientes. El estudio quedó restringido a la confirmación de las constantes cinéticas en condiciones de difusión. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3.

	SN4	SN4(T100) parcial recubrimiento	SN4 (T100) saturado	M9	M9 (T1009) Parcial recubrimiento	M9 (T100) saturado
CCC (mM)	-----	-----	-----	-----	-----	-----
$K_p$ ( $10^{-14}m^2/s$ ) (HOMO)	2.5	2.6	-----	2.6	2.7	2.6

Tabla 3.3.

Se puede comprobar que las constantes cinéticas del proceso son casi idénticas, lo que confirma la validez de nuestros resultados turbidimétricos.

**III.4.- COMPARACION TEORIA EXPERIMENTO.****II.4.1.- Introducción: detalles matemáticos.**

El estudio teórico de la estabilidad coloidal exige la resolución numérica de diversas integrales; así, por ejemplo, recordamos la noción de factor de estabilidad W:

$$W \equiv \frac{2 \int_0^{\infty} \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(-\frac{V_T(u)}{KT}\right) du}{2 \int_0^{\infty} \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(-\frac{V_A(u)}{KT}\right) du} = \frac{F_1(\psi_\delta, A, [BrK])}{F_2(A)} \quad (3.78)$$

Como se ve, podemos imaginar a W como un cociente de dos funciones  $F_1$  y  $F_2$ , siendo la primera de ellas función del potencial difuso, constante de Hamaker y fuerza iónica del medio (pues éstas son las dependencias de la función potencial total de interacción), mientras que el denominador es una función únicamente de la constante de Hamaker A. Al decir esto, estamos considerando como constantes de valor conocido tanto el radio de partícula (182.5 nm para ambos sistemas) como la temperatura (se considera como temperatura de trabajo un valor de 293 K).

Puede sorprender el considerar a la constante de Hamaker como una variable y no como una constante. En párrafos anteriores se justificó que no queda perfectamente claro, cuando se revisa la literatura, que el valor de la constante de Hamaker para las partículas de poliestireno en agua tenga que ser de  $1.37 \cdot 10^{-20}$  J. Ante esta incertidumbre optamos por tomar el valor de A como variable (al fin y al cabo, como parámetro ajustable dentro de ciertos límites).

También observamos que el potencial difuso se considera como parámetro ajustable.

Aquí la justificación también es razonable: primeramente digamos que estamos interesados en determinar la curva teórica  $\text{Log } [W]/\text{Log } [\text{BrK}]$ . Esto significa que nos encontramos en las proximidades de la CCC, región en la que no pueden llevarse a cabo pruebas de movilidad electroforética (las partículas estarían agregándose y no tendría sentido hablar de la movilidad electroforética de las partículas). Pero incluso, en otras situaciones alejadas de esta región crítica, resulta arriesgado el establecer una identidad entre el potencial zeta y el potencial difuso, ya que no está claro el hecho de que el potencial zeta sea exactamente el responsable de la estabilidad coloidal.

También nos damos cuenta, al analizar las dependencias de las funciones  $F_1$  y  $F_2$ , que en la construcción del potencial total de interacción, sólo se ha considerado el potencial atractivo de Van der Waals y el eléctrico, de manera que, en un primer paso, hemos evitado las fuerzas estructurales. Con esto queremos decir que, en primer lugar, trataremos de construir las curvas teóricas para los sistemas desnudos y que, en un segundo paso, consideraremos el recubrimiento del surfactante no iónico Tritón X-100, por lo que habrá que incluir más parámetros ajustables en la función  $F_1$ .

Finalmente, es obvio que  $F_1$  y  $F_2$  son integrales. Un análisis del integrando indica la imposibilidad de encontrar primitiva a esas funciones. Se exige, pues, una resolución numérica. A este respecto señalemos que el lenguaje de programación utilizado fue el C; la regla trapezoidal se utilizó para configurar los algoritmos. Las integrales de 0 a  $\infty$  exigen una acotación del límite inferior y superior, por debajo y por encima del cual la integral tenga un valor despreciable. También es importante en problemas de integración numérica la cuestión de la optimización en el número de pasos de integración.

En respuesta a estos dos puntos señalemos que, tanto en condiciones de difusión como de agregación lenta, el intervalo de valores significativos en  $H$  (distancias de mínima aproximación) fue de  $[10^{-10}\text{m}, 10^{-4}\text{m}]$  (ver las figuras 3.49 y 3.50). Por otro lado se obtuvieron resultados concordantes en los valores de  $W$  dentro de un intervalo de número

de pasos  $[10^4, 10^6]$ , e incluso  $[10^3, 10^6]$ ; sistemáticamente se utilizaron  $10^5$  pasos de integración. Puede verse en la figura 3.49 como aumentando el valor del potencial difuso aumenta el potencial eléctrico, de manera que el potencial total acaba alcanzando un máximo positivo. Sin embargo, las aportaciones al factor de estabilidad se restringen el intervalo  $(10^{-10}\text{m}, 10^{-4}\text{m})$

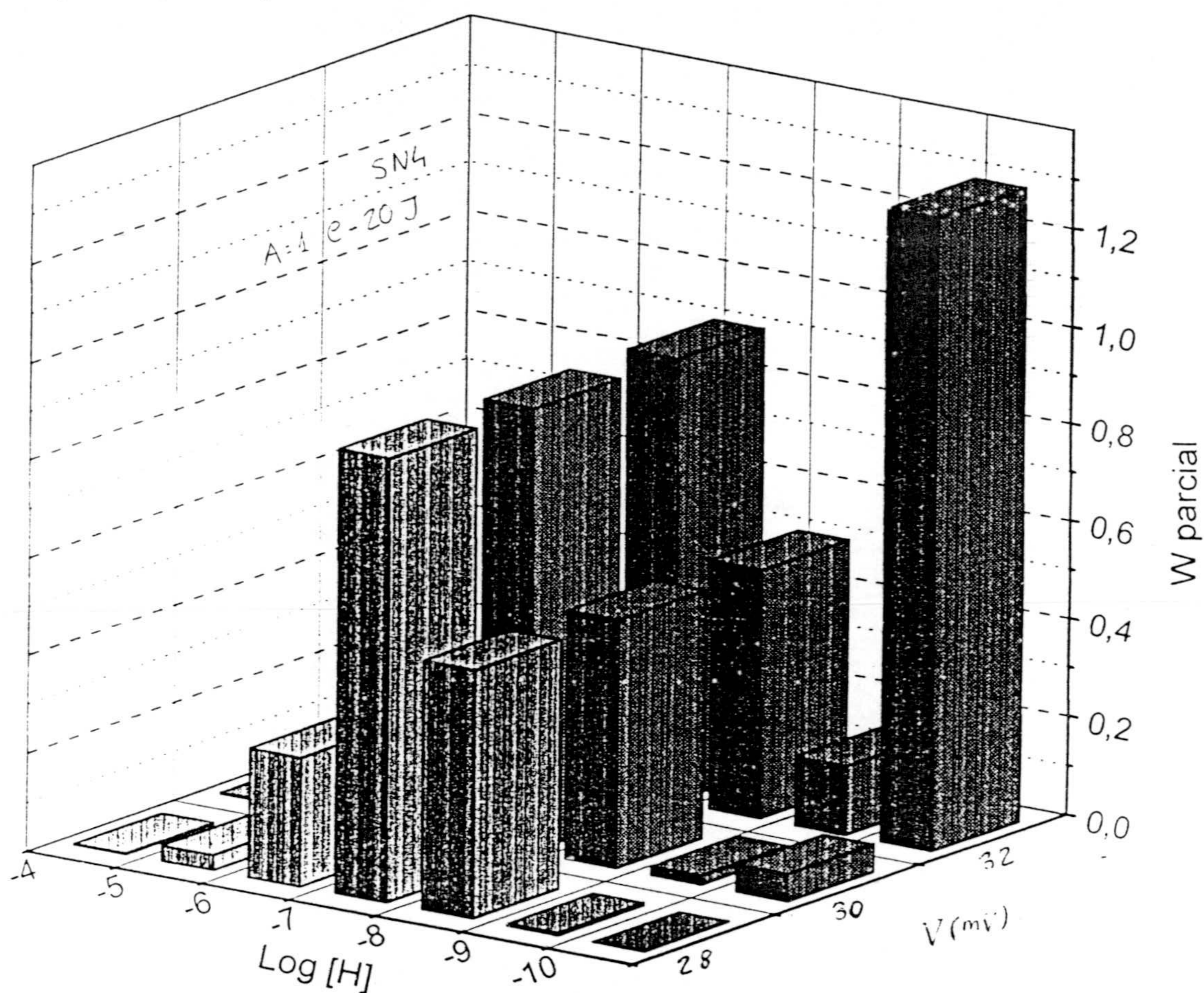
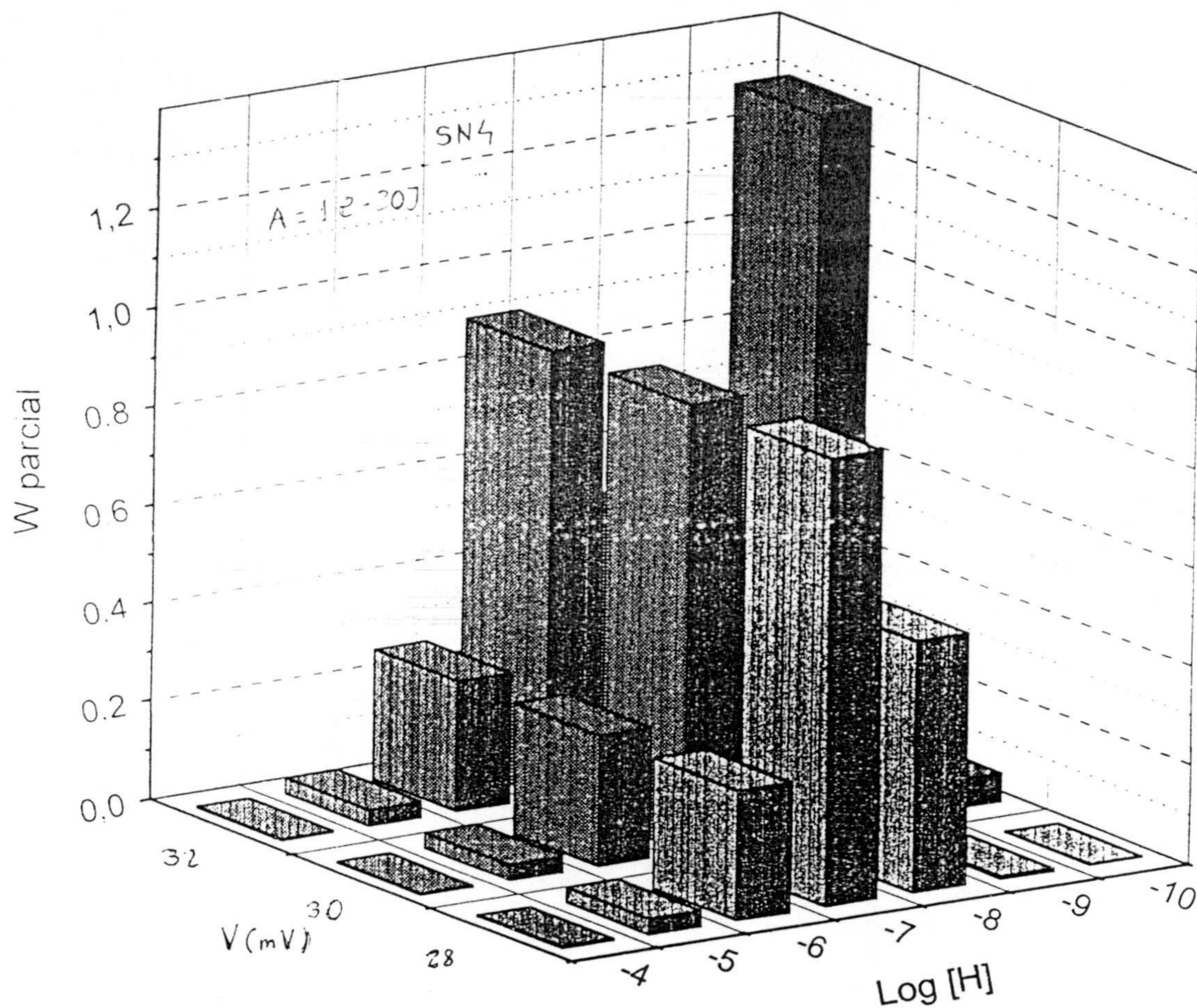


Figura 3.49: Diagrama tridimensional de  $W$  en función de la distancia ( $H$ ) y el potencial eléctrico para el látex SN4. Se consideró  $A=10^{-20}\text{J}$ .



*Figura 3.50: Distinta panorámica de la figura anterior.*

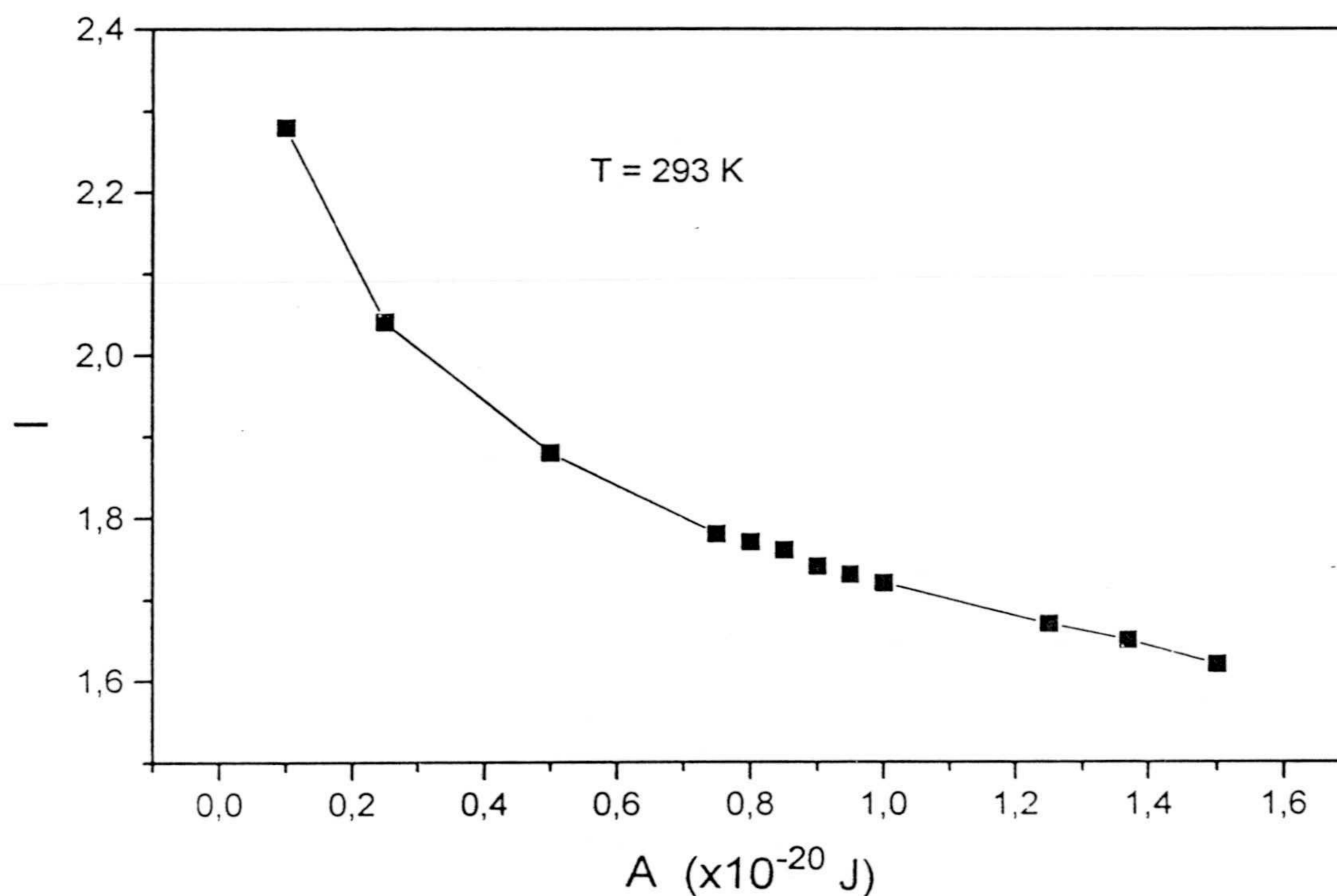
#### **II.4.2.- Curvas de estabilidad.**

Tratamos de reproducir el valor teórico de la curva  $\text{Log}[W]/\text{Log}[\text{BrK}]$ . De esta manera, queda claro (veáanse de nuevo las funciones  $F_1$  y  $F_2$ ) que tenemos dos variables a fijar: la constante de Hamaker  $A$  y el potencial difuso  $\psi$ . En el caso concreto del potencial difuso, al realizar esta labor de búsqueda de un valor, ya sabemos que trabajamos con la hipótesis implícita de que el potencial difuso permanece constante en las cercanías de la CCC.



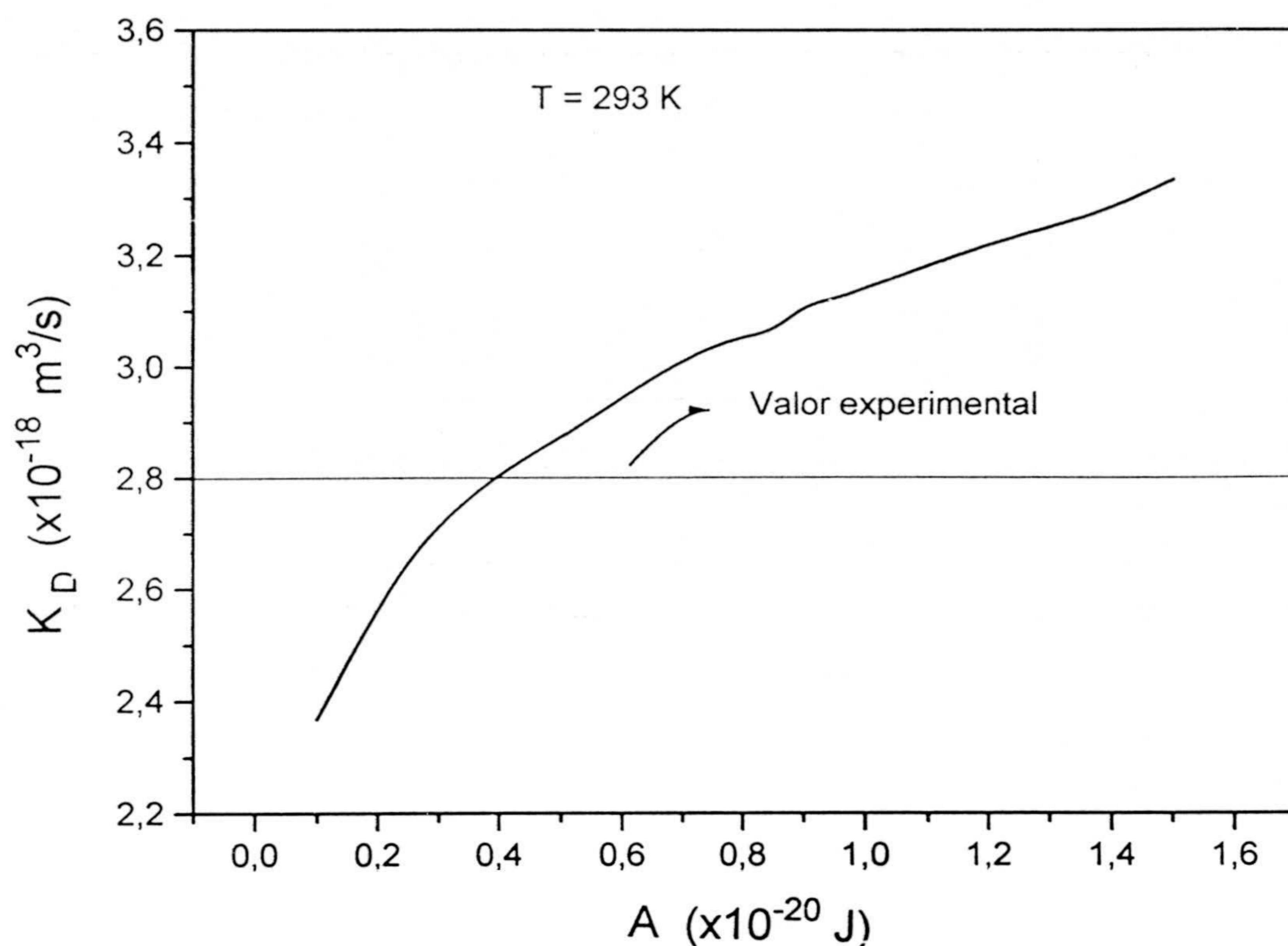
Queda claro que lo que tratamos de estudiar es, si para alguna pareja de valores  $(A, \Psi)$ , se verifica un ajuste preciso teoría-experimento para las curvas de estabilidad obtenidas al pH del agua destilada para los sistemas coloidales SN4 y M9.

En principio consideraremos un amplio intervalo de la constante de Hamaker  $[0.1 \cdot 10^{-20} \text{ J}, 1.5 \cdot 10^{-20} \text{ J}]$ . En primer lugar se evaluó el denominador del factor de estabilidad  $(F_2=I)$ , para un amplio intervalo de valores de  $A$ , obteniéndose la figura 3.51, muy semejante a la obtenida por otros autores [37]. Recordemos que los valores de  $I$  son los que explican la disminución de la constante cinética de Smoluchowski cuando se considera la interacción hidrodinámica.



*Figura 3.51.*

La figura 3.52, haciendo uso de la expresión 3.68, representa la evolución de las constantes cinéticas rápidas en función de  $A$  y para una temperatura de trabajo de  $293 \text{ K}$ .

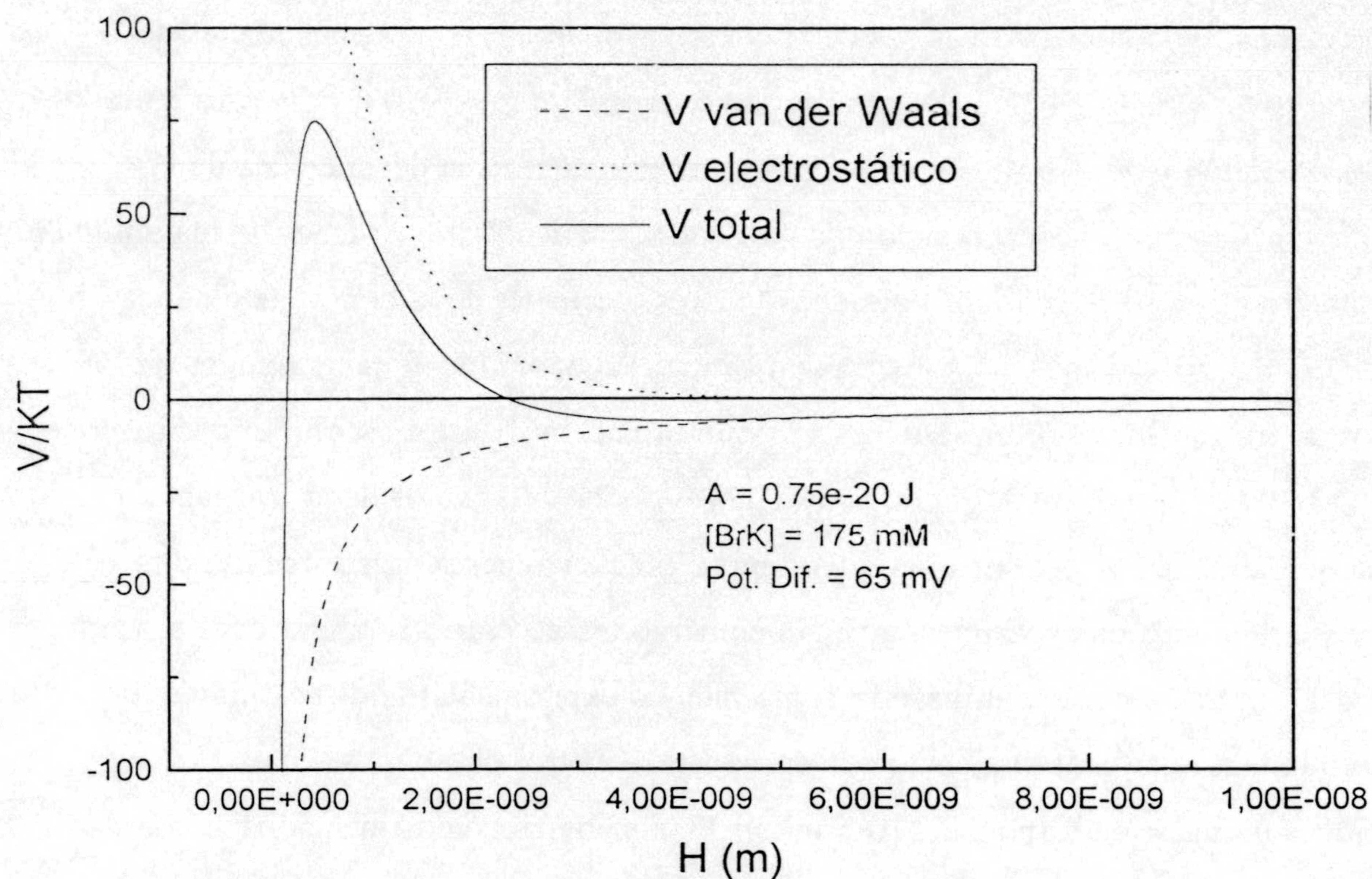


*Figura 3.52: Constante cinética,  $K_D$ , frente a la constante de Hamaker para los sistemas SN4 y M9 y una temperatura de 293K.*

Se observa como las constantes cinéticas rápidas crecen cuando crece el valor de la constante de Hamaker  $A$ . En la figura también aparece superpuesto el valor experimental obtenido para nuestros sistemas en condiciones de difusión. También vemos que, para un valor de la constante de Hamaker bajo, del orden de  $0,4 \cdot 10^{-20}$  J se reproduce el valor experimental de la constante cinética. Es evidente, que un valor superior de la constante cinética (experimental) resultaría más coherente con un valor de la constante de Hamaker más cercano al teórico ( $1,37 \cdot 10^{-20}$  J). La literatura, sin embargo, no ayuda a aclarar este punto, pues centrándonos en el reducido mundo de dispersiones de poliestireno en agua, los resultados son diversos: desde los trabajos antiguos de Highuchi y col. [53], que utilizando un contador Coulter obtenieren valores para la constante cinética de formación de dobletes de  $3,5 \cdot 10^{-18}$  m<sup>3</sup>/s, pasando por los resultados de Matthews y Rhodes [54], que utilizando

idéntico dispositivo, obtienen valores de la constante aparentemente dependientes del tamaño de partícula,  $4.05 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$  para un radio de 357nm y  $3.70 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$  para un radio de 600nm. Hatton y col. [55], por otro lado, parecen obtener una dependencia de la constante cinética con la concentración de partículas; barriendo tres órdenes de magnitud en tal parámetro ( $10^7$ ,  $10^8$ ,  $10^9 \text{ p/cm}^3$ ) obtienen valores crecientes de la constante cinética ( $3.10$ ,  $3.37$  y  $5.50 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ ). En los trabajos utilizados como fuente para algunos de los métodos de trabajo seguidos en esta Tesis Doctoral ([2], [56]), Lips y col. obtienen valores entre  $2.53 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$  y  $3.70 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ ; estos autores obtienen un valor de la constante cinética que no varía con el tamaño de partícula. El abanico de valores surge del diferente tratamiento de los datos experimentales; sin embargo, es necesario subrayar que, el valor de  $2.53 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ , se obtiene utilizando como método experimental la dispersión de luz y como tratamiento de datos el ajuste de la curva  $I(t)$  (nosotros obtuvimos, en estas condiciones un valor en torno a  $2.4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Finalmente podemos mencionar los detallados trabajos de Sonntag y col. [57] y de Pelssers [58], que obtienen valores para la constante cinética de formación de dímeros en condiciones de difusión de  $2.4 \cdot 10^{-18}$  y de  $3.0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ .

A partir de aquí retomamos el objetivo principal de nuestro trabajo. El método de ajuste consta de dos partes: en un primer momento se buscan todas las posibles parejas de valores  $(A_i, \Psi_i)$  coherentes con la condición de CCC. El procedimiento para fijar estas parejas de valores es el clásico: para cada  $A_i$ , se obtiene  $\Psi_i$  utilizando las curvas del potencial total de interacción, fijando el valor de  $\Psi_i$  tal que el máximo de la función potencial total tome un valor nulo. Para ello se dispone de un programa que representa  $V_T$  para cualesquiera condiciones. La figura 3.53 es un ejemplo de estas gráficas.



*Figura 3.53: Representación gráfica de los diversos potenciales que conforman la teoría D.L.V.O.*

Por otro lado las figuras 3.54 y 3.55 muestran las parejas de valores obtenidas para los sistemas SN4 y M9.

Como puede observarse, conforme crece la constante de Hamaker, para ambos sistemas, crece el valor del potencial difuso que verifica la condición impuesta. Esto es lógico: al aumentar el valor de la constante de Hamaker, crece el término atractivo, por lo que la condición de difusión (desaparición de la barrera energética) se verifica para valores superiores del potencial difuso (responsable en gran parte del término eléctrico repulsivo).

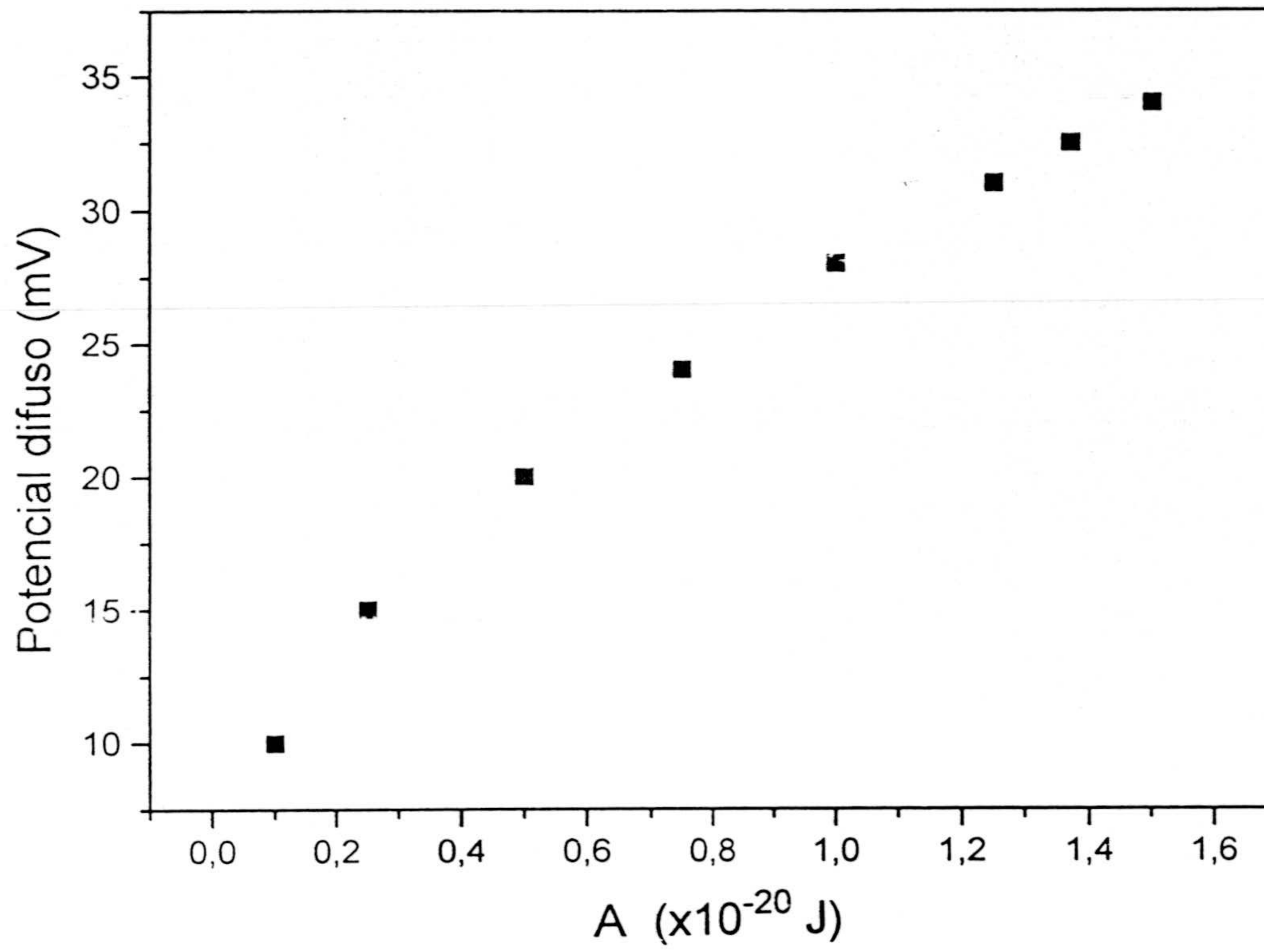


Figura 3.54: Parejas de valores  $(A_i, \Psi_i)$  obtenidas para el látex SN4.

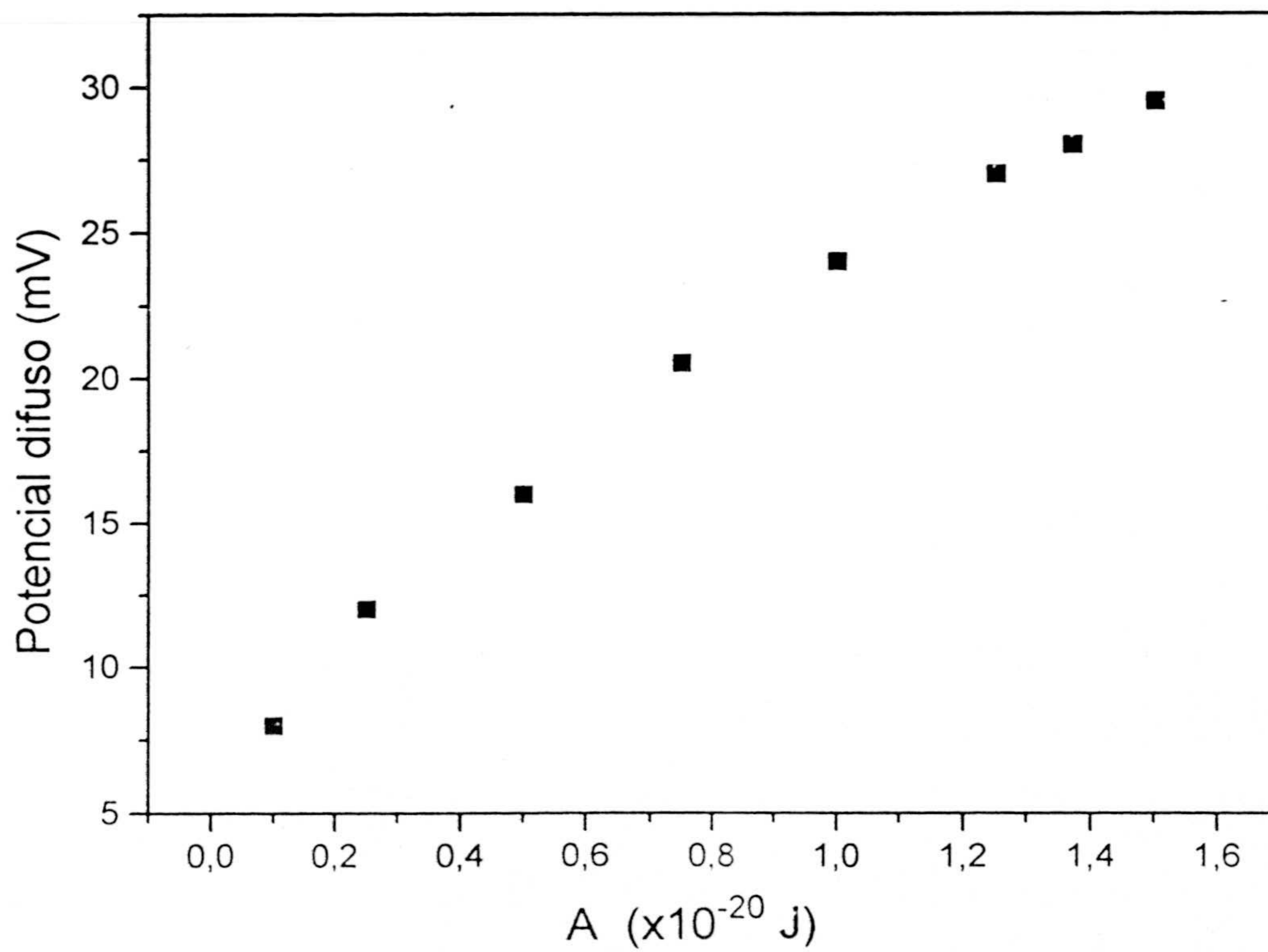
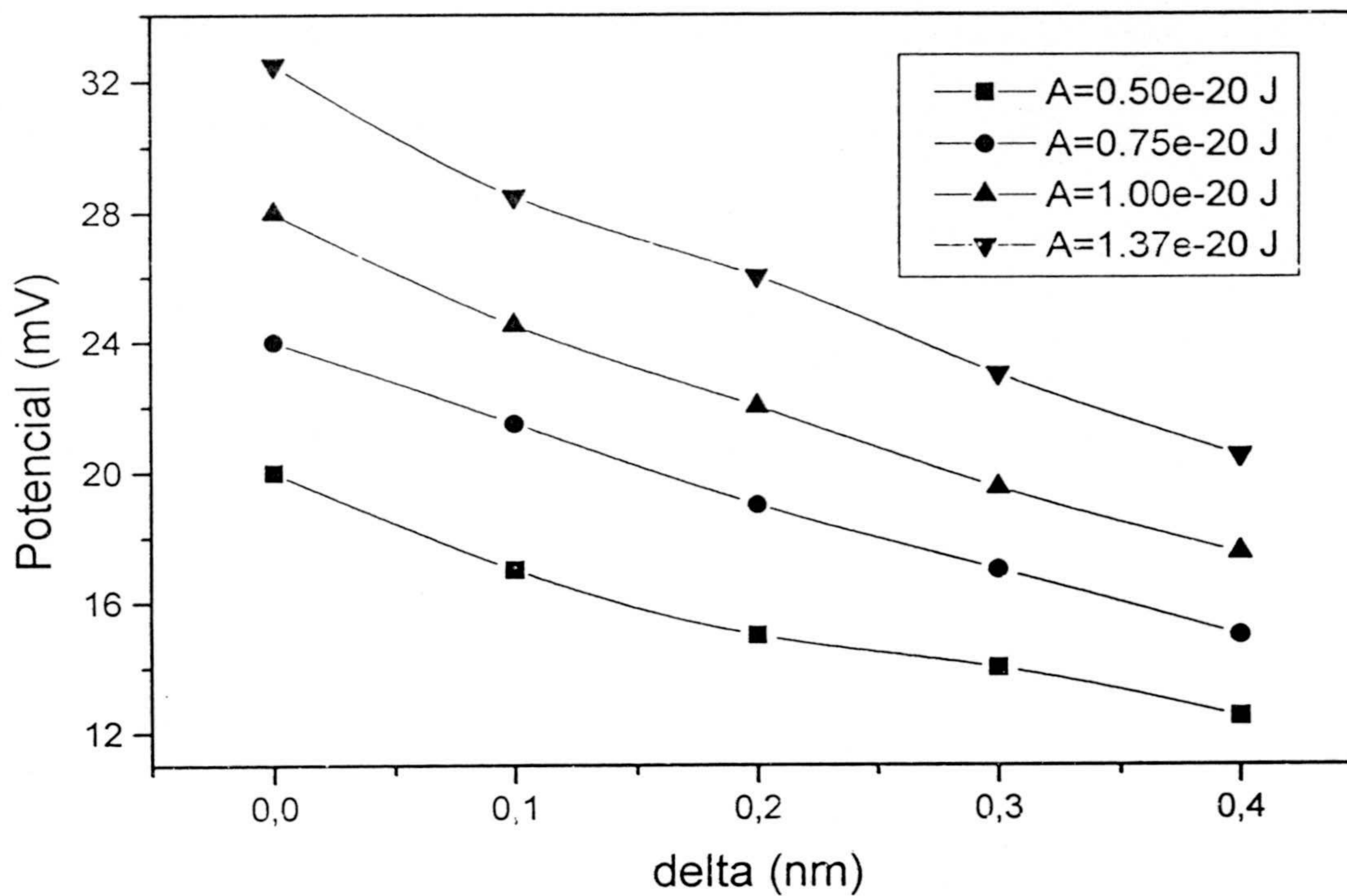


Figura 3.55: Parejas de valores  $(A_i, \Psi_i)$  obtenidas para el látex M9.

Por otro lado, y con el fin de completar futuras discusiones, se incluyó en el potencial total de interacción y solo para el caso del sistema SN4, la posibilidad de una capa de hidratación, caracterizada por un espesor  $\Delta$ . La figura 3.56 muestra la evolución de las parejas de valores  $(A_i, \Psi_i)$  con delta. Se consideraron valores de  $\Delta \leq 0.4 \cdot 10^{-9}$  m.



*Figura 3.56.: Influencia de la capa de hidratación (caracterizada por el parámetro  $\Delta$ ) sobre las parejas de valores  $(A_i, \Psi_i)$ .*

En un segundo paso, conocidas ya las parejas  $(A_i, \Psi_i)$ , se llevó a cabo (mediante la utilización de un programa de ordenador) la construcción de las curvas teóricas  $\text{Log}[W]/\text{Log}[BrK]$ , y se comparó con las curvas experimentales obtenidas para ambos sistemas. La idea es elegir el par de valores que mejor acuerdo teórico-experimental logre.

Las figuras 3.57 y 3.58 muestran el aspecto de estas curvas, que representan la predicción teórica de la teoría D.L.V.O. (sin considerar aún la capa de hidratación).

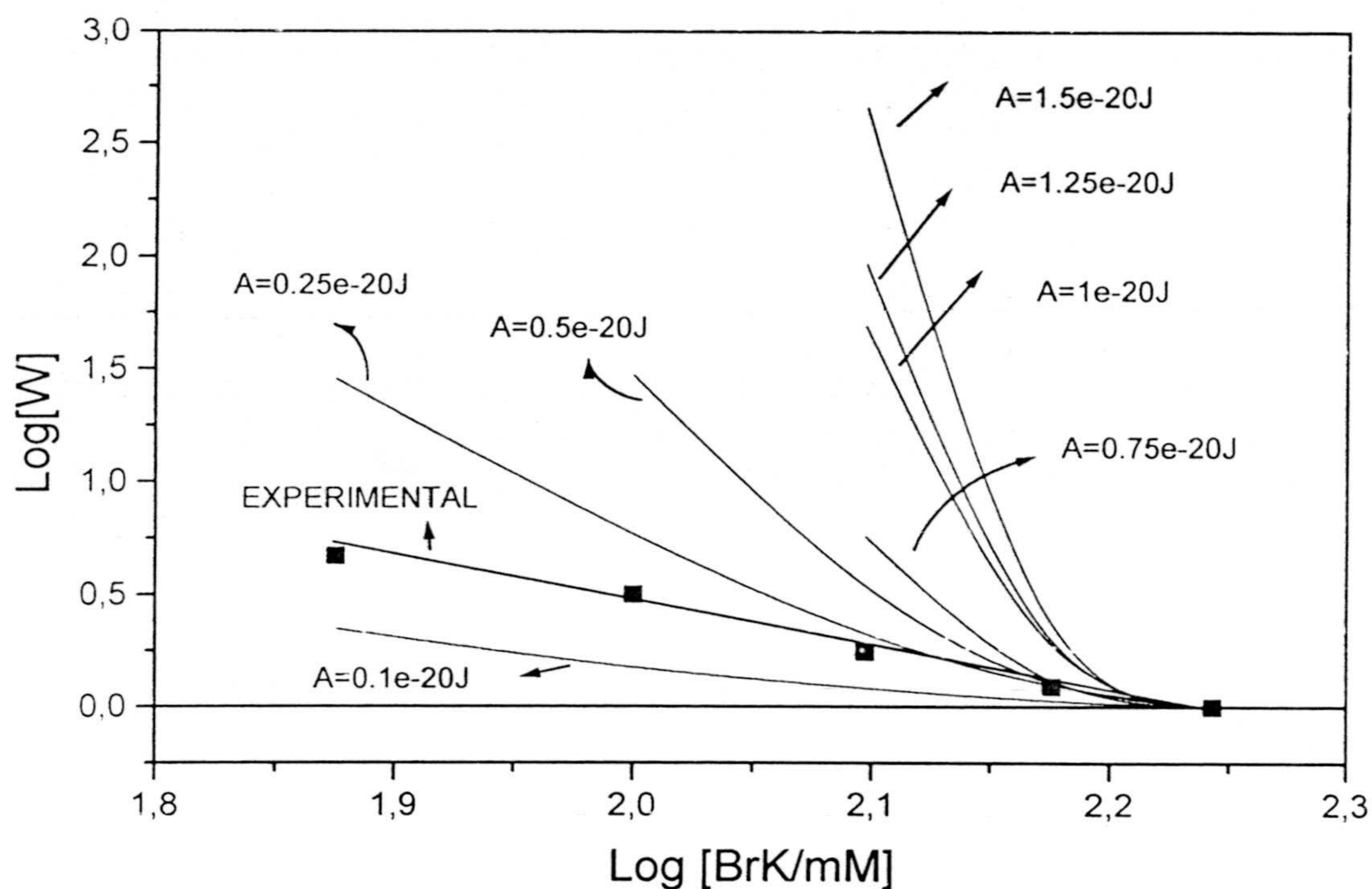


Figura 3.57: Comparación entre las curvas de estabilidad experimentales y la predicción de la teoría D.L.V.O. según los diversos valores ( $A_i, \Psi_i$ ) (para el látex SN4).

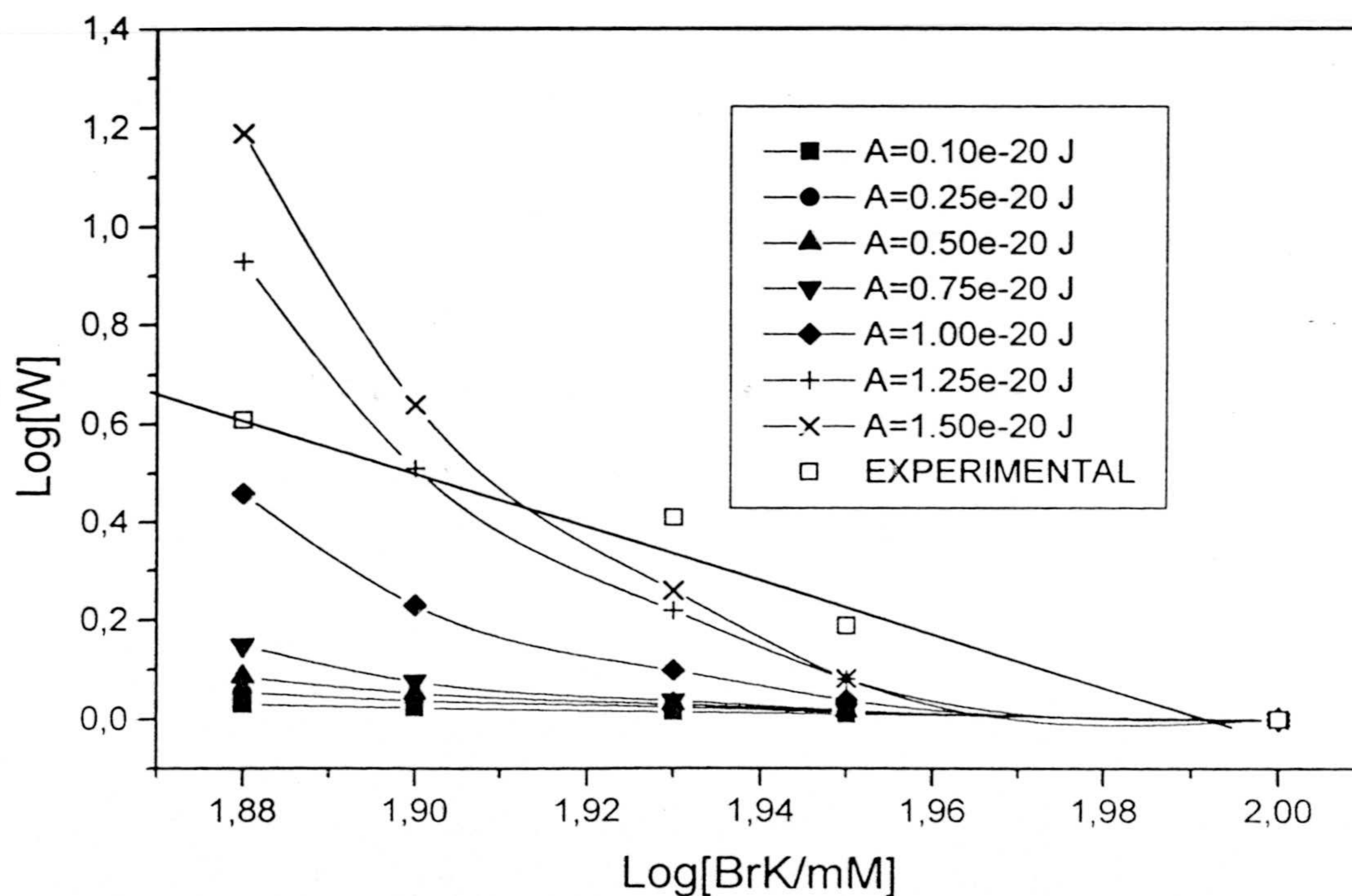


Figura 3.58: Comparación entre las curvas de estabilidad experimentales y la predicción de la teoría D.L.V.O. según los diversos valores ( $A_i, \Psi_i$ ) (para el látex SN4).

Cabe reseñar varios puntos del análisis de tales gráficas:

1º) Como puede observarse, la teoría D.L.V.O. no predice un comportamiento lineal en las curvas de estabilidad. De hecho, tal teoría predice una rápida desestabilización del sistema en las proximidades de la CCC. Este resultado, ha sido recogido por algunos de los investigadores más relevantes ([59] - [66]), y está motivando recientes esfuerzos por mejorar el potencial eléctrico [67], ya que se piensa que el fallo proviene del proceso de linealización realizado en el desarrollo de la teoría D.L.V.O. ([68] - [71]).

2º) De cualquier manera (de forma semicuantitativa) es posible determinar las parejas de valores que mejor ajustan. A la vista de estas figuras proponemos los valores:

SN4) Entre ( $A=0.10 \cdot 10^{-20}$  J,  $\Psi=10\text{mV}$ ) y ( $A=0.25 \cdot 10^{-20}$  J,  $\Psi=15\text{mV}$ )

M9) Entre ( $A=1.00 \cdot 10^{-20}$  J,  $\Psi=24\text{mV}$ ) y ( $A=1.25 \cdot 10^{-20}$  J,  $\Psi=27\text{mV}$ )

Se observa claramente que mientras para el látex M9 se obtiene un valor de la constante de Hamaker relativamente cercano al teórico, para el SN4 no ocurre así, ajustándose valores inferiores en un orden de magnitud.

Profundicemos aún más en este punto: recordemos que los látex SN4 y M9 tienen el mismo tamaño, distinto signo de carga y muy distinta carga superficial, lo que induciría a pensar en una estabilidad muy superior para el látex M9. Sin embargo, los valores de la CCC son de 100mM para el látex M9 y de 175 mM para el SN4. Este es, sin duda, el origen de esa distorsión en el valor de A. Es plausible pensar que el SN4 (sulfonato) pudiera presentar algún mecanismo de estabilización adicional (¿electroestérico?) debido a la utilización en su síntesis del comonomero estireno sulfonato de sodio. De cualquier manera, se tanteó la influencia de una posible capa de hidratación de espesor  $\Delta$  en la estabilización del látex SN4. Las figuras 3.59, 3.60, 3.61 y 3.62 muestran la apariencia de las curvas de estabilidad teóricas junto a la experimental para diversos valores A.



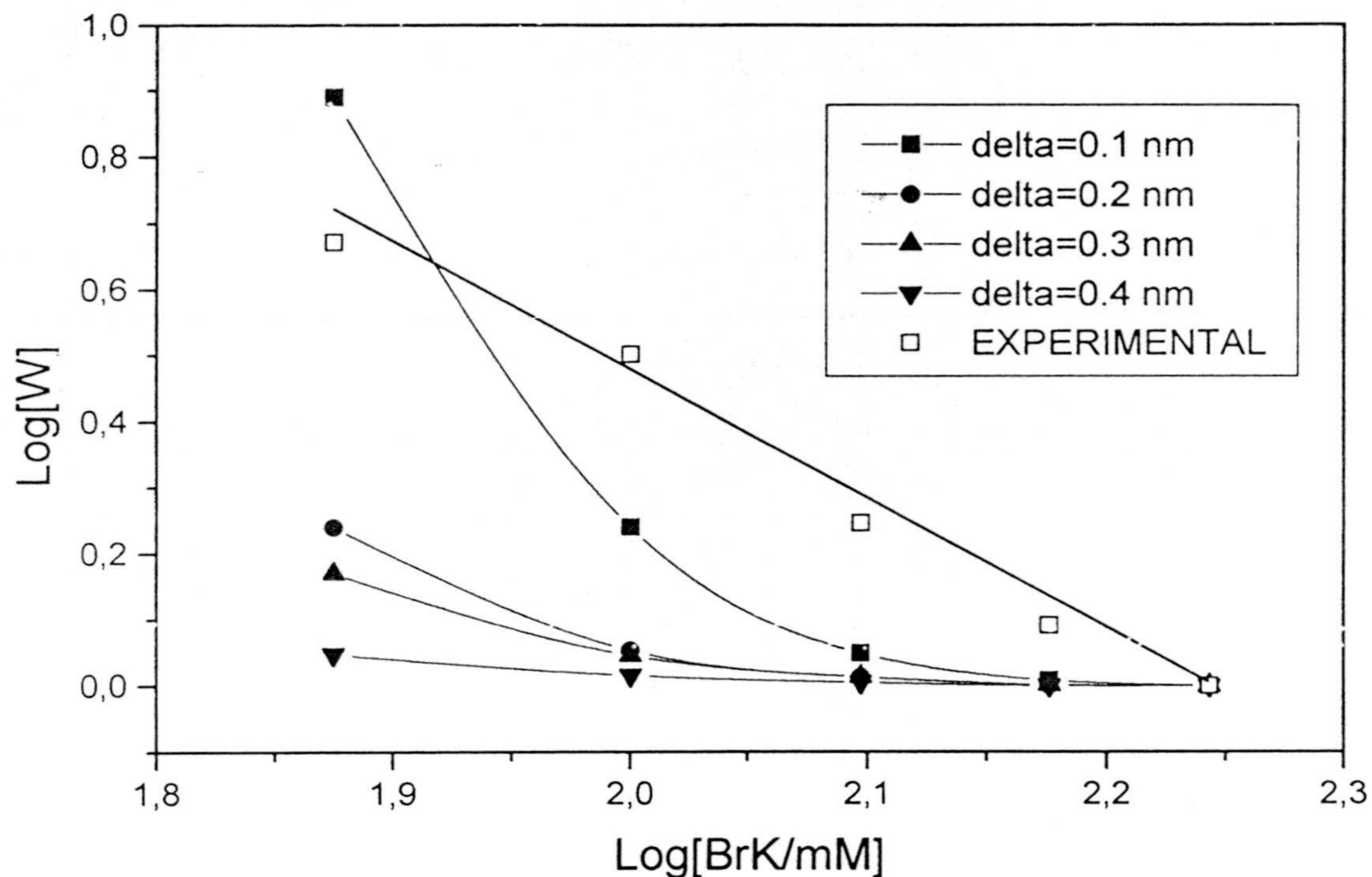


Figura 3.59: Comparación teoría-experimento para el látex SN4 considerando una capa de hidratación y para un valor de  $A=0.510^{20}J$ .

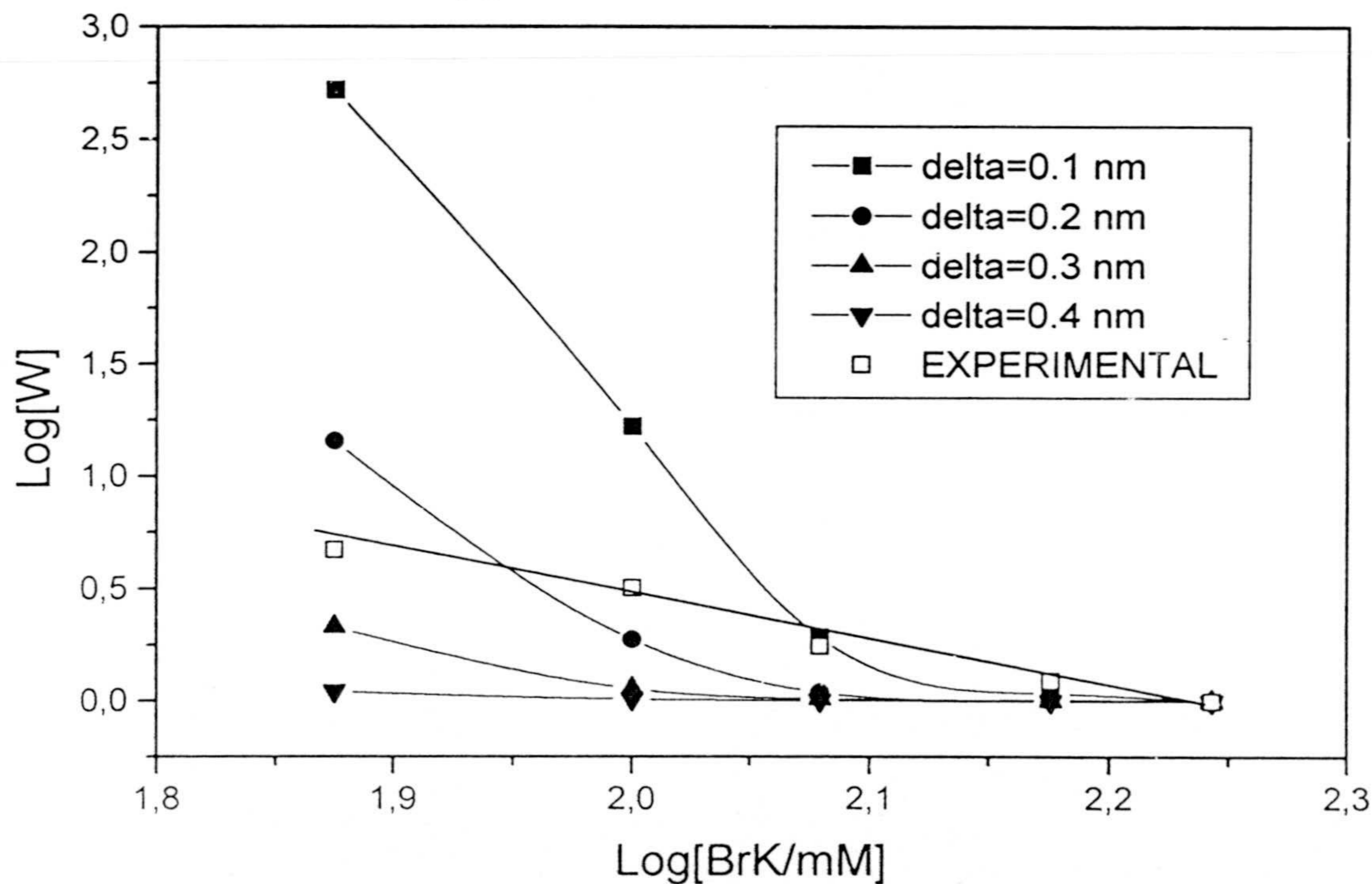


Figura 3.60: Comparación teoría-experimento para el látex SN4 considerando una capa de hidratación y para un valor de  $A=0.7510^{20}J$ .

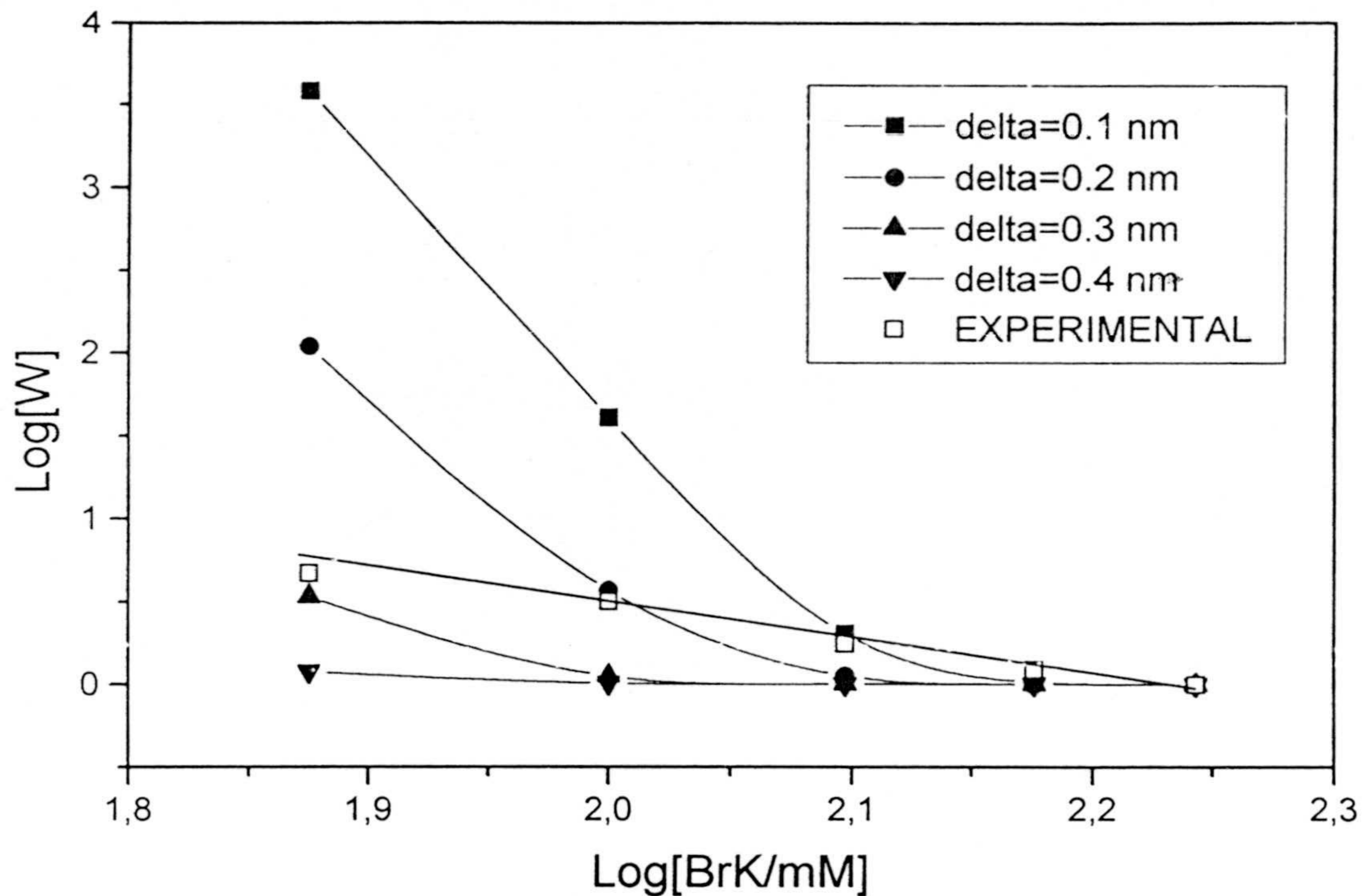


Figura 3.61: Comparación teoría-experimento para el látex SN4 considerando una capa de hidratación y para un valor de  $A=1.0010^{-20}J$ .

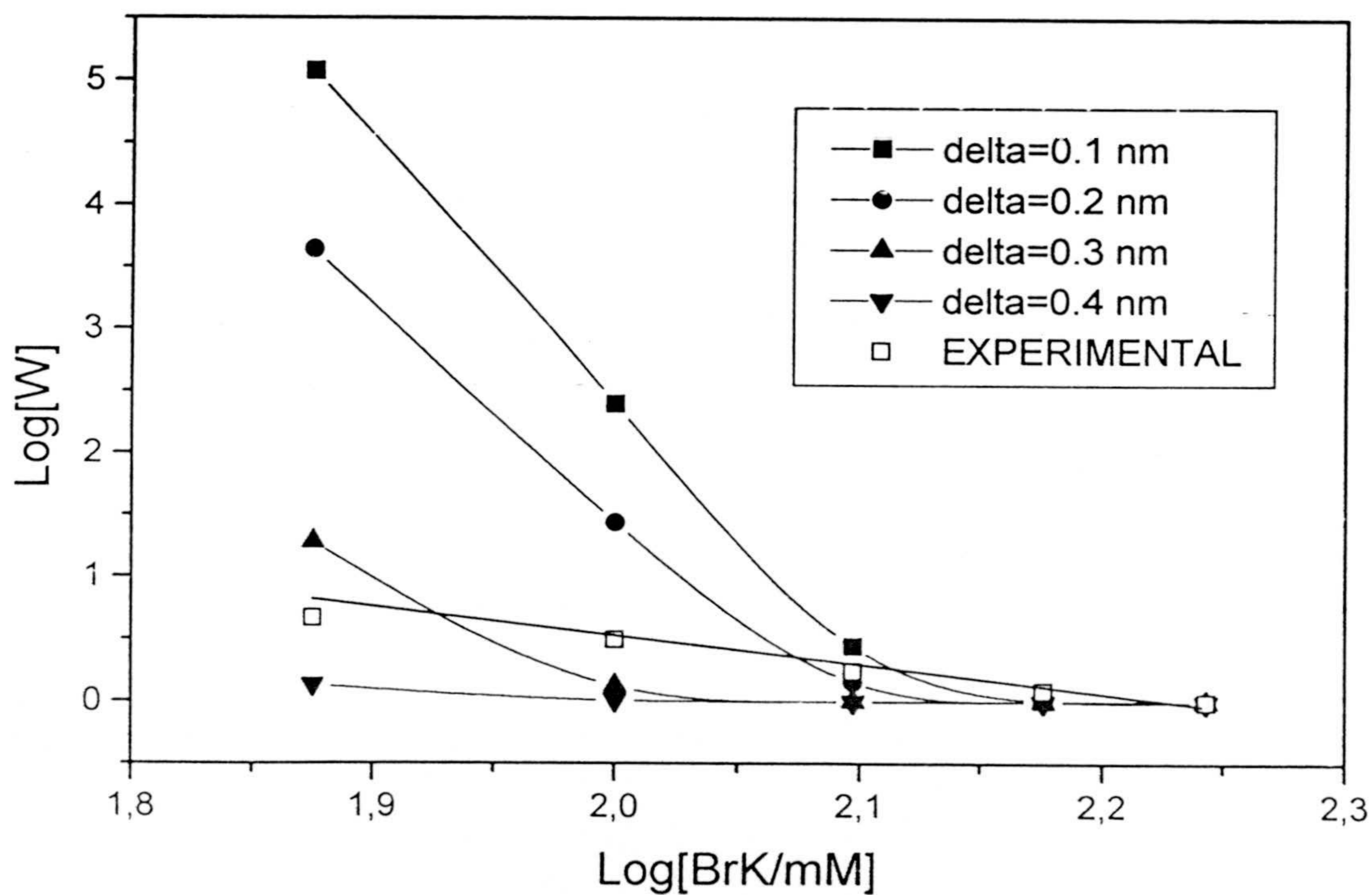


Figura 3.62: Comparación teoría-experimento para el látex SN4 considerando una capa de hidratación y para un valor de  $A=1.3710^{-20}J$ .

De nuevo se podrían repetir idénticos comentarios en cuanto al aspecto de las curvas teóricas frente a las experimentales. En cualquier caso, y de manera semicuantitativa, se pueden seleccionar las siguientes parejas de valores, representativas del mejor ajuste, para cada valor de  $\Delta$ :

$$\Delta = 0.1 \text{ nm) (A} = 0.50 \cdot 10^{-20} \text{ J, } \psi = 17 \text{ mV)}$$

$$\Delta = 0.2 \text{ nm) (A} = 0.75 \cdot 10^{-20} \text{ J, } \psi = 19 \text{ mV)}$$

$$\Delta = 0.3 \text{ nm) (A} = 1.00 \cdot 10^{-20} \text{ J, } \psi = 19.5 \text{ mV)}$$

$$\Delta = 0.4 \text{ nm) (----- , -----)}$$

Otra posibilidad para la presencia de la capa de hidratación, sería la presencia del contraión hidratado  $K^+$ . El diámetro iónico del ion deshidratado es de 0.26 nm. Con lo cual, en principio, podríamos estimar un valor de delta entre 0.2 y 0.3 y, por lo tanto, valores de la constante de Hamaker ya más cercanos al teórico, mientras que los potenciales difusos que mejor ajustan para este látex SN4 son inferiores a los del sistema M9, como corresponde al analizar sus respectivas densidades de carga superficial. Parece, por tanto, que incluir un valor de  $\Delta$  ajustado al tamaño de los iones hidratados consigue ajustar los resultados experimentales y teóricos, en buena coincidencia con las características de ambos látex.

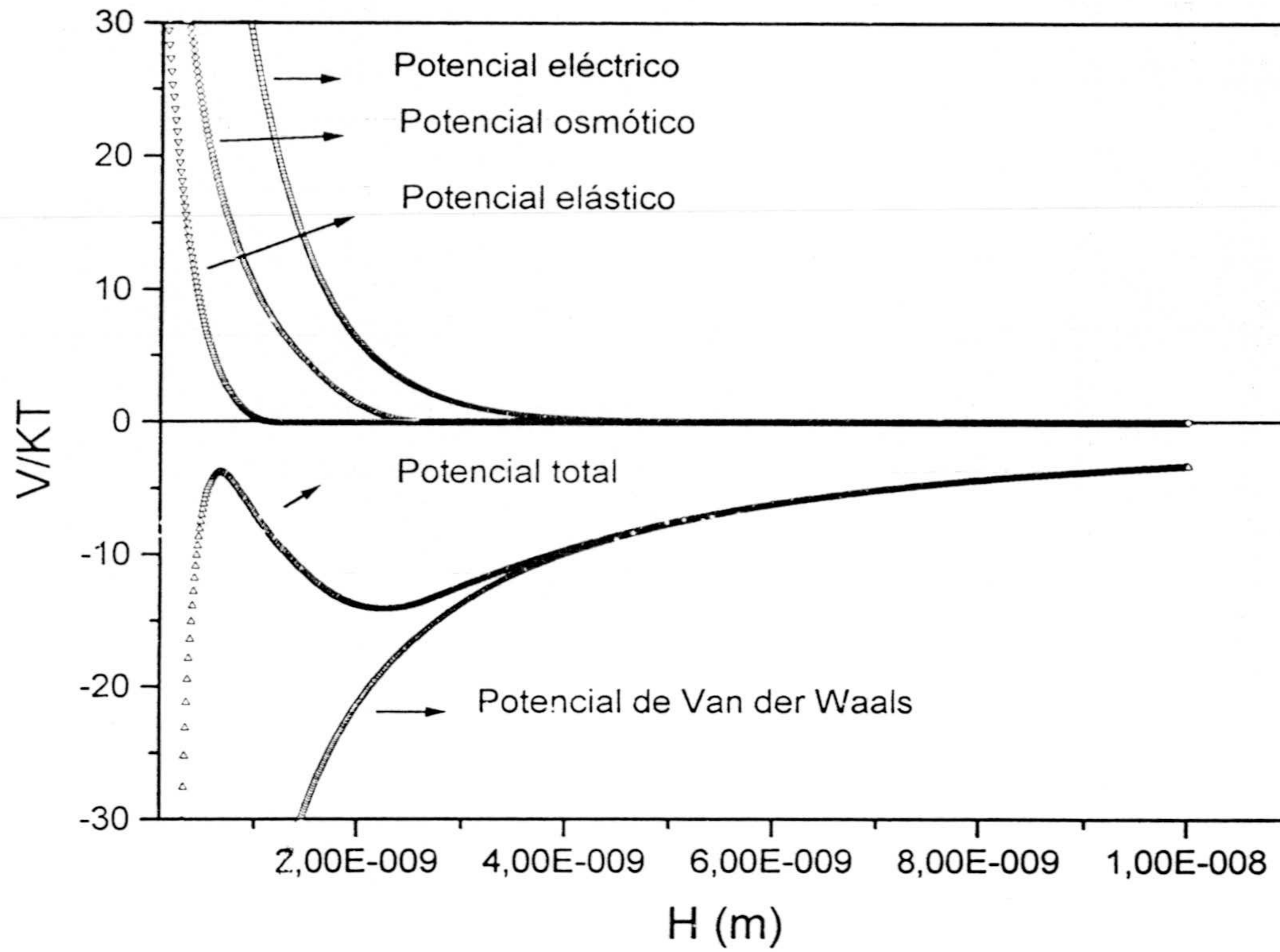
Esto en cuanto a los látex desnudos. Ahora nos interesa la justificación de los sistemas recubiertos con el surfactante no iónico Tritón X-100. Esta comparación quedará necesariamente reducida al sistema M9, que era el único que lograba desestabilizarse en condiciones de máximo recubrimiento (donde, recuérdese, se aceptaba la presencia de una monocapa de surfactante). Sólo en estas condiciones la teoría ofrece expresiones de cálculo, materializadas en los potenciales osmótico y elástico (vease apartado de fuerzas estructurales, dentro del enfoque termodinámico de la teoría). Incluyendo estos potenciales en la expresión del potencial total de interacción, aparece ahora en el numerador una función  $F_1(A, \psi, \delta)$ , donde delta es el espesor de la capa estabilizante (no se confunda con

el espesor de la capa de hidratación, que no fue preciso considerar para este sistema).

En cuanto al resto de parámetros, se realizó una elección de valores basada en la experiencia de trabajos anteriores ([36], [19]) y que ahora hacemos explícito: fracción efectiva del polímero adsorbido  $\phi$ , 0.057; parámetro de solvencia de Flory-Huggins  $\chi$ , 0.44; densidad de la capa de polímero  $\rho$ , 0.9 g/cc; peso molecular del polímero, 594 g/mol.

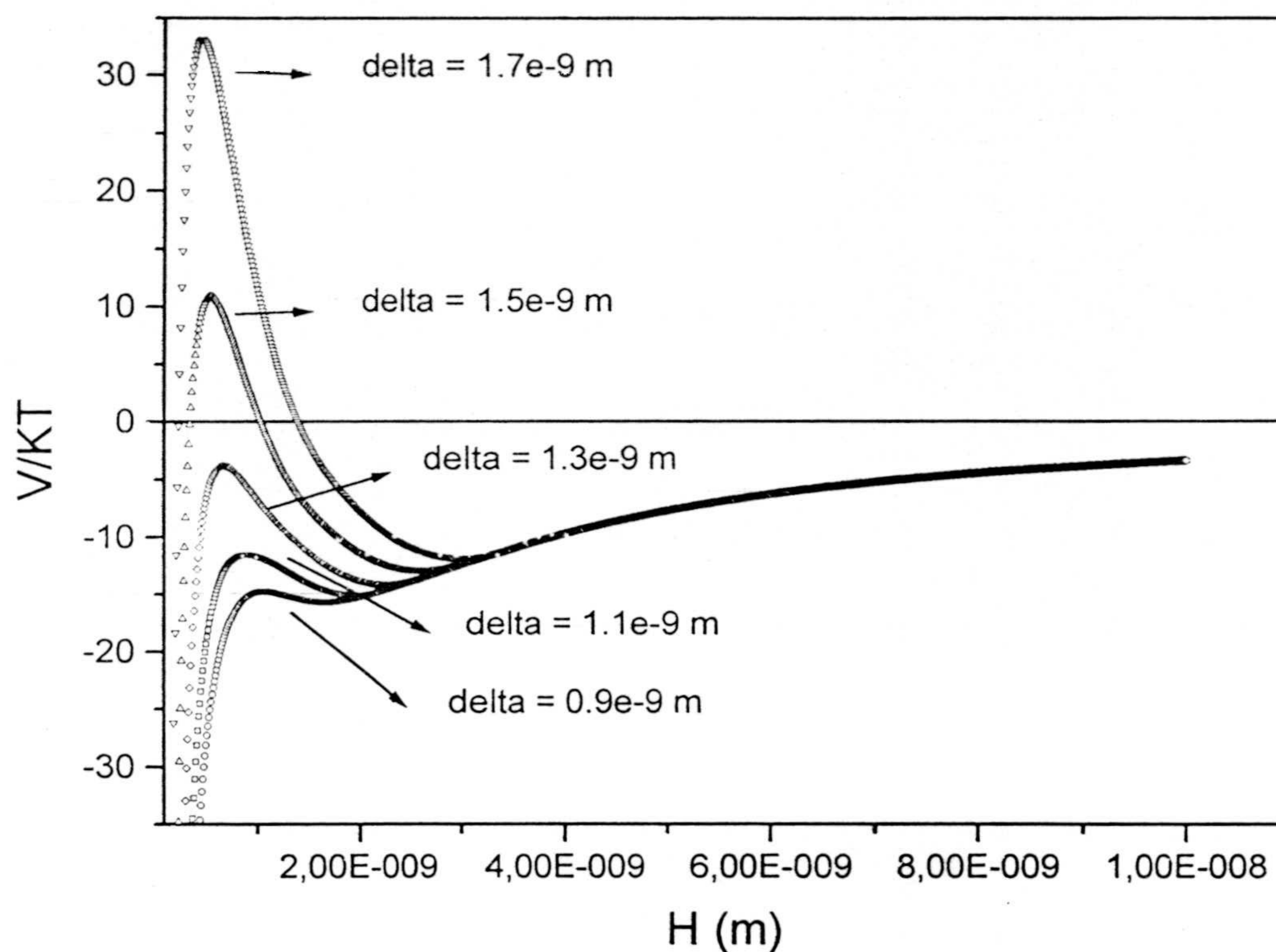
De esta forma, y teniendo en cuenta que, de los tres parámetros de la función  $F_1$ , dos ya han sido fijados al tratar los sistemas desnudos, sólo queda por analizar si para algún valor de delta se produce un adecuado ajuste teoría-experimento. Para ello se repitió el procedimiento gráfico, representando el potencial total de interacción, y fijando el valor del espesor de la capa estabilizante, tal que para una fuerza iónica de 220 mM (reparar cuadro de resultados experimentales) se logran las condiciones de difusión.

La figura 3.63 muestra el aspecto del potencial total de interacción acompañado de cada uno de los potenciales que lo componen. En este caso el potencial total estaría cercano a cero indicando coagulación del sistema látex-surfactante para la fuerza iónica de 220 mM. En consecuencia, la inclusión de los parámetros anteriores y especialmente del espesor  $\Delta$  parecen proporcionar un buen ajuste teoría-experimento.



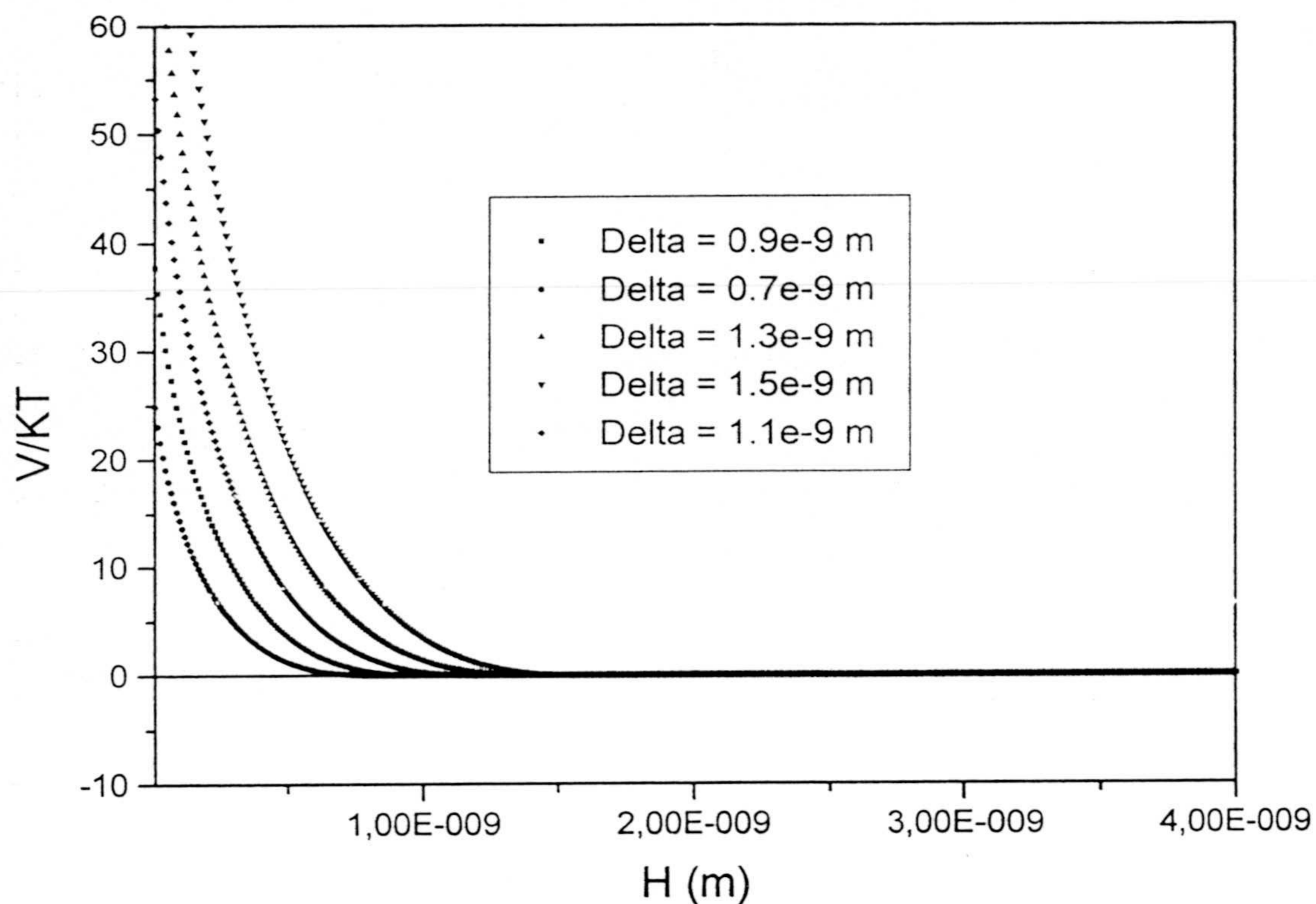
**Figura 3.63:** Potencial total de interacción. Los parámetros usados fueron:  $\Psi=27$  mV,  $A=1.25e-20$  J,  $[BrK]=220$  mM,  $\Delta(\text{hidrat})=0$ m,  $\Delta(\text{electroest.})=1.3 \cdot 10^{-9}$ m.

La figura 3.64 presenta el potencial total de interacción en función del parámetro delta; se observa que el delta que mejor ajusta, toma un valor de  $1.3 \cdot 10^{-9}$  m.

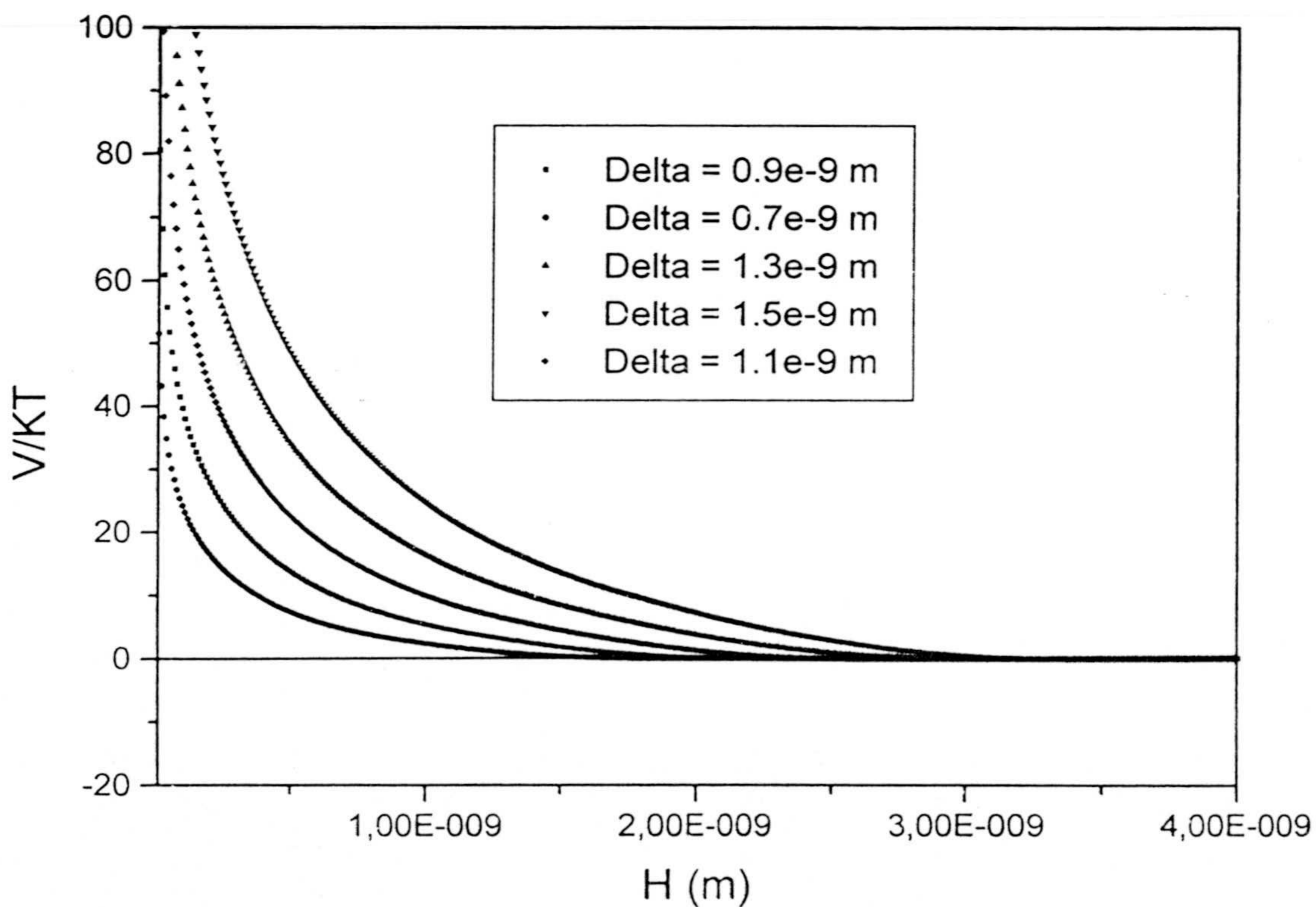


*Figura 3.64: Potencial total de interacción considerando la influencia del parámetro  $\Delta$  electroestérico. El valor que ajusta es el que reproduce las condiciones de la CCC, esto es, cuanto el potencial total de interacción toma un máximo de valor nulo.*

A modo de complemento, las figuras 3.65 y 3.66 presentan la evolución con el parámetro delta de los potenciales elástico y osmótico, mostrando lógicamente como crecen al crecer éste.



*Figura 3.65: Influencia de  $\Delta$  en el potencial elástico.*



*figura 3.66: Influencia de  $\Delta$  en el potencial osmótico.*

Para finalizar este apartado, y a modo de conclusión, podemos afirmar que, al menos de manera semicuantitativa, la teoría D.L.V.O. extendida (admitiendo fuerzas estructurales e interacción hidrodinámica) justifica la estabilidad de ambos sistemas desnudos, y del sistema M9 también en condiciones de máximo recubrimiento por parte del surfactante no iónico Tritón X-100. En cuanto a los sistemas recubiertos parcialmente, no podemos hacer uso de la teoría completa (efecto electroestérico), ya que esta teoría parte de la hipótesis de un espesor  $\Delta$  homogéneo, lo que no encontramos en el caso de un recubrimiento parcial.



**CAPITULO IV: ESTUDIO DE LA HETEROCOAGULACION DE PARTICULAS COLOIDALES MODELO CON CARGA OPUESTA MEDIANTE TECNICAS DE DISPERSION ESTATICA DE LUZ.**

**Generalidades.**

**IV.1.- TEORIA.**

**IV.1.1.- Introducción.**

**IV.1.2.- Enfoque cinético: Modificación de la ecuación de Smoluchowski.**

**IV.1.3.- Enfoque termodinámico.**

**IV.1.3.1.- Término electrostático.**

**IV.1.4.- Fusión de ambos enfoques: Factor de estabilidad.**

**IV.2.- FORMULAS DE MEDIDA.**

**IV.2.1.- Turbidimetría.**

**IV.2.2.- Nefelometría.**

**IV.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

**IV.3.1.- Introducción.**

**IV.3.2.- Efecto de la adsorción del surfactante**

**Tritón X-100 sobre la heterocoagulación entre los sistemas SN4 y M9.**

**IV.3.3.- Diversas poblaciones de un sistema coloidal.**

**Estudio de su heterocoagulación en función de la fuerza iónica.**

**IV.3.4.- Heterocoagulación en función de la fuerza iónica  
entre dos sistemas coloidales de distinto  
signo de carga.**

**IV.4.- CONTRASTACION TEORIA-EXPERIMENTO.**

### Generalidades.

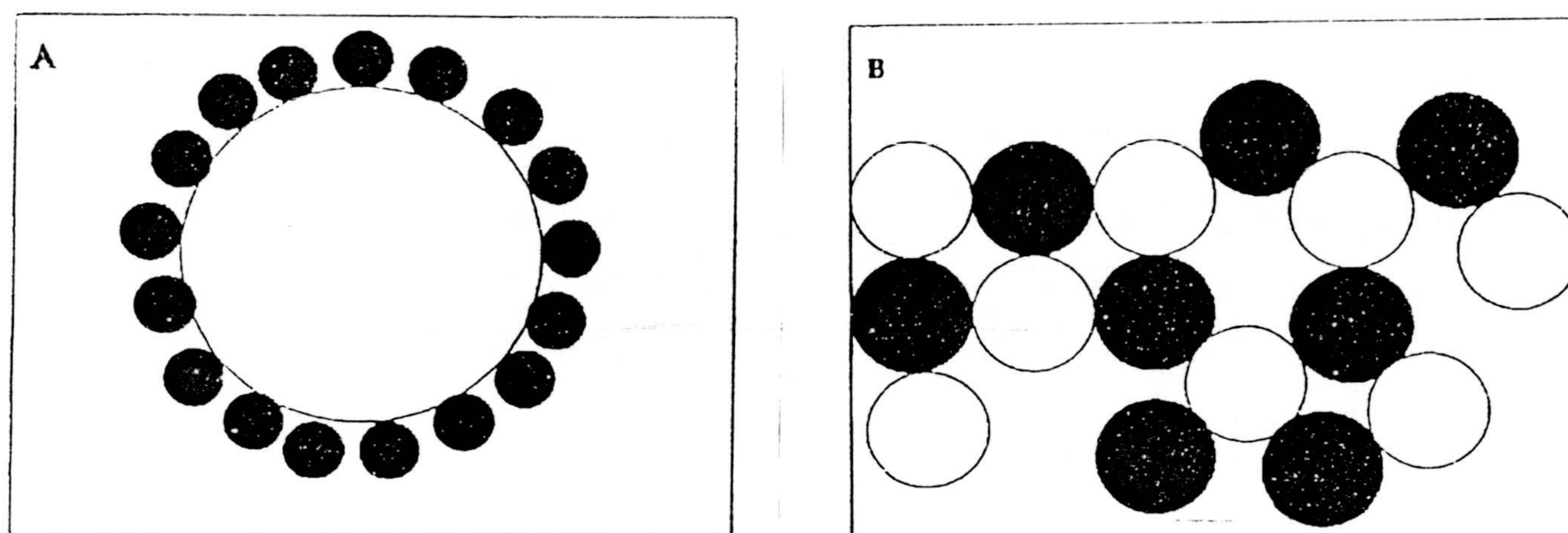
El tópico de la estabilidad, tan importante en el estudio de las dispersiones coloidales, depende del tipo de interacciones que ocurren entre las partículas y también entre las partículas y el medio dispersivo. Cuando un sistema contiene un solo tipo de partículas, la clase de interacciones que predominan diferirán de la situación en la que coexisten más de una clase de partículas coloidales en el mismo medio.

Las partículas en suspensión sufren colisiones que pueden propiciar su agregación. Estas colisiones pueden ser consecuencia del movimiento Browniano [1], o el resultado de fuerzas exteriores de cizalla, agitación [2], gravitacionales [2,3] (en caso de sedimentación cuando las partículas son grandes), etc. Como resultado de estas colisiones, las partículas pueden rebotar o agregarse [1,4]. Cuando la agregación es permanente se denomina "coagulación", pero si el contacto es solo temporal recibe el nombre de "floculación". Cuando la agregación tiene lugar decimos que el sistema se "desestabiliza", mientras decimos que hay una condición de estabilidad cuando las partículas rebotan en sus colisiones y permanecen dispersadas.

Los heteroagregados (o agregados formados por la agregación de partículas coloidales de diversa especie), en analogía con lo anterior, también pueden permanecer estables o inestables, dependiendo de si los agregados se mantienen como unidades regulares y discretas, o si bien desembocan en masas grandes e irregulares que, finalmente, precipitan. Este comportamiento depende del tamaño relativo de las partículas.

Si consideramos, para fijar ideas, que el medio consta de dos especies coloidales distintas y de densidades de carga opuestas (ésta suele ser una situación habitual), ocurre que cuando las partículas son de tamaño similar, el sistema agrega dando lugar a clusters irregulares de partículas [5] que, eventualmente, precipitan si logran alcanzar un tamaño suficiente. Sin embargo, si hay una gran diferencia de tamaño, las partículas pequeñas se

adsorben en la superficie de una grande. Cuando toda la superficie de ésta se encuentra recubierta, las propiedades superficiales de la partícula mayor acaban siendo similares a las de la especie de menor tamaño. Si este proceso se repite para todas las partículas grandes (su recubrimiento), entonces los agregados formados por partículas grandes totalmente recubiertas por las pequeñas permanecerán estables, pues cualquier colisión entre dos agregados de este tipo difícilmente conlleva una agregación. Esta situación queda claramente ilustrada en la figura 1.



*Figura 1: Estabilidad e inestabilidad de diferentes heteroagregados. A: Partículas de muy diferente tamaño. B: Dos especies de tamaño similar.*

El término "heteroagregación" se usa para describir la inestabilidad de dispersiones coloidales que constan de más de una clase de partículas [6]. Las partículas pueden diferir en una gran variedad de aspectos. Por ejemplo, composición y forma [5,7], tamaño [2,5,6], potencial superficial [7] y carga [8]. Las interacciones son más acusadas (con vistas a la

agregación del sistema), cuando las superficies son distintas, en contraposición al caso de la homoagregación, en el que todas las partículas son del mismo tipo [5, 9-12].

Es bien conocido el hecho de que la Teoría Clásica sobre Estabilidad Coloidal (D.L.V.O.) [13,14] no es válida para el caso de la heteroagregación. También clásico en este sentido, puede considerarse el "review" de Usui sobre heterocoagulación [15] (aunque todo esto se discutirá con mayor profundidad en la siguiente sección). Con todo, es necesario apuntar, que es muy reciente el interés científico sobre este tema.

Heteroagregación, heteroasociación, heterofloculación y heterocoagulación, son algunos de los términos más comúnmente usados en la literatura científica. Heterocoagulación se usa generalmente para referirse a un contacto permanente entre partículas; heterofloculación y heteroasociación, hacen referencia a la asociación reversible (temporal) entre partículas. Finalmente, el término heteroagregación, más general, serviría para ambas situaciones.

## **IV.1.- TEORIA.**

### **IV.1.1.- Introducción.**

En este apartado pretendemos exponer la teoría que trata el fenómeno de la heterocoagulación. Es recomendable seguir un esquema similar al desarrollado en el capítulo anterior, debido a que la problemática planteada es, básicamente, la misma. Sin embargo, es necesario apuntar que gran parte de la fundamentación teórica ya se hizo en aquel momento, y que no daremos lugar a repeticiones.

**IV.1.2.- Enfoque cinético: Modificación de la ecuación de Smoluchowski.**

En el capítulo anterior, en la sección III.1.4.1., se analizó el caso de la difusión traslacional de partículas interactuantes y se obtuvo la conocida ecuación de Smoluchowski, que ofrece el siguiente valor de la constante cinética de formación de dobletes:

$$K_s' = \frac{4}{3} \frac{kT}{\eta} \quad (4.1)$$

Al hacer uso de la primera y segunda ecuación de Fick para la obtención de esta fórmula, se supuso que sólo cuando los centros de las dos partículas coloidales de radio  $a$  se encontraban a una distancia de  $2a$  (por lo tanto, cuando estaban en contacto), coagulaban irreversiblemente.

El caso de la heterocoagulación de dos especies de igual tamaño pero de distinto signo de carga plantea, si se analiza en profundidad, una nueva problemática. Uno puede imaginar que en el seno de un medio de baja fuerza iónica (nuestras condiciones habituales de trabajo), al ser las dos partículas de distinto signo de carga y al hallarse las dobles capas muy extendidas, pudiera ocurrir que, en un acercamiento, se produjera una agregación irreversible aún cuando la distancia entre las partículas interactuantes fuera superior a  $2a$  (contacto). Así, podría hablarse de una distancia de  $2\Delta$  (entre las superficies, o  $(2(a + \Delta))$  desde sus centros) tal que, a distancias mayores, las partículas no coagulan, mientras que a distancias iguales o inferiores, agregan irreversiblemente.

Por supuesto que el desarrollo que vamos a exponer es meramente descriptivo. Hablaremos de esta distancia  $\Delta$  que tendrá categoría de parámetro ajustable; por lo tanto, quedará abierto el interrogante teórico de proponer un valor de esta distancia en función de los parámetros conocidos (tamaños, densidades de carga, potenciales, etc...).

Si repetimos la misma demostración de la sección III.1.4.1. por ejemplo la expresión (3.51), habrá que modificarla al considerar ahora una esfera de choque de radio  $(R + \Delta)$ . También habrá que modificar la expresión (3.57) fruto de aplicar la segunda ecuación de Fick. Tal expresión tomará ahora la forma:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{z_0}{(R+\Delta)} \quad (4.2)$$

Finalmente, al sustituir en (3.51), y tras multiplicar ambos miembros por  $z_0$  (densidad inicial de partículas), llegaríamos fácilmente a la siguiente expresión para la constante cinética rápida modificada:

$$K' (Het) = \frac{4}{3} \frac{KT}{\eta} \frac{(a+\Delta)}{a} \quad (4.3)$$

#### **IV.1.3.- Enfoque termodinámico.**

Ya hemos mencionado en el apartado anterior que estamos interesados en la heterocoagulación (agregación irreversible) de dos sistemas de idéntico tamaño. De las diversas interacciones que se pueden presentar en este caso, algunas de ellas ya se han considerado en el capítulo anterior. Así, por ejemplo, sigue siendo válido todo lo referente a las fuerzas dispersivas de Van der Waals, así como los potenciales (elástico y estérico) presentados para las fuerzas estructurales (también todo lo referente a la capa de hidratación).

En cuanto al término electrostático, también hicimos algo al respecto: por resultar más cómodo, presentamos el desarrollo teórico de la teoría H.H.F., válida para heterocoagulación, y cuyas expresiones de trabajo serán las utilizadas en la contrastación teoría experimento que llevemos a cabo. Comprobamos cómo tal teoría se reducía a la clásica D.L.V.O. cuando las dos partículas interactuantes son del mismo tipo.

Sin embargo, y en relación a este punto, es necesario resaltar que la mayoría de las discrepancias teoría experimento encontradas en la práctica se achacan a la inexactitud de este término electrostático. Así pues, en este apartado destinado al "enfoque termodinámico", nos restringiremos al "término electrostático", haciendo una revisión histórica de los diversos esfuerzos teóricos y dejando claro el estado actual del problema.

#### **IV.1.3.1.- Término electrostático.**

El desarrollo de teorías en heterocoagulación depende de cómo se obtenga el potencial de interacción debido a la presencia de la doble capa eléctrica. Básicamente, esto se reduce en la práctica a como se consideren que varían la densidad superficial de carga y el potencial superficial.

Potencial superficial constante significa que la magnitud de la carga es la misma en cualquier punto de la superficie; densidad superficial de carga constante está referido al número de cargas. Trabajos pioneros en este campo, utilizaron ciertas aproximaciones como la de Derjaguin [16] e hipótesis de superposición [10]. La aproximación de Derjaguin se usa cuando el tamaño de la doble capa eléctrica es menor que el tamaño de partícula y cuando los potenciales superficiales son pequeños [8]. La aproximación trata (a partir de la fuerza puesta en juego entre las dos esferas) de llegar a una expresión para la energía de interacción [17], y consiste en dividir las esferas en sus diversas secciones que se consideran planos de carga [10]. La hipótesis de superposición se aplica a grandes distancias  $H > 60$  nm [10]; de esta manera, cada esfera se considera aislada e inafectada por la presencia de la otra partícula. La aproximación es también independiente del tipo de condiciones impuestas a las superficies de la partícula [17].



Los primeros trabajos en busca de una expresión para el potencial eléctrico  $V_R$  tenían ciertas limitaciones en su aplicabilidad. Por ejemplo, la ecuación derivada por Hogg y col. [8] es válida para valores constantes del potencial superficial, pero sólo para valores bajos (hasta unos 25 mV). Más recientemente, se trata de evitar estas fuertes restricciones, sin realizar simplificaciones en las fórmulas, y recurriendo al cálculo numérico con ordenador para la obtención de datos teóricos [18-21].

La energía eléctrica asociada a la doble capa eléctrica se calcula utilizando la ecuación de Poisson-Boltzmann, la cual relaciona la distribución de carga con el potencial [18,22,23]. Para electrolitos simétricos, esto es, cuando los aniones y cationes tienen la misma valencia, la ecuación de Poisson-Boltzmann toma la forma:

$$\nabla^2\psi = \kappa^2 \sinh\psi \quad \text{forma no lineal} \quad (4.4)$$

$$\nabla^2\psi = \kappa^2\psi \quad \text{forma lineal} \quad (4.5)$$

donde  $\Psi$  es el potencial superficial y  $\kappa$  es el inverso de la longitud de Debye.

La ecuación de Poisson-Boltzmann se linealiza usando la teoría de Debye-Hückel, que simplifica notablemente el problema cuando los potenciales superficiales son menores de 25 mV.

Según Palker y Lenhoff [18], la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann es un problema de gran dificultad. Esto es debido a que cuando se reduce la separación entre partículas, los gradientes de potencial se hacen muy elevados por lo que se requiere gran precisión para obtener resultados correctos (matemáticamente, esto se resuelve utilizando menores pasos de integración). Estos autores también advierten que cuando se linealiza la ecuación de Poisson-Boltzmann, las expresiones correspondientes para la energía de interacción se reducen a integrales de superficie. En estos casos, el mero conocimiento de los potenciales en la superficie de la esfera es suficiente para obtener valores de la energía de interacción.

Esto, evidentemente, no se cumple cuando se utiliza la forma no linealizada: en este caso, es necesario conocer los valores del potencial eléctrico en todo el espacio alrededor de las dos esferas, con el fin de evaluar las integrales volúmicas que proporcionan la energía de interacción.

Derjaguin [16], al igual que Devereux y de Bruyn [19] fueron los primeros en investigar la interacción entre esferas disimilares. Derjaguin resolvió la ecuación de Poisson-Boltzmann tratando las esferas como planos paralelos. Devereux y de Bruyn, por otro lado, usaron la forma no lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann para planos cargados, y con la suposición de potencial superficial constante. Estos modelos cabe considerarlos como rudimentarios y alejados de la realidad [24].

Hogg y col. [8] simplificaron el modelo anterior de Devereux y de Bruyn, al usar la forma linealizada de la ecuación de Poisson-Boltzmann y la teoría de Debye-Hückel, junto con el tratamiento de los anillos de Derjaguin, para esferas de distintos potenciales superficiales (se supone constante la densidad de carga). Evidentemente, el uso de la forma lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann y de la teoría de Debye-Hückel, limita la aplicabilidad de la ecuación a la que llegan sólo a situaciones en las que los potenciales superficiales son inferiores a 25 mV y cuando las separaciones entre partículas son inferiores al tamaño de partícula. Por otro lado, al incluir la aproximación de Derjaguin, también nos estamos limitando al caso en el que el espesor de la doble capa eléctrica sea pequeño en comparación al tamaño de partícula.

Bell y Peterson [10] realizaron un tratamiento teórico sin necesidad de suponer un potencial superficial uniforme e independiente de la separación entre las partículas. Estos autores investigaron el caso de dos esferas de distinta carga, potencial y tamaño. Se obtuvo una extensión de la expresión de Hogg y col. [8] que tenía en cuenta las diferencias en la densidad de carga.

A pesar del hecho de que la interacción entre dos esferas es un problema tridimensional, mientras que las teorías que simplifican el problema suponiendo planos de carga son monodimensionales, Barouch y col. [22] desarrollaron una expresión bidimensional para la heterocoagulación de dos esferas. Realizaron una comparación de sus resultados con los obtenidos con la expresión de Hogg y col., para el caso de dos esferas de distinto tamaño ( $10^{-6}$  m y  $2 \cdot 10^{-6}$  m) con potenciales superficiales de carga de 25 y 50 mV respectivamente. Los resultados evidencian que el tratamiento de Barouch proporciona valores muy superiores para la energía de la doble capa eléctrica en función de la separación, con considerables diferencias a pequeñas distancias. Con todo, las pendientes obtenidas por ambos métodos fueron las mismas (nos referimos ahora a la evaluación de las curvas de estabilidad), por lo que estos autores concluyen afirmando que el tratamiento de Hogg y col. puede ser descrito, en primera aproximación, como un problema bidimensional.

En 1990 Overbeek [25] desarrolló un método no lineal para las interacciones eléctricas entre dos partículas distintas. El tratamiento, muy general, admite partículas con diferente densidad de carga superficial y potenciales superficiales. Overbeek supone la energía asociada a la doble capa eléctrica como procedente de tres contribuciones: una parte debida a la energía eléctrica del campo, una componente entrópica y una energía libre de origen químico. En cada circunstancia particular, una u otra de esas contribuciones puede ser la dominante. La energía del campo eléctrico se define como la energía de las cargas de la superficie de la partícula y de las presentes en el seno de la disolución; la energía de origen entrópico se define como la energía debida a la desigual distribución de iones; y la energía libre (química) es la energía debida a la preferencia de los iones determinantes del potencial en conformar la carga superficial de la partícula. Así, por ejemplo, cuando se varía el potencial superficial, se demuestra que la energía química es la dominante, mientras que la componente entrópica es la preponderante cuando lo que se varía es la densidad superficial de carga. En otros casos, es la energía del campo eléctrico la de más peso.

Kihira y col. [26] en un estudio comparativo de las tentativas de Overbeek y Hogg y

col., encuentra que el segundo método sobreestima los resultados a separaciones entre partículas más allá del pico del potencial total de interacción (barrera energética). Sin embargo, en la construcción de las curvas de estabilidad, y por lo tanto, a la hora de la comparación teoría-experimento, de manera sorprendente, ambos métodos proporcionan resultados semejantes entre si, y a su vez alejados de la realidad.

A partir de 1993 se han obtenido soluciones numéricas del problema, sin plantear ninguna restricción, partiendo por lo tanto de la ecuación no linealizada de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Entre estos trabajos cabe mencionar los de Ohshima y col. [20,27-31], que sin embargo parecen inapropiados para coloides biológicos [32,33]; también cabe mencionar los trabajos de Grant y Saville [21], los de Palkar y Lenhoff [18], y en la misma dirección, los resultados de McCormat y col. [24].

#### **IV.1.4.- Fusión de ambos enfoques: Factor de estabilidad.**

La noción e interpretación del factor de estabilidad  $W$  en heterocoagulación no difiere de la estudiada en el capítulo anterior (sección III.1.4). Entonces se hablaba del cociente entre la constante cinética rápida (en condiciones de difusión) de formación de dímeros, y una constante cinética de formación de dímeros general que, eventualmente, podría representar la situación de una agregación lenta en presencia de una barrera energética. Posteriormente, se encontraba que tal cociente de constantes cinéticas (o factor de estabilidad) se relacionaba mediante una integral con el potencial total de interacción.

La gran diferencia entre la homo y la heterocoagulación en su versión clásica (existencia de sólo dos especies coloidales distintas 1 y 2), es la existencia de tres posibilidades para la formación de dímeros: dobletes 1-1, 2-2 y 1-2 o heterodoubletes. De aquí se infiere la

existencia de tres tipos de constantes cinéticas  $K_{D1}$ ,  $K_{D2}$  y  $K_{D12}$ .

Hogg y col. en su conocido trabajo [8] demuestran que para el caso de la heterocoagulación de dos especies 1 y 2, que se hallen inmersas en un medio dispersivo en una concentración  $N_1$  y  $N_2$  (partículas por unidad de volumen, como ya sabemos), el factor de estabilidad total  $W_T$  es un cierto promedio que responde a la ecuación:

$$\frac{1}{W_T} = \frac{n^2}{W_{11}} + \frac{(1-n^2)}{W_{22}} + \frac{2n(1-n)}{W_{12}} \quad (4.6)$$

donde:

$$n = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (4.7)$$

Como ya hemos indicado a lo largo de esta memoria, el seguimiento de cualquier proceso de agregación va a ser óptico (turbidimétrico y nefelométrico). Si en el capítulo anterior se hacía énfasis en la interpretación teórica del factor de estabilidad,  $W$ , en esta ocasión nos centraremos en su relación con los observables de interés. Para el caso de la turbidimetría, en el cual nos vamos a centrar, y dejando a un lado el método novedoso de ajuste de la curva  $A(t)$ , nos resta como observable de interés la pendiente inicial de tal curva.

Esta premisa inicial, básica, no se desarrolla sin embargo en muchas de las referencias consultadas y que utilizan la turbidimetría como método de obtención de datos. Y lo que es más, si se realiza un análisis más profundo de la situación experimental, vemos que hay grandes diferencias entre estudiar un proceso de heterocoagulación en el que las dos especies tienen el mismo tamaño y aquél en el que difieren significativamente. Como veremos, ambas situaciones son completamente distintas desde el punto de vista óptico.

Aunque en nuestro trabajo se estudia un proceso muy particular de heterocoagulación

(las dos especies tienen el mismo tamaño), y con el objetivo de lograr una fórmula de medición que aclare la ambigüedad de la situación experimental que se encuentra en la bibliografía, hemos desarrollado la siguiente deducción [6] en la que, primeramente, consideraremos la situación simplificada en la que las dos especies son del mismo tamaño. En un segundo paso consideraremos la situación más general de tamaños distintos.

### PARTICULAS DE IGUAL TAMAÑO.

I) Partimos de la consideración de la expresión (4.6) para el factor de estabilidad promedio  $W_T$  para un proceso de heterocoagulación.

Obviamente, en esta expresión las cantidades  $W_{11}$ ,  $W_{22}$  y  $W_{12}$  se pueden escribir en la forma:

$$W_{11} = \frac{K_{D1,R}}{K_{D1,L}} \quad (4.8)$$

$$W_{22} = \frac{K_{D2,R}}{K_{D2,L}} \quad (4.9)$$

$$W_{12} = \frac{K_{D12,R}}{K_{D12,L}} \quad (4.10)$$

donde los subíndices R y L hacen referencia respectivamente a condiciones de velocidad rápida y lenta.

Si ahora recordamos la expresión para la constante cinética de Smoluchowski, podemos poner que:

$$K_{D1,R} = K_{D2,R} = \frac{4}{3} \frac{kT}{\eta} \quad (4.11)$$

$$K_{D12,R} = \frac{1}{3} \frac{kT}{\eta} \frac{(a_1 + a_2)^2}{a_1 a_2} = \frac{4}{3} \frac{kT}{\eta} \quad (4.12)$$

pues  $a_1 = a_2$  ( las dos especies son de igual tamaño ).

Con lo cual podemos poner que:

$$K_{D1,R} = K_{D2,R} = K_{D12,R} = K_R (HOMO) \quad (4.13)$$

Y con esta notación y sustituyendo en (4.6) se llega a que:

$$W_T = \frac{K_R (HOMO)}{n^2 K_{D1,L} + (1-n)^2 K_{D2,L} + 2n(1-n) K_{D12,L}} \quad (4.14)$$

II) Supongase que en la célula del espectrofotómetro se dispone de una solución coloidal que sólo contiene a la especie 1 (se podría hacer considerando la especie 2, el resultado es análogo) en una concentración volúmica  $N_o$ . Por ser esto así, podemos hacer uso de la expresión (3.86) del capítulo anterior y escribir que:

$$\left( \frac{d\tau}{dt} \right)_{o, HOM, R} = \left( \frac{1}{2} C_{D1} - C_{S1} \right) K_{D1,R} N_o^2 \quad (4.15)$$

donde el subíndice "HOM" hace referencia a un fenómeno de homocoagulación y donde  $C_{D1}$  y  $C_{S1}$  son respectivamente las secciones eficaces de difusión para dobletes y singletes de la especie 1.

III) Supongase en esta ocasión que en la célula del espectrofotómetro se dispone de una solución coloidal de las especies 1 y 2 de concentraciones respectivas  $N_{o,1}$  y  $N_{o,2}$  pero de forma que:

$$N_{o,1} + N_{o,2} = N_o \quad (4.16)$$

Si consideramos el proceso de coagulación (heterocoagulación) de este sistema, podemos preguntarnos por la derivada temporal de la turbidez, como siempre evaluada en el instante  $t=0$ . Para ello argumentamos que en los primeros instantes del proceso de agregación solo encontramos singletes y dobletes, con lo que podemos poner que:

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\tau}{dt} \right)_{o,HET} &= C_{S1} \left( \frac{dN_{S1}}{dt} \right)_o + C_{D1} \left( \frac{dN_{D1}}{dt} \right)_o + C_{S2} \left( \frac{dN_{S2}}{dt} \right)_o + \\ &+ C_{D2} \left( \frac{dN_{D2}}{dt} \right)_o + C_{D12} \left( \frac{dN_{D12}}{dt} \right)_o \end{aligned} \quad (4.17)$$

donde  $N_{S1}$ ,  $N_{S2}$ ,  $N_{D1}$ ,  $N_{D2}$  y  $N_{D12}$  son respectivamente las concentraciones de singletes de las especies 1 y 2, y las concentraciones de dobletes (1-1), (2-2) y (1-2), y donde  $C_{D12}$  es la sección eficaz de difusión del doblete (1-2).

Si ahora hacemos uso de la ecuación cinética de coagulación (3.2) particularizada en el caso de que sólo haya singletes y dobletes, podemos evaluar cada uno de los términos de (4.17). Particularizamos ya directamente para  $t=0$  y con ello ahorramos un paso intermedio:



$$\left(\frac{dN_{D1}}{dt}\right)_o = \frac{1}{2} K_{D1} N_{o,1}^2 \quad (4.18)$$

$$\left(\frac{dN_{S1}}{dt}\right)_o = -K_{D1} N_{o,1}^2 - K_{D12} N_{o,1} N_{o,2} \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{dN_{S2}}{dt}\right)_o = -K_{D2} N_{o,2}^2 - K_{D12} N_{o,1} N_{o,2} \quad (4.20)$$

$$\left(\frac{dN_{D2}}{dt}\right)_o = \frac{1}{2} K_{D2} N_{o,2}^2 \quad (4.21)$$

$$\left(\frac{dN_{D12}}{dt}\right)_o = \frac{1}{2} K_{D12} N_{o,1} N_{o,2} + \frac{1}{2} K_{D12} N_{o,1} N_{o,2} = K_{D12} N_{o,1} N_{o,2} \quad (4.22)$$

si ahora sustituimos en (4.17) y agrupamos términos llegamos a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,HET} &= K_{D1} N_{o,1}^2 \left(\frac{1}{2} C_{D1} - C_{S1}\right) + K_{D2} N_{o,2}^2 \left(\frac{1}{2} C_{D2} - C_{S2}\right) + \\ &+ K_{D12} N_{o,1} N_{o,2} \left(\frac{1}{2} C_{D12} - \frac{1}{2} C_{S1} - \frac{1}{2} C_{S2}\right) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Ahora bien, si revisamos las expresiones (A.30) y (A.32) del apéndice 2 vemos que:

$$C_S = C_S(a, \lambda, n) \quad (4.24)$$

$$C_D = C_D(a, \lambda, n) \quad (4.25)$$

con lo cual, como  $a_1 = a_2$  y suponiendo que ambas especies son de igual naturaleza, con lo cual  $n_1 = n_2$ , queda claro que:

$$C_{S1} = C_{S2} \quad (4.26)$$

$$C_{D1} = C_{D2} = C_{D12} \quad (4.27)$$

con lo que sustituyendo en (4.23) obtenemos la siguiente expresión, de gran importancia, y que permite relacionar nuestro observable (pendiente inicial de la función  $\tau(t)$ ) con las constantes de velocidad:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o, HET} = (K_{D1}N_{o,1}^2 + K_{D2}N_{o,2}^2 + K_{D12}2N_{o,1}N_{o,2}) \cdot \left(\frac{1}{2}C_{D,1} - C_{S,1}\right) \quad (4.28)$$

Y finalmente, si dividimos (4.28) entre (4.15) y consideramos que la experiencia descrita en II) y III) se realizan a la misma longitud de onda (lo cual es lógico pues a efectos ópticos las dos experiencias son la misma: idéntico tamaño e idéntica proporción de partículas), llegamos a que:

$$\frac{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o, HET}}{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o, HOM, R}} = \frac{(K_{D1}N_{o,1}^2 + K_{D2}N_{o,2}^2 + K_{D12}2N_{o,1}N_{o,2})}{N_o^2 K_{R, HOMO}} \quad (4.29)$$

que aún se puede reducir más si analizamos la condición (4.16), pues ello conduce a que:

$$\frac{N_{o,1}}{N_o} = n \quad (4.30)$$

$$\frac{N_{o,2}}{N_o} = (1-n) \quad (4.31)$$

con lo que finalmente llegamos a la siguiente relación de gran importancia (ver (4.14)):

$$W_T = \frac{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,HOMO,R}}{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,HET}} \quad (4.32)$$

de manera que podemos afirmar que hemos encontrado un método efectivo para medir  $W_T$  mediante turbidimetría siempre que se cumplan las siguientes condiciones:

- 1) Partículas de igual tamaño ( $a_1 = a_2$ ).
- 2) Partículas de igual naturaleza ( $n_1 = n_2$ ).
- 3) La concentración total de partículas ha de ser idéntica en la experiencia de homocoagulación y en la de heterocoagulación (esto es, que se cumpla 4.16).
- 4) En ambos experimentos habrá de utilizarse la misma longitud de onda.

#### PARTICULAS DE DISTINTO TAMAÑO.

I) Partimos de la consideración de la expresión (4.6) para el factor de estabilidad promedio  $W_T$  de un proceso de heterocoagulación.

También consideramos las expresiones (4.8), (4.9) y (4.10) que relacionan el factor de

estabilidad con las constantes de velocidad de coagulación.

En este caso (4.14) se sigue verificando pero (4.15) no puede simplificarse debido a que  $a_1 \neq a_2$  de manera que ahora (4.14) toma la forma:

$$W_T = \frac{K_R (HOMO)}{n^2 K_{D1,L} + (1-n)^2 K_{D2,L} + 2n(1-n) K_{D12,L} \frac{4a_1 a_2}{(a_1 + a_2)^2}} \quad (4.33)$$

II) Supóngase que en la célula del espectrofotómetro se dispone de una solución coloidal que sólo contiene a la especie 1 (se podría hacer considerando la especie 2, el resultado es análogo) en una concentración volúmica  $N_o$ . Por ser esto así, podemos repetir paso por paso el desarrollo para el caso anterior y, por lo tanto, reescribir (4.15):

$$\left( \frac{d\tau}{dt} \right)_{o,HOM,R} = \left( \frac{1}{2} C_{D1} - C_{S1} \right) K_{D1,R} N_o^2 \quad (4.34)$$

III) Supongase en esta ocasión, al igual que hacíamos en el apartado anterior, que en la célula del espectrofotómetro se dispone de una solución coloidal de las especies 1 y 2 de concentraciones respectivas  $N_{o,1}$  y  $N_{o,2}$  pero de forma que se verifica (4.16). Si consideramos el proceso de coagulación (heterocoagulación) de este sistema, podemos preguntarnos por la derivada temporal de la turbidez como siempre evaluada en el instante  $t=0$ . Para ello argumentamos nuevamente que en los primeros instantes del proceso de agregación sólo encontramos singletes y dobletes, con lo que podemos utilizar (4.17) al igual que las cinco expresiones (4.18) - (4.22) fruto de utilizar la ecuación cinética de coagulación particularizada para el instante  $t=0$ . En esencia, llegamos de nuevo a (4.23), pero a partir de aquí la deducción cambia cuando analizamos las dependencias de las secciones eficaces de difusión (expresiones (4.24) y (4.25)) ya que en nuestro caso ocurre que:

$$C_{S1} \neq C_{S2} \quad (4.35)$$

$$C_{D1} \neq C_{D2} \neq C_{D12} \quad (4.36)$$

$$C_{D1} \neq C_{D12} \quad (4.37)$$

con lo cual (4.28) no se verifica, y lo que es más importante, si realizamos el cociente entre (4.34) y (4.23) y comparamos con (4.33) llegamos a que en este caso (resultado altamente significativo):

$$W_T \neq \frac{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,HOMO,R}}{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,HET}} \quad (4.38)$$

esto es, que el factor de estabilidad en heterocoagulación, cuando las dos especies son de distinto tamaño, no puede obtenerse como cociente de pendientes iniciales. De esta manera, sólo nos resta la expresión (4.23) como operativa, permitiéndonos obtener una relación entre las diversas constantes de formación de dímeros una vez que se mida la pendiente inicial.

Pero con la consideración de (4.23) como expresión de trabajo, aparece un problema de importancia: la estimación teórica de  $C_{D12}$  para este caso, ya que sólo disponemos de programas de cálculo para secciones eficaces de singletes y dobletes formados por dos partículas de igual tamaño (en el ámbito de la teoría RGD). Esta es una de las razones por las que se optó en este trabajo por la utilización de dos sistemas de distinta naturaleza pero igual tamaño: con el fin de obtener resultados fiables al cien por cien. Ya que, de otra manera, en una primera aproximación al problema se puede trabajar con la hipótesis de coalescencia, que consiste en sustituir a un doblete formado por dos esferas (iguales o no) por una nueva esfera (singlete) de volumen suma de los volúmenes componentes del doblete.

## IV.2.- FORMULAS DE MEDICION.

### IV.2.1.- Turbidimetría.

Como ya adelantamos anteriormente, ni el método de ajuste de la curva A(t) en turbidimetría, ni el método de ajuste de la curva I(t) en nefelometría serán aplicables, por el momento, en el caso de la heterocoagulación. Esto es debido a que no es válida la ecuación (3.6) que es la base de todas las fórmulas operativas. De esta manera, y recordando que en nuestro caso particular estudiamos la heterocoagulación de dos especies coloidales de igual tamaño de partícula, nos resta como operativa en turbidimetría, y utilizando el método de las pendientes, a parte de la ecuación (4.23) (cálculo de constantes cinéticas), la expresión (4.32) (determinación de la curva de estabilidad).

### IV.2.2.- Nefelometría.

En este caso, surge la duda de si sigue siendo válida para heterocoagulación la expresión (3.104). La siguiente demostración, extraída de la referencia [34] nos aclara este punto.

Partimos de la fórmula de trabajo, válida para la dispersión estática de luz de un heterosistema (a un ángulo  $\theta$ ), y donde  $R(\theta, t)$  son las razones de Rayleigh:

$$t, \theta) = C [M_A^2 P_A(\theta) n_A^0 + M_B^2 P_B(\theta) n_B^0 + 2M_A M_B \sqrt{P_A(\theta) P_B(\theta)} \frac{\text{sen} q(r_A + r_B)}{q(r_A + r_B)} n_{AB}(t$$

donde C es una constante de valor:

$$C = \frac{2\pi^2 m_o^2}{\lambda_o^2 N_A^2} \left( \frac{dm}{dc} \right)^2 (1 + \cos^2(\theta)) \quad (4.40)$$

donde:

$m_o$ : es el índice de refracción del medio dispersivo.

$\lambda_o$ : es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío.

$N_A$ : es el número de Avogadro.

$(dm/dc)$ : es el gradiente del índice de refracción de la dispersión respecto a la concentración de partículas.

y donde el resto de parámetros de la fórmula (4.39) son:

$n_i^o$ : concentración volúmica inicial de la especie i.

$r_i$ : radio de la especie i.

$P_i(\theta)$  es el factor de forma para la esfera i, definido por:

$$P_i(\theta) = \left[ \frac{3}{q^3 r_i^3} (\text{sen} q r_i + q r_i \cos q r_i) \right]^2 \quad (4.41)$$

donde q es el vector de difusión, dado por:

$$q = \frac{4\pi m_o}{\lambda_o} \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (4.42)$$

A partir de la definición de la constante cinética de formación de dobletes disimilares, podemos poner que:

$$\frac{dn_{AB}(t)}{dt} = K_{AB} n_A^0 n_B^0 \quad (4.43)$$

cuya integración directa conduce a:

$$n_{AB}(t) = K_{AB} n_A^0 n_B^0 t \quad (4.44)$$

Si ahora particularizamos la expresión (4.39) para  $t=0$ , queda que:

$$R(0, \theta) = C [n_A^0 M_A^2 P_A(\theta) + n_B^0 M_B^2 P_B(\theta)] \quad (4.45)$$

con lo que se puede llegar a reescribir (4.39) de la siguiente forma:

$$R(t, \theta) = R(0, \theta) \left[ \frac{2K_{AB} n_A^0 n_B^0 M_A M_B \sqrt{P_A(\theta) P_B(\theta)}}{n_A^0 M_A^2 P_A(\theta) + n_B^0 M_B^2 P_B(\theta)} \frac{\text{sen } q(r_A + r_B)}{q(r_A + r_B)} \right] \quad (4.46)$$

Esta es la ecuación general preparada para heterocoagulación (con toda generalidad), pero que en nuestro caso particular, caracterizado por las siguientes condiciones:

- i) Partículas de igual tamaño:  $r_A = r_B$ .
- ii) Proporción 1:1:  $n_{As} = n_{Bs} = N_T/2$ , donde  $N_T$  es la densidad total de partículas en célula.
- iii) Partículas de igual naturaleza:  $M_A = M_B$ .

Verificándose entonces que:

$$M_A = M_B; \quad r_A = r_B = r; \quad r_A + r_B = d_0; \quad P_A(\theta) = P_B(\theta); \quad (4.47)$$



donde  $d_0$  es el diámetro de partícula.

La expresión (4.46) toma la sencilla forma:

$$R(t, \theta) = R(0, \theta) \left[ 1 + K_{AB} N_T \frac{\text{sen}(qd_0)}{qd_0} t \right] \quad (4.48)$$

Como, por otro lado, se puede demostrar que:

$$\frac{R(t, \theta)}{R(0, \theta)} = \frac{I(t, \theta)}{I(0, \theta)} \quad (4.49)$$

al fin se puede llegar a que:

$$\left( \frac{1}{I(0, \theta)} \frac{dI(t, \theta)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = K_{AB} N_T \frac{\text{sen}(qd_0)}{qd_0} \quad (4.50)$$

fórmula muy similar a la que se dispone para el caso de la homocoagulación, ya que recordamos que  $K_{AB} = 2K'_{AB}$ .

### **IV.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

#### **IV.3.1.- Introducción.**

En la exposición de los resultados experimentales sobre heterocoagulación, obtenidos en la elaboración de esta Tesis Doctoral es donde se pondrá de manifiesto la gran generalidad del término heterocoagulación. Así, en trabajos anteriores ([6],[35]) se puso el énfasis en dos sistemas de distinto tamaño y distinto signo de carga en su superficie (aunque siempre utilizando como materia prima el poliestireno), probando el efecto de variar la proporción de partículas y el pH (pues los grupos superficiales eran completamente distintos y, por lo tanto, también su comportamiento con el pH). Este caso es el clásico de heterocoagulación. Pero ni mucho menos el único.

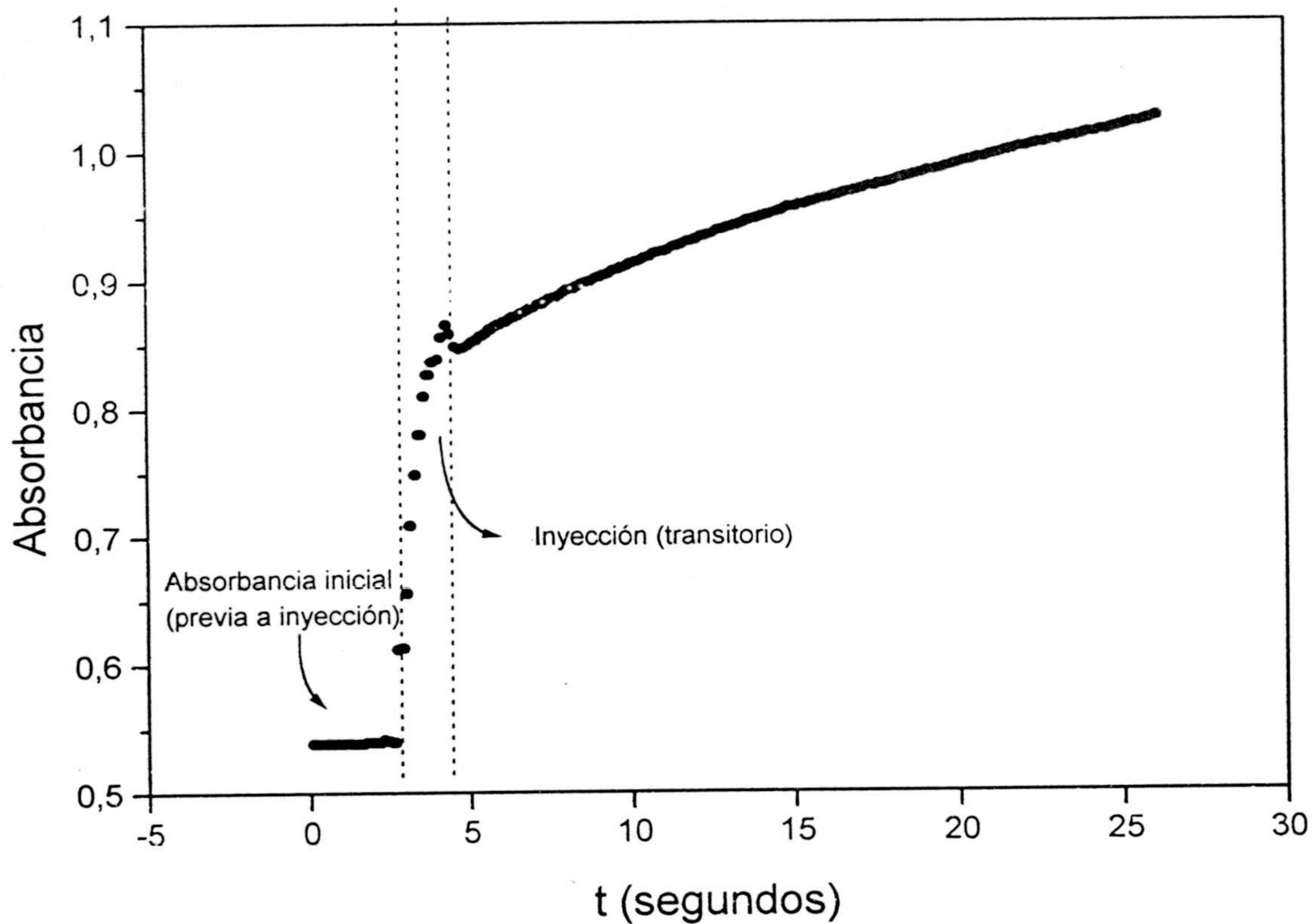
Así, encontraremos heterocoagulación en la agregación de nuestros dos sistemas desnudos (sin ningún recubrimiento) y con diverso grado de recubrimiento. También encontramos heterocoagulación en la agregación de "dos especies" de un mismo sistema. Con esto queremos decir, el proceso de agregación provocado por la adición de electrolito a un sistema compuesto por dos partes de un mismo látex, pero una de ellas desnuda (o no) y otra recubierta (en grado parcial o saturada) de Tritón X-100. Este es un caso original y novedoso, que no se encuentra en la literatura habitual sobre el tópico de la heterocoagulación. Como tampoco se encuentra (en escasísimas reseñas que ya mencionaremos) el estudio de la heterocoagulación de dos sistemas en función de la fuerza iónica. Y no porque tal estudio carezca de interés, sino porque presenta diversas dificultades de índole práctico (nos referimos a impedimentos para la realización de las experiencias) que, en nuestro caso, han logrado superarse tras diversos intentos. Así pues, parece claro el esquema de los resultados experimentales, que se pueden agrupar en tres bloques que, si no muy extensos, suponen la parte más interesante de esta obra.

#### IV.3.2.- Efecto de la adsorción del surfactante Tritón X-100 sobre la heterocoagulación entre los sistemas SN4 y M9.

Como ya se mostró en la sección III.3.2.1 se prepararon suficientes cantidades de látex SN4 y M9 recubiertos de Tritón X-100 en condiciones de recubrimiento parcial y saturación. Es ahora el momento de estudiar su heterocoagulación, con el fin de obtener las constantes cinéticas de formación de dímeros disimilares,  $K_{D12}$ , y de investigar si tal constante es sensible o no al impedimento estérico que supone la adsorción del surfactante en la superficie de uno o los dos sistemas.

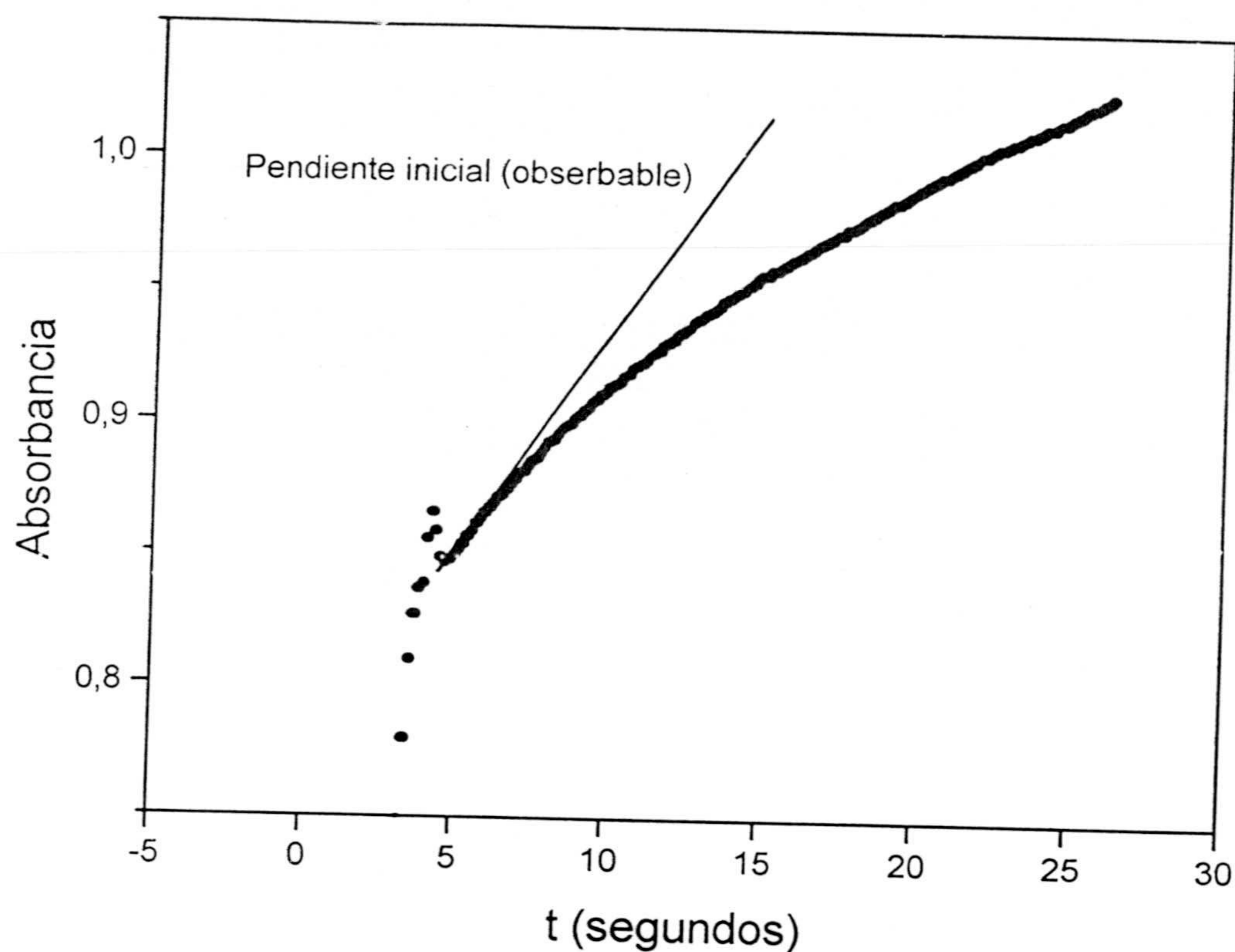
Para este fin se utilizó la turbidimetría (método de las pendientes) como soporte experimental. También se llevó a cabo una comprobación nefelométrica (método de las pendientes). Todas las pruebas se realizaron con los sistemas dispersados en agua destilada (al pH del agua destilada) y con una fuerza iónica del orden de 2 mM aportada por la sal BrK. También es necesario puntualizar que en todas las experiencias se mantuvo una proporción 1:1 (igual número de unidades de cada especie), mientras que el número total de partículas en célula fue de  $10^{16}$  p/m<sup>3</sup>; como las experiencias se realizaron a una longitud de onda de 650 nm, sabemos que nos encontramos en la región de dispersión simple e independiente, con lo que las constantes obtenidas gozarán, en principio, de fiabilidad suficiente. Las experiencias se realizaron de la siguiente forma: manteniendo en la célula espectrofotométrica, en un volumen de 2.4 cm<sup>3</sup>, las partículas cargadas negativamente (SN4), (en cantidad suficiente para que, una vez realizada la inyección, su proporción sea de  $5 \cdot 10^{15}$  p/m<sup>3</sup>) se inyecta un volumen de 0.6 cm<sup>3</sup> portando las partículas positivas. Como tanto el látex aniónico como el catiónico se hallan dispersados en un medio de fuerza iónica del orden de 2 mM, en el proceso de inyección no se produce cambio alguno en este parámetro. Una vez dicho esto no debe de sorprendernos la apariencia de una curva absorbancia-tiempo  $A(t)$  obtenida en la práctica. Las figuras 4.2 y 4.3 muestran tales gráficas. Como se observa, a diferencia de la homocoagulación, en el transitorio provocado por la inyección, no se produce una disminución de la absorbancia sino un aumento. Esto es debido a que al inyectar estamos concentrando la muestra que, inicialmente, tenía una

concentración de partículas en célula de  $6.25 \cdot 10^{15}$  p/m<sup>3</sup> (solo negativas), hasta una concentración final de  $10^{16}$  p/m<sup>3</sup> (negativas y positivas). Por otro lado, la continuidad y suavidad tras el transitorio, permite un fácil trazado de la pendiente inicial del proceso.



*Figura 4.2: Aspecto de la curva  $A(t)$  en una experiencia de heterocoagulación.*

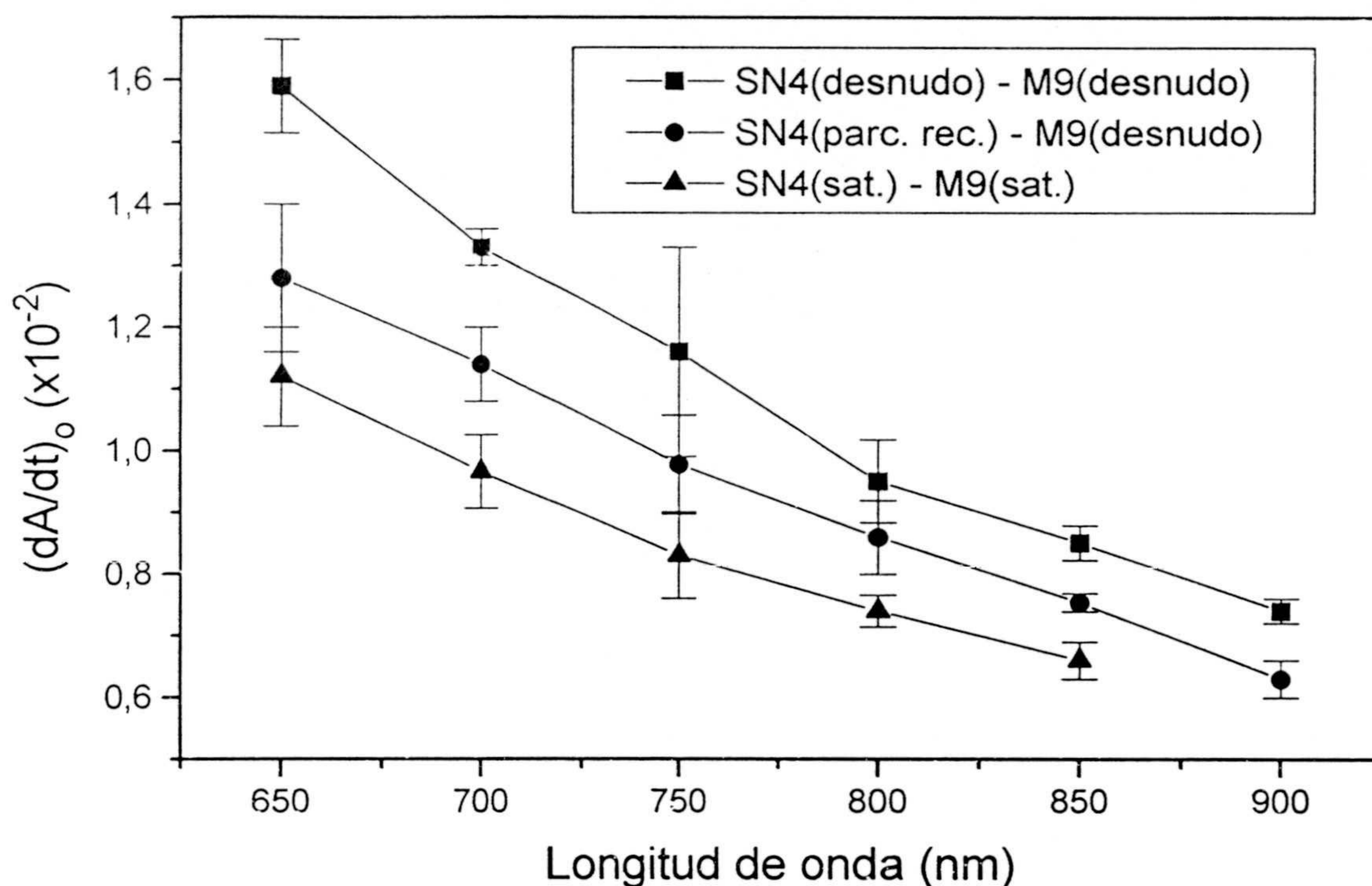
$N_T = 10^{16}$  p/m<sup>3</sup>; proporción 1:1; Longitud de onda: 650 nm.



*Figura 4.3: Detalle del tramo continuo. Trazado del observable de interés: pendiente inicial de la curva  $A(t)$ .*

Se llevaron a cabo multitud de experiencias de este tipo intentando cubrir las combinaciones más interesantes. Con ello queremos decir que se llevó a cabo desde la heterocoagulación de los dos sistemas desnudos, hasta la heterocoagulación de ambos sistemas saturados de Tritón X-100. No en todas las experiencias se obtuvieron resultados relevantes, por lo que se optó por investigar a fondo los casos de mayor interés. Así, la figura 4.4 muestra la evolución con la longitud de onda (siempre en la región de dispersión simple e independiente para tal concentración total de partículas en célula) de las pendientes iniciales del proceso de heterocoagulación. Como puede verse, se contemplan tres casos: uno, la heterocoagulación de sistemas desnudos; otro, la heterocoagulación entre el sistema M9 desnudo y el SN4 recubierto parcialmente de Tritón X-100; y el último, que consiste en la heterocoagulación de ambos sistemas saturados. Es necesario reseñar, que no se obtuvo diferencia en el caso de la heterocoagulación de un sistema (cualquiera de los dos) desnudo y otro recubierto (sea en

grado de recubrimiento parcial o total) de Tritón X-100. Por ello, desde el punto de vista de los resultados experimentales, son equivalentes los casos SN4(desnudo)-M9(rec. parc.), SN4(desnudo)-M9(sat.), SN4(rec. parc.)-M9(desnudo), SN4(sat.)-M9(desnudo).



*Figura 4.4.: Evolución de las pendientes iniciales con la longitud de onda (a número de partículas constante) en un proceso de heterocoagulación entre los sistemas SN4 y M9 con diversos grados de recubrimiento por medio del surfactante Tritón X-100.*

La figura 4.5 muestra las constantes cinéticas obtenidas a partir de estas pendientes y utilizando la fórmula 4.23 que, en este caso, debido a que la fuerza iónica del medio es muy baja (y, por lo tanto,  $K_{D1} = K_{D2} = 0$ ) toma la sencilla forma:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,HET} = K_{D12} N_{o,1} N_{o,2} 2 \left(\frac{1}{2} C_{D12} - \frac{1}{2} C_{S1} - \frac{1}{2} C_{S2}\right) \quad (4.51)$$

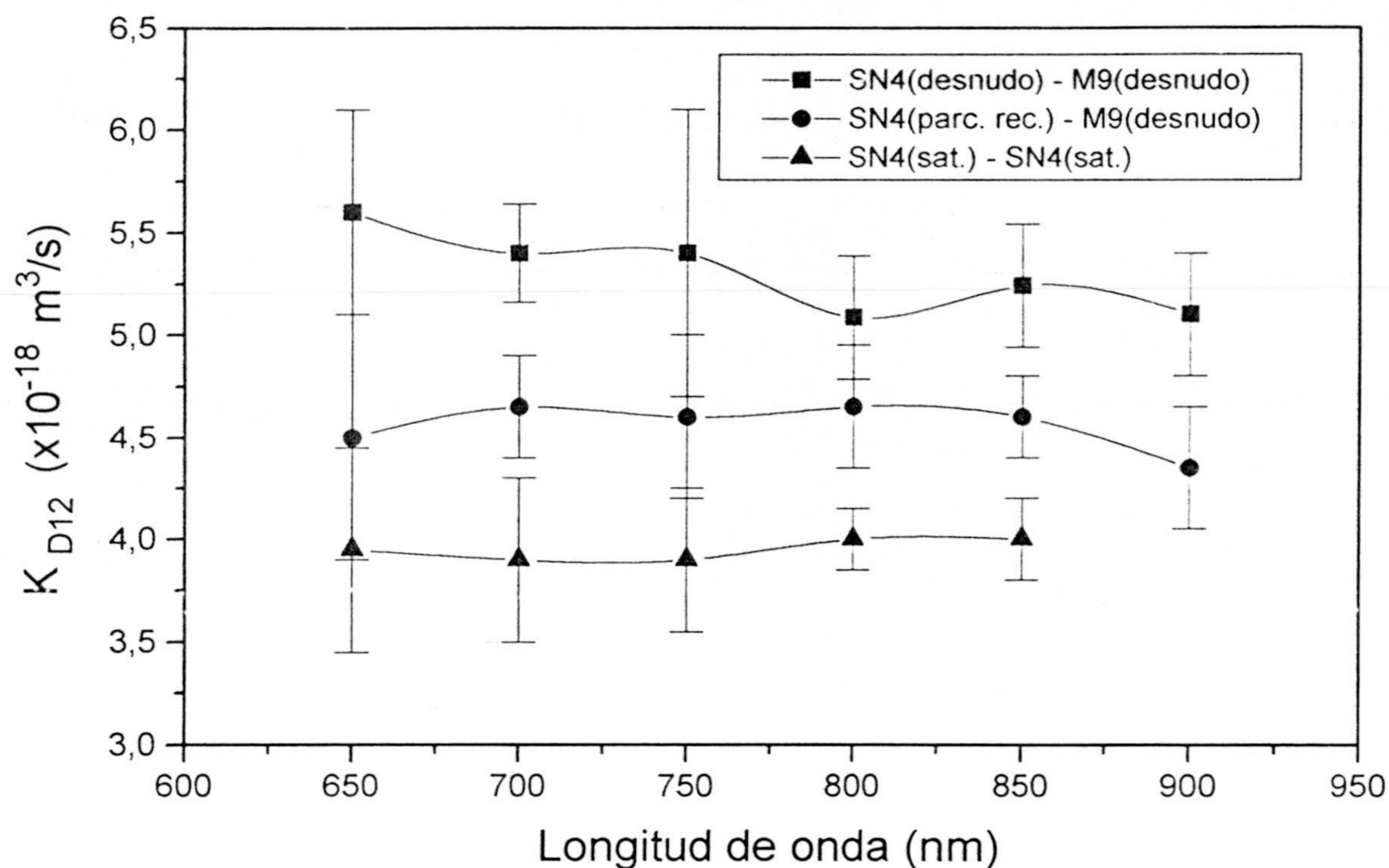


Figura 4.5: Constantes cinéticas de heterocoagulación obtenidas turbidimétricamente; la adsorción del surfactante Tritón X-100 ralentiza la cinética.

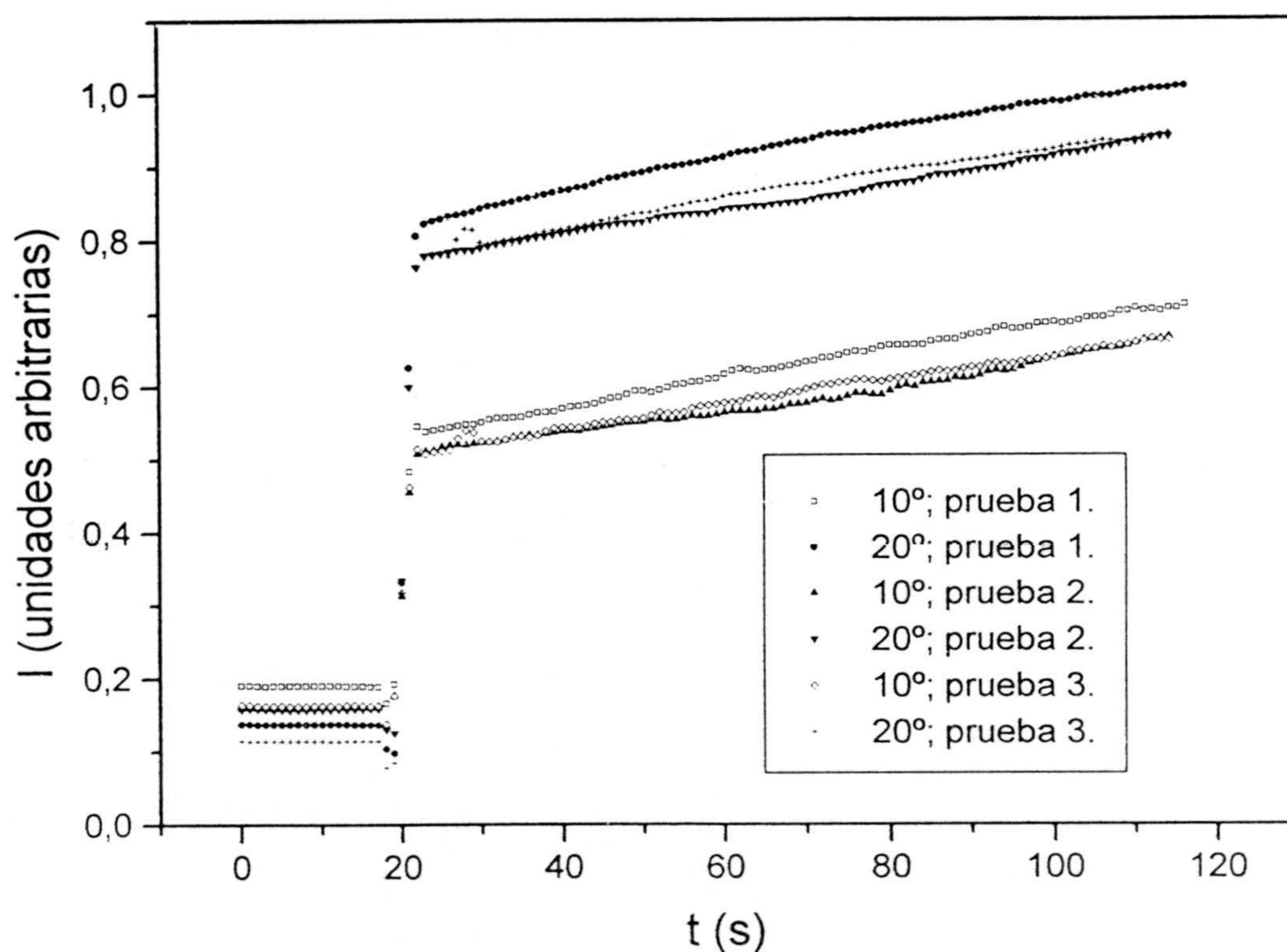
La tabla 4.1 muestra un resumen de los resultados obtenidos:

$K_{D12}$ ( $\times 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ )	SN4	SN4(TX-100) Parc. Rec.	SN4(TX-100) Saturado.
M9	5.3	4.6	4.7
M9(TX-100) Parc. Rec.	4.8	-----	-----
M9 (TX-100) Saturado	4.7	-----	4.0

Tabla 4.1.

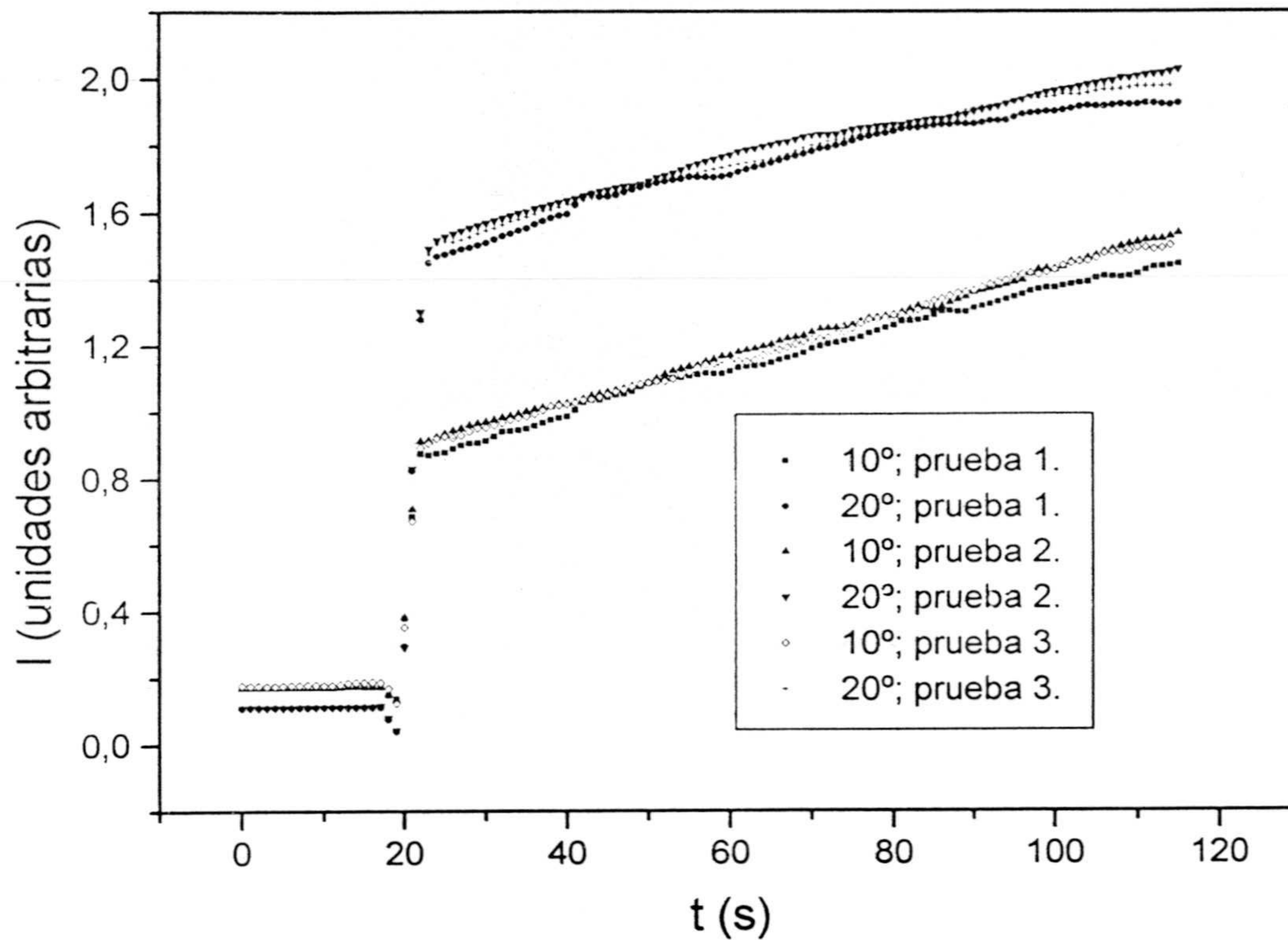
Estos resultados ponen de manifiesto como el proceso de agregación es distinto en la homo y en la heterocoagulación. Si allí, una vez alcanzada la difusión (el valor de la CCC sí era dependiente de la distinta adsorción del surfactante Tritón X-100) las constantes homo no variaban con la adsorción del surfactante, en este caso se observa una disminución de la constante cinética hasta de un 20% cuando heterocoagulan ambas especies recubiertas en grado de saturación.

Se realizaron experiencias nefelométricas para corroborar o no los resultados obtenidos turbidimétricamente. En la realización práctica de las experiencias se llevó a cabo la inyección simultánea y automática de dos jeringas portando 1cc cada una, y en cada una de ellas los sistemas por separado. La figuras 4.6 y 4.7 muestran el resultado de alguna de estas experiencias correspondientes a la heterocoagulación de los dos sistemas desnudos.



*Figura 4.6: Evolución de las intensidades dispersadas a 10° y 20°. Como se observa, hay una gran reproducibilidad en las experiencias, aspecto característico de la nefelometría.*





*Figura 4.7: Las condiciones de esta experiencia son semejantes a la anterior, solo que la densidad total de partículas es de  $5 \cdot 10^{15} \text{ p/m}^3$ , como se puede observar en el registro de las intensidades (en unidades arbitrarias).*

Del trazado de pendientes iniciales, y mediante la utilización de la ecuación (4.50), se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas para los casos estudiados. La tabla 4.2 refleja los resultados obtenidos. Como puede observarse, los resultados obtenidos confirman completamente a los turbidimétricos. Por tanto, la adsorción de un surfactante no iónico, no evita la heterocoagulación de estos látex y la atracción electrostática sigue siendo la fuerza dominante de largo alcance. Aunque el resultado que inicialmente se buscaba de estabilizar las partículas con estos aditivos no se ha podido alcanzar, esta situación sería útil en los casos en que sea necesario eliminar partículas en suspensión que anteriormente han sido sobreestabilizadas por un surfactante. La eliminación de estas partículas puede conseguirse provocando su coagulación con una suspensión de partículas de carga opuesta.

$K_{D12}$ ( $10^{-18}$ m <sup>3</sup> /s)	SN4	SN4(TX-100) Parc. Rec.	SN4(TX-100) Saturado.
M9	5.2	-----	4.8
M9(TX-100) Parc. Rec.	-----	-----	-----
M9 (TX-100) Saturado	-----	-----	4.0

*Tabla 4.2.*

**IV.3.3.- Diversas poblaciones de un sistema coloidal. Estudio de su heterocoagulación en función de la fuerza iónica.**

Nos preguntamos ahora por el proceso de heterocoagulación en el que se encuentran presentes partículas de un mismo látex, pero en forma de dos especies distintas, caracterizadas por el grado de recubrimiento por parte del surfactante no iónico Tritón X-100. Esta situación se puede producir en casos prácticos, donde únicamente parte de las partículas resultan estabilizadas por adsorción parcial, pero un número elevado de dichas partículas no presenta adsorción. Esta situación suele tratarse como de homocoagulación de un sistema coloidal, cuando tal vez las diferencias sean demasiado importantes y, rigurosamente hablando, éste es un claro ejemplo de heterocoagulación.

Como en el caso anterior, el seguimiento fue turbidimétrico, y las especies se hallan

dispersadas en agua destilada (que es la que proporciona el pH de la muestra). Siempre que se utilizó una muestra en la que encontramos látex recubierto, se tuvo la precaución de centrifugarla y redispersarla con el fin de eliminar cualquier resto de surfactante del sobrenadante que, eventualmente, pudiera contaminar otra muestra de diferente conformación.

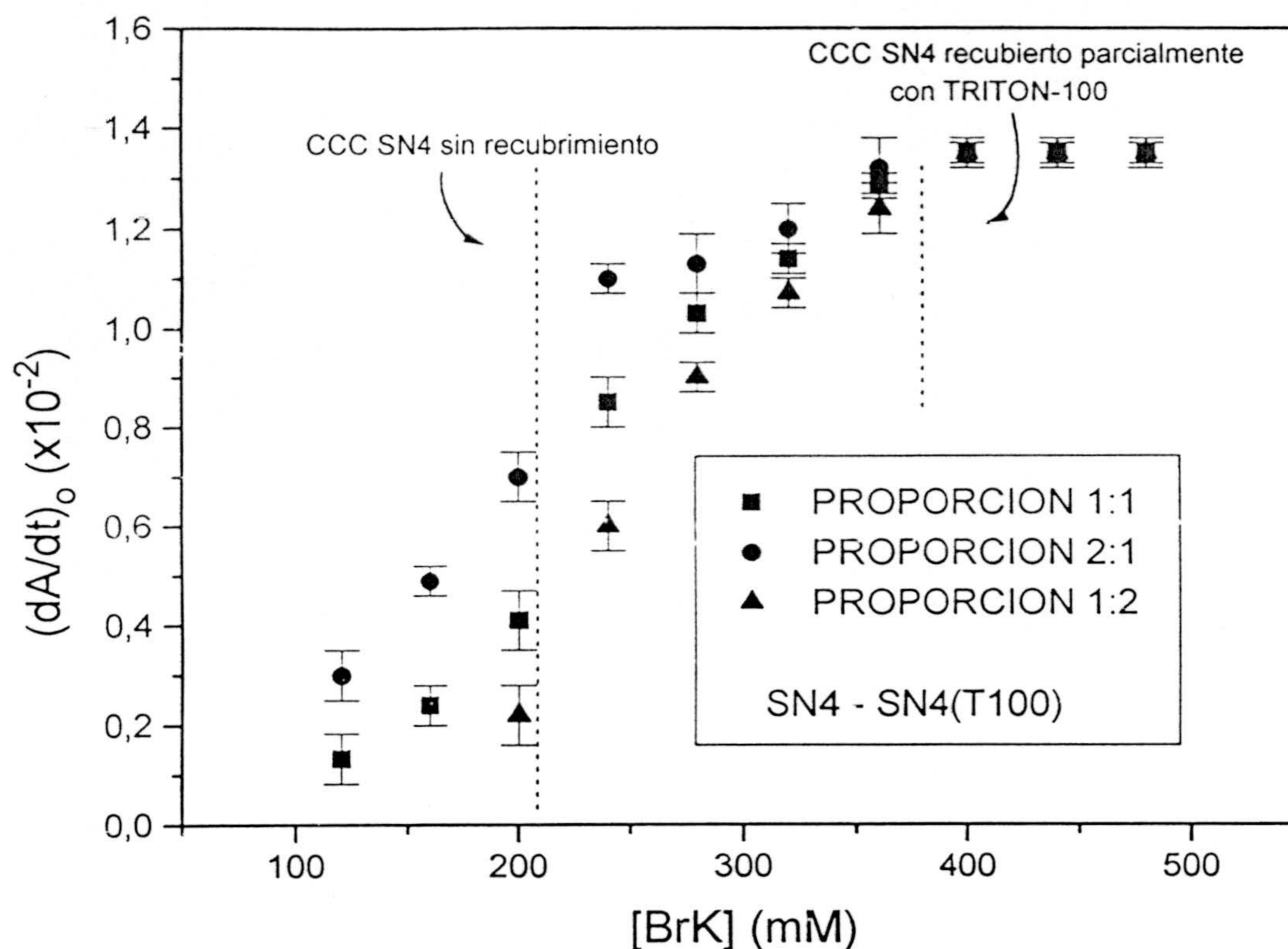
En la ejecución de las pruebas se deposita en la célula de medida  $1.2 \text{ cm}^3$  conteniendo partículas de una especie,  $1.2 \text{ cm}^3$  conteniendo partículas de otra especie y, finalmente, se inyectan  $0.6 \text{ cm}^3$  portando la fuerza iónica deseada.

En la elección de sistemas base para la realización de experiencias se optó por el sistema SN4 ya que, aunque no se lograba su desestabilización (ver tabla 3.2) en condiciones de total recubrimiento, hay una separación suficiente (en términos de unidades de fuerza iónica) entre la CCC de los sistemas desnudos y parcialmente recubiertos de surfactante, lo que facilita un eventual barrido en función de la fuerza iónica, prácticamente imposible en el caso del sistema M9 (y sus especies).

#### A) HETEROCOAGULACION ENTRE LA ESPECIE SN4 DESNUDO Y SN4 PARCIALMENTE RECUBIERTO DEL SURFACTANTE TRITÓN X-100.

La figura 4.8 muestra las pendientes iniciales obtenidas en función de la fuerza iónica, considerando diversas proporciones, para la heterocoagulación entre la especie SN4 desnudo y SN4 parcialmente recubierto del surfactante Tritón X-100.

A efectos de claridad en la discusión de la figura, se incluyen dos líneas verticales que representan los valores de la CCC para ambas especies.



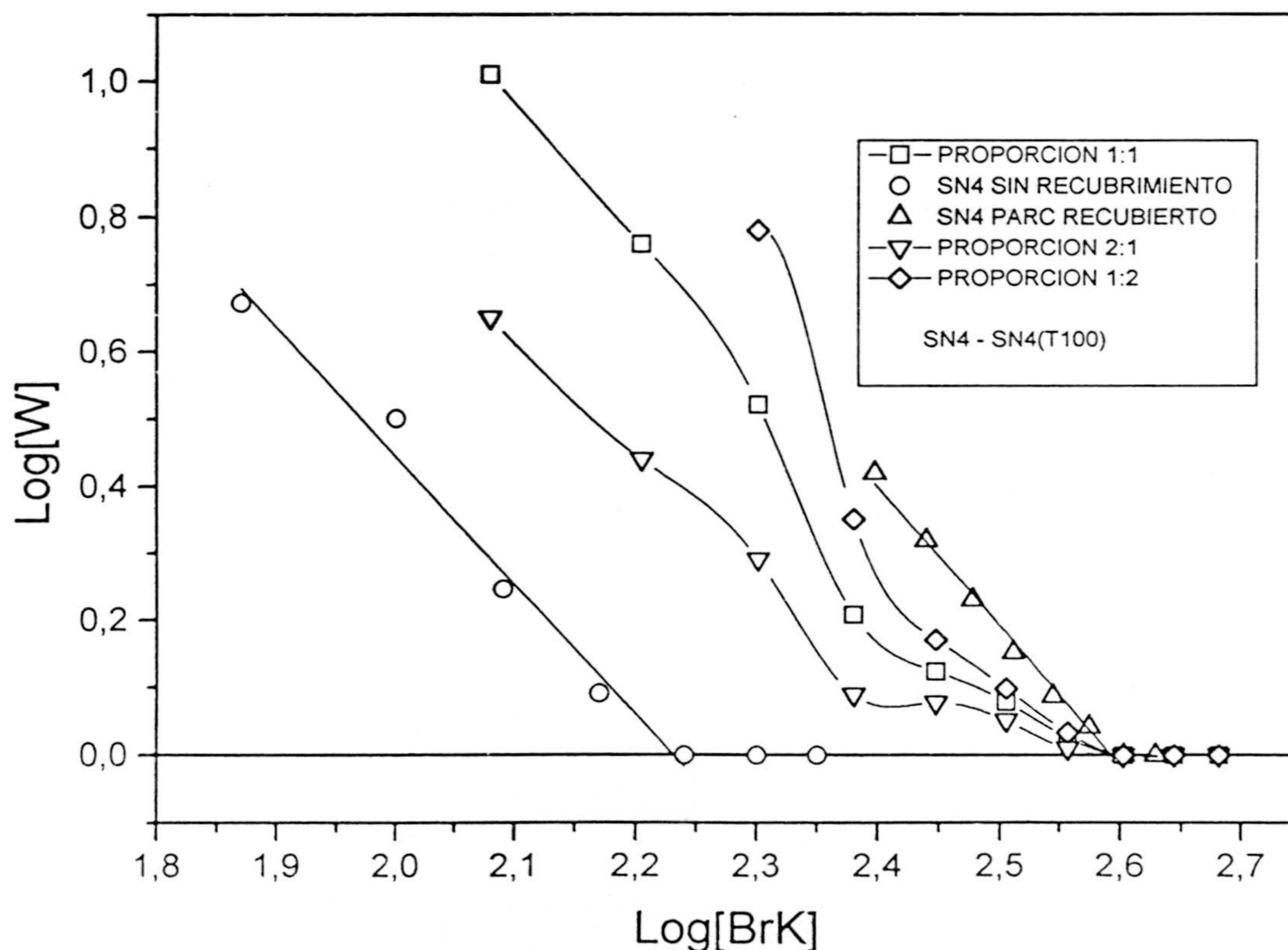
*Figura 4.8: Heterocoagulación de dos poblaciones del látex SN4 en función de la fuerza iónica; pendientes iniciales; se distinguen claramente tres regiones de fácil interpretación física.*

Esta figura sugiere los siguientes comentarios:

1º) Para las tres proporciones estudiadas (1:1, 1:2, 2:1), para una fuerza iónica igual o superior a 400 mM, todas las pendientes iniciales coinciden, lo que parece indicar una idéntica cinética de coagulación.

2º) Para todas las proporciones, se observa un cambio de pendiente inicial muy acusado para una fuerza iónica del orden de 200 mM, justo la CCC del sistema SN4 parcialmente recubierto.

3º) Las pendientes iniciales para una fuerza iónica inferior a 400 mM muestran la propiedad de que, para una fuerza iónica dada, la pendiente inicial es tanto mayor cuanto mayor es la proporción del látex SN4 sin recubrir. Esto es lógico, pues se manifiesta la homocoagulación de este sistema. De hecho para las concentraciones más bajas estudiadas (120 mM y 160 mM) y para la proporción 1:2 (mayoría de la especie recubierta), no se logran medir pendientes iniciales. A partir de estas pendientes iniciales, puede obtenerse información de gran interés, por ejemplo, utilizando la ecuación 4.32. En este caso hay que tener en cuenta que la pendiente inicial para un proceso de homocoagulación rápido (en condiciones de difusión) es conocida del estudio ya realizado de la homocoagulación de las especies SN4 desnudo y SN4 parcialmente recubierto. La figura 4.9 muestra los resultados obtenidos, mostrando además las curvas de estabilidad (homocoagulación) de ambas especies, a efectos de facilitar la discusión.



*Figura 4.9: Efecto del surfactante Tritón X-100 sobre la heterocoagulación de dos poblaciones de un mismo látex.*

Esta figura sugiere los siguientes comentarios:

1º) Para una fuerza iónica inferior a 400 mM, el sistema es tanto más estable cuanto mayor es la proporción de la especie SN4 parcialmente recubierta.

2ª) Para cualesquiera de las tres curvas de heterocoagulación en función de la fuerza iónica, parecen distinguirse tres regiones:

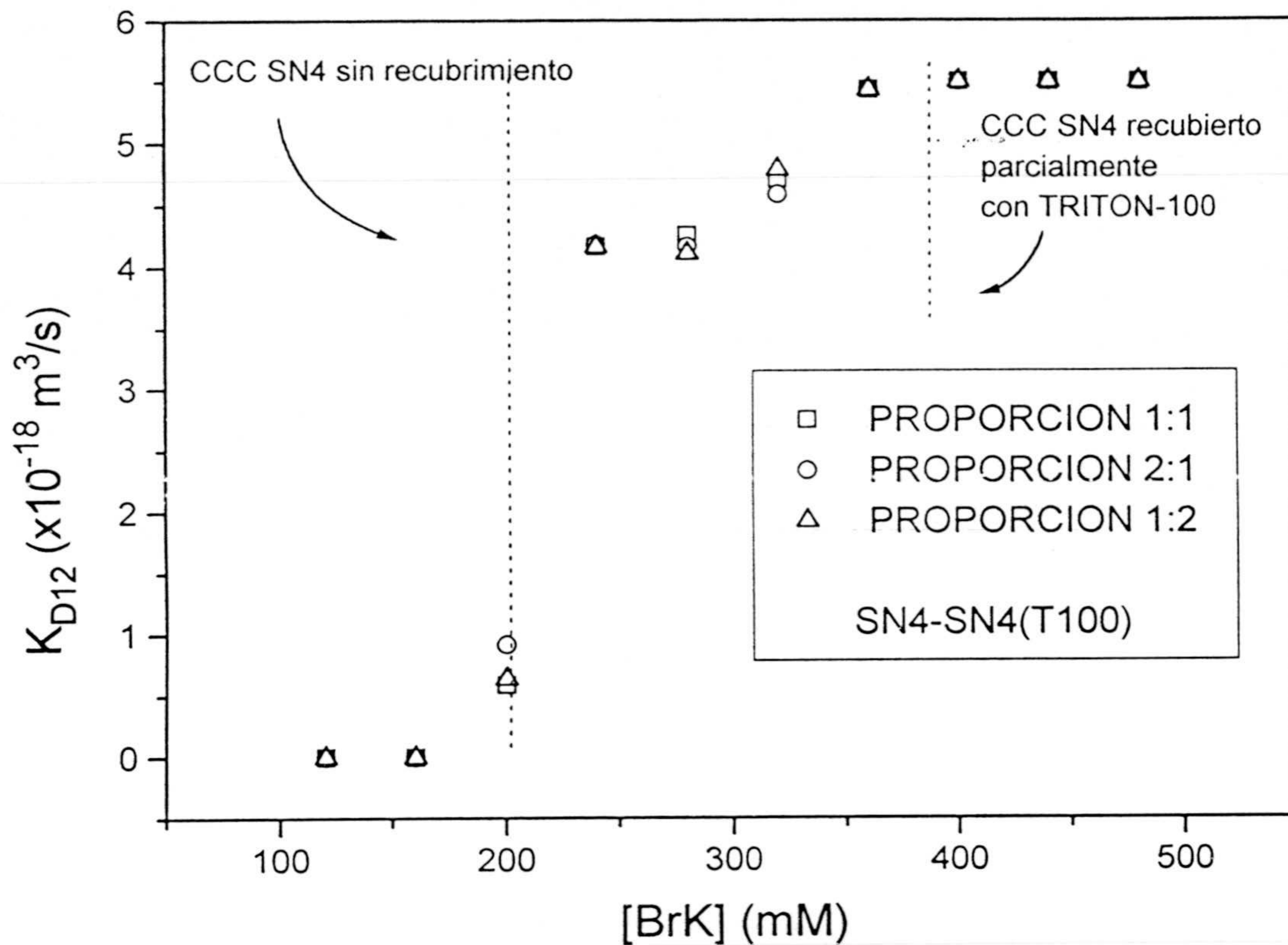
A) De pendiente muy causada, y que coincide con la desestabilización progresiva de la especie SN4 (desnudo) y de estabilidad de la especie SN4 (parc. rec.); esta zona alcanza aproximadamente el intervalo  $\text{Log}[\text{BrK}] \leq 2.35$ . Evidentemente en esta región (al igual ocurrirá en la B), al no ser constante la curva  $\text{Log}[W]/\text{Log}[\text{BrK}]$ , parece indicarnos una dependencia del proceso de heterocoagulación con la fuerza iónica del medio.

B) De pendiente más suave, y que coincide con la región de homocoagulación en condiciones de difusión de la especie SN4 (desnudo) y con la desestabilización progresiva de la especie SN4 (parc. rec.); ocupa aproximadamente el intervalo  $2.35 \leq \text{Log}[\text{BrK}] \leq 2.6$ .

C) De valor constante e igual a cero, lo que nos indica que el proceso es semejante a la homocoagulación de cualquiera de las dos especies. Ocupa la región  $\text{Log}[\text{BrK}] \geq 2.6$ .

A parte de la construcción de la curva de estabilidad (permitido por el hecho de ser ambas especies del mismo tamaño), podemos dar un paso más e intentar determinar la evolución de la constante de heterocoagulación (en este caso de formación de dímeros SN4(desnudo)-SN4(parc. Rec.)) en función de la fuerza iónica. Esto es posible mediante la utilización de la ecuación 4.23, si recordamos que las constantes cinéticas  $K_{D1}$  y  $K_{D2}$  están a nuestro alcance, pues disponemos de las curvas de estabilidad para la homocoagulación de ambas especies, y del valor absoluto de la constante cinética rápida de ambas (que, por cierto, es coincidente).

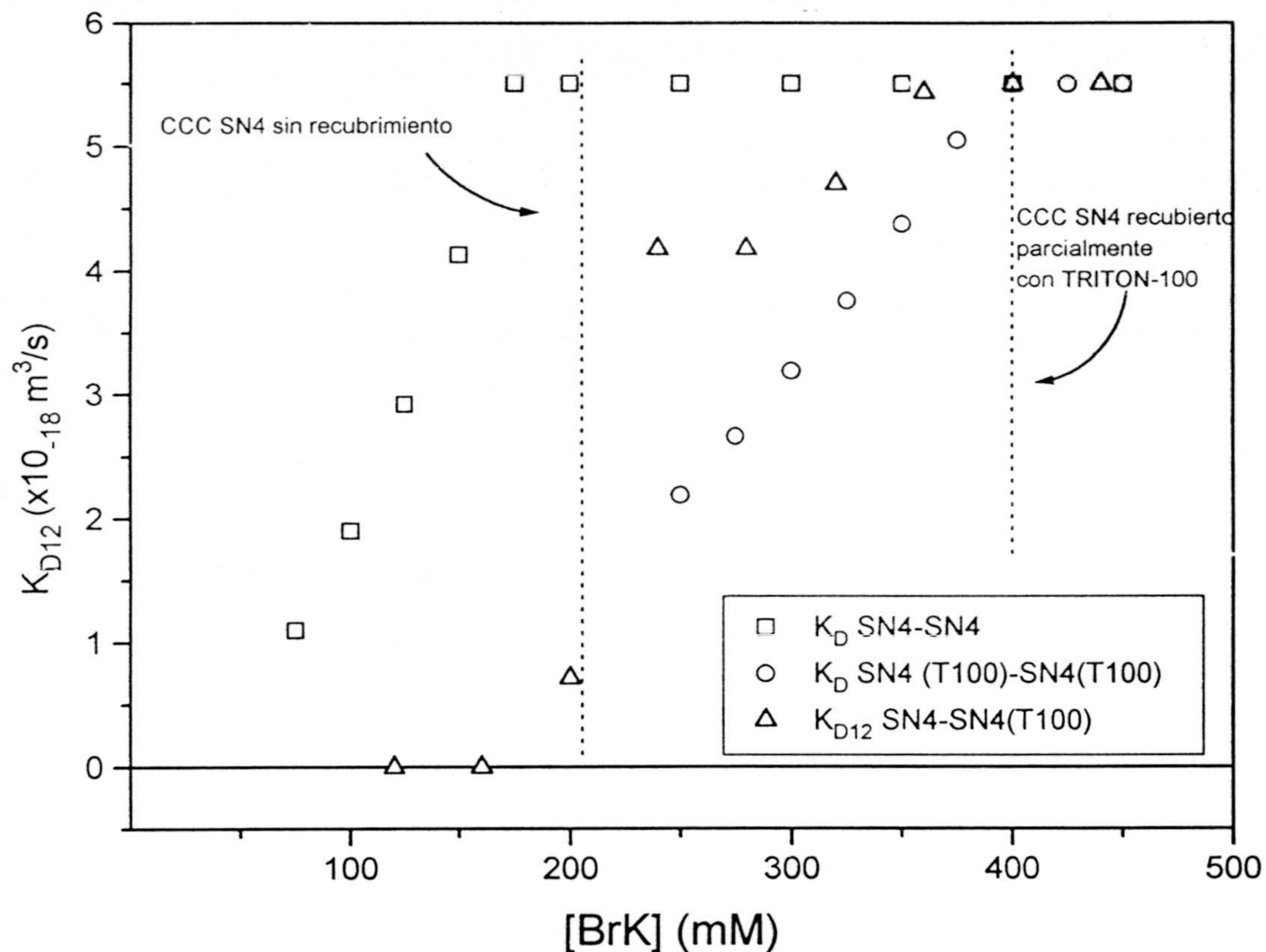
La figura 4.10 muestra los resultados obtenidos para las tres proporciones:



*Figura 4.10. Heterocoagulación de dos poblaciones del látex SN4 en función de la fuerza iónica; constantes cinéticas obtenidas en tres casos de distinta proporción.*

El principal comentario que se puede hacer a esta figura es el resultado esperanzador de que, para una fuerza iónica dada, el valor de la constante cinética es independiente de la proporción estudiada, como así debe ser.

Finalmente, la figura 4.11 muestra el valor medio de estos resultados superpuesto a los valores de las constantes cinéticas de homocoagulación.



**Figura 4.11.:** Para las tres proporciones estudiadas se obtienen idénticas constantes cinéticas de heterocoagulación en función de la fuerza iónica.

De esta figura pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1º) Cuando la constante cinética homo de la especie SN4 (desnudo) es inferior a su valor de difusión, mientras que la especie SN4 (parc. rec.) es todavía estable, la constante cinética de heterocoagulación es cero.

2º) La constante cinética de heterocoagulación  $K_{D12}$  es sensible a la fuerza iónica cuando la especie SN4 (desnudo) coagula en condiciones de difusión y la especie SN4 (parc. rec.) coagula de forma lenta.

3º) Cuando ambos sistemas coagulan en condiciones de difusión entonces  $K_{D12} = K_{HOM,DIF}$ .



B) HETEROCOAGULACION ENTRE LA ESPECIE SN4 DESNUDO Y SN4 SATURADO DEL SURFACTANTE TRITÓN X-100.

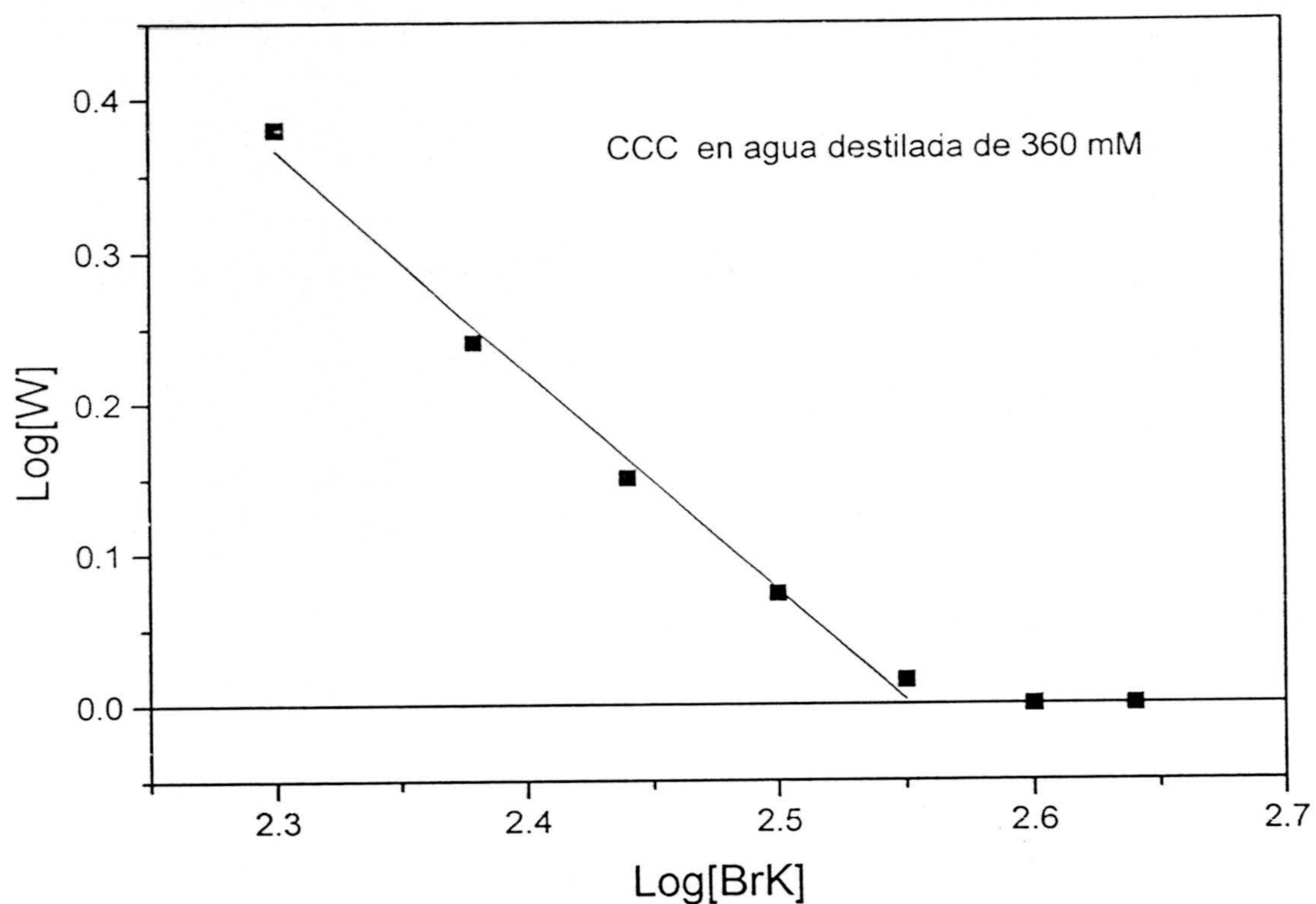
La relativa cercanía, en términos de CCC, entre las especies SN4(desnudo) y SN4(parc. rec.), abren el interrogante de como heterocoagularán dos especies a una determinada fuerza iónica a la que, un componente homocoagula en condiciones de difusión, y otro permanece en condiciones de completa estabilidad. Esta región, es la que prácticamente no pudo estudiarse en el apartado anterior, como puede observarse fácilmente en la figura 4.10.

Por supuesto que la existencia de la especie SN4(saturado) abre la posibilidad de investigar esta región tan sugestiva, ya que recordamos que permanecía estable aún a altas fuerzas iónicas.

Sin embargo, previo a las experiencias, surgía la necesidad (como ya se ha explicado anteriormente) de centrifugar y redispersar las muestras en las que hubiera látex recubierto, tantas veces como fuerza necesario, con el fin de eliminar del sobrenadante cualquier resto de Tritón X-100. Esto, obviamente, no fue necesario al realizar las pruebas de homocoagulación donde no había a quien contaminar.

Desgraciadamente, este proceso de centrifugado y redispersión ha puesto de manifiesto una desorción de surfactante en la superficie del látex que, de esta forma, disminuye su estabilidad. De hecho, al determinar (turbidimétricamente) la curva de estabilidad en estas condiciones, se obtuvo una CCC de 360 mM, muy cercana a la de la especie SN4 (parc. rec.). Este hecho, sin duda, invalida nuestras expectativas iniciales. La figura 4.12 muestra la curva de estabilidad mencionada en este apartado.





*Figura 4.12: Curva de estabilidad del látex SN4 saturado de Tritón X-100 y centrifugado.*

Sin embargo, se llevaron a cabo idénticas experiencias, para así corroborar o no los resultados anteriores. De esta forma las figuras 4.13, 4.14, 4.15 y 4.16 reproducen los resultados obtenidos. La figura 4.13 muestra las pendientes iniciales obtenidas, la figura 4.14 muestra las curvas de estabilidad, la 4.15 las constantes cinéticas de formación de dímeros disimilares para cada una de las proporciones y en función de la fuerza iónica, mientras que la figura 4.16 representa el valor de los valores medios de la anterior junto a las constantes cinéticas homo de cada uno de los componentes.

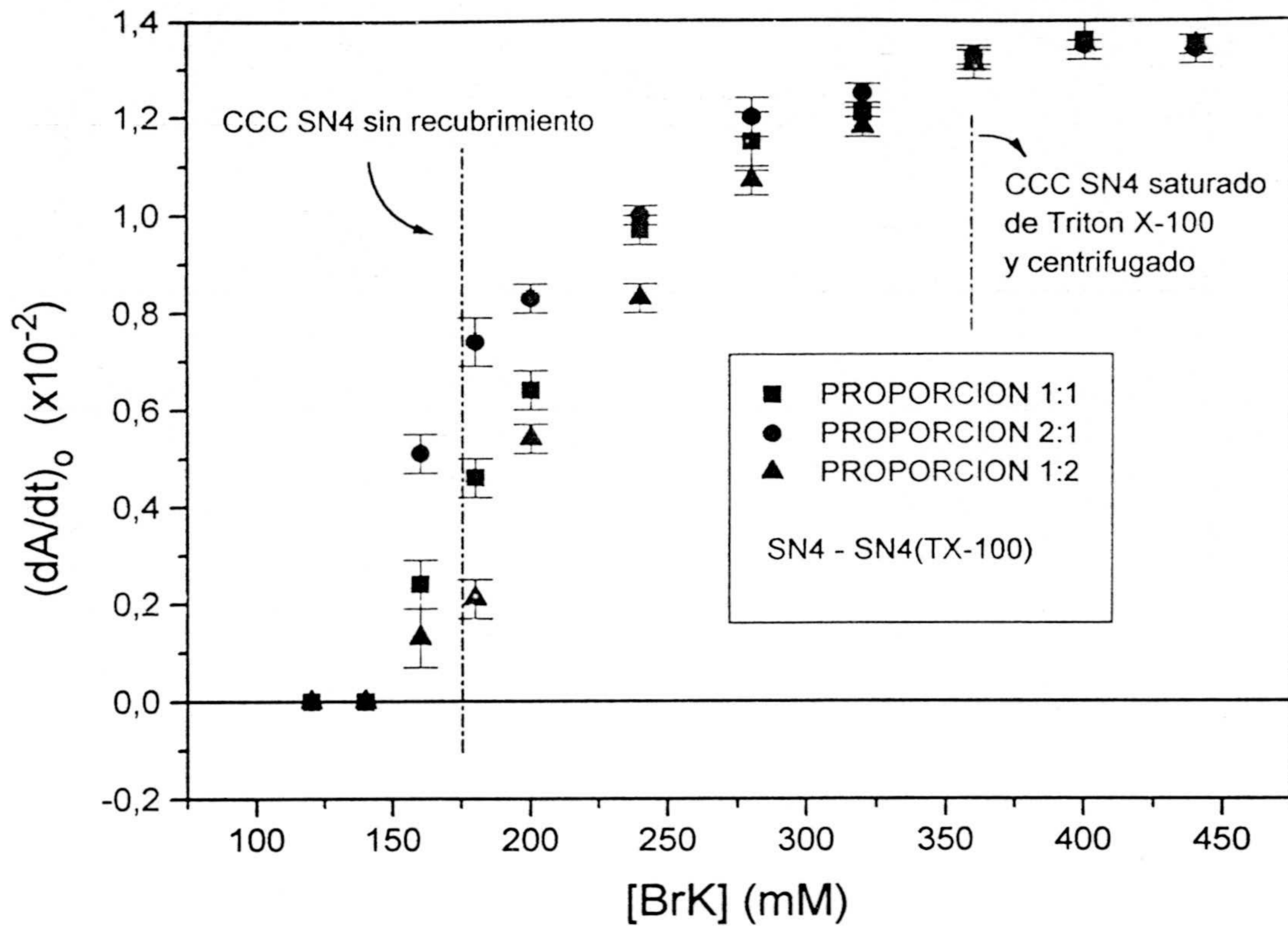


Figura 4.13.

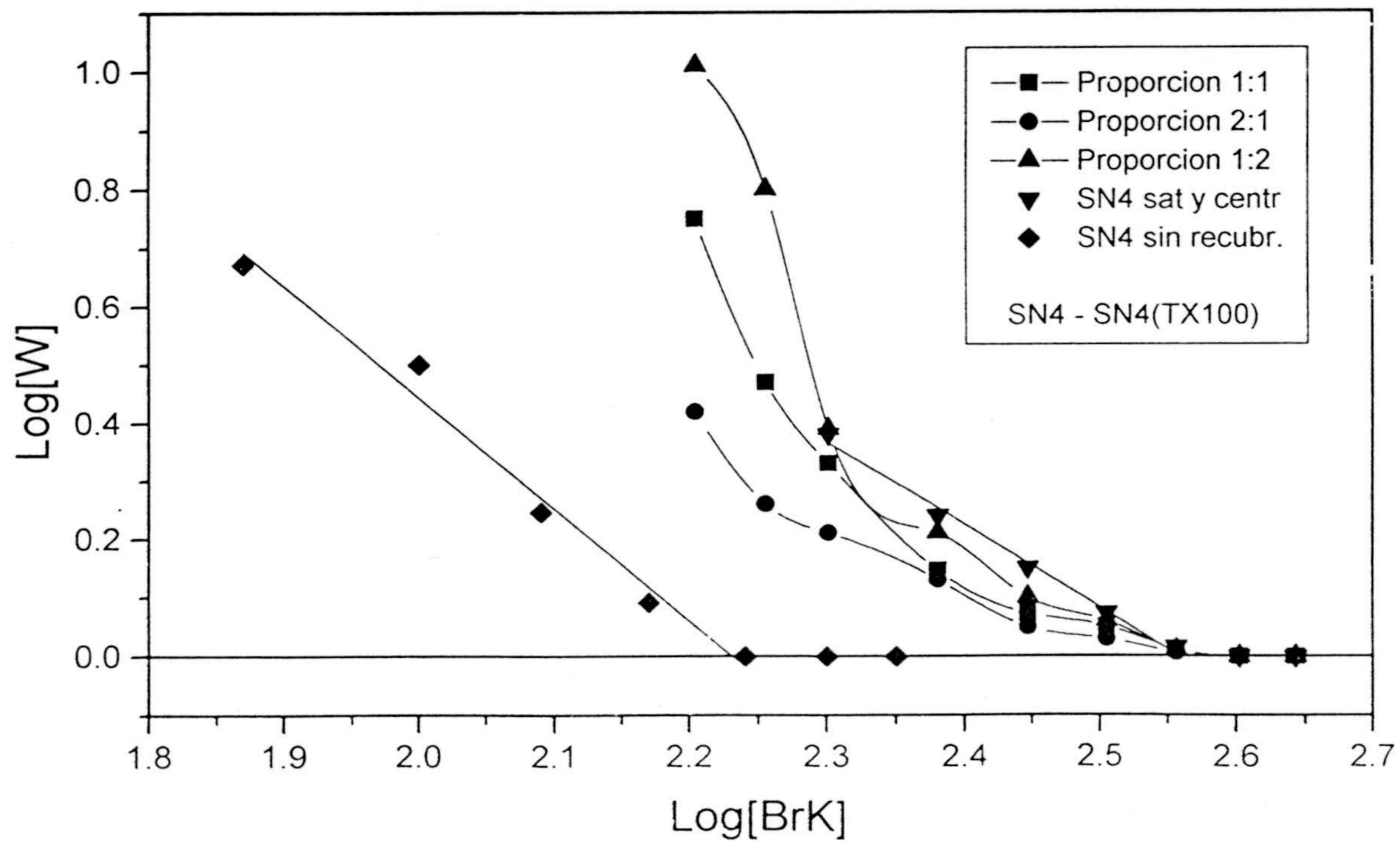


Figura 4.14.

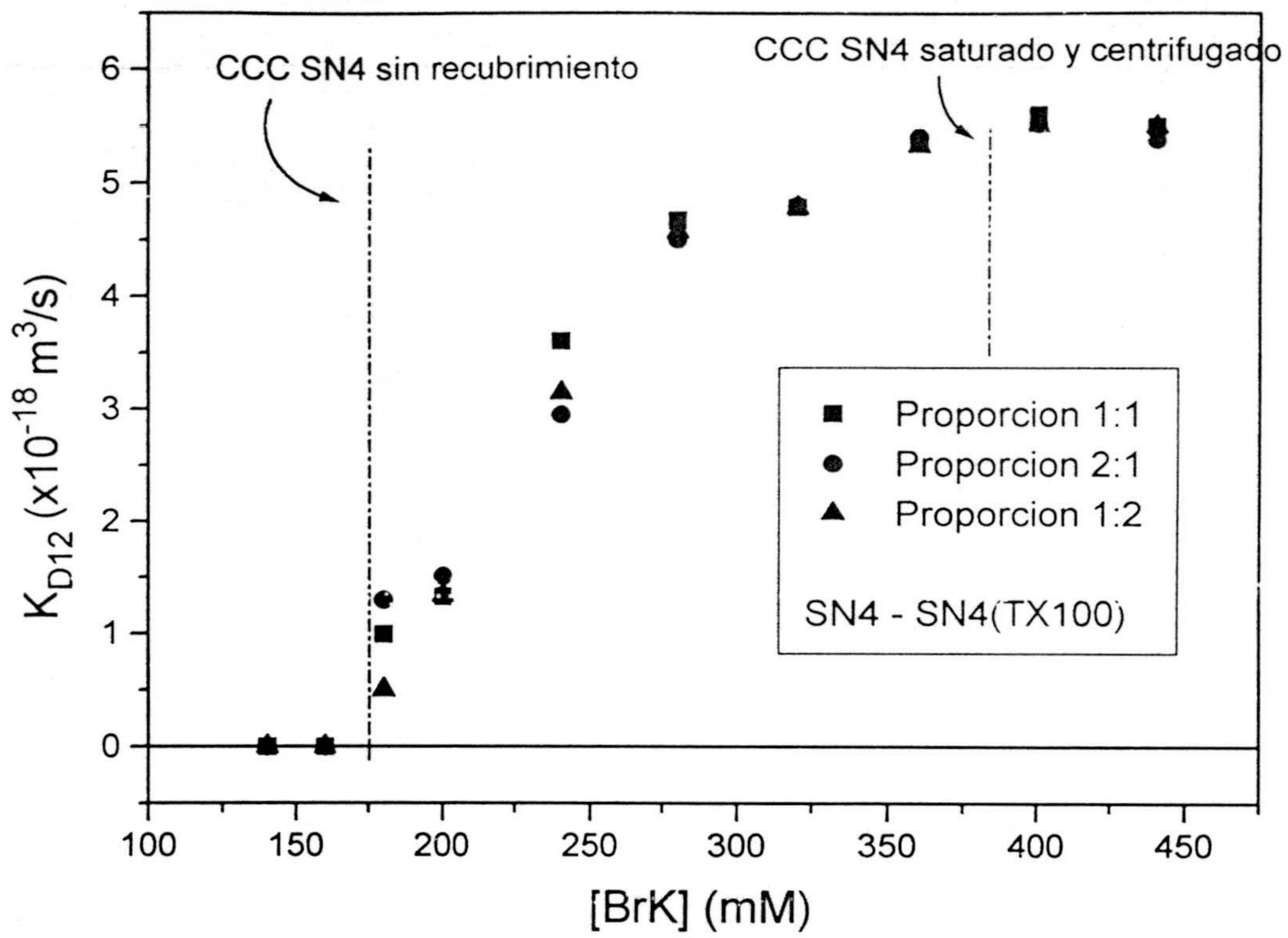


Figura 4.15.

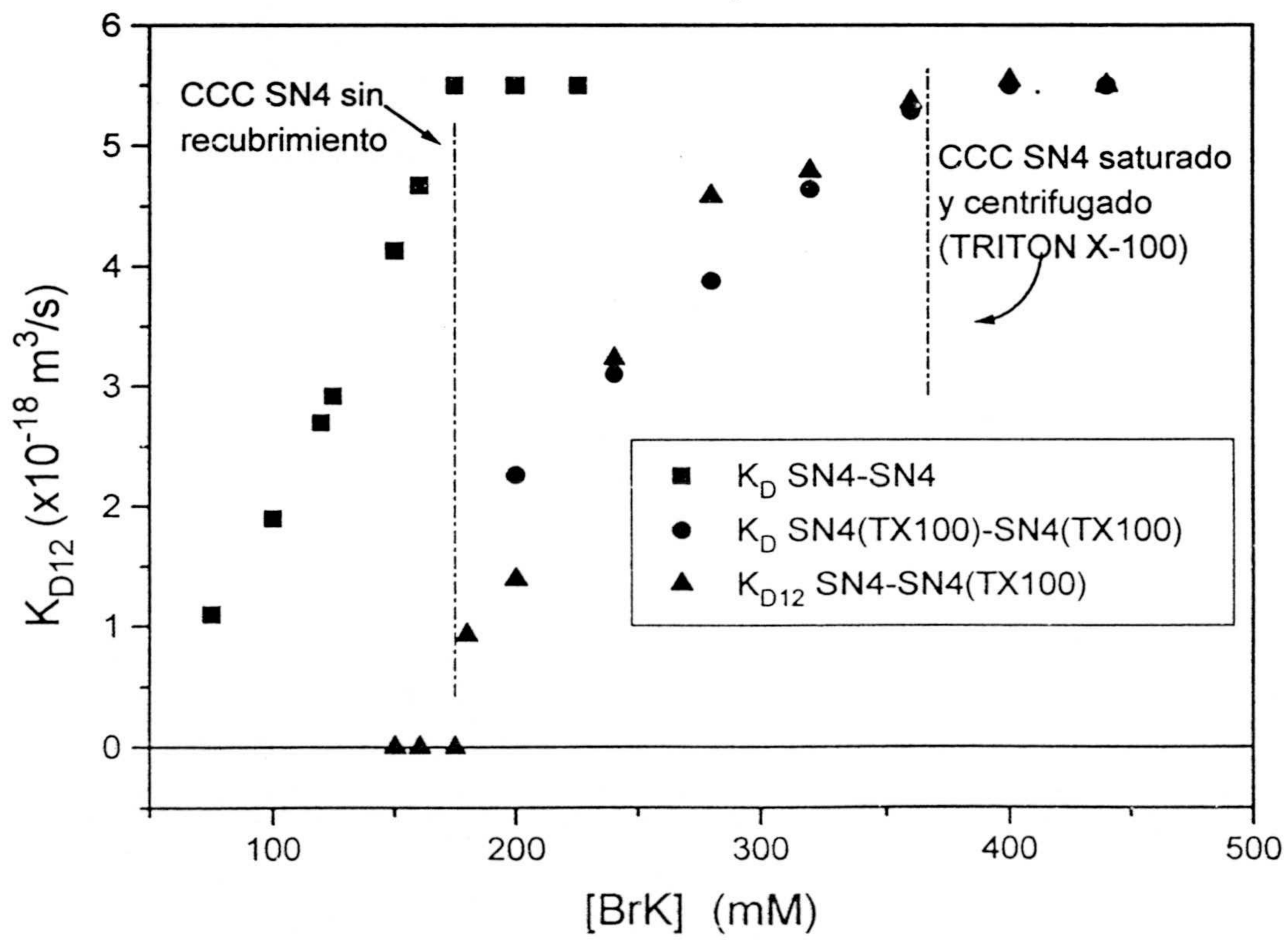


Figura 4.16.

Como puede verse, los resultados obtenidos son semejantes a los obtenidos en apartado A) resaltando, si acaso, el hecho de que ahora se aprecia (incluso con mayor claridad) en la región entre las dos CCC, como la constante cinética hetero es sensible y crece con la fuerza iónica.

#### **IV.3.4.- Heterocoagulación en función de la fuerza iónica entre dos sistemas coloidales de distinto signo de carga.**

El problema clásico de estudiar la heterocoagulación de dos especies coloidales (sea en la versión que se quiera) en función de la fuerza iónica es de índole práctico. Así, por ejemplo, en el caso de la turbidimetría nos encontramos con una célula de medida y una jeringa; de esta forma y de manera descriptiva decimos que tenemos dos compartimentos. Queda claro que si estudiamos la heterocoagulación de dos sistemas de distinto signo de carga ya sabemos que cada especie irá separadamente en uno de los recipientes. Ahora surge la duda de donde depositar la fuerza iónica pues, en principio, y de manera completamente general, se puede afirmar que si ésta es de valor significativo, inducirá un proceso de homocoagulación previo a la inyección.

En cuanto a los sistemas a utilizar, con el fin de buscar uno suficientemente resistente a la fuerza iónica del medio, se optó por el sistema SN4 parcialmente recubierto de Tritón X-100.

Lo primero que se intentó fue depositar en una madre el látex aniónico junto a la fuerza iónica. De aquí, con una pipeta se depositarían  $2.4 \text{ cm}^3$  en la célula de medida, sobre la que se inyectaría el látex catiónico M9 (desnudo) que tiene una CCC sensiblemente inferior.

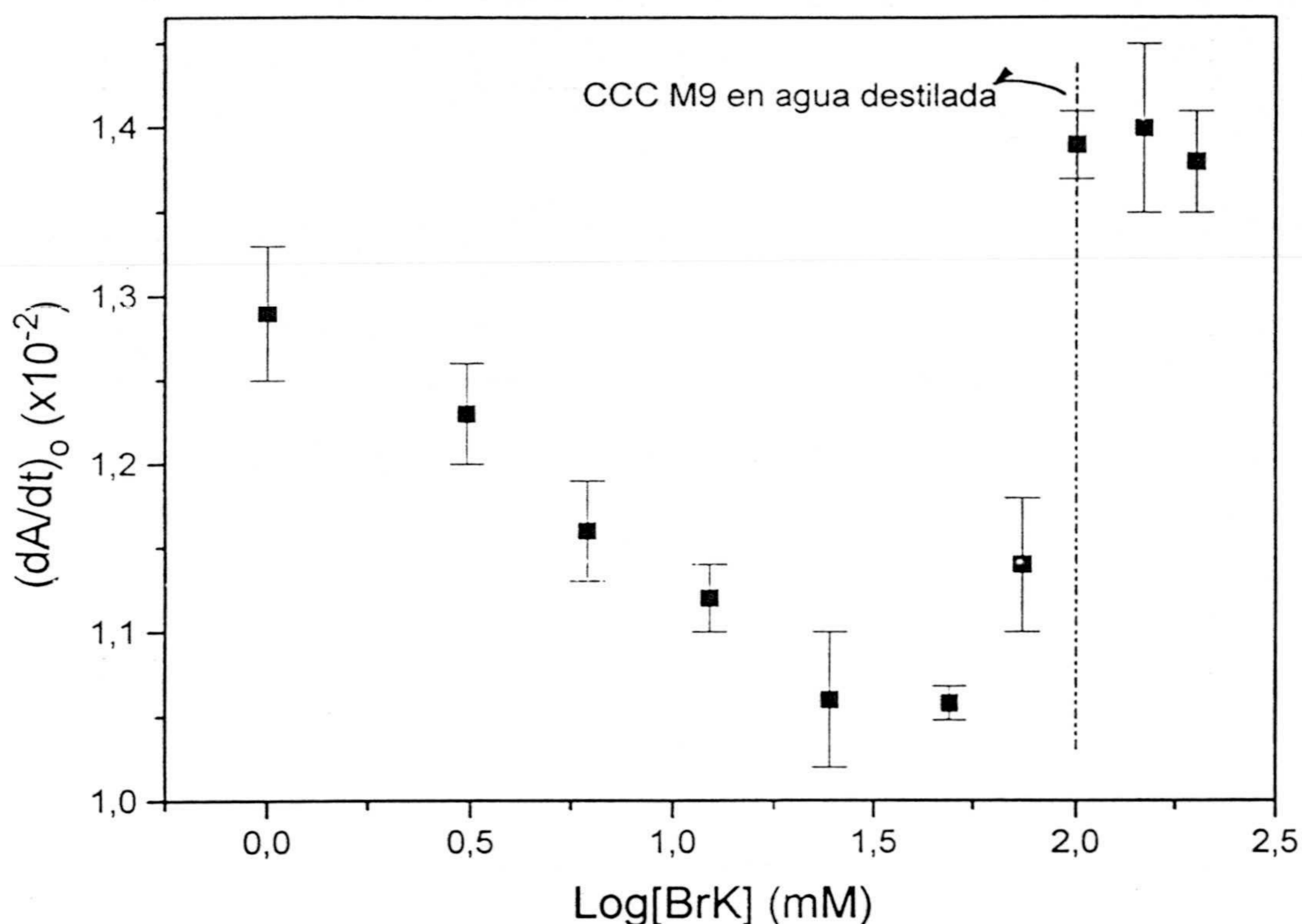
Este método, sin embargo, resultó ser ineficaz pues la absorbancia inicial previa a la

inyección (indicativa del estado de la muestra aniónica) aumentaba lentamente a cada nueva experiencia, indicando una homocoagulación lenta pero constante en la madre.

Finalmente, se prepararon dos madres: una con SN4 (parc. rec.) libre de fuerza iónica y otra con sólo fuerza iónica. De esta manera, la realización de las experiencias fue la siguiente: sobre la célula de medida se depositaron  $1.2 \text{ cm}^3$  de fuerza iónica, a continuación  $1.2 \text{ cm}^3$  de látex aniónico para, finalmente, inyectar el látex catiónico M9. Así, el tiempo de contacto entre el sistema SN4 (parc. rec.) y la sal es muy pequeño, no apreciándose a penas cambios de absorbancia hasta el momento de la inyección.

De esta forma, se llevó a cabo (turbidimétricamente) un barrido en función de la fuerza iónica, siendo las condiciones de las experiencias las siguientes:  $\lambda = 700 \text{ nm}$ ;  $N_o = 10^{16} \text{ p/m}^3$ ; proporción 1:1.

La figura 4.17 muestra el valor medio junto con su error, de las pendientes iniciales obtenidas en este estudio; también se adjunta una línea vertical que representa la concentración de electrolito correspondiente a la CCC del sistema M9 (desnudo).



**Figura 4.17:** Pendientes iniciales obtenidas en un proceso de heterocoagulación en función de la fuerza iónica entre el látex SN4 (parc. rec.) Y el látex M9.

Lo primero que se aprecia es que las medidas rozan el solapamiento y que, por lo tanto, nos encontramos bastante cerca del límite de la capacidad de discretización del instrumento. Esta es la razón por la que no pudieron estudiarse proporciones distintas a la 1:1. Efectivamente, la ecuación 4.23, cuando no hay homocoagulación presente (muy baja fuerza iónica) toma la forma:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{o,HET} = K_{DI2} n(1-n) 2 \left(\frac{1}{2} C_{DI2} - \frac{1}{2} C_{SI} - \frac{1}{2} C_{S2}\right) \quad (4.52)$$

donde el valor de  $n$  viene dado por (4.7).

Como se ve el valor del producto de  $n(1-n)$  amplifica o disminuye la magnitud de la pendiente inicial. Obviamente, tal función  $f(n)$  toma su máximo para  $n=0.5$ , o sea, para una

proporción 1:1; y ese es único caso que estudiamos.

Otros dos comentarios finales de importancia serían los siguientes:

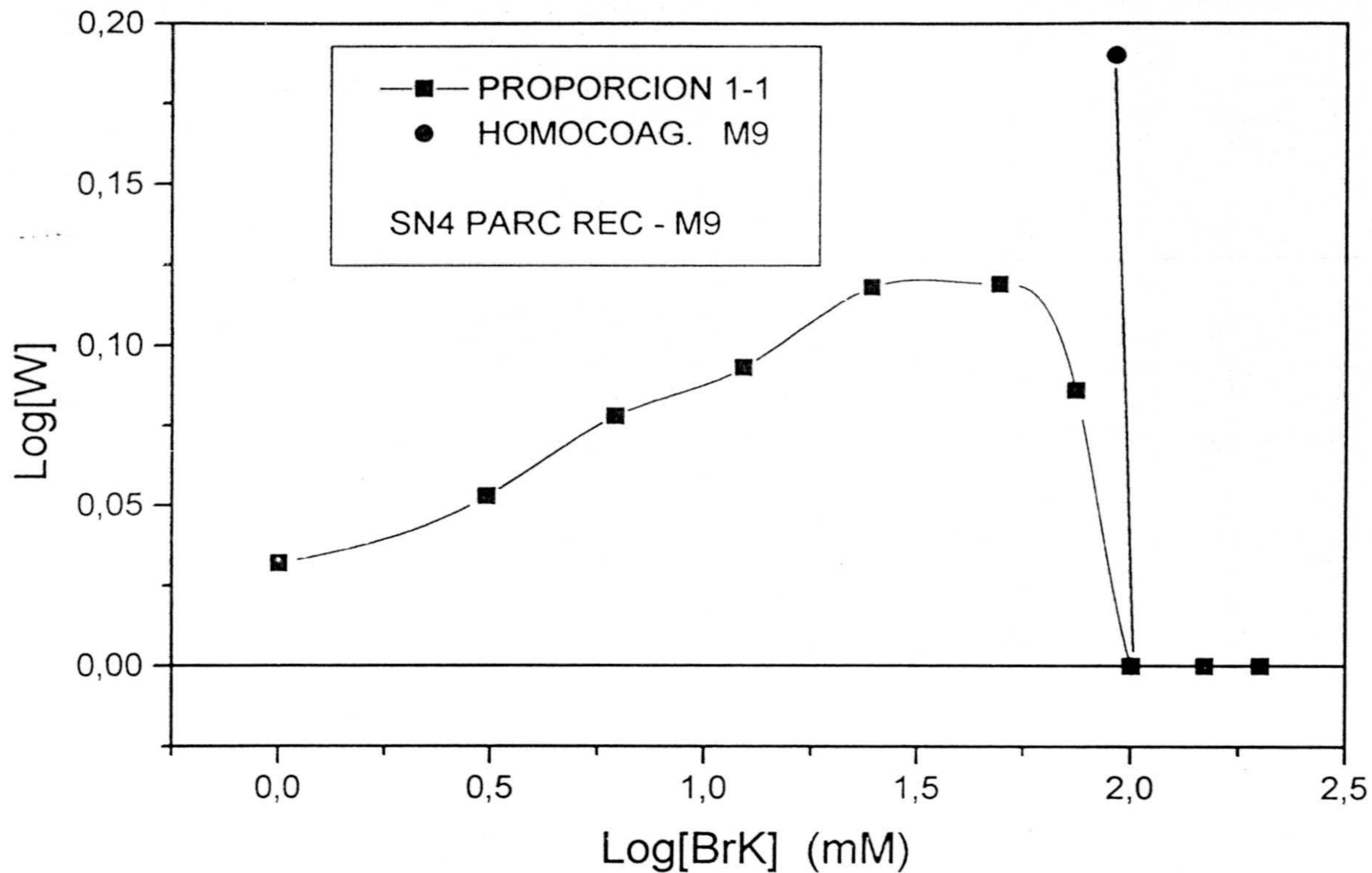
1º) Hay un muy amplio intervalo de fuerza iónica en el que se aprecia una disminución de las pendientes iniciales, indicando una ralentización del proceso de agregación.

2º) Sin embargo, se observa un radical cambio cuando  $\text{Log}[\text{BrK}] \sim 2$ , o sea, cuando  $[\text{BrK}] \sim 100 \text{ mM}$ , indicando, como es lógico, un proceso simultáneo de homocoagulación del sistema M9.

A partir de estas pendientes iniciales, puede obtenerse la curva de estabilidad  $\text{Log} [W]/\text{Log}[\text{BrK}]$ , mediante la utilización de la ecuación 4.32.

En este caso, la pendiente inicial para un proceso de homocoagulación rápido es la del sistema M9 desnudo, a una concentración dada por  $N_0$  (número total de partículas en célula) y a una longitud de onda de 700 nm. Este dato ya se conoce de estudios anteriores. La figura 4.18 muestra los resultados obtenidos, mostrando además (parcialmente) la curva de estabilidad (homocoagulación) del sistema M9 (desnudo) a efectos de facilitar la discusión.

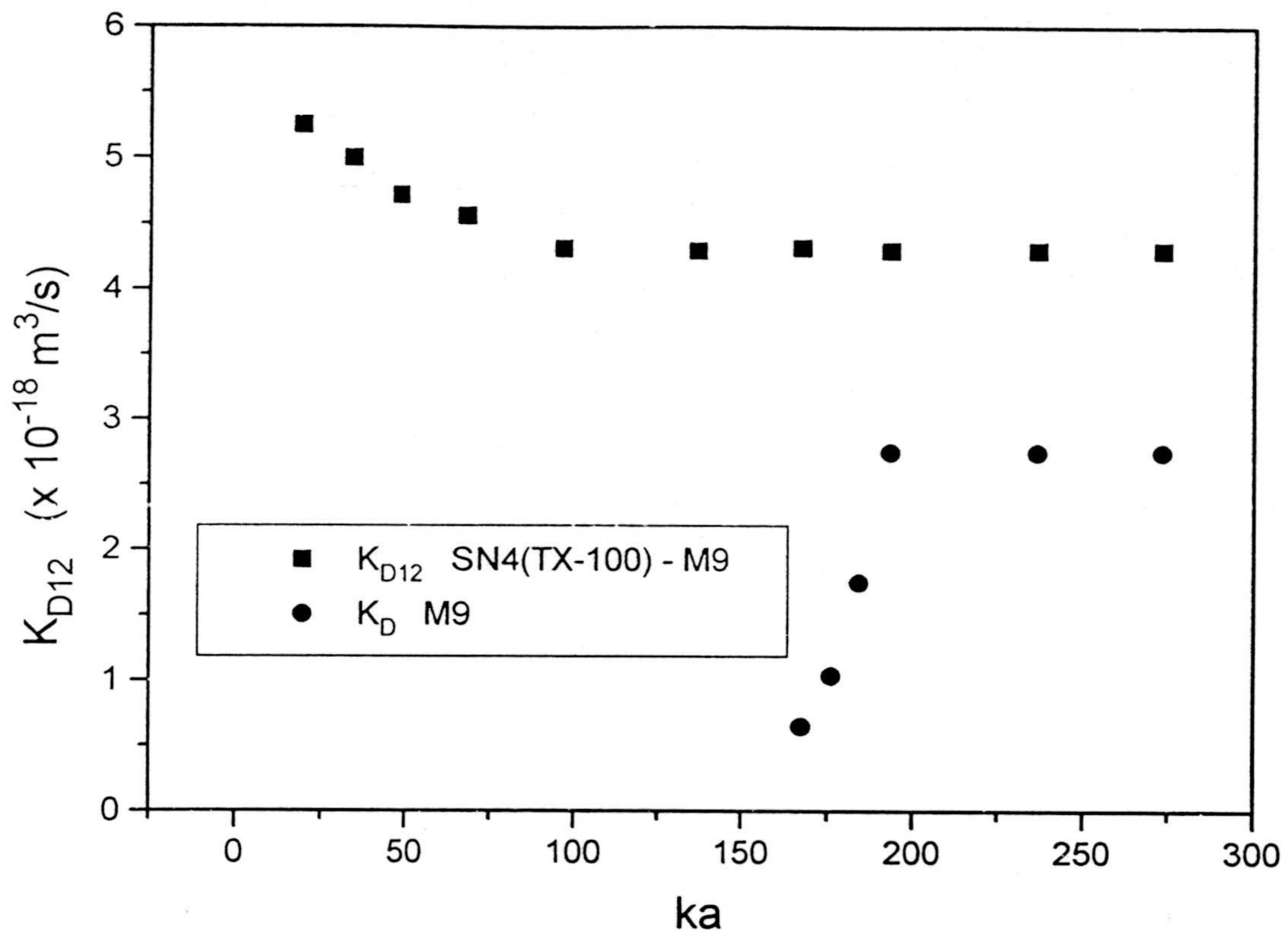




*Figura 4.18. Curva de estabilidad obtenida en un proceso de heterocoagulación en función de la fuerza iónica entre el látex SN4 (parc. rec.) Y el látex M9.*

El principal resultado que se observa en esta figura (casi se intuía al observar las pendientes iniciales) es una estabilización del sistema conforme aumenta la fuerza iónica del medio. Este resultado experimental, aunque muy sorprendente, ha sido recogido también en algún trabajo de gran relevancia [36], y habrá que buscarle alguna explicación a la hora de la comparación teoría experimento.

Finalmente, mediante la utilización de (4.52), cuando sólo hay heterocoagulación, y de (4.23) en las cercanías de una fuerza iónica de 100 mM, se determinaron las constantes cinéticas hetero, las cuales se muestran en la figura 4.19.



*Figura 4.19: Contraste entre las constantes cinéticas en homo y heterocoagulación; el estudio de su evolución con la fuerza iónica conduce a interesantes conclusiones.*

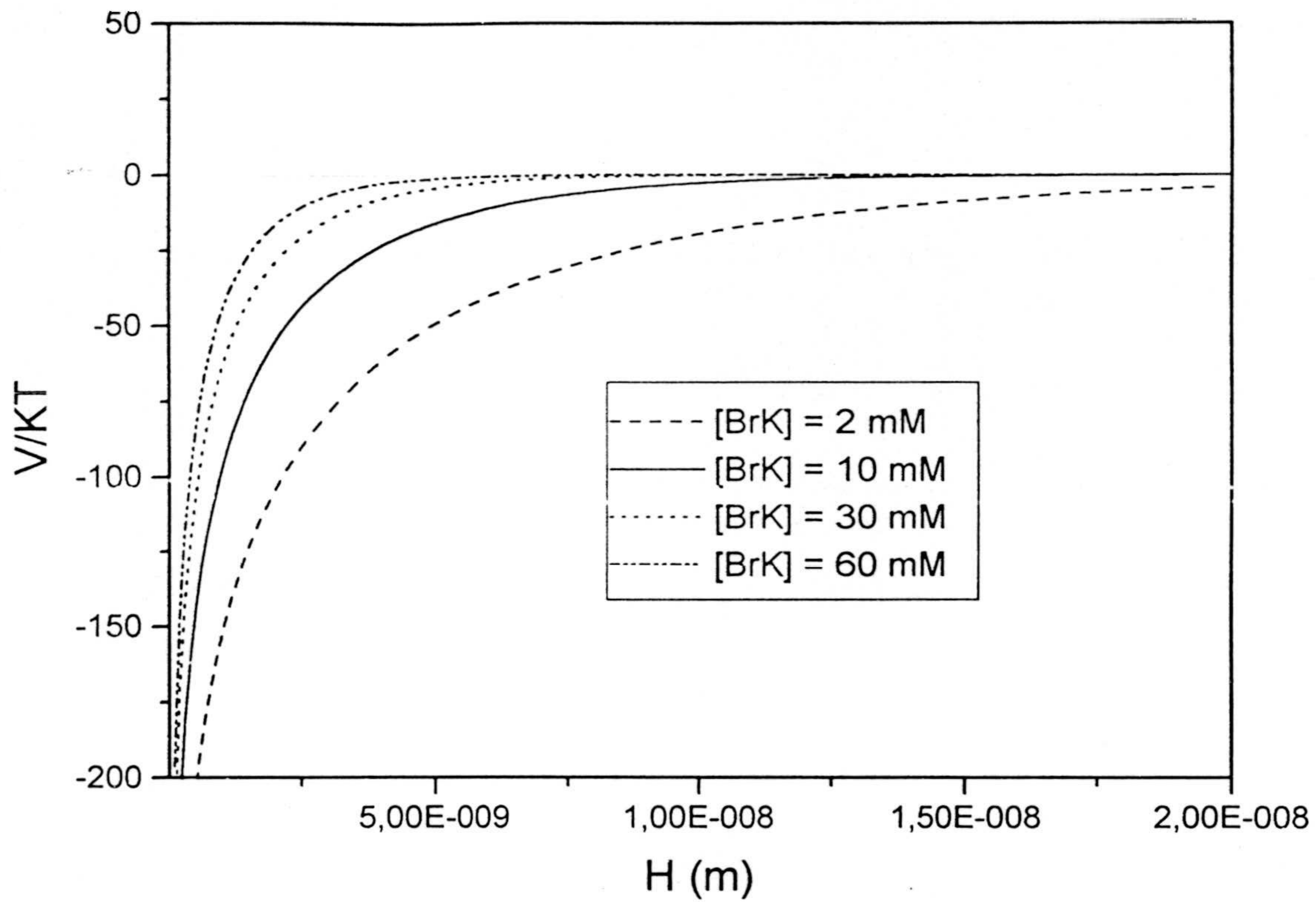
Hasta un valor de  $ka=48$ , lo que corresponde a una fuerza iónica en torno a 6 mM, se observa una disminución de la constante cinética hasta que, finalmente, toma un valor constante de  $4.3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ .

#### **IV.4.- CONTRASTACION TEORIA EXPERIMENTO.**

Al igual que en el caso de la homocoagulación, se trata en este momento, en la medida de lo posible, de establecer una comparación entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas basadas, en este caso, en las ecuaciones de la teoría H.H.F.. Hay que decir, no obstante, que como ya se apuntó en la sección IV.1.3.1., no se ha completado ninguna teoría que logre explicar la variedad de resultados experimentales. Y este desacuerdo se pone más de manifiesto, si cabe, en el caso de la heterocoagulación. De ahí que la evaluación teórica del factor de estabilidad  $W$  no haya conducido a la obtención de resultados interesantes en nuestro intento de comprender y explicar cuantitativamente los resultados experimentales.

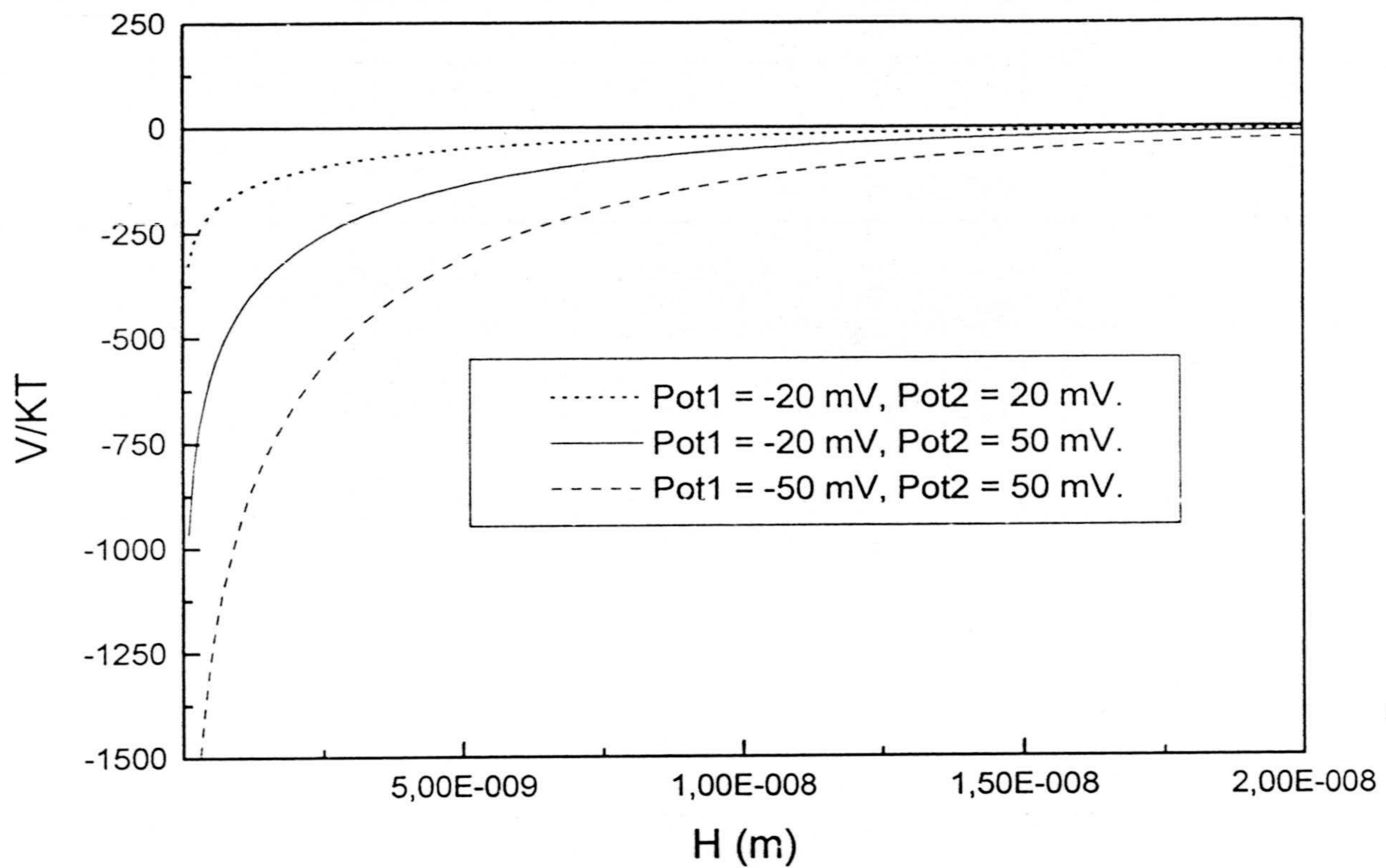
De cualquier manera, y como primer acercamiento teórico, podemos dibujar y ver las dependencias del término electrostático para la heterocoagulación; este término es ahora (en nuestro caso de partículas con distinta densidad superficial de carga) atractivo, a diferencia del caso de la homocoagulación.

Así, por ejemplo, la figura 4.20 representa el potencial eléctrico (ecuación 3.29) y muestra como, manteniendo el resto de variables constantes, el potencial eléctrico crece (se hace más negativo) conforme disminuye la fuerza iónica.



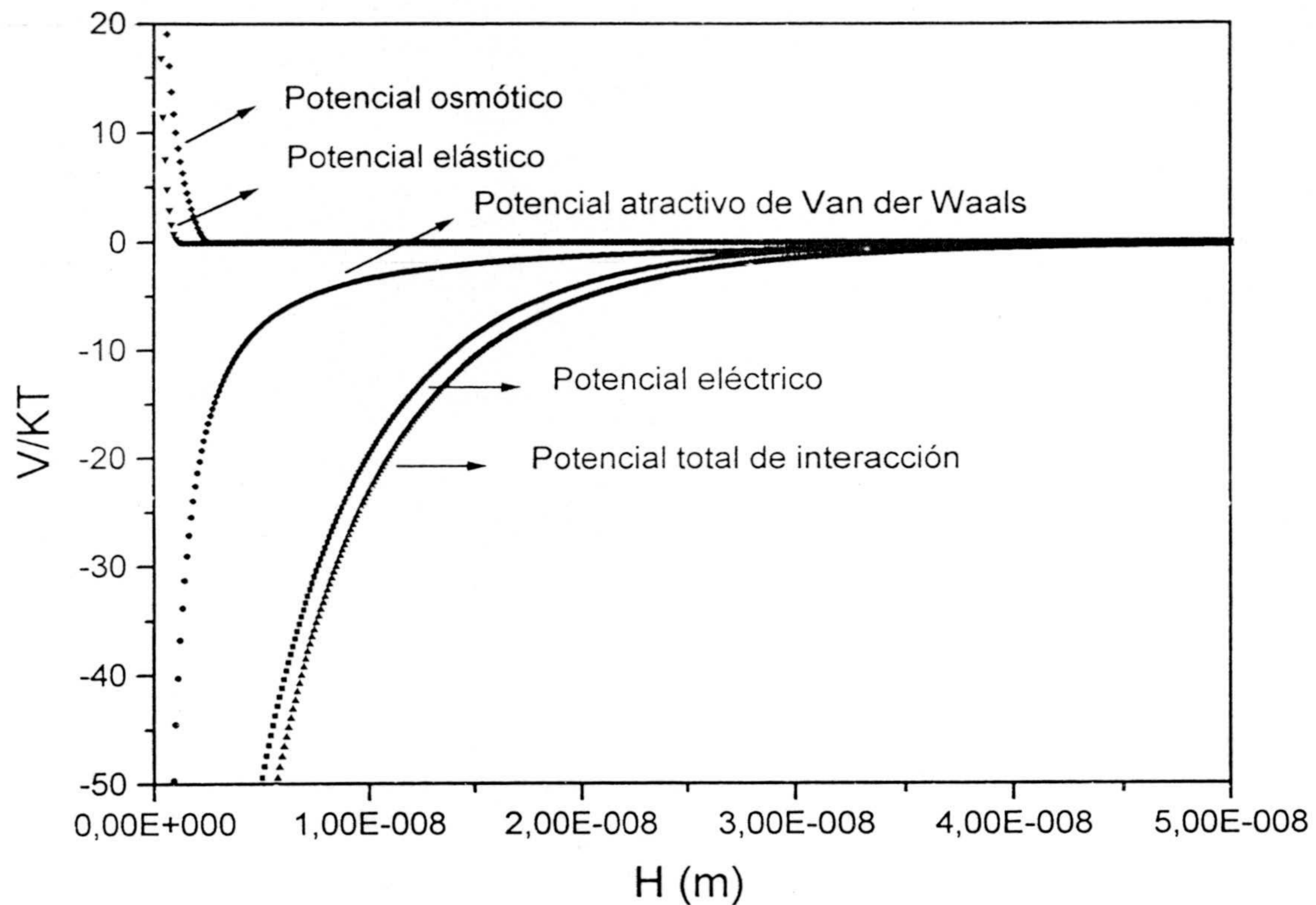
*Figura 4.20: El resto de variables toman los siguientes valores:  $T=293K$ ;  $\Psi_1=0.02V$ ;  $\Psi_2=0.02V$ ;  $a_1-a_2=182.5e-9m$ .*

Por otro lado, la figura 4.21 muestra la influencia de los potenciales difusos en el mismo término electrostático. Cuanto mayores son ambos potenciales, tanto mayor (más negativo) es el potencial eléctrico.



*Figura 4.21: El resto de variables toman los siguientes valores:  $T=293K$ ;  $[BrK]=2mM$ ;  $a_1=a_2=182.5 \cdot 10^9 m$ .*

También mostramos en la figura 4.22 la totalidad de potenciales puestos en juego y que cubren los casos de mayor complejidad (efecto electroestérico). Como puede observarse, el potencial eléctrico es el dominante a casi todas las distancias marcando la tendencia del potencial total de interacción.



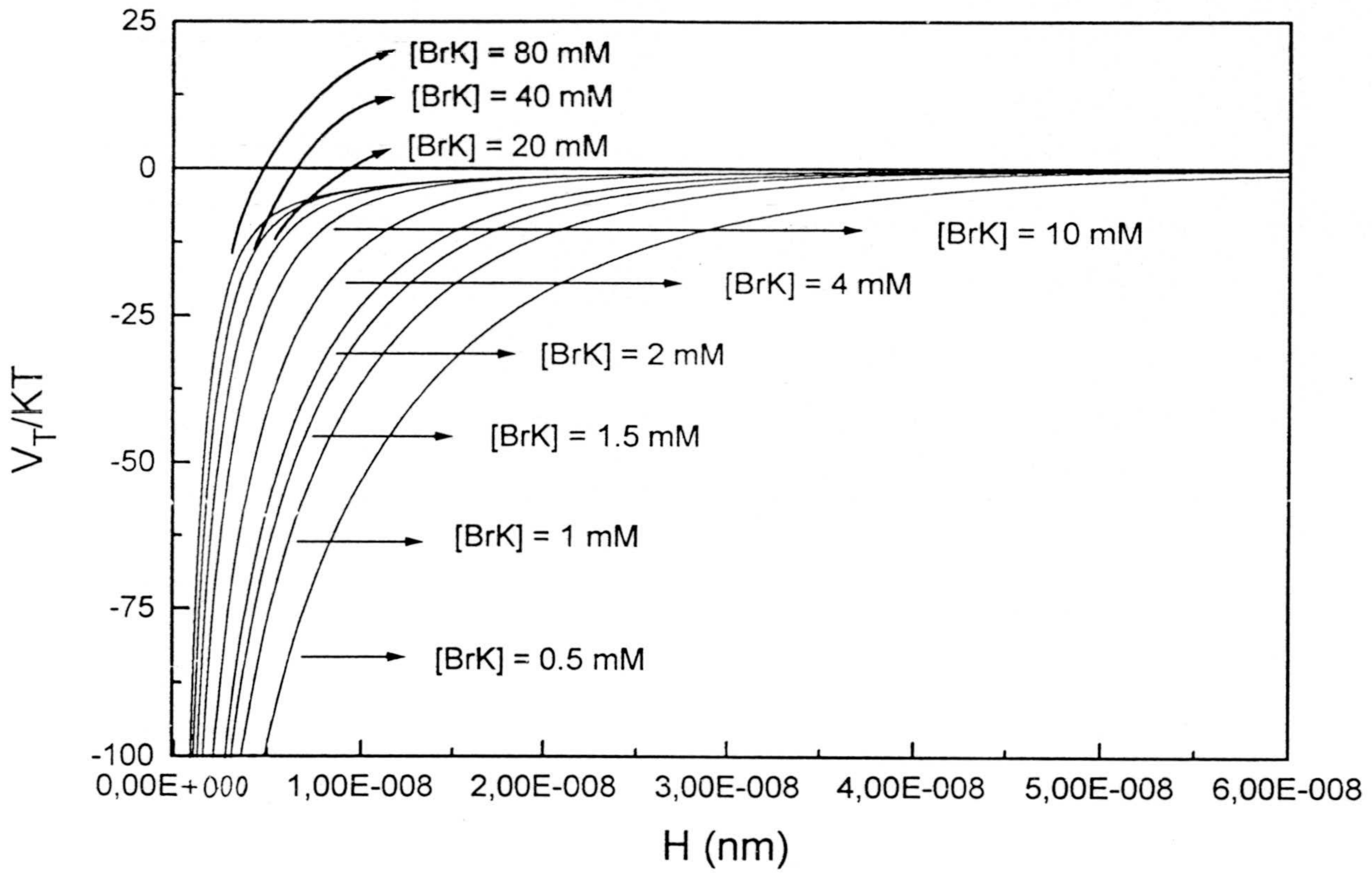
**Figura 4.22:** Representación gráfica de los diversos potenciales puestos en juego. Los diversos parámetros requeridos para tal representación toman los siguientes valores:  $T=293K$ ;  $[BrK]=2mM$ ;  $a_1=a_2=182.5 \cdot 10^9 m$ .  $\Psi_1=0.02V$ ;  $\Psi_2=-0.02V$ ;  $A=1.25 \cdot 10^{-20} J$ .  $\Delta(\text{electroestérico})=10^9 m$ .

La comparación teoría experimento se llevó a cabo mediante la utilización de la ecuación modificada de Smoluchoski, esto es, mediante la utilización de la ecuación (4.3). Con el fin de ser lo más precisos posibles en nuestro análisis, completamos tal ecuación considerando la interacción hidrodinámica, con lo que la ecuación a utilizar toma la forma:

$$K(H_{et}) = \frac{\frac{4}{3} \frac{KT}{\eta} \frac{(a+\Delta)}{a}}{2 \int_0^{\infty} \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(-\frac{V_T(u)}{KT}\right) du} \quad (4.53)$$

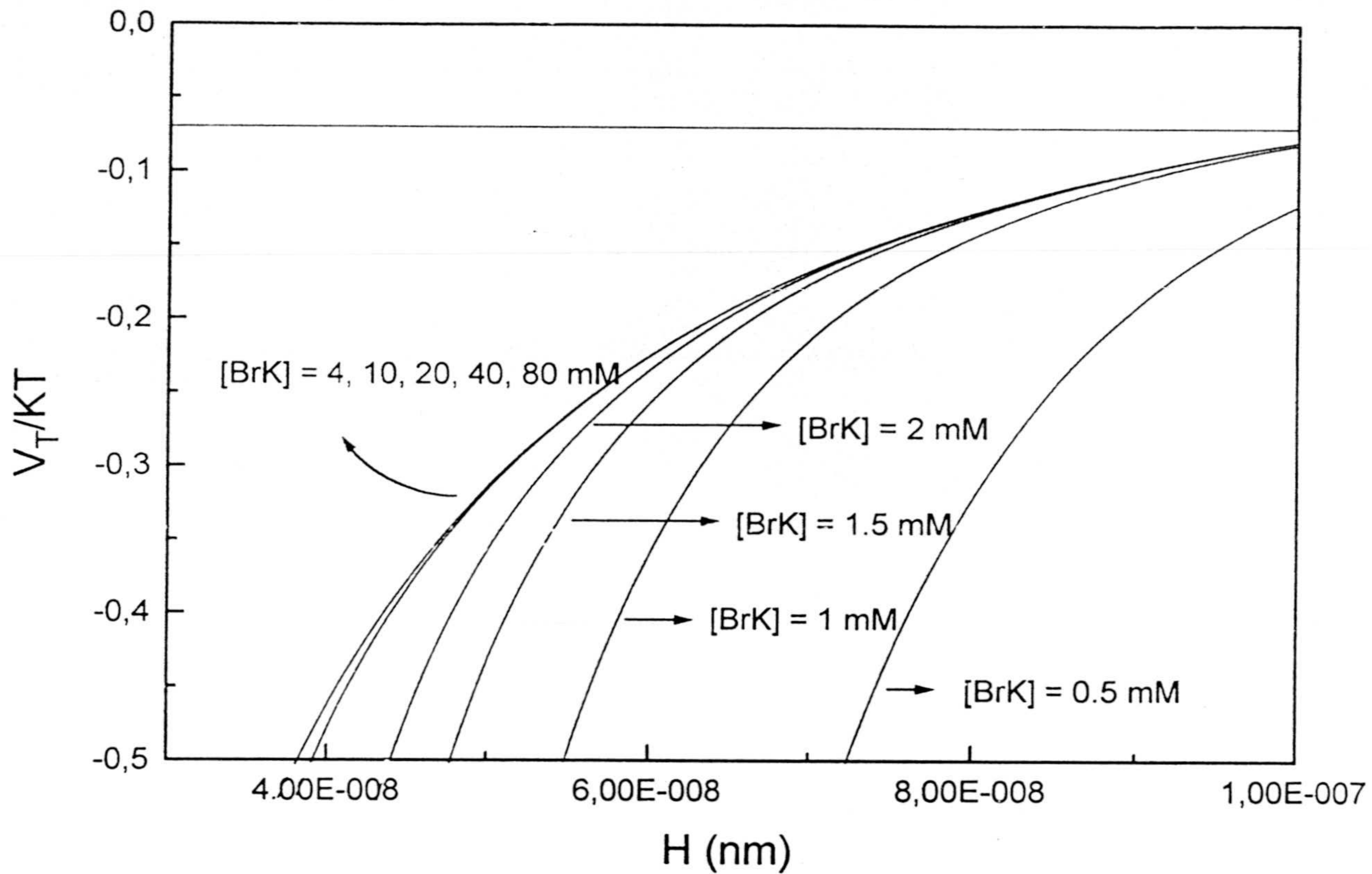
Partimos de un valor experimental de la constante cinética de heterocoagulación de  $5.4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$  para los sistemas desnudos, obtenida para los sistemas desnudos con una fuerza iónica en el medio de 2 mM. Con esta información, determinamos el valor de  $\Delta$  tal que reproduzca el valor experimental a esa fuerza iónica. El valor obtenido fue de  $1.18 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , y el valor del potencial total de interacción fue de  $V_T/KT = -0.07$ . Pues bien, para el resto de potenciales (fuerza iónica), se determinaron los valores de  $\Delta$  tomando el valor de H (distancia a la superficie) tal que el potencial total de interacción toma el valor  $V_T/KT = -0.07$ .

Pues bien, la figura 4.23 muestra la evolución de los potenciales totales de interacción con la fuerza iónica, observándose el comportamiento ya adelantado en la figura 4.20, ya que el potencial total de interacción sigue prácticamente la tendencia del potencial eléctrico. Por otro lado, la figura 4.24 representa con más detalle las mismas curvas junto con el valor del potencial total de interacción que nos interesa. La abcisa correspondiente al punto de corte de cada una de las curvas con esa línea horizontal representa el valor de  $\Delta$ .



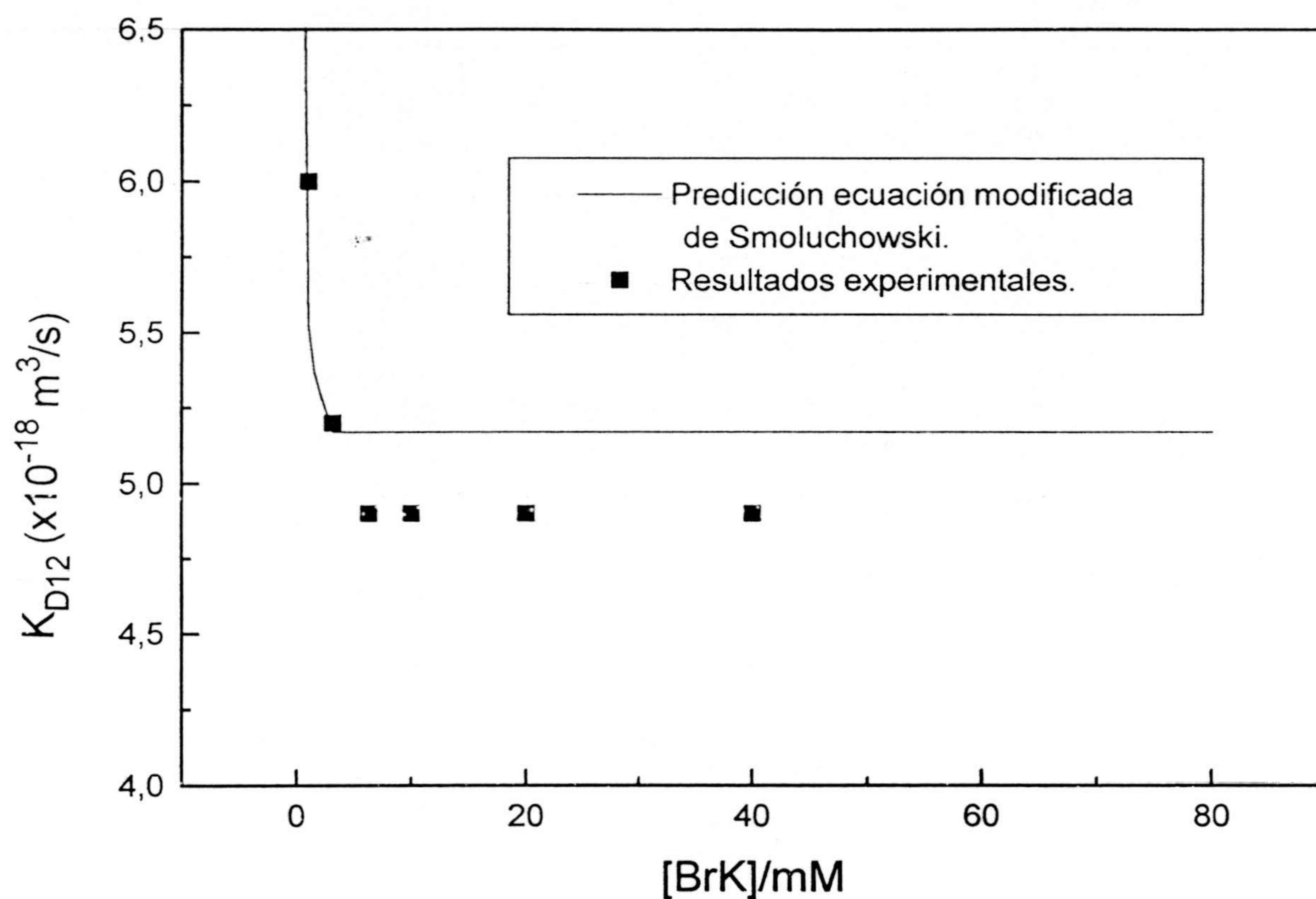
**Figura 4.23:** Representación gráfica de la evolución del potencial total de interacción para los diversos potenciales puestos en juego. Los diversos parámetros requeridos para tal representación toman los siguientes valores:  $T=293\text{K}$ ;  $a_1=a_2=182.5 \cdot 10^9 \text{m}$ .  $\Psi_1=0.02\text{V}$ ;  $\Psi_2=-0.02\text{V}$ ;  $A=1.25 \cdot 10^{-20}\text{J}$ .  $\Delta(\text{electroestérico})=10^9 \text{m}$ .





*Figura 4.24: Detalle de la figura anterior cerca de la región de corte. Puede adivinarse como al disminuir la fuerza iónica, aumenta la distancia  $H$  correspondiente al punto de corte, con lo que se presume, a muy bajas fuerzas iónicas un aumento de la constante cinética de heterocoagulación.*

Es necesario mencionar que no se obtuvieron resultados significativamente distintos al variar el valor de la constante de Hamaker y de los potenciales difusos. Por lo que los resultados extraídos de la consideración de las gráficas anteriores gozan de gran generalidad. Finalmente, la figura 4.25 representa la curva teórica (obtenida del análisis anterior) junto con los valores experimentales (correspondientes a la figura 4.19).



*Figura 4.25: Contrastación teoría experimento en el caso de la heterocoagulación en función de la fuerza iónica. El acuerdo cabe considerarlo como razonable, teniendo en cuenta la situación actual del problema.*

Como se observa, hay un aproximado ajuste entre los resultados experimentales y los teóricos, lo que anima a considerar futuros intentos utilizando tal ecuación modificada. Es necesario dejar claro que se requieren nuevos esfuerzos teóricos para tratar de reproducir el abanico de resultados experimentales mostrados en este capítulo.

# **APENDICE 1: ADSORCION DE SURFACTANTES NO IONICOS.**

**A.1.- INTRODUCCION.**

**A.2.- ADSORCION DE SURFACTANTES NO IONICOS.**

**A.3.- TERMODINAMICA DE ADSORCION.**



### A.1.- INTRODUCCION.

Los surfactantes son compuestos químicos cuya principal característica es la de presentar una estructura anfipática, es decir, tiene un grupo lióforo y un grupo liófilo.

Cuando el surfactante se disuelve en un disolvente, la presencia del grupo liofóbico en el interior del disolvente provoca una distorsión de la estructura interna del líquido aumentando la energía libre del sistema. De hecho, se necesita menos trabajo para llevar una molécula de surfactante a la superficie que una del disolvente, por lo que se concentrará en ésta. La presencia de un grupo liofílico impide que el surfactante sea repelido completamente.

Por otro lado es fácil imaginar la orientación espacial del surfactante en la superficie de la partícula debido precisamente a su estructura anfipática.

Considerando al agua como el disolvente más usual, podemos decir que el grupo hidrofóbico es generalmente una larga cadena hidrocarbonada, y otras veces un hidrocarbano oxigenado o halogenado o una cadena de siloxano; el grupo hidrofílico es un grupo iónico o altamente polar.

Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico los surfactantes se clasifican en:

- Aniónicos: Presentan en su estructura una porción cargada negativamente.
- Catiónicos: Presentan en su estructura una porción cargada positivamente.
- Zwitteriones: Presentan en su estructura ambas cargas originando una carga neta nula.
- No iónicos: No presentan en su estructura ninguna porción cargada.

### A.2.- ADSORCION DE SURFACTANTES NO IONICOS.

Debido a nuestro interés específico en este tipo de surfactantes, que serán los que utilizemos en la práctica, profundizamos en su estudio. Para ello nos basaremos en la experiencia previa de nuestro grupo de investigación sobre ciertos surfactantes no-iónicos y su adsorción [1]. La adsorción de surfactantes en la interfase sólido líquido va a estar influenciada fundamentalmente por:

i) La naturaleza de los grupos estructurales sobre la superficie sólida, fundamentalmente la carga y el carácter polar.

ii) La estructura molecular del surfactante.

iii) El ambiente donde realizamos la adsorción: pH, fuerza iónica y temperatura.

De los seis mecanismos propuestos por Rosen [2] para la adsorción de surfactantes, intervienen cuatro en el caso de los no-iónicos:

i) Interacción ácido-base.

ii) Adsorción por polarización de electrones  $\pi$ .

iii) Adsorción por fuerzas de dispersión.

iii) Adsorción por puentes hidrofóbicos.

### A.3.- TERMODINAMICA DE ADSORCION.

Las moléculas de surfactante se adsorben con su parte hidrocarbonada en contacto con la superficie y con la parte soluble en agua (óxido de etileno) extendida hacia la solución acuosa. B. Kronberg y col. [3-5] en el estudio de la termodinámica de adsorción de surfactantes no-iónicos sobre látex siguen la teoría de Flory-Huggins considerando una isoterma tipo Langmuir.

La ecuación de Langmuir supone las siguientes consideraciones:

- i) El adsorbente es homogéneo.
- ii) La adsorción tiene lugar en una sola capa molecular.
- iii) No hay interacción soluto-solvente o soluto-soluto en la superficie o en el seno de la disolución.
- iv) El soluto y el solvente tienen la misma área superficial.

En el caso de adsorción de surfactantes no-iónicos sobre superficies hidrofóbicas, tales como un látex, las dos primeras consideraciones son razonables pero las dos últimas no pueden considerarse.

En cualquier caso y como referencia importante cabe considerar la ecuación de Langmuir, que usa la fracción molar,  $x_2$ , del soluto (una vez alcanzado el equilibrio) en la solución como la variable de concentración (el otro componente de la mezcla es, obviamente, el solvente) y que toma la forma:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Kx_2 \quad (\text{A. 1})$$

donde  $K$  es una constante y  $\theta$  es la fracción de superficie cubierta con el soluto.

Denominando a  $\Gamma$  como la cantidad de soluto adsorbida, podemos decir que  $\theta = \Gamma/\Gamma_M$ , donde  $\Gamma_M$  es la máxima cantidad de soluto adsorbida por unidad superficial de área correspondiente a una monocapa completa de soluto.

La constante  $K$  puede ser vista como una constante de equilibrio que gobierna la partición del soluto entre la capa superficial y el seno de la disolución. Podemos entonces relacionarla con una energía libre molar estandar de adsorción:

$$\Delta\mu^\circ = -RT \ln(K) \quad (\text{A. 2})$$

Desgraciadamente las dos principales condiciones que se asumen en la derivación de la ecuación (A.1) son las iii) y iv), es decir, que no hay interacción entre las moléculas de soluto y solvente en la capa adsorbida ni en la disolución, y que las moléculas de soluto y solvente son del mismo tamaño; estas dos condiciones, en la práctica, están lejos de cumplirse.

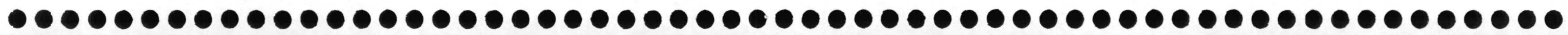
La interacción soluto-solvente se introduce por medio del parámetro  $\chi$  (parámetro de Flory-Huggins). En función de éste se llega a cierta expresión para la isoterma de adsorción. En esta ecuación se distingue entre el parámetro de interacción en la fase superficial  $\chi$ , y en la solución  $\chi^s$ , aunque se postula que están relacionados por medio de una constante  $\lambda$  ( $\chi^s = \lambda\chi$ ). Por otro lado, también se supone que las moléculas de soluto y solvente tienen el mismo tamaño. De esta manera, a bajas concentraciones de soluto  $x_2 \ll 1$ , la isoterma de adsorción toma la misma forma que la ecuación de Langmuir, de manera que se puede llegar a una identificación de la constante  $K$ :



$$\ln(K) = \frac{a(\gamma_1 - \gamma_2)}{RT} \quad (\text{A.3})$$

donde  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son, respectivamente, las tensiones interfaciales de las moléculas de solvente y soluto contra el sustrato sólido, mientras que  $a = N_A a^0$ , siendo  $a^0$  el área media ocupada por molécula de soluto.

Pero todavía resta el problema del tamaño. Hasta ahora hemos considerado a las moléculas de soluto y de solvente del mismo tamaño. La teoría de Flory-Huggins de soluciones poliméricas considera al soluto como una cadena de segmentos, cada uno del tamaño de una molécula de solvente. De esta manera, el tamaño del soluto polimérico se representa por una constante  $r$  que representa el número de segmentos de que consta. En nuestro estudio vamos a considerar por simplicidad a la molécula de soluto formada por  $r$  segmentos que se adsorbe con  $q$  segmentos en contacto con la superficie. Utilizando la fracción de volumen  $\Phi$  como variable de composición, se llegan a ciertas expresiones para las isothermas de adsorción que quedan fuera del ámbito de estudio de este trabajo.



## **APENDICE 2: TEORIAS DE DISPERSION DE LUZ.**

**A.1.- INTRODUCCION.**

**A.2.- HIPOTESIS DE PARTIDA Y FORMALISMO.**

**A.2.1.- Hipótesis de partida.**

**A.2.2.- Tratamiento de intensidades: secciones  
eficaces y factores de eficacia.**

**A.2.3.- Tratamiento general: funciones de difusión.**

**A.3.- TEORIA DE DISPERSION DE RAYLEIGH.**

**A.4.- TEORIA DE DISPERSION DE RAYLEIGH-GANS-DEBYE.**

**A.5.- TEORIA DE DISPERSION DE MIE.**



### A.1.- INTRODUCCION.

Como hemos visto, un número importante de propiedades de los sistemas coloidales se determinan mediante procedimientos ópticos; más concretamente, tales procedimientos están basados en la información que se puede obtener de la interacción luz-materia que aparece cuando un sistema coloidal se ilumina con un haz de determinadas características.

De manera general podemos afirmar que cuando un haz incidente atraviesa un medio no continuo, como es nuestro caso, parte de este haz es difundido por las partículas coloidales que conforman el medio, dando lugar a una distribución espacial para dicha intensidad difundida que depende de numerosos parámetros (forma, tamaño y número de partículas, longitud de onda, polarización del haz incidente, etc). Por otro lado, la difusión suele venir acompañada de absorción de parte de la energía electromagnética que se convierte en algún otro tipo de energía.

Se entiende entonces, que tanto la difusión como la absorción eliminan energía de un haz de luz incidente que atraviesa el medio: el haz sufre una cierta atenuación que recibe el nombre de extinción.

De esta forma, y con las definiciones anteriores, queda claro que se cumple que:

$$\text{EXTINCION} = \text{DIFUSION} + \text{ABSORCION}.$$

Para nuestro caso particular de partículas de poliestireno y para las longitudes de onda a las que se realizan las experiencias, tan solo el fenómeno de la difusión cobra importancia (desde el punto de vista físico decimos que el índice de refracción de las partículas respecto al medio dispersivo únicamente tiene parte real). Y es a partir del estudio de la difusión de luz de donde obtenemos información de elevado interés.

Conjugando las referencias [1] y [2] se ha elaborado el siguiente apéndice que trata de aclarar el problema de la difusión de luz por pequeñas partículas esféricas y monodispersas, analizando las diversas teorías que abordan el tema (cada una tendrá un intervalo de validez) y obteniendo en cada caso las expresiones de interés práctico.

## **A.2.- HIPOTESIS DE PARTIDA Y FORMALISMO.**

### **A.2.1.- Hipótesis de partida.**

Lo primero que sería necesario aclarar es que el problema de la difusión de luz es de gran generalidad y que puede complicarse todo lo que se desee dependiendo de diversos factores que simplifican o dificultan el problema extremadamente.

Nosotros partimos de varias hipótesis de partida que simplifican el problema. En contrapartida, a la hora de realizar las experiencias, habremos de asegurarnos de su cumplimiento.

Estas hipótesis son:

I) Suponemos difusión independiente: bajo esta hipótesis, la intensidad neta difundida por todas las partículas será la suma de las intensidades difundidas individualmente por cada partícula.

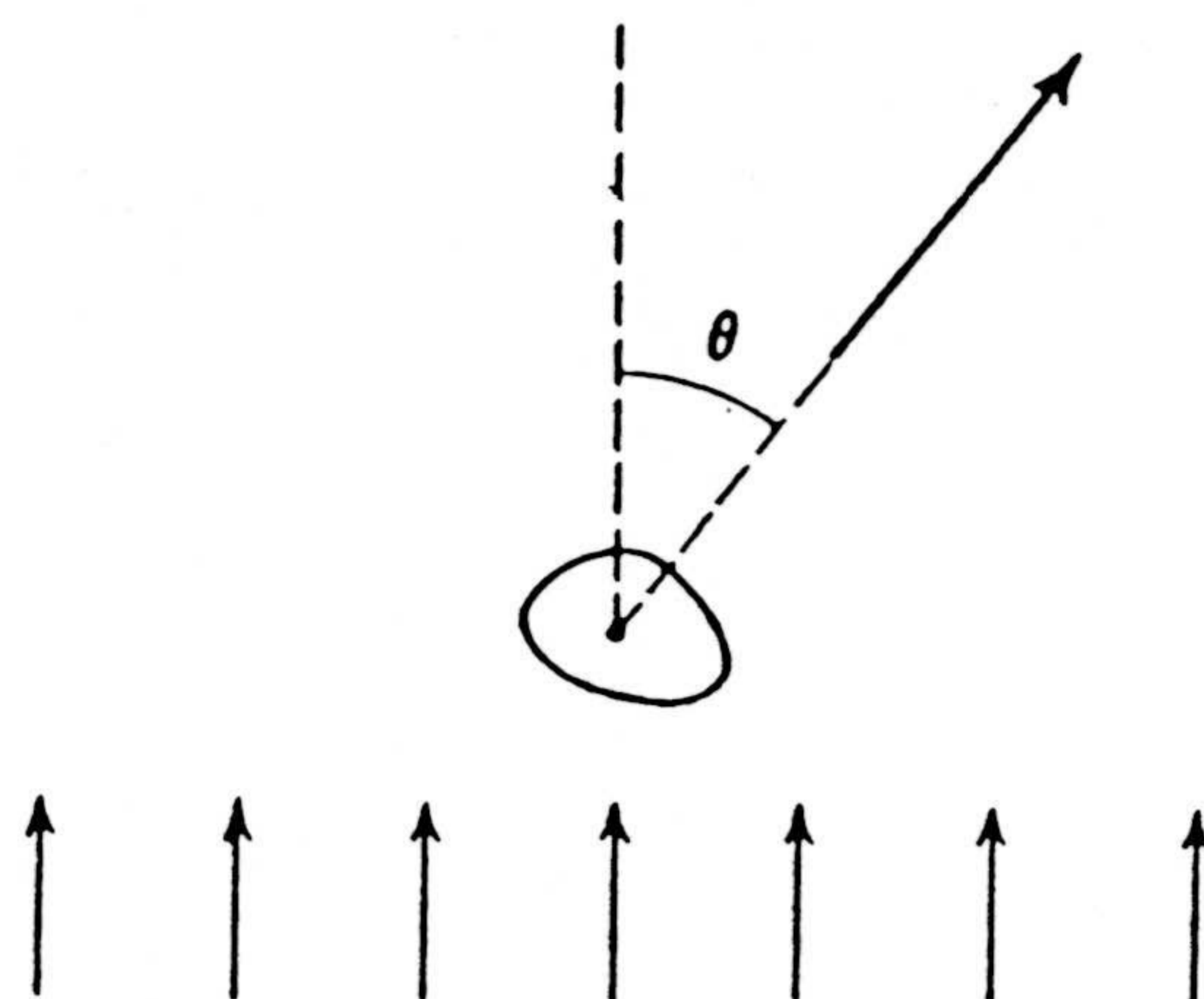
II) Suponemos difusión simple: bajo esta hipótesis, admitimos que cada partícula está expuesta únicamente a la luz procedente del haz original, de manera que la luz difundida por las partículas que la rodean es despreciable. En caso contrario hablamos de difusión múltiple, situación que es necesario evitar en la práctica siempre que sea posible, pues el tratamiento

matemático de la difusión múltiple es complicado. La condición de difusión simple asegura la difusión independiente pero no al contrario. Sabiendo esto, llegamos a la interesante conclusión de que si el medio está constituido por  $M$  partículas idénticas que satisfacen la hipótesis de difusión simple (bajo la iluminación de un determinado haz), entonces la intensidad difundida por  $2M$  partículas será el doble de la anterior.

### **A.2.2.- Tratamiento de intensidades: secciones eficaces y factores de eficacia.**

El parámetro más importante de la luz difundida es su intensidad, esto es, el flujo temporal de energía por unidad de área. Sin embargo, ni la luz incidente ni la difundida quedan completamente caracterizadas por su intensidad: los parámetros adicionales son la polarización y la fase. Pero vayamos por partes.

Consideremos una partícula de forma y tamaño arbitrarios iluminada desde una fuente de luz muy distante. Sea pues,  $I_0$  la intensidad de la luz incidente y  $\lambda$  su longitud de onda. La dirección de la difusión queda caracterizada por el ángulo  $\theta$  que forma con la dirección de propagación de la luz incidente y un ángulo azimutal  $\phi$  (véase figura A.1).



*Figura A.1: Definición del ángulo de difusión  $\theta$ ; las flechas paralelas indican la dirección de propagación del haz incidente.*

La onda difundida en un punto muy distante de la partícula tendrá un carácter esférico, de manera que podemos expresar la intensidad de luz difundida  $I$  en un punto a una gran distancia  $r$  de la partícula de la siguiente forma:

$$I = \frac{I_o A(\theta, \phi)}{k^2 r^2} \quad (\text{A.1})$$

donde  $k=2\pi/\lambda$  es el número de ondas y  $A(\theta, \phi)$  es una función adimensional que caracteriza la distribución espacial de la luz difundida, denominada a veces factor de forma.



Podemos idealizar la energía total difundida en todas direcciones por una partícula como la energía incidente que resulta apantallada por un área  $C_{DIF}$ .

Según esta definición y fijándonos en (A.1) se llega a que:

$$C_{DIF} = \frac{1}{k^2} \int A(\theta, \phi) d\omega \quad (A.2)$$

donde:

$$d\omega = \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi \quad (A.3)$$

es el elemento diferencial de ángulo sólido.

De manera análoga, la energía absorbida por la partícula se puede establecer por definición que es igual a la energía incidente sobre un área  $C_{ABS}$ , y se puede hablar también de un área  $C_{EXT}$  (aplíquese la misma definición). En función de la definición previa que relaciona los conceptos de extinción, absorción y difusión queda claro que se verifica la relación:

$$C_{EXT} = C_{ABS} + C_{DIF} \quad (A.4)$$

Las cantidades  $C_{EXT}$ ,  $C_{DIF}$  y  $C_{ABS}$  se denominan secciones eficaces de la partícula para la extinción, difusión y absorción respectivamente. Tienen dimensión de área y generalmente son función de la orientación de la partícula y del estado de polarización de la luz incidente. La interpretación física de las secciones eficaces es obvia: representan el área o sombra efectiva provocada por la partícula frente a la extinción, difusión y absorción, y son los parámetros claves que deseamos caracterizar para aplicarlos posteriormente al seguimiento óptico (turbidimétrico)

de ciertos procesos coloidales. En cuanto a la nefelometría, requerirá de la evaluación del factor de forma correspondiente.

Debido a esta interpretación física, suelen definirse los denominados factores de eficiencia en función de las secciones eficaces, sin más que dividir por la sección geométrica (si la hubiera) de la partícula, y que en el caso de partículas esféricas toma el valor:

$$G = \pi a^2 \quad (\text{A. 5})$$

donde  $a$  es el radio de la partícula.

Con esta definición tenemos que los factores de eficiencia para una partícula esférica vienen dados por las expresiones:

$$Q_{EXT} = \frac{C_{EXT}}{G} = \frac{C_{EXT}}{\pi a^2} \quad (\text{A. 6})$$

$$Q_{DIF} = \frac{C_{DIF}}{G} = \frac{C_{DIF}}{\pi a^2} \quad (\text{A. 7})$$

$$Q_{ABS} = \frac{C_{ABS}}{G} = \frac{C_{ABS}}{\pi a^2} \quad (\text{A. 8})$$

que comparan el área efectiva de extinción, difusión y absorción con el área geométrica, por lo que son adimensionales.

Obviamente se verifica que:

$$Q_{EXT} = Q_{DIF} + Q_{ABS} \quad (A.9)$$

### A.2.3.- Tratamiento general: funciones de difusión.

La luz es una onda vectorial, eso quiere decir que se requieren dos amplitudes para caracterizar su campo eléctrico. Como decíamos antes, consideramos una partícula fija de forma y tamaño completamente arbitrarios; elegimos un origen de coordenadas en algún punto en el interior de la partícula.

Consideremos que esta partícula es iluminada por una onda plana de extensión infinita desde la dirección de las  $z$  negativas; por lo anterior, podemos representar a esta onda incidente de la siguiente forma:

$$\overline{E}_o = (E_{lo}l + E_{ro}r) \exp i(\omega t - kz) \quad (A.10)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia de la onda y  $l$  y  $r$  conforman los vectores unitarios de un sistema de referencia plano y perpendicular a la dirección de propagación de la onda incidente, de manera que se verifica que  $rxl$  señala la dirección y sentido de la propagación. Si consideramos que el rayo incidente y el difundido definen un plano, el plano de referencia, se suele tomar  $l$  paralelo y  $r$  perpendicular al mismo.

Como dijimos en la anterior sección, hay suficiente información tanto experimental como teórica, para suponer que esta onda incidente es difundida por la partícula de forma que el campo distante tiene la apariencia de una onda esférica, por lo que podemos escribir que:

$$\bar{E} = \bar{E}_o S(\theta, \phi) \frac{\exp i(\omega t - kr)}{kr} \quad (\text{A.11})$$

donde S es la denominada función de difusión, magnitud que acto seguido comprobaremos que es una matriz 2x2. En cuanto a la interpretación física, S especifica la distribución de luz difundida en las distintas regiones del espacio, kr en el denominador especifica el carácter esférico del campo difundido, k se introduce con el fin de hacer adimensional a S. Por otro lado, hacemos la suposición (cuya justificación está fuera del objetivo de estas páginas) de que el campo difundido depende del incidente y que su dependencia es una simple proporcionalidad. Finalmente, el término  $\exp(\omega t - kr)$  no es otro que la fase de la onda difundida.

El vector E, al igual que hicimos con  $E_o$  lo podemos poner en la forma:

$$\bar{E} = E_l l + E_r r \quad (\text{A.12})$$

Si ahora sustituimos (A.10) y (A.12) en (A.11) llegamos a la siguiente expresión de extraordinario interés:

$$(E_l, E_r) = \frac{\exp i(kz - kr)}{ikr} [S] (E_{lo}, E_{ro}) \quad (\text{A.13})$$

donde [S] es la matriz de difusión que viene dada por:

$$S = \begin{pmatrix} S_2(\theta, \phi) & S_3(\theta, \phi) \\ S_4(\theta, \phi) & S_1(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

Operando podemos obtener que:

$$E_l = \left( \frac{\exp i(kz - kr)}{ikr} \right) (S_2 E_{l_0} + S_3 E_{r_0}) \quad (\text{A.15})$$

$$E_r = \left( \frac{\exp i(kz - kr)}{ikr} \right) (S_4 E_{l_0} + S_1 E_{r_0}) \quad (\text{A.16})$$

En el caso de que las partículas difusoras sean esféricas, como es nuestro caso, la relación anterior queda simplificada ya que se cumple que:

$$S_3 = S_4 = 0 \quad \text{y} \quad S_1 = S_2 = F(\theta) \quad (\text{A.17})$$

con lo cual si consideramos que:

$$I_o = E_{l_0} E_{l_0} + E_{r_0} E_{r_0} = I_{l_0} + I_{r_0} \quad (\text{A.18})$$

$$I = E_l E_l + E_r E_r = I_l + I_r \quad (\text{A.19})$$

tenemos que:

$$I = \left( \frac{S_2 S_2}{k^2 r^2} \right) I_{l_0} + \left( \frac{S_1 S_1}{k^2 r^2} \right) I_{r_0} = \left( \frac{F(\theta)}{k^2 r^2} \right) I_o \quad (\text{A.20})$$

donde hemos considerado que la luz es natural, con lo que:

$$I_o = \frac{1}{2} I_{ro} + \frac{1}{2} I_{1o} \quad (\text{A. 21})$$

y donde:

$$A(\theta) = S^2(\theta) = \begin{vmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{vmatrix} \quad (\text{A. 22})$$

ya que las componentes  $S_i$  de la función de difusión (de la matriz de difusión) son, en general, números complejos.

En definitiva y como principal resultado tenemos que:

$$I = \left( \frac{F(\theta)}{k^2 r^2} \right) I_o \quad (\text{A. 23})$$

esto es, que obtenemos la expresión (A.1) y establecemos la relación entre la función de difusión, en la que quedan registrada todos los efectos de polarización y desfase, y el factor de forma que únicamente relaciona intensidades.

Comprendemos así la importancia de las funciones de difusión: la función de difusión nos permite conocer la relación entre la intensidad difundida y la incidente. Cada teoría de difusión deberá proporcionarnos el valor concreto de la función de difusión; a partir de ella y utilizando (A.22), calculamos el factor de forma ; finalmente, y a partir de (A.2), calcularemos la sección eficaz de difusión.

**A.3.- TEORIA DE DISPERSION DE RAYLEIGH.**

Podemos considerarla como el tratamiento más sencillo del problema de la difusión.

Solo reproducimos parcialmente sus resultados, que se pueden considerar correctos si se verifican las siguientes hipótesis:

- a) Válido sólo para partículas esféricas.
- b) El radio  $a$  de la partícula ha de ser mucho menor que la longitud de onda.

Bajo estas hipótesis, se llega a la siguiente expresión para la función de difusión:

$$S = \frac{ia^3k^3}{\sqrt{2}} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)^{1/2} \begin{vmatrix} \cos\theta & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{A.24})$$

con lo cual el factor de forma  $A(\theta)$  resulta ser, aplicando (A.22):

$$A(\theta) = \frac{a^6k^6}{2} \left( \frac{n^2-1}{n^2+1} \right) \cdot (1+\cos^2\theta) \quad (\text{A.25})$$

donde  $n=n_1/n_2$ , siendo  $n_1$  el índice de refracción de las partículas coloidales y  $n_2$  el del medio dispersivo.

Si ahora utilizamos la expresión (A.2) podemos calcular la sección eficaz de difusión o, mejor, el factor de eficacia de una partícula para la difusión:

$$Q_{DIF} = \frac{8}{3} \alpha^4 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (\text{A. 26})$$

donde se ha definido el parámetro  $\alpha$  como  $2\pi a n_2 / \lambda$ , que se denomina tamaño adimensional o, simplemente, parámetro alfa muy utilizado en todas las discusiones sobre dispersión de luz.

#### **A.4.- TEORIA DE DISPERSION DE RAYLEIGH-GANS-DEBYE.**

La teoría R.G.D. considera el caso más general respecto a la teoría anterior, de que la esfera que constituye la partícula es extensa respecto a la longitud de onda utilizada, de forma que se inducirán una gran cantidad de dipolos en el objeto dispersor. De ahí que el método de trabajo consista en dividir el volumen de la partícula en pequeños elementos de volumen, asumiendo la homogeneidad del campo eléctrico en cada uno de ellos (difusión Rayleigh) y realizando después un proceso de integración.

Con todo, la teoría R.G.D. no tiene validez general y se apoya en un número de hipótesis al igual que en el caso anterior. Estas hipótesis son:

I) El índice de refracción de la partícula relativo al medio debe ser cercano a la unidad:

$$|n - 1| \ll 1 \quad (\text{A. 27})$$

II)  $\alpha$  pequeño.

Bajo estas hipótesis se obtiene la siguiente expresión para la función de difusión:



$$\begin{pmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{pmatrix} = ik^3 a^3 (n-1) \left(\frac{2\pi}{u}\right)^{1/2} J_{3/2}(u) \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.28})$$

donde:

$$u = 2\alpha \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{A.29})$$

y  $J_{3/2}(x)$  es la función de Bessel de orden 3/2.

A partir de aquí se obtiene el factor de forma para que, posteriormente, integrando la expresión de la sección eficaz para una partícula coloidal o sección eficaz de un singlete resulta:

$$C_1(a, \lambda, n) = \frac{4}{9} \pi a^2 \alpha^4 (n-1)^2 \int_0^\pi P(\theta) (1 + \cos^2\theta) \operatorname{sen}\theta \quad (\text{A.30})$$

donde  $P(\theta)$  toma el siguiente valor:

$$P(\theta) = \frac{9\pi}{2u^3} J_{3/2}^2(u) \quad (\text{A.31})$$

Por otro lado tiene interés el cálculo de la sección eficaz de difusión provocada por un doblete, esto es, por el sistema que conforman dos partículas idénticas que han coagulado. A la expresión a la que se llega es:

$$C_2(a, \lambda, n) = \frac{8}{9} \pi a^2 (n-1)^2 \int_0^\pi P(\theta) \left(1 + \frac{\operatorname{sen}2u}{u}\right) (1 + \operatorname{cc} \quad (\text{A.32})$$

El cálculo de las secciones eficaces de singletes y dobletes es complicado y requiere un trabajo de cálculo numérico y programación. El Dr. Antonio Fernández Barbero ha diseñado un programa de ordenador con este fin, programa que cedió amablemente para su uso.

Pero también se requieren los valores de los factores de forma  $A_k(\theta)$  para agregados de diferente composición (número de monómeros componentes) debido a las exigencias de uno de los métodos experimentales utilizados en nefelometría (ver sección II.2.2.2.). En la teoría RGD tales factores vienen dados por la expresión:

$$A_k(\theta) = \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \frac{\text{sen}[(4\pi n_2 h_{ij}/\lambda) \text{sen}\theta/2]}{[(4\pi n_2 h_{ij}/\lambda) \text{sen}\theta/2]} \quad (\text{A. 33})$$

donde  $h_{ij}$  es la distancia entre los centros de las partículas  $i$  y  $j$  en el agregado,  $\lambda$  es la longitud de onda en el vacío y  $n_2$  es el índice de refracción del medio dispersivo. Ya se discutió en la sección dedicada a las fórmulas de medición en nefelometría que la exacta evaluación de estos factores de forma es imposible. A efectos prácticos se recurre a la estimación de los factores de forma en tres situaciones extremas: configuración lineal ( $A_L(k, \theta)$ ), plana compacta ( $A_P(k, \theta)$ ) y tridimensional compacta ( $A_T(k, \theta)$ ).

Veamos la expresión analítica de tales factores de forma:

#### A) CONFIGURACION LINEAL.

Con la notación  $h = 4\pi n_2/\lambda \text{sen}(\theta/2)$  se llega a que:

$$A_L(k, \theta) = \sum_{n=1}^{n=k-1} (k-1) \frac{\text{sen}(2nha)}{2nha} \quad (\text{A. 34})$$

B) CONFIGURACION PLANA COMPACTA.

Considerando las siguientes nueve distancias:

$$r(1) = 2a \quad r(2) = 2\sqrt{3}a \quad r(3) = 4a \quad (\text{A. 35})$$

$$r(4) = 4\sqrt{3}a \quad r(5) = 2\sqrt{7}a \quad r(6) = 6a \quad (\text{A. 36})$$

$$r(7) = 2\sqrt{13}a \quad r(8) = 8a \quad r(9) = 4\sqrt{6}a \quad (\text{A. 37})$$

y con la notación:

$$VECT(n) = \frac{\text{sen}hr(n)}{hr(n)} \quad (\text{A. 38})$$

se obtiene:

$$A_p(2, \theta) = VECT(1) \quad (\text{A. 39})$$

$$A_p(3, \theta) = 3VECT(1) \quad (A.40)$$

$$A_p(4, \theta) = 5VECT(1) + VECT(2) \quad (A.41)$$

$$A_p(5, \theta) = 7VECT(1) + 2VECT(2) + VECT(3) \quad (A.42)$$

$$A_p(6, \theta) = 9VECT(1) + 4VECT(2) + 2VECT(3) \quad (A.43)$$

$$A_p(7, \theta) = 12VECT(1) + 6VECT(2) + 3VECT(3) \quad (A.44)$$

$$A_p(8, \theta) = 14VECT(1) + 7VECT(2) + 5VECT(3) \quad (A.45)$$

$$A_p(9, \theta) = 16VECT(1) + 9VECT(2) + 7VECT(3) + 4VECT(5) \quad (A.46)$$

$$A_p(10, \theta) = 19VECT(1) + 11VECT(2) + 8VECT(3) + 6VECT \quad (A.47)$$

$$A_p(11, \theta) = 21VECT(1) + 13VECT(2) + 10VECT(3) + 9VE \quad (A.48)$$

$$A_p(12, \theta) = 24VECT(1) + 15VECT(2) + 12VECT(3) + 12V \quad (A.49)$$

$$A_p(13, \theta) = 26VECT(1) + 17VECT(2) + 14VECT(3) + VECT(14) + 15VECT(5)$$

### B) CONFIGURACION TRIDIMENSIONAL COMPACTA.

Que toma la forma:

$$A_T(4, \theta) = 6VECT(1) \quad (A.51)$$

$$A_T(5, \theta) = 9VECT(1) + VECT(9) \quad (A.52)$$

$$A_T(6, \theta) = 12VECT(1) + 3VECT(8) \quad (A.53)$$

$$A_T(7, \theta) = 15VECT(1) + 3VECT(8) + 3VECT(2) \quad (A.54)$$

$$A_T(8, \theta) = 18VECT(1) + 4VECT(8) + 6VECT(2) \quad (A.55)$$

$$A_T(9, \theta) = 21VECT(1) + 5VECT(8) + 9VECT(2) + VECT(3) \quad (A.56)$$

$$A_T(10, \theta) = 24VECT(1) + 6VECT(8) + 12VECT(2) + 3VECT(3) \quad (A.57)$$

$$A_T(11, \theta) = 27VECT(1) + 8VECT(8) + 16VECT(2) + 4VECT(3) \quad (A.58)$$

$$A_T(12, \theta) = 31VECT(1) + 10VECT(8) + 20VECT(2) + 5 \quad (A.59)$$

$$A_T(13, \theta) = 36VECT(1) + 12VECT(8) + 24VECT(2) + 6 \quad (A.60)$$

Por otro lado, se puede demostrar que todos los factores de forma anteriores cuando  $\theta \rightarrow 0$ , se reducen a:

$$A(k, \theta \rightarrow 0) = \frac{k(k-1)}{2} \quad (A.61)$$

Bajo esta condición, la expresión (3.101) toma la sencilla forma:

$$\frac{I_{\theta}(E)}{I_{\theta}(0)} = 1+2E \quad \text{si} \quad \theta \rightarrow 0 \quad (\text{A.62})$$

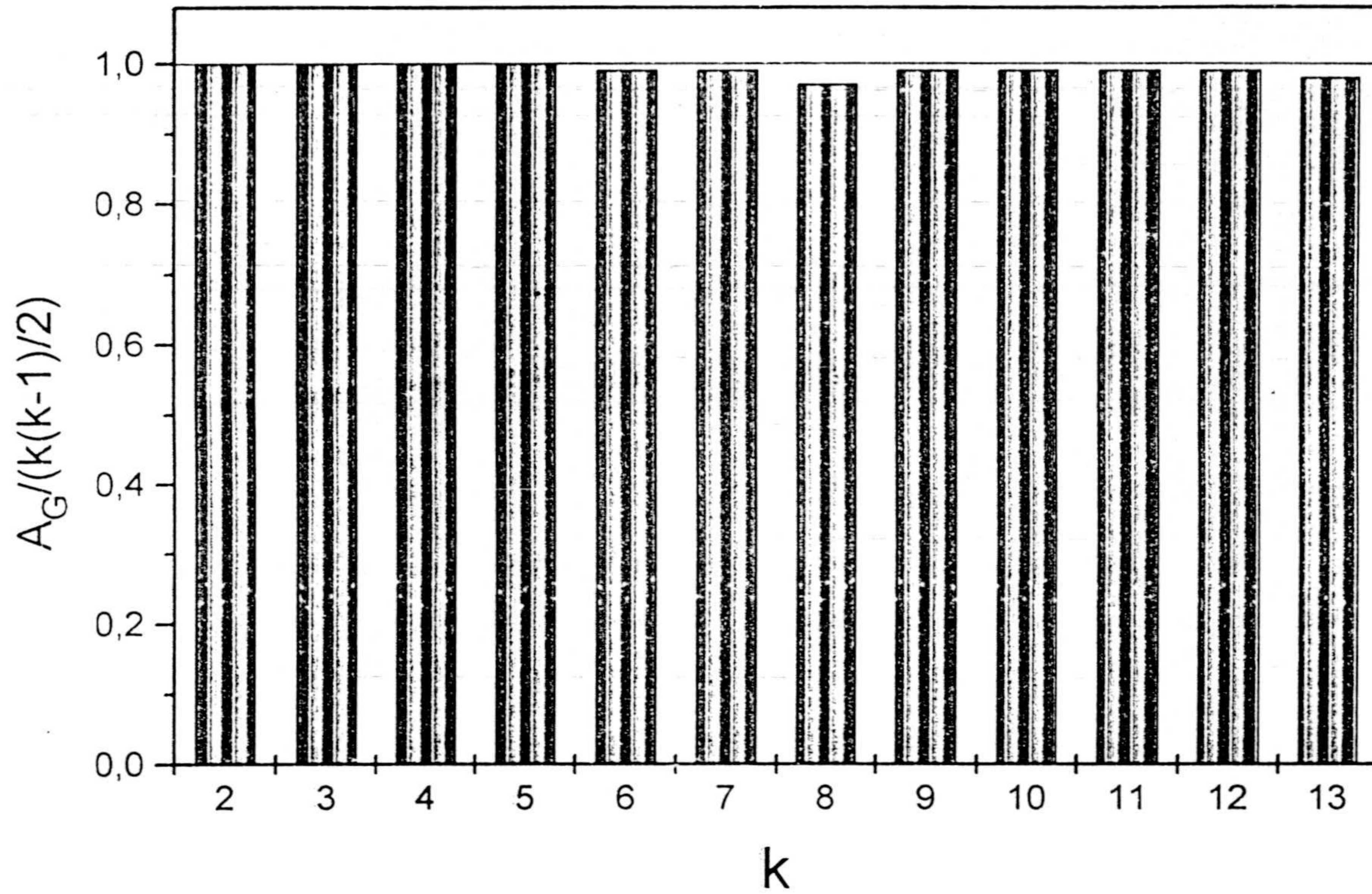
Expresión que ha sido utilizada en diversos trabajos experimentales que pueden medir a ángulos suficientemente pequeños.

Finalmente, de la expresión anterior se deduce que:

$$\frac{I_{\theta}(E=1)}{I_{\theta}(0)} = 3 \quad \text{si} \quad \theta \rightarrow 0 \quad (\text{A.63})$$

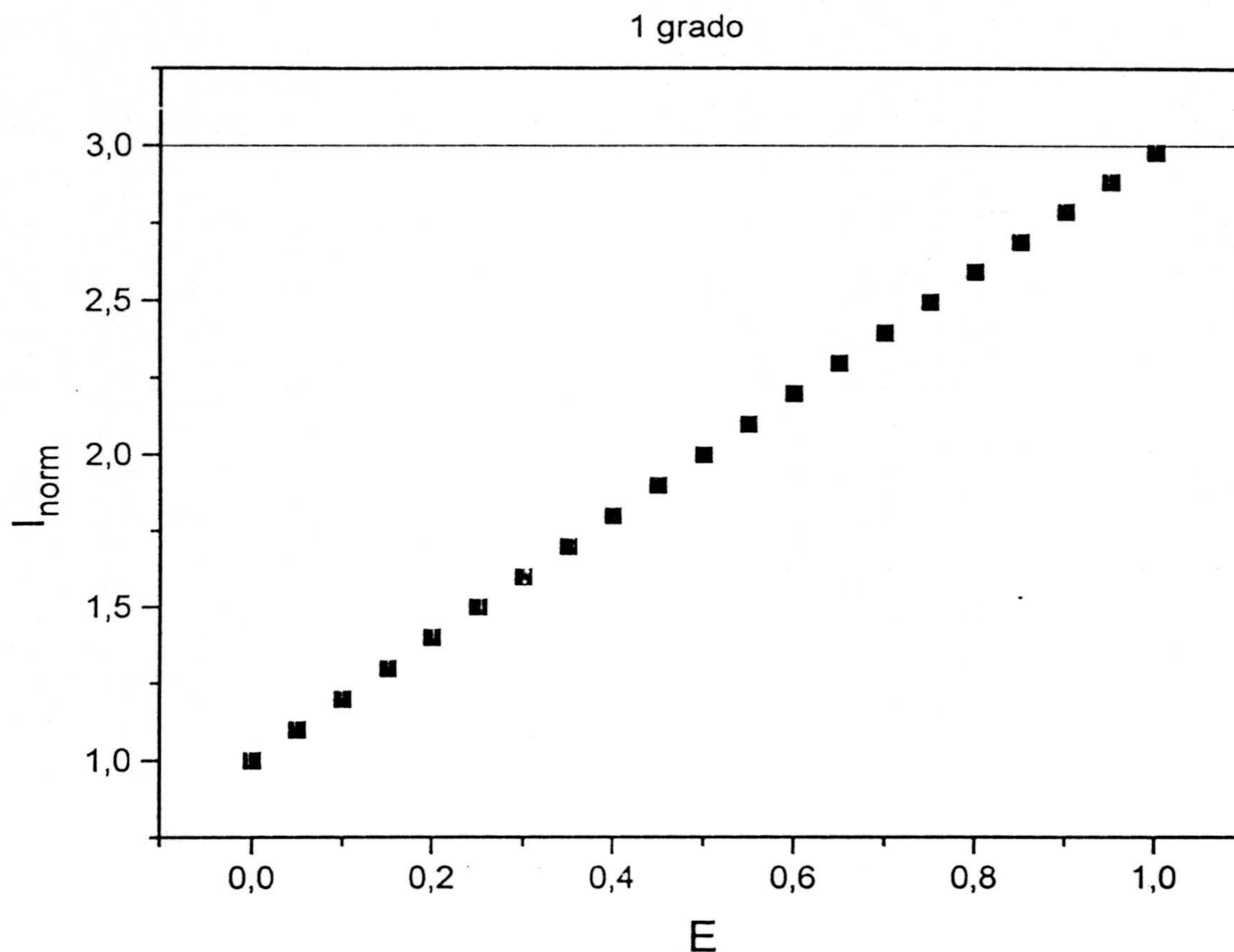
Con el fin de utilizar la expresión (3.101) como fórmula operativa en la contrastación teoría experimento, se llevó a cabo la programación de las diversas versiones de los factores de estructura expuestos más arriba, así como la propia expresión (3.101). A efectos de comprobar la corrección de este trabajo de programación, se utilizaron las condiciones (A.61) y (A.63) como comprobación.

De esta forma, las figura A.2 muestra como los factores de forma  $A_G(k, \theta=1^\circ)$  efectivamente cumplen con suficiente precisión la condición (A.61). Notemos que  $A_G = (A_P + A_T)/2$ , elección del factor de forma que se justifica en el capítulo de resultados experimentales. De cualquier manera, el aspecto de la figura A.2 es muy semejante a las obtenidas para  $A_L(k, \theta=1^\circ)$ ,  $A_P(k, \theta=1^\circ)$  y  $A_T(k, \theta=1^\circ)$ .



*Figura A.2: A bajo ángulo los factores de forma se aproximan, para cualquier  $k$ , a  $k(k-1)/2$ ; lo que indica la fiabilidad del programa desarrollado.*

Por otro lado, la figura A.3 muestra el buen comportamiento de  $I_{\text{norm}} = I_{\theta=1}(E)/I_{\theta=1}(0)$ . Como vemos se verifica la condición (A.63).



*Figura A.3: A bajo ángulo la intensidad normalizada para el tiempo adimensional  $E=1$  toma un valor de 3 unidades.*

Es posible tener la tentación de utilizar como operativa la expresión (A.62). En nuestro caso, sólo obtenemos resultados precisos para 10 y 20 grados. (A.62) será válida bajo la condición de que los factores de forma se aproximen, a estos ángulos, a (A.61). Como puede verse en las figuras A.4, A.5, A.6 y A.7, nada más alejado de la realidad, con lo que ésta idea debe ser desechada.



Comprobación de programas. Angulo de medida = 10 grados.

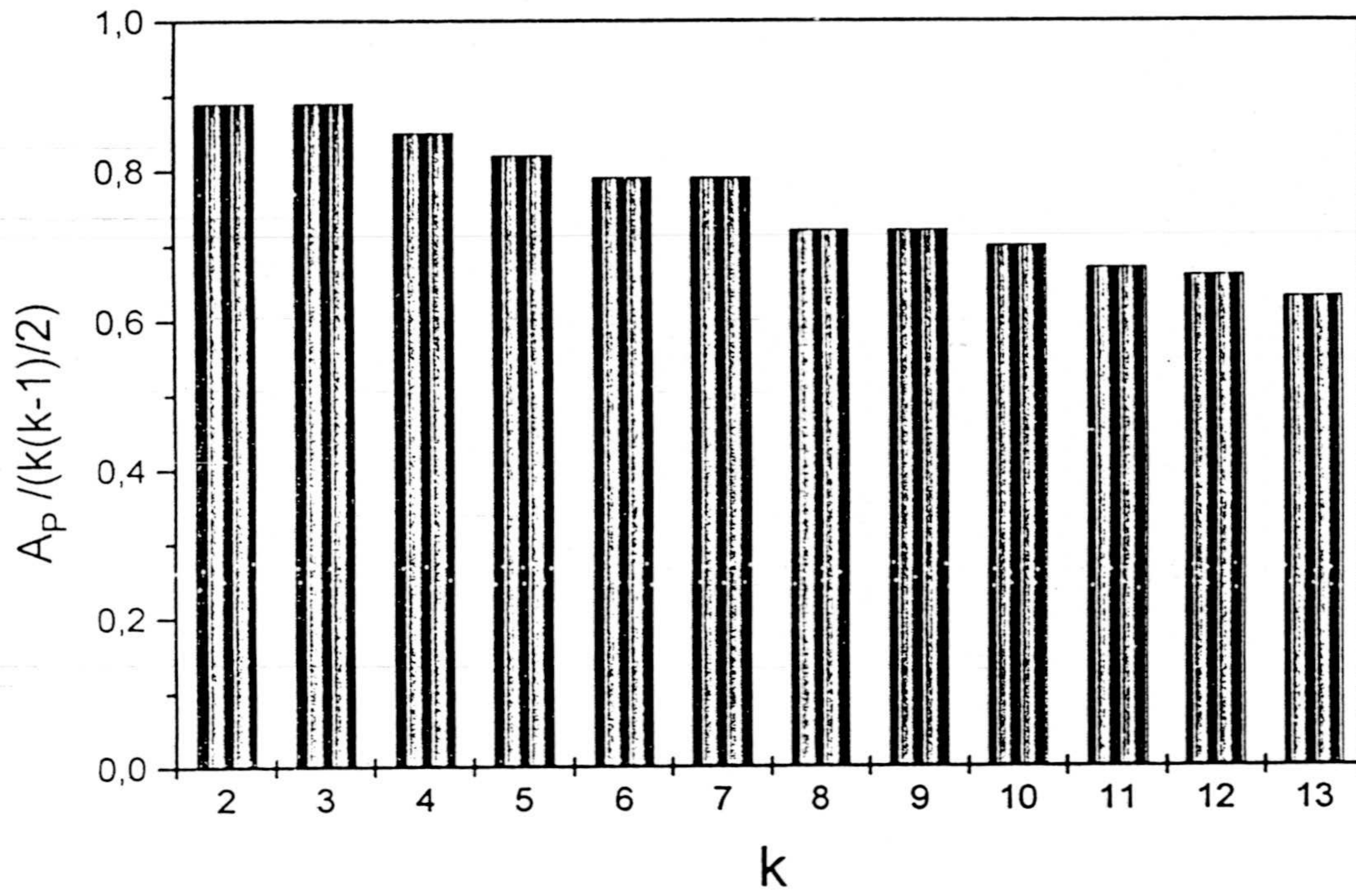


Figura A.4.

Comprobación de programas. Angulo de medida = 20 grados.

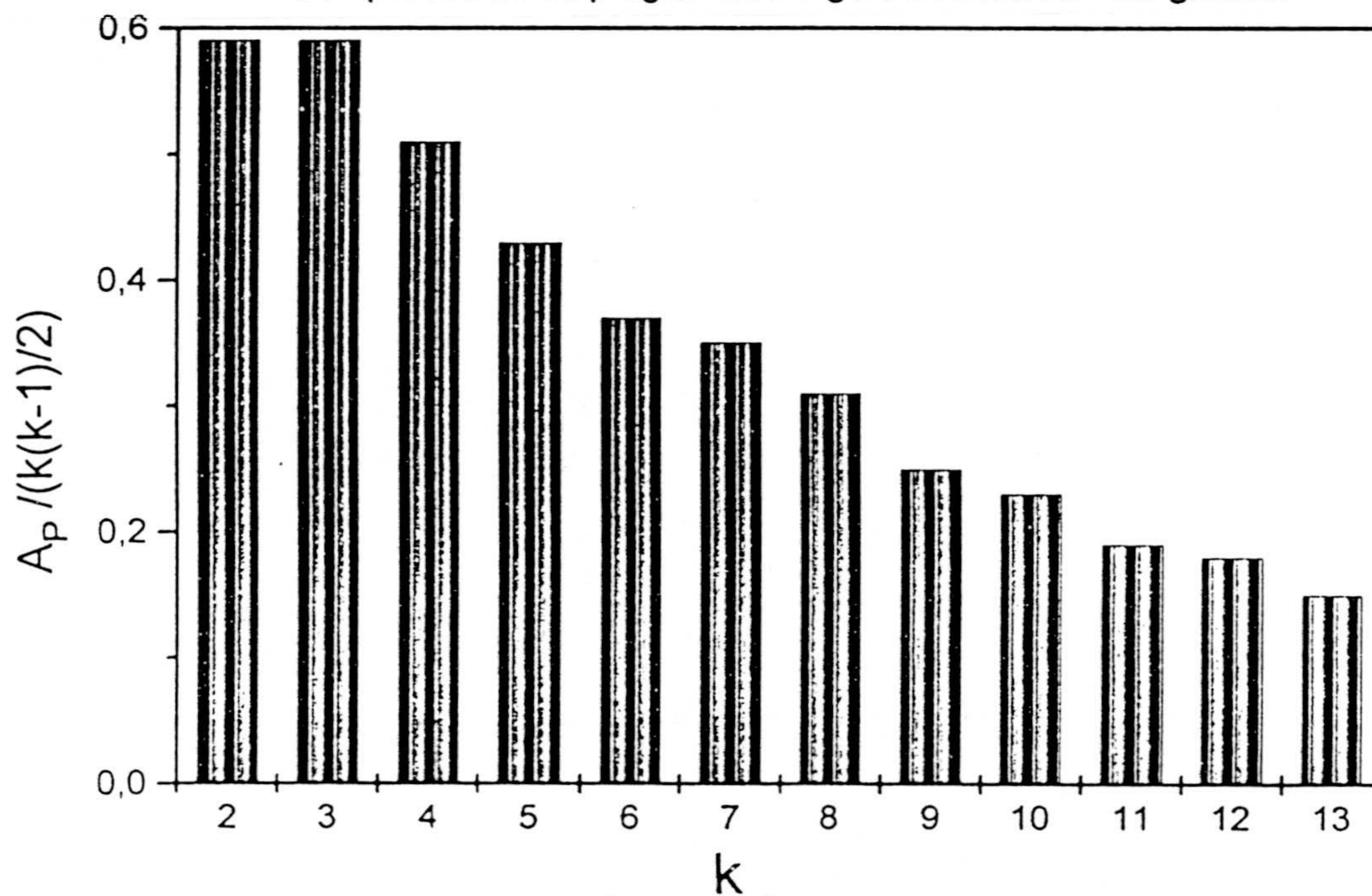
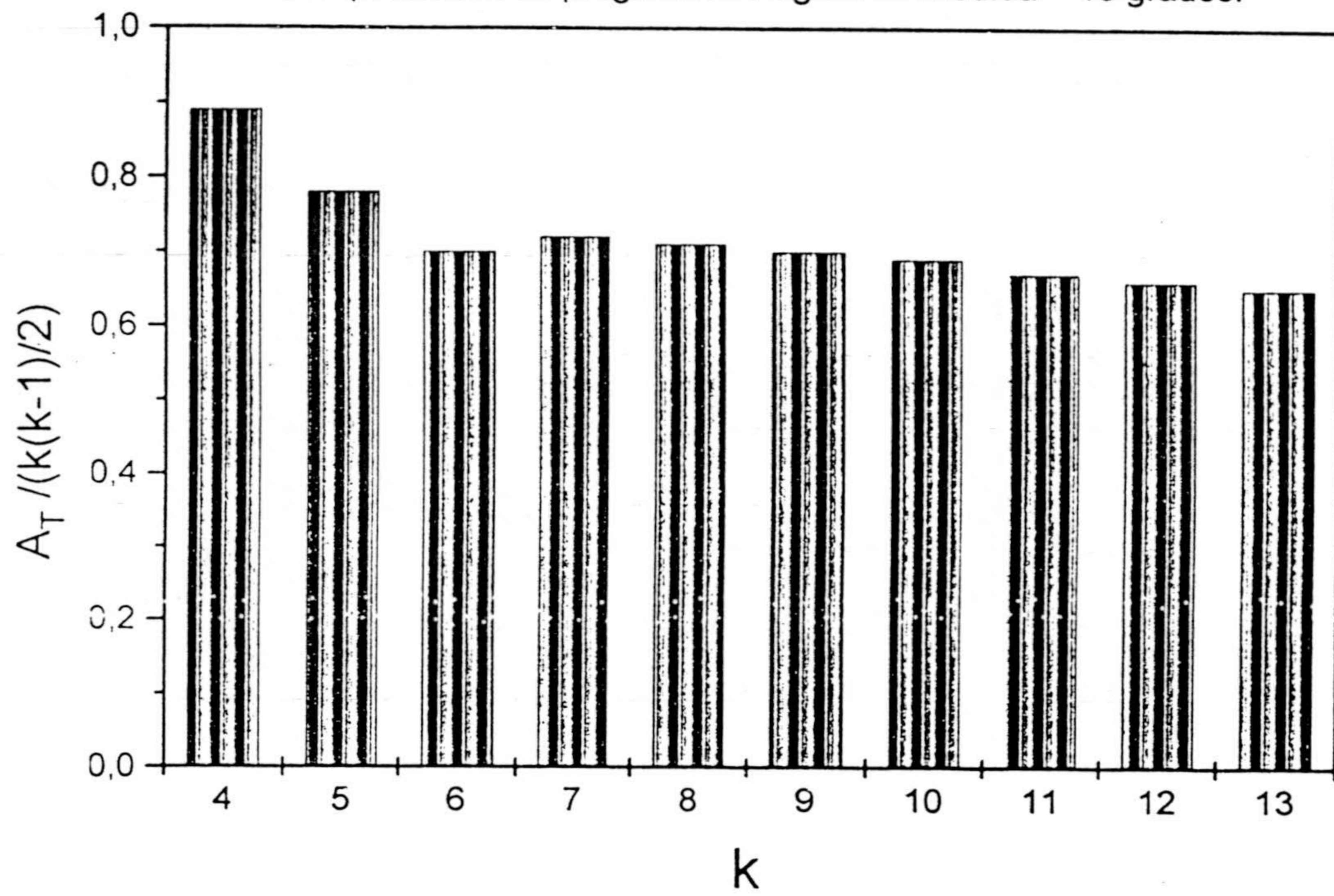


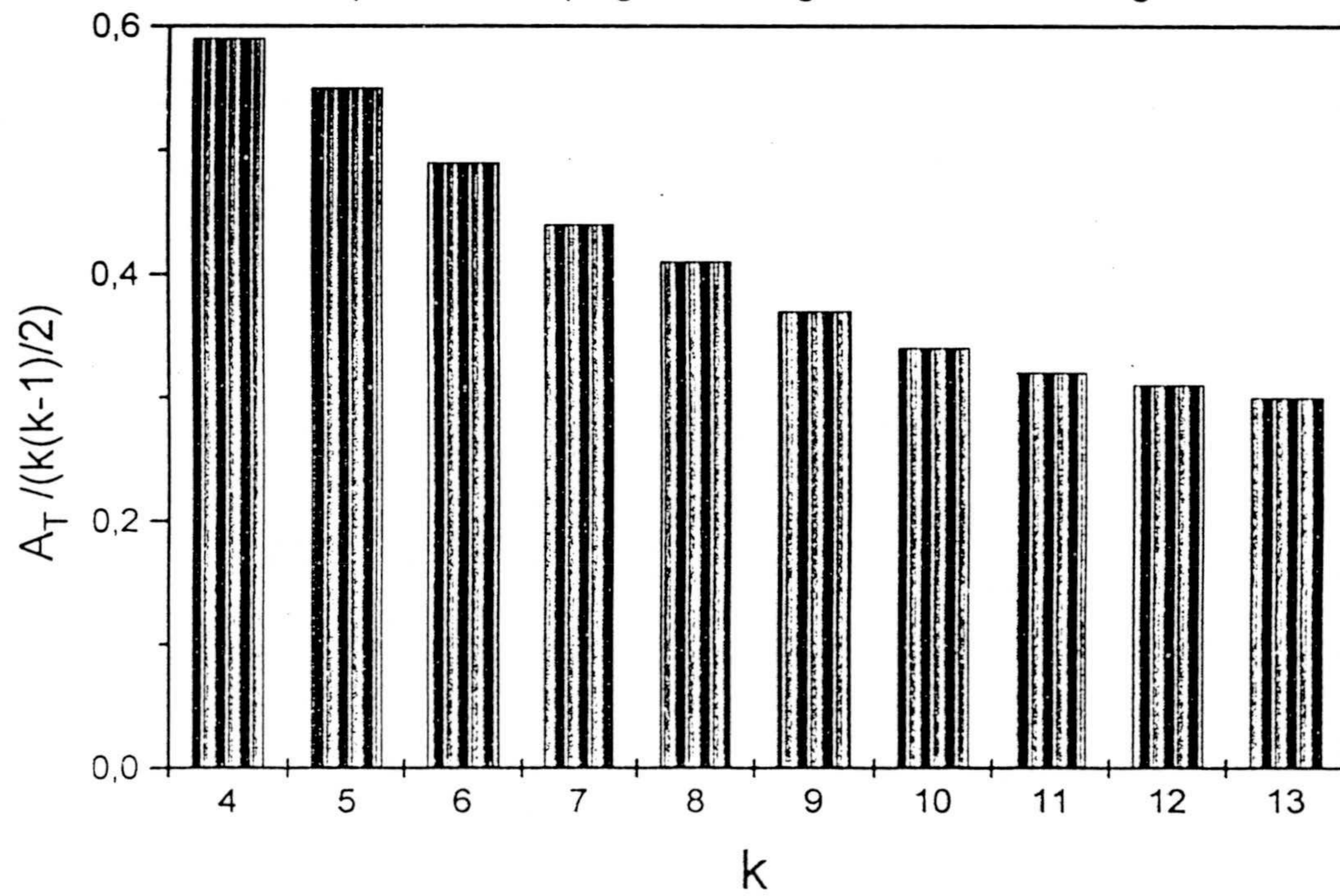
Figura A.5.

Comprobación de programas. Angulo de medida = 10 grados.



*Figura A.6.*

Comprobación de programas. Angulo de medida = 20 grados.



*Figura A.7.*

### A.5.- TEORIA DE DISPERSION DE MIE.

En las dos secciones anteriores se han desarrollado sendas teorías de dispersión de luz bajo determinadas hipótesis de partida que lógicamente reducen la validez de los resultados.

Sin duda, la teoría clásica más potente de dispersión de luz es la teoría de Mie, ya que su método de partida consiste en resolver directamente las ecuaciones de Maxwell para el campo electromagnético, aplicando condiciones de contorno adecuadas, pero sin realizar ninguna hipótesis de partida o simplificación.

El desarrollo completo de la teoría de Mie es complicado y su aplicación práctica también requiere el uso de cálculo numérico.

Debido a que en nuestro caso particular, nos bastó con la aplicación de la teoría R.G.D. (por supuesto, después de haber verificado sus hipótesis iniciales), no desarrollamos esta teoría y únicamente reproducimos un gráfico de interés que representa el comportamiento oscilatorio del factor de eficacia de un singlete en función del parámetro  $\alpha$ , considerando un valor del índice de refracción  $n$  igual a 1.20. Observamos como a grandes valores de dicho parámetro, el factor de eficacia tiende asintóticamente a 2, de manera que la sección eficaz de dispersión será dos veces mayor que la geométrica.

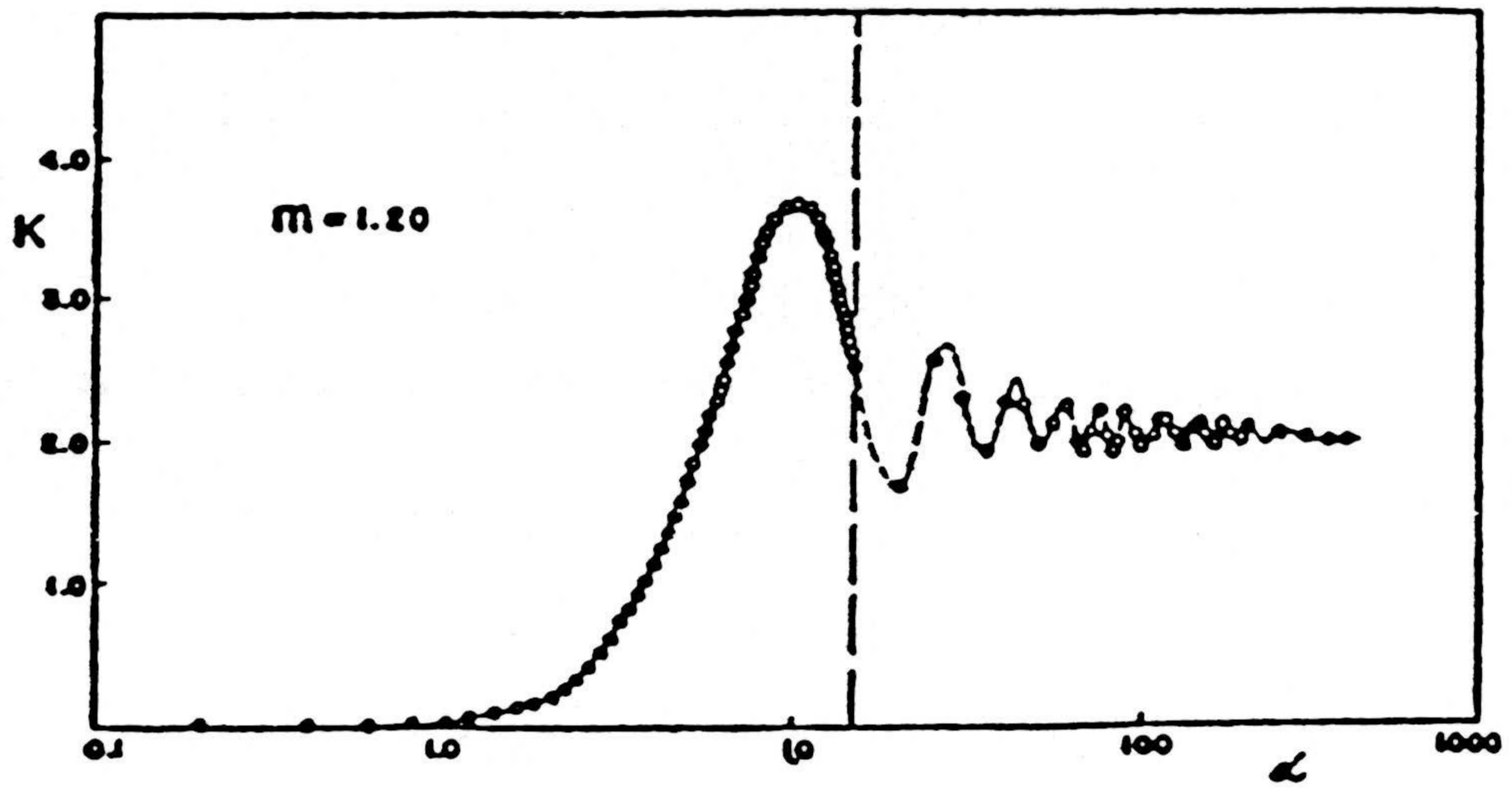
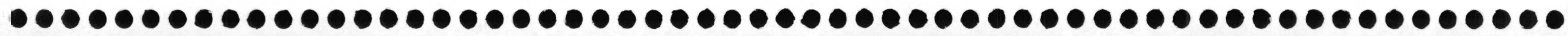


Figura A.8.

BIBLIOGRAFIA.



**INTRODUCCION: OBJETIVOS Y ENFOQUE DEL TRABAJO.**

- [1] - J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho, R.H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.* 252, 464 (1974).
- [2] - F. Galisteo González, Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1992).
- [3] - D. Bastos González, Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
- [4] - H.J. Van der Hull, J.W. Vanderhoff, *J. Electroanal. Chem.* 37, 161 (1972).
- [5] - J.A. Maroto Centeno, Memoria de Licenciatura. Universidad de Granada (1993).

**CAPITULO I.**

- [1] - J. Callejas Fernández, Tesis Doctoral. Universidad de Granada, (1991).
- [2] - G. Gouy, *J. Physique*, 9, 457, (1910); *Ann. d. phys*, 7, 129, (1917).
- [3] - D.L. Chapman. *Philos. Mag.*, 25, 475, (1913).
- [4] - E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, "Theory of stability of lyophobic colloids". Elsevier Publishing Company, Inc. (1948).
- [5] - P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, 24, 185, (1923) ; 25, 97, (1924).
- [6] - F. Booth, *J. Chem. Phys*, 19, 391, (1951).
- [7] - A.D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, 25, 428, (1956).
- [8] - O. Stern, *Z. Electrochem.*, 30, 508, (1924).
- [9] - D.C. Grahame, *J. Chem. Phys*, 18, 903, (1950).
- [10] - R. Hidalgo Alvarez, *Adv. Colloids Interface Sci*, 34, 217, (1991).

**CAPITULO II.**

- [1] - F. Candau, R.H. Ottewill, "An Introduction to Polymer Colloids". Kluwer Academic Publisher, Holanda (1990).
- [2] - A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Ed. Mir, Moscú (1972).
- [3] - K. Furusawa, W. Norde, J. Likhlema, *Kolloid Z.*, 250, 908 (1972).
- [4] - F. Galisteo González, Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1992).
- [5] - K.H. van Streun, W.J. Belt, P. Piet, A.L. German, *Eur Polym. J.*, 27, 931 (1991).
- [6] - S.L. Tsaur, R.M. Fitch, *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 450 (1987).
- [7] - J. Stone-Masui, A. Watillon, *J. Colloid Interface Sci.*, 52, 479 (1975).
- [8] - M.E. Labib, A.A. Robertson, *J. Colloid Interface Sci.*, 77, 151 (1980).
- [9] - J.L. Ortega Vinuesa, Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1995).
- [10] - D. Bastos González, Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
- [11] - J.M. Peula García, Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1995).
- [12] - P. Bagchi, B.V. Gray, S.M. Birnbaum, *J. Colloid Interface Sci.*, 69, 502 (1979).
- [13] - F.J. Rubio Fernández, Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1991).
- [14] - M.T. Toral, "Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos", Ed. Urmo (1973).
- [15] - H. von Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.*, 7, 337 (1979).
- [16] - M. Smoluchowski, *Bull. Acad. Sci. Cracovie*, 30, 508 (1903).
- [17] - E. Hückel, *Physik. Z.*, 25, 204 (1924).
- [18] - L. Onsager, *Physik. Z.*, 27, 388 (1926).
- [19] - D.C. Henry, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, 133, 106 (1931).
- [20] - R.W. O'Brien, L.R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 74, 1607 (1978).
- [21] - S.S. Duckhin, N.M. Semenikhin, *Kolloidn Zh. URSS*, 32, 360 (1970).
- [22] - J.A. Moleón Baca, Memoria de Licenciatura. Universidad de Granada (1990).
- [23] - A.A. Baran, L.M. Dudkim, N.M. Sobolewa, D.S. Chechik, *Kolloidn Zh.*, URSS, 43, 211 (1981).
- [24] - J.A. Maroto Centeno, Memoria de Licenciatura. Universidad de Granada (1993).



**CAPITULO III.**

- [1] - J.A. Maroto, F.J. De Las Nieves, *Colloids Surfaces* 96, 121 (1995).
- [2] - A. Lips, C. Smart, E. Willis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 67, 2979 (1971).
- [3] - J.H. van Zanten, M. Elimelech, *J. Colloid Interface Sci.* 154, 1 (1992).
- [4] - N. Fuchs, *Z. Physik*, 89, 736 (1934).
- [5] - M. von Smoluchowsky, *Phys. Z.* 17:557, 585 (1916).
- [6] - M. von Smoluchowski, *Phys. Chem.* 92:129 (1917).
- [7] - B.V. Derjaguin, L.D. Landau, *Acta Physicochim. URSS*, 14, 633 (1941).
- [8] - E.J. Verwey, J.Th.G.Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Amsterdam, Elsevier Publ. Co., (1948).
- [9] - R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuersteneau, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1638 (1966).
- [10] - H.C. Hamaker, *Rec. Trav. Chim.* 55, 1015 (1936).
- [11] - H.C. Hamaker, *Rec. Trav. Chim.* 56, 727 (1937).
- [12] - H.C. Hamaker, *Physica* 4, 787 (1937).
- [13] - J. Gregory, *J. Colloid Interface Sci.* 83, 138 (1981).
- [14] - J.S. Israelachvili, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 65, 20 (1978).
- [15] - R.M. Pashley, *J. Colloid Interface Sci.* 80, 153 (1983).
- [16] - R.M. Pashley, J.P. Quirk, *Colloid Surf.* 9, 1 (1984).
- [17] - R.M. Pashley, J.N. Israelachvili, *J. Colloid Interface Sci.* 101, 511 (1984).
- [18] - A. Fernandez Barbero. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1994 ).
- [19] - J.M. Peula García. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1995).
- [20] - J.Th.G. Overbeek, *Pure Applied Chem.* 52, 1151 (1980).
- [21] - D.H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.* 32, 106 (1970).
- [22] - F.Th. Hesselink, A. Vrij, J.Th.G. Overbeek, *J. Phys. Chem.* 75, 2094 (1971).
- [23] - B. Vincent, P.F. Luckham, F.A. Waite, *J. Colloid Interface Sci.* 73, 508 (1980).
- [24] - B. Vincent, J. Edwards, S. Emmet, A. Jones, *Colloid Surfaces* 18, 261 (1986).
- [25] - P.J. Flory, "Principles of Polymer Science", Cornell Univ. Press, Ithaca, NY (1953).

## Bibliografía

---

- [26] - K. Tajima, M. Koshimima, A. Nakamura, *Colloid Polymer Sci.* 270, 759 (1992).
- [27] - M.B. Einarson, J.C. Berg, *J. Colloids Interface Sci.* 155, 165 (1993).
- [28] - A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden, *Adv. Colloid Interface Sci.* 62, 109 (1995).
- [29] - H. Sonntag, K. Strenge, *Coagulation Kinetics and Structure Formation*, Plenum Press (1987).
- [30] - H. Muller, *Kolloid Z.* 38, 1 (1926).
- [31] - H. Muller, *Kolloidchem. Beih.* 26, 257 (1928).
- [32] - B.V. Derjaguin, *Dokl. Akad Nank SSSR* 109, 967 (1956).
- [33] - B.V. Derjaguin, V.M. Muller, *Dokl Akad Nank SSSR* 176, 869 (1967).
- [34] - L. Spielmann, *J. Colloid Interface Sci.* 33, 562 (1970).
- [35] - E.P. Honing, G.J. Roeberson, P.H. Wiersema, *J. Colloid Interface Sci.* 36, 97 (1971).
- [36] - M. Romero Cano. Memoria de Licenciatura. Universidad de Granada (1995).
- [37] - J.A. Molina Bolivar. Memoria de Licenciatura. Universidad de Granada (1995).
- [38] - J.Th.G. Overbeek, *Colloid Science*. Elsevier. Amsterdam (1952).
- [39] - J.W.Th. Lichtenbelt, C. Pathmarammanoharan, J. Wiersema, *J. Colloid Interface Sci.*, 49, 281 (1974).
- [40] - F. Carrique Fernández. Memoria de Licenciatura. Universidad de Granada (1989).
- [41] - M. Kerker, *The Scattering of light and other electromagnetic radiation*. Academic Press Inc. (1981).
- [42] - J.A. Maroto Centeno, A. Puertas López, F.J. De Las Nieves López, *Anales Fis.* Enviado para su publicación.
- [43] - L. Raileigh, *Philos Mag*, 47, 375 (1899).
- [44] - Van der Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publications (1981).
- [45] - G. Mie, *Ann. Physik*, 25, 377 (1908).
- [46] - T. Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific (1992).
- [47] - J. Feder, *Fractals*, Plenum Press, Nueva York (1988).
- [48] - B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, San Francisco (1977).
- [49] - A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden, *Adv. In Colloid and Interface Sci.* (1995).

- [50] - M.S. Romero Cano, A. Martín Rodríguez, G. Grauveteau y F.J. De Las Nieves. Colloids Surfaces. Enviado para su publicación.
- [51] - A. Martín Rodríguez, Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
- [52] - © Rohm and Haas Company (1986).
- [53] - W.J. Highuchi, R. Okada, G.A. Stelter y A.P. Lemberger, J. Pharm. Sci. 52, 49 (1963).
- [54] - B.A. Matthews, C.T. Rhodes, J. Pharm. Sci. 57, 558 (1967).
- [55] - W.P. Hatton, P.F. Mcfadyen, A.L. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 70, 655 (1974).
- [56] - A. Lips, E.J. Willis, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 69, 1226 (1973).
- [57] - H. Sonntag, V. Schilov, H. Gedan, H. Lichtenfeld, C. Dürr, Colloids Surfaces 20, 303 (1986).
- [58] - E.G.M. Pelssers, Tesis Doctoral, Universidad Agrícola de Wageningen (1988).
- [59] - A. Bleier, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci., 55, 510 (1976).
- [60] - F.K. Hausen, E. Matijevic, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 76, 1240 (1980).
- [61] - H. Sasaki, E. Matijevic, E. Barouch, J. Colloid Interface Sci., 76, 319 (1980).
- [62] - H. Kihira, E. Matijevic, Adv. Colloid Interface Sci., 42, 1 (1992).
- [63] - H. Kihira, N. Ryde, E. Matijevic, Colloid Surfaces, 64, 317 (1992).
- [64] - H. Kihira, N. Ryde, E. Matijevic, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 2379 (1992).
- [65] - H. Kihira, E. Matijevic, Langmuir, 8, 2855 (1992).
- [66] - N. Ryde, E. Matijevic, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90. 167 (1994).
- [67] - J.Th.G. Overbeek, Colloids Surfaces, 51, 61 (1990).
- [68] - E. Barouch, E. Matijevic, T.A. Ring, J.M. Finlan, J. Colloid Interface Sci. 67, 1 (1978), 79, 400 (1979).
- [69] - E. Barouch, E. Matijevic, J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 84, 3079 (1988).
- [70] - E. Barouch, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 84, 3093 (1988).
- [71] - J.Th.G. Overbeek, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84, 3079 (1988).

**CAPITULO IV.**

- [1] - J.T.G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 408 (1977).
- [2] - Q. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 150, 418 (1992).
- [3] - H.S. Chung, R. Hogg, *Colloids Surfaces*, 15, 119 (1985).
- [4] - J. Gregory, *Material Sci. Forum*, 25, 125 (1988).
- [5] - K. Furusawa, C. Anzai, *Colloids Surfaces*, 63, 103 (1992).
- [6] - J.A. Maroto, F.J. De Las Nieves, *Colloids Surfaces A*, 96, 121 (1995).
- [7] - E. Matijevic, Y. Kitazawa, *Colloid Polym. Sci.*, 261, 527 (1983).
- [8] - R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuersteneau, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 62, 1638 (1966).
- [9] - H. Sasaki, E. Matijevic, E. Barouch, *J. Colloid Interface Sci.*, 76, 319 (1980).
- [10] - G.M. Bell, G.C. Peterson, *J. Colloid Interface Sci.*, 41, 542 (1972).
- [11] - S. Stoll, E. Pfefferkorn, *J. Colloid Interface Sci.*, 160, 149 (1993).
- [12] - B. Vincent, C.A. Young, T.F. Tadros, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 65, 296 (1978).
- [13] - B.V. Derjaguin, L.D. Landau, *Acta Physicichim., USSR*, 14, 633 (1941).
- [14] - E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Liophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948).
- [15] - S. Usui, *Prog. Membrane Surface Sci.*, 3, 223 (1972).
- [16] - B.V. Derjaguin, *Disc. Faraday Soc.*, 18, 85 (1954).
- [17] - S.L. Carnie, D.Y.C. Chan, J. Stankovich, *J. Colloid Interface Sci.*, 165, 116 (1994).
- [18] - S.A. Palkar, A.M. Lenhoff, *J. Colloid Interface Sci.*, 165, 177 (1994).
- [19] - O.F. Devereux, P.L. de Bruyn, *Interaction of Plane Parallel Double Layers*, The M.I.T. Press, Cambridge (1963).
- [20] - H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, 170, 432 (1995).
- [21] - M.L. Grant, D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, 171, 35 (1995).
- [22] - E. Barouch, E. Matijevic, T.A. Ring, J.M. Finlan, *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 1 (1978).
- [23] - Th.F. Tadros, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 46, 1 (1993).

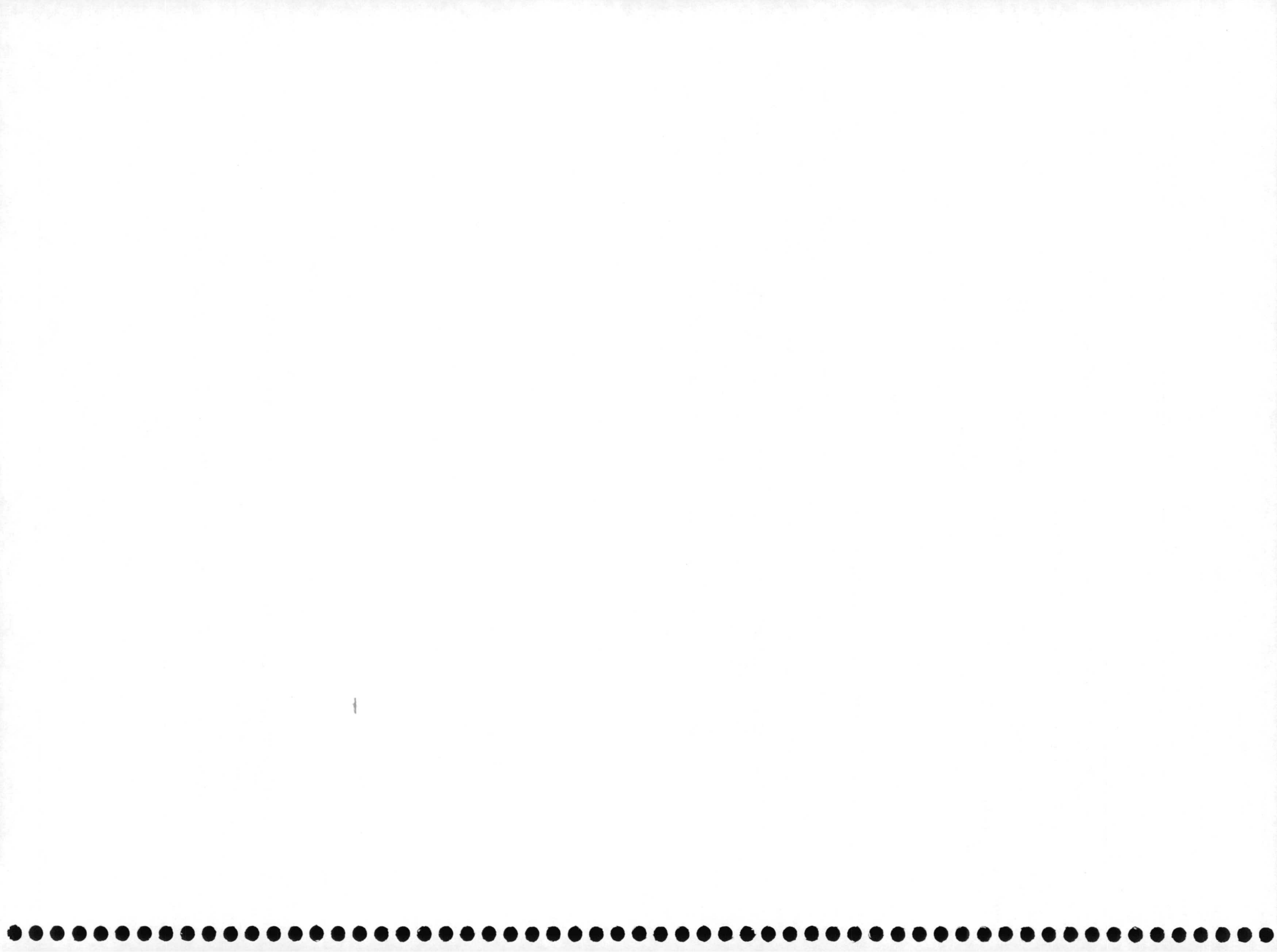
- [24] - D. MacCormak, S.L. Carnie, D.Y.C. Chan, J. Colloid Interface Sci., 169, 177 (1995).
- [25] - J.Th.G. Overbeek, Colloids Surfaces, 51, 61 (1990).
- [26] - H. Kihira, N. Ryde, E. Matijevic, Colloids Surfaces, 64, 317 (1992).
- [27] - H. Oshima, T. Kondo, J. Colloid Interface Sci. 155, 499 (1993).
- [28] - H. Oshima, T. Kondo, J. Colloid Interface Sci. 157, 504 (1993).
- [29] - H. Oshima, T. Kondo, Colloid Polym. Sci. 271, 1191 (1993).
- [30] - H. Oshima, J. Colloid Interface Sci. 168, 255 (1994).
- [31] - H. Oshima, J. Colloid Interface Sci. 162, 487 (1994).
- [32] - J.P. Hsu, W.C. Hsu, Y.I. Chang, J. Colloid Interface Sci., 155, 1 (1993).
- [33] - H. Oshima, K. Makino, T. Kondo, J. Colloid Interface Sci., 113, 369 (1986).
- [34] - N. Ryde, E. Matijevic, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90, 167 (1994).
- [35] - J.A. Maroto, F.J. de las Nieves, Prog. Colloid Polym. Sci., 98, 89 (1995).
- [36] - H. Kihira, N. Ryde, E. Matijevic, Colloids Surfaces, 64, 317 (1992).

#### APENDICE 1.

- [1] - M.J. Rosen, "Surfactant and Interfacial Phenomena", Wiley, New York (1978).
- [2] - B. Kronberg, J. Colloid Interface Sci., 96, 55 (1983).
- [3] - B. Kronberg, P. Stenius, J. Colloid Interface Sci., 102, 410 (1984)
- [4] - B. Kronberg, P. Stenius, G. Igeborn, J. Colloid Interface Sci., 102, 418 (1984).

#### APENDICE 2

- [1] - M. Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*. Academic Press Inc (1969).
- [2] - Van der Hulst, *Liht Scattering by Small Particles*, Dover Publications (1981).



CONCLUSIONES







1º) La utilización conjunta de dos métodos ópticos (turbidimetría y nefelometría) permite la obtención de resultados fiables, al ser tales resultados concordantes entre si.

2º) En este proceso de obtención de observables de interés se desarrollan nuevos métodos de tratamiento de datos cuya valoración general debe ser muy positiva.

3º) La acotación de las regiones de dispersión simple e independiente es necesaria para obtener valores de las constantes cinéticas con sentido físico. En esta memoria se justifica (en turbidimetría) la presencia efectiva de dispersión múltiple mediante la aplicación de los test adecuados.

4º) La adsorción de un surfactante no-iónico (Tritón X-100) sobre la superficie de ambos sistemas coloidales estudiados ralentiza su cinética de coagulación; concretamente, aumenta su concentración crítica de coagulación con el grado de recubrimiento, aunque las constantes cinéticas en condiciones de difusión permanecen invariables. La aplicación de la teoría D.L.V.O. logra ajustes semicuantitativos muy similares a los obtenidos por otros autores.

5º) En el caso de la heterocoagulación, también se produce una ralentización suave de la cinética.

6º) Se estudia un primer proceso de heterocoagulación en función de la fuerza iónica, utilizando para ello dos poblaciones distintas de una misma especie coloidal; se llega a la importante conclusión de que la constante cinética de formación de dímeros disimilares es dependiente de la fuerza iónica.

7º) Finalmente se estudia, obteniendo la correspondiente curva de estabilidad, el proceso de heterocoagulación en función de la fuerza iónica entre dos sistemas coloidales de distinto signo de carga. La aplicación de un formalismo teórico (cinético) logra un razonable ajuste teoría experimento.

Como de costumbre, los rayos del sol poniente derramaban un melancólico fulgor sobre las rojizas torres de la Alhambra. Apenas podía distinguir la ventana de la torre de Comares, donde me había sumido en tantos y tan deliciosos ensueños. Los numerosos bosques y jardines en torno a la ciudad aparecían ricamente dorados por el sol, y la purpúrea bruma del atardecer estival se cernía sobre la vega. Todo era ameno y deleitoso, pero también tierno y triste a mi mirada de despedida. “Me alejaré de este paisaje -pensé- antes de que el sol se ponga. Me llevaré su imagen revestida de toda su belleza”.

CUENTOS DE LA ALHAMBRA.

W. IRVING.