

T 10/13

~~P. T.~~
22/130

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE PARTÍCULAS COLOIDALES MIXTAS
HEMATITA/ ÓXIDO DE ITRIO

TESIS DOCTORAL

ROSARIO PLAZA AGUILERA

Granada, Julio 1998



Ángel V. Delgado Mora, Catedrático de Física Aplicada, Universidad de Granada,

CERTIFICA:

Que el trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria, titulado:

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE PARTÍCULAS COLOIDALES MIXTAS
HEMATITA/ ÓXIDO DE ITRIO**

ha sido realizado en este Departamento, bajo mi dirección, por la Licenciada D^a. Rosario Plaza Aguilera, y constituye su Tesis Doctoral.

Con esta fecha autorizo su presentación ante la Universidad de Granada.

Granada, veinte de Julio de mil novecientos noventa y ocho



Fdo: Ángel V. Delgado Mora

El Doctorando



Rosario Plaza Aguilera

A la Memoria de mi Padre y Hermano

A mi Madre y Hermanas

El trabajo de Investigación en la Universidad requiere, para ser eficaz en esfuerzo y tiempo, una labor realizada en equipo, bajo una dirección certera y precisa, fruto de unas cualidades humanas y profesionales. Esto es algo que bien he podido comprobar a lo largo de estos últimos años, en los que he realizado lo que las circunstancias impidieron en años anteriores.

Por ese motivo, me resulta muy difícil poder expresar, en el sentido más completo del término, el agradecimiento que siento por el Prof. Angel Delgado, que ha sido el mejor artífice de mi destino profesional.

También siento un profundo y sincero agradecimiento por el Prof. Fernando González-Caballero, por facilitarme mi incorporación a este Grupo de Investigación y con cuyo consejo, apoyo y ánimo siempre he contado; por el Prof. Gerardo Pardo, que como Director del Departamento de Física Aplicada, acogió con gran satisfacción mi regreso al mismo.

Mi agradecimiento también lo hago extensivo ¡cómo no! a todos los componentes de mi Grupo de Investigación: Juan de Dios García, que ha sido quien ha estado más próximo a mi, tras mi Director, y con el que sé que siempre podré contar; M^a Carmen Guindo, por ser la persona que durante más tiempo me ha aconsejado, querido y apoyado; Alfonso Ontiveros, que entre bromas y veras, siempre te hace ver la realidad de las situaciones; Conchi García, con quien inicié mis primeros pasos por el Laboratorio, Visi Gallardo, por su apoyo psicológico y a los restantes miembros, Pedro Vera, Juan Salcedo, Luis Zurita, Arturo Quirantes, Paco Arroyo, M^a del Mar Ramos, Salvador Gómez y David Megías.

También tengo presentes a las restantes personas de este Departamento y de la Facultad, que se han solidarizado y alegrado de mi nuevo rumbo profesional, dándome su apoyo y amistad. Destaco, entre otros muchos, a Diego Ruiz y Carlos López.

Agradezco a Daniel Martín, del Departamento de Mineralogía y Petrología, de la Universidad de Granada, por poner a nuestra disposición la instrumentación para realizar la difracción de rayos X, y a M^a Jesús Ariza, de los Servicios Técnicos de la Universidad de Málaga, por su ayuda con el análisis XPS.

La financiación de este Trabajo ha sido posible gracias a Proyectos de Investigación concedidos por la Fundación Ramón Areces y por la DGICYJ (PB94-0812.CO2)



ÍNDICE

Capítulo I. Introducción	1
I.1. Introducción	3
I.2. Antecedentes y justificación	5
I.3. Objetivos y planificación del trabajo	8
I.4. Bibliografía	10
Capítulo II. Síntesis y caracterización de las partículas	13
II.1. Introducción	15
II.2. Preparación de los núcleos de hematita	16
II.3. Síntesis de partículas de hematita recubiertas de compuestos de itrio ..	18
II.3.1. Hematita/carbonato básico de itrio	19
II.3.2. Hematita/óxido de itrio	21
II.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de la transición carbonato/ óxido	22
II.4. Estructura cristalina. Difracción de rayos X	29
II.5. Forma y tamaño	32
II.5.1. Microscopía electrónica (TEM)	32
II.5.2. Dispersión de luz (DL)	40
II.5.2.1. Aspectos teóricos	41
II.5.2.2. Determinación experimental	45
II.5.2.3. Resultados y discusión	47
II.6. Caracterización química superficial	51
II.6.1. Microanálisis por EDX	51
II.6.2. Análisis mediante XPS	54
II.7. Superficie específica	63
II.8. Conclusiones	66
II.9. Bibliografía	69

Capítulo III. Propiedades eléctricas superficiales	71
III.1. Introducción	73
III.2. La doble capa eléctrica	73
III.2.1. Origen de la carga superficial	74
III.2.2. Aspectos generales	76
III.2.3. Parte difusa de la doble capa eléctrica	79
III.3. Modelo de enlace con sitios superficiales en los óxidos	82
III.4. Metodología experimental: Valoración potenciométrica	86
III.5. Resultados	90
III.6. Discusión. Densidad de carga y potencial eléctrico superficial de las partículas	90
III.7. Conclusiones	113
III.8. Bibliografía	114
Capítulo IV. Caracterización electrocinética	117
IV.1. Introducción	119
IV.2. Fenómenos electrocinéticos	120
IV.2.1. Generalidades	120
IV.2.2. Movilidad electroforética y potencial zeta	121
IV.3. Determinación experimental	133
IV.4. Resultados y discusión	134
IV.4.1. Movilidad electroforética y potencial zeta de hematita, carbonato básico de itrio y óxido de itrio	134
IV.4.2. Movilidad y potencial zeta de partículas mixtas hematita/ carbonato básico de itrio	136
IV.4.3. Movilidad y potencial zeta de hematita/óxido de itrio	138
IV.4.4. Comparación entre potencial superficial y potencial zeta ...	140
IV.5. Conclusiones	141
IV.6. Bibliografía	168

Capítulo V. Caracterización termodinámica	171
V.1. Introducción	173
V.2. Interacciones interfaciales en sistemas dispersos	173
V.2.1. Interacciones dispersivas	174
V.2.2. Interacciones no-DLVO	176
V.2.3. Contribuciones a la energía libre superficial. Teoría de van Oss, Good y cols.	179
V.2.3.1. Tensión superficial	179
V.2.3.2. Termodinámica de superficies e interfases	181
V.2.3.3. Modelo de van Oss, Good y Chaudhury	185
V.3. Técnicas experimentales	189
V.3.1. Penetración de líquidos en capa fina (“thin-layer wicking”) ..	189
V.3.2. Medida de ángulos de contacto	196
V.4. Determinación experimental. Material e instrumentación utilizados ...	199
V.5. Resultados y discusión	202
V.5.1. Componentes de la energía libre superficial de los núcleos de hematita	209
V.5.2. Determinación de la energía libre superficial de las partículas recubiertas	211
V.5.3. Contribución de las interacciones LW y AB a la energía de interacción entre partículas	214
V.5.4. Influencia de los valores de γ_L^\pm de los líquidos ensayados, sobre la energía libre superficial de los sólidos	216
V.6. Conclusiones	218
V.7. Bibliografía	220
 Capítulo VI. Caracterización magnética	 223
VI.1. Introducción	225
VI.2. Determinación experimental. Materiales e instrumentación utilizados	227

VI.3. Resultados y discusión	228
VI.3.1. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura	228
VI.3.2. Dependencia de la magnetización con el campo magnético externo	240
VI.4. Conclusiones	246
VI.5. Bibliografía	248
Capítulo VII. Conclusiones	251



**CAPÍTULO I.
INTRODUCCIÓN**



I.1. Introducción.

Tradicionalmente se ha considerado a la ciencia de interfases y sistemas coloidales simplemente como una parte de la Fisicoquímica sin demasiadas implicaciones en procesos de interés tecnológico, y con interés más probablemente académico que aplicado. Estas ideas, sin embargo, se han ido desechando en los últimos años, dado que, en la práctica, la fenomenología relacionada con los procesos que tienen lugar en las superficies e interfases se infiltra en muchas áreas de la tecnología, que van desde el desarrollo y fabricación de nuevos materiales hasta procesos con implicaciones en la biología y la ciencia del medio ambiente. Pueden citarse muchos ejemplos: será difícil que un ingeniero químico no se encuentre en algún momento con la necesidad de producir materiales cerámicos, emulsiones alimentarias o de otro tipo, suspensiones de pigmentos, etc. O, desde otro punto de vista, uno de los problemas con que se enfrentan muchos procesos de producción se halla en el tratamiento de aguas residuales que contienen partículas o macromoléculas en suspensión que es necesario eliminar o reciclar (Elimelech y cols., 1996). Otras veces, por el contrario, lo que interesa es la producción de partículas de forma y tamaño controlado (Myers, 1991) o la separación selectiva de especies coloidales o macromoleculares en cantidades y con costes aceptables.

Poco a poco se ha ido reconociendo el interés de esta ciencia fuera del mundo estrictamente académico, y ha aumentado el número de publicaciones dedicadas no sólo al análisis de los aspectos fundamentales de estos fenómenos, sino también de los aspectos más aplicados y a su introducción en los procesos de fabricación (Williams, 1992 y Mckay, 1994). Con todo, muchos aspectos de importancia crítica en la ingeniería de sistemas coloidales se considera que están subexplotados o mal entendidos. Conseguir la integración de un conocimiento bien fundamentado de la ciencia de superficies con su aplicabilidad en procesos tecnológicos puede suponer, según muchos autores, un paso importante en el desarrollo y optimización de nuevas técnicas en muy diversos campos.

Una dispersión coloidal es un sistema físico constituido por un conjunto de asociaciones moleculares de una sustancia distribuidas más o menos uniformemente

en el seno de otra. Tanto la fase dispersa (discontinua e insoluble) como el medio dispersante (continuo) pueden estar en estado sólido, líquido o gaseoso. Para que el sistema sea definido como coloidal es necesario que las partículas de la fase dispersa sean menores de unas pocas micras, en al menos una de sus dimensiones (Hunter, 1993). Las “partículas” serán, por tanto, de tamaño muy superior al de las moléculas de la fase continua, que suelen ser de algunos cientos de picómetros. Tal condición implica físicamente que los efectos de su energía superficial son significativamente importantes frente a los efectos del conjunto del sistema (Matijević, 1990).

Uno de los sistemas coloidales más estudiados por sus múltiples aplicaciones técnicas es el constituido por sólido (fase dispersa)/líquido (fase dispersante). Fundamentalmente, se pueden presentar tres situaciones (Hunter, 1993):

i) Que el tamaño de una molécula disuelta sea mucho mayor que el de las moléculas de disolvente. Es el caso, por ejemplo, de las disoluciones de proteínas o polisacáridos.

ii) Que se asocie un número de moléculas de soluto para formar un agregado de tamaño mucho mayor que el de las moléculas individuales del disolvente. Si los enlaces entre las moléculas de soluto son enlaces químicos normales, la molécula resultante será un polímero, y estaremos en un sistema de tipo i) antes mencionado. Pero si existen sólo por interacciones físicas mucho más débiles (tales como fuerzas de van der Waals), el agregado tiene propiedades muy especiales y se suele hablar de coloides de asociación. En esta categoría se pueden incluir las micelas en disoluciones de tensioactivos.

Cuando una sustancia es muy insoluble en un determinado disolvente, se puede hacer precipitar en forma de partículas muy pequeñas, que pueden mantenerse dispersas en el disolvente. Ejemplos de este tipo son los precipitados finamente divididos de cloruro de plata o las suspensiones de minerales arcillosos en agua. Como hemos dicho, estos sistemas se considerarán coloidales si el tamaño de las partículas se encuentra en el intervalo de 1-1000 nm. Cuando el tamaño está por debajo de este intervalo, el sistema se comporta de forma muy similar a una

disolución, mientras que el límite superior viene determinado por el hecho de que casi todas las propiedades especiales de los sistemas coloidales provienen de que presentan un área superficial muy elevada en contacto con el medio de dispersión. Si las partículas son muy grandes, las propiedades de la región interfacial resultan bastante poco significativas respecto de las del conjunto del sistema.

En esta Memoria el sistema coloidal objeto de estudio pertenece al tercer grupo antes mencionado: estará constituido por una fase sólida dispersada en un medio líquido (disolución acuosa). La fase sólida la forman partículas (entre 50 y 150 nm) de óxidos metálicos: óxido de hierro (hematita), óxido de itrio y partículas compuestas, constituidas por un núcleo de hematita y un recubrimiento de carbonato básico de itrio y óxido de itrio.

I.2. Antecedentes y justificación.

Es posible modificar un amplio conjunto de propiedades físicas (ópticas, magnéticas, eléctricas, adsorción) de los sistemas coloidales si se recubren núcleos de un material por otro de diferentes características (Aiken y Matijević, 1988). Tienen particular interés aquellos sistemas constituidos por núcleos de partículas uniformes de varias morfologías recubiertas por una corteza de diferente composición química, especialmente si se puede controlar el espesor del recubrimiento. Se ha demostrado que en el caso de que las partículas sean de óxidos metálicos, es posible, mediante manipulación de las condiciones experimentales de síntesis, producir recubrimientos controlando la precipitación del óxido metálico sobre diferentes suspensiones coloidales en solución acuosa de la correspondiente sal metálica, en presencia de urea. La lenta descomposición de la urea en amoníaco y anhídrido carbónico, es probablemente una de las principales razones que explican el control de la morfología de las partículas obtenidas (Blendell y cols., 1984; Cornilsen y Reed, 1979; Sawyer y cols., 1973).

Diferentes estudios han demostrado que es posible recubrir núcleos inorgánicos por otros compuestos también inorgánicos. Así, pueden citarse: hematita, hidróxido crómico y titania recubiertos por hidróxido de aluminio

(Kratohvil y Matijević, 1987); hematita recubierta de hidróxido crómico y de óxido de zirconio (Garg y Matijević, 1988); titanía recubierta de hematita (Gherardi y Matijević, 1986). De igual forma, se pueden recubrir núcleos inorgánicos por material orgánico (Magville y cols., 1987). Incluso se han conseguido partículas huecas que, debido a su baja densidad y propiedades ópticas, tienen interés en aplicaciones de fabricación de pigmentos, encapsulado de medicamentos, etc. (Okubo y cols., 1981).

En el presente trabajo, se ha utilizado el método original descrito por Aiken y Matijević (1988) aplicado a la obtención de partículas esféricas monodispersas de hematita recubiertas de carbonato básico de itrio que se ha transformado por calcinación a óxido de itrio. Los únicos antecedentes de estas sustancias mixtas son las que realizaron esos mismos autores para partículas formadas por un núcleo elipsoidal de hematita recubierto de carbonato y de óxido de itrio. Este tipo de partículas mixtas nos permite aprovechar simultáneamente las propiedades superficiales del recubrimiento (materiales cerámicos y superconductores) y las magnéticas del núcleo.

La preparación de partículas de hematita monodispersas en tamaño y forma (esféricas, cúbicas, elipsoidales) ha sido muy bien estudiada (Kandori y cols., 1991; Kratohvil y cols., 1984; Matijević, 1981, 1985; Matijević y Cimas, 1987; Matijević y Scheiner, 1978; Ozaki y cols., 1984; van der Wonde y cols., 1986). Las partículas coloidales de hematita son policristalinas, formadas por agregados de pequeñas partículas de óxido e hidróxido férrico (Matijević y Scheiner, 1978), con estructura de tipo romboédrico (Reeves y Mann, 1991).

La intensidad de la magnetización y la estabilidad de los materiales magnéticos (en nuestro caso hematita) son propiedades importantes de utilidad en la fabricación de cintas de audio y video, y pueden controlarse mediante un recubrimiento adecuado. Ya hay precedentes de este tipo utilizando la hematita recubierta de sílice (Hitachi Maxell, Ltd., 1983; Toyo Soda, Mfg. Co., 1984; Ube Industries, Ltd., 1984). De forma específica, se ha investigado el control de su resistencia a la corrosión y la estabilización de sus propiedades magnéticas (Homola

y cols., 1986, 1987; Ohmori y Matijević, 1992). Además, el núcleo de óxido de hierro se puede transformar y reducirlo a hierro, con lo que se obtienen partículas de gran susceptibilidad, protegidas por los recubrimientos de sílice (Ohmori y Matijević, 1992). Otra posible aplicación de partículas con un núcleo magnético es el control del transporte de suspensiones, cuyas propiedades superficiales se pueden usar con fines terapéuticos y médicos. También es posible utilizar campos magnéticos para controlar la adhesión y adsorción de partículas sobre diferentes sustratos.

La sustancia que constituye el recubrimiento de las partículas coloidales del presente trabajo (óxido de itrio), se utiliza en una gran variedad de aplicaciones cerámicas (Sordelet y Akinc, 1988). Por ejemplo, el Y_2O_3 puede procesarse para obtener cuerpos cerámicos transparentes (Rhodes, 1981), y como componente de cerámicas superconductoras de alta temperatura. En estos casos, para mantener la superconductividad, y debido a que la microestructura de estas cerámicas está sometida a enormes esfuerzos, es esencial tener partículas de pequeño tamaño y bastante monodispersas (Paul, 1989).

Los compuestos de itrio son caros y difíciles de obtener, por lo que sería mucho más rentable utilizar partículas recubiertas que se comporten como si estuviesen completamente formadas por el compuesto de itrio. Se podrían utilizar para la obtención de cerámicas más baratas con las mismas propiedades superficiales teniendo además propiedades magnéticas. En nuestro caso, se han sintetizado diferentes muestras de partículas recubiertas, constituidas todas ellas por el mismo núcleo de hematita y diferentes espesores de recubrimiento de óxido de itrio.

Además de estas razones centradas sobre todo en las aplicaciones tecnológicas de estos sistemas coloidales, hay que mencionar las posibilidades que ofrecen en el campo más fundamental y teórico de la propia fisicoquímica de dichos sistemas: entre otros, nos permiten el estudio de mecanismos cinéticos, electroquímicos, termodinámicos, reológicos, de adhesión y estabilidad. Las propiedades físicas de estos sistemas es de esperar que se vean afectadas de forma prioritaria por el material que constituye el recubrimiento, mientras que otras

propiedades, tales como las magnéticas, serán debidas, en principio, al material magnético del que está formado el núcleo.

I.3. Objetivos y planificación del trabajo.

Dos son los objetivos esenciales planteados en el desarrollo de este trabajo. El primero de ellos es la obtención de nanopartículas esféricas recubiertas, constituidas por un núcleo de óxido férrico (hematita) y un recubrimiento de óxido de itrio. Para ello, se han sintetizado partículas con el mismo núcleo y diferentes espesores de recubrimiento mediante la modificación de dos de las variables que intervienen en el proceso: tiempo de reacción de la síntesis y concentración de uno de sus componentes (nitrato de itrio).

El segundo objetivo ha sido la caracterización más completa posible, de las partículas recubiertas. Se prestará en todo el trabajo especial atención al análisis de las correlaciones existentes entre el comportamiento de las partículas mixtas y el de partículas de hematita (núcleo) y óxido de itrio (recubrimiento) puros. De esta forma se ha podido comprobar hasta qué punto el grado de recubrimiento modifica las propiedades fisicoquímicas de las sustancias puras hematita y óxido de itrio.

El desarrollo del trabajo se ha dividido en seis capítulos. A continuación se describen brevemente los contenidos de cada uno de ellos.

CAPÍTULO II. Está centrado en la descripción de las condiciones de síntesis y caracterización química superficial de las partículas recubiertas. En primer lugar, se considera la síntesis de núcleos de hematita mediante una reacción de precipitación homogénea de cloruro férrico y ácido clorhídrico a una temperatura de 100 °C. Tras su limpieza y purificación, se procede al recubrimiento de esos núcleos por carbonato básico de itrio. Para ello, se utilizan distintas concentraciones de nitrato de itrio y diferentes tiempos de reacción, lo que da lugar a distintos espesores y calidades en el recubrimiento. Posteriormente, mediante un proceso de calcinación a 800 °C el recubrimiento de carbonato se transforma en óxido de itrio. La comprobación de que en efecto se ha producido dicha transformación se ha

obtenido mediante análisis termogravimétrico, y la composición y estructura química correspondiente de las partículas se ha investigado mediante la técnica difracción de rayos X.

La forma y tamaño de las partículas obtenidas se deduce mediante dos técnicas: microscopía electrónica (TEM) y dispersión de luz (DL). Igualmente, son dos las técnicas utilizadas para la caracterización química superficial: energía de dispersión de rayos X (EDX) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Por último, se determina la superficie específica de las partículas utilizando la técnica de la Isoterma BET.

CAPÍTULO III. Las propiedades eléctricas superficiales de las suspensiones coloidales son esenciales para explicar y predecir el comportamiento de las mismas. Este capítulo está dedicado a la obtención de la carga y potencial eléctricos superficiales, mediante la técnica valoración potenciométrica.

CAPÍTULO IV. Se dedica por completo a la caracterización electrocinética de las partículas recubiertas. Para ello, se determina la movilidad electroforética en función del pH, para diferentes concentraciones de un electrolito indiferente: NaCl. Posteriormente, mediante la utilización del modelo de O'Brien y White, aplicado a partículas esféricas, se determina el potencial electrocinético o potencial zeta de las partículas.

CAPÍTULO V. Para la caracterización e identificación de las interacciones características de la interfase partícula compuesta/disolución, usamos un modelo termodinámico que incluye las interacciones de van der Waals y ácido-base entre las partículas, o entre ellas y el medio de dispersión. Se estima así la importancia de las interacciones no electrostáticas en el balance total de la energía superficial de los sistemas analizados. Para llevar a cabo esta estimación, se utilizan datos experimentales de ángulos de contacto de líquidos seleccionados con algunas muestras y de tiempo de penetración de esos líquidos a través de capas finas formadas por las partículas. Aplicando el modelo de van Oss, Good y Chaudhury, se obtienen las componentes de la energía libre superficial de las partículas y la

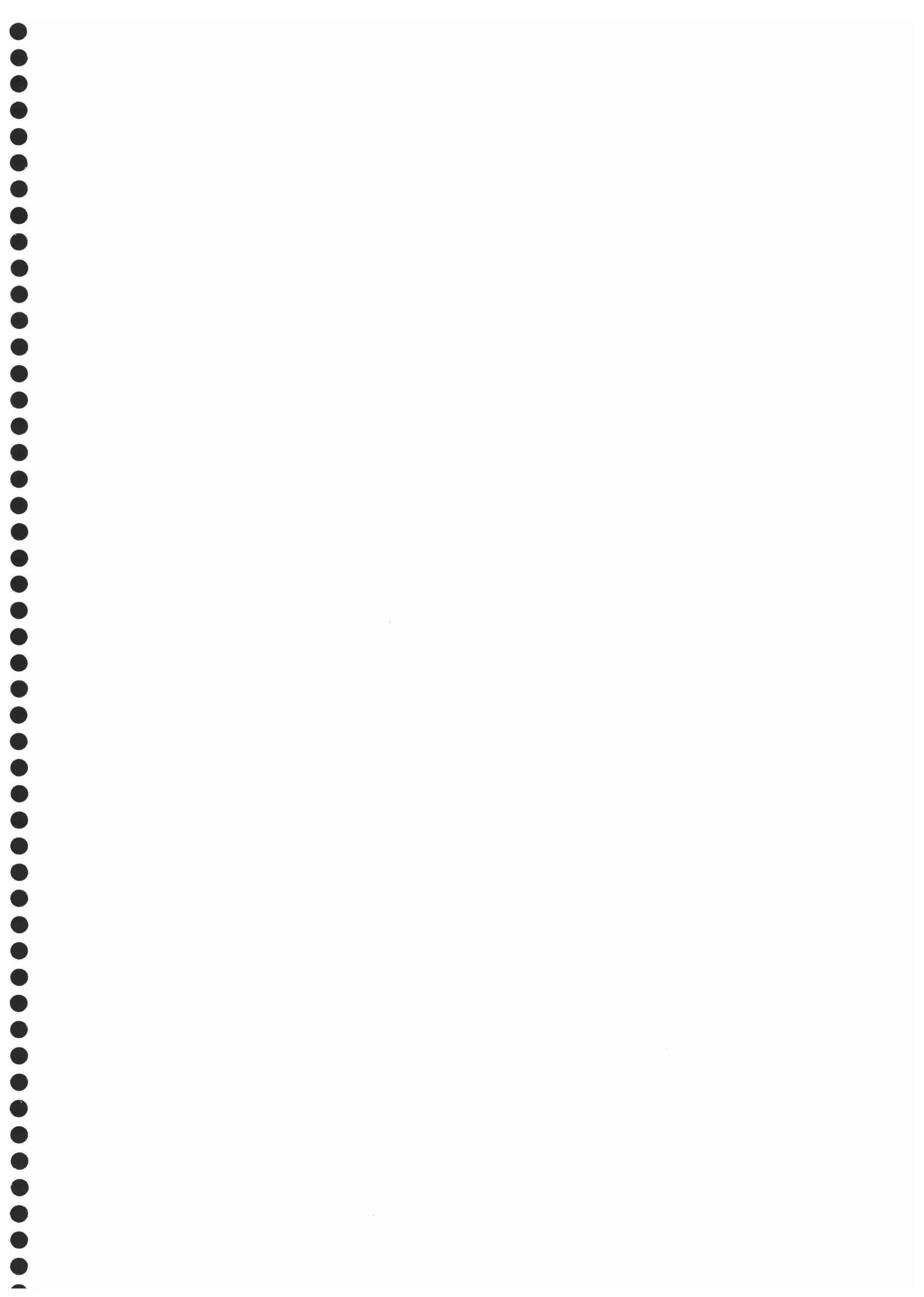
energía de interacción entre las mismas cuando se encuentran inmersas en un medio acuoso.

CAPÍTULO VI. La caracterización magnética realizada en este Capítulo se lleva a cabo mediante el análisis de dos propiedades físicas: susceptibilidad magnética, de la que se ha estudiado su dependencia con la temperatura, y magnetización magnética, de la que se ha analizado su variación con respecto del campo magnético externo aplicado. Se discute a continuación qué clase de materiales magnéticos son el núcleo (hematita), el recubrimiento (óxido de itrio) y las partículas recubiertas de óxido de itrio.

I.4. Bibliografía.

- Aiken, B., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 126, 645 (1988).
- Blendell, J., Bowen, H.K., Coble, R., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 797 (1984).
- Cornilsen, B., Reed, J., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 1199 (1979).
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R., "*Particle Deposition and Aggregation. Measurement, Modelling and Simulation*". Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- Garg, A., Matijević, E., *Langmuir*, 4,38 (1988).
- Gherardi, P., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 109, 57 (1986).
- Hitachi Maxell, Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP58161723 (1983).
- Homola, A.M., Lorenz, M.R., Mastrangelo, C.J., Tilbury, T.L., *IEEE. Trans. Magn.*, MAG-22, 716 (1986).
- Homola, A.M., Lorenz, M.R., Sussner, H., Rice, S.L., *J. Appl. Phys.*, 61, 3898 (1987).
- Hunter, R., "*Introduction to Modern Colloid Science*", Oxford Science Publications, New York (1993).
- Kandori, K., Kawashima, Y., Ishikawa, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87, 2241 (1991).
- Kratohvil, S., Matijević, E., *Adv. Ceramic Mater.*, 118, 506 (1987).
- Kratohvil, S., Matijević, E., Ozaki, M., *Colloid Polym. Sci.*, 262, 804 (1984).
-

- Magville, F.C., Partch, R.E., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 135 (1987).
- Matijević, E., *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22 (1981).
- Matijević, E., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483 (1985).
- Matijević, E., *Roy. Inst. Proc.*, **62**, 161 (1990).
- Matijević, E., Cimas, S., *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 2155 (1987).
- Matijević, E., Scheiner P., *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 509 (1978).
- Mckay, R.B., "*Technological Applications of Dispersions*", Marcel Dekker, New York (1994).
- Myers, D., "*Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications*". VCH, New York (1991).
- Ohmori, M., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **150**, 594 (1992).
- Okubo, M., Ando, M., Yamada, A., Katsuta, Y., Matsumoto, T., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 143 (1981).
- Ozaki, M., Kratochvil, S., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 146 (1984).
- Paul, M., Kayima, Syed Qutubuddin (1989) .
- Reeves, N.J., Mann, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3875 (1991).
- Rhodes, W.H., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**, 13 (1981).
- Sawyer, J., Caro, P., Eyring, L., *Rev. Chim. Miner.*, **10**, 93 (1973).
- Sordelet, D., Akinc, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 47 (1988).
- Toyo Soda, Mfg.Co., Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP59145706 (1984).
- Ube Industries, Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP59213626 (1984).
- Van der Wonde, J.H.A., Rijnbout, J.B., de Bruyn, P.L., *Colloids Surfaces*, **18**, 313 (1986).
- Williams, R.A., "*Colloid and Surface Engineering*", Butterworth-Heinemann, Oxford (1992).
-





**CAPÍTULO II.
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE LAS PARTÍCULAS**



II.1. Introducción.

Describimos en este capítulo, en primer lugar, el proceso seguido para la preparación de las partículas coloidales mixtas objeto de esta Memoria. Utilizando el método descrito originalmente por Aiken y Matijević (1988) para obtener partículas aciculares de hematita recubiertas de compuestos de itrio, se mostrará cómo es posible igualmente producir sistemas con simetría esférica similares a los obtenidos por esos autores.

Nuestro primer objetivo será describir las condiciones de síntesis de las partículas analizando el efecto, sobre las características del material obtenido, de dos variables fundamentales: la composición de la suspensión de partida (siempre formada por cantidades controladas de hematita, nitrato de itrio y urea) y el tiempo durante el cual se deja transcurrir la reacción de formación. La otra magnitud de interés, la temperatura, se mantuvo siempre constante siguiendo las indicaciones de Aiken y Matijević (1988).

Se describe igualmente en este capítulo el procedimiento seguido para "limpiar" las suspensiones obtenidas, es decir, eliminar de ellas, en la medida de lo posible, los iones que no se han incorporado a las partículas, con objeto de aproximarnos a la situación ideal de partida para ulteriores estudios: una suspensión de partículas coloidales en un medio líquido que prácticamente contenga sólo agua.

Al final de estos procedimientos, las partículas producidas están formadas por un núcleo de hematita recubierto de carbonato básico de itrio; la transformación a óxido de esta capa se lleva a cabo por calcinación, utilizando técnicas de análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojos (IR) para analizar los procesos fisicoquímicos que tienen lugar.

Tanto antes como después de producirse la transformación, se analizará la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de transmisión y dispersión de luz, y se usará difracción de rayos-X para obtener información acerca de la cristalinidad y composición de las partículas mixtas. Dicha caracterización se

completa con una cuidadosa caracterización química superficial llevada a cabo mediante técnicas de EDX y XPS. Por último, la medida de la superficie específica nos informará, al menos en términos cualitativos, acerca de la porosidad de la capa de material de recubrimiento.

II.2. Preparación de los núcleos de hematita.

El proceso de obtención de partículas constituidas por compuestos de hierro, ya ha sido estudiado de forma extensa por diversos autores (Matijević y Scheiner, 1977; Morales y cols., 1992). Los sólidos que se pueden producir varían considerablemente en cuanto a su estructura y composición química, tamaño de partícula, morfología, color, propiedades magnéticas y superficiales. Son pues, muchas las variables que intervienen y que por tanto hay que controlar.

El procedimiento seguido en este trabajo, consistió en provocar una reacción de precipitación homogénea, de acuerdo con la técnica descrita por Matijević y Scheiner (1977). El producto final del proceso de precipitación depende, en general, de la concentración de iones férricos presentes, del pH, la temperatura, el tiempo de envejecimiento, naturaleza de los aniones presentes, etc. En vista de los muchos factores que influyen en las reacciones involucradas, un pequeño cambio en las condiciones iniciales puede modificar por completo el resultado obtenido. Para poder sintetizar partículas sólidas de óxido de hierro, es necesario disponer de disoluciones ácidas que contengan iones Fe^{3+} . Las reacciones de precipitación se han de realizar a temperatura constante y elevada, durante un tiempo que puede variar desde unas pocas horas hasta incluso semanas.

El proceso físico que se verifica en la formación de partículas monodispersas ya fue propuesto y descrito por La Mer y Dinegar (1950). Cuando la disolución alcanza una concentración de sobresaturación (denominada concentración de nucleación) se induce la formación de núcleos, que posteriormente irán creciendo hasta formar las partículas finales, o precursores de las mismas. La formación de estas sería consecuencia de la agregación de los precursores (diámetro próximo a unos pocos nm). La formación de los núcleos reduce la concentración de la

disolución y mientras esta se mantenga entre la concentración de saturación y la concentración de nucleación, seguirán creciendo los primeros núcleos, pudiéndose obtener uniformidad en el tamaño de las partículas.

Los sólidos formados a partir de disoluciones con iones Cl^- pueden dar como resultado dos clases de compuestos, $\beta\text{-FeOOH}$ o hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dependiendo de la concentración de los iones Fe^{3+} y Cl^- , mientras que los generados con soluciones que contengan nitrato o perclorato darán solamente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Morales y cols. (1992) han analizado el mecanismo mediante el cual se forman partículas no esféricas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando hay presentes en la disolución iones fosfato: se produce una primera fase de precipitación en la que se forma el compuesto $\beta\text{-FeOOH}$ y posteriormente, este se transforma en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a través de un proceso de recristalización (De Blanco y cols., 1986, Hamada y Matijević, 1982). La hematita así obtenida necesita dos días para que las partículas sean monodispersas. En general, la forma de las partículas variará considerablemente según sean las condiciones de síntesis (así, se pueden conseguir partículas cúbicas, elipsoidales, piramidales, esféricas). En la obtención de los núcleos de hematita del presente trabajo, se utilizó la primera opción de las expuestas anteriormente, es decir, la disolución con iones cloro presentes, porque este método nos permite obtener partículas esféricas monodispersas y de tamaño controlable.

Se han sintetizado en este trabajo dos muestras de hematita. La que denominaremos muestra P se obtuvo mediante precipitación homogénea a partir de disoluciones que contenían una concentración 0.018M de FeCl_3 y 0.001M de HCl , mantenidas en frascos de vidrio Pyrex de un litro cerrados herméticamente con cinta de teflón. Para prevenir el proceso de hidrólisis no controlada, la disolución de FeCl_3 se mezcló con la del ácido antes de la adición del agua destilada. A continuación, la mezcla se mantuvo en un horno de convección a 100 °C durante 24 horas, según el procedimiento propuesto por Matijević y Scheiner (1977). Al finalizar dicho tiempo, el proceso fue bruscamente interrumpido introduciendo los botes de Pyrex con la síntesis en agua a 0 °C. El segundo tipo de partículas de hematita (muestra G) se preparó según el mismo procedimiento y con las mismas concentraciones pero la reacción de síntesis se dejó progresar durante 14 días.

Todos los reactivos utilizados en la síntesis fueron de calidad analítica suministrados por Merck (FeCl_3) y Carlo Erba (HCl). El agua fue doblemente destilada y desionizada mediante un dispositivo Milli-Q Reagent Water System.

Las suspensiones obtenidas se sometieron a un proceso de limpieza consistente en una serie de ciclos repetidos de centrifugación (16.000 rev/min, durante 30 minutos) y redispersión, hasta conseguir que el sobrenadante alcanzara una conductividad en torno a los 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Llegado a este punto, se realizó un microfiltrado mediante el procedimiento de "serum replacement".

Para favorecer la eliminación de iones Cl^- procedentes de la síntesis, se añadió a la suspensión 0.5 l de una disolución 1M de NaOH (Panreac); posteriormente, se reinició el proceso de limpieza en la célula de filtración mediante la circulación de agua. Cuando la conductividad del sobrenadante descendió hasta alcanzar un valor $\leq 2\mu\text{S}/\text{cm}$, se dio por finalizado el proceso de limpieza. La suspensión de hematita obtenida, con una concentración de 13.9 g/l, fue almacenada en frascos de polietileno para evitar una posible contaminación y se mantuvo refrigerada hasta el momento de su posterior utilización.

II.3. Síntesis de partículas de hematita recubiertas de compuestos de itrio.

Recientemente se ha podido comprobar que, mediante la manipulación de las condiciones experimentales, es posible obtener buenos recubrimientos de partículas inorgánicas. El procedimiento está basado en el control de la precipitación del óxido (o hidróxido) metálico sobre diferentes suspensiones coloidales en solución acuosa de la correspondiente sal metálica. De esta forma se pueden citar ejemplos de hematita, hidróxido de cromo y titania recubiertos con hidróxido aluminico (Kratohvil y Matijević, 1987), titania (Gherardi y Matijević, 1986) y zirconia (Garg y Matijević, 1988). En nuestro caso, los núcleos de hematita se recubrieron de óxido de itrio, realizándose el proceso en dos fases: un recubrimiento previo con carbonato básico de itrio y su posterior transformación a óxido de itrio.

II.3.1. Hematita/carbonato básico de itrio.

En la producción de partículas, según el procedimiento descrito, una de las variables que hay que tener en consideración es la velocidad a la que se verifica el engrosamiento de la partícula, mientras la solución permanece con la concentración deseada, para no superar la concentración de nucleación ni bajar a una concentración inferior a la de saturación. Esto se hace usualmente controlando la concentración de uno de los iones involucrados en la precipitación. Por ejemplo, puede utilizarse la hidrólisis lenta de la urea para formar el ión carbonato:



Puesto que los carbonatos metálicos son insolubles en agua, se puede obtener el carbonato o el carbonato básico y convertirlo posteriormente en óxido mediante un proceso de calcinación (Hunter, 1993). En esto está basado el procedimiento descrito por Aiken y Matijević (1988) y es el que hemos seguido en nuestra síntesis: el carbonato básico de itrio precipita sobre la hematita, cuando se mezcla determinada cantidad de núcleos de hematita con disoluciones acuosas de urea (Panreac) y nitrato de itrio (Merck). La mezcla se realizó a temperatura ambiente. Una vez bien redispersada con ultrasonidos, se introdujo en botes de vidrio Pyrex de un litro de capacidad, cerrados con teflón en el tapón y se introdujo en un horno de convección a 90 °C durante un tiempo determinado.

En el caso de no haber estado presente la hematita en la síntesis anterior, el resultado de la reacción hubiera sido la producción de partículas uniformes esféricas de YOHCO_3 , pues sobre núcleos iniciales de carbonato básico, formados al sobrepasar la concentración de nucleación, se hubiera ido precipitando el restante carbonato, mientras la concentración fuera superior a la de saturación (La Mer). Al estar presentes las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, estas actúan como núcleos sobre los que se deposita el carbonato. Un buen recubrimiento requiere, pues, que no se formen núcleos sueltos de carbonato básico de itrio. Para conseguir esto, es necesaria determinada relación entre las concentraciones de nitrato de itrio y hematita. Según Aiken y Matijević (1988), en la obtención de partículas recubiertas solamente se

debe dar la siguiente relación entre las concentraciones de los iones Y^{3+} y de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: la concentración de $Y(\text{NO}_3)_3$ debe estar comprendida entre $1 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M por cada 100 o 200 mg/l de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por debajo de estos límites, los núcleos de hematita no quedarían completamente recubiertos, y si por el contrario se sobrepasan, el resultado sería la formación de partículas dispersas constituidas por una mezcla de hematita recubierta y de partículas esféricas de YOHCO_3 .

Puesto que uno de los objetivos de este trabajo es obtener partículas recubiertas con distintos espesores de recubrimiento, para su posterior análisis y estudio, hubo que hacer una elección previa de las concentraciones necesarias, una vez elegido el procedimiento físico que se iba a seguir.

Partiendo de que el núcleo de las partículas recubiertas iba a ser el mismo para todas las síntesis (en cuyo caso la concentración de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utilizada en todas ellas iba a ser la misma) se eligieron distintas concentraciones de $Y(\text{NO}_3)_3$. Se optó por utilizar tres valores para esta concentración: un valor próximo al mínimo mencionado, otro intermedio y un tercer valor cercano al máximo. Las concentraciones fueron $1.1 \cdot 10^{-3}$ M, $3 \cdot 10^{-3}$ M y $4.9 \cdot 10^{-3}$ M de nitrato de itrio (muestras que hemos denominado CAX, CBX y CCX) por cada 105 mg/l de Fe_2O_3 . La concentración de urea fue 1.8 M en todos los casos.

Otras de las variables a tener en cuenta en la síntesis de estas partículas es el tiempo de duración de la misma. Según Aiken y Matijević (1988), para un tiempo de 2 horas ya se ha producido el recubrimiento. Tomando este tiempo como valor mínimo, hemos ensayado 5 tiempos diferentes: 2, 6, 9, 12 y 15 horas (las muestras llevarán uno de estos números en su definición). En la Tabla I aparecen las 11 muestras recubiertas de diferente espesor de carbonato básico de itrio, junto con las condiciones de concentración y tiempo de síntesis.

El proceso de limpieza de iones y otras impurezas de estas muestras se hizo mediante ciclos sucesivos de centrifugación a 16.000 rev/min y redispersión por ultrasonidos hasta conseguir que la conductividad del sobrenadante fuese $\leq 2 \mu\text{S/cm}$.

Tabla I. Partículas recubiertas compuestas por hematita/carbonato básico de itrio obtenidas con la concentración de $Y(NO_3)_3$ y tiempo de duración de la síntesis especificados. $[\alpha-Fe_2O_3]= 105\text{ mg/l}$; $[urea]= 1.8\text{ M}$, en todos los casos.

$Y(NO_3)_3$ (mM)	Tiempo de crecimiento (h)	$\alpha-Fe_2O_3$ / $Y(OH)CO_3$
1.1	2	CA2
1.1	9	CA9
1.1	15	CA15
3	2	CB2
3	6	CB6
3	9	CB9
3	12	CB12
3	15	CB15
4.9	2	CC2
4.9	9	CC9
4.9	15	CC15

Una vez finalizada la limpieza, se secaron las muestras en vacío a 60 °C y se almacenaron en tubos de polietileno dentro de un desecador de $CaCl_2$ hasta el momento de su posterior tratamiento para transformar el carbonato de itrio en óxido de itrio. Por cada litro de síntesis, la cantidad de partículas recubiertas obtenidas fue de 230, 560 y 850 mg para las muestras CA9, CB9 y CC9 respectivamente.

II.3.2. Hematita/óxido de itrio.

El proceso de transformación del recubrimiento de carbonato a óxido se hizo calcinando las muestras en polvo a una temperatura de 800 °C durante 3 horas, en presencia de aire. Las muestras que se calcinaron fueron aquellas que presentaron

una mayor y mejor calidad de recubrimiento de carbonato (las sintetizadas en 9 horas, como se discutirá más adelante en este mismo capítulo: muestras CA9, CB9 y CC9) más aquellas otras que nos permitirían estudiar la influencia del tiempo de duración de la síntesis: muestras CB2, CB6, CB12 y CB15. Tras la calcinación, se pasaron a denominar, respectivamente, OA9, OB9, OC9, OB2, OB6, OB12 y OB15. Para la limpieza de estas partículas, se hizo pasar N_2 gaseoso por las muestras en polvo durante 6 horas a temperatura ambiente y, posteriormente, se guardaron en frascos de polietileno dentro de un desecador con $CaCl_2$.

Se observó una pérdida de peso en todos los casos. Por ejemplo, las muestras OA9, OB9 y OC9 pesaron, respectivamente, tras la calcinación 175, 360 y 510 mg. Comparando estos valores con los obtenidos con las partículas recubiertas por carbonato, se demuestra una pérdida de peso importante: 24, 36 y 40% respectivamente.

II.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de la transición carbonato/ óxido.

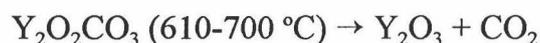
Los cambios fisicoquímicos involucrados en la transformación del carbonato básico de itrio a óxido de itrio se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TGA). Otros autores (Aiken y Matijević, 1988; Mackenzie y Berggren, 1970; Matijević y Scheiner, 1977; Morales y cols., 1992) observaron, mediante análisis térmico diferencial, que no se produce ninguna modificación en la estructura cristalina (tipo corindón) de la hematita, en el intervalo de temperatura comprendido entre los 100 y 800 °C. Sin embargo, para el mismo intervalo de temperatura, las partículas esféricas de $Y(OH)CO_3 \cdot H_2O$ (Aiken y Matijević, 1988) sí presentan un amplio pico endotérmico en las proximidades de 180 °C y un doblete entre 630 y 645 °C. Se producen pues dos hechos físicos diferentes cuando se produce la transformación de carbonato a óxido: una primera deshidratación del carbonato básico de itrio, que como consecuencia ocasiona una brusca pérdida de peso de la sustancia (representado por el primer pico endotérmico) y la posterior transformación del carbonato a óxido, indicado por el doblete formado por la combinación del proceso de cristalización y descomposición química (aparece una transición exotérmica a óxido metálico cristalino a 620 °C de forma simultánea a la

descomposición endotérmica del carbonato).

Sordelet y Akinc (1988) han demostrado que en torno a 180 °C se produce una pérdida de agua y la descomposición del hidroxicarbonato a oxicarbonato, según la reacción química:



y otra importante transformación está asociada a la descomposición del oxicarbonato amorfo en óxido de itrio cristalizado en forma cúbica, lo que ocurre cuando la temperatura alcanza los 610-700 °C:



La consecuente pérdida de peso que se origina es del orden del 30%. Conclusiones similares obtuvieron Kawahashi y Matijević (1991), quienes mostraron que para partículas constituidas solamente por compuestos de itrio, en el intervalo de temperatura comprendido entre 300-400 °C, se produce la pérdida completa de agua y el recubrimiento se convierte parcialmente en óxido de itrio:



Las partículas a las que realizamos el análisis termogravimétrico fueron las sintetizadas con un tiempo de 9 horas, es decir, las muestras CA9, CB9 y CC9. El estudio se realizó en aire a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y desde el valor de temperatura ambiente hasta la temperatura de 1000 °C. Se utilizó un analizador Shimadzu mod. TGA- 50H.

En la Fig.1 se representa, para las muestras CA9, CB9 y CC9, la pérdida de peso producida y la derivada de dicha pérdida, ambas en función de la temperatura. Se puede observar, en las tres muestras, una moderada pérdida de peso hasta aproximadamente los 200 °C (deshidratación de la muestra) y entre este valor y los

700 °C el cambio más importante. Un pico característico se produce en la muestra CC9 en torno a los 657 °C, mientras que en la CA9 y CB9 se observa una banda entre los 530-660 °C y los 580-740° C , respectivamente. Tales valores se corresponden con la transformación de carbonato a óxido con la consiguiente pérdida de CO₂, lo cual queda confirmado con el análisis de espectroscopía infrarroja (IR) de los gases producidos durante la calcinación (Fig.2), realizado mediante un sistema de análisis de gases Fisons mod. Thermolab para conexión a termobalanza.

En efecto, la Fig.2 (parte inferior) muestra que se detecta para cada muestra el pico más pronunciado de CO₂ justo para las temperaturas ya mencionadas a las que tiene lugar la transformación de carbonato a óxido (se producen las mayores pérdidas entre los 600 y 700 °C). También para esas temperaturas los espectros de emisión de CO₂ y H₂O alcanzan los valores mayores de transmitancia. La pérdida inicial de agua tiene lugar a los 181, 120 y 133 °C aproximadamente (muestras CA9, CB9 y CC9). En el análisis IR realizado a las tres muestras, también se observan tres picos mayores que los restantes a 2362,2, 2330,8 y 672,1 cm⁻¹, que corresponden al CO₂, siendo la transmitancia del orden del 85, 73.5 y 70% en las muestras CA9, CB9 y CC9 respectivamente. Aparece un grupo de pequeños picos entre 1400 y 1800 cm⁻¹ que indican la pérdida de agua de hidratación y la presencia de carbonatos, y otro grupo entre 3600 y 3900 cm⁻¹ correspondientes a pérdidas de agua. Todos estos resultados concuerdan con los datos bibliográficos ya existentes.

Tabla II. *Pérdida de peso (%) en las muestras CA9, CB9 y CC9 tras la calcinación y a diferentes temperaturas.*

Muestra	~200 °C (% peso)	~650 °C (% peso)	1000 °C (% peso)
CA9	- 3.15	- 14.9	- 21.15
CB9	- 3.86	-18.1	-26.65
CC9	-1.85	-20.69	- 30.14

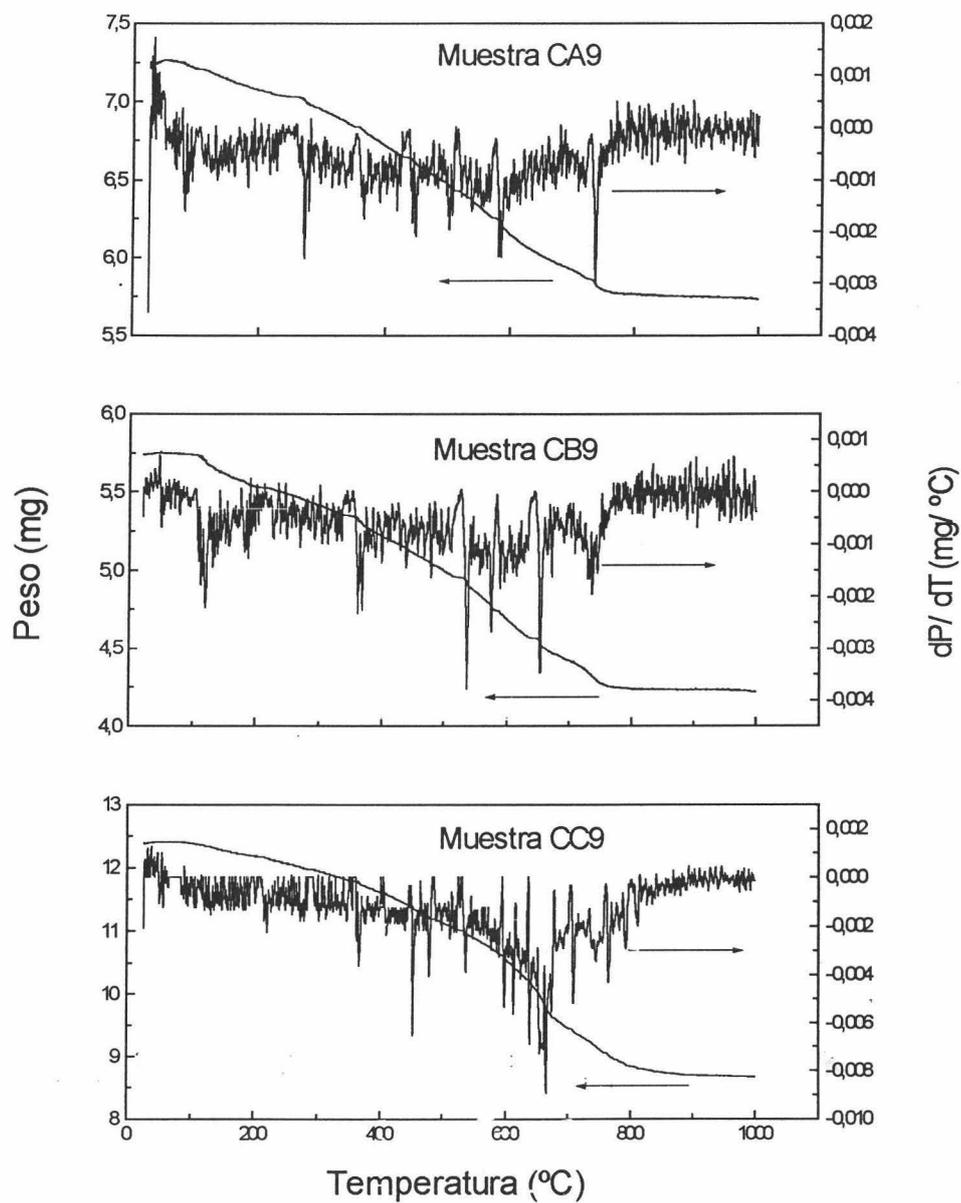


Fig.1. Pérdida de peso y su derivada en función de la temperatura, para las muestras CA9, CB9 y CC9.

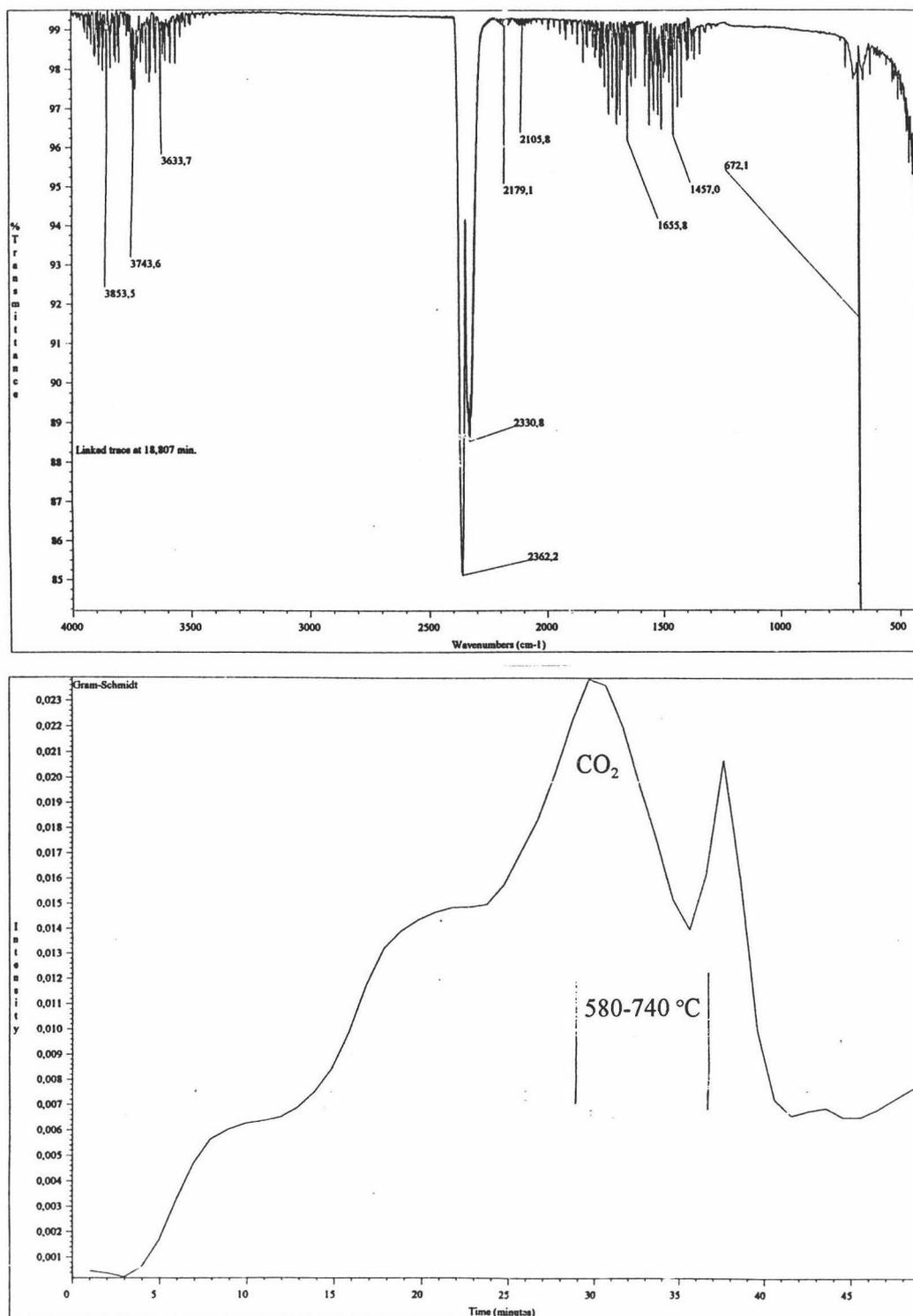


Fig.2a. Diagramas de espectroscopía infrarroja de los gases emitidos durante la calcinación de la muestra CA9. Parte superior: $T=f(\lambda)$, para $t=18.8$ mi. Parte inferior: $I=f(t)$ para $\lambda=2412-2264$ cm^{-1} .

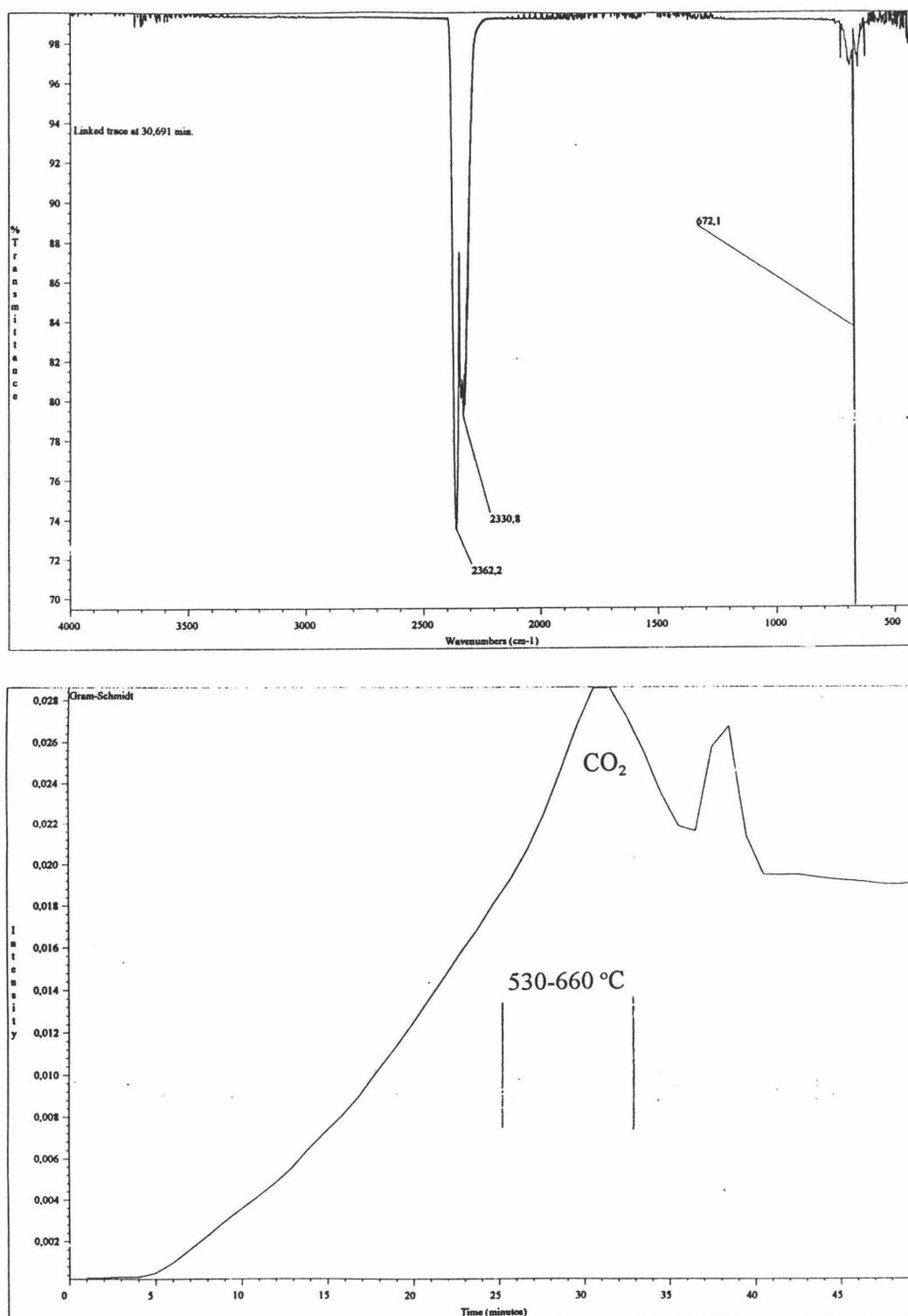


Fig.2b. Como Fig.2a, para la muestra CB9. Parte superior: $T=f(\lambda)$, para $t=30.7$ mi. Parte inferior: $I=f(t)$ para $\lambda=2417-2274$ cm⁻¹.

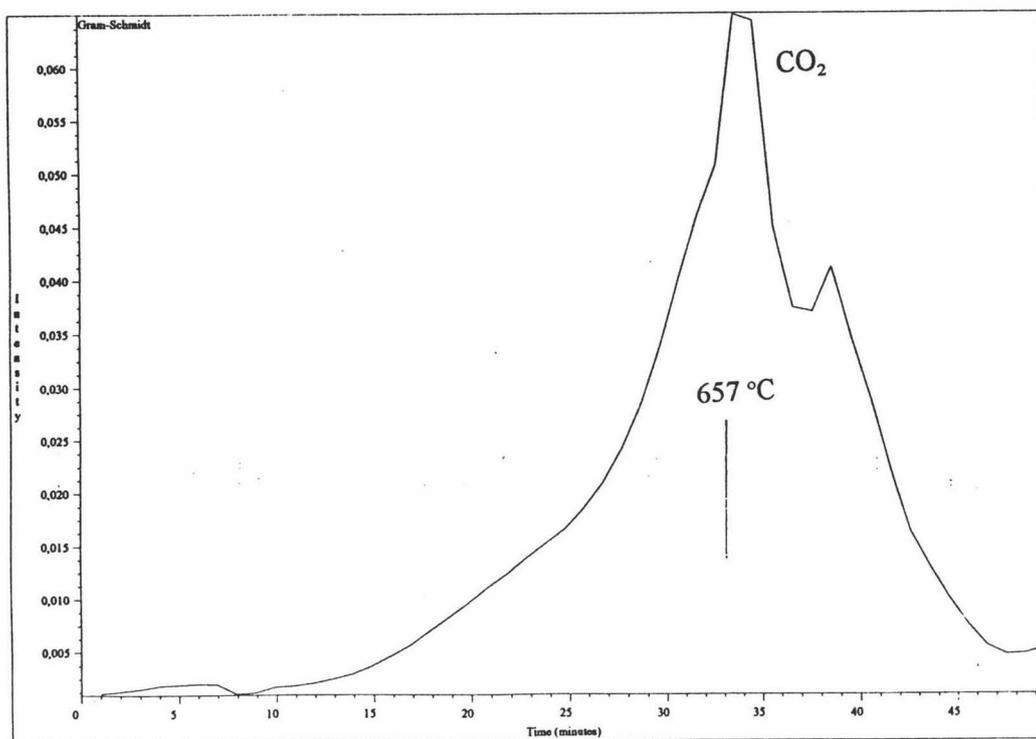
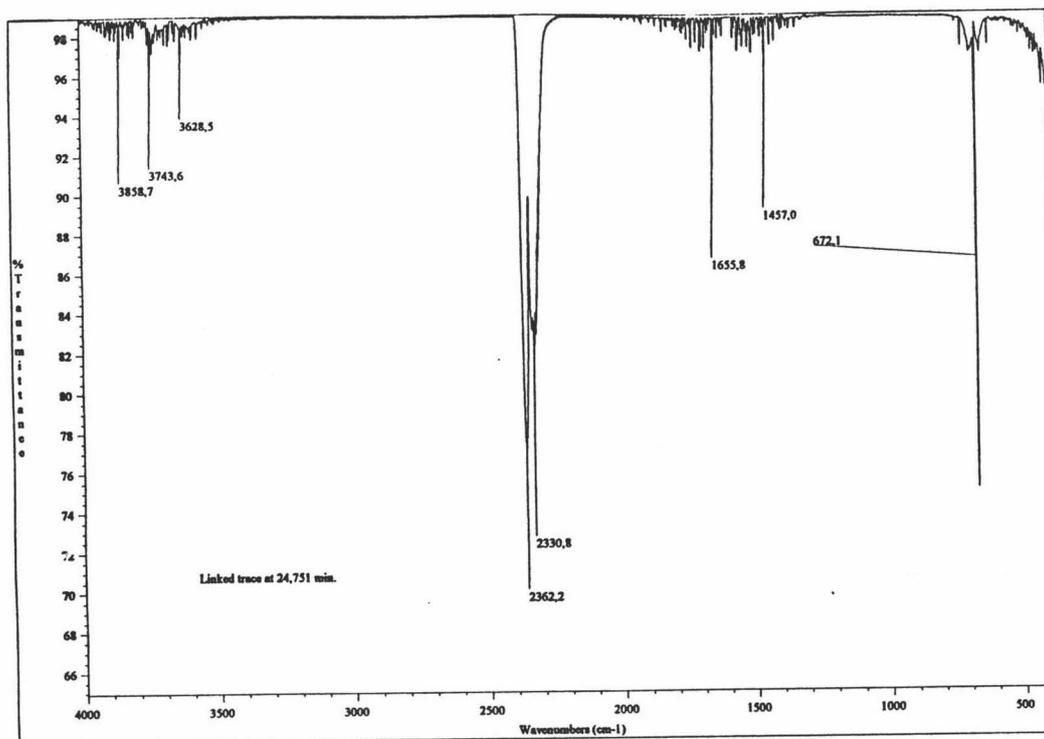


Fig.2c. Como Fig.2a, para la muestra CC9. Parte superior: $T=f(\lambda)$, para $t=24.8$ mi. Parte inferior: $I=f(t)$ para $\lambda=2417-2244$ cm^{-1} .

Las pérdidas de peso totales de las muestras a los 1000 °C y parciales a los ~200 °C y ~650 °C se especifican en la Tabla II. Estas pérdidas siguen el orden CA9 < CB9 < CC9, el mismo en el que se incrementó la concentración de $Y(NO_3)_3$ en la síntesis. Pérdidas similares son las obtenidas por otros autores: 36.5% (Sordelet y Akinc, 1988), 43 y 47% (Kawahashi y Matijević, 1991).

Esto sugiere que el contenido de itrio de las muestras aumenta en ese orden. Sin embargo, de acuerdo con lo obtenido mediante TEM (ver más adelante), el espesor del recubrimiento de la muestra CC9 no necesariamente es mayor que el de las muestras CB9 y CA9. Por tanto, los resultados obtenidos por TGA parecen indicar la formación de $Y(OH)CO_3$ no solamente sobre la hematita, sino también libre en disolución cuando la concentración inicial de itrio es alta, como sucede con las muestras CC.

II.4. Estructura cristalina. Difracción de rayos X.

Esta técnica se aplicó a las tres muestras recubiertas de óxido de itrio OA9, OB9 y OC9, utilizando el método de Debye-Sherrer. Los resultados aparecen reflejados en las Figs.3-5, donde aparece la dependencia de la intensidad difractada por las muestras en función del ángulo de Bragg. Se han superpuesto a cada uno de los difractogramas las líneas correspondientes a los picos de emisión del compuesto hematita (H) y los correspondientes al óxido de itrio con estructura cúbica (Y_C) y estructura hexagonal (Y_X).

El análisis de los resultados muestra que:

i) Todas las líneas de difracción más intensas de las tres muestras están identificadas como pertenecientes al óxido de hierro o de itrio, predominando en este último caso la estructura cúbica. Además, las tres muestras presentan los mismos picos.

ii) Los difractogramas de las muestras OB9 y OC9 son muy semejantes entre sí, con máximos en las mismas posiciones, y predominio en la intensidad de los

picos de Y_2O_3 .

iii) Aunque la muestra OA9 presenta máximos de difracción para los mismos ángulos de Bragg que las anteriores, la intensidad difractada por la hematita es mayor que la de Y_2O_3 .

Por tanto, los compuestos obtenidos son en efecto hematita recubierta de óxido de itrio cúbico (principalmente), siendo mayor la cantidad de este óxido en las muestras OB9 y OC9; esquemáticamente, la proporción de Y_2O_3 seguirá la secuencia:

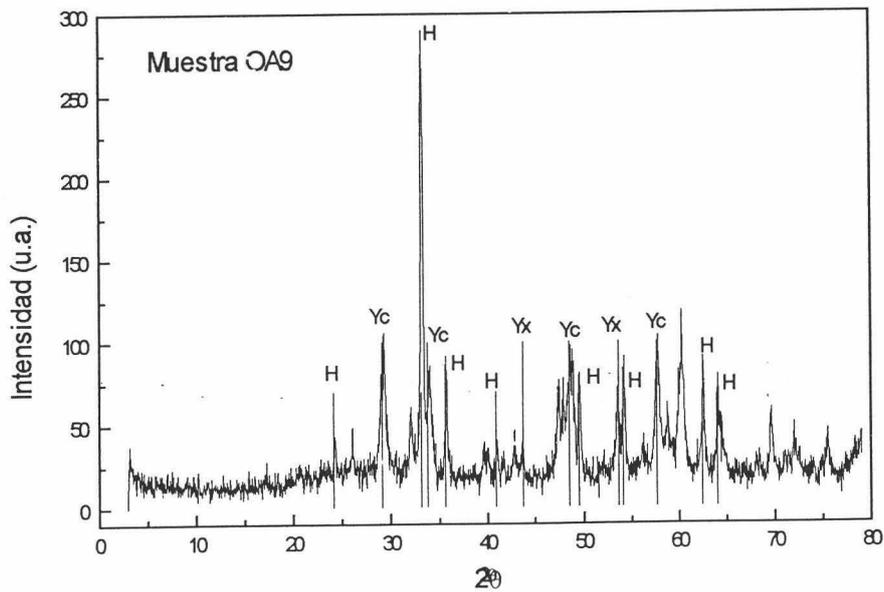


Fig.3. Difractograma de rayos X de la muestra OA9.

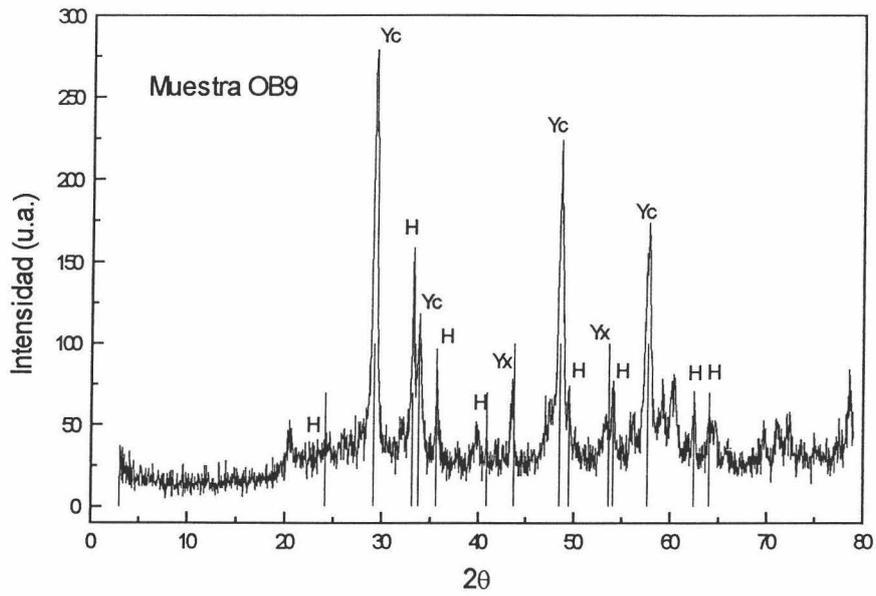


Fig.4. Difractograma de rayos X de la muestra OB9.

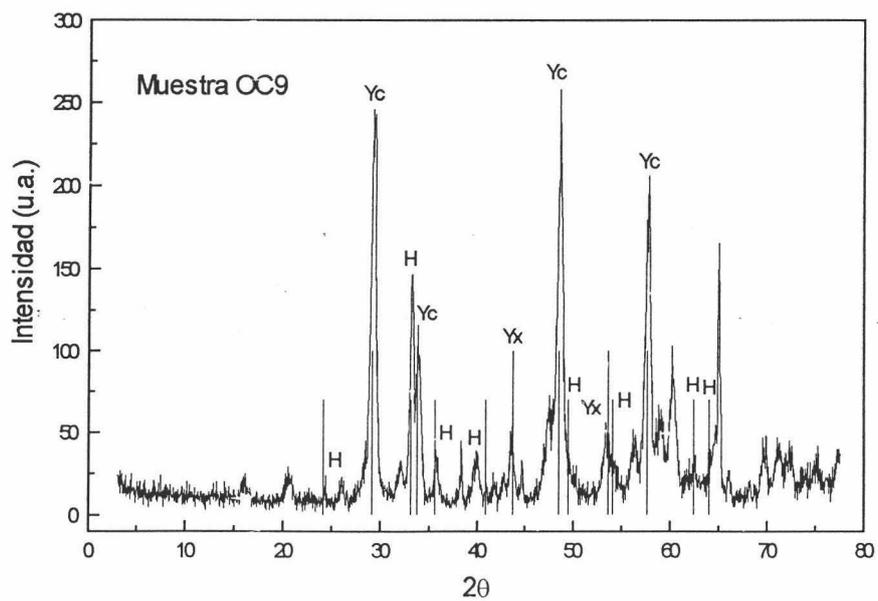


Fig.5. Difractograma de rayos X de la muestra OC9.

II.5. Forma y tamaño.

Dada la importancia de las características morfológicas de las partículas en cualquier análisis posterior, es claro que un primer paso imprescindible será la obtención de esta información en el caso de las partículas sintetizadas en este trabajo. Se han utilizado dos metodologías con este fin: microscopía electrónica de transmisión y dispersión elástica de luz. Se describen a continuación los resultados y se realiza una comparación entre los resultados obtenidos con ambos métodos.

II.5.1. Microscopía electrónica (TEM).

Se realizaron observaciones de las distintas muestras en un microscopio electrónico de transmisión Zeiss EM 902. Con objeto de obtener una estimación razonable del tamaño medio de partícula (Grundy y Jones, 1976), se tomaron fotografías en zonas aleatorias de cada preparación hasta completar al menos doscientas partículas para calcular la media y desviación típica de la distribución de tamaños (Plaza y cols., 1997). La Fig.6 es un ejemplo, correspondiente a los núcleos de hematita pura: como se ve, las partículas son aproximadamente esféricas y monodispersas, con un diámetro medio de 60 ± 7 nm.

En las Figs.7 y 8 mostramos fotografías correspondientes a algunas de las muestras hematita/carbonato de itrio y hematita/óxido de itrio, respectivamente. Se puede observar en estas Figs. que la simetría esférica de los núcleos se manifiesta igualmente en las partículas mixtas, ocurriendo cambios de tamaño ya sea por razón del recubrimiento (en algunos casos, particularmente en las partículas CB9, se aprecia claramente que cada partícula compuesta contiene un único núcleo de hematita) o porque se ha producido agregación de las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ previamente a la formación de la corteza de itrio. La cuantificación de estos efectos puede realizarse considerando las Tablas III y IV, en las que se incluyen los valores medios y desviaciones típicas de la distribución de tamaños de cada muestra. Analizamos a continuación cómo afectan a las características morfológicas de las partículas las variables de la reacción de síntesis:

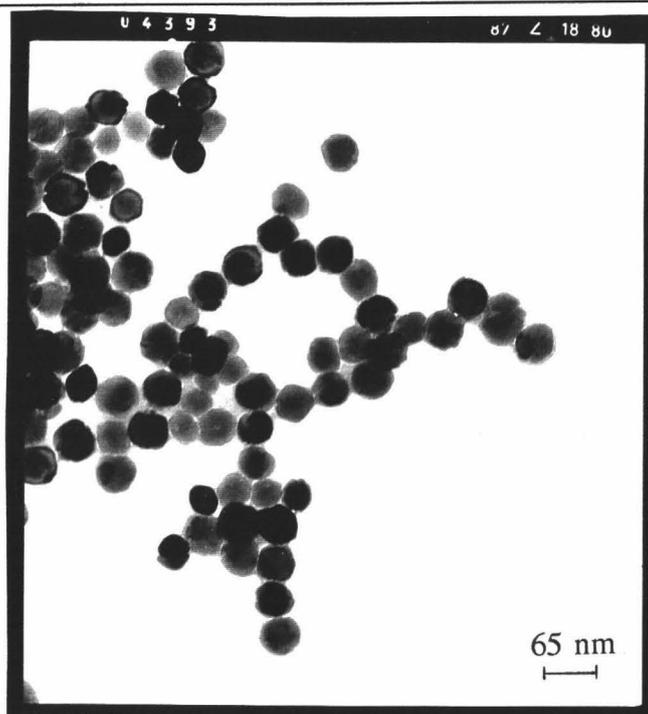


Fig.6. Fotografía de los núcleos de hematita obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

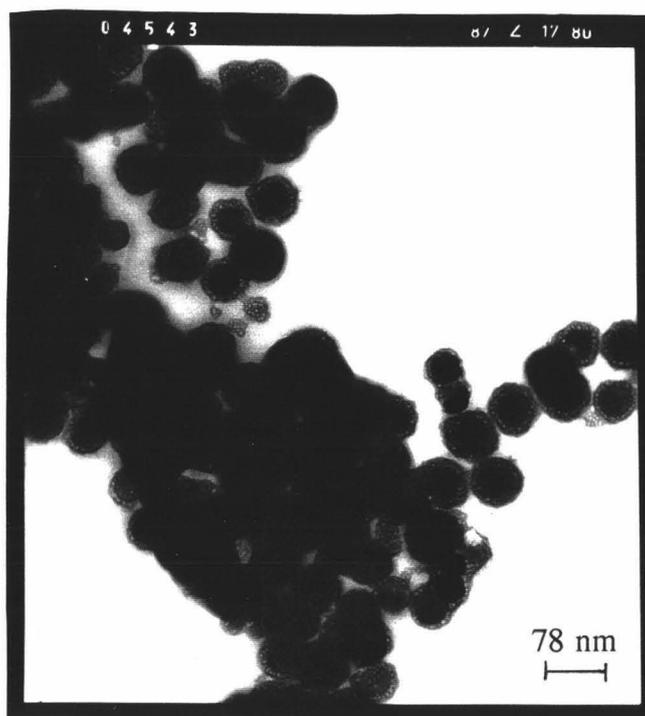


Fig.7a. Fotografías TEM de las muestras hematita/carbonato básico de itrio: CA9.

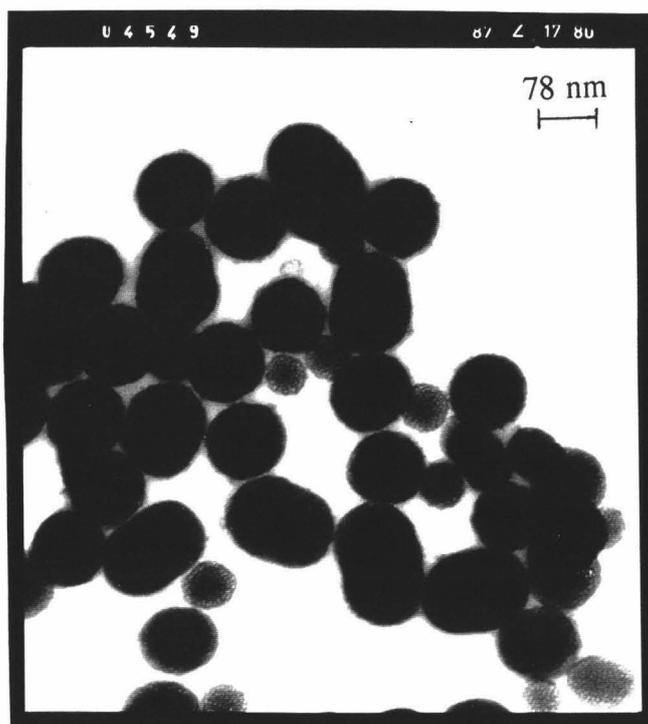


Fig.7b. Como Fig.7a, para la muestra CB9.

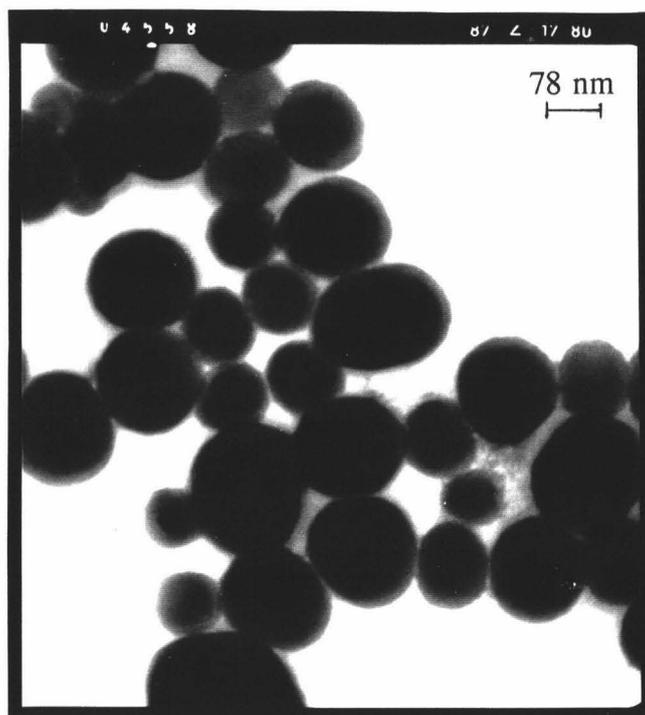


Fig.7c. Como Fig.7a, para la muestra CC9.

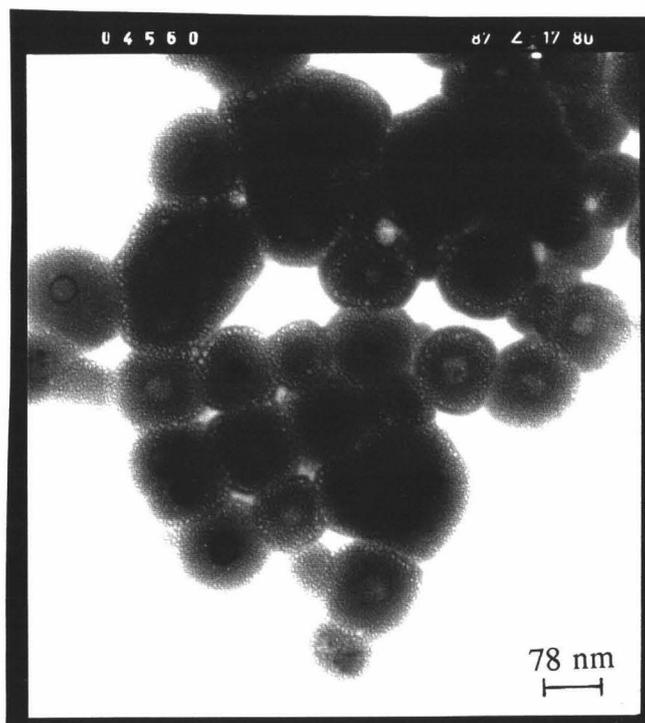


Fig.7d. Como Fig.7a, para la muestra CC15.

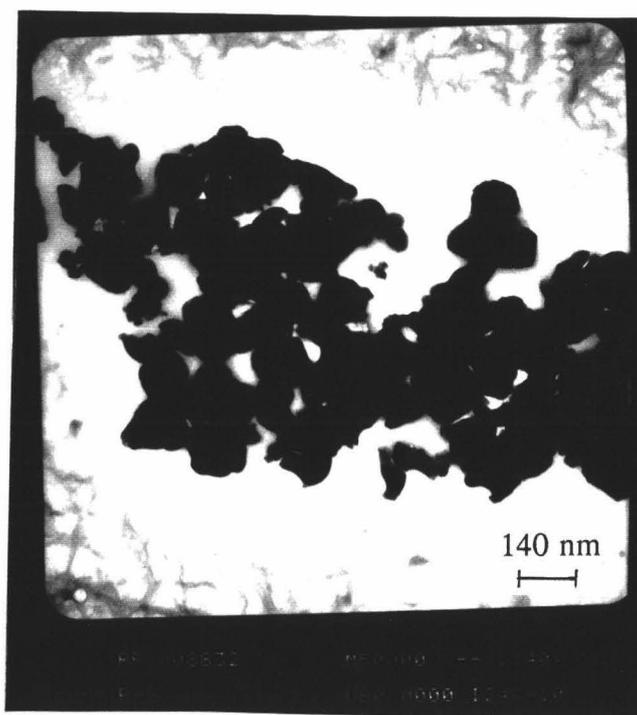


Fig.8a. Fotografías TEM de las muestras hematita/óxido de itrio: OA9.

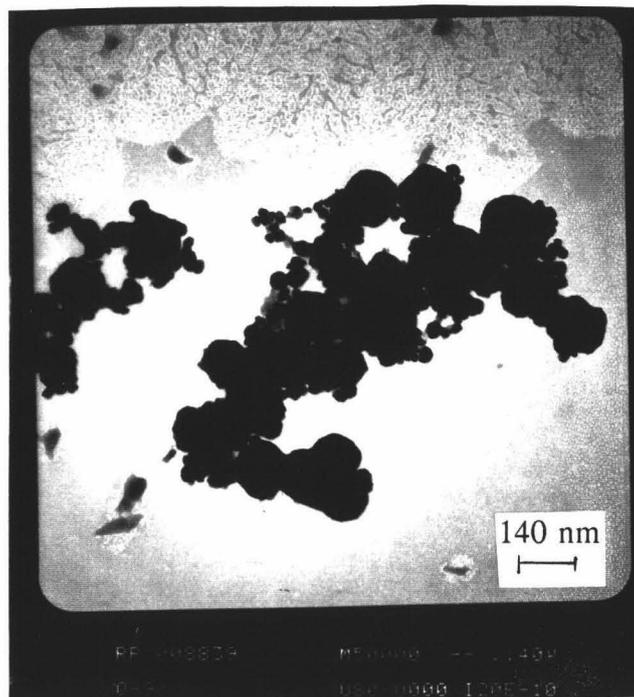


Fig.8b. Como Fig.8a, para la muestra OB9.

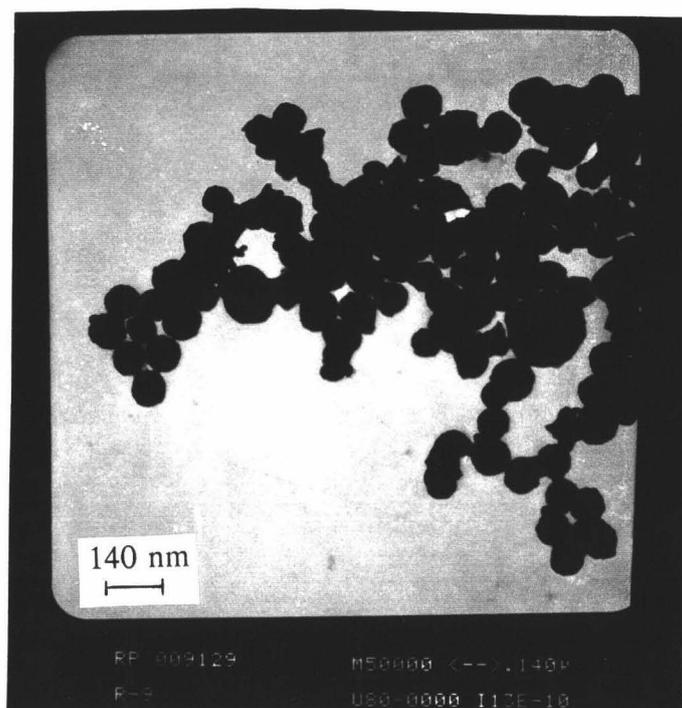


Fig.8c. Como Fig.8a, para la muestra OC9.

Tabla III. *Distribución de tamaños (TEM), de las muestras hematita/ carbonato básico de itrio.*

Muestras α -Fe ₂ O ₃ / Y(OH) CO ₃	Diámetro (nm)
CA2	62± 6
CA9	167± 35
CA15	57± 7
CB2	100± 30
CB6	100± 30
CB9	180± 40
CB12	75± 15
CB15	110± 15
CC2	150± 40
CC9	125± 40
CC15	130± 30

i) Concentración de Y(NO₃)₃.

Considerando la concentración inicial de nitrato de itrio (tras comparar las muestras CA, CB y CC para igual tiempo de reacción), los datos de la Tabla III nos indican que, en general, las muestras CB (de concentración intermedia) son las que tienen el máximo espesor de recubrimiento. Es de destacar que el incremento de Y(NO₃)₃ no da sistemáticamente un incremento del espesor del recubrimiento. Aquí hay la posibilidad de que se formen partículas de carbonato sin núcleo de hematita, sobre todo en el caso de las muestras CC.

Tabla IV. *Distribución de tamaños (TEM) de las muestras hematita/óxido de itrio.*

Muestras α -Fe ₂ O ₃ / Y ₂ O ₃	Diámetro (nm)
OA9	130± 20
OB2	100± 15
OB6	70± 13
OB9	150± 20
OB12	70± 13
OB15	90± 15
OC9	110± 20

ii) Tiempo de reacción en la síntesis.

Aparentemente, podría esperarse que hubiese una relación creciente entre el diámetro de las partículas y el tiempo de duración de la síntesis (para una determinada concentración de Y(NO₃)₃), pero no ha sido así. En la Tabla III se pone de manifiesto que 9 horas es el tiempo óptimo para obtener un alto grado de recubrimiento. La justificación que proponemos es la siguiente: un tiempo de precipitación menor de 9 horas es insuficiente para obtener un buen recubrimiento de la hematita por carbonato de itrio, mientras que si el tiempo de reacción supera las 9 horas, es posible que el recubrimiento se desprenda, o parte de él se disuelva y precipite formando partículas individuales de carbonato. Esta suposición parece confirmarse por la observación de que en partículas obtenidas en un tiempo menor de 9 horas (CA2, CB2, y CC2), el recubrimiento es más delgado que para el tiempo óptimo de 9 horas o un tiempo superior. En este caso, las partículas son más polidispersas (Tabla III) y menos homogéneas en forma. Incluso hay presentes algunas partículas de considerable tamaño, como consecuencia de estar formadas por dos o más núcleos con un recubrimiento común (por ejemplo muestra CC15

(Fig.7d). Resumiendo, para tiempos cortos (2 y 6 horas) el recubrimiento de las partículas está en proceso de formación; para 9 horas ya está plenamente formado y para tiempos superiores (12 y 15 horas) parece que se produce su descomposición parcial.

Como se ha descrito, por calcinación se obtuvieron partículas recubiertas de óxido de itrio (Fig.8). También son de geometría razonablemente esférica, presentando, al igual que los carbonatos una cierta polidispersión que no es la misma para todas las muestras. Los mejores recubrimientos de óxido se obtuvieron, lógicamente, para aquellas partículas que previamente se habían recubierto mejor de carbonato (muestras OA9, OB9 y OC9).

Tabla V. *Disminución de diámetro (%) producido en las muestras recubiertas de carbonato básico de itrio al transformarse su recubrimiento a óxido de itrio.*

Muestras α -Fe ₂ O ₃ / Y(OH)CO ₃	Disminución de diámetro (%)
CA9	23.5
CB2	5
CB6	20
CB9	20
CB12	7
CB15	22
CC9	12

La comparación entre las fotografías de los recubrimientos de carbonato y las de óxido (Figs.7 y 8), permite observar a simple vista el cambio de estructura que tiene lugar. El recubrimiento es mucho más compacto y opaco a los electrones en el caso de compuestos de hematita/Y₂O₃, probablemente como consecuencia de la

cristalinidad del óxido de itrio demostrada por XRD, frente a la naturaleza amorfa del carbonato de itrio. Tras analizar las fotos obtenidas por TEM, los diámetros estimados de las partículas mejor recubiertas fueron 130 ± 20 , 150 ± 20 y 110 ± 20 nm (OA9, OB9 y OC9 respectivamente).

Los datos que se reflejan en las Tablas III y IV nos permiten calcular la reducción que se ha producido en el espesor del recubrimiento en la transformación del carbonato a óxido. Comparando las muestras CA9, CB9 y CC9 con las OA9, OB9 y OC9 se puede estimar que la reducción del diámetro es del orden del 20% para todas las muestras, excepto para dos de las de menor recubrimiento (CB2 y CB12) que sólo alcanzan el 5 y 7% respectivamente (Tabla V).

II.5.2. Dispersión de luz (DL).

El fenómeno de la dispersión de luz se ha utilizado tradicionalmente para obtener información acerca de las partículas en suspensiones coloidales. Por ser un método no intrusivo y no destructivo, es muy útil para tratar sistemas en tiempo real, pudiéndose obtener a partir de él información acerca del tamaño de la partícula, forma, composición, estructura y orientación. Muchas de sus aplicaciones están basadas en la resolución del problema inverso: a partir del campo eléctrico dispersado por la muestra, se analiza cómo han de ser las partículas que han producido dicha dispersión. Las aplicaciones reales del problema inverso para la obtención del tamaño de las partículas, requieren la suposición de una forma dada, con objeto de resolver las ecuaciones de Maxwell adecuadamente. Sus principios básicos han sido tratados de forma abundante en la bibliografía (Aitken, 1982; Bohren y Huffman, 1983; Kerker y cols., 1979), y no parece necesario dar aquí más información de la necesaria para tratar el problema de las partículas mixtas.

Recuérdese que cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre una partícula, puede ser absorbida, transmitida, dispersada, refractada o difractada. En los sistemas coloidales en los que las partículas son de tamaño comparable a la longitud de onda de la radiación incidente, el proceso de dispersión es el que adquiere mayor relevancia. La intensidad de luz dispersada por partículas coloidales,

en función del ángulo que forman la dirección del haz incidente y el rayo dispersado, depende en gran medida del tamaño de las partículas y de la longitud de onda de la luz. Esto ha hecho posible el desarrollo de un modelo teórico que nos permita estimar el diámetro de las partículas coloidales.

La dispersión de luz para partículas esféricas fue estudiada por Mie (1908), y aunque su teoría está sujeta a algunas restricciones (por ejemplo homogeneidad de las partículas), ha sido aplicada a un gran número de experimentos, a veces incluso más allá de lo teóricamente justificado. Recientemente, se han desarrollado teorías válidas en situaciones diferentes de la propuesta por Mie, para obtener una descripción más exacta de la dispersión de luz en casos tales como partículas no esféricas, no homogéneas, sistemas agregados, etc. Una de tales teorías concierne a partículas esféricas mono- y multirrecubiertas. En la actualidad, la dispersión estática de luz se utiliza en la determinación del tamaño (en realidad, distribución de tamaños) de sistemas con núcleo y recubrimiento de tipo biológico o bioquímico, abarcando una amplia gama desde microemulsiones hasta polímeros. En aplicaciones farmacéuticas se podría igualmente mencionar el estudio de partículas recubiertas posiblemente útiles como sistemas de liberación de medicamentos.

II.5.2.1. Aspectos teóricos.

La teoría de dispersión de la radiación electromagnética aplicada a una esfera recubierta fue obtenida por primera vez por Aden y Kerker (1951) y seguidamente por Güttler (1952). Sea una partícula esférica de radio X , recubierta por otra concéntrica de radio Y , de tal forma que el espesor del recubrimiento es Z ($Y-X$), como se muestra en la Fig.9. Supongamos que se ilumina con un haz de radiación monocromática de longitud de onda λ_0 en el vacío (los índices de refracción complejos del núcleo, el recubrimiento y el medio de suspensión son n_1 , n_2 y n_0 , respectivamente).

Para una radiación incidente polarizada perpendicularmente al plano de dispersión (definido por las direcciones de incidencia y de observación), la teoría de Aden y Kerker permite expresar la intensidad $i(\theta)$ dispersada para una partícula y

un ángulo θ , de la forma siguiente:

$$i(\theta) = I_0 \frac{\lambda_0^2}{4\pi r^2} |S_1(\theta)|^2 \quad (1)$$

donde r es la distancia entre la partícula y el observador, I_0 es la intensidad de la radiación incidente y $S_1(\theta)$ es una serie infinita de la forma:

$$S_1(\theta) = \sum_1^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n(\theta) + b_n \tau_n(\theta)) \quad (2)$$

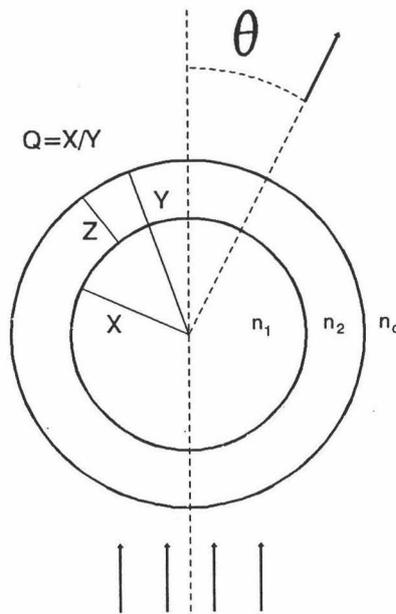


Fig.9. Geometría del proceso de dispersión de luz por una partícula recubierta.

Las amplitudes a_n y b_n son funciones de:

i) los parámetros adimensionales de tamaño, $x = kX$ e $y = kY$, donde $k = (2\pi/\lambda) = 2\pi n_0/\lambda_0$.

ii) los índices de refracción relativos $m_1 = n_1/n_0$ y $m_2 = n_2/n_0$.

Las funciones angulares $\pi_n(\theta)$ y $\tau_n(\theta)$ están relacionadas con las funciones asociadas de Legendre $P_n^1(\theta)$ de la forma:

$$\pi_n(\theta) = \frac{P_n^1(\theta)}{\sin\theta} \quad \tau_n(\theta) = \frac{dP_n^1(\theta)}{d\theta} \quad (3)$$

Las ecuaciones utilizadas en el cálculo de los coeficientes a_n y b_n no siguen la formulación original de Aden-Kerker (1951), sino que se ha tomado el formalismo de Bohren y Huffman (1983):

$$a_n = \frac{(X_n/m_2 + n/y) \Psi_n(y) - \Psi_{n-1}(y)}{(X_n/m_2 + n/y) \xi_n(y) - \xi_{n-1}(y)} \quad (4)$$

$$b_n = \frac{(Y_n/m_2 + n/y) \Psi_n(y) - \Psi_{n-1}(y)}{(Y_n/m_2 + n/y) \xi_n(y) - \xi_{n-1}(y)} \quad (5)$$

donde:

$$X_n = \frac{P_n(m_2 y) D_n(m_2 y) - A_n G_n(m_2 y)}{P_n(m_2 y) - A_n} \quad (6)$$

$$Y_n = \frac{P_n(m_2 y) D_n(m_2 y) - B_n G_n(m_2 y)}{P_n(m_2 y) - B_n} \quad (7)$$

y:

$$A_n = P_n(m_2 x) \frac{m_2 D_n(m_1 x) - m_1 D_n(m_2 x)}{m_2 D_n(m_1 x) - m_1 G_n(m_2 x)} \quad (8)$$

$$B_n = P_n(m_2 x) \frac{m_1 D_n(m_1 x) - m_2 D_n(m_2 x)}{m_1 D_n(m_1 x) - m_2 G_n(m_2 x)} \quad (9)$$

siendo:

$$D_n(z) = \frac{\psi_n^1(z)}{\psi_n(z)} \quad G_n(z) = \frac{\chi_n^1(z)}{\chi_n(z)} \quad P_n(z) = \frac{\psi_n(z)}{\psi_n(z)} \quad (10)$$

y $\psi_n(z) = z j_n(z)$, $\chi_n(z) = -z y_n(z)$, $\xi_n(z) = \psi_n(z) - \chi_n(z)$ son funciones de Ricatti-Bessel (Abramowitz y Stegun, 1972). Se ha supuesto una dependencia temporal de la forma $\exp(-i\omega t)$.

En ausencia de scattering múltiple, la intensidad de luz dispersada por un sistema de N partículas idénticas monodispersas, es N veces la correspondiente a una sola partícula, $Ni(\theta)$. Pero, debido a que un sistema real raramente es monodisperso, habrá de asignarse una distribución de tamaños $p(d)$ al sistema, con objeto de tener en cuenta la distribución de dimensiones tanto del núcleo como del recubrimiento.

$$i(\theta) = \int_0^\infty \int_0^\infty i(\theta, X, Y) p(x) p(y) dx dy \quad (11)$$

En nuestros cálculos se ha utilizado una distribución logarítmica de orden cero (ZOLD),

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_m \sigma_0 e^{\frac{\sigma_0^2}{2}}} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln d_m)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (12)$$

que está caracterizada por el diámetro modal (d_m) y la anchura (σ_0).

En el caso general serán necesarios siete parámetros para calcular $i(\theta)$: tres índices de refracción y dos parámetros de tamaño (diámetro modal y anchura) para el núcleo y el recubrimiento. Ese número se incrementaría hasta 10 si se consideraran los índices de refracción complejos, en los que la parte imaginaria daría información acerca de la absorción de la radiación incidente.

II.5.2.2. Determinación experimental.

Las medidas de scattering de luz de nuestros sistemas coloidales (intensidad en función del ángulo de dispersión) se obtuvieron mediante un dispositivo Malvern 4700 PCS (Malvern Instruments, England), dotado de un láser de ión Argón de 75 mW modelo 2213 (Cyonics), con longitud de onda λ_0 igual a 488 nm y polarización perpendicular al plano de dispersión. Este láser, por su elevada potencia, dispone de su propio ventilador de refrigeración, así como un sistema de seguridad contra sobrecalentamientos, y estabilizadores de control para mantener la potencia de salida dentro de un margen de fluctuación del 1%. Experimentalmente, la magnitud física medida es la intensidad de luz emitida por el sistema a diferentes ángulos previamente fijados y el resultado viene expresado como número de fotocuentas por segundo. Se llevaron a cabo una serie de medidas de intensidad $i_c(\theta_k)$ cada 5° para un intervalo comprendido entre 20 y 150° (Quirantes y cols., 1997). Para evitar el fenómeno de scattering múltiple, la fracción de volumen de las suspensiones se mantuvo baja ($\leq 10^{-5}$).

Para estimar el tamaño de partícula, se determinaron intensidades teóricas en función de los ángulos antes mencionados, para un conjunto de diámetros del núcleo, espesor de recubrimiento e índices de polidispersión: $i_t(\theta_k) = i_t(\theta_k, X, Y, \sigma_{ox}, \sigma_{oy})$. El mejor conjunto de parámetros se obtuvo minimizando las diferencias entre datos experimentales y calculados:

$$ERR = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(1 - \frac{i_t(\theta_k)}{i_e(\theta_k)} \right)^2 \quad (13)$$

Para evitar la dependencia de $i_e(\theta)$ con otros parámetros (potencia del láser, distancia partícula-detector y concentración de las partículas) todas las intensidades fueron normalizadas a una referencia común, de un ángulo de 60° , de forma que $i_t(\theta_0) = i_e(\theta_0) = 1$. Los índices de refracción utilizados fueron obtenidos de la bibliografía. Se usaron los valores $n_0 = 1.3368$ para el agua, $n_1 = 1.65$ para los compuestos de itrio, y $n_2 = 3.086 + i.491$ para la hematita.

El número de los parámetros a estimar se redujo de cuatro a tres, restringiéndonos a la situación en que el radio del núcleo es constante, espesor del recubrimiento o relación radio-núcleo constante. Al comienzo de la aplicación de este método se supuso que era constante el espesor del recubrimiento, pero las microfotografías realizadas por TEM, tomadas antes y después del recubrimiento, muestran que no es necesariamente este el caso. Basándonos en los datos experimentales y los cálculos numéricos teóricos, se pudo comprobar en reiteradas ocasiones que bastaban tres parámetros (radio del núcleo, valor modal y σ_0 del espesor del recubrimiento) para producir una solución única, incluso cuando, como en nuestro caso, no existen máximos ni mínimos en las curvas de intensidad en función del ángulo. Los cálculos se realizaron mediante un programa escrito en Fortran-77 y ejecutado en un ordenador Silicon Graphics Power Challenge perteneciente al Centro de Informática de la Universidad de Granada.

II.5.2.3. Resultados y discusión.

En las Figs.10 y 11 aparecen, para tres muestras recubiertas de carbonato básico de itrio y otras tres de óxido de itrio, la intensidad de luz dispersada en función del ángulo de dispersión: la obtenida de forma experimental y la calculada teóricamente aplicando la teoría de Aden y Kerker. Como se puede observar, el acuerdo entre datos teóricos y experimentales es muy bueno en todos los casos.

En las Tablas VI y VII aparecen reflejados los datos estimados, mediante la técnica DL, de los diámetros (parámetros de tamaño ZOLD) de las partículas recubiertas: el valor de diámetro correspondiente a la función de distribución utilizada (diámetro modal, d_m) con la polidispersión o anchura (σ_0), y el valor del diámetro medio con su correspondiente desviación típica ($\bar{d} \pm \sigma$), obtenido a partir de las siguientes expresiones (Kerker, 1969):

$$\bar{d} = d_m e^{1,5 \sigma_0^2} \quad (14)$$

$$\sigma = d_m \sqrt{e^{4\sigma_0^2} - e^{3\sigma_0^2}} \quad (15)$$

Para el núcleo (hematita) se obtuvo un diámetro de 54 nm. Las Tablas VI y VII muestran que las tendencias de variación del diámetro modal son similares a las obtenidas de datos TEM (Tablas III y IV). Sólo se encuentra en general, que los tamaños obtenidos mediante scattering de luz son algo mayores que los medidos en fotografías TEM, como consecuencia, principalmente, del elevado valor de la polidispersión de la distribución. Pueden darse algunas razones para esta discrepancia. Para una fuente de luz incidente polarizada perpendicularmente y cierto intervalo de tamaños de partícula (diámetro por debajo de unos pocos cientos de nanómetros), las curvas de intensidad calculada muestran una disminución continua y monótona al aumentar θ (no poseen máximos, ni mínimos ni otra discontinuidad). Por este motivo, la polidispersidad de los datos produce un efecto

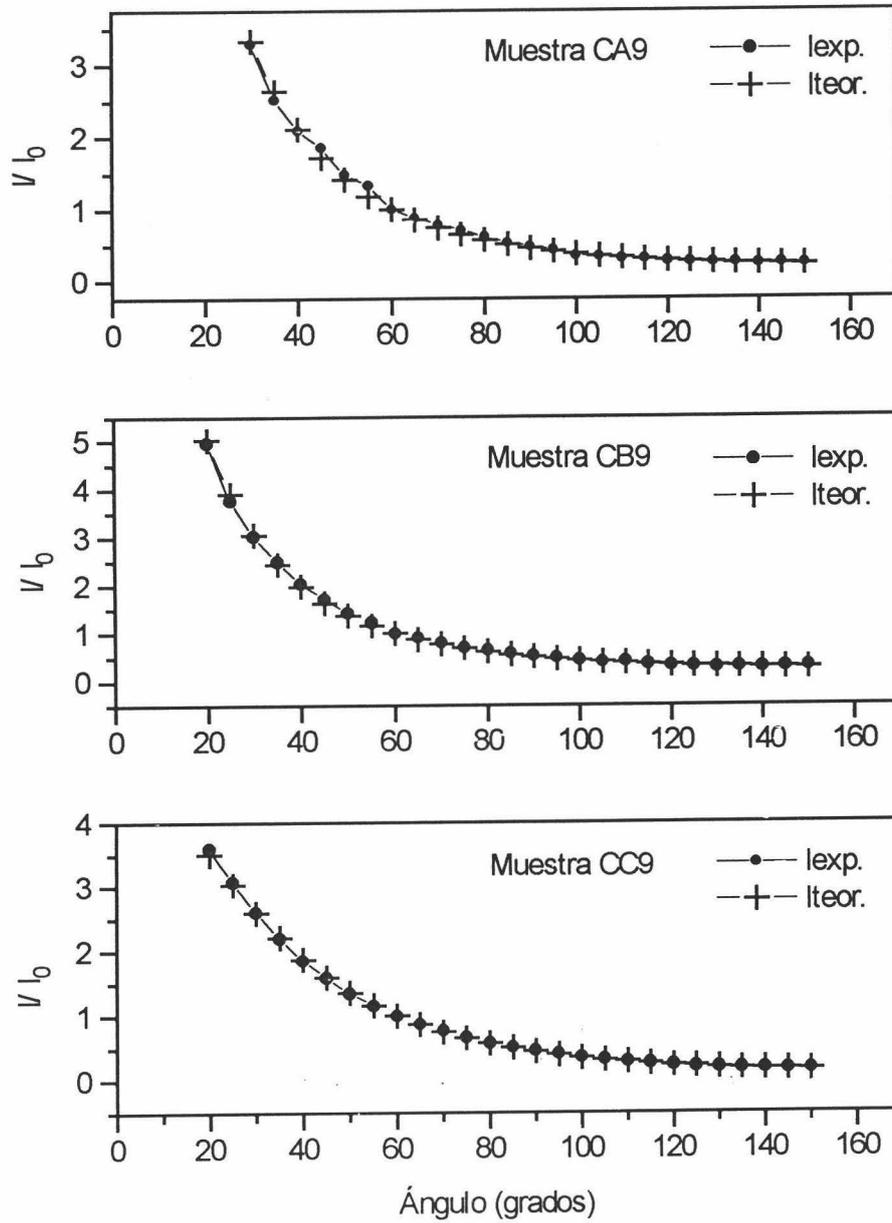


Fig.10. Gráficas de scattering de luz teóricas y experimentales de las muestras recubiertas de carbonato de itrio: CA9, CB9 y CC9.

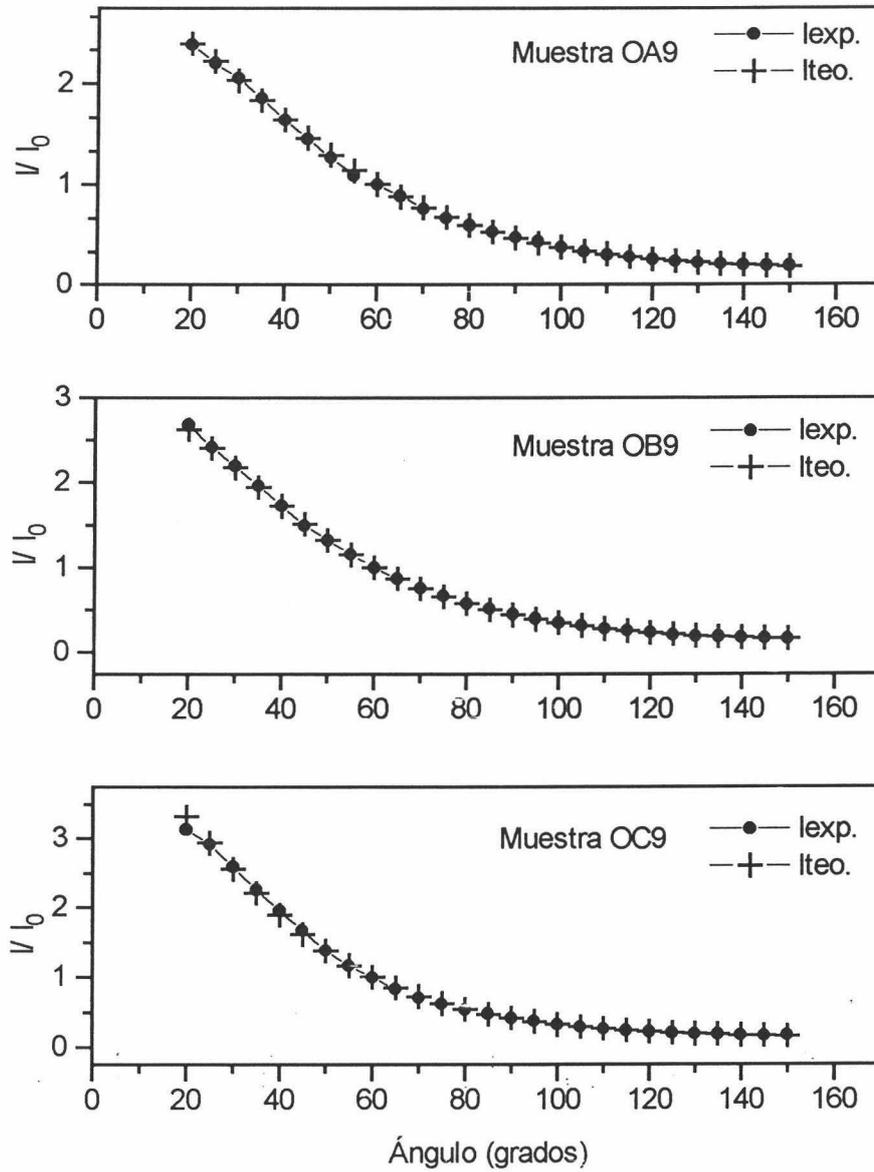


Fig.11. Gráficas de scattering de luz teóricas y experimentales de las muestras recubiertas de óxido de itrio: OA9, OB9 y OC9.

Tabla VI. *Distribución de tamaños (DL) de las partículas hematita/carbonato básico de itrio (diámetro modal, d_m ; diámetro medio, \bar{d} ; polidispersión, σ_0 , y desviación típica, σ).*

Muestra	d_m (nm)	\bar{d} (nm)	σ (nm)	σ_0
CA9	168	220	90	0.42
CB2	86	160	110	0.64
CB6	76	130	90	0.62
CB9	174	220	90	0.41
CB12	112	190	110	0.58
CB15	118	170	80	0.49
CC9	160	230	120	0.5

Tabla VII. *Distribución de tamaños (DL) de las partículas hematita/óxido de itrio: (diámetro modal, d_m ; diámetro medio, \bar{d} ; polidispersión, σ_0 , y desviación típica, σ).*

Muestra	d_m (nm)	\bar{d} (nm)	σ (nm)	σ_0
OA9	136	170	70	0.39
OB2	82	160	120	0.68
OB6	86	160	120	0.66
OB9	150	190	70	0.39
OB12	80	150	120	0.67
OB15	87	150	100	0.61
OC9	112	150	70	0.46

muy pequeño sobre las curvas de intensidad angular, y esto limita las posibilidades de este método para la determinación exacta de los parámetros de polidispersidad, sobre todo si los tamaños de las partículas son elevados. No obstante, los datos experimentales están igualmente afectados al menos por tres causas: errores experimentales, la constancia de la intensidad en medidas repetidas (para lo cual habría que minimizar la sedimentación y efectos de agregación de las partículas) y la polidispersidad del sistema. No cabe pues esperar un perfecto acuerdo cuantitativo, pero es interesante reseñar que las mismas conclusiones ya obtenidas con la técnica TEM son aplicables a la técnica de scattering de luz.

II.6. Caracterización química superficial.

La composición química superficial de las partículas se hizo mediante dos técnicas: microanálisis por EDX (Carl Zeiss DSM 950, SEM, Germany) y XPS (Perkin-Elmer Corporation). La técnica EDX ("Energy Dispersive X rays") es un sistema de microanálisis de la intensidad de energía de Rayos X dispersada por la muestra cuando sobre ella incide un haz de electrones altamente energéticos (10-20 keV). Si en un microscopio de barrido (SEM) se dispone de forma adecuada un espectrógrafo de Rayos X, se podrá recoger el espectro característico de los átomos presentes en el sólido. De este modo, se tendrá información sobre la composición atómica de la muestra, en una región del mismo orden de magnitud que el diámetro del haz de electrones (0.1-10 μ m) y $\leq 500\text{\AA}$ en profundidad. La sensibilidad mediante EDX puede estimarse que es del orden de $\pm 0.5\%$ (Grundy y Jones, 1976). Por el contrario, la técnica XPS ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy") analiza la intensidad de fotoelectrones emitidos por la muestra cuando sobre la misma incide un haz de Rayos X. En este caso, se puede tener una información mucho más precisa acerca de la superficie, aunque solamente alcance unas pocas capas atómicas sobre un área más extensa (algunos mm²). Su error experimental es del orden de $\pm 0.5\%$ (Perkin-Elmer, 1992).

II.6.1. Microanálisis por EDX.

Esta técnica se aplicó a los núcleos de hematita, hematita/carbonato básico

de itrio (muestras CA2, CA9, CA15, CB2, CB9, CB15, CC2, CC9 y CC15) y hematita/óxido de itrio (muestras OA9, OB9 y OC9) (Plaza y cols., 1997). En el espectro realizado para los núcleos de hematita, se observó la presencia de hierro como único elemento significativo, detectándose igualmente elementos correspondientes a la composición del portaobjetos de vidrio sobre el que se depositó la muestra.

El microanálisis EDX para las partículas hematita/carbonato básico de itrio no dio una información muy precisa acerca de su composición química, ya que solamente se puede deducir como resultado claro la presencia de itrio y de hierro, como elementos pesados, y no de cualquier otro elemento metálico. Indica solamente que son de alta pureza. Comparando los espectros de esas partículas, se pudo observar que el elemento itrio presentaba mayor concentración en los recubrimientos de 9 horas de síntesis, con respecto a los de tiempos superiores e inferiores (2 y 15 horas). Esto indujo a interpretar que ese tiempo era el más apropiado para la obtención de un buen recubrimiento (resultado ya observado mediante TEM). En la muestra CC9 se detectó mayor cantidad de itrio, lo que concuerda con el hecho de que en su síntesis se utilizó mayor cantidad de nitrato de itrio. En todas las muestras se observó la presencia de hierro, debida a los núcleos de hematita, como consecuencia, posiblemente, de que la penetración del haz de electrones fue superior al espesor del recubrimiento de las muestras.

Por el contrario, el espectro de EDX de las partículas calcinadas (OA9, OB9 y OC9) sí sugiere conclusiones más cuantitativas. En este caso, el haz de electrones barrió tres zonas diferentes de cada una de las muestras, lo que permitió hacer un promedio de los valores de intensidad de rayos X, que aparecen reflejados en la Tabla VIII. Se puede observar en ella lo siguiente:

- i) El contenido de oxígeno es muy similar en las tres muestras, aunque la cantidad relativa de este elemento es ligeramente superior en el caso de OA9: OA9 > OB9 ≈ OC9 (la diferencia entre OB9 y OC9 no es significativa).
 - ii) La cantidad de itrio es algo mayor que en el caso anterior y varía en el
-

Tabla VIII. *Espectro de EDX para partículas de hematita/óxido de itrio. Elementos analizados: oxígeno, hierro e itrio (datos correspondientes a tres regiones superficiales distintas).*

Muestra	Líneas de rayos X	Porcentaje del contenido	Valor medio \pm error
OA9	O K_{α} (0.46- 0.56 KeV)	13.6/ 8.2/ 8.9	10.3 \pm 2.4
	Y L_{α} (1.84- 1.98 KeV)	31.7/ 38.3/ 35.1	35 \pm 3
	Y L_{β} (1. 92- 2.04 KeV)	8.3/ 9.3/ 9.9	9.2 \pm 0.7
	Fe K_{α} (6.30- 6.48 KeV)	41.9/ 39.0/ 40.7	40.5 \pm 1.2
	Fe K_{β} (6.94- 7.14 KeV)	4.6/ 5.1/ 5.4	5.0 \pm 0.3
OB9	O K_{α}	8.7/ 5.5/ 6.8	7.0 \pm 1.3
	Y L_{α}	62.9/ 69.8/ 66.0	66 \pm 3
	Y L_{β}	19.0/ 16.5/ 14.0	16.5 \pm 2.1
	Fe K_{α}	9.3/ 7.5/ 12.2	9.7 \pm 1.9
	Fe K_{β}	0.05/ 0.6/ 1.0	0.6 \pm 0.4
OC9	O K_{α}	4.7/ 5.7/ 6.0	5.5 \pm 0.5
	Y L_{α}	70.5/ 69.8/ 71.1	70.5 \pm 0.5
	Y L_{β}	14.4/ 11.7/ 14.5	13.5 \pm 1.3
	Fe K_{α}	9.3/ 11.5/ 7.5	9.4 \pm 1.7
	Fe K_{β}	1.0/ 1.3/ 0.9	1.1 \pm 0.2

orden OA9 < OB9 \approx OC9 (la diferencia entre OB9 y OC9 tampoco es significativa).

iii) La cantidad estimada de hierro varía según la secuencia OA9 > OB9 \approx OC9, siendo mucho más elevada la diferencia detectada en el hierro que en las restantes.

De acuerdo con los valores obtenidos para el oxígeno, se detectan en las tres muestras similares porcentajes de óxidos, pues el pico del oxígeno (K_{α}) es el mismo para el óxido de hierro y óxido de itrio. En lo concerniente a hierro e itrio, es

evidente el buen recubrimiento de las muestras OB9 y OC9 pues es considerable la diferencia existente en el porcentaje de itrio (>80%) y hierro (~10%), siendo mayor la diferencia para la muestra OC9 (también mayor itrio en su síntesis).

Sin embargo, la muestra OA9 presenta un porcentaje similar de hierro e itrio (~44%). Es evidente la presencia de una cantidad considerable de óxido férrico. Según lo analizado por TEM, se ha producido un buen recubrimiento en estas partículas, luego una posible explicación de lo ocurrido podría ser la siguiente: puesto que la penetración que permite el haz de electrones con esta técnica es del orden de los 50 nm, la profundidad alcanzada es suficiente para llegar hasta los núcleos de las partículas, por ser algo más delgado el recubrimiento y posiblemente menos compacto que en las otras dos muestras (OB9 y OC9).

Este análisis puede ser, en cualquier caso, reconsiderado a la luz de los datos de XPS, que se discutirán a continuación, ya que esta técnica proporciona información solamente de la composición química de las primeras capas atómicas superficiales.

II.6.2. Análisis mediante XPS.

En la Fig.12 se muestran los espectros generales de XPS en un intervalo de energía comprendido entre 0 y 1200 eV, de las cuatro muestras a las que se ha aplicado esta técnica: una de las muestras recubiertas por carbonato (CC9) y tres de las recubiertas de óxido (OA9, OB9 y OC9). En estos espectros aparece todo el barrido de energía de enlace (eV) de los compuestos que son objeto de nuestro estudio. En todos ellos se pueden observar múltiples picos Auger (picos secundarios de emisión). Es interesante observar la proximidad del pico $Y2p^{3/2}$ al del carbonato CO_3^{2-} .

En las Figs.13-15 (muestras OA9, OB9 y OC9) aparecen los picos principales de emisión de los electrones correspondientes a cada uno de los 4 elementos químicos detectados en las partículas: C1s, O1s, $Fe2p^{3/2}$, $Y3d^{5/2}$, y en la Tabla IX se reflejan los valores obtenidos de los mismos. Los porcentajes de concentración

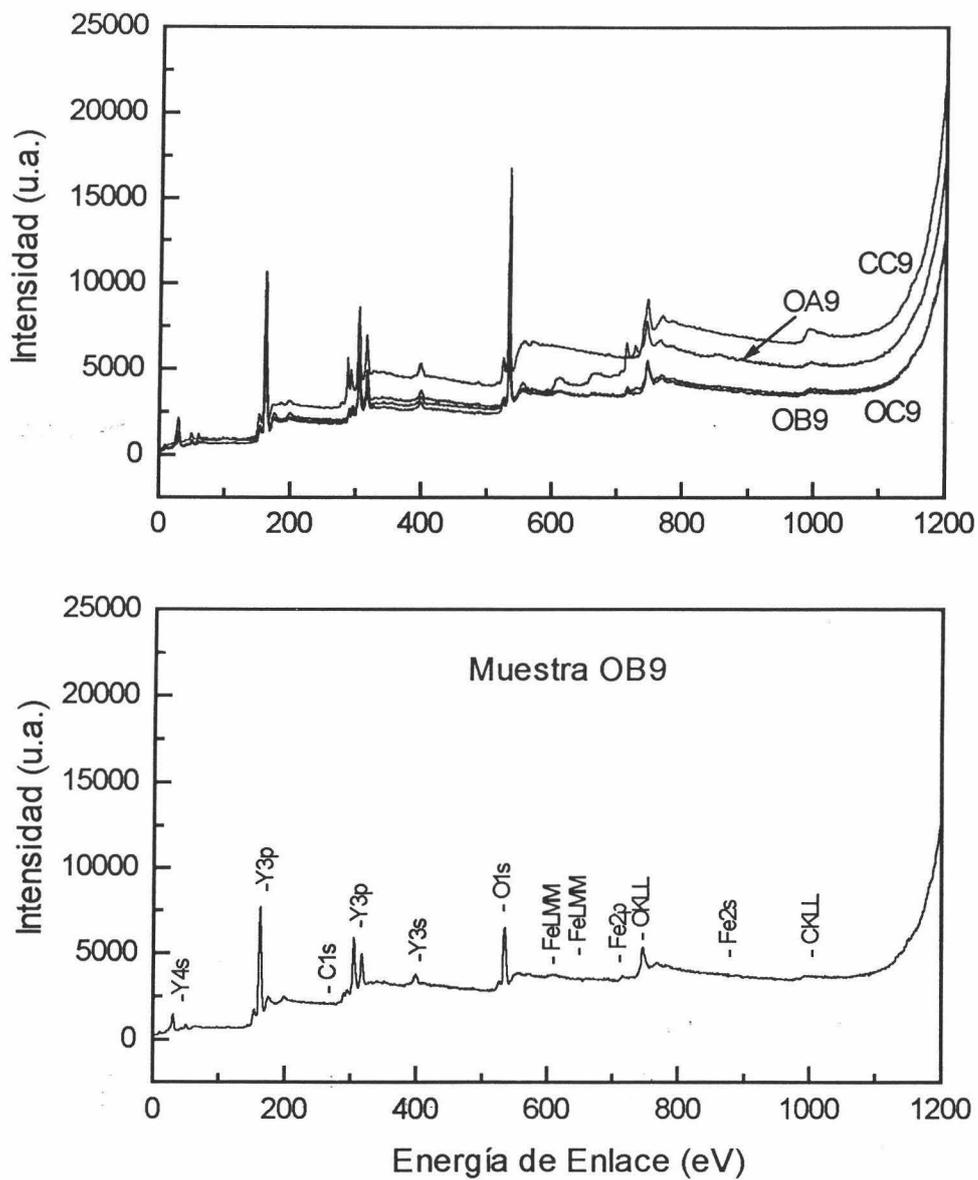


Fig.12. Espectro general XPS de las muestras CC9, OA9, OB9 y OC9.

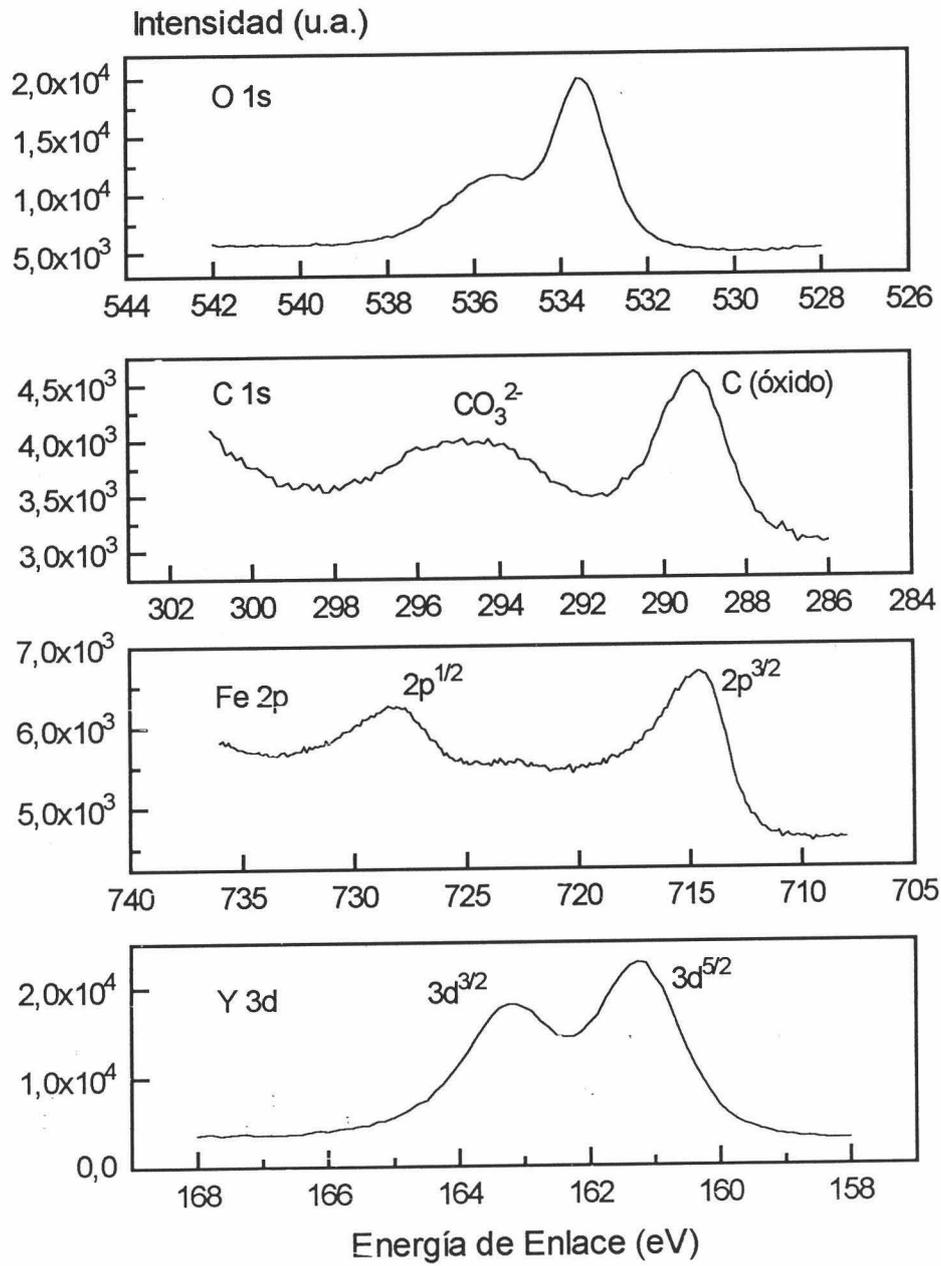


Fig.13. Espectro XPS de la muestra OA9.

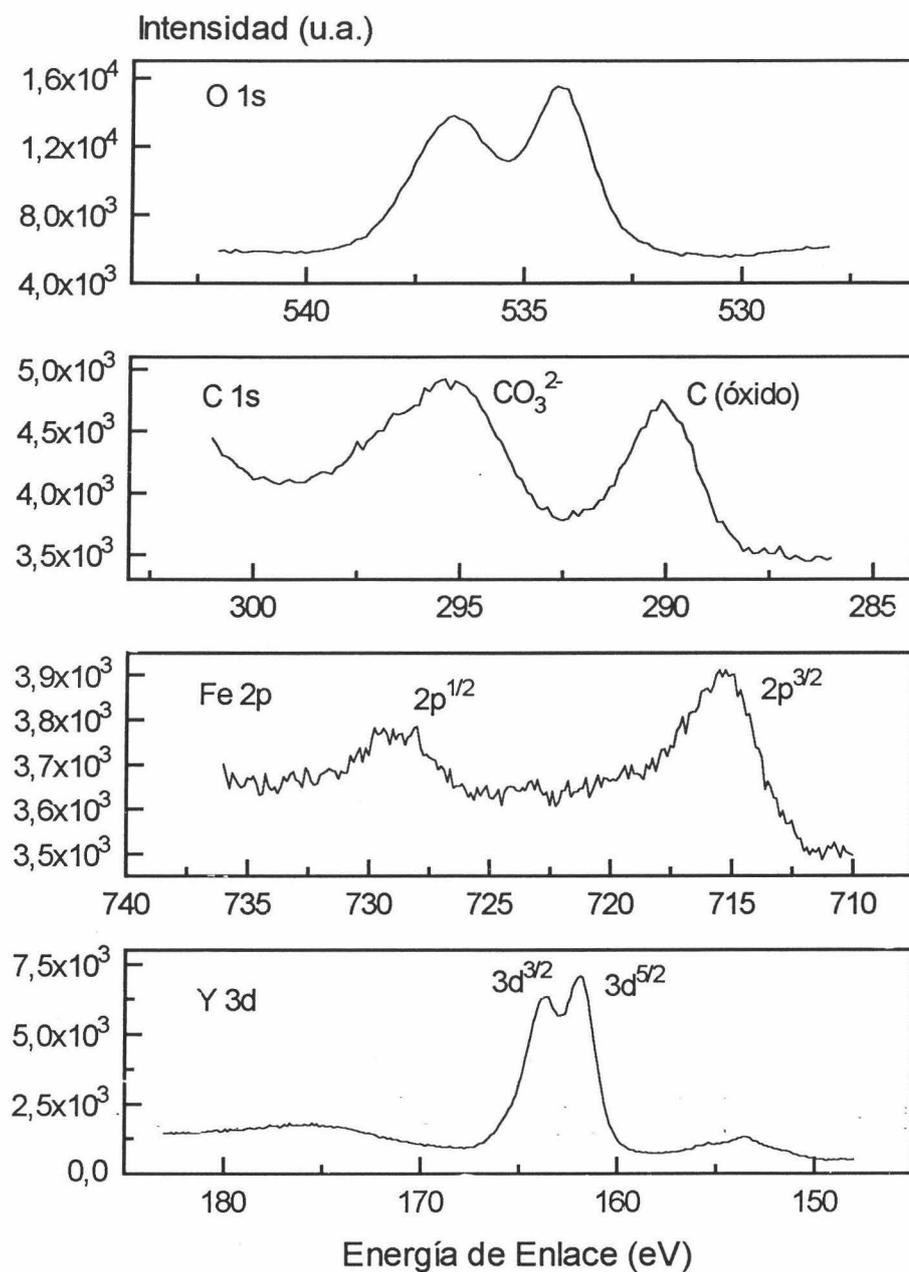


Fig.14. Como Fig.13, para la muestra OB9.

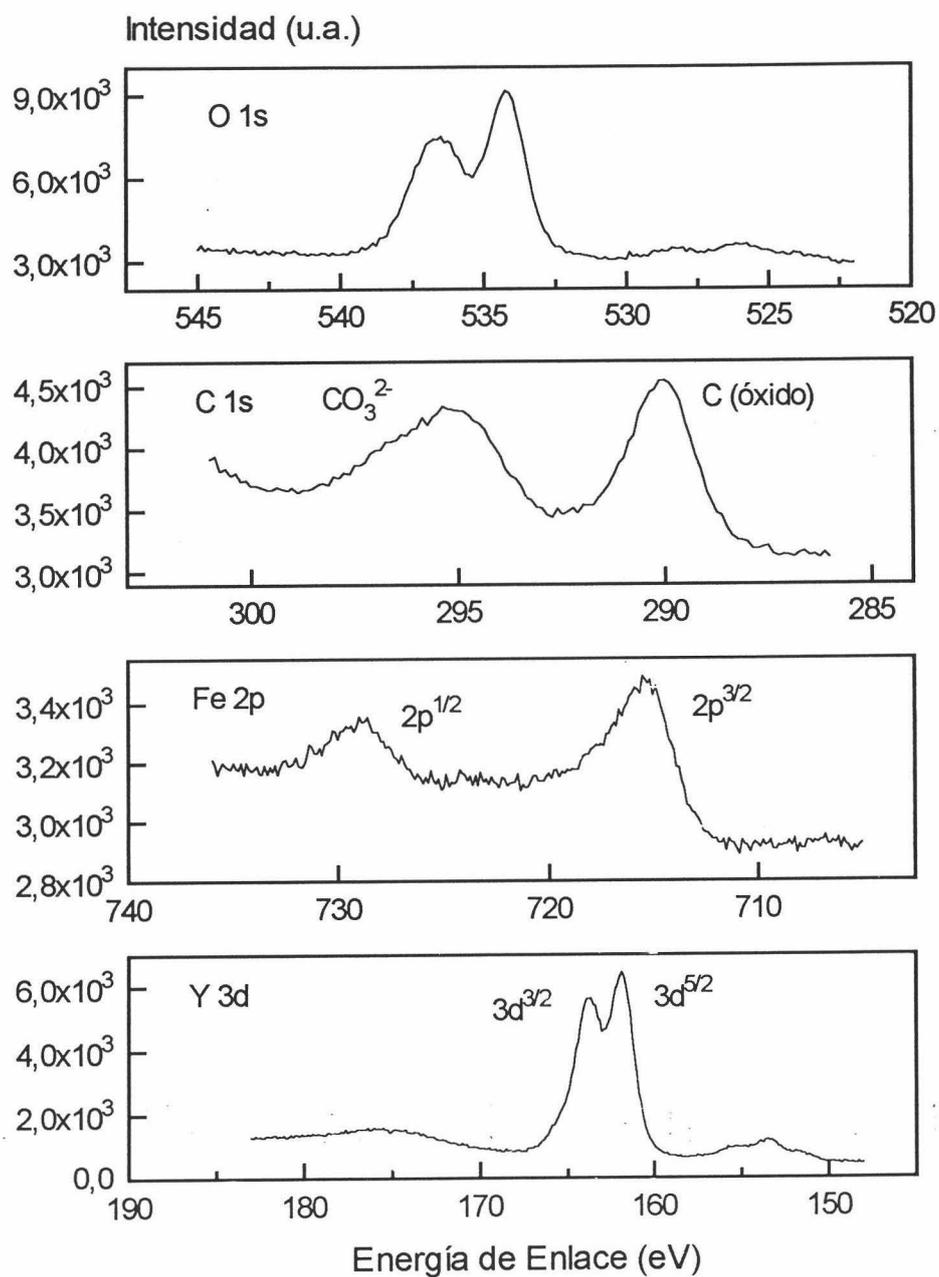


Fig.15. Como Fig.13, para la muestra OC9.

Tabla IX. Resultados experimentales de los espectros XPS de las muestras de hematita/carbonato básico de itrio y hematita/óxido de itrio.

Muestra	Pico	Banda de energía (eV)		Área del pico ^a (u.a.)	Porcentaje atómico
		Óxido	Carbonato		
CC9	C 1s	285	290.1	29357	35.2
	O 1s	----	531.7	101452	48.6
	Fe 2p ^{3/2}	710.4	----	1000	0.12
	Y 3d ^{5/2}	----	153.6	82658	16.0
OA9	C 1s	285	290.6	7858	14.3
	O 1s	529.3	531.4	71382	52.0
	Fe 2p ^{3/2}	710.4	----	52630	10.0
	Y 3d ^{5/2}	157.0	----	80274	23.6
OB9	C 1s	285	290.1	6500	12.4
	O 1s	529.1	531.6	68444	52.3
	Fe 2p ^{3/2}	710.1	----	9414	1.9
	Y 3d ^{5/2}	156.7	----	108376	33.4
OC9	C 1s	285	290.2	6093	12.7
	O 1s	529.2	531.5	63240	52.9
	Fe 2p ^{3/2}	710.4	----	14869	3.2
	Y 3d ^{5/2}	156.9	----	91991	31.1

^a) Las áreas están corregidas por un factor de sensibilidad según el Manual de Perkin-Elmer Corporation.

atómica de los cuatro elementos analizados se han calculado a partir de la integración de los picos principales (se ha eliminado la superficie de los picos satélite y de radiación Auger) siendo el error estimado del orden de $\pm 0.5\%$.

Además, los datos correspondientes a las energías de enlace están corregidos del desplazamiento debido al efecto de carga electrostática de las muestras, que fue

obtenido en cada caso mediante la comparación de la posición experimental del pico C1s con su correspondiente teórico para óxidos (285.0 eV), obtenido del Manual del instrumento (Perkin-Elmer, Physical Electronics Division). Los valores de estos desplazamientos fueron para los elementos C, O, Fe e Y, respectivamente: -3.25, -4.25, -5.125 y -5 eV.

A continuación se discuten los resultados:

i) Hematita/carbonato básico de itrio.

El análisis de los resultados obtenidos para la muestra CC9, mediante esta técnica nos permite comprobar que las cantidades de óxido de hierro en superficie son insignificantes (solo el 0.12% del elemento hierro, que, además, está en forma de óxido). Es evidente que el recubrimiento del núcleo de hematita es prácticamente completo.

La cantidad de itrio detectada muestra el pico principal con un valor algo superior al correspondiente a las muestras recubiertas de óxido, lo que suponemos se deberá al compuesto carbonato, pues es la única sustancia previsible para esta muestra. No se ha podido contrastar con su valor teórico porque éste no se halla recogido en la bibliografía. En esta muestra, el oxígeno detectado no es de óxidos, sino de carbonatos e hidróxidos (lo que demuestra que el itrio analizado ha de pertenecer a carbonatos), de acuerdo con lo esperado.

Por último, las cantidades de carbono asociadas a óxidos (contaminación atmosférica) y carbonatos (CO_3^{2-}) son del orden del 20% mayores que los encontrados en las muestras recubiertas por óxido de itrio (OA9, OB9 y OC9), presentando un pico muy bien definido. Por tanto, dicho carbonato no sólo debe ser causado por contaminación atmosférica, sino que se debe en su mayor parte a la existencia de carbonato básico de itrio, lo que se manifiesta de forma clara.

Hemos de concluir, por tanto, que se trata de una muestra muy bien recubierta de carbonato básico de itrio. Es digno de mención que no existen, que

hayamos encontrado, datos publicados de espectroscopía de XPS de carbonato básico de itrio, por lo que este espectro es una aportación original, que podría ser de utilidad para otros investigadores.

ii) Hematita/óxido de itrio.

Consideremos a continuación la composición química de las muestras recubiertas por óxido de itrio (OA9, OB9 y OC9). Son destacables los siguientes aspectos:

i) Aparece hierro superficial en la muestra OA9 ($\approx 10\%$), mientras que en las OB9 y OC9 es bastante menor y casi despreciable (2-3%). Se verifica la secuencia: Fe (OA9) > Fe (OB9) \approx (OC9).

ii) La cantidad de itrio en OA9 está en torno al 23%, mientras que es bastante mayor en las OB9 y OC9 (31-33%). En este caso se verifica: Y (OA9) < Y (OB9) \approx Y (OC9), resultado acorde con lo obtenido en esas muestras mediante la técnica EDX. En todas ellas, tanto el hierro como el itrio detectados presentan sus picos en la zona correspondiente a los óxidos.

iii) La cantidad de oxígeno alcanza valores similares en las tres muestras ($\approx 52-53\%$), lo que confirma los resultados obtenidos por EDX. El espectro del oxígeno presenta picos claramente desdoblados, indicando la presencia de óxidos y carbonatos. Al adquirir valores elevados, se sugiere la presencia de impurezas y otros grupos de contaminantes que pueden estar adheridos a la superficie. En concreto, para el oxígeno es difícil separar el valor correspondiente a carbonatos del correspondiente a la contribución de agua de hidratación de la muestra.

iv) El carbono superficial obtenido es también comparable en las tres muestras (12-14%) y se debe a la presencia de óxidos y carbonatos. Esos valores, que son bajos, se deben asignar a contaminación de la superficie por carbonatos y óxidos de carbono (contaminación superficial por adsorción del carbono contenido en la atmósfera durante la manipulación de las muestras y residuos de carbono tras la calcinación, etc.).

v) Este análisis sugiere que el recubrimiento de la muestra OA9 no es completo. Posiblemente, afecte el hecho de que al producirse la transformación de carbonato a óxido, la pérdida de masa del recubrimiento y, por tanto, de su espesor puede haber dejado algunos núcleos con un recubrimiento muy fino o incluso inexistente en algunas zonas. De hecho, las partículas de esta muestra son de menores dimensiones que las otras dos estudiadas (OB9 y OC9, v. Tabla VIII).

vi) Las muestras OB9 y OC9 tienen similar estructura superficial, siendo denso y completo el recubrimiento detectado, e incluso es posible que se hayan formado partículas de Y_2O_3 .

vii) El espesor del recubrimiento crece según la secuencia $OA9 < OC9 < OB9$, como consecuencia de que en ese mismo orden disminuye el porcentaje de hierro y aumenta el de itrio. El hecho de que la muestra OA9 presente mayores picos secundarios de emisión del Fe (Fe 2p y Fe LMM de radiación Auger) indica que su recubrimiento es menor, y quedan afectados mayor número de núcleos por los rayos X que bombardean la muestra.

iii) Comparación entre los resultados de ambas técnicas.

La composición química superficial de las muestras de hematita/óxido de itrio analizadas (OA9, OB9 y OC9) ha resultado ser la misma y con cantidades similares de los distintos elementos mediante la aplicación de las dos técnicas, EDX y XPS. La muestra OA9 ha sido la peor recubierta pues por ambas técnicas se ha medido un porcentaje de óxido de hierro que, aunque bajo, es significativo y también menor cantidad de óxido de itrio que en las dos muestras restantes. Sin embargo, las OB9 y OC9 sí están perfectamente recubiertas, pues su contenido de óxido de hierro es prácticamente despreciable y el de óxido de itrio es, por el contrario, muy elevado y del mismo orden en ambas muestras. Como consecuencia de que el contenido de óxido de itrio es igual en las dos muestras, y teniendo en cuenta que en la síntesis de la OC9 se ha utilizado más cantidad de nitrato de itrio en su síntesis, se sugiere que, en este último caso, se han formado partículas libres de Y_2O_3 .

II.7. Superficie específica.

La superficie específica de las muestras se determinó por adsorción de N_2 por el método BET multipunto en un dispositivo Quantasorb Jr. (Quantachrome, USA): en este instrumento se hace pasar una mezcla de N_2 en He (al 10, 20 y 30% de concentración) sobre la muestra sólida en polvo mantenida a 77 K en un baño de N_2 líquido, de modo que se produzca adsorción del nitrógeno de la mezcla. Una vez alcanzada la saturación, la muestra se lleva a temperatura ambiente y se mide la cantidad de adsorbato desorbida usando un método de calibración. La cantidad de N_2 se calcula mediante (Diaz y Roig, 1975):

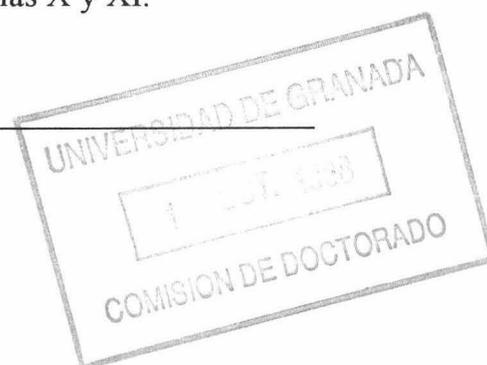
$$X = \frac{A}{A_{cal}} V_{cal} \frac{P_a M}{RT} \quad (16)$$

siendo A el área del pico de desorción para la muestra y A_{cal} la del pico obtenido inyectando directamente en el detector un volumen V_{cal} de N_2 puro. En la ec.(16), P_a es la presión atmosférica, M la masa molecular de adsorbato, R la constante de los gases y T la temperatura ambiente.

El tratamiento teórico de la isoterma BET permite obtener la superficie total de muestra, S_T (y de ella la superficie específica $S_e = S_T/m$) a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la representación de:

$$\frac{1}{X \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (17)$$

siendo P_0 la presión de vapor saturado del adsorbato ($P_0 = P_a + 15 \text{ mm Hg}$) y P la presión parcial del mismo en la mezcla. La Fig.16 es un ejemplo del tipo de representaciones obtenidas, correspondiente, en este caso, a Y_2O_3 . Los resultados para un amplio conjunto de muestras se detallan en las Tablas X y XI.



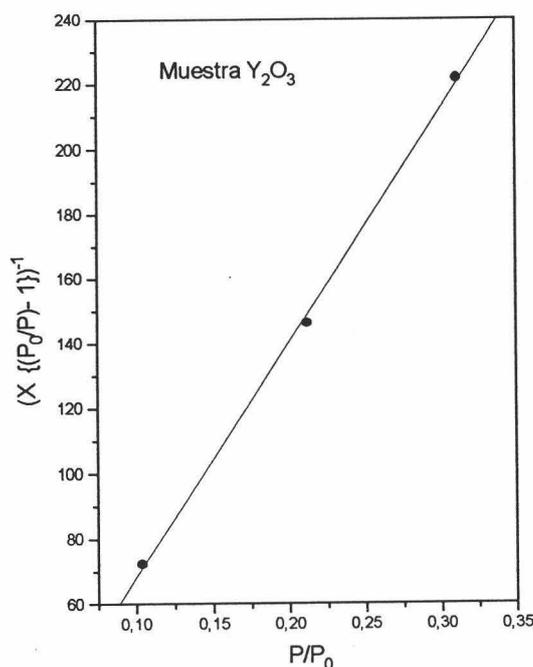


Fig.16. *Isotherma BET para la muestra Y_2O_3 .*

Como se puede observar, la superficie específica de la muestra CA9 es comparable a la de los núcleos de hematita ($20,5 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que sería una confirmación indirecta de lo relativamente delgado del recubrimiento de las muestras CAX. El moderado incremento de la superficie de las muestras CA9 y CB9 puede explicarse por la estructura porosa del recubrimiento (ver Fig.7.d) que, por otro lado, compensa el aumento de tamaño calculado para estas dos muestras. En lo que concierne a la muestra CC9, la superficie específica es claramente menor y más próxima a la del óxido de itrio ($8,78 \text{ m}^2/\text{g}$), y el efecto del aumento del tamaño predomina en este caso sobre el efecto opuesto del recubrimiento de carbonato básico de itrio.

En general, se observa que las superficies específicas de los recubrimientos de carbonato son mayores que los de sus correspondientes óxidos. Teniendo en

Tabla X. Superficie específica de las partículas recubiertas por carbonato básico de itrio obtenidas mediante el método BET.

Muestras α -Fe ₂ O ₃ / Y(OH)CO ₃	Superficie específica (m ² /g)
CA9	20.5
CB2	16.3
CB6	32.1
CB9	26.8
CB12	17.5
CB15	13.4
CC9	13.2

Tabla XI. Superficie específica de las partículas recubiertas por óxido de itrio calculadas mediante el método BET.

Muestras α -Fe ₂ O ₃ / Y ₂ O ₃	Superficie específica (m ² /g)
Y ₂ O ₃	8.8
OA9	11.6
OB2	11.5
OB6	19.6
OB9	18.8
OB12	13.2
OB15	11.1
OC9	10.0

cuenta que tras la calcinación hay pérdida de masa y disminuye el grosor del recubrimiento, se debería producir, al disminuir la partícula de tamaño, un aumento de su superficie específica. Sin embargo, esto no es así, debido a que hay otro efecto que influye de forma predominante: se produce un cambio de estructura, de tal forma, que del sistema amorfo del carbonato se cambia al sistema cristalino del óxido, ya analizado por difracción de rayos X. El recubrimiento es mucho más compacto y opaco a los electrones en el caso de compuestos de hematita/ Y_2O_3 , probablemente como consecuencia de la cristalinidad del Y_2O_3 y opuesto a la naturaleza amorfa del carbonato de itrio. Al ser la estructura del carbonato mucho más porosa, origina una mayor superficie específica, siendo éste el efecto que predomina.

En lo referente a las muestras calcinadas y considerando las más significativas (OA9, OB9 y OC9) sucede con ellas lo mismo que hemos observado en los carbonatos. La muestra de mayor superficie específica sigue siendo la OB9 seguida de OA9 y OC9 que están próximas entre sí. La secuencia es la misma que con los carbonatos. La estructura cristalina de Y_2O_3 no debe dar mayor porosidad a la muestra, y además las partículas más recubiertas deben tener mayor densidad y por tanto, mayor superficie específica. En este caso debe predominar el aumento de densidad de la muestra, frente al del aumento de tamaño, ya que son efectos contrarios entre sí.

II.8. Conclusiones.

Podemos resumir las aportaciones más destacables de este capítulo en las siguientes conclusiones:

A. Sobre la síntesis de las partículas.

1. Se ha puesto a punto un procedimiento de síntesis de partículas coloidales esféricas de composición mixta, formadas por un núcleo de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y un recubrimiento de carbonato básico de itrio o de óxido de itrio (Y_2O_3).

2. Se han analizado las variables tiempo de crecimiento (entre 2 y 15 horas) y concentración inicial de $Y(NO_3)_3$ (1.1 a 4.9 mM; en todos los casos, la concentración de hematita fue 105 mg/l) sobre el resultado de la síntesis, encontrándose por observación al microscopio electrónico que:

i) Las muestras de concentración intermedia (3mM) de $Y(NO_3)_3$ son las que presentan el máximo espesor de recubrimiento.

ii) Una mayor concentración inicial de nitrato de itrio no conduce necesariamente a incrementos de espesor del recubrimiento; incluso se sugiere la posibilidad de que en estas condiciones se produzca carbonato de itrio libre, esto es, no asociado a núcleos de hematita.

iii) El tiempo óptimo de síntesis está en torno a 9 horas; para tiempos menores el recubrimiento no es completo, mientras que tiempos mayores parecen favorecer su descomposición parcial.

3. El análisis termogravimétrico y el espectro de infrarrojos de los gases emitidos, llevados a cabo con las muestras CA9, CB9 y CC9, nos permiten llegar a la conclusión de que en efecto se ha producido recubrimiento de carbonato básico de itrio, el cual se ha convertido posteriormente, tras calcinación, en óxido de itrio.

En general, la mayor pérdida de peso producida en las muestras en las que mayor concentración de nitrato de itrio se ha utilizado (CCX), parece indicar que la presencia de carbonato, y por tanto, de óxido de itrio, es creciente también en ese mismo sentido. No obstante, las muestras CC9, según hemos analizado por TEM y DL, no necesariamente tienen un recubrimiento mayor que las muestras CA9 y CB9. Por tanto, la mayor presencia de carbonato (y de óxido), que indica el análisis TGA, podría sugerir la formación de partículas de carbonato libres sin recubrir en la muestra CC9, lo que se podría también hacer extensivo a las demás muestras CCX.

B. Sobre la estructura cristalina. Difracción de rayos X.

Se ha aplicado la técnica de difracción de rayos X a las muestras recubiertas de óxido de itrio OA9, OB9 y OC9. En todas ellas se detectan los mismos picos máximos de difracción, siendo el óxido férrico (hematita) y el óxido de itrio (principalmente cúbico) los únicos compuestos presentes. Cualitativamente, la presencia de óxido de itrio ha sido de menor a mayor según la secuencia:

$$OA9 < OB9 \approx OC9.$$

C. Sobre la caracterización química superficial.

Se ha llevado a cabo un análisis por EDX y XPS de la composición química superficial de las distintas muestras. Aunque hay acuerdo cualitativo entre los resultados de ambas técnicas, el hecho de que mediante XPS se haga un barrido mayor de la superficie de la muestra y restringido a las capas superficiales, hace esta técnica más fiable en términos cuantitativos. Los resultados se resumen en:

1. La muestra OA9 (hematita/ Y_2O_3 ; $[Y(NO_3)_3]=1.1$ mM; 9 h de síntesis) presenta hierro superficial, mientras que las partículas OB9 ($[Y(NO_3)_3]=3$ mM) y OC9 ($[Y(NO_3)_3]=4.9$ mM) contienen cantidades insignificantes de Fe en superficie, lo que demuestra que su recubrimiento es prácticamente completo.

2. El análisis de itrio y oxígeno demuestra, igualmente, que las muestras OB9 y OC9 tienen una estructura superficial muy similar, con un recubrimiento de Y_2O_3 muy denso y completo.

3. El espesor del recubrimiento crece en el orden $OA9 < OB9 \approx OC9$.

D. Sobre la superficie específica.

Los resultados obtenidos para la superficie específica de las muestras no son concluyentes por sí solos, debido a que son diversos los factores que intervienen,

produciendo efectos opuestos: incremento del tamaño de las muestras (disminución de la superficie específica), aumento de la porosidad (aumento de la superficie específica), aumento de la densidad (disminución de la superficie específica). Se explica así que la superficie específica no guarde una relación sencilla con el simple espesor de la capa de recubrimiento.

II.9. Bibliografía.

- Abramowitz, M., Stegun, I.A., *"Handbook of Mathematical Functions"*, Dover, New York, (1972).
- Aden, A.L., Kerker, M., *J. Appl. Phys.*, **22**, 1242 (1951).
- Aiken, B., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 645 (1988).
- Aitken, J., *Proc. Roy. Soc.*, **A51**, 408 (1982).
- Bohren, C.F., Huffman, D.R., *"Absorption and Scattering of Light by Small Particles"*, Wiley, New York, (1983).
- De Blanco, E.K., Blesa, M.A., Liberman, S.J., *React. Solids*, **1**, 189 (1986).
- Díaz, M., Roig, A., *"Química Física"*, Alhambra, Madrid (1975).
- Garg, A., Matijević, E., *Langmuir*, **4**, 38 (1988).
- Gherardi, P., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 57 (1986).
- Grundy, P.J., Jones, G.A., *"Electron Microscopy in the Study of Materials"*, Edward Arnold (Publishers), Londres (1976).
- Güttler, A., *Ann. Physik*, [6], **11**, 65 (1952).
- Hamada, S., Matijević, E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **78**, 2147 (1982).
- Hunter, R., *"Introduction to Modern Colloid Science"*, Oxford Science Publications, New York (1993).
- Kawahashi, N., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **143**, 103 (1991).
- Kerker, M., *"The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation"*, Academic Press Ed., Inc, New York (1969).
- Kerker, M., Scheiner, P., Cooke, D.D., Kratochvil, J.P., *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 176 (1979).
- Kratochvil, S., Matijević, E., *Adv. Ceramic Mater.*, **118**, 506 (1987).
- La Mer, V.K., Dinegar, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
- Mackenzie, R.C., Berggren, G., in *"Differential Thermal Analysis"* (R.C.
-

Mackenzie, Ed.), pp. 272-299. Academic Pree, New York (1970).

Matijević, E., Scheiner, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 509 (1978).

Mie, G., *Ann. d. Phys.*, **25**, 377 (1908).

Morales, M.P., González-Carreño, T., Serna, C.J. *J. Mater. Res.* **7**, 9 (1992).

Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division: XPS User Manual, Minnesota (U.S.A.) (1992).

Plaza, R.C., Durán, J.D.G., Quirantes, A., Ariza, M.J., Delgado, A.V., *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 398 (1997).

Quirantes, A., Plaza, R.C., Delgado, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **189**, 236 (1997).

Sordelet, D., Akinc, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 47 (1988).



**CAPÍTULO III.
PROPIEDADES ELÉCTRICAS
SUPERFICIALES**



III.1. Introducción.

En un sistema coloidal, las partículas e iones que lo constituyen están sometidos a un conjunto de interacciones físicas: electrostáticas, dispersivas o electrodinámicas, no dispersivas o ácido-base y movimiento browniano. Todas ellas serán, en mayor o menor medida, esenciales para conocer y predecir una amplia variedad de propiedades del sistema, tales como su estabilidad, agregación entre las partículas coloidales, adhesión entre estas y un sustrato sólido, reología, etc.

Es frecuente que la interacción electrostática sea una de las contribuciones fundamentales a la energía total de interacción, debido al gran alcance de esta interacción en la mayoría de las situaciones prácticas (Adamson, 1967; Hiemenz, 1977). Además, hay propiedades que se relacionan solamente con ella, tales como las electrocinéticas (James, 1979). Por tanto, resulta esencial conocer el comportamiento eléctrico de la interfase sólido/disolución: en particular, la distribución de carga y potencial en las proximidades de una partícula inmersa en un medio líquido iónico.

III.2. La doble capa eléctrica.

Las partículas que constituyen los sistemas coloidales tienden siempre a adquirir carga eléctrica cuando están en un medio acuoso (o, en general, un medio líquido polar). Como consecuencia, atraen a iones de la disolución que tengan carga de signo opuesto (contraiones), quedando la interfase sólido/disolución desigualmente cargada. En la superficie de una de las fases existe un exceso de carga eléctrica de un signo, mientras que la carga necesaria para neutralizarla se distribuye en la zona adyacente en la otra fase, por lo que se produce una modificación de la distribución de los iones libres en la disolución. El proceso ha sido estudiado de forma exhaustiva por Dukhin y Derjaguin (1974), Haydon (1964), Hunter (1981), Lyklema (1995), Overbeek (1952) y Sparnaay (1972).

Se denomina doble capa eléctrica a la constituida por la carga situada sobre la superficie de la partícula, que supondremos repartida uniformemente sobre ella

(valor constante de su densidad de carga superficial, σ_0) más aquella carga que adquiere el fluido que la rodea (exceso de contraiones) y que es de signo opuesto (carga distribuida espacialmente, que equivale a su densidad superficial $-\sigma_0$). La zona que abarca la doble capa eléctrica se extiende desde la superficie de la partícula hacia el seno de la disolución, y puede ser, en muchos casos, incluso mayor que la ocupada por la propia partícula. Bajo determinadas condiciones, la densidad superficial de carga adquirirá un valor cero, obteniéndose lo que se denomina punto de carga nula del sólido, que será importante por sus implicaciones físicas.

El modelo generalmente admitido de doble capa eléctrica es el que la considera compuesta por dos regiones: una región interna que puede incluir los iones adsorbidos que estarían situados de forma estructurada y moviéndose de forma solidaria con la propia partícula (ligados a la superficie), denominada capa de Stern, y otra región difusa en la que se distribuyen los iones bajo la influencia de la interacción eléctrica y el movimiento browniano. En este capítulo se analizarán ambas zonas y la forma en la que se distribuyen el potencial y la carga eléctrica presentes en ellas.

III.2.1. Origen de la carga superficial.

Son varios los mecanismos propuestos para la adquisición de carga superficial por los sistemas coloidales (Hunter, 1981, 1987; Lyklema, 1987). De entre ellos destacamos los más importantes:

i) Disolución preferente de algunos de los iones superficiales. Este es uno de los más comunes y fácilmente reconocibles.

ii) Disociación de grupos químicos pertenecientes a la superficie del sólido. Aquí se incluyen muchos óxidos metálicos. Algunos de estos óxidos son anfotéricos y pueden adquirir carga positiva o negativa dependiendo del valor que tenga el pH en la disolución. Tales superficies tienen un punto de carga nula característico que dependerá de las características iónicas del medio de dispersión.

iii) Sustitución de iones de la red cristalina. Algunos minerales y óxidos pueden sufrir una sustitución isomórfica, en la que algunos iones de su estructura se sustituyen por otros iones de valencia menor.

iv) Adsorción específica de iones presentes en la disolución. Prácticamente tiene gran importancia la adsorción de moléculas polares orgánicas (tensioactivos).

v) Anisotropía en los cristales.

Incluso en el caso sencillo de que sólo tengamos iones simples en el medio (Lyklema, 1987) el grado de interacción de estos con la superficie afecta considerablemente a las características de la distribución de carga y potencial en torno al sólido. Así se pueden distinguir:

i) Iones superficiales o iones determinantes del potencial.

Tienen tal afinidad por la partícula que puede considerarse que forman parte de su propia superficie; en muchos casos, se trata de iones que forman parte de la red cristalina del sólido; H^+ y OH^- son ejemplos típicos para el óxido de hierro (y, en general, para muchas superficies inorgánicas). Por tanto, para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en una disolución que contenga NaCl solamente, la densidad de carga superficial será:

$$\sigma_0 = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = F (\Gamma_{HCl^-} - \Gamma_{NaOH}) \quad (1)$$

siendo F la constante de Faraday y Γ el exceso superficial (o densidad de adsorción). Según esta ecuación, σ_0 dependerá del pH de forma directa.

ii) Iones específicamente adsorbidos.

Estos iones tienen cierta afinidad o interacción no electrostática con la superficie, de forma que aunque tienden a concentrarse en la interfase, no se les puede considerar parte de la superficie: este es el caso de muchos cationes divalentes

o de los tensioactivos aniónicos o catiónicos. Un ejemplo de este tipo en el caso de la hematita es el ión fosfato; estos iones se adsorben químicamente sobre la hematita (también sobre la gibbsita, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$), y son por tanto capaces de modificar la carga de su superficie. Notemos que entendemos por *química* en este contexto cualquier interacción distinta de la puramente electrostática, incluyendo el propio enlace químico (como en el fosfato-hematita), pero también interacciones van der Waals, puente de hidrógeno, ácido-base, etc.

iii) Iones indiferentes.

Sólo poseen interacciones coulombianas con la superficie sólida: en este grupo se incluyen los cationes alcalinos y el NO_3^- en la interfase hematita/disolución y óxido de itrio/disolución.

Nos podemos plantear ahora el análisis del efecto de cada uno de estos tipos de iones sobre σ_0 ; esta magnitud, en el caso de los óxidos, dependerá no sólo del pH sino también de la concentración y naturaleza de los iones tipo ii) y iii), antes mencionados.

Si alguno de los iones del electrolito se adsorbe específicamente (tipo ii), la situación es enteramente diferente: la posición del p.c.n. se verá en general modificada. Por ejemplo, el catión Cd^{2+} tiene cierta afinidad química por la hematita, tendiendo a adsorberse sobre ella, lo cual favorecerá la adsorción de OH^- y dificultará la de H^+ ; si se trata de alcanzar de nuevo la igualdad $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$, se necesitará una mayor concentración de protones en el medio, con lo que el p.c.n. corresponderá a un pH inferior; por el mismo argumento, la presencia de aniones que se adsorban específicamente llevará el p.c.n. a valores más altos.

III.2.2. Aspectos generales.

Una de las cuestiones esenciales que se ha de responder es ¿Cómo se distribuye en el medio la carga que ha de compensar σ_0 ? Por lo que se refiere a iones específicamente adsorbidos, no hay duda de que, debido al corto alcance de la

interacción específica de que se trate, tales iones deben estar en la región más próxima a la superficie de la partícula, posiblemente a una distancia de una capa de hidratación. La situación es distinta en el caso de iones indiferentes: estos sólo están sometidos a la interacción electrostática, y su concentración debe ser alta en las proximidades de la partícula y decrecer a medida que la distancia a esta aumenta. Se forma así la *doble capa difusa*.

Esta distinción entre una parte difusa y una interna (localizada o no difusa) de la doble capa es hasta cierto punto artificial; un estudio mecanoestadístico riguroso debería considerar una descripción unificada de toda la doble capa, teniendo en cuenta el tamaño finito de iones y moléculas para todas las especies que están en las proximidades de la interfase. Tales tratamientos han sido realizados por distintos autores (Carnie y Torrie, 1984; Levine y Bell, 1966); afortunadamente, las distintas correcciones al modelo de parte interna y parte difusa parecen cancelarse casi exactamente (Hunter, 1987), por lo que (al menos para valores moderados del potencial eléctrico superficial, como es nuestro caso) el modelo describe satisfactoriamente las propiedades de la interfase, y se utilizará en este trabajo.

La Fig.1. es un esquema de tres tipos de doble capa encontrados frecuentemente; el valor del potencial eléctrico (respecto al seno de la disolución) en la superficie de la partícula es ψ_0 . Nuestro objetivo es el análisis de la variación del potencial ψ con la distancia desde este valor hasta cero; este potencial es consecuencia de la existencia de la densidad de carga σ_0 en la superficie de la partícula. En a) no hay adsorción específica, de modo que todos los contraiones y coiones se distribuyen según la estadística de la doble capa difusa, aunque con una distancia de máximo acercamiento al sólido, que será del orden de un radio iónico hidratado; a la densidad de carga en este plano se le denomina σ_d . En b), hay una moderada adsorción específica de aniones (densidad de carga, σ_s ; potencial ψ_s), que estarían situados a cierta distancia β (radio de un ión parcial o totalmente deshidratado). Finalmente, en c), la adsorción es tan fuerte que hay más carga negativa a distancia β que carga positiva en la superficie, de modo que ahora tanto ψ_s como ψ_d son negativos. En cualquiera de los tres casos hay una parte externa, difusa, en la que ψ cambia gradualmente con la distancia.

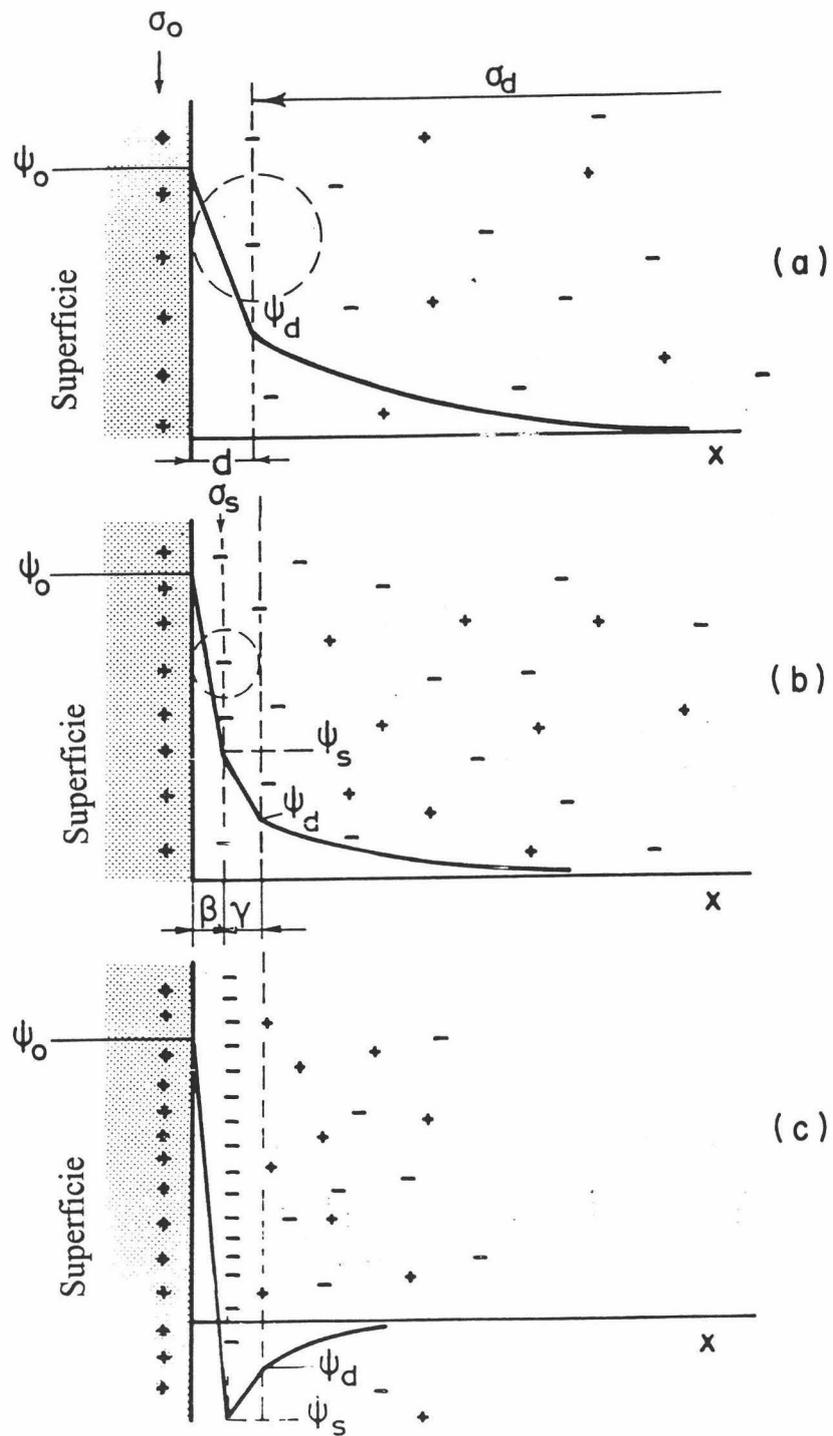


Fig.1. Modelos de doble capa: a) sin adsorción específica; b) ligera adsorción específica de aniones; c) adsorción superequivalente.

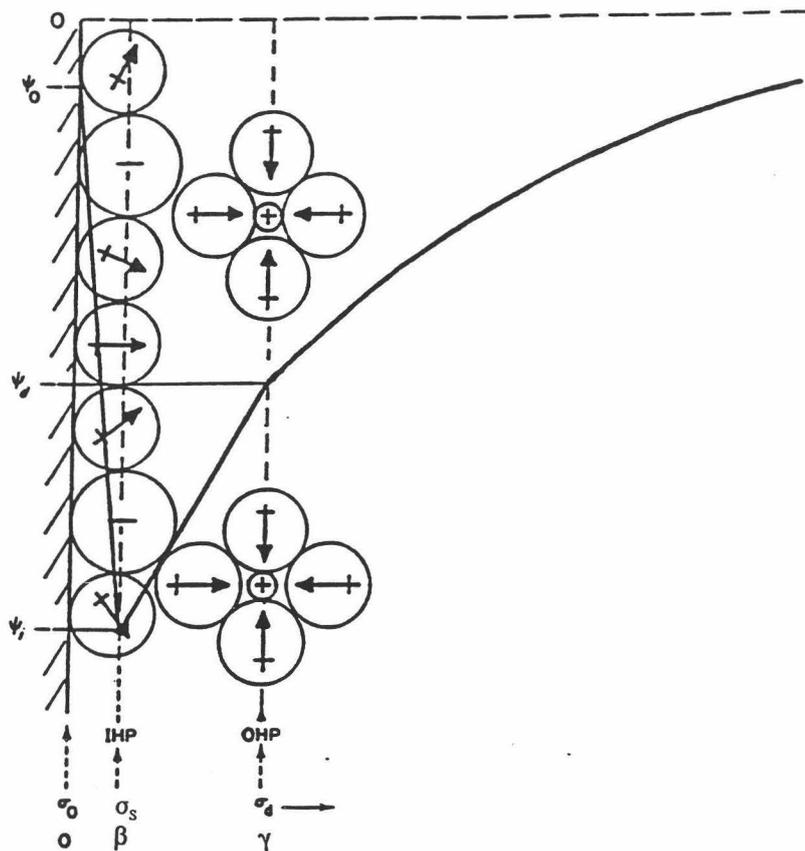


Fig.2. Doble capa eléctrica según el modelo de Stern en la que se representa el plano interior de Helmholtz (IHP) y el plano exterior de Helmholtz (OHP).

Por lo que se refiere a la parte interna, es usual denominar *plano interior de Helmholtz* (IHP) al plano situado a distancia β (plano de los centros de los iones específicamente adsorbidos) y *plano exterior de Helmholtz* (OHP) al plano límite de la parte interna (distancia d a la partícula) y comienzo de la difusa. A la región comprendida entre la superficie y el OHP se le denomina *capa de Stern* (Fig.2).

III.2.3. Parte difusa de la doble capa eléctrica.

La teoría para esta parte de la doble capa es muy antigua; fue formulada independientemente por Gouy (1910) y Chapman (1913), de ahí que se la conozca como modelo de Gouy-Chapman. Es una teoría del continuo: se considera al líquido

sin estructura, y total ausencia de adsorción específica y de volumen de los iones. La ecuación fundamental se obtiene de la aplicación de la ecuación de Poisson para el potencial y de la ecuación de Boltzmann para la distribución espacial de iones. Si n_i^0 es la concentración de la especie iónica i (valencia z) en el seno de la disolución, y ϵ_r , ϵ_0 corresponden a la permitividad relativa de la disolución y a la constante dieléctrica del vacío, respectivamente, se tendrá:

$$\nabla^2\psi = -\frac{1}{\epsilon_r\epsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{KT}\right) \quad (2)$$

siendo K la constante de Boltzmann y T la temperatura. Esta es la ecuación denominada de Poisson-Boltzmann, fundamental en el estudio de la estructura eléctrica de la interfase. Sólo consideraremos brevemente algunos aspectos de su solución.

Si la energía eléctrica es pequeña comparada con la térmica ($|z_i e\psi| < KT$), puede desarrollarse la exponencial en serie para obtener:

$$\nabla^2\psi = \kappa^2\psi \quad (3)$$

siendo:

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 KT} \right)^{1/2} = 3.288\sqrt{I} \text{ (nm}^{-1}\text{)} \quad (4)$$

con I (fuerza iónica de la disolución, $1/2 \sum c_i z_i^2$) en mol/l. Si se trata de una interfase plana, la ec. (III.3) se integra de forma inmediata, obteniéndose:

$$\psi = \psi_d \exp(-\kappa x) \quad (5)$$

de modo que ψ decrece en $1/e$ al pasar de la superficie a una distancia $1/\kappa$, con lo que puede decirse que κ^{-1} mide el espesor de la doble capa. Esta es la aproximación de Debye-Hückel, válida en la práctica si ψ_d es < 50 mV, lo cual restringe su aplicación rigurosa. Si se trata de una partícula esférica de radio a , la solución es también inmediata:

$$\psi = \psi_d \frac{a}{r} \exp[-\kappa(r-a)] \quad (6)$$

siendo r la distancia medida desde el centro de la esfera.

La ecuación de Poisson-Boltzmann completa tiene solución analítica en el caso de interfase plana; por simplificar las expresiones, hagamos $z_1 = z_+ = -z_2 = z$ en la ec.(2), con lo que la distribución de potencial queda:

$$\tanh\left(\frac{ze\psi}{4KT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4KT}\right) \exp[-\kappa(x-d)] \quad (7)$$

Si la geometría es esférica, no hay solución analítica de la ecuación completa, y sólo se dispone de buenas aproximaciones (Loeb y cols., 1961; Ohshima y cols., 1982; Stigter, 1972; White, 1977), aparte del cálculo numérico riguroso (Carrique, 1993).

Nuestro cálculo del potencial superficial lo realizaremos mediante la siguiente ecuación, muy aproximadamente válida para partículas esféricas de radio a (Hunter, 1981):

$$\sigma_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \frac{KT}{ze} \left(2 \operatorname{senh} \frac{ze\psi_0}{2KT} + \frac{4}{\kappa a} \tanh \frac{ze\psi_0}{4KT} \right) \quad (8)$$

En lo referente a la parte interna de la doble capa, el mayor problema es que la distribución de iones está gobernada por fuerzas tanto electrostáticas como químicas (en el sentido amplio ya mencionado), que no pueden separarse; no cabe pues esperar un modelo unificado que dé cuenta de todos los fenómenos observados en cualquier sistema. En el caso de los óxidos metálicos, se acude a mecanismos de enlace con *sitios* de la superficie, es decir, con grupos específicos de la superficie del óxido que se admite que son capaces de aceptar protones, iones OH^- o iones adsorbidos específicamente. Se asignan constantes de ionización y enlace a esos sitios, pero puesto que el enlace de iones afectará al potencial eléctrico local, las constantes dependerán a su vez del estado eléctrico de la superficie. Estudiaremos en el siguiente apartado el modelo, con el objetivo de conocer cuantitativamente el estado electroquímico de la interfase, es decir, la concentración de cada una de ellas conocido el pH y la concentración del electrolito.

III.3. Modelo de enlace con sitios superficiales en lo óxidos.

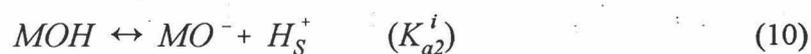
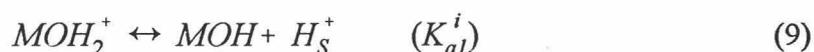
La carga superficial y el potencial eléctrico de un óxido metálico vienen principalmente determinados por el valor del pH de la disolución en la que se encuentra inmerso. Para estos sistemas, los iones H^+ y OH^- son iones determinantes del potencial y por ello son esenciales en la formación de su doble capa (Bolt, 1957; Parks y De Bruyn, 1962).

Los valores de carga elevados que adquieren los óxidos metálicos, la rapidez con la que cambian al modificar el pH de la disolución y los valores relativamente bajos del potencial de la doble capa difusa de estos sistemas, sugieren que la mayor parte de la carga superficial adquirida puede explicarse mediante adsorción de contraiones en el interior de la región comprendida entre la superficie sólida y el plano exterior de Helmholtz. Se han realizado dos propuestas para explicarlo:

- i) El modelo de superficie porosa.
- ii) El modelo de complejos superficiales.

El primero de ellos fue sugerido por van Lier y cols. (1960), desarrollando una aproximación teórica de Lytlema (1968). Estos autores indican que un modelo de este tipo puede tener en cuenta las dos características más importantes del comportamiento de los óxidos: alta carga superficial y bajos potenciales de la capa difusa. El problema se resuelve mediante la ecuación de Poisson a través de una capa porosa de espesor finito en la que se encuentra localizada toda la carga superficial y una fracción significativa de la carga de las contraiones. Pero en realidad hay poca evidencia de la existencia de capas porosas superficiales en los óxidos, a excepción de la sílice. Por tanto, es más adecuada la descripción alternativa conocida como modelo de complejos superficiales. Se han propuesto numerosas variaciones del modelo (Westall y Hohl, 1980), siendo el denominado modelo de triple capa el que reproduce de forma más satisfactoria la relación σ_0/pH y ζ/pH para la interfase óxido/disolución.

Según diversos autores (Davis y cols., 1978; Hunter, 1987; James y Parks, 1982) se puede producir cualquiera de las dos siguientes reacciones:



donde el subíndice *s* denota la superficie.

La concentración de protones en la superficie está relacionada con su valor en el seno de la disolución mediante la ecuación de Boltzmann:

$$[H_S^+] = [H^+] \exp\left(\frac{-e\psi_0}{KT}\right) \quad (11)$$

con lo que las constantes de ionización anteriores se pueden escribir:

$$K_{a1}^i = \frac{[MOH][H_S^+]}{[MOH_2^+]} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{KT}\right) \quad (12)$$

$$K_{a2}^i = \frac{[MO^-][H_S^+]}{[MOH]} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{KT}\right) \quad (13)$$

A pesar de las elevadas cargas superficiales determinadas en los óxidos metálicos, los estudios realizados sobre potencial zeta y densidad de carga electrocinética (Davis y cols., 1978) indican que la densidad de carga difusa, σ_d , es mucho menor ($\approx 20\%$) que la total. Esta diferencia de carga se debe compensar mediante adsorción de iones del electrolito soporte de la suspensión en la región interna de la doble capa. Para tener en cuenta esta adsorción se ha propuesto (Davis y cols., 1978; James y Parks, 1982; Yates y cols., 1974) la formación de pares iónicos en los sitios cargados de la superficie. Así, en disolución de NaCl:

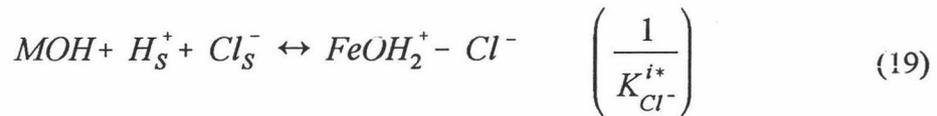


donde las concentraciones superficiales de los iones estarán afectadas de nuevo del factor de Boltzmann:

$$[Na_S^+] = [Na^+] \exp\left(\frac{-e\psi_d}{KT}\right) \quad (16)$$

$$[Cl_S^-] = [Cl^-] \exp\left(\frac{e\psi_d}{KT}\right) \quad (17)$$

De acuerdo con Davis y cols. (1978) es más adecuado escribir las reacciones anteriores como reacciones de formación de complejos superficiales, de la siguiente forma:



de tal forma que las constantes de ionización y de formación de complejos están relacionados mediante la expresión :

$$K_{Na^+}^{i*} = K_{a_2}^i K_{Na^+}^i \quad (20)$$

$$K_{Cl^-}^{i*} = K_{a_1}^i K_{Cl^-}^i \quad (21)$$

Estas ecuaciones nos indican que la formación de complejos superficiales reajusta los equilibrios ácido-base y afecta a la carga superficial. Cuando esta se determina mediante el balance de protones e hidroxilos, representará el número neto de estos iones liberados o consumidos en todas las reacciones superficiales, y no sólo en la de formación de las especies superficiales ionizadas, MO^- y MOH_2^+ . Así

pues, la formación de complejos superficiales constituye un mecanismo adicional de generación de carga superficial, que se suma al asociado a protones y OH⁻.

Una vez definidas las especies superficiales, es posible escribir las ecuaciones para las densidades de carga en la superficie de las partículas, σ_0 , y en el comienzo de la doble capa difusa, σ_d :

$$\sigma_0 = B ([MOH_2^+] + [MOH_2^+ - Cl^-] - [MO^-] - [MO^- - Na^+]) \quad (22)$$

$$\sigma_d = B ([MO^- - Na^+] - [MOH_2^+ - Cl^-]) \quad (23)$$

siendo $B=10^3 F/S_v$ con $F=cte$ de Faraday y S_v la superficie total del sólido por unidad de volumen de suspensión, que se puede determinar experimentalmente a partir de la superficie específica de las partículas. En estas ecuaciones la concentración se expresa en mol/l y las densidades de carga se obtendrán en C/m². La densidad de sitios activos vendrá dada por:

$$\begin{aligned} N_s = B ([MOH_2^+] + [MOH_2^+ - Cl^-] + \\ + [MOH] + [MO^-] + [MO^- - Na^+]) \end{aligned} \quad (24)$$

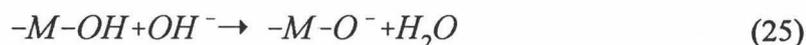
Esta magnitud se puede calcular mediante datos cristalográficos para muestras cristalinas. En el caso de la hematita este valor es conocido, 22,4 sitios/nm² (3584 C/m²), obtenido mediante medidas de intercambio de tritio (James y Parks, 1982). Para el óxido de itrio no existen datos bibliográficos sobre N_s .

III.4. Metodología experimental. Valoración potenciométrica.

El método de valoración potenciométrica consiste en la valoración de una

masa conocida de un material, con una superficie específica previamente determinada, mediante un ácido o base, en la presencia de una concentración conocida de electrolito indiferente (tal como KCl, NaCl o KNO₃). Son numerosos los autores que lo han utilizado tanto en medio acuoso (Atkinson y cols., 1967; Fokkink y cols., 1989; Hestleiner y cols., 1987; Parks y De Bruyn, 1962), como no acuoso (Hestleiner y cols., 1991). La técnica se considera generalmente útil y válida, aunque los valores pueden diferir de forma considerable en función del origen de la muestra que se utilice: James y Parks (1982) mencionan diferencias de hasta el 50% en la densidad de carga valorada por distintos autores cuando los materiales proceden de diferente origen, distintos procedimientos de síntesis, muestras minerales, etc.

En el proceso de valoración, la diferencia existente entre el número de moles de iones OH⁻ (o de H⁺) que hay en la disolución blanco y la disolución con suspensión nos permitirá obtener el valor del incremento neto de carga que se ha producido en la superficie del óxido coloidal. Para que esto sea así, implícitamente se parte de la suposición de que el mecanismo para retirar OH⁻ de la disolución es la adsorción de un ión hidroxilo o la retirada de un protón de la superficie:



En el caso de que el óxido se disolviese al añadirle la base o ácido, la valoración nos daría un resultado erróneo (Sprycha, 1982, 1984). Si el material disperso es moderadamente soluble, se pueden consumir o producir iones H⁺ y OH⁻ en el proceso de disolución, con lo cual ya no se verificaría la hipótesis de que las variaciones de pH (respecto a la disolución blanco) fuesen debidas a la generación de carga superficial. El problema cobra mayor importancia en el caso de los óxidos complejos, o de compuestos del tipo carbonatos, silicatos, sulfatos, etc. En nuestro caso, la hematita y el óxido de itrio solamente son algo solubles para valores muy bajos de pH, lejos del intervalo de pH de interés en este trabajo.

En la metodología experimental seguida, se valora en primer lugar, una

disolución de un volumen determinado y de concentración conocida que solamente contiene el disolvente (disolución blanco). A continuación, se realiza la valoración de otra disolución del mismo volumen constituida por la disolución blanco más las partículas coloidales. La masa y la superficie específica de las partículas también son conocidas previamente. Todo este proceso se lleva a cabo tanto para la zona básica (valoración con base) como para la zona ácida (valoración con ácido).

Al comparar las curvas obtenidas con disolución blanco y con partículas, se observa que para obtener el mismo valor de pH, se ha debido añadir, a cada una de ellas, un volumen diferente de base o ácido (según se esté trabajando en la zona ácida o básica). La diferencia entre la cantidad de base necesaria para producir un cierto cambio en el pH de la disolución con óxido, y el requerido para producir el mismo cambio en la disolución blanco, se puede suponer que es igual al número de moles de iones negativos adsorbidos por la muestra cuando el pH cambia entre los valores inicial y final de electrolito.

Denominando v a la diferencia de volumen, el incremento de carga superficial por unidad de área, σ , se puede calcular mediante la expresión:

$$-F (\Gamma_+ - \Gamma_-) = \frac{cvF}{mA}; \quad \sigma = -F (\Gamma_+ - \Gamma_-) \quad (26)$$

siendo, c , la concentración de disolución valorante; F , la constante de Faraday (96485 C/ mol); m , la masa del sólido; A , su superficie específica; Γ_+ y Γ_- , el exceso superficial de iones H^+ y OH^- , respectivamente.

Por tanto, a partir de cada par de curvas de valoración (con blanco y con partículas), se obtendrá una curva de densidad de carga superficial. Pero hemos de resaltar, que esa densidad de carga obtenida es relativa, porque al comienzo de la valoración no se conoce la carga real que poseen las partículas.

Para obtener el valor absoluto, y por tanto poder determinar para qué pH se

obtiene el punto de carga nula, es necesario repetir el proceso anterior con, al menos, dos concentraciones más, diferentes, de disolvente. Esto nos permitirá disponer de tres pares de curvas de valoración. A partir de ellas, se obtendrán tres curvas de densidad superficial de carga, de cuya intersección se obtendrá el punto de carga nula del óxido (p.c.n.).

Hemos determinado la densidad de carga superficial de las muestras de hematita, de óxido de itrio puro comercial y de las partículas mejor recubiertas de hematita/óxido de itrio (muestras OA9, OB9 y OC9; v. Cap.II).

El electrolito indiferente que en todos los casos se ha utilizado ha sido NaCl, con tres concentraciones distintas (10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} M), la base, NaOH (disolución valorante de concentración 26 mM), y el ácido, HCl (33.5 mM). La valoración se ha llevado a cabo usando un dosificador Metrohm (Dosimat E649), y un medidor de pH Crison 2002.

En el procedimiento seguido, se han valorado en primer lugar, 50 ml de la disolución blanco de electrolito sin partículas, y a continuación el mismo volumen de disolución pero conteniendo 60 mg de muestra sólida. Todas las medidas se han realizado en presencia de nitrógeno y a temperatura constante (25.0 ± 0.5 °C).

Se realizaron experimentos previos para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de la disolución, tras añadir un volumen dado de disolución valorante. Se comprobó que el tiempo mínimo era de 7 horas, para la rama básica, pues para este tiempo y superiores, las representaciones gráficas de $\text{pH} = f(v)$ eran coincidentes para cada una de las muestras (10 horas fue el tiempo elegido para el desarrollo de cada curva de valoración). Para la rama ácida, aunque no eran necesarios tiempos tan altos, también se tomó el mismo tiempo que para la rama básica, con lo que todos los puntos de la gráfica de valoración están tomados en igualdad de condiciones.

III.5. Resultados.

Las Figs.3-7 muestran los resultados obtenidos. En ellas se puede apreciar la variación del pH de cada suspensión (y del blanco respectivo sin partículas) en función del volumen de disolución de NaOH y HCl añadidos. Nótese que las curvas con suspensión y blanco están claramente diferenciadas, lo que permite obtener, a partir de ellas, la densidad de adsorción de los iones H^+ y OH^- . Las curvas en las que la concentración de electrolito es más elevada, se encuentran más próximas al eje horizontal, como consecuencia de que las muestras adquieren mayor carga superficial. En este caso, las partículas tienen su carga más apantallada, lo que hace más fácil la adsorción de protones o iones OH^- (véase la Fig.8, en la que se ha realizado una representación conjunta de todas las curvas de valoración con hematita).

III.6. Discusión. Densidad de carga y potencial eléctrico superficial de las partículas.

Siguiendo la metodología descrita, se pudieron obtener, en primer lugar, los valores de densidad de carga superficial, σ_0 , de las muestras de partículas recubiertas (OA9, OB9 y OC9) y de las de óxido de hierro y de itrio. Los resultados se muestran en las Figs.9-13 en forma de curvas σ_0 -pH para las tres concentraciones de NaCl. Centraremos nuestra discusión de estos datos en los siguientes aspectos:

i) Dependencia de σ_0 con pH y concentración de electrolito para cada muestra.

ii) Valor del pH del punto de carga nula (pH_{pcn}).

iii) Comparación entre valores de σ_0 y pcn para los distintos tipos de partículas. Eficacia del recubrimiento.

Por lo que se refiere al primer punto, el notable efecto del pH y de la concentración de electrolito sobre σ_0 es muy claro para todas las muestras. En todos

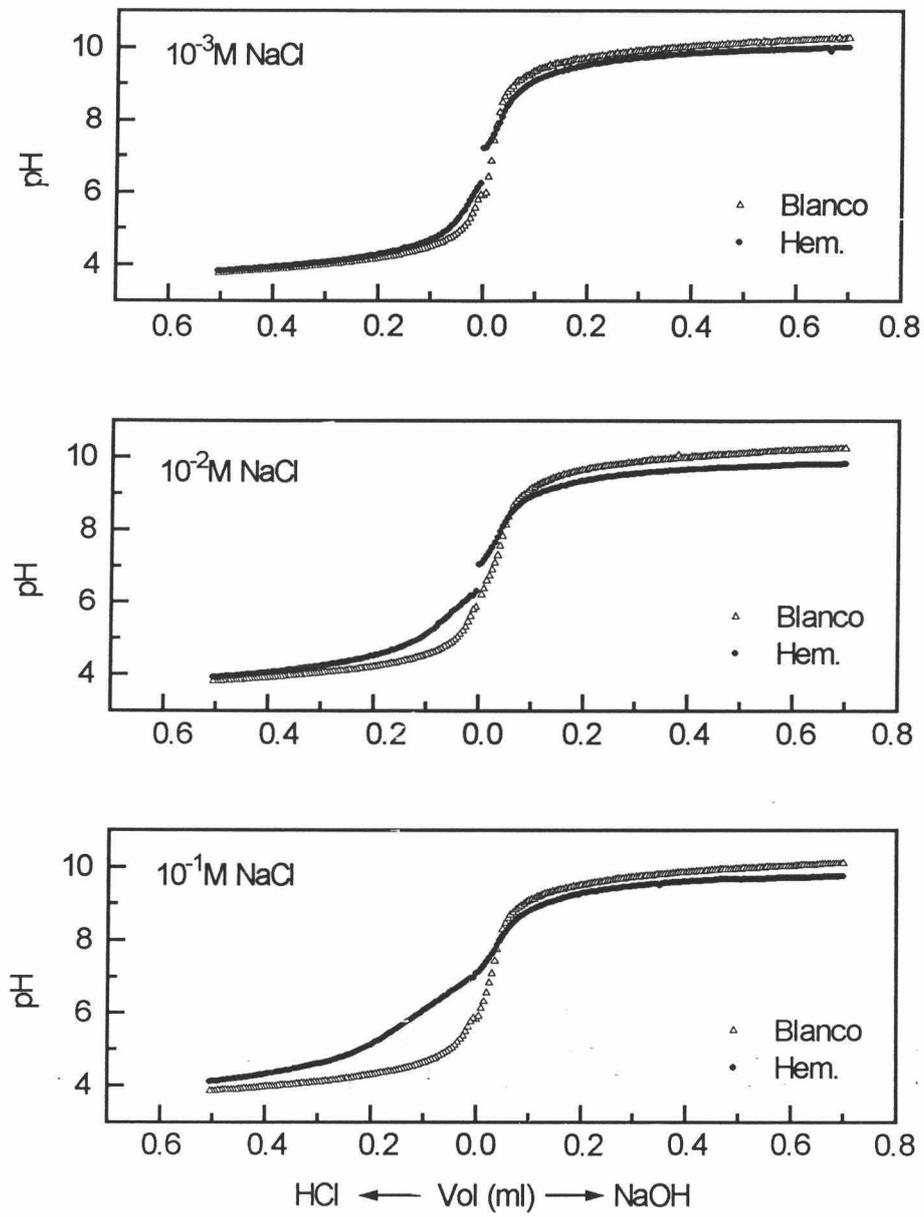


Fig.3. Curvas de valoración ($pH=f(\text{Vol})$) de la muestra hematita.

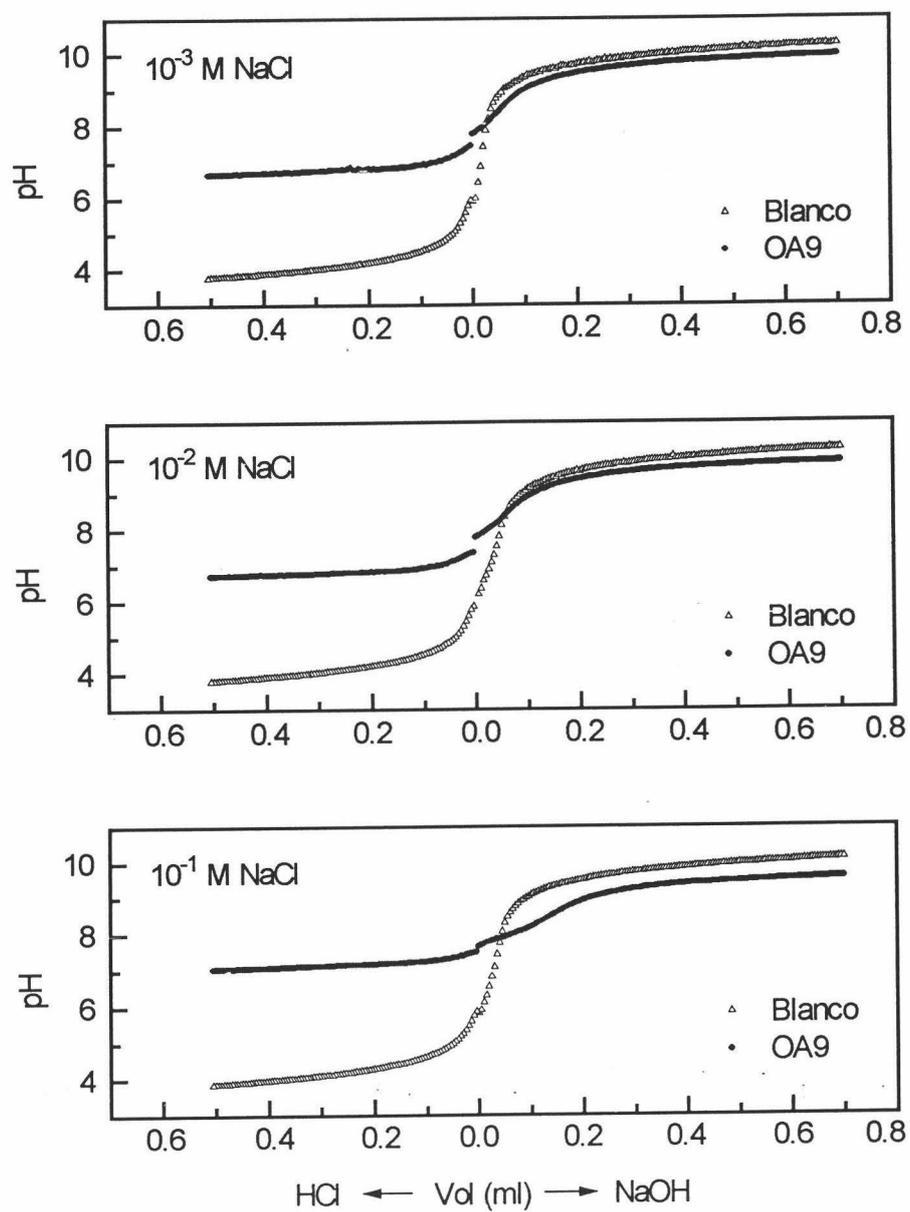


Fig.4. Como Fig.3, para la muestra OA9.

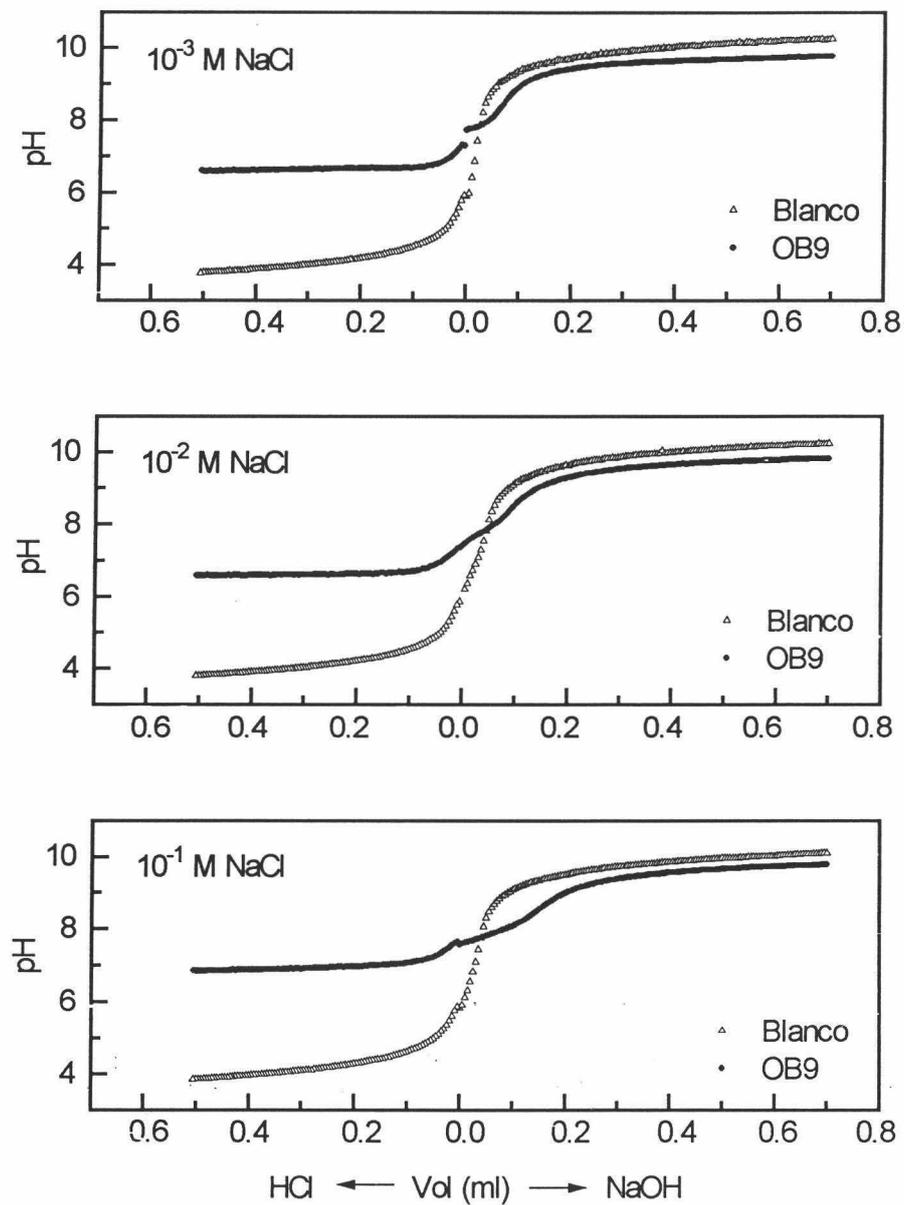


Fig.5. Como Fig.3, para la muestra OB9.

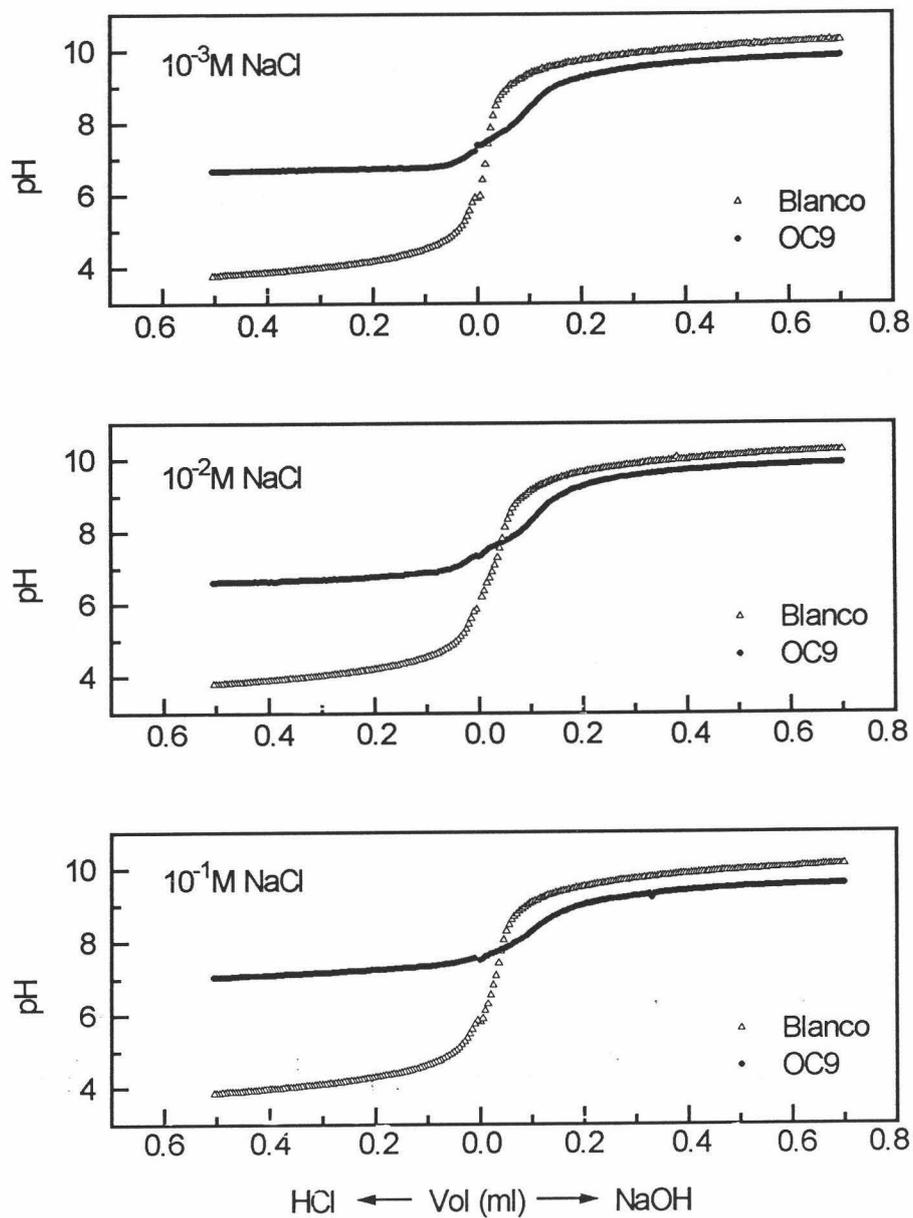


Fig.6. Como Fig.3, para la muestra OC9.

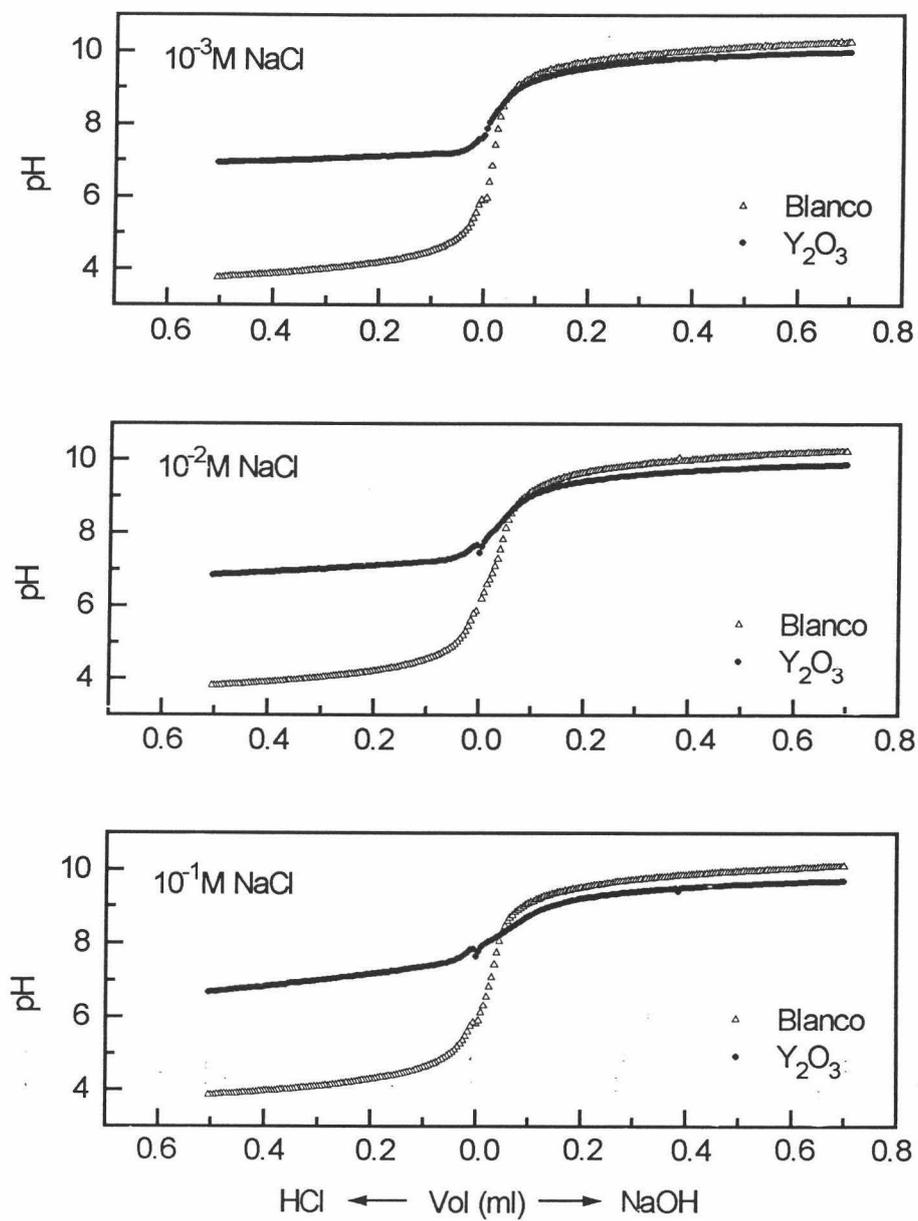


Fig.7. Como Fig.3, para la muestra Y_2O_3 .

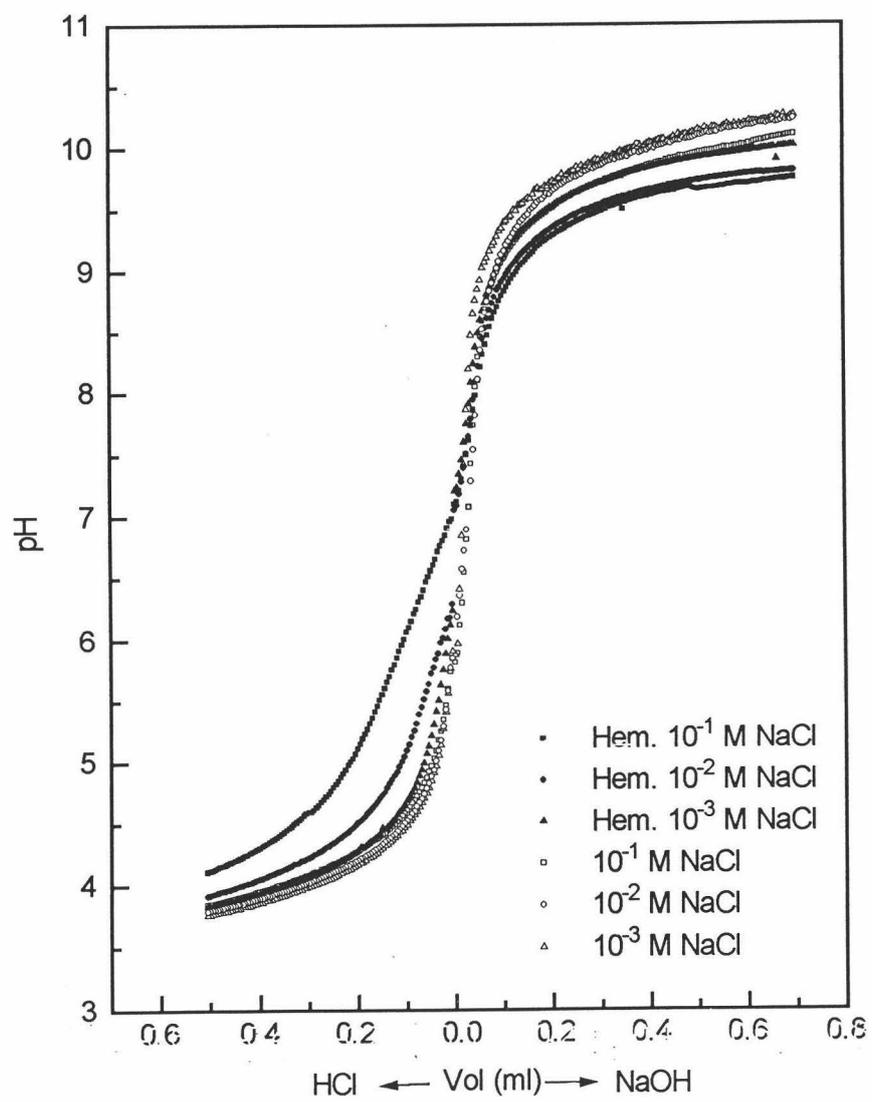


Fig.8. Conjunto de todas las curvas de valoración para la hematita.

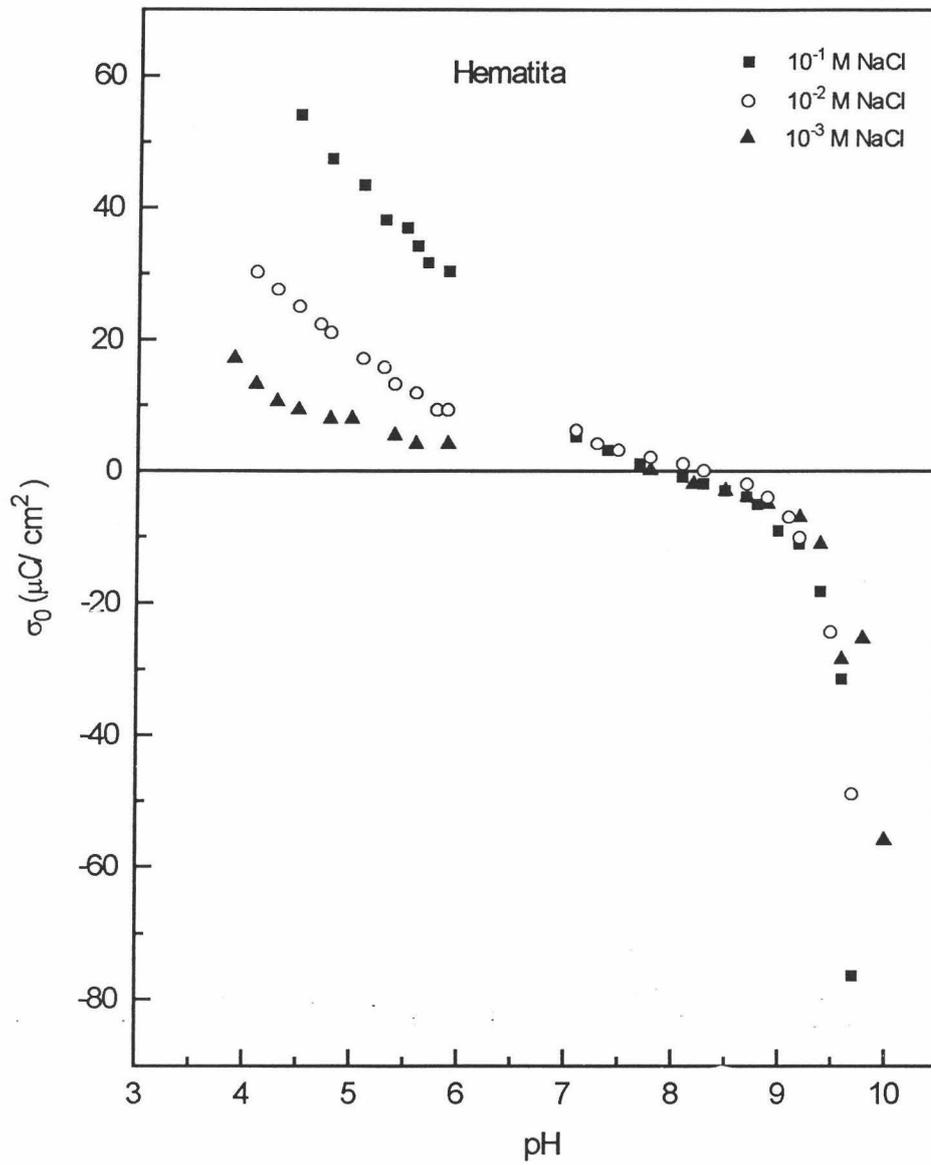


Fig.9. Densidad de carga superficial en función del pH de la hematita.

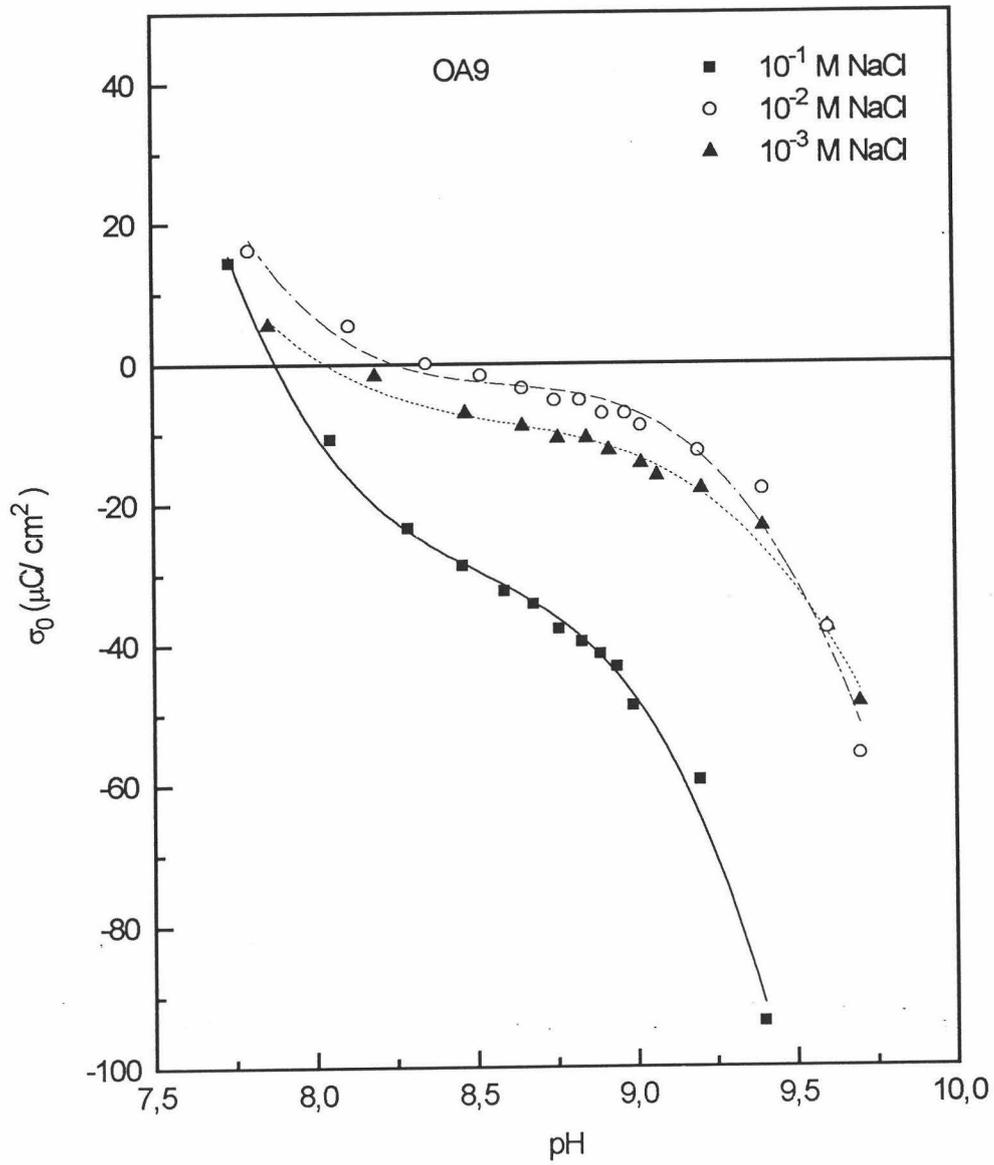


Fig.10. Como Fig.9, para la muestra OA9.

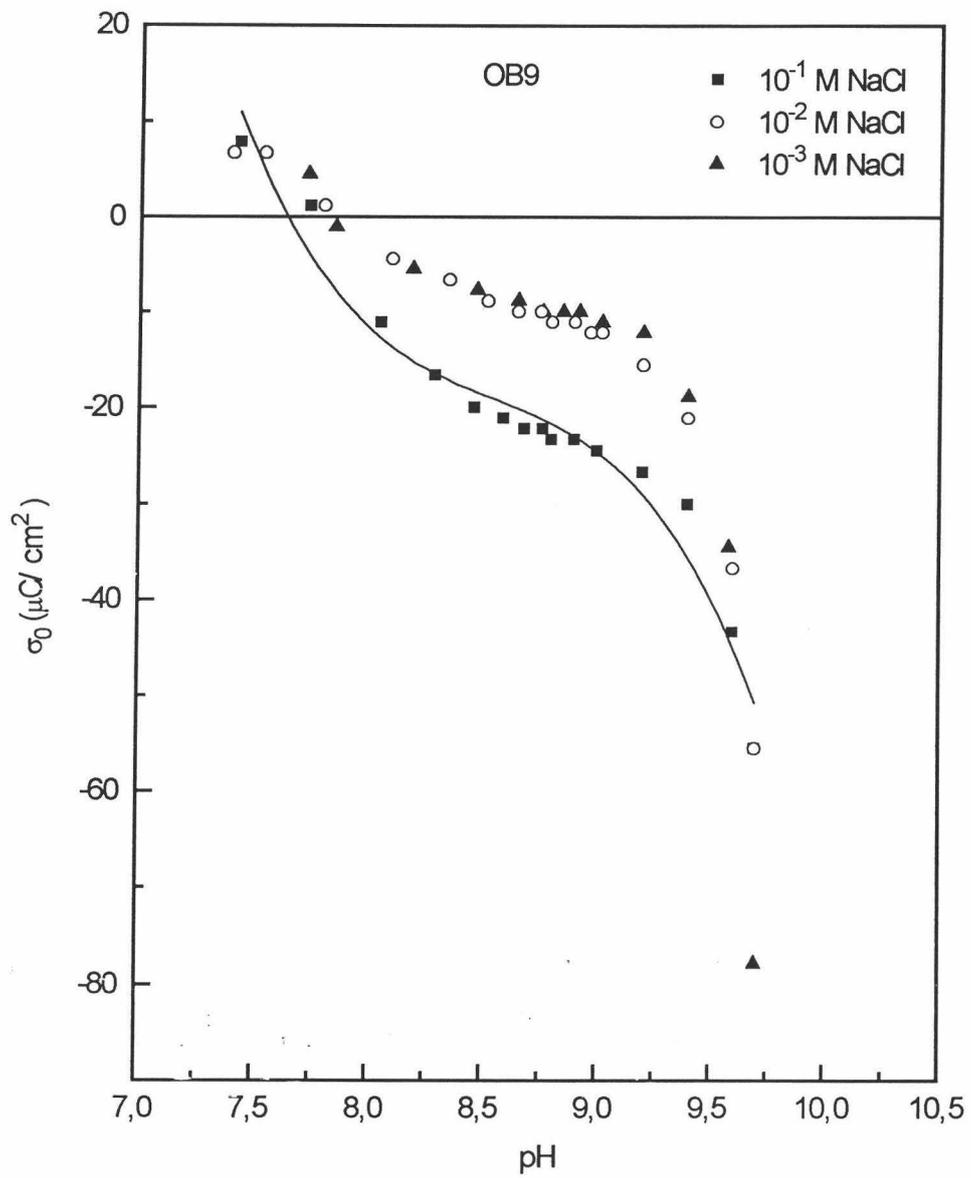


Fig.11. Como Fig.9, para la muestra OB9.

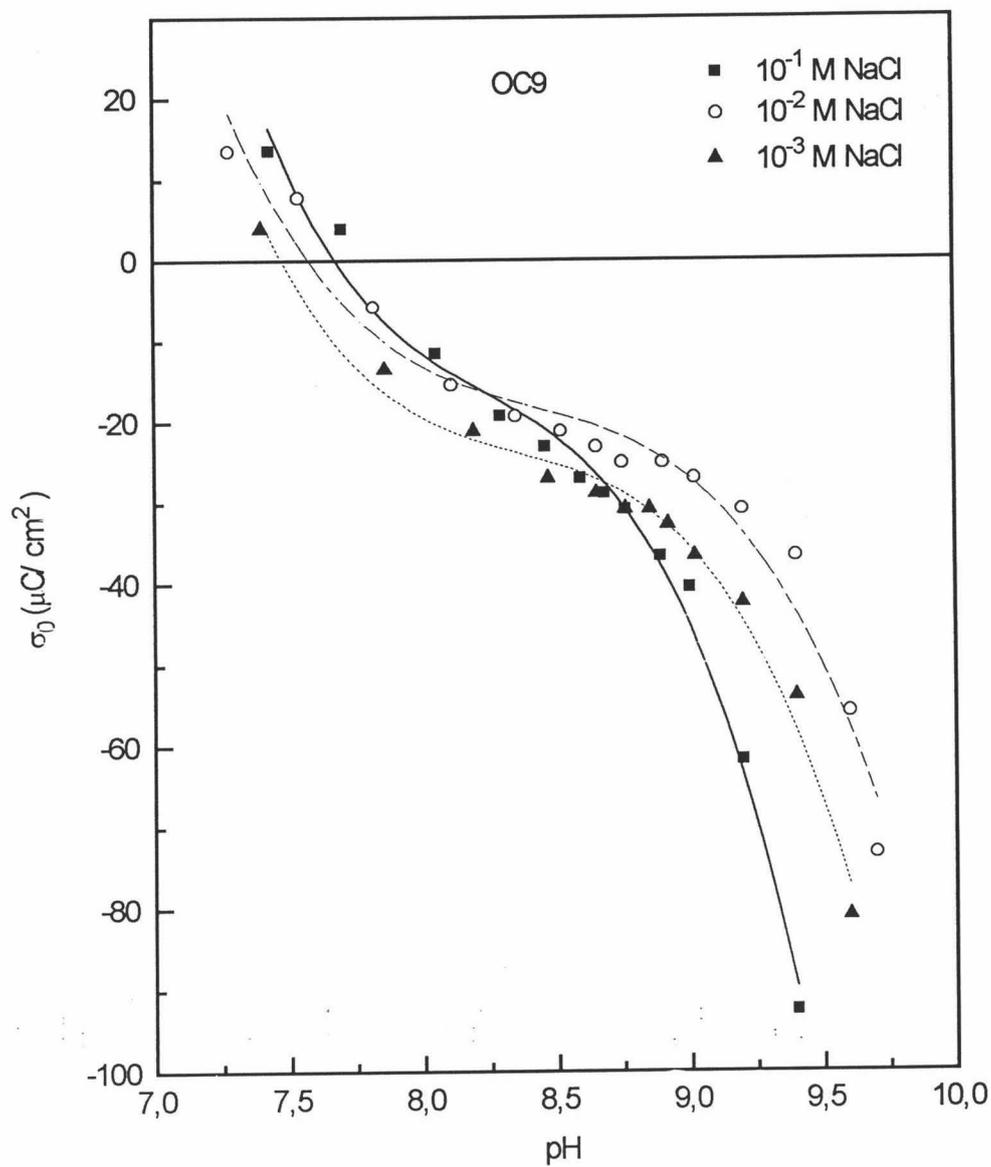


Fig.12. Como Fig.9, para la muestra OC9.

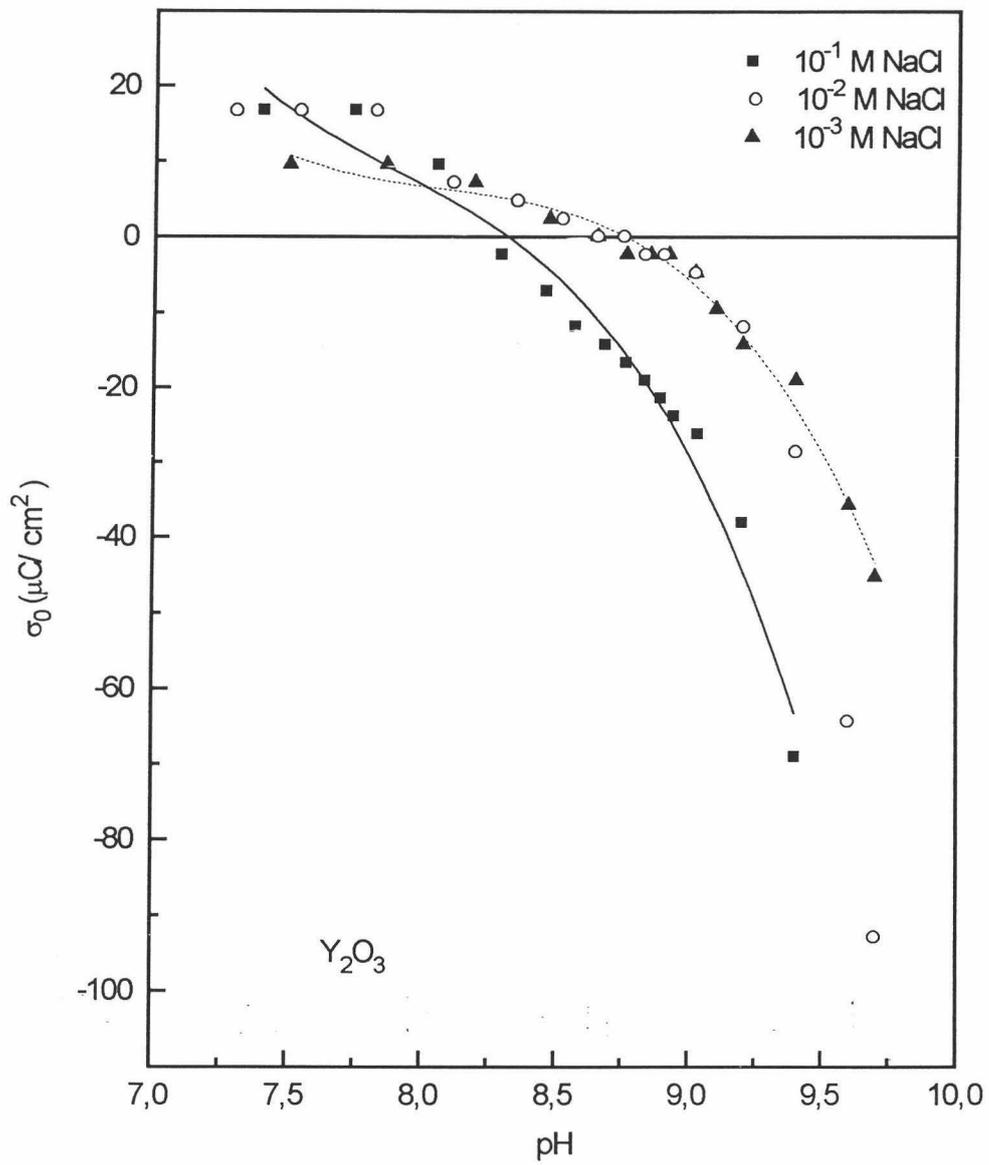


Fig.13. Como Fig.9, para la muestra Y_2O_3 .

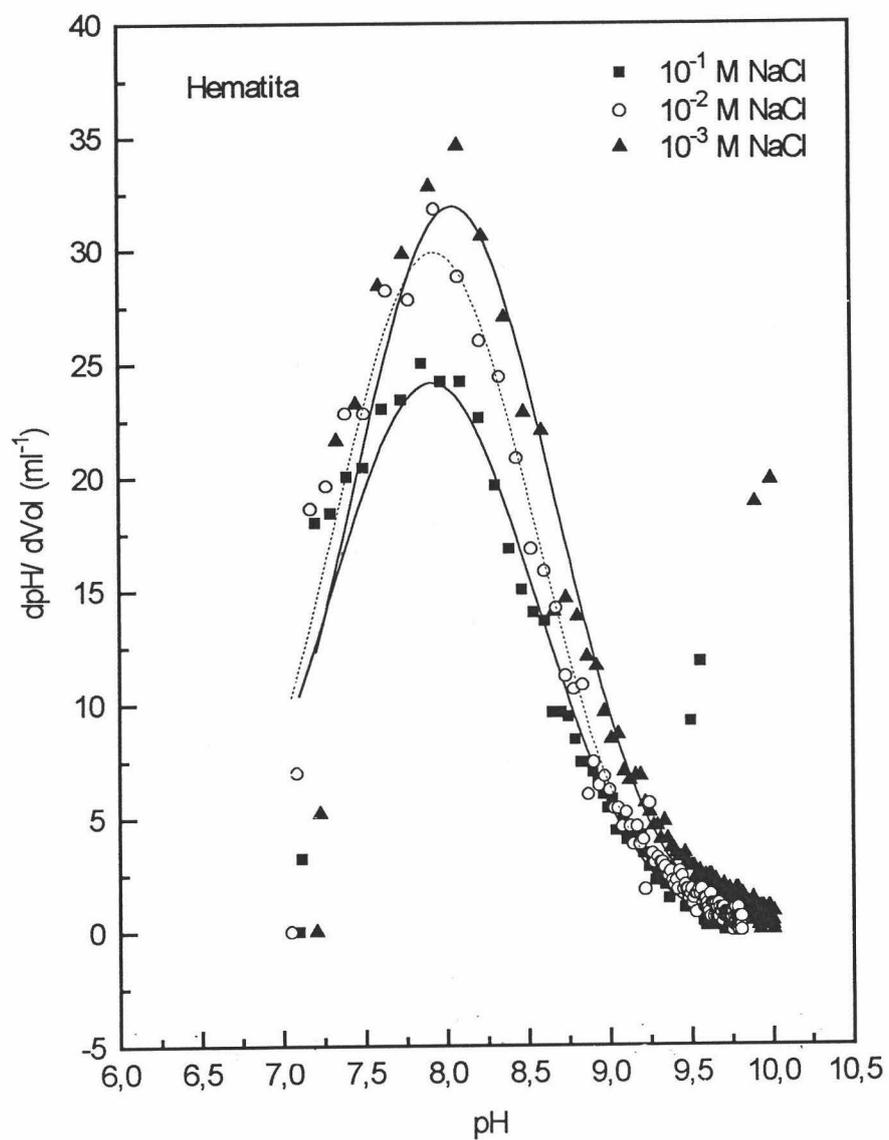


Fig.14. Pendiente de las curvas de valoración en función del pH para la muestra de hematita.

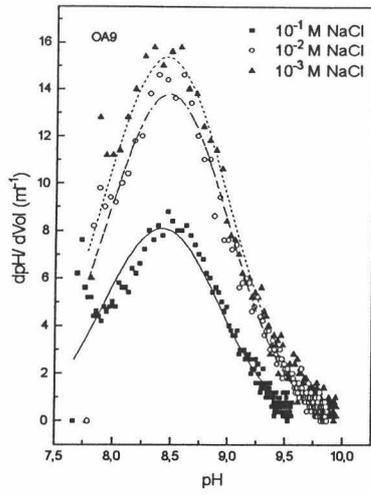


Fig.15. Como Fig.14, para OA9.

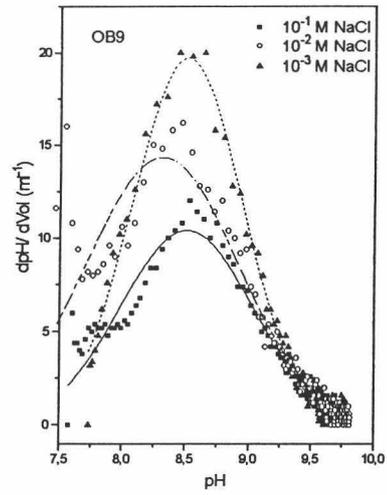


Fig.16. Como Fig.14, para OB9.

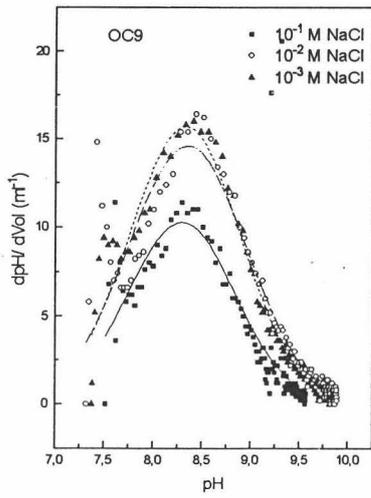


Fig.17. Como Fig.14, para OC9.

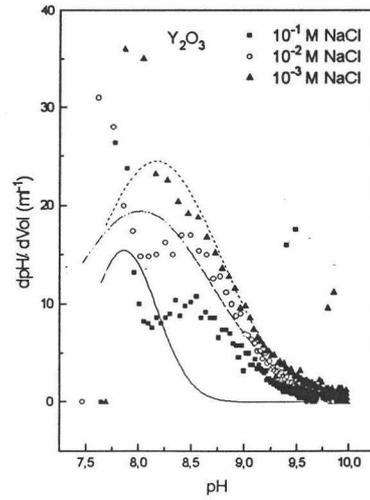


Fig.18. Como Fig.14, para Y₂O₃.

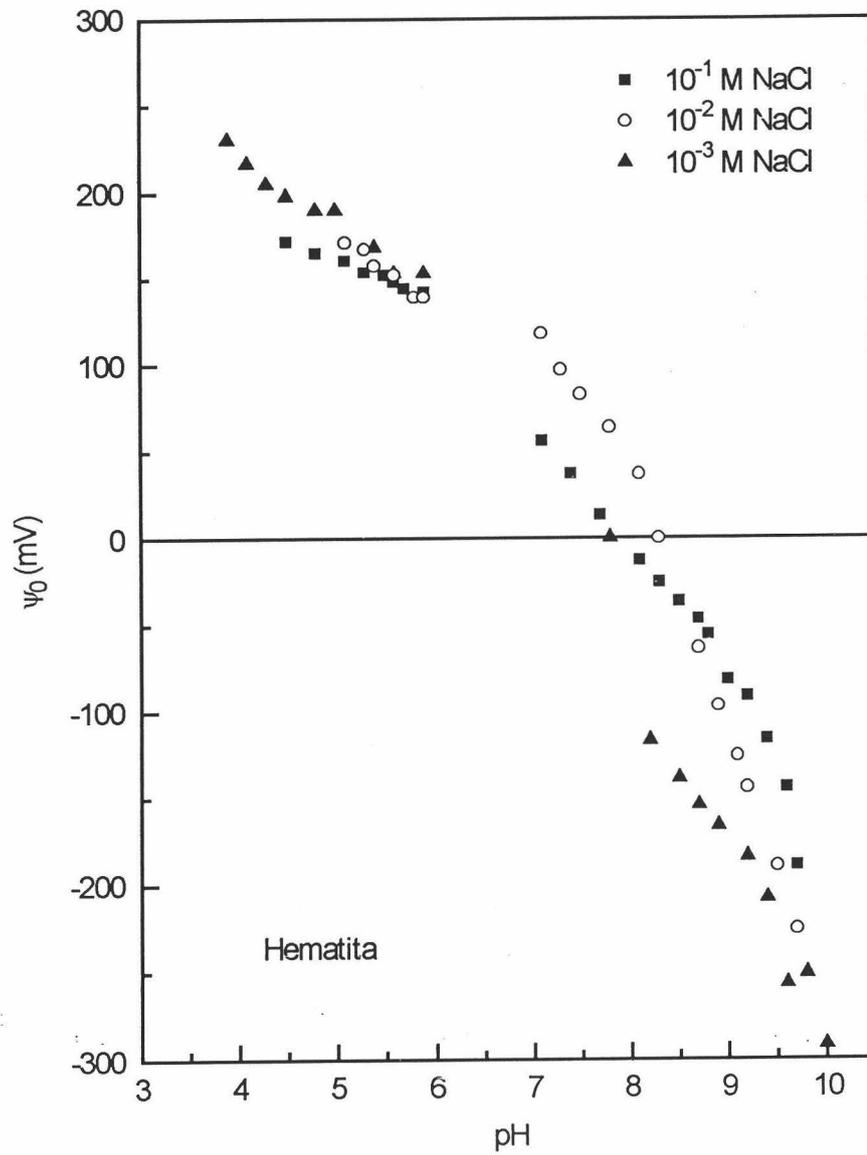


Fig.19. *Potencial superficial de la hematita en función del pH, para tres concentraciones de NaCl.*

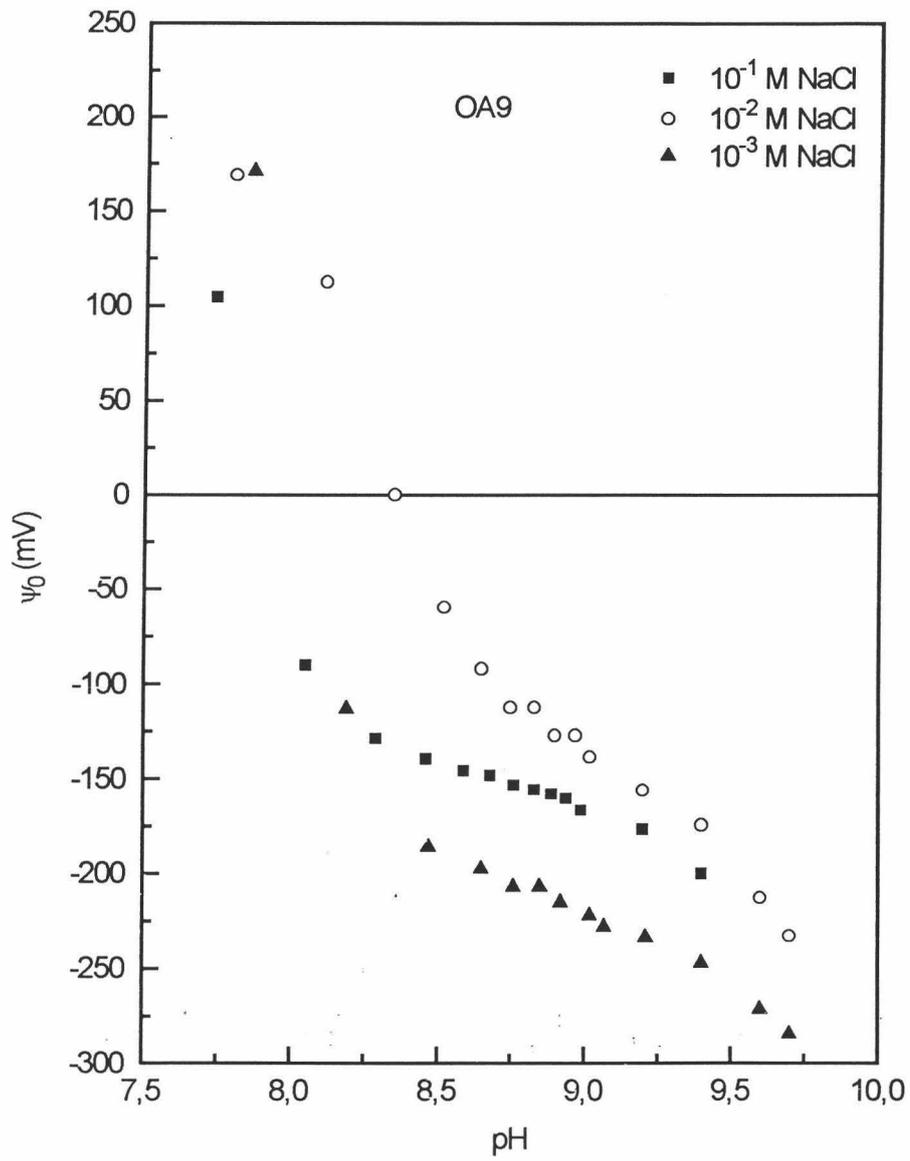


Fig.20. Como Fig.19, para la muestra OA9.

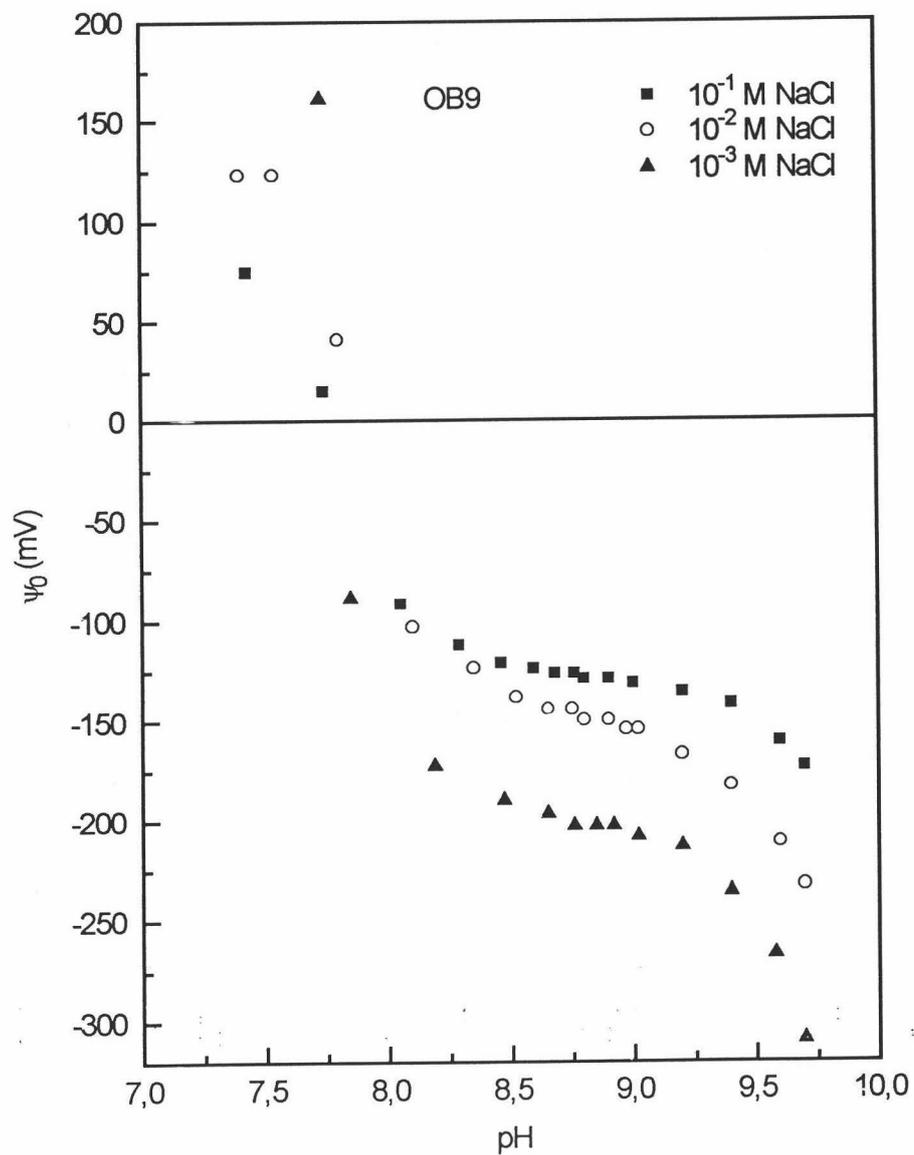


Fig.21. Como Fig.19, para la muestra OB9.

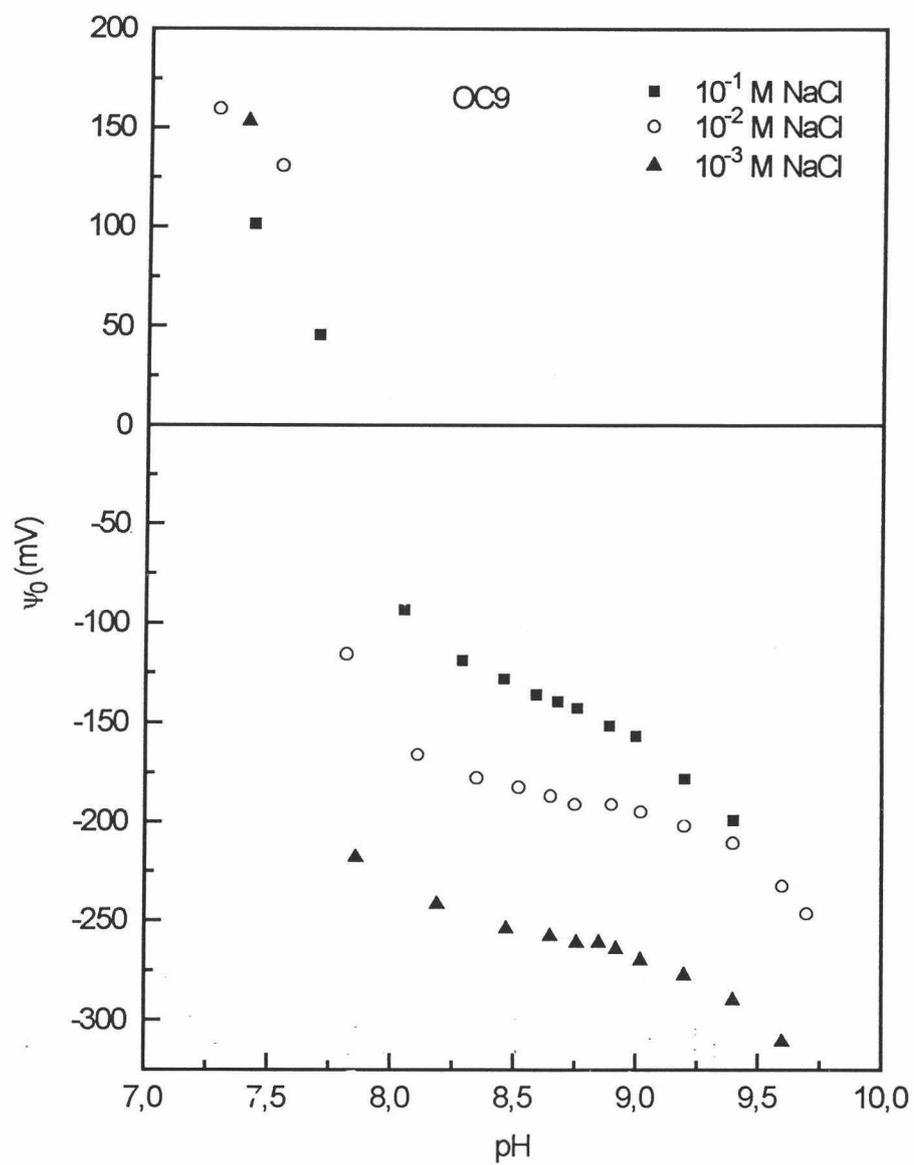


Fig.22. Como Fig.19, para la muestra OC9.

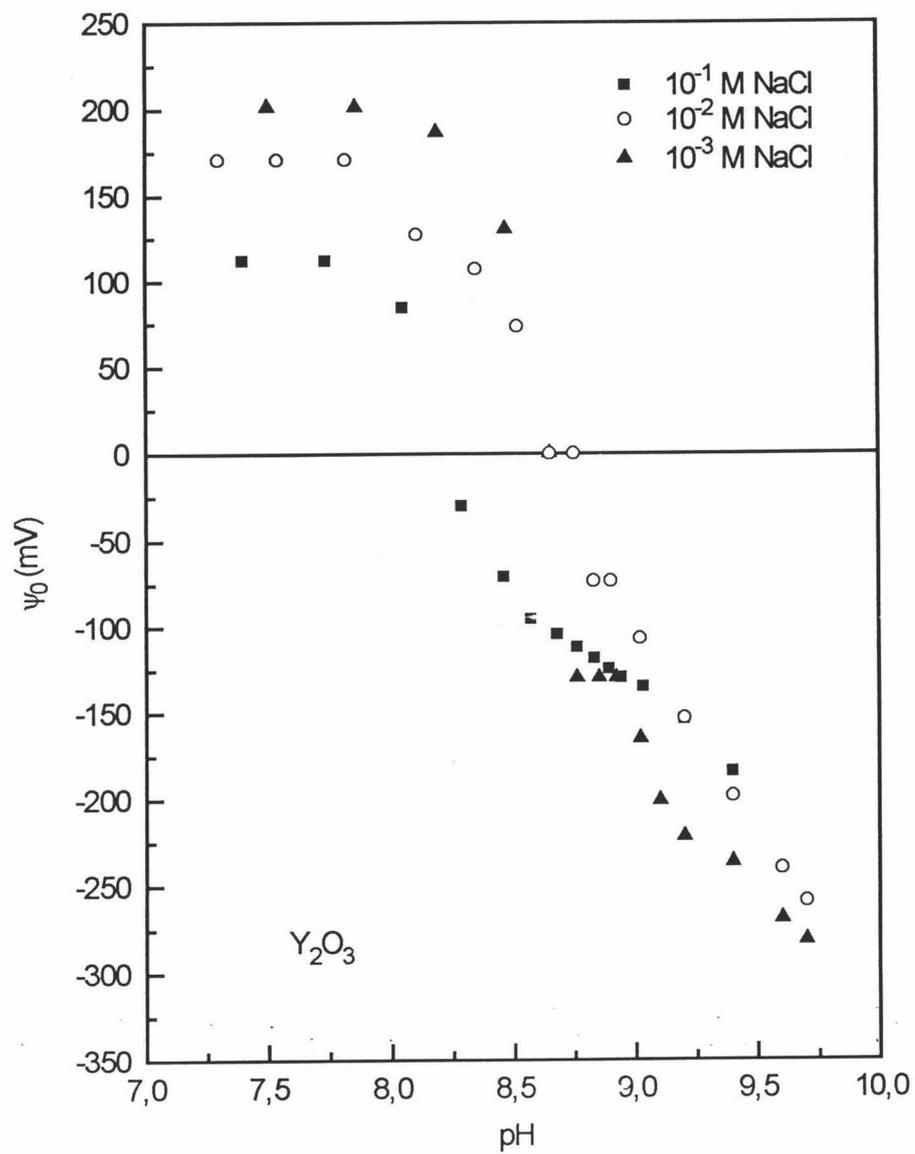


Fig.23. Como Fig.19, para la muestra Y_2O_3 .

los casos, existe un pH característico por debajo del cual σ_0 es positiva (tanto más cuanto menor es el pH), pasando a negativa para valores mayores. En la zona de densidad de carga positiva ($\Gamma_{\text{H}^+} > \Gamma_{\text{OH}^-}$) la repulsión entre los protones y la superficie positiva será cada vez mayor mientras más bajo sea el pH: el apantallamiento creciente de la superficie a medida que elevamos la concentración de NaCl explicará que, a un pH dado, σ_0 sea mayor para mayores fuerzas iónicas de la suspensión. Esto ocurre para todas las muestras, y el mismo razonamiento se aplica a la relación σ_0 -pH en la zona de carga negativa ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcn}}$).

Nótese que, también para todas las muestras, las curvas presentan muy aproximadamente un punto de corte común a un valor de pH que se identifica con el punto de carga nula. El mero hecho de su existencia ya confirma que el cloruro sódico es un electrolito esencialmente indiferente para la interfase óxido de hierro (o itrio)/disolución.

La comparación entre las distintas muestras se lleva a cabo en la Tabla I, donde hemos incluido pH_{pcn} y el intervalo de variación de σ_0 ($\Delta\sigma_0$) al cambiar el pH de 7 a 9 en todos los casos. Como se ve, la hematita es la muestra con menor carga superficial (entre -50 y $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y con menor valor de pH_{pcn} (≈ 7.6), siendo este valor comparable al obtenido por otros autores: por ejemplo, Hestleiner y cols. (1987), obtuvieron un valor de 7 con una muestra similar a ésta (la muestra la redispersó repetidas veces en disolución 1 M de NaOH); no obstante, hay también valores mucho más elevados como 9 (Atkinson y cols, 1967), 7,5- 9,5 (dependiendo de la temperatura, Fokkink y cols., 1989) u 8.5 (Parks y De Bruyn, 1962). Como decíamos, los resultados podrían diferir en función del origen y tratamiento de las muestras.

En el extremo opuesto, el óxido de itrio puro es el que presenta mayor densidad de carga superficial (entre -70 y $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), aunque no existen datos en la bibliografía sobre el comportamiento de σ_0 con el pH para este óxido. Es muy interesante notar que las muestras recubiertas OA9 y OB9 adquieren una carga superficial comprendida entre la de la hematita y la del óxido de itrio (v. Figs.9-13 y Tabla I), mientras que OC9 es prácticamente idéntica, en cuanto a los valores de

σ_0 , al óxido de itrio puro, lo que prueba la alta presencia de itrio en la muestra, ya discutida en el capítulo anterior.

En lo referente a los valores de pH_{pcn} , los datos de la Tabla I son claramente indicativos del recubrimiento que se ha producido sobre los núcleos de hematita: el punto de carga nula se desplaza para OA9, OB9 y OC9, alejándose del de la hematita ($pH_{pcn} \approx 7.6$) y aproximándose al del óxido de itrio ($pH_{pcn} \approx 8.2$).

Tabla I. Valores de pH_{pcn} y $\Delta\sigma$ ($\mu C/cm^2$; pH 7-9) para las muestras estudiadas y diferentes concentraciones de NaCl.

Muestra	[NaCl]/M	pH_{pcn}	$\Delta\sigma_0$
α -Fe ₂ O ₃	10 ⁻³	7.6	-55 a 5
	10 ⁻²	7.8	-50 a 10
	10 ⁻¹	7.5	-76 a 15
OA9	10 ⁻³	8.0	-50 a 15
	10 ⁻²	8.2	-60 a 20
	10 ⁻¹	7.9	-95 a 15
OB9	10 ⁻³	8.1	-70 a 15
	10 ⁻²	8.0	-60 a 15
	10 ⁻¹	7.9	-45 a 15
OC9	10 ⁻³	7.8	-80 a 20
	10 ⁻²	8	-75 a 20
	10 ⁻¹	8.1	-90 a 20
Y ₂ O ₃	10 ⁻³	8.3	-50 a 20
	10 ⁻²	8.3	-60 a 20
	10 ⁻¹	8.2	-90 a 20

Tabla II. Valores de pH para máxima pendiente de las curvas de valoración, para todas las muestras estudiadas y tres concentraciones de electrolito NaCl.

Muestra	[NaCl]/M	pH _{(dpH/Vol) maxi.}
α -Fe ₂ O ₃	10 ⁻³	8.0
	10 ⁻²	7.9
	10 ⁻¹	7.9
OA9	10 ⁻³	8.4
	10 ⁻²	8.5
	10 ⁻¹	8.4
OB9	10 ⁻³	8.5
	10 ⁻²	8.3
	10 ⁻¹	8.5
OC9	10 ⁻³	8.3
	10 ⁻²	8.4
	10 ⁻¹	8.3
Y ₂ O ₃	10 ⁻³	8.2
	10 ⁻²	8.0
	10 ⁻¹	7.9

Las pendientes de las curvas de valoración en función del pH: (dpH/ dV)= f(pH), aparecen reflejadas en las Figs.14-18, recogándose en la Tabla II los valores de pH para los que se producen los máximos. Obsérvese que dichos valores se encuentran muy próximos a los correspondientes valores de pH_{pen} (son del orden de tres décimas de pH superiores). Esto es consecuencia de que cuanto menor sea la carga que tienen las partículas, mayor es su tendencia a cargarse para un volumen dado de disolución valorante.

Dado que el potencial superficial ψ_0 (aunque relacionado con σ_0 y la



Tabla III. Valores de $pH_{\psi_0=0}$ y $\Delta\psi_0$ (mV; pH 7-9) para las 5 muestras estudiadas y diferentes concentraciones de NaCl.

Muestra	[NaCl]/M	$pH_{\psi_0=0}$	$\Delta\psi_0$
α - Fe ₂ O ₃	10 ⁻³	7.6	-260 a 95
	10 ⁻²	8.0	-230 a 120
	10 ⁻¹	7.9	-180 a 90
OA9	10 ⁻³	8.1	-280 a 180
	10 ⁻²	8.2	-240 a 190
	10 ⁻¹	8.0	-220 a 150
OB9	10 ⁻³	8.0	-300 a 160
	10 ⁻²	8.0	-230 a 150
	10 ⁻¹	7.9	-170 a 120
OC9	10 ⁻³	7.8	-300 a 180
	10 ⁻²	8.0	-250 a 180
	10 ⁻¹	8.1	-210 a 180
Y ₂ O ₃	10 ⁻³	8.5	-250 a 220
	10 ⁻²	8.5	-270 a 190
	10 ⁻¹	8.1	-280 a 125

concentración de electrolito y, por tanto, conteniendo esencialmente la misma información sobre las propiedades físicas de la interfase) es también una magnitud de gran interés en la descripción del estado eléctrico de la interfase, nos planteamos su cálculo usando la ecuación (8) y un procedimiento numérico sencillo que nos permite obtener ψ_0 conocidos σ_0 , κ y a . Los resultados son los que aparecen en las Figs. 19-23.

Para la muestra hematita el potencial se anula para valores de pH comprendidos entre 7.6 y 8.0 mientras que para el óxido de itrio se anula para valores algo más elevados (entre 8.1 y 8.5). Las muestras recubiertas toman valores

comprendidos entre ellos tal y como se refleja en la Tabla III. Estos intervalos son similares a los obtenidos para la densidad superficial de carga.

Mayores diferencias, con respecto a la hematita, se pueden apreciar en el valor máximo que adquieren los potenciales en el intervalo de pH estudiado (desde 7 a 9, columna $\Delta\psi_0$ en la Tabla III), en el que las muestras recubiertas tienen, todas ellas, un comportamiento muy próximo al del óxido de itrio y más distante del de la hematita. La variación de $\Delta\psi_0$ es:

$$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 < \text{OA9} \approx \text{OB9} \approx \text{OC9} < \text{Y}_2\text{O}_3.$$

III.7. Conclusiones.

De las 5 muestras estudiadas, la hematita es la que muestra menor carga y potencial superficiales para valores de pH comprendidos entre 7 y 9 y en disolución de NaCl (10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} M). El punto de carga nula y de potencial cero, también se produce para pH más bajo que en las restantes muestras.

Por el contrario, el óxido de itrio es el que adquiere mayor densidad superficial de carga y mayor potencial para las mismas condiciones experimentales, y su punto de carga nula y de potencial cero se produce también para un pH más elevado.

En lo referente a las muestras recubiertas, OA9, OB9 y OC9 adquieren valores de densidad superficial de carga comprendidos entre los de las muestras hematita y óxido de itrio, aunque su comportamiento es más aproximado al del óxido de itrio, lo que indica la gran presencia de esta sustancia en la superficie de las partículas mixtas.

Los potenciales adquiridos por todas las muestras recubiertas son similares entre sí, y del mismo orden que el valor del óxido de itrio.

De acuerdo con estos datos, podemos concluir que el espesor del

recubrimiento de las muestras, o la presencia de óxido de itrio en la superficie de las mismas, ha debido ser creciente en el orden:



III.8. Bibliografía.

Adamson, A.W., *"Physical Chemistry of Surfaces"* Wiley-Interscience, cap. 4, New York (1967).

Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., *J. Phys. Chem.*, **71**, 550 (1967).

Bollt, G.H., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1166 (1957).

Carnie, S.L., Torrie, G.M., *Adv. Chem. Phys.*, **56**, 141 (1984).

Carrique, F., *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada (1993).

Chapman, D.L., *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913).

Davis, J.A., James, J.O., Leckie, J.O., *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480 (1978).

Dukhin, S.S., Derjaguin, B.V., *"Equilibrium Double Layer and Electrokinetic Phenomena"*. En: *"Surface and Colloid Science"*, Vol. 7, Ed. Matijević, E., Wiley and Sons, New York (1974).

Fokkink, L.G.J., De Keizer, A., Lyklema, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 116 (1989).

Gouy, G.J., *Phys. Radium*, **9**, 457 (1910).

Haydon, D.A., *"The Electrical Double Layer and Electrokinetic Phenomena"*. En: *"Progress in Surface Science"*, Vol 1, Ed. Danelli, J.F., Pankhurst, K.G.A., Riddiford, A.C. Academic Press, 94 (1964).

Hestleiner, P., Babic, D., Kallay, N., Matijević, E., *Langmuir*, **3**, 815 (1987).

Hestleiner, P., Kallay, N., Matijević, E., *Langmuir*, **7**, 178 (1991).

Hiemenz, P.C., *"Principles of Colloid and Surface Chemistry"*, Dekker and Basel, New York (1977).

Hunter, R.J., *"Zeta Potential in Colloid Science"*, Academic Press, London (1981).

Hunter, R.J., *"Fundations of Colloid Science"*, vol 1, Clarendon Press, Oxford (1987).

James, S.D., "*Electrophoresis of Particles in Suspension*". En: "*Surface and Colloid Science*", Vol.11 (Ed. Good, R.J., Stromberg, R.S.), Plenum Press, New York (1979).

James, R.O., Parks G.A., "*Surface and Colloid Science*", vol 12 (Ed. Matijević, E.), Plenum Press, New York (1982).

Levine, S., Bell, G.M., *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 69 (1966).

Loeb, A.L., Wiersema, P.H., Overbeek, J.Th.G., "*The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloidal Particle*", M.I.T. Press, Cambridge Mass (1961).

Lyklema, J., *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 341 (1968).

Lyklema, J., "*Solid/Liquid Dispersions*", Ed. Tadros, Academic Press, Londres (1987).

Lyklema, J., "*Solid-Liquid Interfaces*". En: "*Fundamentals of Interface and Colloid Science*", Vol 2, Academic Press, London (1995).

Ohshima, H., Healy, T.W., White, L.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 17 (1982).

Overbeek, J.Th.G., "*Electrochemistry of the Double Layer*". En: "*Colloid Science*", vol 1, (Ed. Kruyt, H.R.) Elsevier, New York (1952).

Parks, G., A., De Bruyn, P.L., *J. Phys. Chem.*, **66**, 967 (1962).

Sparnaay, M.J., "*The Electrical Double Layer*", Pergamon, New York. (1972).

Sprycha, R., *Colloids and Surfaces*, **5**, 147 (1982).

Sprycha, R., *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 173 (1984).

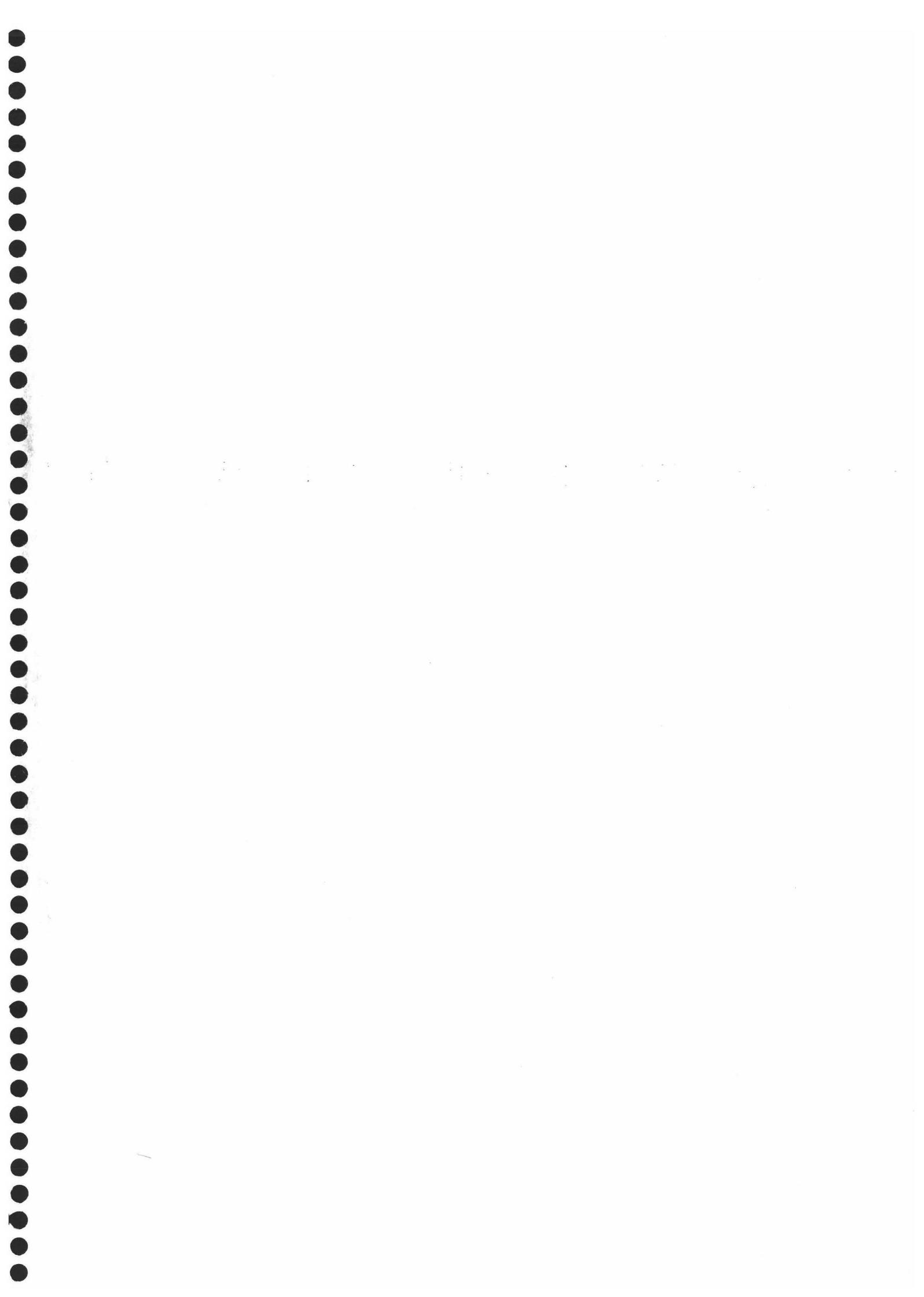
Stigter, D., *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 61 (1972).

Van Lier, J.A., De Bruyn, P.L., Overbeek, J.Th.G., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1675 (1966).

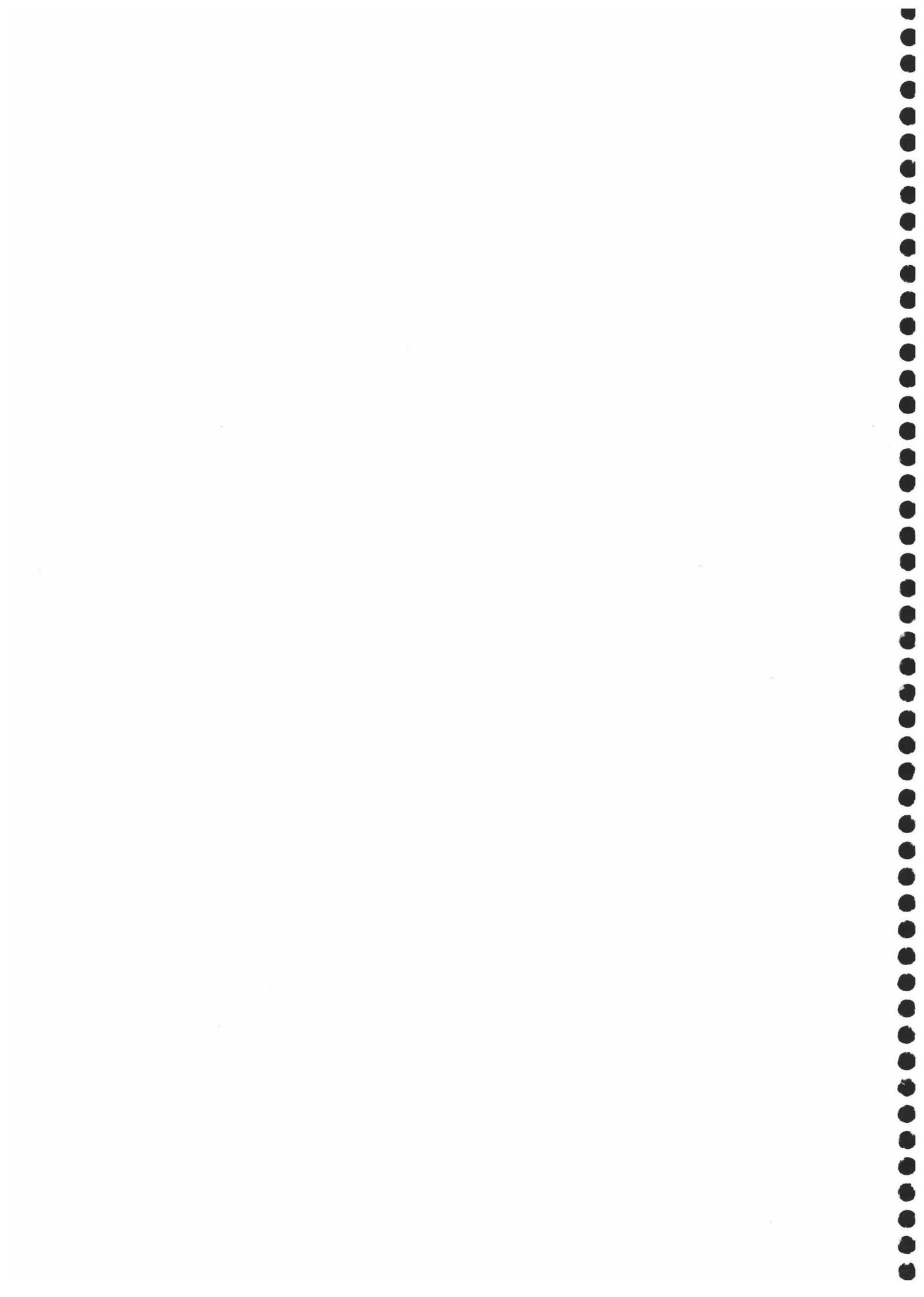
Westall, J., Hohl, H., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **12**, 265 (1980).

White, L.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2 73**, 577 (1977).

Yates, D.E., Levine, S., Healy, T.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1 70**, 1807 (1974).



**CAPÍTULO IV.
CARACTERIZACIÓN
ELECTROKINÉTICA**



IV.1. Introducción.

En el capítulo precedente se ha descrito con detalle la existencia de una doble capa eléctrica en la interfase sólido/disolución acuosa, poniendo especial énfasis en su origen y en los métodos adecuados para su caracterización, en particular a través de la determinación de la carga y el potencial superficiales en función de la concentración de los iones determinantes del potencial, H^+ y OH^- .

Sin embargo, estos métodos de determinación son tediosos y difíciles de realizar en una variedad suficiente de condiciones. Más importante aún es el hecho de que no es la carga o el potencial superficial lo que se manifiesta en muchos fenómenos de interés en las suspensiones coloidales (así, la coagulación o agregación de partículas). Es aquí donde muestran su utilidad los fenómenos electrocinéticos (Hjerten, 1969; Overbeek, 1952, Shaw, 1969 y Silverman, 1961). Se llama así a un conjunto de procesos que tienen su origen en las interacciones entre movimiento macroscópico y doble capa eléctrica. El comportamiento observado depende del valor del potencial eléctrico en la superficie de separación entre la parte de la doble capa rígidamente unida a la partícula y la parte móvil. Este potencial se conoce como potencial electrocinético o potencial zeta (ζ), pero la localización de la superficie mencionada (plano de deslizamiento o plano de cizalladura) no se conoce con exactitud: además de los iones de la capa de Stern, una cierta fracción de la capa difusa será solidaria con la superficie cargada, y formará parte de una cierta unidad -llamada unidad electrocinética- compacta. Es razonable por ello suponer que el potencial zeta será algo menor en valor absoluto que el potencial difuso (ψ_d), correspondiente al inicio de la capa difusa (v. Fig.1 Cap.III). No obstante, con frecuencia se supone que la diferencia entre ellos no es importante y se usan de hecho indistintamente; esta suposición es tanto menos justificable cuanto mayor sea la carga superficial de las partículas.

Ha de mencionarse que ni ψ_d ni ζ son susceptibles de determinación experimental directa, por lo que las medidas basadas en los procesos electrocinéticos tienen el interés añadido de que permiten estimar valores razonables de ζ , ya que, como veremos, existen modelos teóricos que relacionan magnitudes determinadas

experimentalmente con el valor del potencial zeta de la interfase.

IV.2. Fenómenos electrocinéticos.

IV.2.1. Generalidades.

Es fácil comprender el origen de los fenómenos electrocinéticos si se tiene en cuenta la estructura de la doble capa eléctrica descrita en el capítulo anterior (Hunter, 1981, 1987; Lyklema, 1995; Russel y cols., 1989). Supongamos que, por ejemplo, se mantienen las partículas coloidales confinadas en una región comprendida entre dos depósitos de disolución; si hacemos que la disolución fluya por esta región, se transportará parte de la doble capa de las partículas de un depósito al otro, produciéndose la llamada corriente de flujo. Si no hay cables de conexión entre los depósitos, la acumulación de carga provocará la aparición de una diferencia de potencial entre ellos; a esta diferencia se le llama potencial de flujo, y en estado estacionario provoca una corriente iónica de retorno que compensa a la anterior anulando la corriente neta. Otro conjunto de fenómenos está relacionado con el trabajo extra que se requiere para deformar las nubes iónicas difusas: el efecto macroscópico en este caso es un aumento de la viscosidad de la suspensión, conocido como efecto electroviscoso (Zurita y cols., 1994).

Supongamos ahora que lo que hacemos es aplicar al sistema descrito un campo eléctrico: éste provocará el movimiento relativo de las partículas suspendidas respecto al medio líquido de suspensión (electroforesis) o viceversa (electroósmosis). En cualquiera de los casos, puesto que la carga de la partícula y la de su doble capa son de signo opuesto, ésta y la propia partícula tenderán a desplazarse en sentidos contrarios: el dipolo originado hará que la migración electroforética sea más lenta (fenómeno conocido como efecto de relajación).

Estos ejemplos muestran que los fenómenos electrocinéticos pueden aparecer macroscópicamente de modo distinto. Hay, sin embargo, una teoría electrocinética general que es la base de todos ellos, apareciendo las diferencias exclusivamente como consecuencia de las distintas condiciones iniciales y de contorno. En este

trabajo estamos interesados en la electroforesis, por lo que nos centraremos en su estudio exclusivamente, como describiremos en el siguiente apartado.

IV.2.2. Movilidad electroforética y potencial zeta.

Aunque la electroforesis fue observada por primera vez por F. Reuss en 1809, las teorías sobre el fenómeno se desarrollaron con lentitud. Así, Helmholtz y Smoluchowski, a finales del siglo pasado, hicieron las primeras contribuciones importantes, si bien restringidas al caso de partículas con doble capa delgada, y hubo que esperar al final de la década de los 70 para tener una teoría rigurosa (numérica; el cálculo en un caso arbitrario no tiene solución analítica). Formularemos el problema en sus términos más generales, a partir de los cuales es posible obtener soluciones particulares, entre ellas la citada de Helmholtz-Smoluchowski (Dukhin y Derjaguin, 1974; Russel y cols., 1989).

Comencemos por suponer que la suspensión consta de una sola partícula esférica de radio a en una disolución iónica, formada por N iones de valencia ez_i ($i=1, \dots, N$) y movilidad ω_i . La esfera tendrá una carga superficial generada por alguno de los mecanismos descritos en el capítulo anterior, y por tanto estará rodeada de una doble capa eléctrica; nótese que sólo se considerará la parte difusa de la doble capa: los iones de la capa de Stern se admite que no contribuyen a ningún fenómeno electrocinético: tanto el flujo de disolvente como el de iones se suponen bloqueados por las fuertes interacciones con la superficie. La doble capa se iniciará pues, a estos efectos, en el plano de cizalladura, situado a distancia a del centro de la esfera.

Aplicaremos a esta suspensión un campo eléctrico constante E , con lo que la partícula iniciará su movimiento electroforético. Las ecuaciones fundamentales del proceso serán las de conservación de la masa (continuidad), del momento (Navier-Stokes) y de la carga, junto con la ecuación de Poisson:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \tag{1}$$

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \rho E + \eta \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_i = 0, \quad i=1, \dots, N \quad (3)$$

$$\epsilon \epsilon_0 \nabla^2 \psi = -\rho \quad (4)$$

Aquí \mathbf{u} designa la velocidad del fluido en cualquier punto, \mathbf{j}_i es el flujo del ion i y η la viscosidad del medio de suspensión. La densidad de carga será:

$$\rho = \sum_{i=1}^n e z_i n_i \quad (5)$$

El flujo iónico tendrá componentes convectiva, eléctrica y difusiva:

$$\mathbf{j}_i = n_i \boldsymbol{\mu}_i - e z_i n_i \omega_i \nabla \psi - k_B T \omega_i \nabla n_i \quad (6)$$

Las condiciones límites vendrán de la consideración de que la esfera se mueve como un objeto rígido, sin posibilidad de que los iones penetren en su superficie y con carga superficial uniforme y constante, con independencia del campo aplicado. Además, la solución lejos de la esfera ha de corresponder a la situación que se tendría si la partícula coloidal no estuviera presente. Así, en la superficie:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_e, \quad (\mathbf{j}_i - n_i \boldsymbol{\mu}_i) \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0, \quad -\epsilon \epsilon_0 \nabla \psi \cdot \hat{\mathbf{n}} = \sigma_s = \frac{Q}{4\pi a^2} \quad (7)$$

mientras que a gran distancia de la superficie:

$$\mathbf{u} \rightarrow 0, \quad n_i \rightarrow n_i^0(\infty), \quad -\nabla\psi \rightarrow \mathbf{E} = E\hat{\mathbf{z}} \quad (8)$$

donde \mathbf{n} es el vector unitario normal a la superficie de la partícula, $n_i^0(\infty)$ es la concentración de iones i en el seno de la disolución, y σ_s la densidad de carga superficial de la partícula.

Es conveniente simplificar la formulación matemática introduciendo factores de escala adecuados (Carrique, 1993; Saville, 1977). Es esencial, y así hacen la mayoría de los autores, suponer que el campo aplicado es pequeño, de modo que la doble capa está sólo ligeramente perturbada respecto de su configuración de equilibrio. Definimos:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi} &= \frac{e\psi}{k_B T} \\ \tilde{r} &= \frac{r}{a} \\ \tilde{\mathbf{u}} &= \frac{\eta a e^2}{\epsilon \epsilon_0 e^2 (k_B T)^2} \mathbf{u} \\ \tilde{n}_i &= \frac{n_i}{\sum_k z_k^2 n_k^0(\infty)} \\ \tilde{\omega}_i &= \frac{\omega_i}{\omega_1} \\ \tilde{p} &= \frac{a e^2}{\epsilon \epsilon_0 (k_B T)^2} p \end{aligned} \quad (9)$$

con lo que la forma adimensional de las ecuaciones de movimiento será:

$$\nabla^2 \Psi = -(\kappa a)^2 \sum z_i \tilde{n}_i \quad (10)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}} = 0 \quad (11)$$

$$Re \tilde{\mathbf{u}} \cdot \nabla \tilde{\mathbf{u}} = -\nabla \tilde{p} + \nabla^2 \Psi \nabla \Psi + \nabla^2 \tilde{\mathbf{u}} \quad (12)$$

$$Pe \tilde{\mathbf{u}} \cdot \nabla \tilde{n}_i = \tilde{\omega}_i \nabla \cdot (z_i \tilde{n}_i \nabla \Psi + \nabla \tilde{n}_i) \quad (13)$$

Y las condiciones de contorno sobre la superficie:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{u}} &= \tilde{\mathbf{u}}_e \\ (z_i \tilde{n}_i \nabla \Psi + \nabla \tilde{n}_i) \cdot \hat{\mathbf{n}} &= 0 \\ -\nabla \Psi \cdot \hat{\mathbf{n}} &= q \end{aligned} \quad (14)$$

mientras que a grandes distancias:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{u}} &\rightarrow \mathbf{0} \\ \tilde{n}_i &\rightarrow \tilde{n}_i^o(\infty) \\ -\nabla \Psi &\rightarrow \beta \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (15)$$

Los grupos adimensionales implicados en estas ecuaciones son:

Número de Reynolds:

$$Re = \frac{\varepsilon \varepsilon_o (k_B T)^2 \rho}{(\eta e)^2} \quad (16)$$

Número de Peclet:

$$Pe = \frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{e^2 \eta \omega_1} \quad (17)$$

Densidad de carga:

$$q = \frac{Qe}{4\pi a \epsilon \epsilon_0 k_B T} \quad (18)$$

Intensidad de campo:

$$\beta = \frac{aeE_\infty}{k_B T} \quad (19)$$

Radio electrocinético:

$$\kappa a = \left(\frac{e^2 \sum z_i^2 n_i^o(\infty) a^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (20)$$

Es fácil demostrar que, para valores prácticos de las magnitudes implicadas, $Re \approx 10^{-4}$, de modo que los efectos inerciales (primer término, Ec.(12)) pueden despreciarse.

El siguiente paso es desarrollar las magnitudes de interés en serie de potencias de β , limitando el desarrollo al primer orden en esta variable:

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{u}} &= \mathbf{0} + \beta \tilde{\mathbf{u}}_\beta \\
\tilde{p} &= \tilde{p}_o + \beta \tilde{p}_\beta \\
\tilde{\psi} &= \tilde{\psi}_o + \beta \tilde{\psi}_\beta \\
\tilde{n}_i &= \tilde{n}_i^o + \beta \tilde{n}_i^\beta
\end{aligned}
\tag{21}$$

asociando los términos $O(\beta)$ al campo aplicado. El problema que interesa resolver en todos los fenómenos electrocinéticos es, lógicamente, el de orden β ; las ecuaciones correspondientes son:

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \mathbf{u}_\beta &= 0 \\
0 &= -\nabla p_\beta + \nabla^2 \psi_o \nabla \psi_\beta + \nabla^2 \psi_\beta \nabla \psi_o + \nabla^2 \mathbf{u}_\beta \\
Pe \mathbf{u}_\beta \cdot \nabla n_i^o &= \omega_i \nabla \cdot (z_i n_i^o \nabla \psi_\beta + z_i n_i^\beta \nabla \psi_o + \nabla n_i^\beta) \\
\nabla^2 \psi_\beta &= -(\kappa a)^2 \sum z_i n_i^\beta
\end{aligned}
\tag{22}$$

con condiciones:

$$r=1: \quad \mathbf{u}_\beta = \mathbf{0}; \quad (z_i n_i^o \nabla \psi_\beta + z_i n_i^\beta \nabla \psi_o + \nabla n_i^\beta) \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0; \quad -\nabla \psi_\beta \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0
\tag{23}$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \mathbf{u}_\beta \rightarrow \mathbf{u}_e; \quad n_i^\beta \rightarrow 0; \quad -\nabla \psi_\beta \rightarrow \hat{\mathbf{z}}
\tag{24}$$

Estas ecuaciones son el marco fundamental de la teoría electrocinética. Como decíamos, a partir de ellas debe ser posible obtener soluciones en casos particulares sencillos:

a) *Doble capa gruesa* ($\kappa a \rightarrow 0$):

En este caso, la ecuación de Poisson se reduce a la de Laplace, y la fuerza

eléctrica desaparece de la ecuación de movimiento. En consecuencia, la influencia de la doble capa es despreciable, y el problema se resolverá igualando la fuerza eléctrica y el arrastre de Stokes:

$$6\pi\eta a u_e = QE_\infty \quad (25)$$

con lo que la movilidad electroforética será:

$$\mu_e = \frac{u_e}{E_\infty} = \frac{Q}{6\pi\eta a} \quad (26)$$

o, en forma adimensional:

$$\tilde{\mu}_e = \frac{2}{3}q \quad (27)$$

b) Doble capa delgada ($\kappa a \gg 1$):

Para resolver el problema en este caso, se consideran dos situaciones (O'Brien y White, 1978; Russel y cols, 1989):

i) Se calcula la fuerza necesaria para mantener la partícula fija en presencia de un campo eléctrico uniforme, que produce un flujo electroosmótico al actuar sobre la capa iónica difusa, con la consiguiente fuerza de arrastre sobre la partícula.

ii) Se calcula la fuerza necesaria para mantener la partícula en reposo, en presencia de un flujo uniforme sin campo externo (como el efecto convectivo sobre la doble capa es despreciable, esta fuerza será sencillamente el arrastre de Stokes).

La solución del problema viene del equilibrio de ambas fuerzas. Consideremos el caso i). Para $\kappa a \gg 1$, la doble capa es tan delgada que, a cierta distancia de la partícula, se tendrá neutralidad de carga (disolución en equilibrio), con lo que la fuerza eléctrica desaparece de la ecuación de Navier-Stokes. La forma adimensional de las velocidades radial y tangencial es (Landau y Lifshitz, 1986):

$$\begin{aligned} u_{\beta r} &= 2 \cos \theta \left(\frac{A}{R} + \frac{B}{R^3} \right) \\ u_{\beta \theta} &= -\sin \theta \left(\frac{A}{R} - \frac{B}{R^3} \right) \end{aligned} \quad (28)$$

siendo A y B constantes que se obtendrán igualando esta solución con la obtenida a distancias menores de la partícula, cuando las fuerzas eléctricas son significativas.

Puede calcularse el potencial ψ_β en la región externa fácilmente:

$$\psi_\beta = - \left(r + \frac{C}{r^2} \right) \cos \theta \quad (29)$$

donde, de nuevo, C debe calcularse igualando esta solución a la correspondiente a la zona interna. Se demuestra que $C=1/2$.

El siguiente paso es calcular el campo de velocidades en la zona donde existe fuerza eléctrica ($\rho \neq 0$). Puede comprobarse que el término dominante es:

$$u_{\beta \theta} = \frac{3}{2} \sin \theta [\zeta_s^* - \psi_o(y)] \quad (30)$$

lo que demuestra que:

$$A = -B = -\frac{3}{4}\zeta = -\frac{3e\zeta}{4k_B T} \quad (31)$$

La fuerza sobre la partícula se calcula entonces por integración del vector esfuerzo, σ , que incluye los esfuerzos debidos a presión, efectos viscosos y fuerzas eléctricas. El resultado es:

$$F = 8\pi\beta A\zeta \quad (32)$$

fuerza que, igualada a la de Stokes ($6\pi\mu_e$), nos permite obtener, ya con dimensiones, la bien conocida ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\mu_e = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\eta}\zeta \quad (33)$$

Esta expresión indica claramente que la movilidad electroforética es independiente del tamaño de partícula; aunque la fuerza iónica no aparece explícitamente en la expresión, hay un efecto implícito, dado que una variación en la concentración iónica afecta a su vez al potencial ζ . Esto puede verse explícitamente si la expresión se transforma para que μ_e aparezca en función de la carga superficial, que podemos suponer constante si los iones en disolución son indiferentes. Admitiendo la aproximación de Debye-Hückel,

$$\mu_e = \frac{eQ}{4\pi a^2 \eta} \kappa^{-1} \quad (34)$$

de modo que, si la carga superficial es constante, la velocidad electroforética decrecerá con el espesor de la doble capa. A este fenómeno se le conoce como *compresión de la doble capa*.

c) Teoría general de la electroforesis de esferas.

La primera solución completa del problema de la electroforesis fue obtenida por Henry (1931), que también calculó la electroforesis de cilindros con cualquier orientación respecto al campo. Las fórmulas obtenidas por este autor, suponen, sin embargo, que la doble capa (de espesor arbitrario) conserve su distribución de equilibrio. No obstante, esta hipótesis no es absolutamente realista con toda generalidad: la convección y electromigración de iones tienden a polarizar la partícula y su nube de carga. Esto confiere un carácter dipolar a la doble capa, actuando la difusión como único proceso capaz de relajar la asimetría. Estos procesos se hacen importantes a valores altos del potencial zeta, y requieren un análisis detallado, debido a la naturaleza no lineal del problema. Los primeros intentos de solución (Booth, 1950; Overbeek, 1943) se basaron en métodos perturbativos para desarrollar las variables en serie de potencias del potencial o la carga superficiales. Debido a la complejidad analítica del problema, sólo se pudieron calcular unos pocos términos (hasta el orden ζ^3 en el caso de Overbeek y ζ^4 en la teoría de Booth), lo cual limitaba su aplicabilidad. Posteriormente, los métodos digitales de computación han sustituido a estas técnicas perturbativas, eliminando muchas de las simplificaciones que éstas conllevan. Las primeras soluciones numéricas se debieron a Wiersema y col. (1966); estos autores demostraron que los métodos aproximados sobreestimaban los efectos de polarización y relajación. La teoría más general fue elaborada por O'Brien y White (1978), usando un esquema de cálculo numérico que cubre virtualmente todos los casos prácticos.

Las Figs.1 y 2 muestran los aspectos más significativos del modelo; se puede ver que para dobles capas gruesas ($\kappa a < 1$), la relación $\mu_e - \zeta$ es creciente, aunque no lineal debido al efecto electroosmótico (arrastre del líquido por el movimiento de los iones de la doble capa, en presencia del campo). Por el contrario, para dobles capas delgadas aparece un máximo en la relación; el máximo ocurre a mayores potenciales mientras más delgada sea la doble capa. Estos máximos se sugerían ya en los modelos anteriores. Dukhin y Semnikhin (1970) y O'Brien (1983) demostraron que los máximos tienen su origen en los efectos electroforético y de polarización, y no en ningún error en las aproximaciones utilizadas.

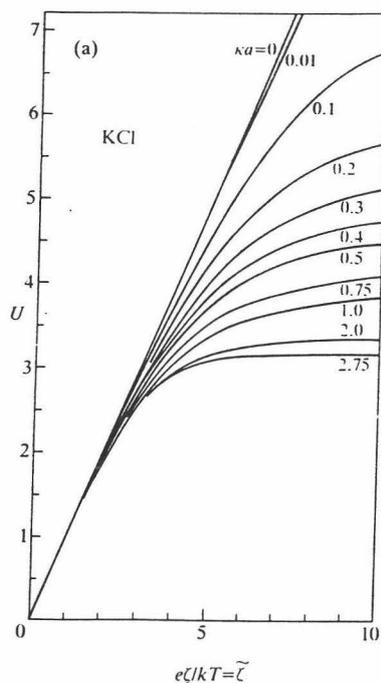


Fig.1. Movilidad electroforética adimensional para una partícula esférica en una disolución de KCl en función del potencial zeta reducido según la teoría de O'Brien y White ($\kappa a < 3$).

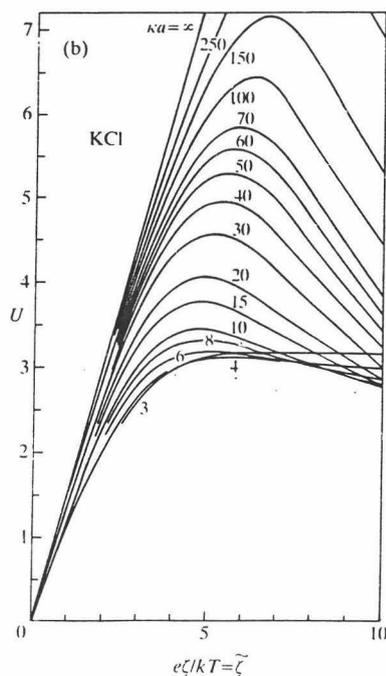


Fig.2. Movilidad electroforética para una partícula esférica en una disolución de KCl en función del potencial zeta reducido según la teoría de O'Brien y White ($\kappa a \geq 3$).

Este modelo será el utilizado en este trabajo para el cálculo del potencial zeta de las suspensiones de hematita (el programa en Fortran 77 fue elaborado por Salcedo (1988)). El programa permite introducir una colección arbitraria de valencias, concentraciones y movilidades iónicas a cualquier temperatura, y calcular ζ para un radio de partícula dado, en función del valor obtenido experimentalmente para la movilidad.

A pesar de tratarse de un modelo riguroso, ha de insistirse en que en todo el tratamiento se supone que la parte de la doble capa comprendida entre la superficie sólida y el plano de deslizamiento está rígidamente unida a la partícula y no participa en absoluto en ningún tipo de fenómeno electrocinético. Sin embargo, un amplio conjunto de datos experimentales (que incluyen no sólo determinaciones de movilidad electroforética, sino también de conductividad DC y constante dieléctrica de las suspensiones: v. Kijlstra y cols., 1993, Saville, 1994; Zukovski y Saville, 1986a,b) indican que los iones de esta capa no están absolutamente inmóviles, y pueden tomar parte en diferentes procesos dinámicos asociados a la atmósfera iónica de la partícula. Por ello, a los modelos que incluyen esta posibilidad se les suele denominar DSL ("*Dynamic Stern Layer*").

La versión descrita anteriormente de la teoría de O'Brien y White (a veces llamada modelo clásico o estándar) para la movilidad electroforética de las partículas esféricas, para el caso en que se admita transporte en la parte interna de la doble capa ha sido recientemente elaborada por Mangelsdorf y White (1990). El modelo es, sin embargo, difícil de aplicar, dado que se requiere conocer (además de los datos clásicos, movilidad electroforética, concentraciones, valencias y coeficientes de difusión de los distintos iones):

- ▶ Número de sitios accesibles a cationes y aniones en la capa de Stern
- ▶ Movilidad de los iones en dicha región
- ▶ pK de disociación de sitios de cationes y aniones
- ▶ Capacidad de la capa de Stern,

magnitudes todas ellas de difícil o imposible acceso experimental. Por ello, deberán

considerarse como parámetros ajustables del modelo, lo cual resta, hasta cierto punto, interés al uso práctico de la teoría para el análisis de datos exclusivamente de movilidad. En este trabajo no se considerará su uso, teniendo en cuenta que nuestro objetivo es establecer una comparación entre el comportamiento electrocinético de partículas con y sin recubrimiento, para lo cual el uso de una teoría muy sofisticada de conversión de datos de movilidad en potencial zeta parece innecesario.

IV.3. Determinación experimental.

Se ha determinado la movilidad electroforética, μ_e , en función del pH y para varias concentraciones del electrolito soporte (NaCl) para muestras de hematita, carbonato básico de itrio y óxido de itrio, y para las partículas recubiertas hematita/carbonato básico de itrio (muestras CA, CB y CC, v. Cap. II) y hematita/óxido de itrio (OA, OB y OC). Tanto la hematita como las partículas mixtas fueron sintetizadas tal como se describió en el Cap. II, mientras que los compuestos de itrio puros fueron muestras comerciales suministradas por Merck.

Las medidas se realizaron con un dispositivo Zetasizer 2c de Malvern Instruments, a 25.0 ± 0.5 °C, y son el promedio de al menos nueve determinaciones realizadas cambiando la muestra cada vez, lo que nos permite afirmar que el error relativo de los datos que se discutirán a continuación fue siempre menor del 5%.

Las suspensiones (con fracciones de volumen de sólidos ≈ 60 mg/l) se preparaban 24 horas antes de realizar las medidas, manteniéndose durante este tiempo en frigorífico y en ausencia de luz. El pH se medía (y reajustaba si era necesario) de nuevo justo antes de cada medida. El intervalo de pH en el que se determinaron las movilidades electroforéticas fue entre 4 y 10 para los carbonatos y entre 6.5 y 10 para los óxidos, debido a que estos comienzan a disolverse para valores de pH inferiores a 5.8 (Sprycha y cols., 1992).

IV.4. Resultados y discusión.

IV.4.1. Movilidad electroforética y potencial ζ de hematita, carbonato básico de itrio y óxido de itrio.

El punto isoeléctrico (pH_{iep}) o punto de movilidad electroforética nula se puede considerar una magnitud esencial en la caracterización del estado eléctrico de la interfase, dada su sensibilidad a los cambios que se produzcan en ésta (Marlow y Rowell, 1991). Por ello, centraremos nuestra discusión principalmente en las diferencias entre los valores de pH_{iep} de las distintas muestras. En efecto, dado que los valores de punto isoeléctrico son diferentes para hematita, carbonato y óxido de itrio (v. más adelante en este capítulo), una forma sistemática de poner de manifiesto la extensión y eficacia del recubrimiento es determinar el punto isoeléctrico para las distintas muestras, usando diferentes fuerzas iónicas para confirmar el valor encontrado.

El primer paso es, lógicamente, realizar estas determinaciones para las partículas de hematita, que constituyen el núcleo de las muestras recubiertas, y de los compuestos de itrio con que se han recubierto; la proximidad del punto isoeléctrico del material compuesto al del recubrimiento será la medida buscada de calidad del recubrimiento, y nos dará idea de hasta qué punto el núcleo de óxido de hierro tiene sus propiedades eléctricas enmascaradas por el recubrimiento de itrio.

La Fig.3 muestra la dependencia de la movilidad electroforética y el potencial zeta de la hematita para tres concentraciones de NaCl. Como se observa, el valor del pH_{iep} de la hematita se encuentra entre 7.4 y 7.6, con independencia de la concentración de electrolito. Este valor es similar al obtenido por otros autores (Matijević, 1986; Matijević y Scheiner, 1978; Matijević y cols., 1981), aunque es muy sensible al grado de pureza superficial (Bentaleb y cols., 1995) y al origen de la muestra.

Los datos correspondientes a carbonato básico de itrio y a óxido de itrio se

muestran, respectivamente, en las Figs.4 y 5. Nuestros resultados indican un punto isoelectrico de 8.0 ± 0.1 para el carbonato y 8.6 ± 0.1 para el óxido de itrio (Plaza y cols., 1997); estos valores de pH_{iep} son algo inferiores a los encontrados en la bibliografía: 8.6 para el carbonato y entre 8.6 y 9.1 para el óxido de itrio (Kawahashi y Matijević, 1991; Sprycha y cols., 1992), pero teniendo en cuenta la fuerte dependencia, ya mencionada, entre el estado químico de la superficie y el punto isoelectrico que presenta, no es de extrañar que ocurran pequeñas divergencias en medidas realizadas con muestras de diferentes orígenes.

Estos resultados se resumen en la Tabla I, donde se observa que disponemos de una unidad de variación de pH_{iep} para detectar el grado de recubrimiento de hematita por Y_2O_3 y de media unidad para el recubrimiento por $Y(OH)CO_3$. La Tabla muestra también las diferencias entre datos obtenidos por diferentes autores, que fácilmente alcanzan 0.5 unidades de pH.

Tabla I. Datos bibliográficos sobre el punto isoelectrico de hematita, carbonato básico de itrio y óxido de itrio.

Muestra	pH_{iep}	Referencia
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (esférica)	7.5	Matijević (1986)
	7.5	Matijević y Scheiner (1978)
	7.5	Matijević y cols. (1981)
	7.5	Plaza y cols. (1997)
$Y(OH)CO_3$	8.6	Sprycha y cols. (1992)
	8.0	Plaza y cols. (1997)
Y_2O_3 (esférica)	8.9 y 9.1	Sprycha y cols. (1992)
	8.6	Kawahashi y Matijević (1991)
	8.6	Plaza y cols. (1997)

IV.4.2. Movilidad y potencial ζ de partículas mixtas hematita/carbonato básico de itrio.

Los datos de movilidad electroforética y potencial zeta de las partículas de hematita recubiertas de carbonato de itrio se han representado en las Figs.6-8 para las muestras CAX, es decir, las obtenidas partiendo de disoluciones con una concentración inicial de 1.1 mM de $Y(NO_3)_3$, para distintos tiempos de reacción (X) en horas. Nótese que, al igual que en el caso de la hematita, el pH para el que se anulan μ_e o ζ es esencialmente independiente de la concentración de NaCl, que sólo afecta levemente al valor absoluto de estas magnitudes en el sentido de disminuirlas al aumentar la concentración, como corresponde a un electrolito indiferente para la interfase, que sólo es capaz de reducir el potencial electrocinético por compresión de la doble capa. El valor de pH_{iep} para cada una de las muestras se incluye en la Tabla II; nótese que, independientemente de las condiciones de síntesis (2, 9 o 15 horas de reacción) el punto isoelectrico es muy aproximadamente el mismo ($pH_{iep}=7.9-8.2$). Este resultado se confirma si se representa (para una sola fuerza iónica, 5×10^{-3} M) la movilidad para las tres muestras CAX en función del pH, como se puede ver en la Fig.9. El valor de pH_{iep} indicado se aleja del obtenido para la hematita pura, y es, por otro lado, similar al publicado por otros autores (Sprycha y cols., 1992) para carbonato de itrio puro. Se puede decir por tanto que, tal como pretendíamos, las propiedades eléctricas interfaciales de hematita recubierta de carbonato básico de itrio son en esencia idénticas a las del carbonato, y la capa superficial de este compuesto (de 5 a 50 nm de espesor, v. Cap.II) enmascara por completo la interfase óxido de hierro/disolución.

Se llega a conclusiones similares para las muestras CBX (Figs.10-14 y Tabla II) y CCX (Figs.16-18 y Tabla II). Puede ser de interés considerar las diferencias entre las distintas condiciones de síntesis promediando los valores de pH_{iep} correspondientes a las partículas CA, CB y CC (usando datos para 2, 9 y 15 horas de síntesis en cada una de ellas). Se tiene así:

$$\overline{pH}_{iep}(CA)=7.9$$

$$\overline{pH}_{iep}(CB)=7.9$$

$$\overline{pH}_{iep}(CC)=8.1$$

de modo que, estrictamente hablando, las muestras CC son las que más se alejan, en cuanto a su comportamiento eléctrico superficial, de la hematita pura. Parecería que el recubrimiento idóneo se tiene para las muestras CC, en las que la concentración inicial de nitrato de itrio es máxima (4.9 mM, v. Cap.II); sin embargo, los datos sobre composición química superficial y tamaño de partícula considerados en el Cap.II de esta Memoria sugieren que en los sistemas de partículas CC no se puede

Tabla II. *Valores de $pH_{p.i.e.}$ y de $pH(\zeta=0)$ de partículas recubiertas hematita/carbonato básico de itrio.*

Muestra	$pH_{iep} \equiv pH_{\zeta=0}$
CA2	8.0
CA9	7.7
CA15	8.0
CB2	7.7
CB6	8.1
CB9	8.1
CB12	7.9
CB15	7.9
CC2	8.3
CC9	8.0
CC15	8.0

descartar desorción del material recubierto o formación de partículas de carbonato de itrio libres. Por ello, considerados en su conjunto, los resultados de este apartado son perfectamente compatibles con la discusión del capítulo mencionado.

IV.4.3. Movilidad y potencial zeta de hematita/óxido de itrio.

Utilizando los procedimientos descritos en el Ca.II, las muestras de hematita/carbonato de itrio se convirtieron a hematita/óxido de itrio; la conversión ya se analizó detalladamente desde el punto de vista estructural, y nos proponemos en este apartado considerar si se manifiesta igualmente en las propiedades electrocinéticas de las partículas compuestas obtenidas. La Fig.20 muestra los resultados en la forma movilidad-pH y ζ -pH para distintas concentraciones de NaCl en el caso de la muestra OA9 (concentración inicial de $Y(NO_3)_3$ 1.1 mM; 9 horas de

tiempo de síntesis); en el intervalo de pH en el que las medidas fueron posibles se observa que la fuerza iónica afecta poco a las tendencias observadas, siendo en cambio clara la modificación en los valores de pH_{iep} en comparación con los de hematita pura, dado que el punto isoeléctrico alcanza valores próximos o superiores a 8. No obstante, no se alcanza el valor correspondiente al óxido de itrio, lo cual indica que el recubrimiento para estas partículas no es completo. Por el contrario, las muestras OB (Figs.21-25) presentan puntos isoeléctricos más elevados; esto es cierto, sobre todo, en el caso de las partículas OB9 (Fig.23) cuyo valor de pH_{iep} es prácticamente idéntico al obtenido para Y_2O_3 ; teniendo en cuenta los resultados concernientes a su caracterización química superficial, se confirma que la superficie de estas partículas tiene propiedades superficiales prácticamente indistinguibles de las del óxido de itrio puro. Es interesante mencionar que si el tiempo de reacción se aumenta por encima de 9 horas (muestras OB12 y OB15, Figs.24 y 25) el punto isoeléctrico disminuye de nuevo y toma valores que, aun siendo superiores a los del óxido de hierro, están alejados de los de Y_2O_3 .

Las partículas OC9 (sólo se eligió este tiempo de síntesis para llevar a cabo la conversión a óxido, dado que todos los resultados indican que este es el valor óptimo) muestran el comportamiento que se representa en la Fig.26. Es claro que,

aunque las tendencias no difieren de los otros óxidos mixtos discutidos, el recubrimiento deja de nuevo de ser óptimo; como se ha visto en el caso de los carbonatos, el aumento de concentración inicial no necesariamente conduce a partículas mejor recubiertas; al contrario, puede darse el caso de que la presencia de exceso de itrio en el medio original de reacción empobrezca el contenido en óxido de itrio de la superficie de la hematita, favoreciendo la formación de óxido libre en la suspensión. La Tabla III resume los resultados obtenidos para toda las muestras hematita/óxido de itrio.

Como antes, puede ser útil comparar el comportamiento de los tres tipos de partículas mixtas (OA9, OB9, OC9, para el mismo tiempo de reacción e idéntica concentración de electrolito soporte, 5×10^{-3} M NaCl). Los datos se han representado en la Fig.27, que demuestra que las partículas OB9 son las que parecen estar mejor recubiertas de óxido de itrio, en perfecto acuerdo con nuestros resultados sobre análisis de la composición química superficial obtenidos mediante XPS (v. Cap.II).

Los valores del pH_{iep} para las muestras recubiertas de óxido de itrio son similares a los valores de pH para los que se obtuvieron los máximos de las curvas de valoración potenciométrica (Cap.III, Figs.14-18, Tabla II). Por tanto, cuando la carga se anula en la zona donde comienza la doble capa eléctrica difusa (i.e.p) es cuando mayor adsorción de iones OH^- se produce en la doble capa al añadirlos a la disolución (cuanto mayor sea la carga negativa de la doble capa, los iones OH^- estarán sometidos a una mayor interacción repulsiva y, por tanto, será menor la adsorción sobre la superficie del sólido).

IV.4.4. Comparación entre potencial superficial y potencial ζ .

En las Figs.28-30 aparecen representados los valores de potencial zeta y de potencial superficial de las muestras recubiertas de óxido de itrio OA9, OB9 y OC9, para la concentración 10^{-3} M del electrolito NaCl. Se puede observar lo siguiente:

i) Para el mismo intervalo de pH (7 a 10), los valores de ψ_0 son bastantes mayores que los obtenidos de ζ (-260 a 320 mV y -50 a 40 mV, respectivamente).

Tabla III. *Valores de pH_{iep} de partículas recubiertas hematita/óxido de itrio.*

Muestra	pH_{iep}
OA9	7.8
OB2	8.0
OB6	8.0
OB9	8.5
OB12	7.9
OB15	7.9
OC9	8.1

Tabla IV. *Valores de pH para los cuales se anulan los potenciales superficial y zeta de tres muestras recubiertas de óxido de itrio para dos concentraciones de NaCl.*

Muestra	Concentración NaCl (M)	pH_{pen}	pH_{iep}
OA9	10^{-3}	8.1	8.0
	10^{-2}	8.3	7.9
OB9	10^{-3}	7.9	8.1
	10^{-2}	7.9	8.1
OC9	10^{-3}	7.7	8.1
	10^{-2}	7.8	8.1

Se produce, por tanto, una fuerte caída de potencial en la zona de la doble capa que se mueve solidaria con la partícula. Esto está en perfecto acuerdo con los planteamientos teóricos que ya se han discutido con anterioridad en este Capítulo.

ii) En todas las muestras el punto de corte de las dos curvas de potencial se produce muy próximo al valor de potencial nulo, lo que indica la casi coincidencia entre el punto de carga nula y el punto isoelectrico. En la Tabla IV se pueden observar los valores de pH_{pcn} y de pH_{iep} para las tres muestras antes indicadas y dos concentraciones de NaCl (10^{-3} y 10^{-2} M). La ligera discrepancia entre ambos valores de pH podría deberse a la adsorción (aunque sea poco importante) de los iones del electrolito soporte (NaCl). Dado que en el Cap.III no fue posible calcular las constantes de equilibrio correspondientes, no se puede hacer un estudio de naturaleza cuantitativa a este respecto.

IV.5. Conclusiones.

1. *Movilidad electroforética.* Todas las partículas recubiertas hematita/carbonato básico de itrio y hematita/óxido de itrio tienen un comportamiento eléctrico superficial que se corresponde con el de las sustancias puras que constituyen el recubrimiento. Están, por tanto, bien recubiertas, concluyéndose que la CC9 es en la que se detecta mayor cantidad presente de carbonato básico de itrio y en las OB9 y OC9 mayor cantidad de óxido de itrio, teniendo en cuenta sus valores de pH_{iep} . Además, los resultados parecen indicar que con tal de que el núcleo de las partículas se encuentre bien recubierto, aunque no sea demasiado su espesor, las propiedades eléctricas dominantes son las correspondientes a la sustancia del recubrimiento.

2. *Potencial electrocinético.* El potencial zeta, calculado a partir de los valores de movilidad electroforética, es bastante inferior al potencial superficial, calculado a partir de datos de valoración potenciométrica. Para las muestras OB9 y OC9 se anula ζ en un valor de pH 4 décimas superior que el potencial ψ_0 . En la muestra OA9, prácticamente coincide el pH en donde se anulan los dos potenciales.

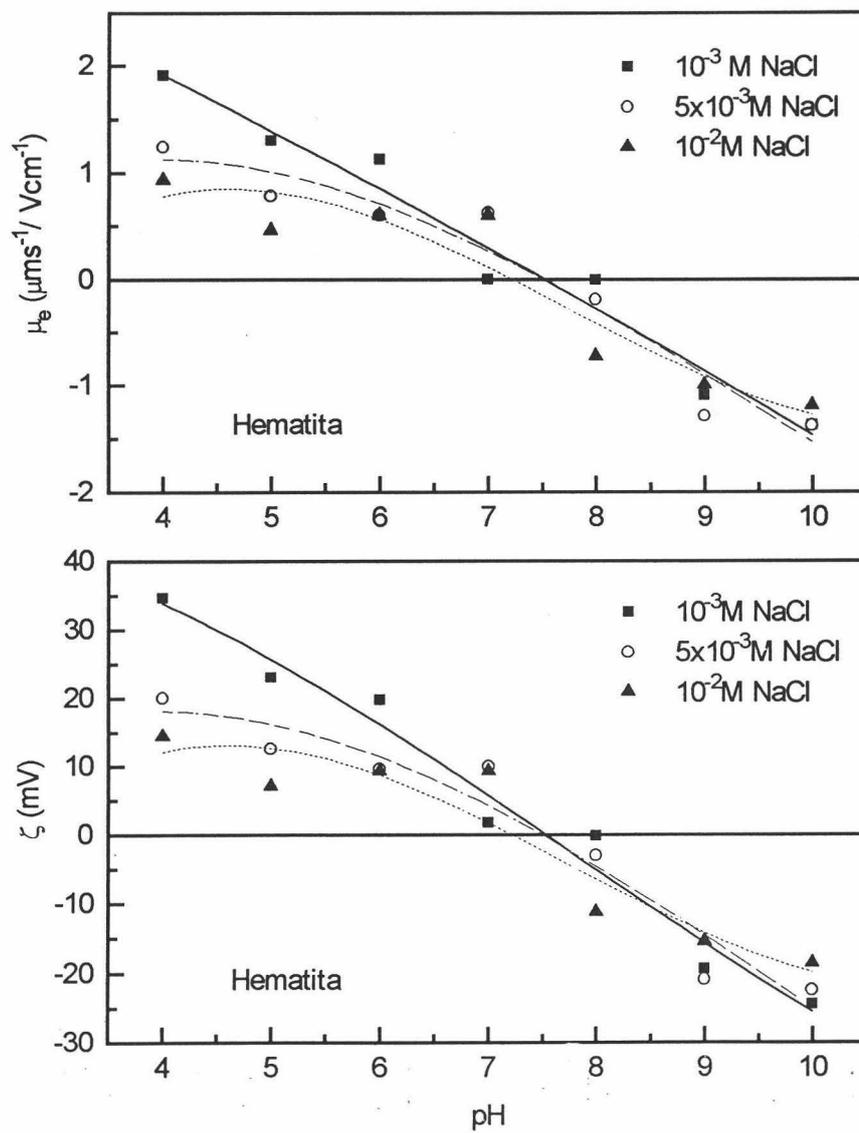


Fig.3. Movilidad electroforética y potencial zeta, para tres concentraciones de NaCl, de la hematita.

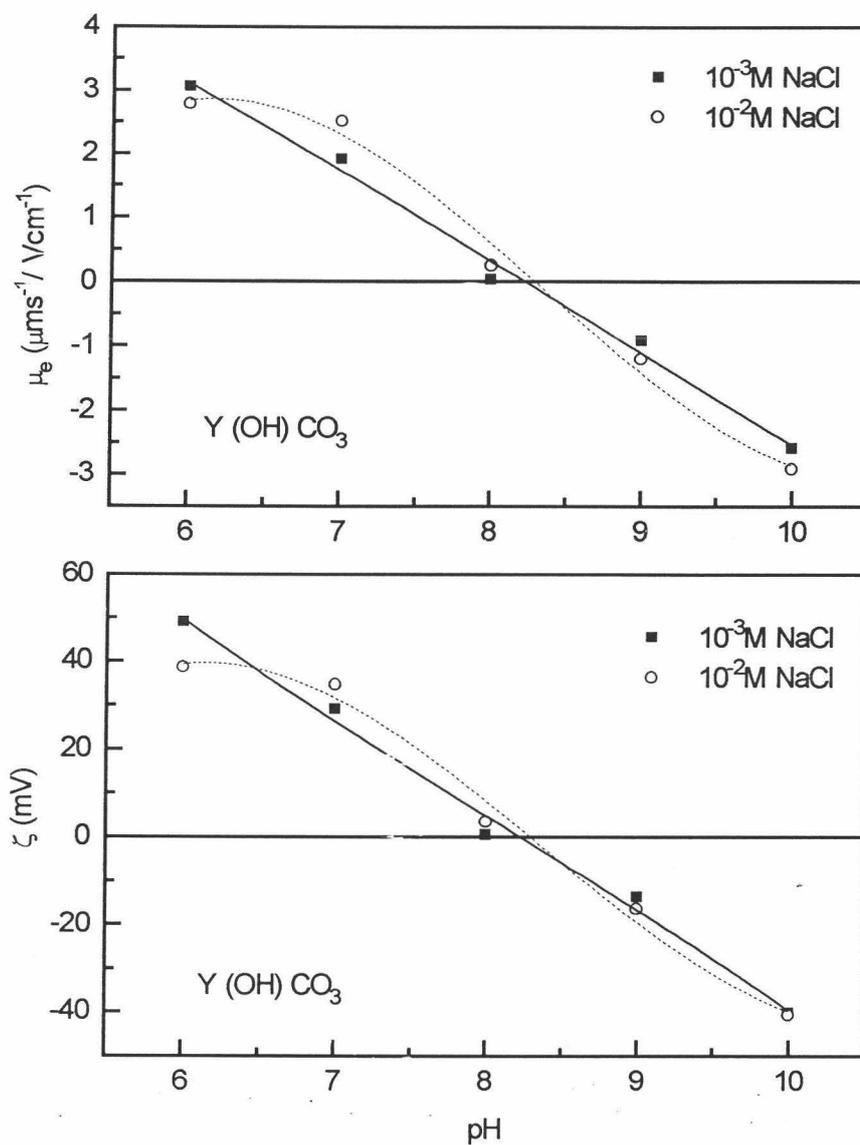


Fig.4. Como Fig.3, para el carbonato básico de itrio.

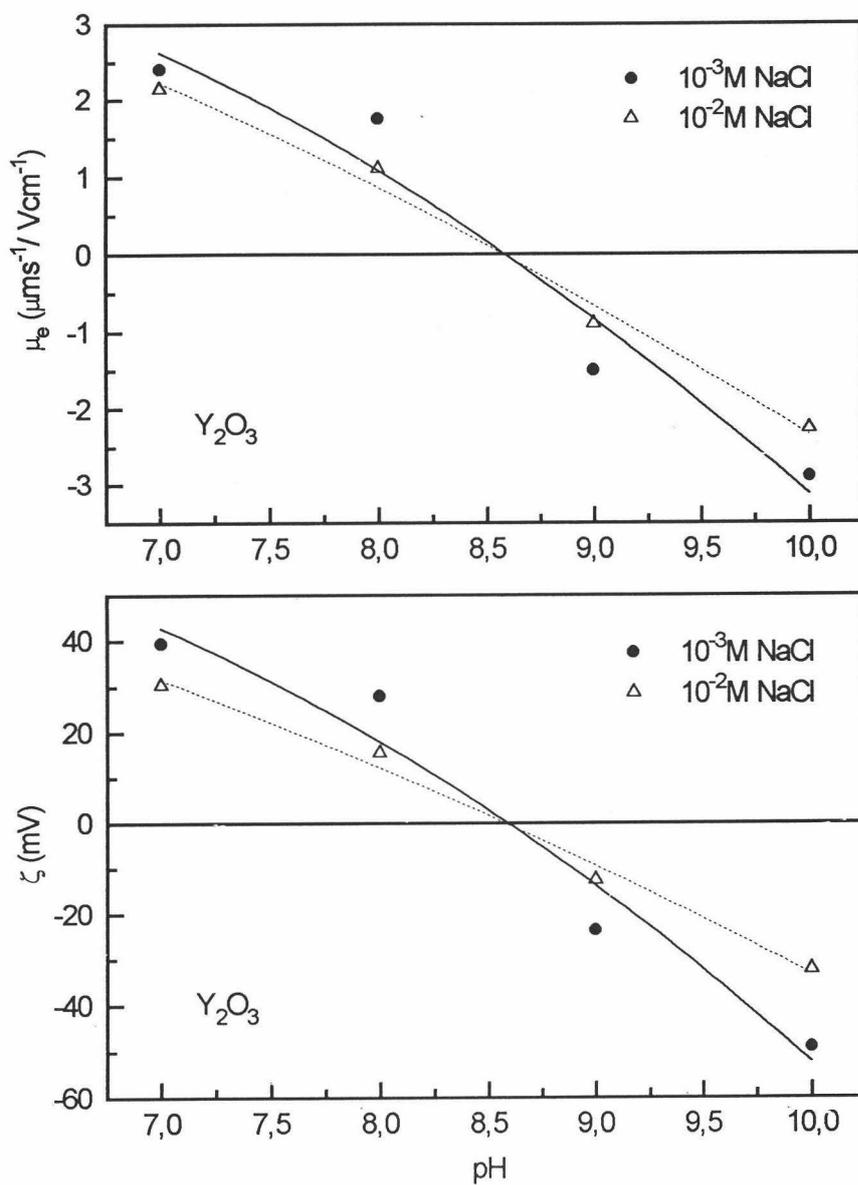


Fig.5. Como Fig.3, para el óxido de itrio.

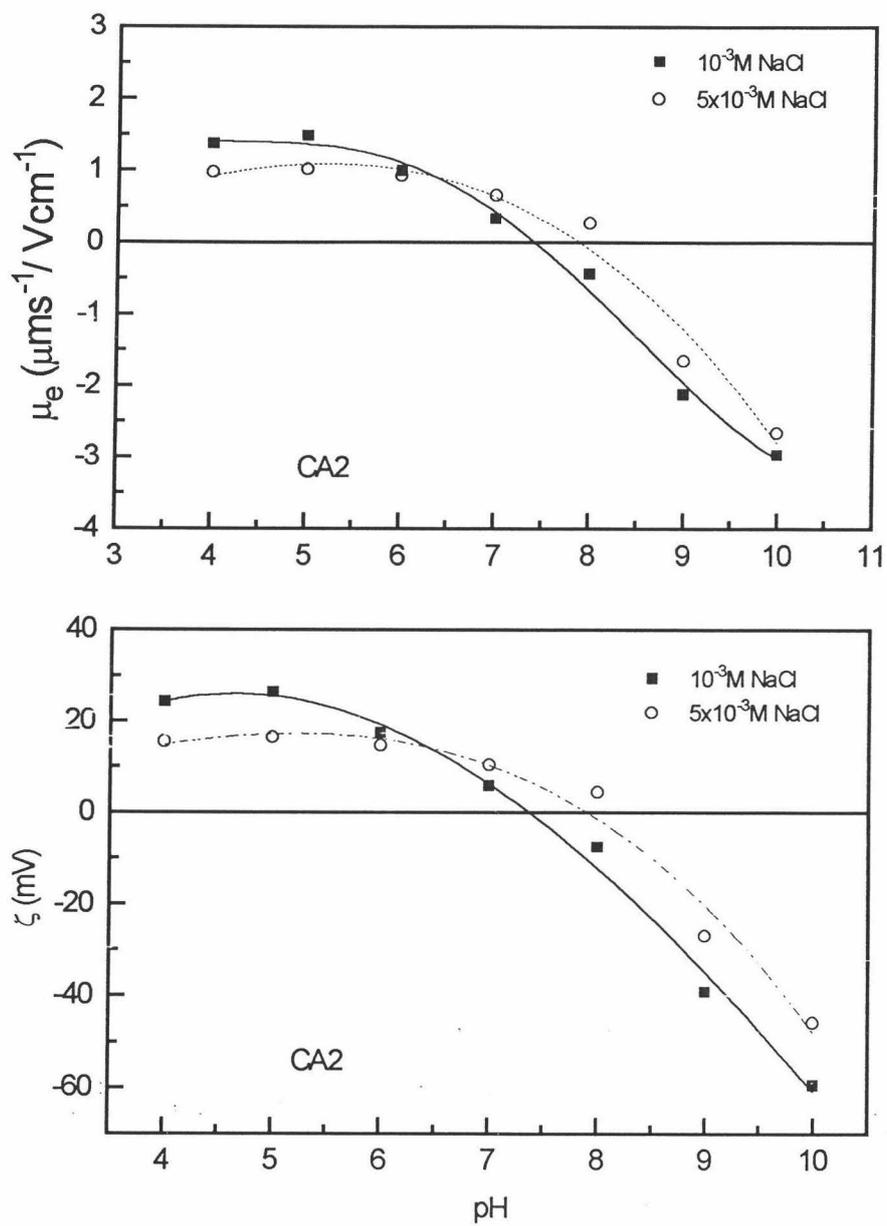


Fig.6. Movilidad electroforética y potencial zeta, para tres concentraciones de NaCl, de la muestra CA2.

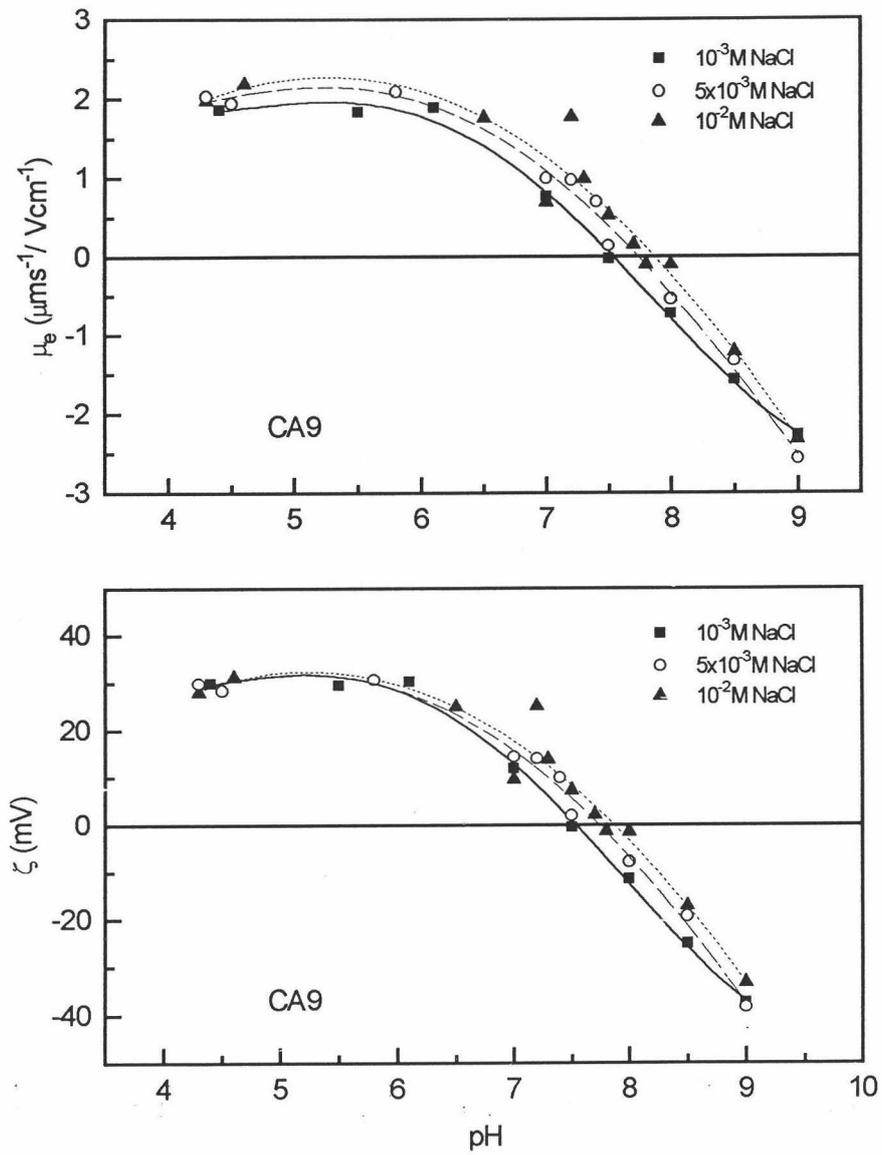


Fig.7. Como Fig.6, para la muestra CA9.

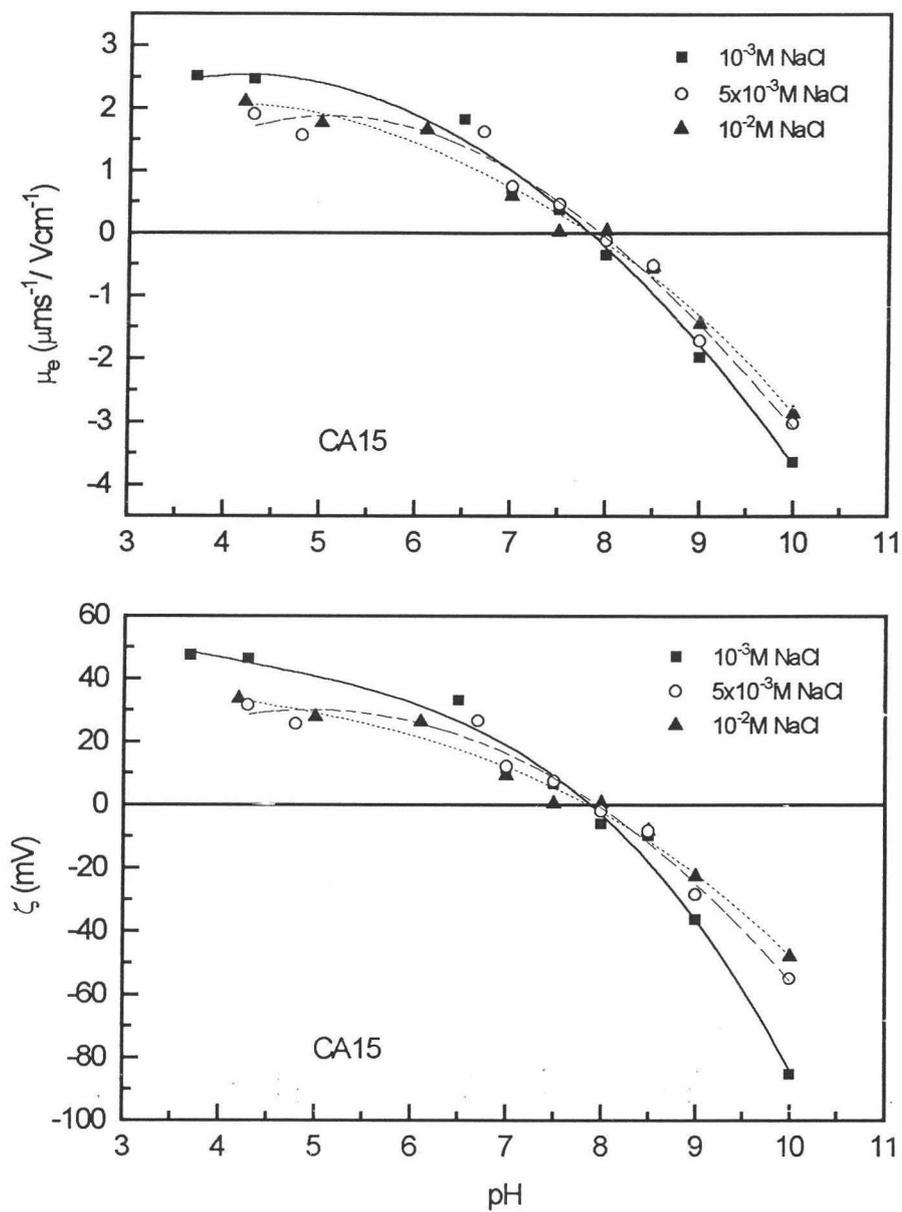


Fig.8. Como Fig.6, para la muestra CA15.

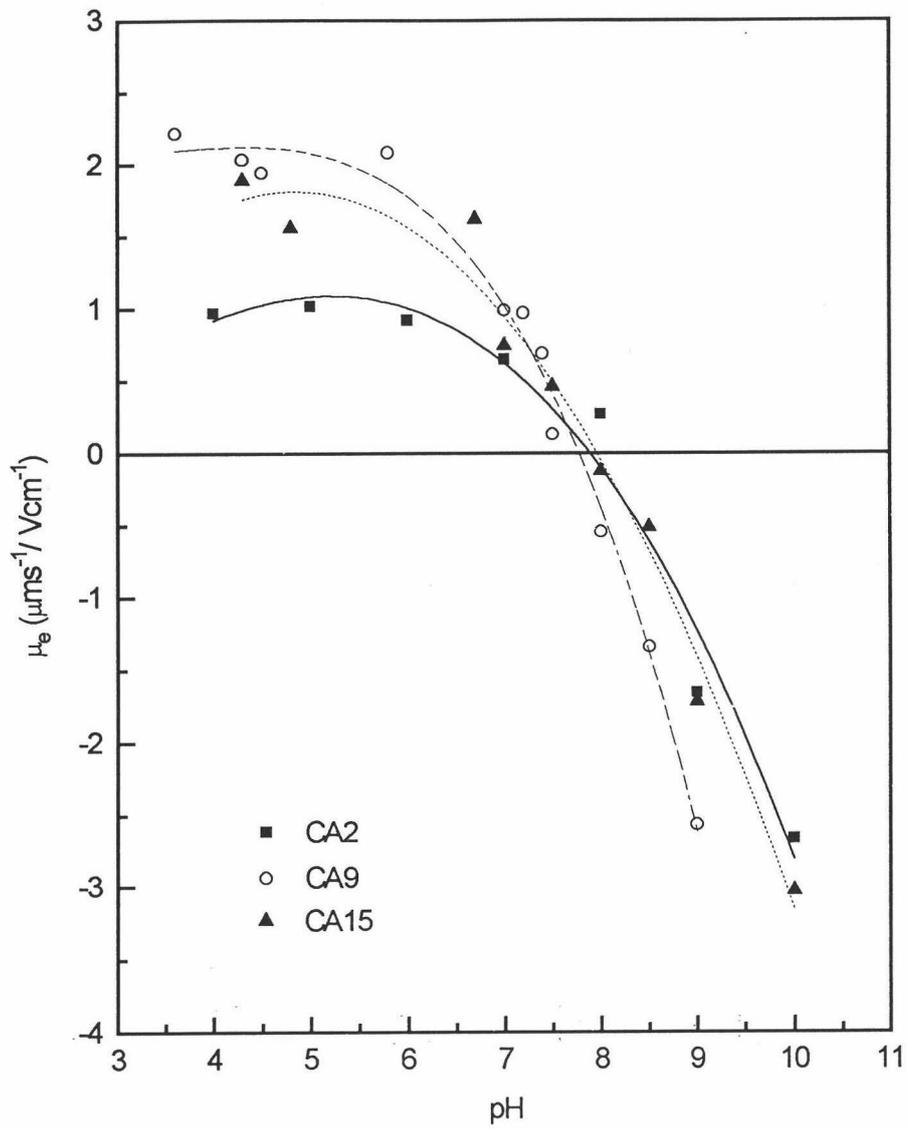


Fig.9. Movilidad electroforética, para la concentración $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de NaCl, de las muestras CAX.

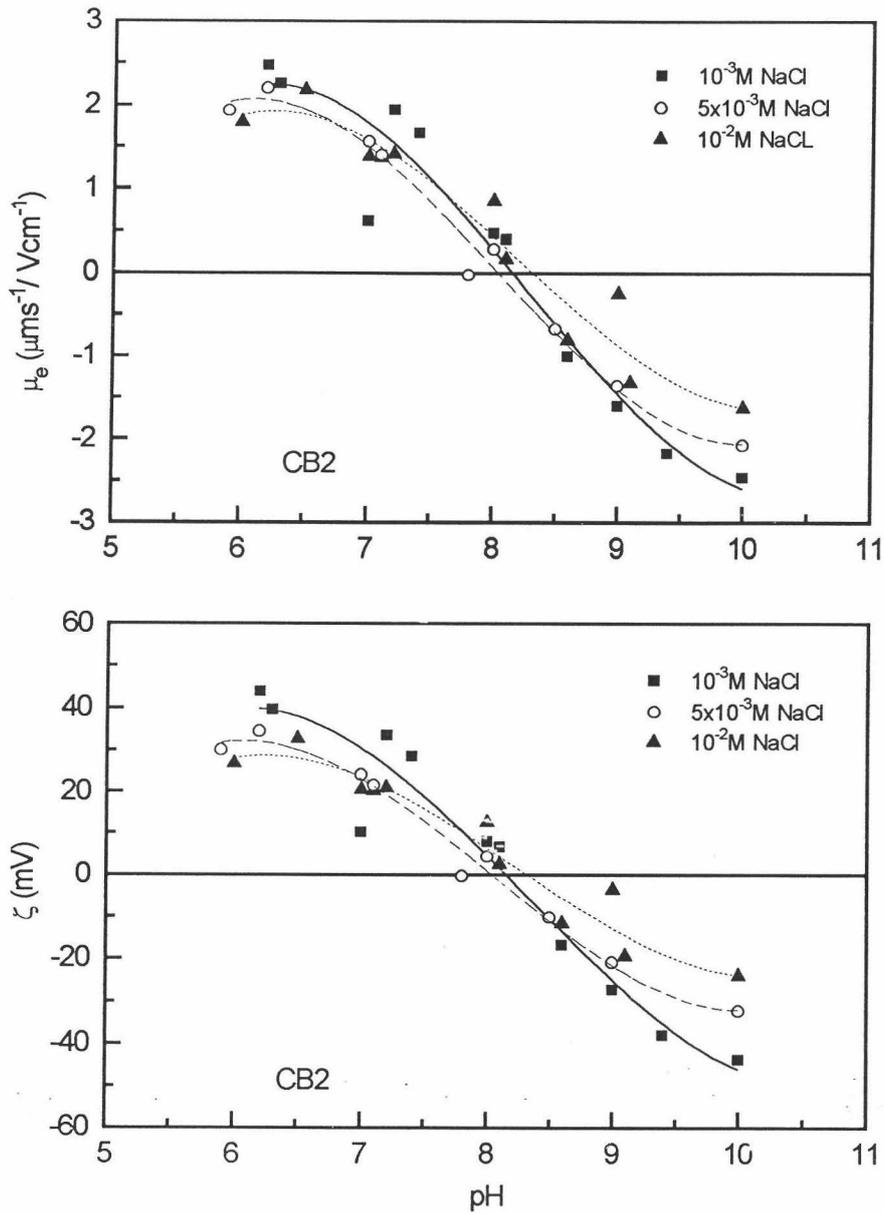


Fig.10. Movilidad electroforética y potencial zeta, para tres concentraciones de NaCl, de la muestra CB2.

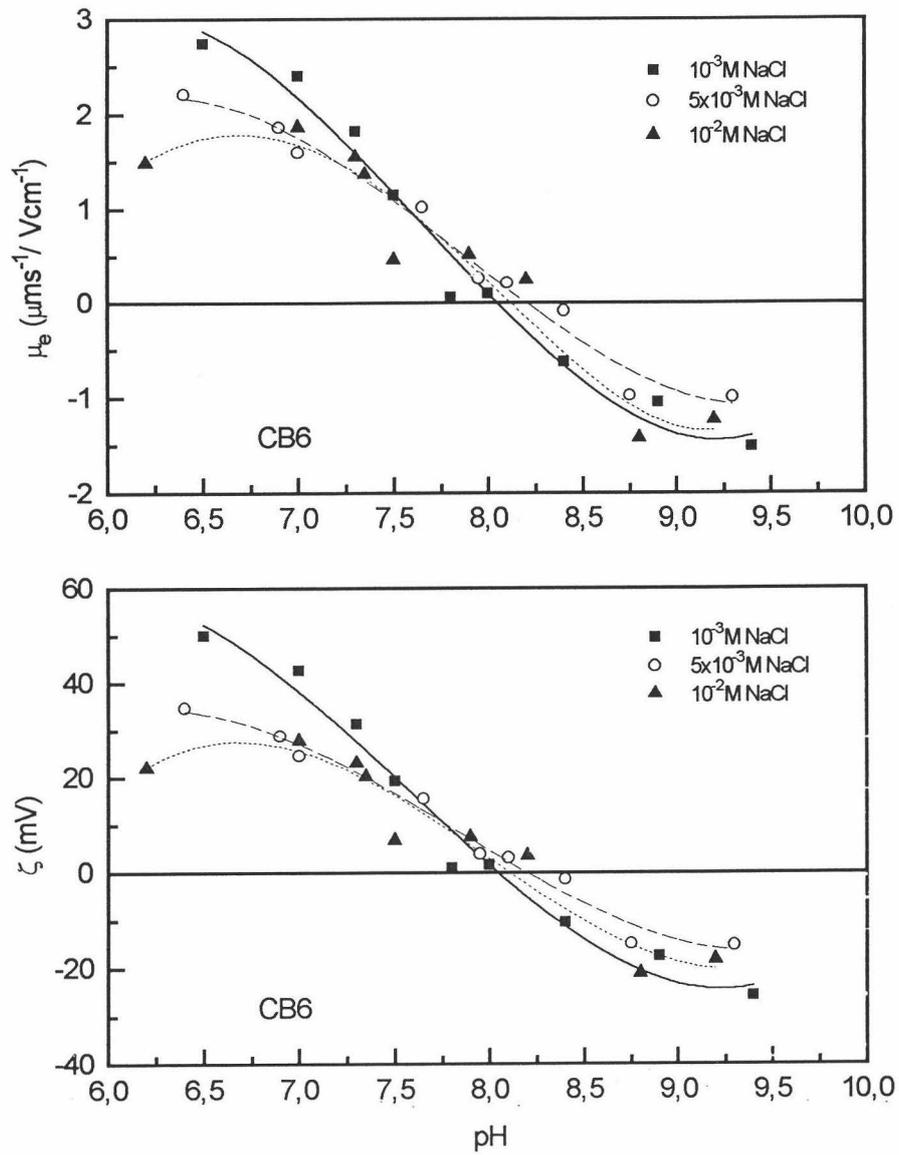


Fig.11. Como Fig.10, para la muestra CB6.

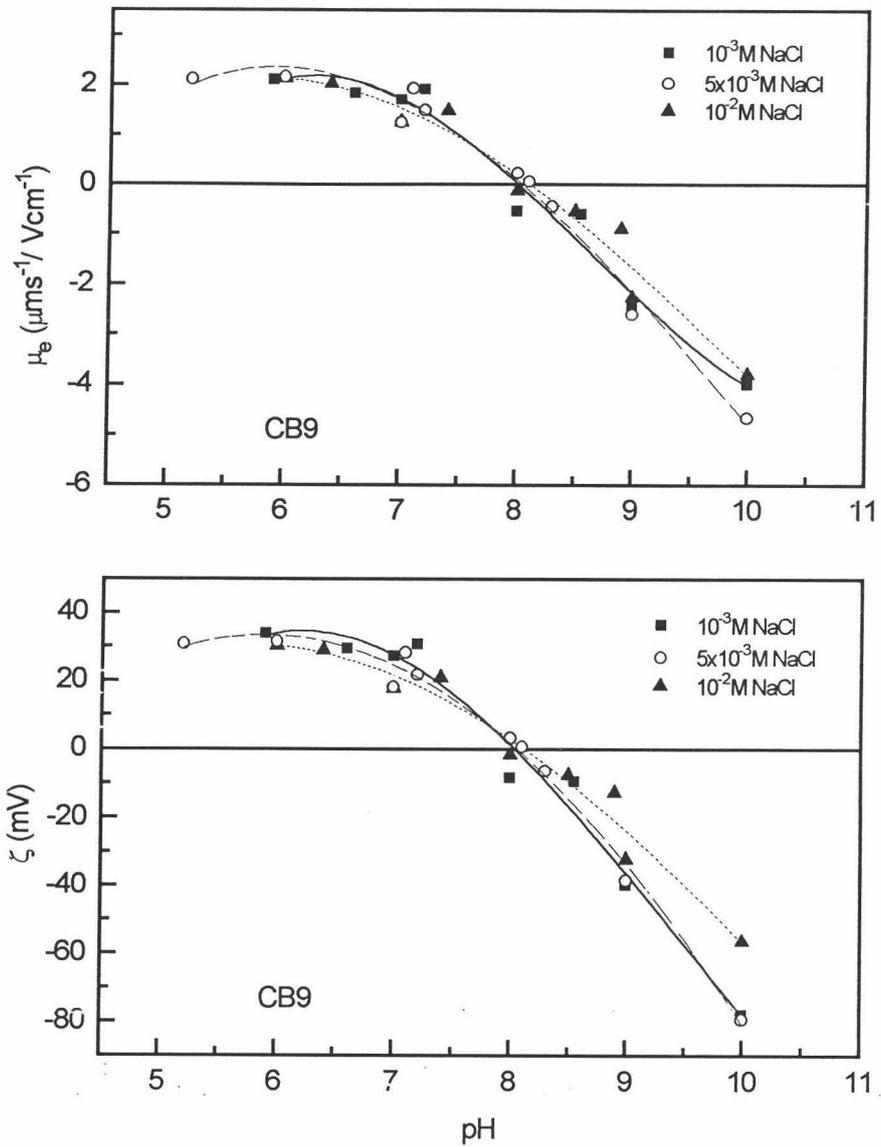


Fig.12. Como Fig.10, para la muestra CB9.

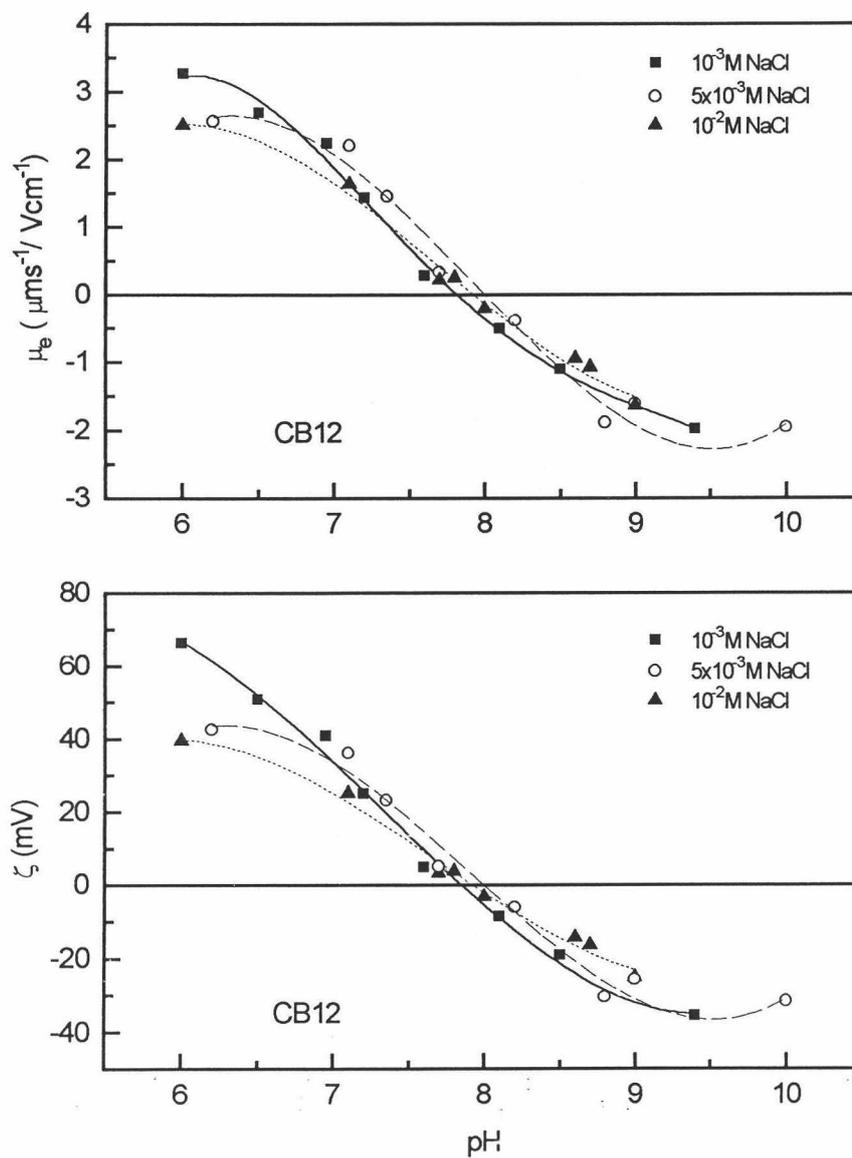


Fig.13. Como Fig.10, para la muestra CB12.

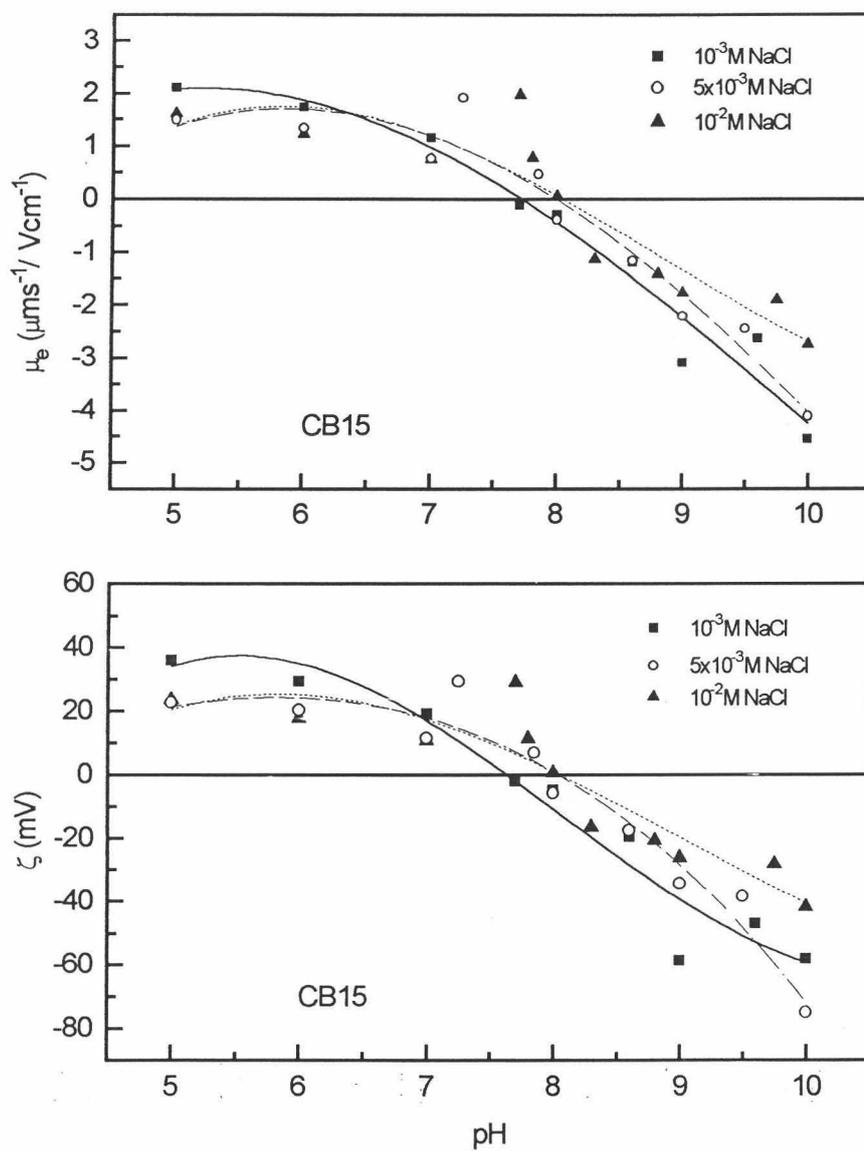


Fig.14. Como Fig.10, para la muestra CB15.

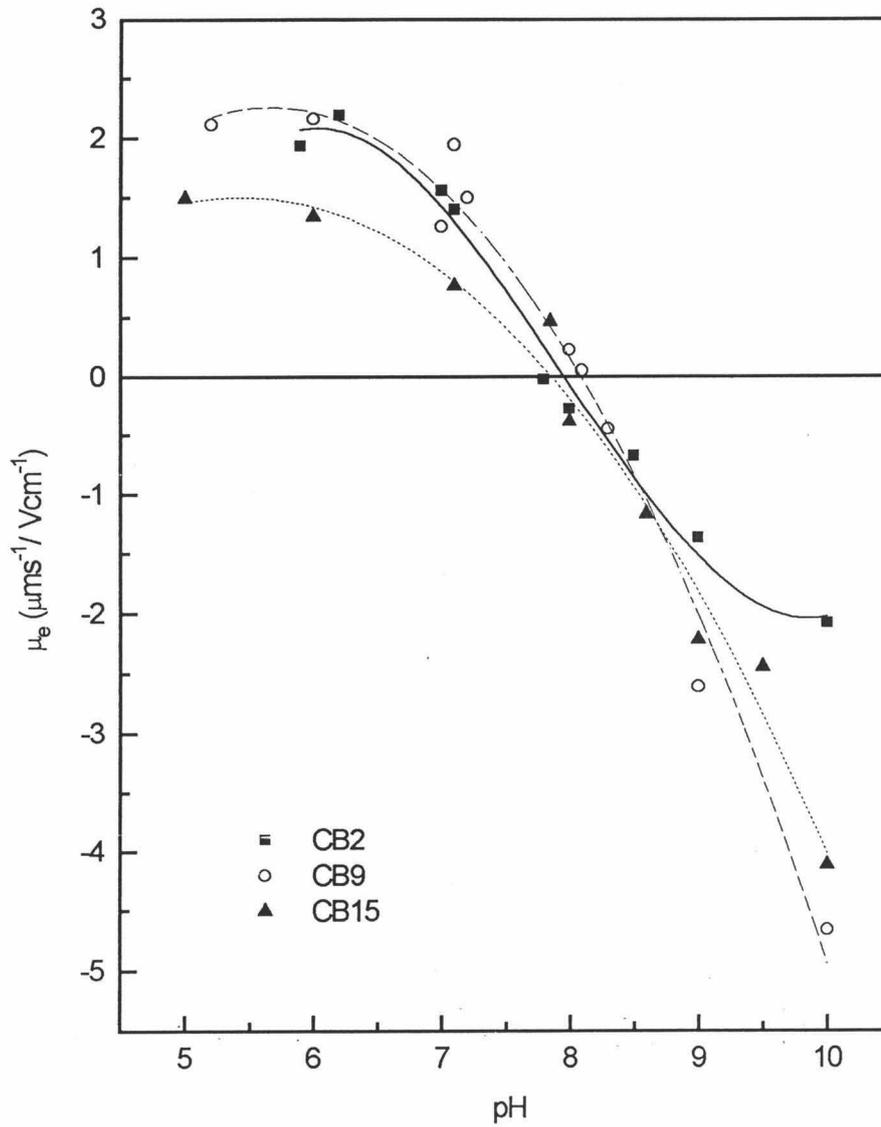


Fig.15. Movilidad electroforética, para la concentración: $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de NaCl, de muestras CBX.

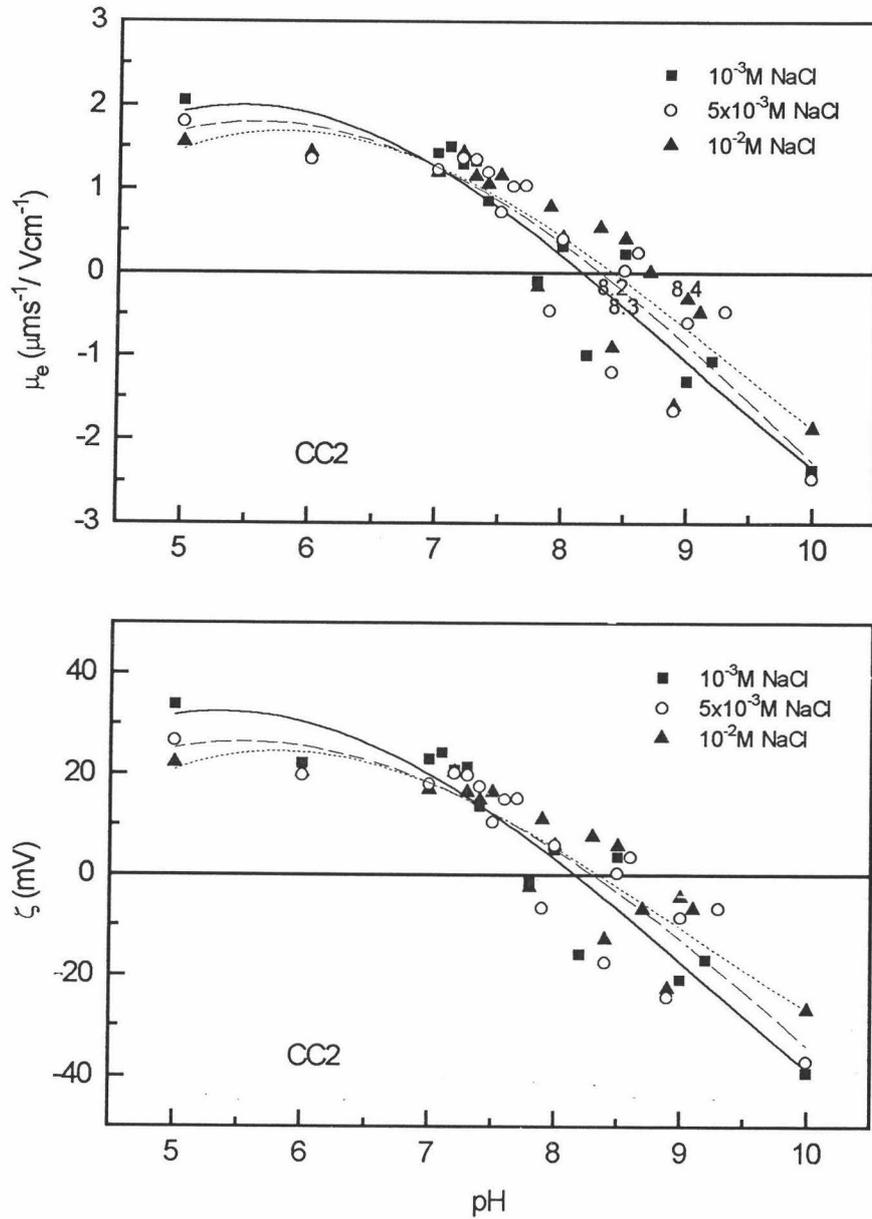


Fig.16. Movilidad electroforética y potencial zeta, para tres concentraciones de NaCl, de la muestra CC2.

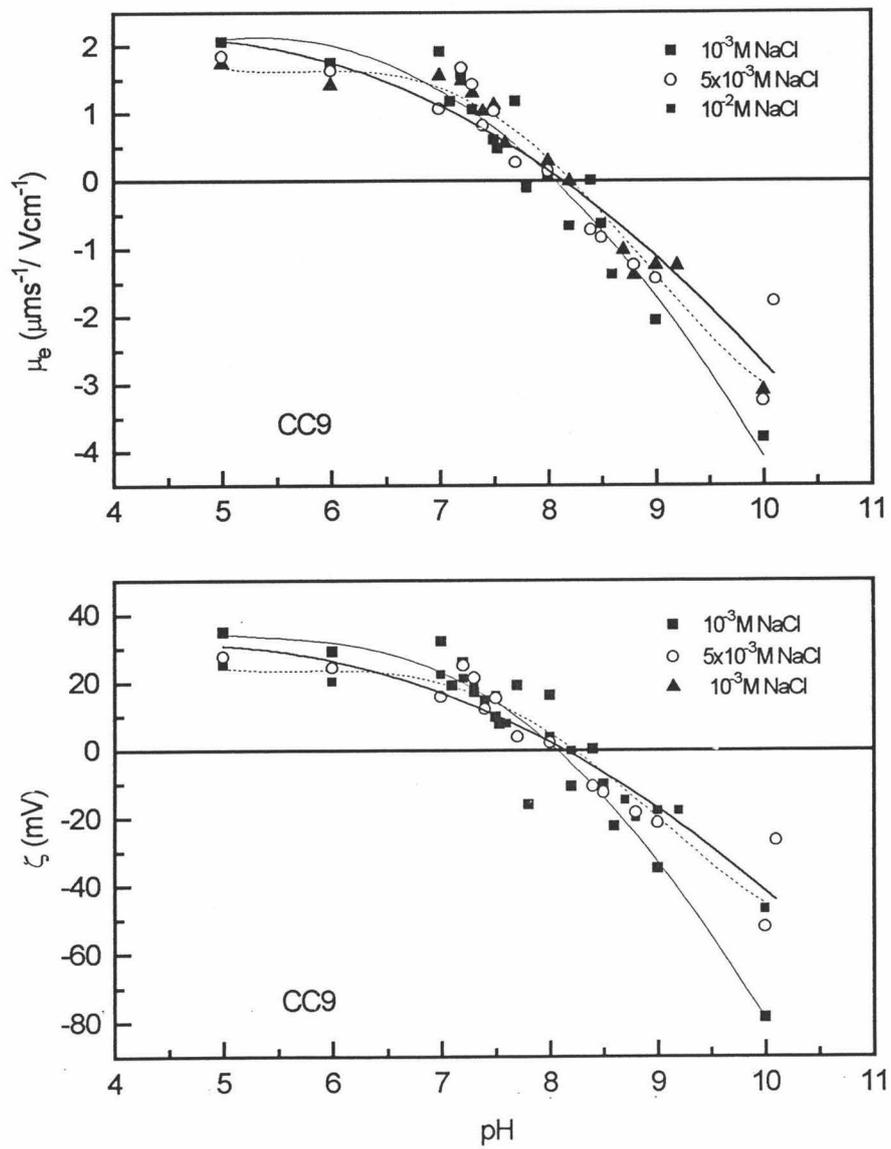


Fig.17. Como Fig.16, para la muestra CC9.

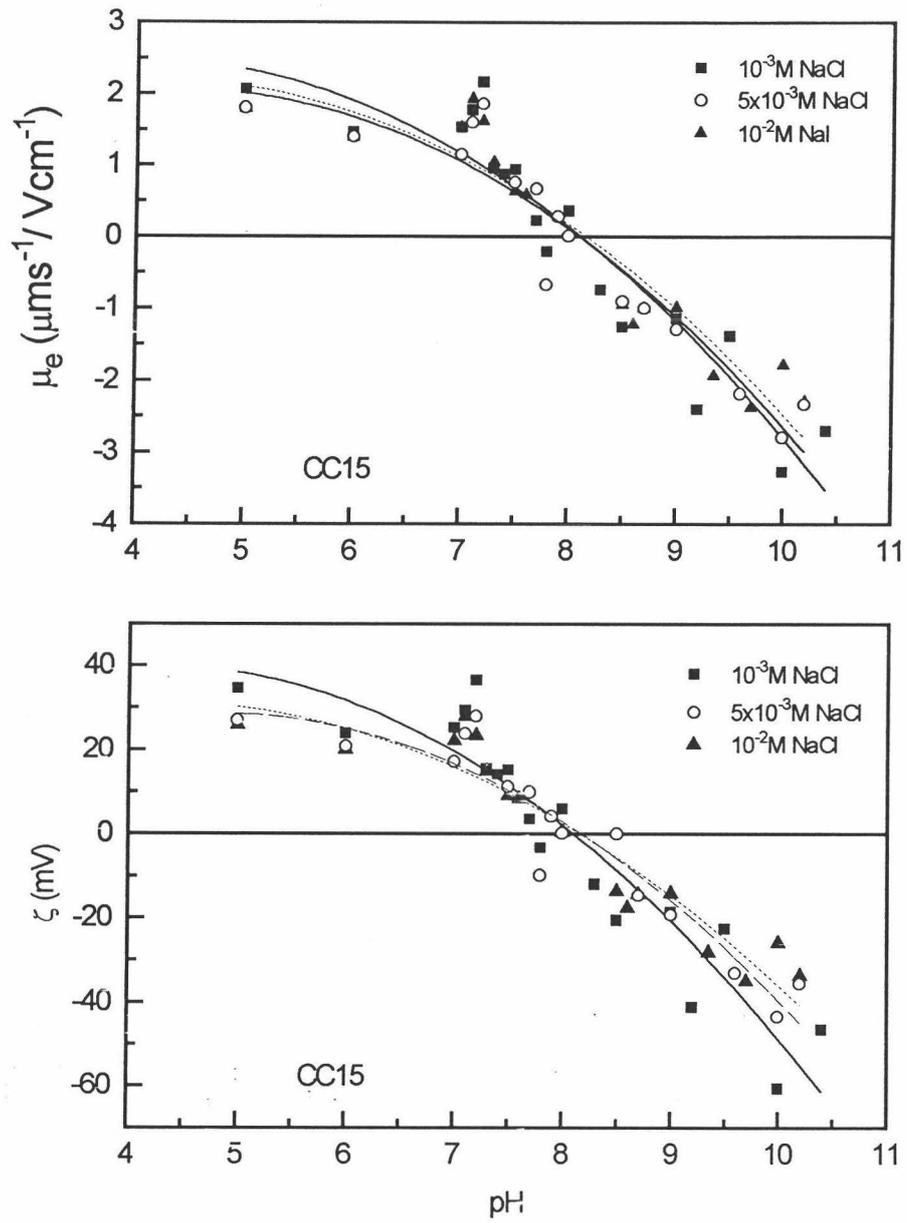


Fig.18. Como Fig.16, para la muestra CC15.

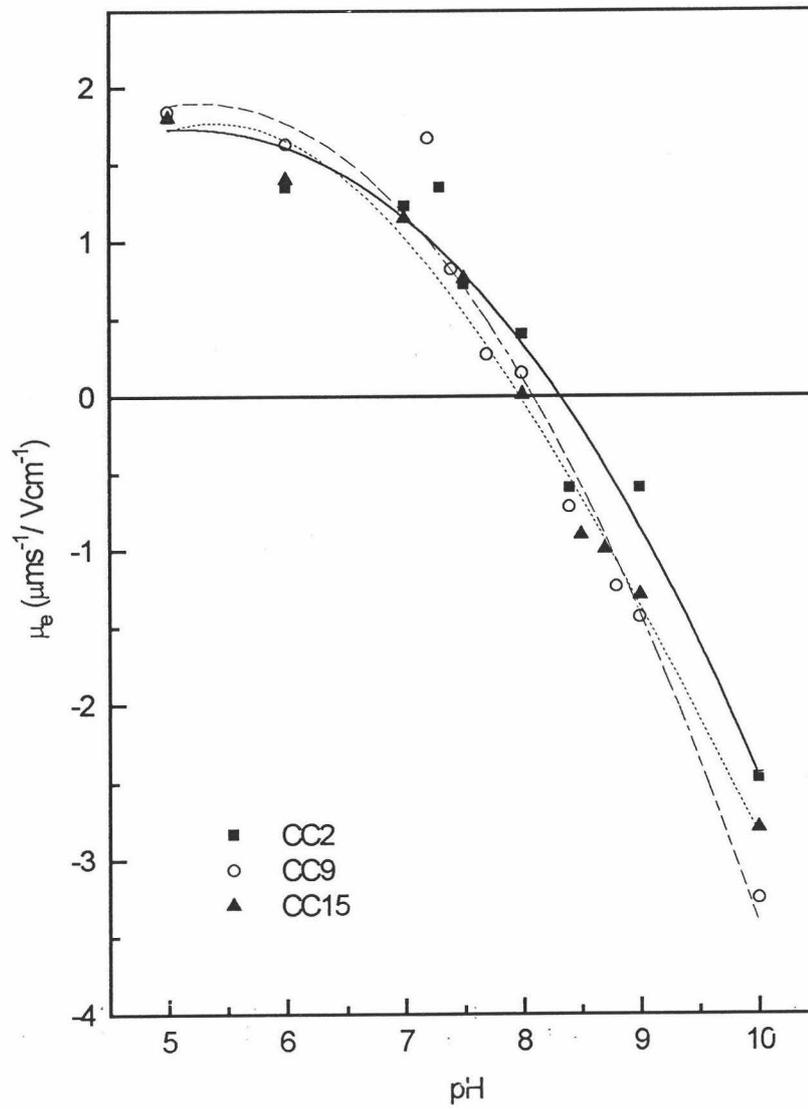


Fig.19. Movilidad electroforética, para la concentración $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de NaCl, de muestras CCX.

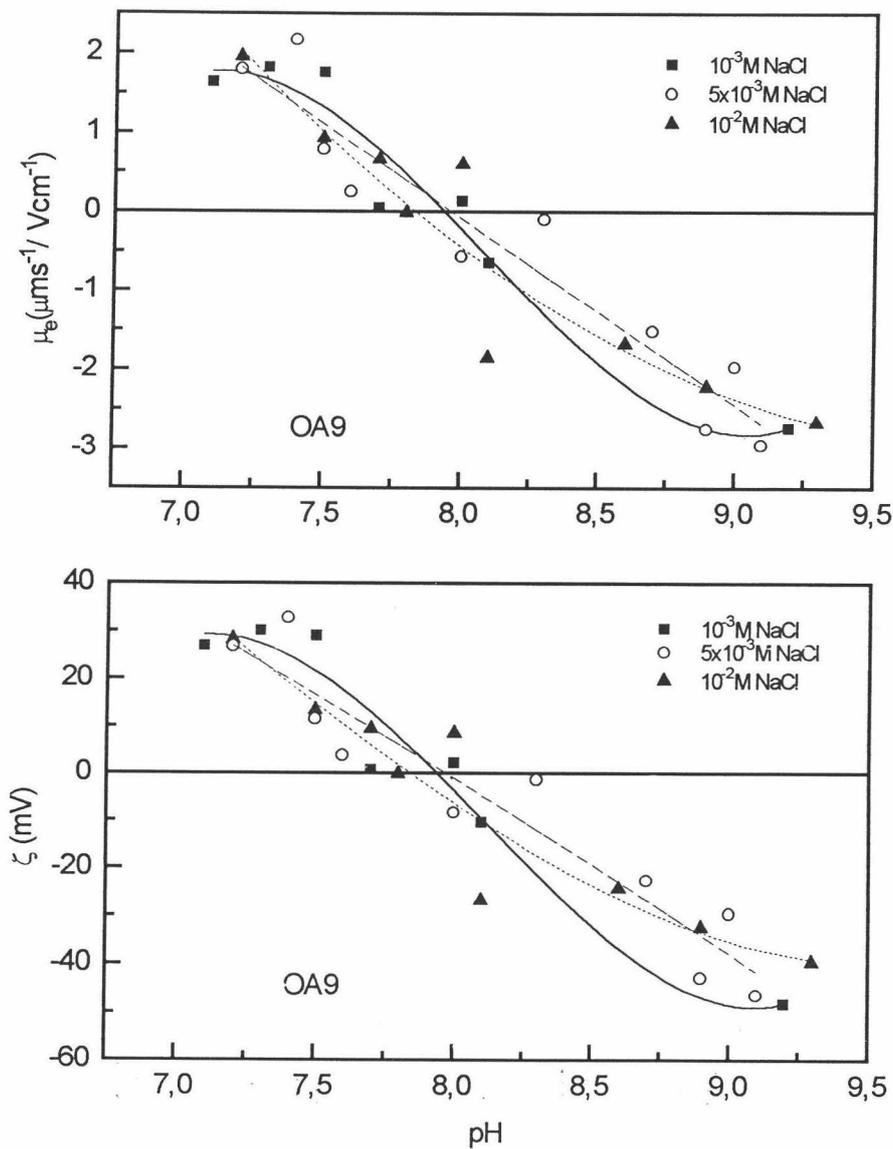


Fig.20. Movilidad electroforética y potencial zeta, para tres concentraciones de NaCl, de la muestra OA9.

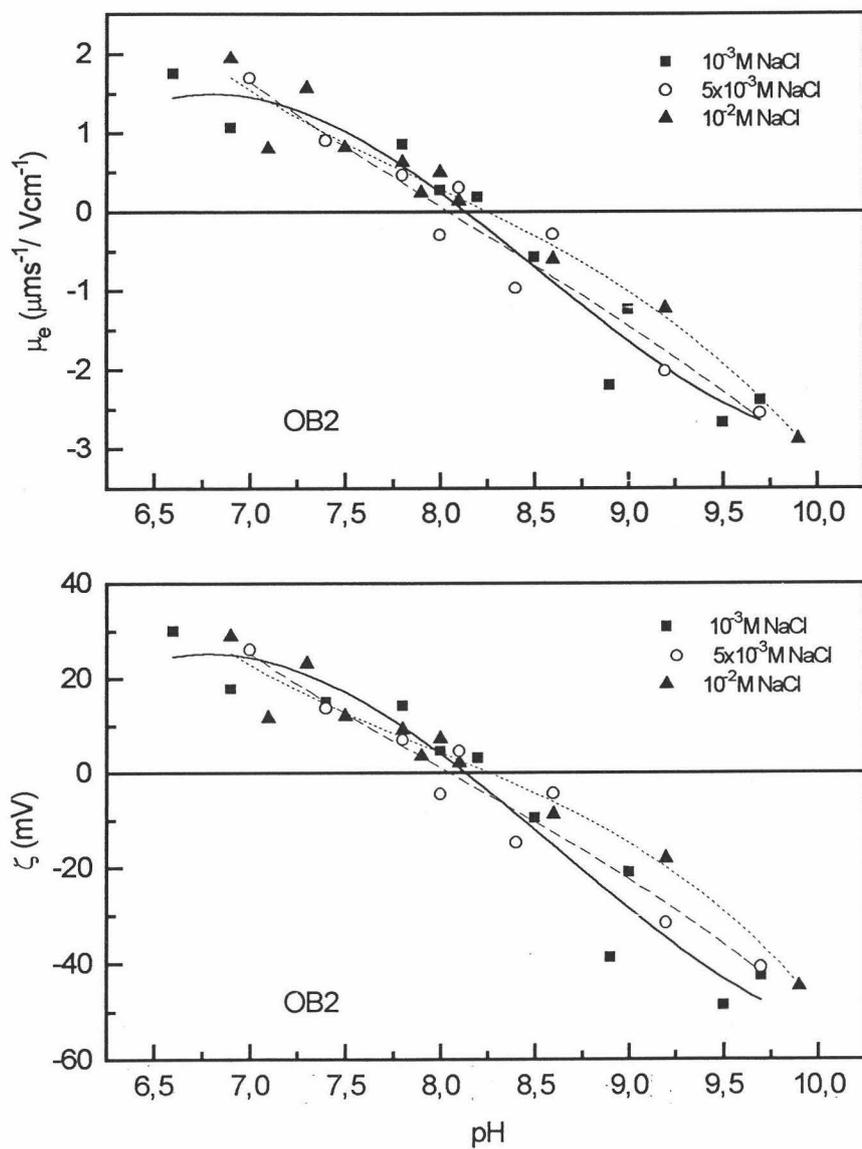


Fig.21. Como Fig.20, para la muestra OB2.

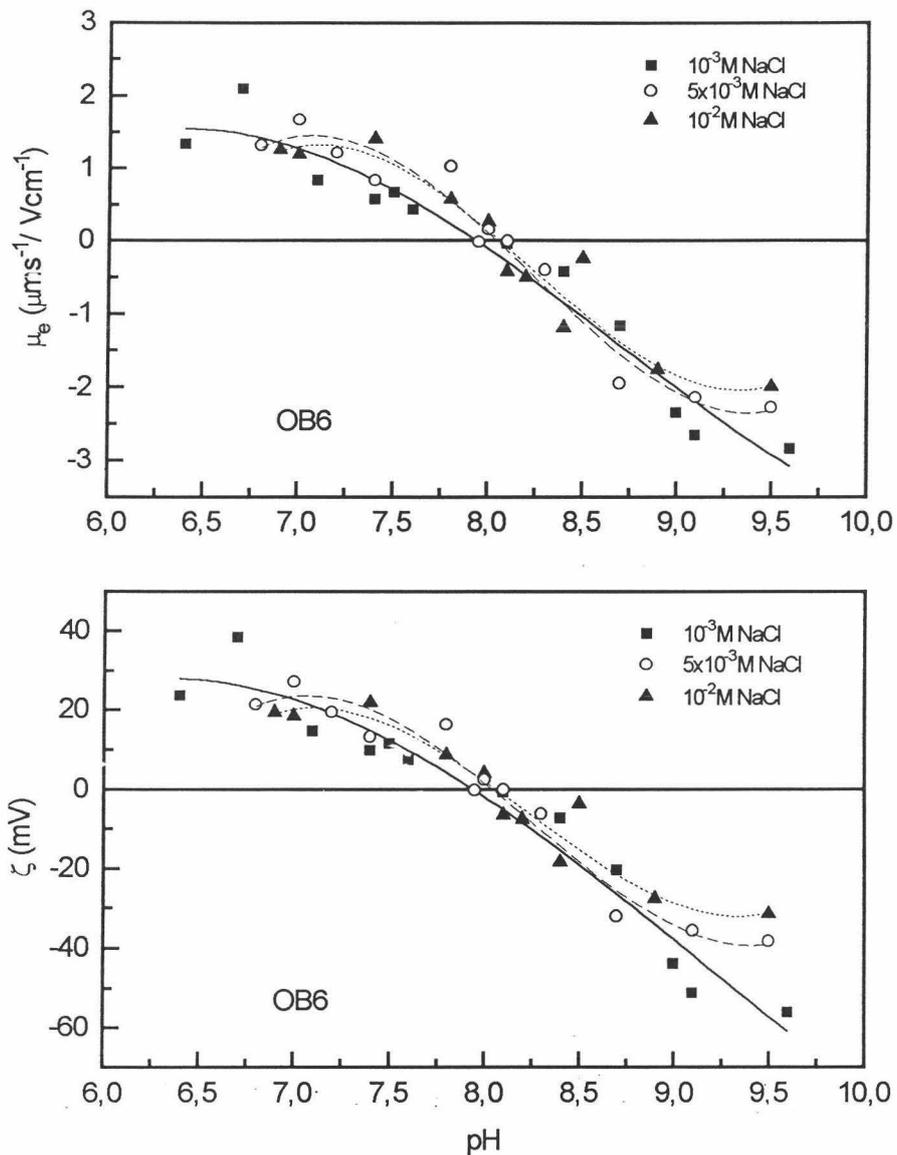


Fig.22. Como Fig.20, para la muestra OB6.

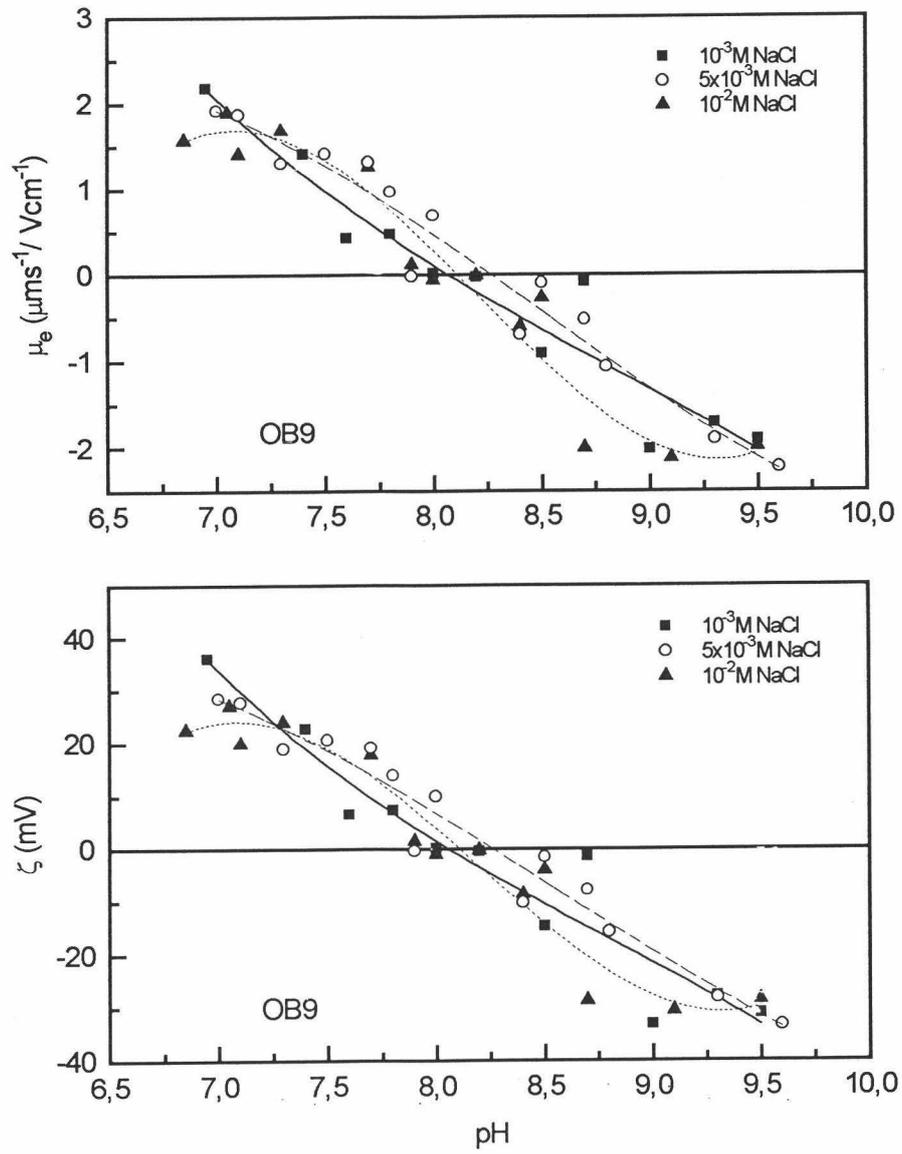


Fig.23. Como Fig.20, para la muestra OB9.

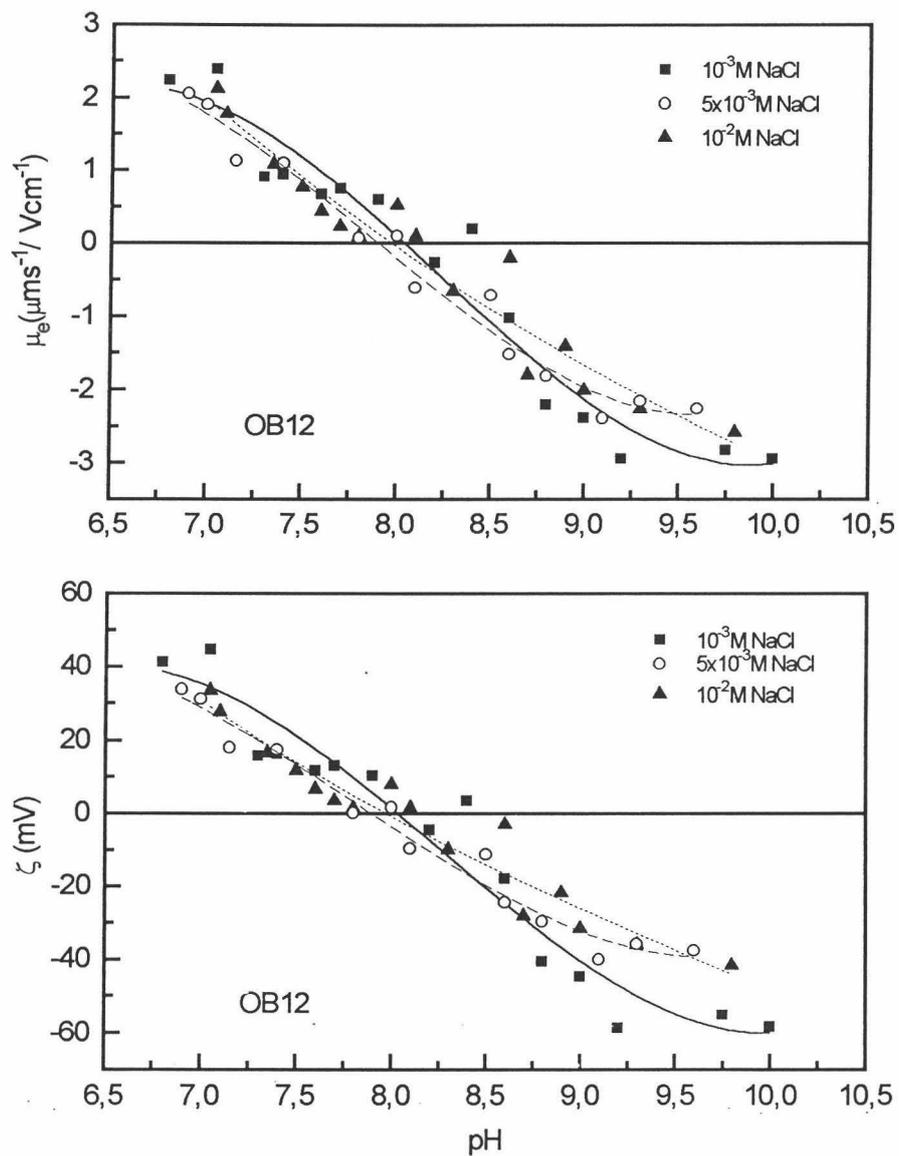


Fig.24. Como Fig.20, para la muestra OB12.

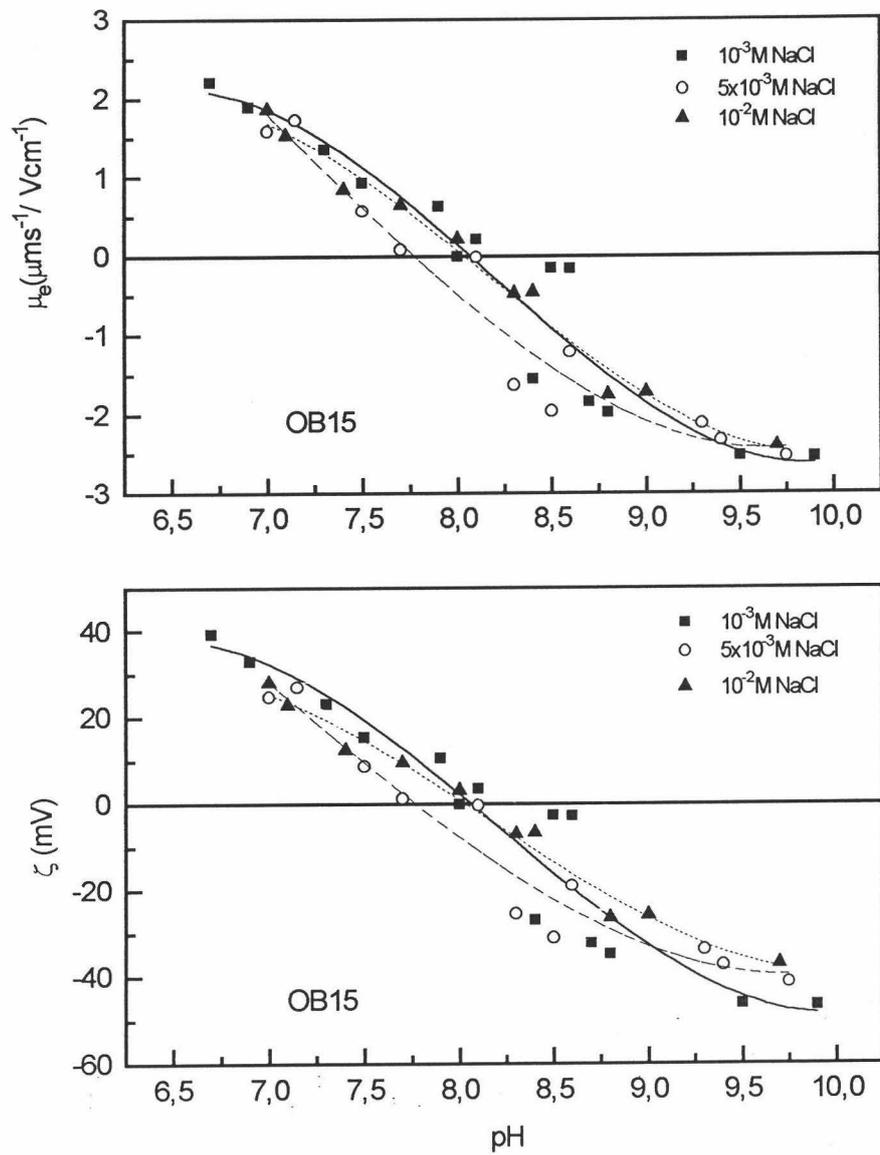


Fig.25. Como Fig.20, para la muestra OB15.

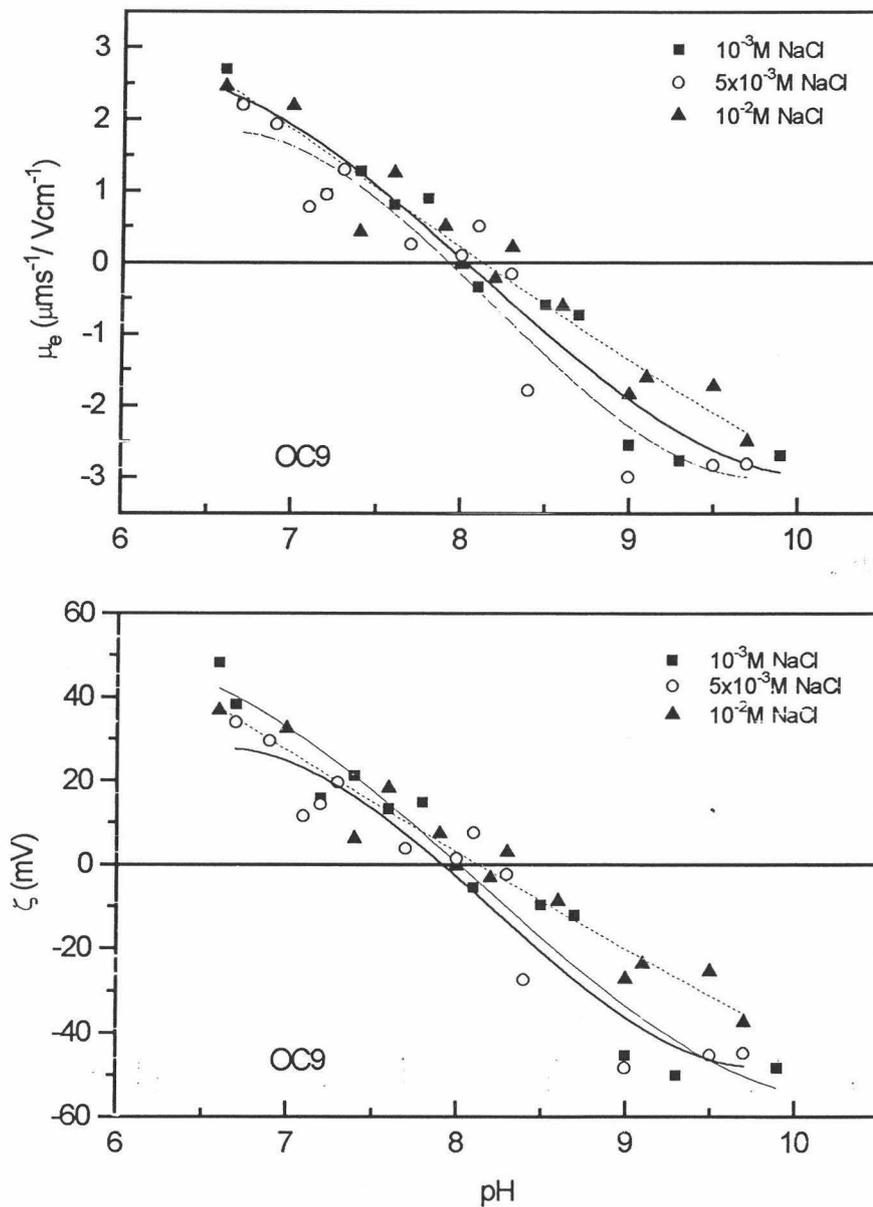


Fig.26. Movilidad electroforética y potencial zeta, para tres concentraciones de NaCl, de la muestra OC9.

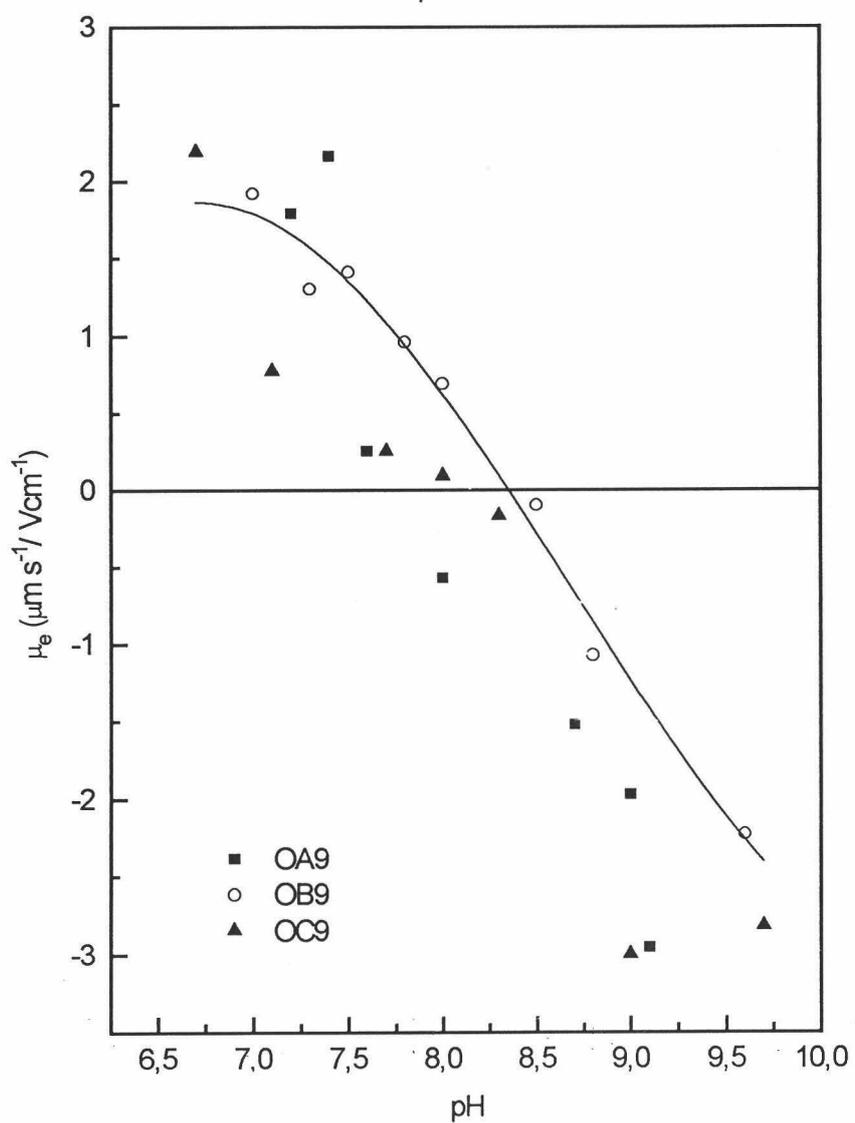


Fig.27. Movilidad electroforética, para la concentración $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de NaCl, de muestras OX9.

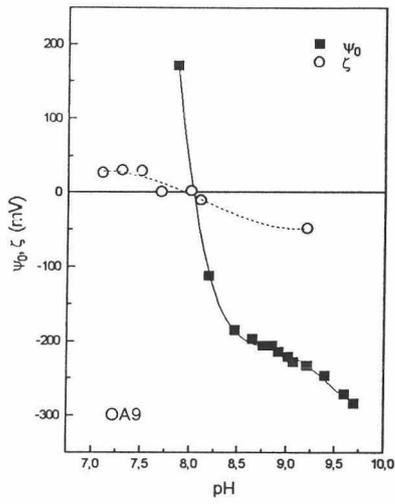


Fig.28. Potencial ψ_0 y potencial ζ de OA9 en solución de NaCl $10^{-3}M$.

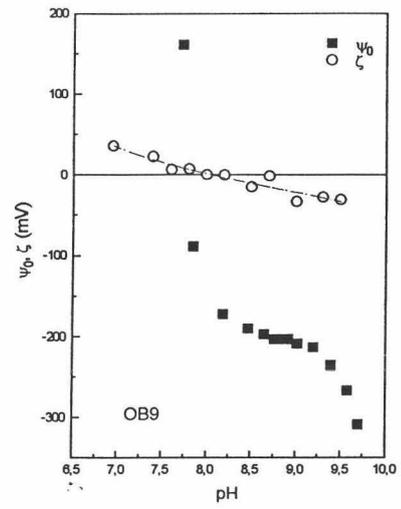


Fig.29. Como Fig.28, para OB9.

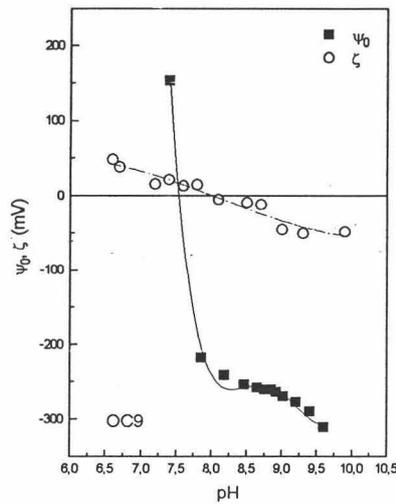


Fig.30. Como Fig.28, para OC9.



IV.6. Bibliografía.

- Bentaleb, A., Vera, P., Delgado, A.V., *Mater. Chem. Phys.*, **37**, 68 (1994).
- Booth, F., *Proc. Roy. Soc.*, **A 203**, 514 London (1950).
- Carrique, F., *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada (1993).
- Dukhin, S.S., Deryaguin, B.V., *Surface Colloid Sci.*, **7**, 49 (1974).
- Dukhin, S.S., Semenikhin, N.M., *Colloid. J. USSR*, **32**, 366 (1970).
- Henry, D.C., *Proc. Roy. Soc.* **A133**, 106 (1931).
- Hjerten, S., "Electrophorese Libre des Colloides". En: "Electrochemie", Vol. 1 (Ed. Milazzo, E.), Dunod. París (1969).
- Hückel, E., *Physik, Z.*, **25**, 204 (1924).
- Hunter, R.J., "Zeta Potential in Colloid Science", Academic Press, London (1981).
- Hunter, R.J., "Foundations of Colloid Science", Vol.1, Clarendon Press, Oxford (1987).
- Kawahashi, N., Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **143**, 103 (1991).
- Kijlstra, J., van Leeuwen, H.P., Lyklema, J., *Langmuir*, **9**, 1625 (1993).
- Landau, L.D., Lifshitz, E.M., "Mecánica de Fluidos", Reverté, Barcelona (1986).
- Lyklema, J., "Solid-Liquid Interfaces". En: "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Vol 2, Academic Press, London (1995).
- Mangelsdorf, C.F., White, L.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2859 (1990).
- Marlow, B.J., Rowell, R.L., *Langmuir*, **7**, 2970 (1991).
- Matijević, E., *Langmuir*, **2**, 12 (1986).
- Matijević, E., Kuo, R.J., Holuy, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 94 (1981).
- Matijević, E., Scheiner, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 509 (1978).
- O'Brien, R.W., *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 204 (1983).
- O'Brien, R.W., White, L.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **2**, **274**, 1607 (1978).
- Overbeek, J.Th.G., *Kolloid Beihefte*, **54**, 287 (1943).
- Overbeek, J.Th.G., "Colloid Science", Vol 1, H.R. Kruyt Ed. Elsevier Amsterdam (1952).
-

Plaza, R.C., Durán, J.D.G., Quirantes, A., Ariza, M.J., Delgado, A.V., *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 398 (1997).

Russel, W.B., Saville, D.A., Schowalter, W.R., "Colloidal Dispersions", University Press, Cambridge (1989).

Salcedo, J., *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada (1988).

Saville, D.A., *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **9**, 321 (1977).

Saville, D.A., *Colloids and Surfaces*, **A92**, 24 (1994).

Shaw, D.J., "Electrophoresis", Academic Press, New York (1969).

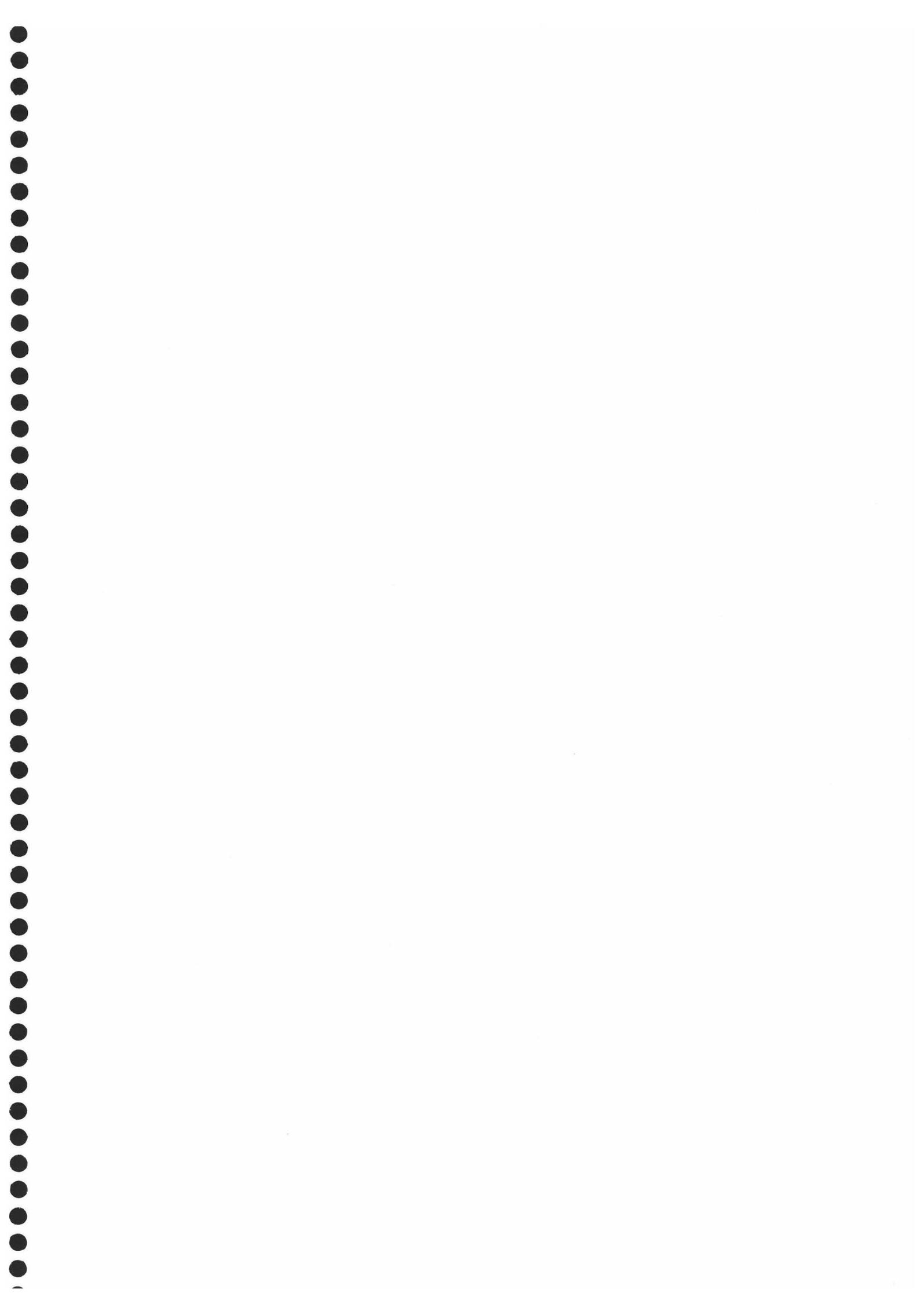
Silberman, W.E., "Electrophoresis". En: "Encyclopaedic Dictionary of Physics", Vol.2 (Ed. Thewlis), J.J., Pergamon Press, Oxford (1961).

Sprycha, R., Jablonski, J., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **149**, 561 (1992).

Wiersema, P.H., Loeb, A.L., Overbeek, J.Th.G., *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 78 (1966).

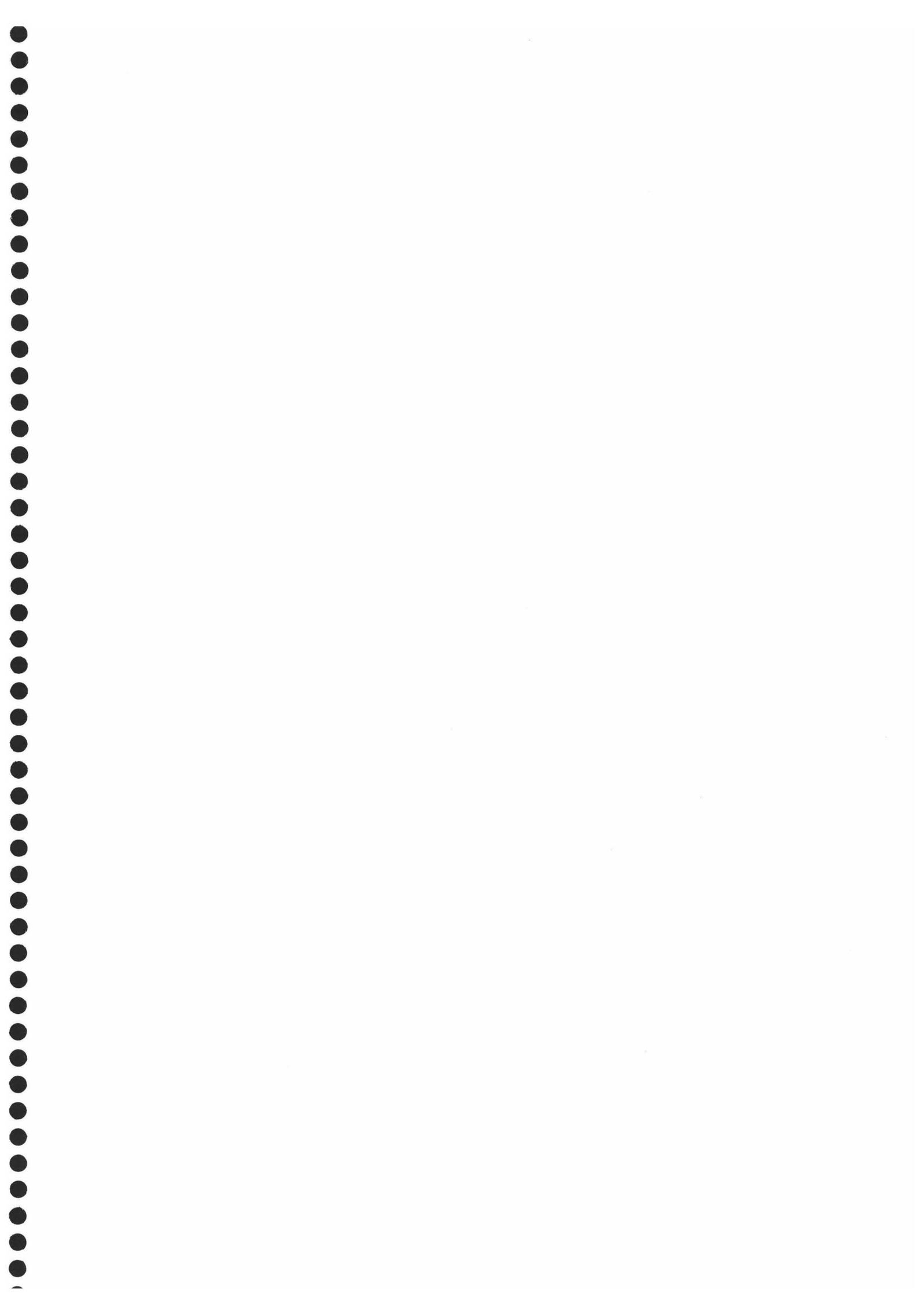
Zukoski, C.F., Saville, D.A. *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 32 (1986, a, b).

Zurita, L., Carrique, F., Delgado, A.V., *Colloids and Surfaces*, **92**, 93 (1994).





**CAPÍTULO V.
CARACTERIZACIÓN
TERMODINÁMICA**



V.1. Introducción.

Este capítulo se dedicará a la identificación y cuantificación de las interacciones en la interfase partícula/medio acuoso usando una teoría termodinámica de la tensión superficial o energía libre superficial de sólidos. Con este fin, usaremos un modelo termodinámico que incluye las interacciones de van der Waals y ácido-base entre las partículas, o entre ellas y el medio de dispersión. El modelo permite caracterizar el sólido mediante tres componentes de su energía libre superficial: γ_s^{LW} (Lifshitz-van der Waals, representativa de las interacciones no polares o dispersivas en la interfase), γ_s^+ (aceptor de electrones o ácido de Lewis) y γ_s^- (donante de electrones o base de Lewis). Estas dos últimas contribuciones (polares) contienen información sobre interacciones de corto alcance, a las que se suele llamar fuerzas de solvatación, estructurales o, en caso de medio acuoso, fuerzas de hidratación.

Se estimará así la importancia de las interacciones no electrostáticas en el balance total de la energía superficial de los sistemas analizados. Para llevar a cabo esta estimación, se utilizarán datos experimentales de ángulos de contacto de líquidos seleccionados con algunas muestras y de tiempo de penetración de esos líquidos a través de capas finas formadas por las partículas.

Se prestará en este capítulo especial atención al análisis de las correlaciones existentes entre la energía libre superficial de las diferentes partículas recubiertas, y a la comparación entre el comportamiento de las partículas mixtas y el de partículas de hematita (núcleo) y óxido de itrio (recubrimiento) puros.

V.2. Interacciones interfaciales en sistemas dispersos.

La principal interacción interfacial a tener en cuenta entre partículas coloidales cargadas, inmersas en un medio acuoso, es la interacción electrostática (EL), que nos da idea del alcance e intensidad de la repulsión eléctrica. Pero, además, existen otras interacciones entre las moléculas que constituyen las distintas fases en disolución y que pueden adquirir valores significativos. De entre ellas

vamos a considerar, como más significativas, dos:

i) Las interacciones dispersivas, denominadas así debido a su relación con fenómenos de dispersión de luz en el visible y ultravioleta. Son también conocidas como interacciones electrodinámicas o Lifshitz-van der Waals (LW) y estarán siempre presentes, al igual que sucede con la interacción gravitatoria. El modelo clásico DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) las considera, junto con la electrostática, responsables de la energía total de interacción entre partículas.

ii) Otras interacciones no dispersivas (fuerzas de solvatación, estructurales y de hidratación) denominadas en general, interacciones no-DLVO: electrón-donante, electrón-aceptor o ácido-base de Lewis (AB). El modelo teórico que nos permitirá analizarlas es el desarrollado por van Oss y cols.

V.2.1. Interacciones dispersivas.

Van der Waals fue el primer autor que sugirió que en los líquidos y gases no ideales, existe entre átomos y moléculas una interacción de naturaleza diferente de la electrostática, a la que posteriormente se denominó interacción de van der Waals. Más adelante, numerosos investigadores analizaron la naturaleza de esta forma de interacción: Keesom (1921), Debye (1921) y London (1930). Según estos autores, cuando dos átomos o moléculas se encuentran en el vacío, se pueden considerar tres contribuciones diferentes a la interacción de van der Waals:

i) Interacciones entre dipolos permanentes o fuerzas de orientación, descritos por Keesom. La energía es proporcional a la cuarta potencia del momento dipolar, μ :

$$V_{Keesom} = - \frac{\mu^4}{K T l^6} \quad (1)$$

siendo K la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y l la distancia

interatómica (Overbeek, 1952).

ii) Interacciones entre dipolos permanentes y dipolos inducidos en otros átomos o moléculas (fuerzas de inducción de Debye). La energía de Debye es proporcional a la polarizabilidad, α , y al cuadrado del momento dipolar, μ :

$$V_{Debye} = - \frac{\alpha \mu^2}{l^6} \quad (2)$$

iii) Interacciones producidas entre dipolos instantáneos originados por fluctuaciones de carga eléctrica y dipolos inducidos (fuerzas de dispersión de London). La energía de London es proporcional a la energía característica ($h\nu$), correspondiente a la frecuencia de dispersión media, ν , y al cuadrado de la polarizabilidad, α :

$$V_{London} = - \frac{3 \alpha^2 h \nu}{4 l^6} \quad (3)$$

Como vemos, el conjunto de estas fuerzas dispersivas entre átomos o pequeñas moléculas, disminuye muy rápidamente con la distancia entre partículas, l , dada su dependencia con l^{-6} , en el vacío.

Las interacciones de London son universales y aparecen entre cualquier par de átomos o moléculas en fase condensada, siendo su contribución muy superior (Fowkes, 1983) a las de Keesom y Debye, que requieren que haya dipolos permanentes (Fowkes y Mostafa, 1978 y Chaudhury y Good, 1991). En efecto, Chaudhury (1986), demostró que, macroscópicamente, las interacciones en fase condensada son principalmente de dispersión (London-van der Waals), siendo la contribución neta de las otras dos formas del orden del 2-3% del total de la energía de interacción dispersiva, siempre que se trate de medios líquidos o sólidos (no así en los gases). En todo caso, se ha demostrado, usando el planteamiento de Lifshitz

(1955), que para sistemas macroscópicos, las interacciones van der Waals-Keesom y van der Waals-Debye se pueden tratar de igual forma que las interacciones van der Waals-London (Chaudhury, 1984). Por eso, todas ellas se pueden agrupar dentro del conjunto de interacciones electrodinámicas, denominadas interacciones Lifshitz-van der Waals (LW).

Debe recordarse que aunque las interacciones dispersivas son débiles en comparación con las electrostáticas responsables del enlace iónico o del covalente, se ha podido comprobar que afectan de forma considerable a un variado conjunto de fenómenos relacionados con los sistemas de partículas coloidales, tales como adhesión, adsorción, agregación de partículas en suspensión o estructura de macromoléculas condensadas, como polímeros o proteínas (Israelachvili, 1991). Resumiendo, las características esenciales de estas interacciones son:

- i) Pueden ser efectivas entre 0.2 y 10 nm de distancia.
- ii) Pueden ser tanto atractivas como repulsivas: en general son atractivas, pero (como ya indicó Hamaker), para partículas de materiales diferentes inmersas en un líquido, pueden ser repulsivas.
- iii) Son fuerzas no aditivas, pues la interacción dispersiva entre dos sistemas físicos se ve afectada por la presencia de otros cercanos.

Matemáticamente, es posible obtener mediante un término global, la contribución a la tensión superficial de todas las interacciones de tipo dispersivo. Se realiza mediante la teoría de Lifshitz de la atracción entre sistemas macroscópicos (Ninham y Parsegian, 1970, 1969) y se denomina componente LW o Lifshitz-van der Waals, γ^{LW} , a la componente de la tensión superficial o energía libre superficial asociada a estas interacciones.

V.2.2. Interacciones no-DLVO.

Hay una serie de fenómenos, relacionados con la estabilidad coloidal, que no

se pueden explicar mediante la interacción electrostática entre dobles capas eléctricas y las fuerzas de van der Waals. Así, por ejemplo, el hinchamiento espontáneo de arcillas secas cuando están en contacto con agua (van Olphen, 1977). Tampoco se explica por qué las dispersiones de sílice no coagulan en el punto isoeléctrico en el seno de disoluciones salinas concentradas (Allen y Matijević, 1969). En nuestro grupo se han encontrado comportamientos similares en suspensiones de ZnS (Durán y cols., 1995) o de látex de etilcelulosa (Vera y cols., 1995), y en general aparecen en la bibliografía numerosas observaciones de esta naturaleza en los últimos años (Laskowski y Pugh, 1992; Pashley, 1992).

Por eso, ha sido necesario introducir las denominadas fuerzas no-DLVO (cuyo alcance es menor, del orden de pocos nm), entre las que se incluyen las interacciones "hidrofilicas", las interacciones "hidrofóbicas", enlaces de hidrógeno, enlaces π , o la presión osmótica en suspensiones muy concentradas de polímeros. De todo este conjunto de fuerzas, las más conocidas son las que tienen su origen en la solvatación de las superficies (por lo que se denominan "estructurales"), pudiendo ser atractivas (efecto "hidrofóbico"), repulsivas (efecto "hidrofilico") e incluso oscilatorias. Son interacciones de tipo polar, y su origen no es electrostático ni electrodinámico, y pueden llegar incluso a alcanzar un valor dos órdenes de magnitud superior a las interacciones electrostáticas, EL, y LW. Analizaremos a continuación los aspectos físicos fundamentales de estas fuerzas no-DLVO.

A diferencia de las teorías sobre las fuerzas de van der Waals y de interacción entre dobles capas, que son teorías del continuo, y basadas en las propiedades macroscópicas del medio líquido (por ejemplo, su constante dieléctrica, densidad o índice de refracción), las fuerzas no-DLVO actúan a pequeñas distancias de la interfase, y los valores de estas magnitudes son diferentes de los que adquieren en el seno del líquido. Por tanto, el potencial de interacción entre moléculas situadas a esas distancias, puede ser muy distinto del esperado en teorías del continuo (así, la densidad en el caso de líquidos es oscilatoria, con una periodicidad del orden de magnitud del tamaño molecular: Israelachvili, 1991).

Si consideramos un modelo de líquido formado por moléculas esféricas, su

solvatación (o estructuración) en torno a una molécula de soluto o incluso del propio disolvente vendrá determinada, principalmente, por la geometría de las moléculas y su capacidad de empaquetamiento. Cuando las interfases presentes son líquido-líquido ó sólido-líquido, se presentan claras oscilaciones de densidad, pero en el caso de una interfase líquido-vapor, tales oscilaciones no existen, como ha demostrado Israelachvili (1991). Esto es debido a que, en el primer caso, las interacciones atractivas entre la “pared rígida” que constituye la interfase y las moléculas de líquido, fuerzan a las moléculas de disolvente a ordenarse (estructurarse) en capas casi discretas, que se manifiestan en un comportamiento oscilatorio de la densidad.

Si se trata de dos interfases separadas una distancia determinada, el efecto es aún más notable. Sólo con consideraciones geométricas, aun sin tener en cuenta interacciones atractivas entre las moléculas de disolvente y las paredes, las moléculas se ven forzadas a acomodarse entre las dos superficies, siguiendo un cierto ordenamiento, que origina la fuerza oscilatoria de solvatación. Este comportamiento ha sido estudiado experimentalmente en los trabajos del grupo de Israelachvili (Christenson, 1988; Christenson y Horn, 1985; Horn e Israelachvili, 1981).

La situación es mucho más compleja en los sistemas físicos reales, pues las moléculas de líquido no son esféricas; interaccionan mediante potenciales anisótropos que dependen de la orientación de las moléculas; además, las interfases no son estrictamente lisas (desde un punto de vista atómico). En el caso de existir interacción atractiva entre la superficie y las moléculas de líquido adyacentes, el empaquetamiento molecular descrito será más denso, y la fuerza resultante entre las fases sólidas, aunque oscilatoria, tiene una componente repulsiva de largo alcance. Si, por el contrario, la interacción superficie-líquido es más débil que la interacción líquido-líquido, la fuerza de solvatación oscilatoria tiene una componente monótona atractiva.

La capacidad del agua para formar enlaces de hidrógeno, parece estar relacionada con las repulsiones hidrofílicas y atracciones hidrofóbicas. En el primer

caso, la intensidad de la repulsión vendría dada por la energía necesaria para romper los enlaces entre las moléculas de agua y la superficie sólida. De igual forma, si la superficie es hidrofóbica, el enlace de hidrógeno entre la misma y las moléculas de agua será muy débil ó inexistente. La orientación de las moléculas en las proximidades de tal superficie es desfavorable desde el punto de vista entrópico. Las moléculas de agua, prefieren entonces enlazarse entre sí y "salir" de la región donde se da esta restricción, produciéndose así una reducción de la energía libre superficial del sistema, y una atracción neta entre las superficies sólidas.

A la componente de la tensión superficial de estas interacciones no dispersivas, se las engloba en un término general que se suele denominar ácido-base, γ^{AB} .

V.2.3. Contribuciones a la energía libre superficial. Teoría de van Oss, Good y cols.

V.2.3.1. Tensión superficial.

Para poder predecir el valor que adquieren las interacciones ya descritas en este capítulo (Lifshitz-van der Waals, LW, y ácido-base, AB) es necesario hacer previamente una caracterización termodinámica de la superficie. Para ello, consideremos el proceso reversible de acercar dos sistemas físicos en el vacío, formados por un sólido o líquido, 1, hasta formar una fase continua (entran en contacto superficies iguales unitarias) (Good, 1993). Se denomina energía libre de cohesión, $\Delta G_{C,1}$, a la variación de energía libre que tiene lugar en el proceso, y trabajo de cohesión al opuesto de esta magnitud; a partir de ella podremos definir la tensión superficial del material 1, γ_1 , de la forma:

$$\Delta G_{C,1} = -W_{C,1} = -2\gamma_1 \quad (4)$$

indicando el factor 2 que al unir las dos superficies de los sistemas físicos desaparecen dos interfases.

Si se considera un proceso también reversible, igual al anterior, pero con dos sistemas físicos de materiales diferentes, 1 y 2, se habla de adhesión, siendo $\Delta G_{A,12}$ la energía libre de adhesión y $W_{A,12}$ el trabajo de adhesión. En este caso, se destruyen las interfases 1-vacío y 2-vacío, pero se crea la 1-2. Se define entonces la tensión interfacial, γ_{12} , mediante:

$$\Delta G_{A,12} = -W_{A,12} = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2 \quad (5)$$

conocida como ecuación de Dupré (Adamson, 1982).

Cuando se unen dos sistemas físicos como los descritos, de materiales diferentes 1 y 3, en un medio líquido 2; desaparecen las interfases (1-2, 3-2) y se crea la interfase (1-3), con lo que la ecuación de Dupré queda de la forma:

$$\Delta G_{123} = \gamma_{13} - \gamma_{12} - \gamma_{23} \quad (6)$$

Esa variación de energía libre será una medida de la energía de interacción entre los sistemas 1 y 3 en el medio 2. Si 1 y 3 son el mismo material, 1, en el medio 2:

$$\Delta G_{121} = -2\gamma_{12} \quad (7)$$

Este es el caso de interacción entre partículas idénticas en suspensión en un medio líquido.

La energía libre interfacial está relacionada con las fuerzas de interacción que las superficies de las fases 1 y 2 se ejercen entre sí (cohesión) o con los de la otra fase (adhesión). La caracterización termodinámica superficial de nuestros sistemas físicos, nos permitirá determinar los valores de energía libre superficial e interfacial, y, a partir de ellos, evaluar la naturaleza y alcance de las interacciones de origen no electrostático en la interfase.

V.2.3.2. Termodinámica de superficies e interfases.

Cuando en un sistema físico se ponen en contacto dos fases 1 y 2, existen tres regiones separadas con propiedades bien diferenciadas: las fases 1 y 2 propiamente dichas y la región que las separa o interfase 1-2. La composición química de la interfase es diferente de la de cualesquiera de las dos fases puras, y puesto que su anchura ha de ser finita, debe variar la concentración de cualquier especie química a través de la misma. Young y Gibbs propusieron un modelo en el que la interfase tridimensional se sustituye por una superficie bidimensional (convenio de Gibbs). Así, todas las propiedades termodinámicas asociadas a la interfase se pueden referir a propiedades de la superficie ideal (Ip y Toguri, 1994).

Si el sistema real (fase 1-interfase-fase 2) contiene n_i moles de cierto componente i , habrá de asignarse una cierta cantidad de la sustancia i a la superficie, de modo que:

$$n_i^S = n_i - n_i^1 - n_i^2 \quad (8)$$

donde los superíndices están referidos a las fases 1 y 2.

De igual forma que para n_i , todas las demás magnitudes termodinámicas asociadas a la interfase se consideran magnitudes de exceso respecto de las dos fases. Así, la energía interna, U , entropía, S , y potencial de Helmholtz, F , se pueden expresar como:

$$U^S = U - U^1 - U^2 \quad (9)$$

$$S^S = S - S^1 - S^2 \quad (10)$$

$$F^S = U^S - TS^S = F - F^1 - F^2 \quad (11)$$

Si sobre el sistema se realiza trabajo mecánico, este se podrá manifestar en

un cambio de volumen de las fases 1 y/o 2, o en una variación del área de la interfase:

$$\delta W = -p dV + \gamma_{12} dA \quad (12)$$

y el calor reversible recibido por el sistema:

$$\delta Q = dU + p dV - \gamma_{12} dA \quad (13)$$

Si se produce además calor, como consecuencia de que ocurran reacciones químicas:

$$\delta Q' = \sum \mu_i dn_i \quad (14)$$

será:

$$dU = \delta Q' + \delta Q + \delta W \quad (15)$$

Teniendo en cuenta que: $dF = dU - TdS - SdT$, y $dS = dQ/T$, se obtiene fácilmente que:

$$dF = -S dT - p dV + \gamma_{12} dA + \sum \mu_i dn_i \quad (16)$$

y por tanto,

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \quad (17)$$

y dado que la energía interna y entropía del sistema sólo dependen de la superficie a través de U^S y S^S , se puede también expresar:

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial F^S}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad (18)$$

que es la ecuación que nos permite definir termodinámicamente la tensión interfacial (o la tensión superficial si la fase 1 es un líquido y la 2 un gas o viceversa).

De igual forma, la relación entre γ_{12} y el potencial de Gibbs, G , es:

$$dG = -S dT + V dp + \gamma_{12} dA + \sum \mu_i dn_i \quad (19)$$

expresión que se obtiene sustituyendo $dU = TdS - p dv + \gamma_{12} dA + \sum \mu_i dn_i$, en la ecuación de dG . De (19) se deduce:

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} = \left(\frac{\partial G^S}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad (20)$$

De acuerdo con Ip y Toguri (1994) se ha de tener cuidado al utilizar los términos tensión superficial (interfacial) y energía libre superficial (interfacial). Las Ecs.(20) y (18) no implican, según estos autores, identidad entre ambos conceptos: de hecho, solo se dará la equivalencia, como el propio Gibbs demostró, en caso de que la adsorción sea nula en la superficie.

La energía libre superficial (o potencial superficial de Helmholtz) será:

$$f^S = \frac{F^S}{A} \quad (21)$$

y Γ_i , el exceso superficial de la especie i ,

$$\Gamma_i = \frac{n_i^S}{A} \quad (22)$$

La expresión de dF^S será:

$$dF^S = -S^S dT + \gamma_{12} dA + \sum \mu_i^S dn_i^S \quad (23)$$

Se calculará la energía libre interfacial integrando la Ec.(23) entre los valores 0 y A para el área, manteniendo constantes las variables intensivas T y μ_i^S . El resultado inmediato es:

$$F^S = \gamma_{12} A + \sum \mu_i^S n_i^S \quad (24)$$

es decir:

$$f^S = \gamma_{12} + \sum \Gamma_i \mu_i^S \quad (25)$$

de forma que en ninguna situación real se dará la igualdad $f^S = \gamma_{12}$, con la excepción de un sistema monocomponente (un líquido puro en contacto con su vapor).

Nos encontramos, sin embargo, con un problema de terminología tradicional: generalmente la mayoría de los autores reservan la denominación de tensión superficial para γ_{12} cuando se trata de la interfase líquido-vapor (en este caso la nomenclatura es indiferente, pues ambas magnitudes son estrictamente equivalentes) y utilizan "energía libre superficial" o "interfacial" cuando una de las fases es sólida. No obstante, algunos autores como van Oss (1993) recomiendan denominar tensión superficial o interfacial, a γ , y reservar la denominación energía libre superficial o interfacial para f^S . En este trabajo utilizaremos ambas terminologías, si bien siempre

nos referiremos a la magnitud γ .

V.2.3.3. Modelo de van Oss, Good y Chaudhury.

Las investigaciones más recientes, acerca de la tensión superficial y sus componentes, han sido realizadas por van Oss (1993, 1994), van Oss y Good (1989), van Oss y cols. (1986, 1987a, 1987b, 1988a, 1988b). Estos autores consideran dos clases de interacciones en el estado condensado: las interacciones de van der Waals (LW) y las interacciones ácido-base de Lewis (AB). Estas últimas también son conocidas como interacciones electrón-receptor y electrón-donante.

La ecuación que constituye la base para el desarrollo de este modelo es la que expresa la tensión superficial total de cualquier fase, como suma de dos contribuciones o componentes, que son las asociadas a interacciones Lifshitz-van der Waals (LW) y ácido-base (AB):

$$\gamma_1 = \gamma_1^{LW} + \gamma_1^{AB} \quad (26)$$

El siguiente paso es postular una regla de combinación para calcular la contribución del carácter ácido y básico a las energías libres de adhesión a través de la interfase o a la energía interna de cohesión de una fase.

La Ec.(26) se puede hacer extensiva a dos fases:

$$\gamma_{12} = \gamma_{12}^{LW} + \gamma_{12}^{AB} \quad (27)$$

o a las energías libres totales de adhesión de las fases 1 y 2 y cohesión de la fase 1:

$$\Delta G_{A,12} = \Delta G_{A,12}^{LW} + \Delta G_{A,12}^{AB} \quad (28)$$

$$\Delta G_{C,1} = \Delta G_{C,1}^{LW} + \Delta G_{C,1}^{AB} \quad (29)$$

A continuación, se expresará matemáticamente cada uno de los dos sumandos de la tensión superficial de la Ec.(27). Utilizando la regla de Good-Girifalco (Fowkes, 1963; Good y Girifalco, 1960), el primer término γ_{12}^{LW} queda de la forma:

$$\gamma_{12}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right)^2 = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} \quad (30)$$

La obtención del segundo sumando, γ_{12}^{AB} , no puede hacerse mediante la regla anterior, pues como ya indicó Fowkes (van Oss, 1994) no es aplicable a las interacciones AB, que son esencialmente asimétricas. Se postula entonces (y esta es la contribución esencial de estos autores) la siguiente regla de combinación para la componente AB de la tensión interfacial:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{AB} &= 2 \left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right) = \\ &= 2 \left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_2^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_2^-} \right) \end{aligned} \quad (31)$$

donde γ_1^+ y γ_1^- representan, respectivamente, la contribución electrón-receptor (ácido de Lewis) y electrón-donante (base de Lewis) a la tensión superficial de la fase 1. La Ec.(31) para una fase queda de la forma:

$$\gamma_1^{AB} = 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} \quad (32)$$

Sustituyendo (32) en la Ec.(26):

$$\gamma_1 = \gamma_1^{LW} + 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} \quad (33)$$

Es usual hacer una clasificación de las sustancias en función de los valores que adquieren las componentes ácido y base de Lewis: bipolares, si las moléculas se comportan como ácidos y bases de Lewis simultáneamente; monopulares, cuando una de esas dos componentes (ácido ó base) es despreciable, o nula, frente a la otra; y apolares si se anulan ambas componentes.

Como se puede observar, si una sustancia es monopolar o apolar, no existe el término γ_1^{AB} , y la tensión superficial total, γ_1 , es entonces igual al término LW. No obstante, tales sustancias pueden interaccionar fuertemente con materiales bipolares y materiales monopulares de polaridad opuesta, a pesar de la aparente naturaleza apolar de su tensión superficial. Sustituyendo las Ecs.(30) y (31) en la (27), y teniendo en consideración la Ec.(33), se obtiene:

$$\gamma_{12} = \gamma_1^+ \gamma_2^- - 2\sqrt{(\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW})} - 2\sqrt{(\gamma_1^+ \gamma_2^-)} - 2\sqrt{(\gamma_1^- \gamma_2^+)} \quad (34)$$

que expresa la tensión interfacial entre las fases 1 y 2. Ambas interacciones LW y AB entre dos cuerpos idénticos o entre dos diferentes en el vacío, son siempre atractivas. No obstante, cuando están inmersos en un líquido, puede surgir una interacción repulsiva. Con respecto a la interacción LW, solamente aquella que tiene lugar entre dos materiales diferentes (1 y 3) inmersos en un medio líquido (2), puede ser repulsiva (Derjaguin 1954, Fowkes 1967, Hamaker 1937 y Visser 1972), siempre que la componente apolar del líquido, γ_2^{LW} , cumpla: $\gamma_1^{LW} < \gamma_2^{LW} < \gamma_3^{LW}$ (Neumann y cols., 1979; van Oss, 1988).

En cuanto a la componente AB, la interacción neta entre dos cuerpos polares en un medio líquido puede ser repulsiva, siempre y cuando los dos cuerpos sean del mismo material (van Oss, 1994) y se verifique que los valores de γ^+ y γ^- del líquido

estén comprendidos entre los valores de γ^+ y γ^- del material polar.

El punto importante que queremos resaltar por su significación en la determinación de la energía total de interacción entre dos partículas coloidales, es que el conocimiento de γ_i^{LW} y γ_i^\pm para las fases implicadas permite calcular dicha energía. En efecto, la energía libre de interacción (por unidad de superficie) entre dos partículas de material (1) inmersas en la fase (2) será:

$$\Delta G_{121} = -2\gamma_{12} = -2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right)^2 - 4 \left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right) \quad (35)$$

Nótese que un valor positivo de ΔG_{121} implicaría una repulsión neta entre las superficies ("presión de hidratación" o interacción "hidrofilica"). Teniendo en cuenta que ΔG_{121}^{LW} es siempre negativo, el carácter atractivo o repulsivo de la interacción, representado por el valor de ΔG_{121} , dependerá de la contribución ácido-base, ΔG_{121}^{AB} . En medio acuoso, la componente AB de la energía de cohesión del agua, debido a sus enlaces por puentes de hidrógeno, es 102 mJ/m², valor lo suficientemente elevado como para imponer un efecto atractivo neto entre superficies de partículas apolares o débilmente polares (efecto "hidrofóbico").

En otras ocasiones, como sucede en especial con las superficies "monopolares" (van Oss, 1988) ($\gamma = \gamma^{LW}$; $\gamma^{AB} = 0$, usualmente $\gamma^+ = 0$ y $\gamma^- \neq 0$), el elevado valor del carácter básico de estas superficies las hace muy hidrofílicas, existiendo fuertes interacciones repulsivas ("presión de hidratación"), por el elevado valor de $(\gamma_1^- \gamma_2^+)^{1/2}$, y por tanto se verifica que $|\Delta G_{121}^{AB}| > |\Delta G_{121}^{LW}|$.

Desde este punto de vista, el modelo de van Oss propone una interpretación de las interacciones "de solvatación", según la cual, dichas interacciones tienen su origen en intercambios AB, ácido-base de Lewis, entre la superficie de las partículas dispersas y el medio de dispersión (agua, generalmente). En ambos casos, la componente AB del cambio de energía libre de Gibbs asociado a dicha interacción, sería la fuerza termodinámica responsable de la misma.

V.3. Técnicas experimentales.

La tensión superficial de un líquido y la tensión interfacial entre dos líquidos son dos magnitudes a las que se puede tener acceso experimental de forma directa. Sin embargo, en el caso de los sólidos, es necesario recurrir a medidas de otras magnitudes, para poder obtener a partir de ellas los valores de las tensiones superficiales. Las dos técnicas más importantes y usuales son: la penetración de líquidos en capa fina, y la medida de ángulos de contacto. Ambas han sido descritas con detalle en trabajos anteriores (Chibowski y cols., 1993; Durán y cols., 1994, 1995). A continuación se expondrá un breve resumen de ambas.

V.3.1. Penetración de líquidos en capa fina ("thin-layer wicking").

Este método experimental consiste básicamente en la obtención indirecta de la tensión superficial de un sólido, a partir de la medida de la dependencia temporal de la distancia de penetración de líquidos (de componentes de tensión superficial conocidas) a través de una capa porosa del sólido. La obtención de la capa de sólido se realiza mediante deposición y posterior secado de una suspensión de sólido sobre una lámina de vidrio. La fase sólida obtenida de esta forma, presenta un cierto grado de porosidad que permite la penetración del líquido a través de ella.

Es especialmente útil en el caso de que no se disponga de superficies sólidas bien definidas, sino de sólidos en polvo o muy porosos. Es un método de utilización reciente a pesar de ser conocido conceptualmente desde hace tiempo (Chibowski, 1992 y 1993; Chibowski y González-Caballero, 1993; Chibowski y Holysz, 1992; Giese y cols., 1991; van Oss y cols, 1993).

Consideremos a continuación la fundamentación física de este fenómeno, que no es, en definitiva, más que una consecuencia del balance energético implicado (los cambios en la energía libre superficial que aparecen en el proceso (Good, 1976)). Dos son los mecanismos que básicamente intervienen en la migración de un líquido dentro de un capilar: el esparcimiento del líquido sobre las paredes del capilar, y las fuerzas de "capilaridad" resultantes del menisco cóncavo (presión de Laplace), si el

líquido forma un ángulo de contacto definido sobre las paredes del capilar.

Todo el proceso, en su conjunto, se puede describir mediante la denominada ecuación de Washburn modificada (Adamson, 1982; Chibowski y González-Caballero, 1993; Good, 1977), que nos da la distancia penetrada por un líquido a través de un capilar horizontal:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G \quad (36)$$

siendo x la distancia penetrada en el tiempo t ; ΔG es la variación de la energía libre que acompaña al proceso de penetración del líquido a través de la capa porosa (a la sustitución de la interfase sólido-gas por la del sólido-líquido); en esta notación se ha tomado el criterio de que el proceso de penetración se produce cuando el valor de ΔG es positivo; η es la viscosidad del líquido, y R representa el radio medio aparente (o efectivo) del conjunto de capilares que constituyen la capa porosa. Este parámetro puede determinarse experimentalmente y es una medida del grado de porosidad de la capa fina.

Vamos a partir de la suposición de que durante el proceso de penetración a lo largo de la placa, el valor de ΔG no cambia. El problema que se ha de resolver consiste en evaluar el valor que adquiere ΔG y relacionarlo con las componentes de las tensiones superficiales del sólido y del líquido. Para ello, vamos a diferenciar cuatro situaciones experimentales diferentes, caracterizadas por distintos valores de ΔG , que nos permitirán obtener finalmente, los valores de las componentes de la tensión superficial del sólido.

Experimento i:

El líquido moja completamente al sólido ($\gamma_L \ll \gamma_S$) (el ángulo de contacto es cero), y además se ha formado, previamente a la realización del experimento, una capa de líquido que separa completamente la fase sólida del vapor en contacto con ella (aire). En una primera aproximación, el proceso de penetración horizontal se

puede considerar como un esparcimiento del líquido a través de un capilar del sólido de radio r . Al avanzar el líquido, se produce una reducción de la energía libre que viene dada por:

$$dG = 2\pi r (\gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L) dx \quad (37)$$

En estos sistemas, la presencia de la película de líquido reduce la energía libre superficial del sólido en un valor igual al trabajo de esparcimiento, que es a su vez diferencia entre el trabajo de adhesión del líquido con el sólido y el trabajo de cohesión del líquido. Por tanto, la ecuación anterior queda de la forma:

$$\begin{aligned} dG &= 2\pi r ((\gamma_S - W_S) - \gamma_{SL} - \gamma_L) dx = \\ &= 2\pi r (\gamma_S - W_A^{SL} + W_C^L - \gamma_{SL} - \gamma_L) dx = 0 \end{aligned} \quad (38)$$

que resulta cero al sustituir el valor de γ_{SL} según la ecuación de Dupré (5) y el valor de W_C de la Ec.(4). Por tanto, no se producen cambios energéticos en el proceso de mojado durante la penetración del líquido en una capa porosa sólida, previamente recubierta de una "película duplex" del líquido utilizado. Sin embargo, se observa que se produce un avance del líquido, como consecuencia del menisco cóncavo que se forma en los capilares cuando sobre sus paredes se deposita la película (Adamson, 1982).

En nuestro caso, se puede suponer un menisco esférico con radio igual al del capilar, e igual al radio medio que se determinará experimentalmente. La diferencia de presión ΔP , responsable del movimiento del líquido en el capilar, en el caso de un menisco esférico, se describe mediante la ecuación de Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\pi R \gamma_L}{\pi R^2} = \frac{2\gamma_L}{R} \quad (39)$$

Esta presión, responsable del movimiento del líquido en el capilar, debe verificar la ley de Poiseuille cuando se alcance el régimen estacionario:

$$\Delta P = \frac{8\eta x}{R^2} \frac{dx}{dt} = \frac{4\eta}{R^2} \frac{d(x^2)}{dt} \quad (40)$$

y teniendo en cuenta la Ec.(39):

$$\frac{2\eta}{R} \frac{d(x^2)}{dt} = \gamma_L \quad (41)$$

o bien integrando:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_L \quad (42)$$

de modo que en este caso el valor de ΔG para el proceso coincide con γ_L .

Como se puede observar, la velocidad de penetración sólo depende de la viscosidad del líquido y de la porosidad de la capa fina sólida, siendo independiente de las propiedades superficiales del sólido. Utilizando líquidos de baja tensión superficial, inferior a la energía libre superficial del sólido, podemos obtener de la Ec.(42) el valor del parámetro R. Los mejores resultados se obtienen con los n-alcános, que interaccionan con la fase sólida únicamente por fuerzas de dispersión.

Experimentalmente, la formación de la capa de líquido se realiza exponiendo el sólido al vapor saturado del alcáno durante un periodo de tiempo lo suficientemente elevado como para que el proceso de adsorción alcance un estado de equilibrio y se forme una lámina de líquido (lo vamos a denominar situación de "precontacto" con el vapor). Conociendo la tensión superficial del n-alcáno, y calculando la pendiente de la recta $x^2 = f(t)$, la Ec.(42) nos permitirá obtener R.

Experimento ii.

En este caso, el líquido también moja completamente al sólido, pero ahora sin haber estado en contacto previo con el vapor (hablaremos de superficie "seca").

En esta situación física, se produce la sustitución de una interfase sólido-gas por otra sólido-líquido, lo que origina una disminución de la energía libre superficial total, y por tanto, el fenómeno (espontáneo) de penetración:

$$\begin{aligned} dG &= 2\pi r (\gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L) dx = \\ &= 2\pi r (\gamma_S - \gamma_S - \gamma_L + W_A^{SL} - \gamma_L) dx = 2\pi r (W_A^{SL} - W_C^L) dx \end{aligned} \quad (43)$$

en donde se han vuelto a utilizar las Ecs.(4 y 5).

Bajo estas condiciones, el menisco del líquido dentro de los capilares es plano. Por tanto, la fuerza impulsora responsable del fenómeno de penetración es la debida al cambio energético dado por la Ec.(43). La variación de energía libre superficial que se produce es diferencia entre el trabajo de adhesión líquido-sólido (W_A^{SL}) y el trabajo de cohesión líquido-líquido (W_C^L). En este caso, de forma análoga a la Ec.(37), se obtiene:

$$\frac{2\eta}{R} \frac{d(x^2)}{dt} = (W_A^{SL} - W_C^L) \quad (44)$$

y finalmente, en los sistemas tipo (ii), la ecuación de Washburn (36), queda de la forma:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} (W_A^{SL} - W_C^L) \quad (45)$$

Teniendo en cuenta que $W_A^{SL} = -\Delta G_{SL}$, $W_C^{L} = -\Delta G_C^{L} = 2\gamma_L$, y que para los n-alcenos $\gamma_L^+ = \gamma_L^- = 0$, resulta:

$$W_A^{SL} - W_C^L = \Delta G_{seca} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} - 2\gamma_L \quad (46)$$

Claramente, conociendo γ_L^{LW} y γ_L del n-alceno, determinando los valores de la pendiente $x^2 = f(t)$ para estos sistemas, y usando las Ecs.(45) y (46), se podrá obtener la componente LW de la tensión superficial del sólido, γ_S^{LW} .

Experimento iii.

En esta situación experimental, el líquido utilizado moja parcialmente al sólido, de tal forma, que una gota depositada sobre una superficie lisa y uniforme del mismo formaría un cierto ángulo de contacto estático (de equilibrio). Pero el sistema considerado ahora es una placa de material pulverizado que se ha dejado previamente en contacto con vapor del líquido, hasta formar, por adsorción, una lámina de líquido sobre ella.

En este experimento, el líquido forma al avanzar un ángulo de contacto dinámico sobre la superficie recubierta con la película adsorbida, que llamaremos "de retroceso", θ_r (distinto del ángulo de contacto de equilibrio, para el que es válida la ecuación de Young). Esta película formada reduce la energía libre superficial del sólido como ocurría en los sistemas tipo (i), en una cantidad igual al trabajo de esparcimiento, W_s .

En este caso, el radio del menisco, R , no coincide con el radio del capilar r , sino que (Adamson, 1982): $r = R \cos \theta_r$. Si sustituimos este nuevo valor de r en las mismas expresiones que se utilizaron en los sistemas tipo (i), se obtiene:

$$\frac{2\eta}{r} \frac{d(x^2)}{dt} = \gamma_L \cos \theta_r \quad (47)$$

Tomando el radio aparente, R , e integrando, la Ec.(47) nos queda:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_L \cos\theta_r = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G_{pre} \quad (48)$$

de donde podemos calcular ΔG_{pre} a partir de la pendiente de la recta $x^2 = f(t)$.

Experimento iv.

En este caso, el experimento se realiza estando limpio el sólido que constituye la placa porosa, y usando un líquido que moje sólo de forma parcial al sólido (el mismo líquido utilizado en el experimento (iii)).

Bajo estas condiciones, aparece un menisco cóncavo en el capilar cuando se alcanza el estado estacionario. En este caso, el líquido penetra la capa porosa formando un ángulo de contacto aparente, dinámico, llamado ahora de "avance", θ_a , distinto de θ_r . Este ángulo de contacto es consecuencia del balance energético en el proceso de esparcimiento del líquido sobre las paredes de los capilares. En este caso se obtiene:

$$\frac{2\eta}{R} \frac{d(x^2)}{dt} = \gamma_L \cos\theta_a \quad (49)$$

La Ec.(36) queda, pues, de la forma:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_L \cos\theta_a \quad (50)$$

Según Chibowski y González-Caballero (1993), se verifica que:

$$\gamma_L (\cos\theta_a - \cos\theta_r) = W_A^{SL} - W_C^L \quad (51)$$

que introducida en (50), nos da la ecuación que describe el proceso seguido por los sistemas tipo (iv):

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} (\gamma_L \cos\theta_r + W_A^{SL} - W_C^L) = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G_{seca} \quad (52)$$

Finalmente, a partir de las Ecs.(48) y (52), para sistemas tipo (iii) y (iv), se obtiene:

$$\Delta G_{seca} - \Delta G_{pre} = W_A - W_C = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} - 2\gamma_L \quad (53)$$

Para estos sistemas se utilizan dos líquidos polares, como el agua y la formamida. Conocidas las componentes de la tensión superficial de ambos líquidos, se puede escribir un sistema de dos ecuaciones del tipo (53), a partir del cual obtener los valores de las dos incógnitas γ_S^+ y γ_S^- .

Una vez conocidas las tres componentes de la tensión superficial del sólido γ_S^{LW} (Ecs.(45) y (46)), γ_S^+ y γ_S^- (sistemas de dos ecuaciones como (53)), se puede calcular finalmente, la tensión superficial del sólido γ_S mediante:

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (54)$$

V.3.2. Medida de ángulos de contacto.

El sistema físico al que se va a aplicar esta técnica está constituido por una superficie sólida, una gota de líquido depositada sobre ella y el vapor del líquido en contacto con ambas. Mediante la medida del ángulo de contacto, θ , entre la fase líquida y la gaseosa que la rodea (interfase líquido-gas), se obtendrán los valores de las componentes de la tensión superficial del sólido. La aplicación de este método está restringida sólo a los casos en los que la superficie del sólido sea plana,

homogénea y rígida a escala macroscópica.

La definición termodinámica del ángulo de contacto viene dada por la ecuación de Young. Para una superficie sólida, de las características mencionadas, sobre la que se deposita una gota de líquido puro, el ángulo de contacto de equilibrio es una magnitud única (Neumann y Good, 1972) que cumple la ecuación de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos\theta \quad (55)$$

donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_L son, respectivamente, las tensiones interfaciales sólido-vapor y sólido-líquido y la tensión superficial del líquido. La Ec.(55) se puede escribir de la forma:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta + \pi_e \quad (56)$$

donde γ_S es la tensión superficial del sólido, y π_e es la presión superficial ("film-pressure"), definida por:

$$\pi_e \equiv \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (57)$$

esto es, la presión que se ejerce por el vapor adsorbido sobre la superficie sólida. En el caso de que γ_S sea superior a γ_L , esta adsorción provoca una disminución de la tensión superficial del sólido, hasta alcanzar, en caso de saturación, el valor de la tensión superficial del líquido (Janczuk y cols, 1984, 1987).

Bajo estas condiciones límite, $\pi_e = \gamma_S - \gamma_L$ (Janczuk y cols., 1989). En el caso contrario, que corresponde generalmente a sólidos de poca energía superficial, como los utilizados en este trabajo, π_e es despreciable y la ecuación de Young se puede escribir:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (58)$$

Un factor importante a considerar, en las medidas de ángulo de contacto, es el fenómeno de la histéresis. Cuando una gota de líquido se deposita sobre la superficie de un sólido, se puede producir (dependiendo del método usado) un avance (la gota se deposita sobre una superficie seca) o una regresión (una vez depositada la gota, se retrae, desplazándose sobre zonas ya mojadas) de la gota, siendo los respectivos ángulos de contacto θ_a (avance) y θ_r (retroceso). Se verifica que θ_r es siempre inferior a θ_a . Este fenómeno puede dificultar la estimación del verdadero ángulo de contacto, pues existe una gran dependencia entre la amplitud de la histéresis y el volumen de la gota utilizado. Este efecto se puede minimizar disminuyendo el volumen de la gota de líquido. Nuestras medidas experimentales se han hecho sobre el ángulo de avance.

Good (1993), justifican el fenómeno de la histéresis como una consecuencia de las heterogeneidades energéticas de la superficie (los ángulos de avance supondrían una interacción preferente del líquido con las zonas de menor energía superficial y viceversa). No obstante, un trabajo más reciente (Chibowski y González-Caballero, 1993) explica los valores de los ángulos de retroceso como consecuencia de la disminución de la energía superficial del sólido, causada por la presión superficial asociada a la adsorción del vapor del líquido utilizado.

Una vez medidos los ángulos de contacto, es posible determinar las componentes de la energía superficial del sólido. Sustituyendo en la Ec.(58) el valor de γ_{SL} dado por la Ec.(34), se obtiene:

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (59)$$

Midiendo los ángulos de contacto formados por tres líquidos diferentes, de los que se conocen las componentes de su tensión superficial, se puede establecer un sistema de tres ecuaciones de la forma (59), a partir del cual se calcularán los

valores de las componentes del sólido. Por lo general, se suelen utilizar dos líquidos polares y uno apolar.

V.4. Determinación experimental. Material e instrumentación utilizados.

El análisis termodinámico superficial se ha efectuado con los siguientes sólidos:

i) Partículas coloidales esféricas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de dos tamaños: las que hemos denominado hematita P, de 60 nm de diámetro, y otras de mayor tamaño (hematita G), también de forma esférica, de 400 nm de diámetro (v. Cap.II).

ii) Nanopartículas esféricas constituidas por un núcleo de hematita (hematita P), recubierto por óxido de itrio.

iii) Partículas de óxido de itrio comercial de tamaño comprendido entre 1 y 2 μm , de calidad analítica y fabricadas por Merck (Alemania).

Los líquidos utilizados han sido los siguientes: agua doblemente destilada y desionizada de calidad Milli-Q, n-decano (Panreac, España) y formamida (Carlo Erba, Italia), para el método wicking. Para la técnica del ángulo de contacto, se han usado los dos primeros líquidos mencionados más diiodometano (Merck, Alemania).

En la técnica de penetración en capa fina (thin-layer wicking) se siguió el procedimiento utilizado por Chibowski y González-Caballero (1993 b): se recubren 4 cm de cada placa de vidrio (portaobjetos de microscopio) con una fina capa de sólido en suspensión de agua destilada, y se dejan secar durante 24 horas a temperatura ambiente. La concentración de sólido utilizada por cada placa fue 150 g/l para hematita P, 80 g/l para hematita G y 50 g/l para las partículas recubiertas. En todos los casos, se utilizó 1 ml de suspensión para recubrir las placas.

Ha sido necesario planificar cuidadosamente los experimentos, de tal forma que, consiguiendo unas buenas condiciones de trabajo, se usara la menor cantidad

posible de material; esto se ha hecho así debido a que en cada una de las síntesis, la cantidad obtenida de material es muy reducida, y es bastante elevado el tiempo necesario para conseguir una buena limpieza. La concentración de hematita P utilizada ha debido ser muy superior a la de las restantes muestras, como consecuencia de que al presentar menor radio de poro que las demás, se hacía muy difícil la penetración, para concentraciones menores. Una vez secas las placas a temperatura ambiente, se mantuvieron a 60 °C durante 6 horas en una estufa de convección y posteriormente en un desecador con CaCl₂ hasta su utilización en el experimento.

Las placas utilizadas para precontacto (sistemas (i) y (iii)), se dejaron, justo antes de su utilización, en contacto con el vapor del líquido correspondiente (2-3 horas para n-decano; 8 horas para el agua y 12 horas para el caso de la formamida), de acuerdo con lo sugerido por otros autores (Durán y cols., 1994, 1995).

En la aplicación del modelo de van Oss (tanto para penetración, como para ángulo de contacto), se utilizaron los datos bibliográficos de la Tabla I, donde se especifican los valores de las componentes de tensión superficial de los líquidos de prueba utilizados (van Oss y Good, 1989).

Tabla I. Componentes de la tensión superficial de los líquidos utilizados en los experimentos de wicking y ángulo de contacto en mJ/m² y a 20° C (van Oss, 1989).

Líquido	γ^{LW}	γ^+	γ^-	γ
Agua	21.8	25.5	25.5	72.8
Formamida	39.0	2.28	39.6	58.0
n-decano	23.8	0.0	0.0	23.8
Diodometano	50.8	0.0	0.0	50.8

La penetración de los líquidos en las placas, se hizo estando éstas en posición horizontal, en cámara cerrada, y trasladando el líquido desde el recipiente que lo contenía hasta las placas, mediante una pieza de tejido situado a la misma altura en ambos. No se midió a distancias superiores a los tres cm. Debido a que para estos sólidos es elevado el tiempo de penetración (≈ 1 h para 3 cm en gran parte de las placas), el efecto de evaporación, a partir de esa distancia, ya no es despreciable frente al del esparcimiento del líquido (Chibowski, 1993), por lo que dejaría de ser lineal la dependencia $x^2=f(t)$. Desde un punto de vista experimental, la ecuación de Washburn solo es válida en un limitado intervalo de distancias de penetración.

Para cada uno de los líquidos y cada muestra sólida se han utilizado al menos 6 placas (tres para los sólidos “secos” y otras tres para “precontacto” con el vapor del mismo líquido). Cada pendiente $x^2=f(t)$ (para una placa y un líquido determinados) se obtiene mediante ajuste por mínimos cuadrados de los datos x^2-t .

Una vez conocidos los valores de las pendientes, se calculan las componentes de la tensión superficial de las muestras utilizando las siguientes ecuaciones: (42) para obtener R utilizando el líquido n-decano en “precontacto”; (45) y (46) para obtener γ_s^{LW} , utilizando también n-decano, pero para los sólidos no precontactados; y (59) para obtener γ_s^+ y γ_s^- con agua y formamida (en situación “seco” y “precontacto”).

La medida de ángulos de contacto se ha realizado mediante un telegoniómetro Ramé-Hart 100-07-00, que permite observar las gotas de líquido depositadas sobre un sólido. Dispone de un conjunto de tornillos micrométricos que permiten los desplazamientos verticales y horizontales del sustrato, así como de un limbo graduado para la medida del ángulo con precisión de $\pm 1^\circ$. El uso de una microjeringa Gilson permite controlar el volumen de la gota depositada entre 2 y 4 μl .

La superficie del sólido a estudiar se tendría que haber obtenido por compresión del material seco en una prensa hidráulica. Pero en la síntesis de nuestras muestras se obtiene un rendimiento tan bajo que no fue posible conseguir cantidad suficiente de material (hematita P), como para preparar comprimidos con

los que determinar con la máxima precisión posible los ángulos de contacto de los tres líquidos utilizados. El método se modificó por esta causa: sobre portaobjetos de microscopio se depositó directamente suspensión de forma similar a la metodología seguida en la técnica de penetración. Tras comprobar por microscopía óptica que la superficie obtenida era realmente homogénea y que las gotas depositadas eran estables, se procedió a realizar las medidas experimentales. Se pudo comprobar que el ángulo de contacto medido era realmente característico de la hematita P y no del sustrato de vidrio.

Solamente se aplicó esta técnica a la muestra hematita P. Se hizo así para poder comparar los valores de γ obtenidos para ella mediante dos técnicas diferentes y sobradamente válidas (penetración y ángulo de contacto), ya que fue la sustancia que presentó mayor obstáculo a la penetración de los líquidos.

V.5. Resultados y discusión.

Como se puede observar en las Figs. 1-5, en todos los casos las dependencias del tiempo de penetración en función del cuadrado de la distancia penetrada, para cada uno de los líquidos y muestras sólidas, cumplen la linealidad predicha por la ecuación de Washburn (36).

Nótese que son menores los valores de las pendientes para las placas en “precontacto” que para las “secas”: la penetración se realiza a mayor velocidad cuando la placa ha estado previamente en contacto con el vapor del líquido (van Oss, 1991; Chibowski, 1993). Físicamente, el hecho de formarse una capa de líquido favorece el avance del mismo, debido al menisco cóncavo formado en los capilares cuando sobre sus paredes se deposita la película (Adamson, 1982). Además, la penetración del líquido n-decano es la que se lleva a cabo en menor tiempo. Su pendiente es menor como consecuencia de que interacciona con la fase sólida sólo mediante fuerzas de dispersión (sus valores de γ^+ y γ^- son nulos).

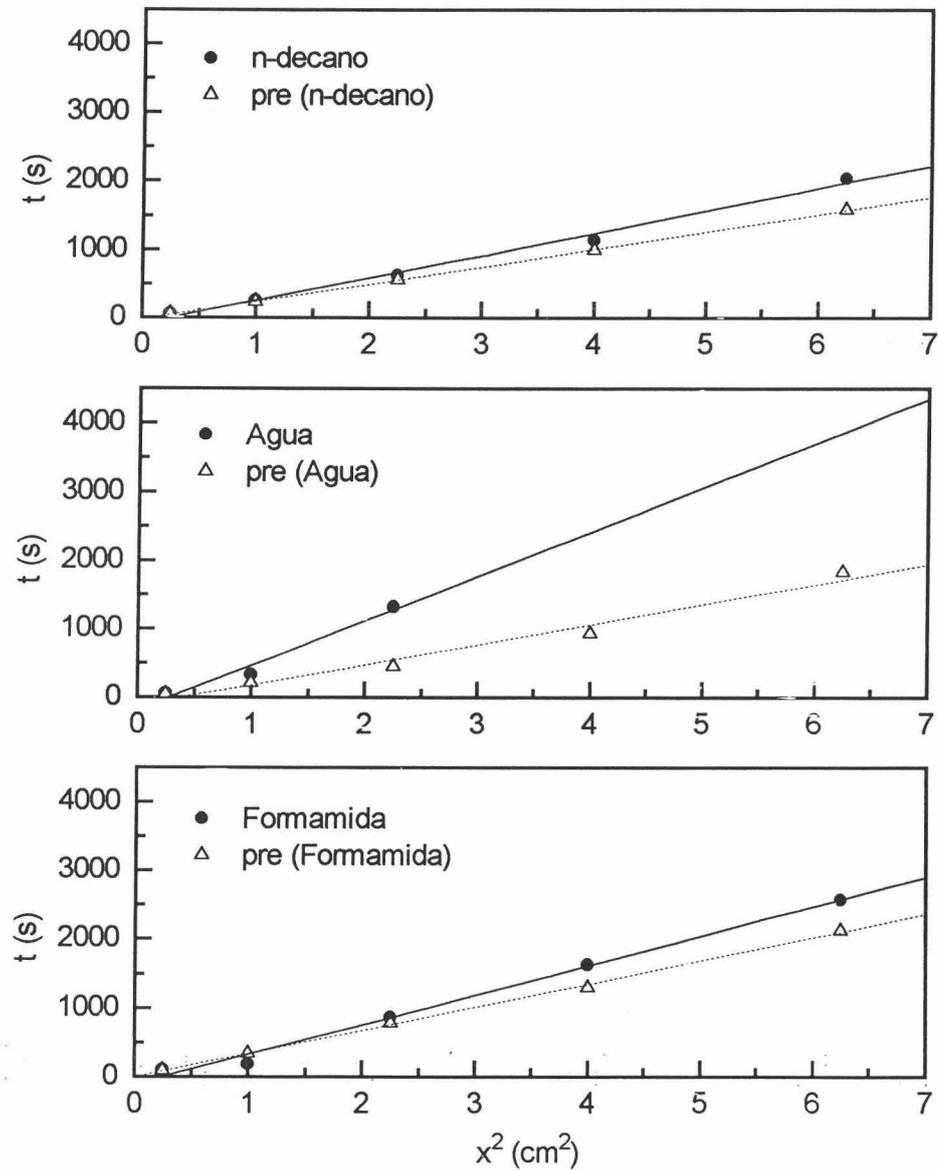


Fig.1. Tiempo de penetración en función de la distancia penetrada al cuadrado, para todos los líquidos ensayados, de la muestra Hematita G.

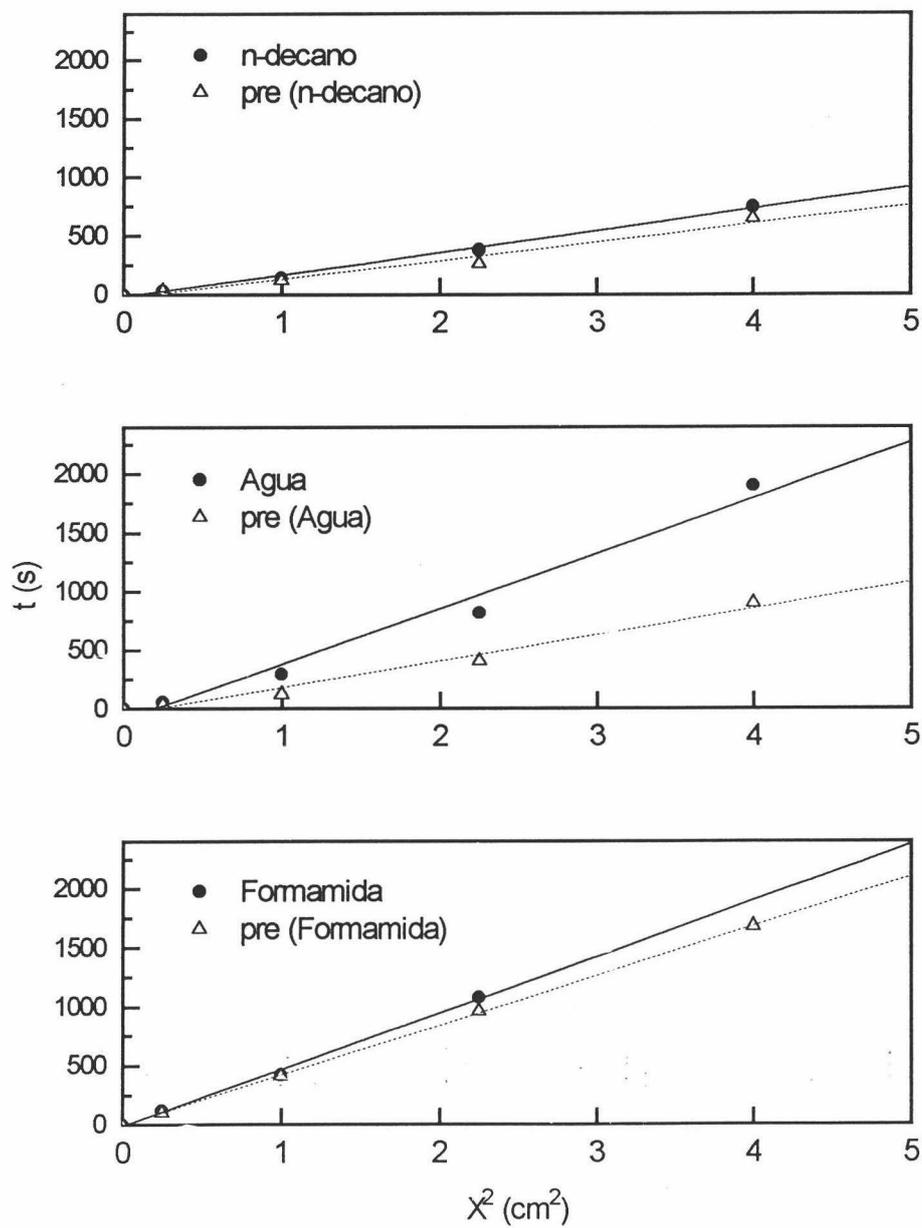


Fig.2. Como Fig.1, para la muestra OA9.

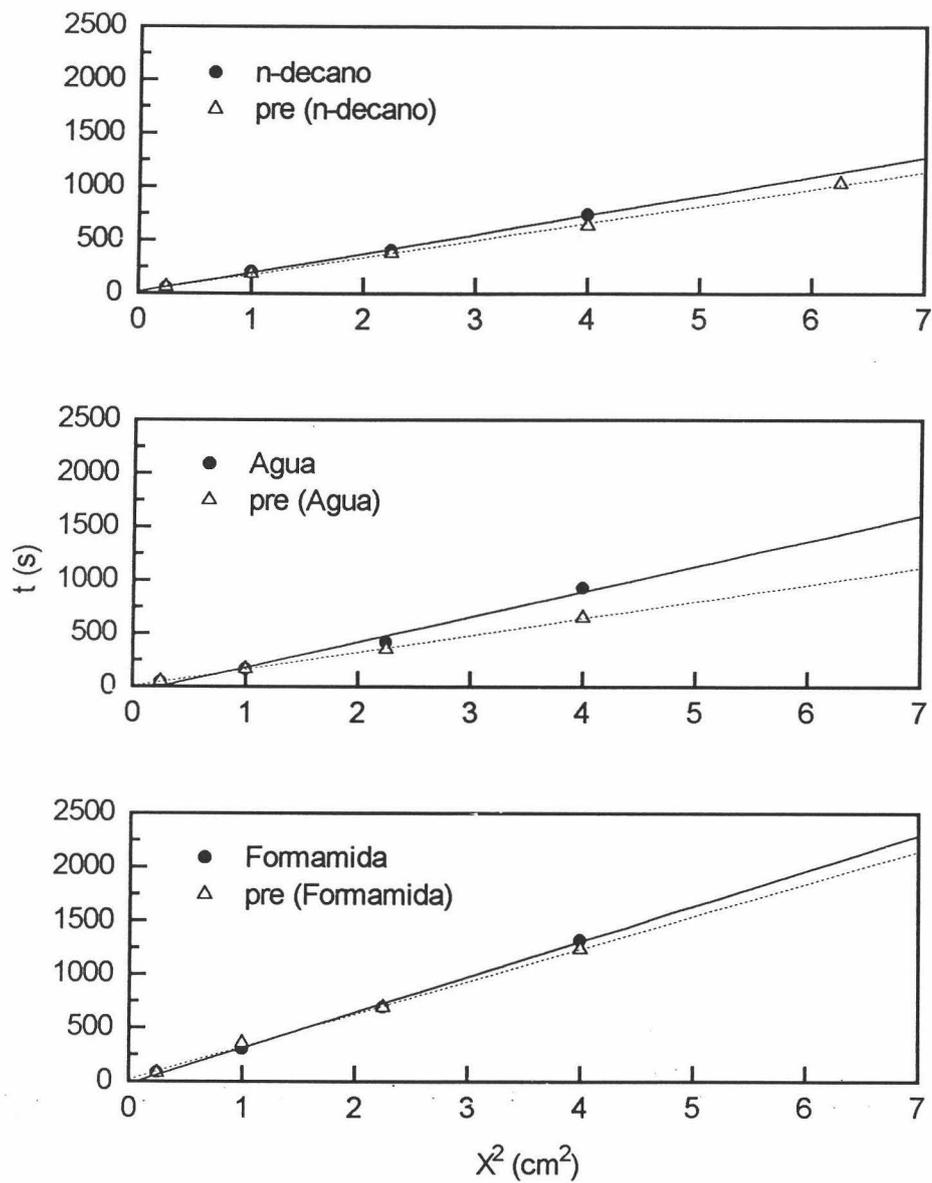


Fig.3. Como Fig.1, para la muestra OB9.

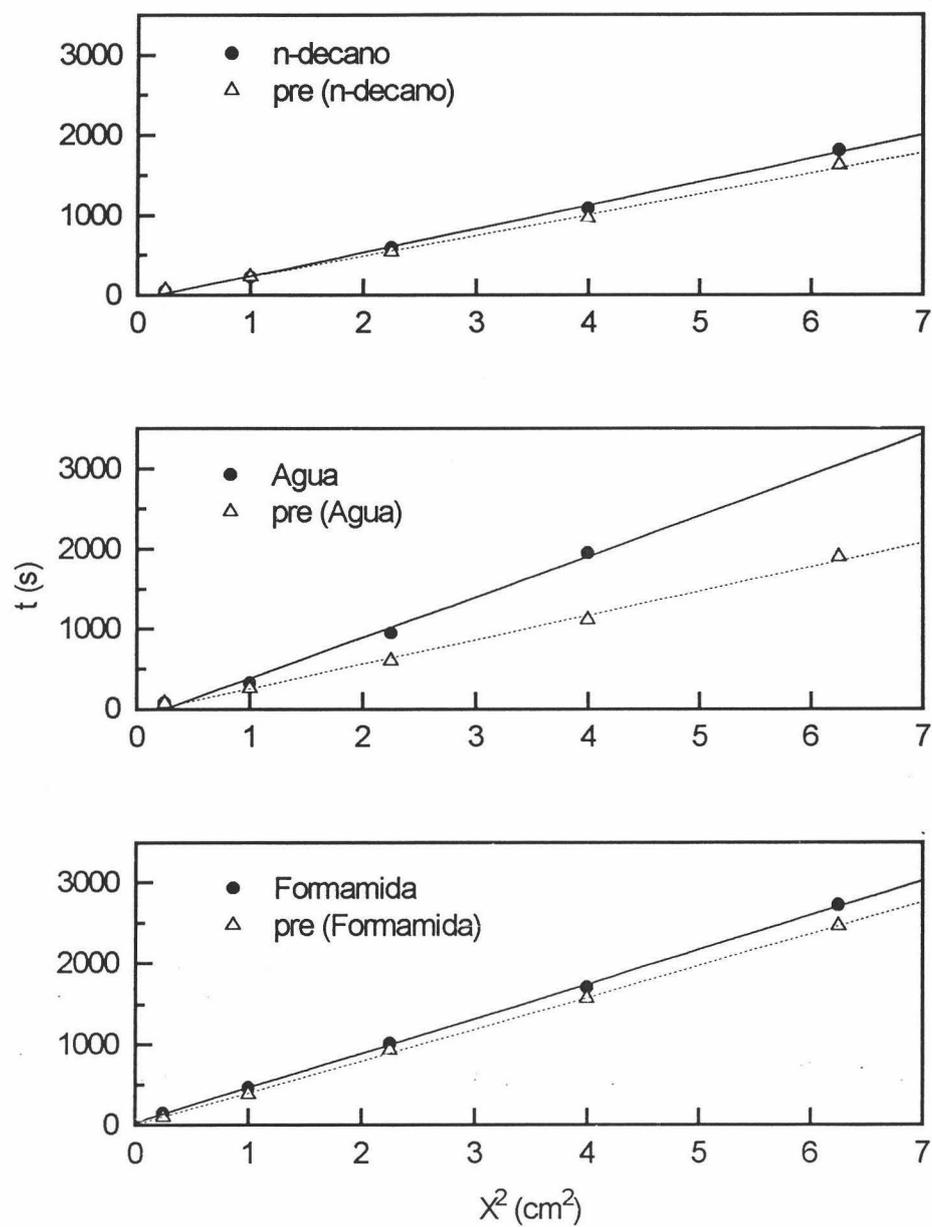


Fig.4. Como Fig.1, para la muestra OC9.

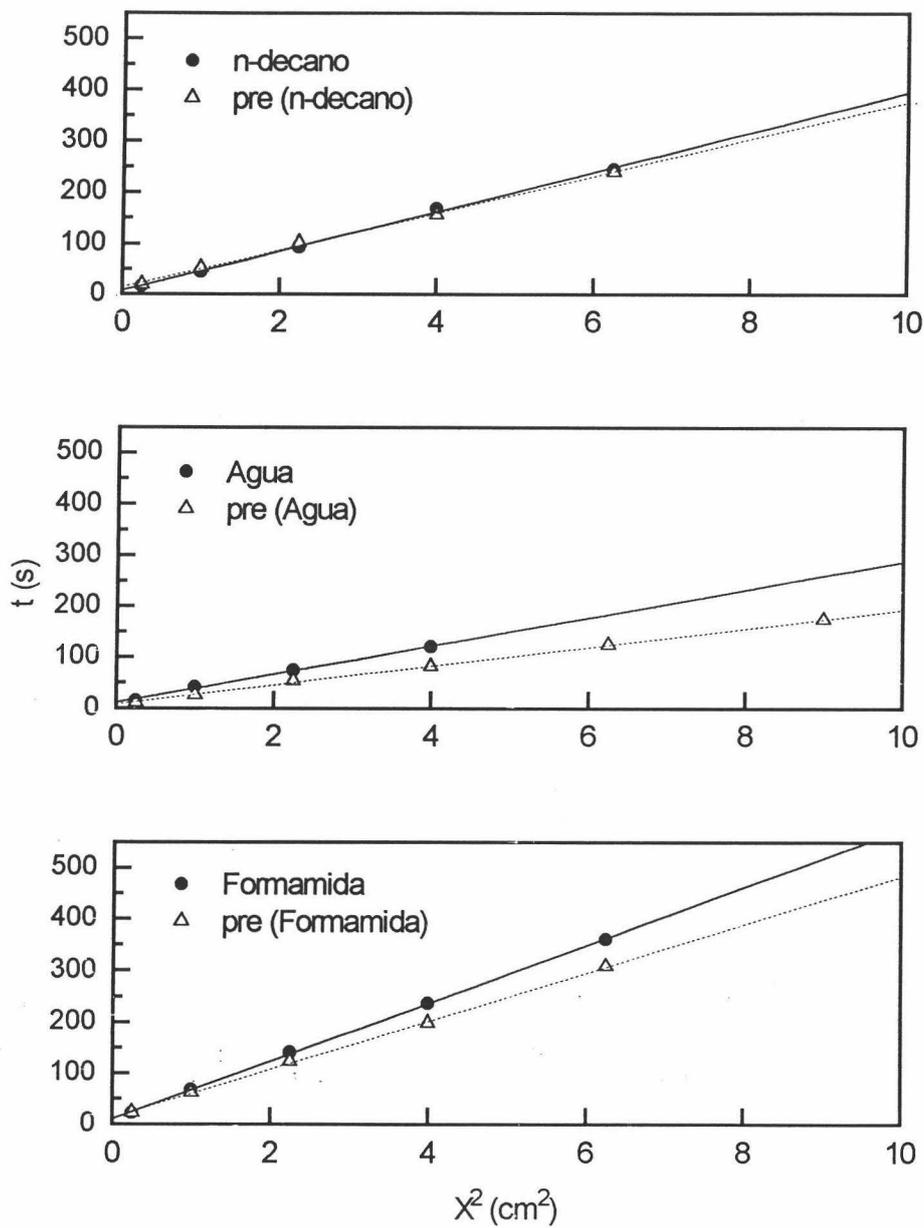


Fig.5. Como Fig.1, para la muestra Y_2O_3 .

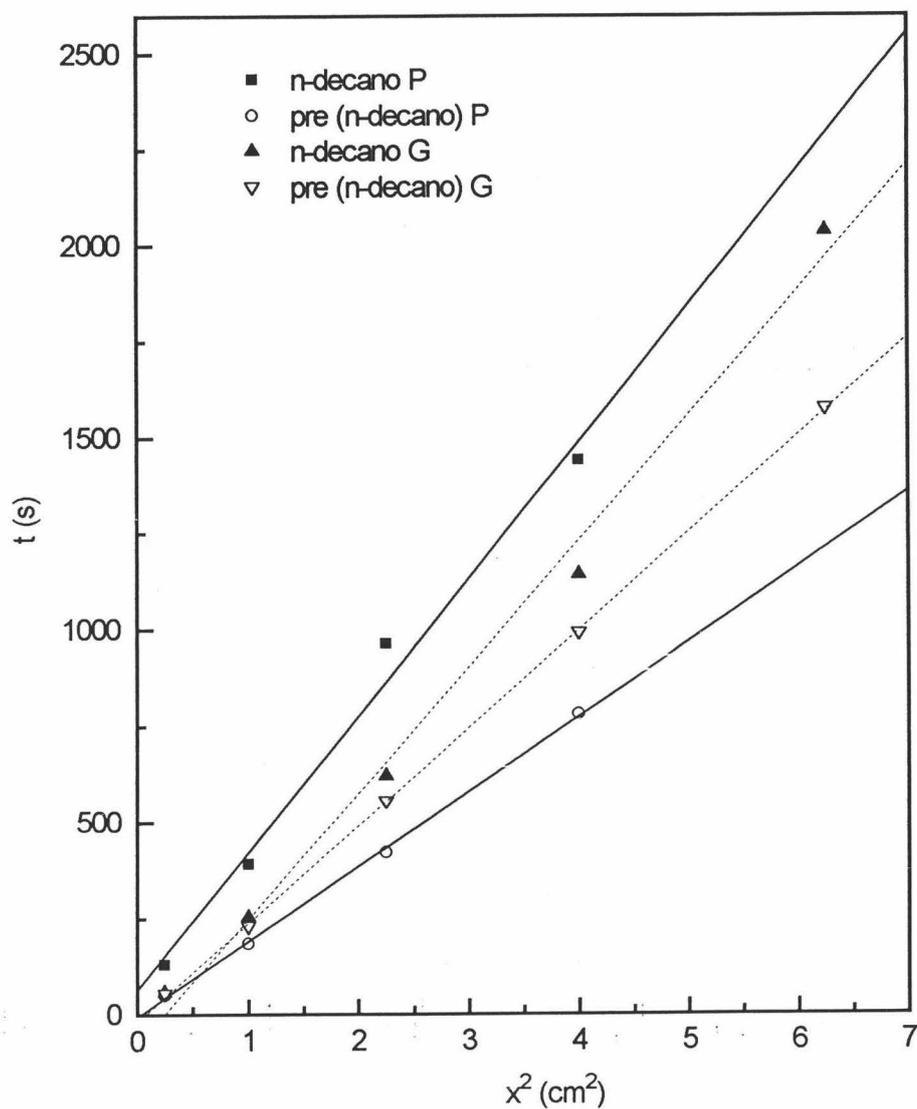


Fig.6. Tiempo de penetración en función de la distancia al cuadrado, mediante "thin-layer wicking", para las muestras Hematita P y G. Líquido usado: *n*-decano.

V.5.1. Componentes de la energía libre superficial de los núcleos de hematita.

Los experimentos de *thin-layer wicking* se realizaron con las dos muestras de hematita (P y G). En la Fig.6 están representadas, como ejemplo, las funciones $t=f(x^2)$ para ambas muestras, obtenidas con el líquido n-decano en situación “seca” y “precontacto” con el vapor del mismo líquido durante 2 h.

De los valores medidos para n-decano en situación “precontacto”, se ha calculado el radio de poro efectivo R, siendo los resultados $R = 281 \pm 2 \text{ \AA}$ (muestra G) y $R = 372 \pm 6 \text{ \AA}$ (muestra P). A pesar de que la muestra P la constituyen partículas de menor tamaño, el radio de poro efectivo ha resultado ser superior; esos valores no deben ser comparados entre sí, pues la fracción de volumen de ambas muestras no era la misma.

Los valores de la componente γ_s^{LW} se han calculado a partir de los obtenidos con n-decano en placa “seca” y mediante las Ecs.(45) y (46). Finalmente, de los experimentos de penetración con los líquidos polares, formamida y agua, se han obtenido γ_s^+ y γ_s^- para las dos hematitas. Los resultados de estos cálculos se reflejan en la Tabla II. Como se puede observar en las dos primeras líneas de la Tabla, hay una significativa diferencia entre los valores obtenidos de γ_s^{LW} para las dos muestras P y G. Dadas las dificultades involucradas en el proceso de preparación y penetración para la muestra de menor tamaño, las diferencias pueden ser en principio asociadas a errores experimentales en la determinación de la velocidad de penetración en “*thin-layer wicking*” de la hematita P. Por este motivo, y para clarificar el verdadero valor de las componentes de la energía libre superficial de esta muestra, se ha utilizado, además, el método del ángulo de contacto con estas mismas partículas. Para los líquidos polares formamida y agua, y el líquido apolar diiodometano, se midieron los valores de ángulo de contacto que aparecen en la Tabla III.

La aplicación de la ecuación de Young (59), dio como resultado los valores de γ que están reflejados en la Tabla II. Como se puede observar, son ligeramente

Tabla II. Componentes de la energía libre superficial de las muestras de hematita P y G, determinadas por "thin-layer wicking" (mJ/m^2). Además, se incluyen los valores para la muestra P obtenidos mediante ángulo de contacto.

Muestra	Método	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{TOT}
Hem. G	thin-layer	45.8 ± 1.3	≈ 0	57 ± 5	45.8 ± 1.3
Hem. P	thin-layer	36.3 ± 1.0	≈ 0	54.5 ± 0.6	36.3 ± 1.0
Hem. P	áng. cont.	48.5 ± 0.7	≈ 0	58.5 ± 1.0	48.5 ± 0.7

Tabla III. Valores de ángulo de contacto de la hematita P.

Muestra	Diiodometano ($\pm 0.5^\circ$)	Formamida ($\pm 1^\circ$)	Agua ($\pm 0.5^\circ$)
Hematita P	17.5	31	21.5

superiores a los obtenidos con la técnica wicking (excepto γ_s^+ , cuyo valor es en todo caso prácticamente nulo). La diferencia encontrada en el valor de γ_s^- entra dentro de los márgenes del error experimental, pero la mayor discrepancia aparece para γ_s^{LW} . El hecho de que γ_s^{LW} , obtenida para la muestra G (mediante penetración en capa fina) sea comparable al que se ha deducido para la muestra P (a partir de datos de ángulo de contacto), y teniendo en cuenta que las propiedades termodinámicas superficiales dependen prioritariamente de la naturaleza del sólido y no de su tamaño, nos hace pensar que el valor correcto de γ_s^{LW} es el común de hematita G (penetración en capa fina) y hematita P (ángulo de contacto). No es de extrañar demasiado este resultado, si se tiene en cuenta la gran dificultad experimental que se tuvo al preparar las placas para wicking con hematita P. A pesar de utilizar una concentración de partículas muy elevada (150 mg/ml), fue muy difícil obtener placas homogéneas en las que se produjese una buena penetración.

V.5.2. Determinación de la energía libre superficial de las partículas recubiertas.

Se ha seguido un procedimiento similar para la caracterización termodinámica de las partículas compuestas. En la Fig.7 se muestra un ejemplo en el que se pueden comparar los valores de las pendientes $t = f(x^2)$ para la penetración de la formamida en placa "limpia" de las muestras puras hematita y óxido de itrio, y las recubiertas OA9, OB9 y OC9. La diferente naturaleza de las interacciones interfaciales entre los distintos sólidos y el líquido se puede observar cualitativamente en estas gráficas. La comparación cuantitativa se puede hacer mediante los datos de la Tabla IV, donde se dan los valores de R y γ_s^{LW} , y de la Tabla V que incluye los valores de γ_s^+ , γ_s^- y γ_s de todos los sólidos estudiados, incluyendo la hematita pura, de la que se ha tomado el valor obtenido por la técnica wicking para la muestra G.

Todas las muestras presentan un radio de poro del mismo orden de magnitud, excepto el Y_2O_3 comercial, en el que el valor es muy superior, pues de hecho, también lo es el tamaño de sus partículas.

El valor más alto de la componente γ_s^{LW} (Tabla IV) es el obtenido para la muestra Y_2O_3 , y el menor es el de la hematita. Las partículas recubiertas se comportan, en general, en función de la calidad y grosor del recubrimiento, ya analizado por otras técnicas (TEM y caracterización química superficial). Estas partículas adquieren valores comprendidos entre el del material del recubrimiento (Y_2O_3) y el núcleo ($\alpha-Fe_2O_3$), aproximándose más a los valores del óxido de itrio, conforme el grado de recubrimiento es superior (muestras OA9, OB9 y OC9), lo que confirma un buen recubrimiento de la hematita por óxido de itrio. No obstante, las restantes partículas alcanzan valores que no difieren demasiado de ellos, excepto OB2 y OB12, cuyos valores están incluso por debajo de los de la hematita.

Los valores obtenidos de γ_s^+ (Tabla V) son prácticamente despreciables, por lo que se pueden considerar nulos dentro del error experimental. Todas son, pues, sustancias monopolares (donantes de electrones) en el sentido dado al término por

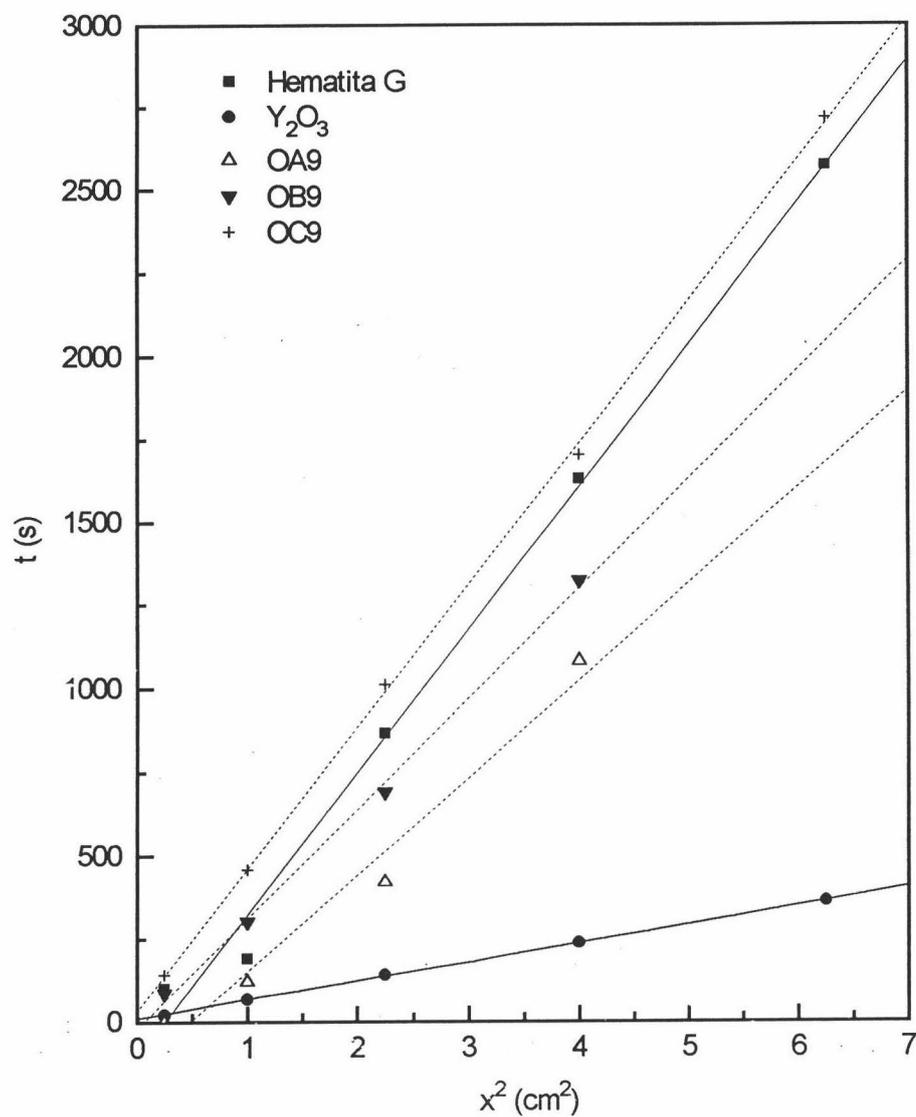


Fig.7. Tiempo de penetración de formamida en función de la distancia al cuadrado, para las muestras indicadas (placa "seca").

Tabla IV. Radio de poro efectivo, R , y componente γ_s^{LW} , de la energía libre superficial de los sólidos estudiados.

Muestra	R (10^{-8} cm)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)
Hematita G	281.3± 2.2	45.8± 1.3
Y ₂ O ₃	2040± 6	50.6± 0.8
OA9	465± 4	48.1± 1.1
OB9	451± 8	49.8± 1.0
OC9	287± 8	48.7± 0.8
OB2	400± 2	39.6± 2.2
OB12	260± 3	39.1± 0.9
OB15	399± 9	46.9± 0.4

Tabla V. Energía libre superficial, γ_s , y sus componentes ácido-base (γ_s^+ , γ_s^-) de los sólidos estudiados.

Muestra	γ_s^+ (mJ/m ²)	γ_s^- (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
Hematita G	≈0	57± 5	53.8± 1.3
Y ₂ O ₃	≈0	42.9± 1.2	55.3± 0.8
OA9	≈0	45± 3	53.6± 1.1
OB9	≈0	46± 3	53.4± 1.0
OC9	≈0	46.4± 1.9	53.1± 0.8
OB2	≈0	46.8± 0.4	52± 18
OB12	≈0	45.5± 1.3	53± 30
OB15	≈0	46.3± 1.2	52.7± 0.4

van Oss: pueden tener interacciones ácido-base con fases de cualquier polaridad (γ^+ , γ^- , o ambas, diferentes de cero) pero la fuerzas AB no contribuyen a su energía libre de cohesión. Esto es, en esencia, similar a lo que otros autores han obtenido para diferentes compuestos inorgánicos (Chibowski, 1992; Chibowski y Holysz, 1992; Durán y cols. (1994) para CdS; Durán y cols. (1995) para ZnS sintético). Es bastante general el comportamiento monopolar en los materiales inorgánicos, aunque Janczuk y cols. (1992, 1993, 1994) han encontrado un carácter bipolar en calconita y galena.

El valor más alto de γ_s^- corresponde a la hematita (57 mJ/m²) y el menor al óxido de itrio (42.9 mJ/m²), estando comprendidos entre ellos los valores de todas las muestras recubiertas; aunque sus valores son más aproximados al del óxido de itrio que a la hematita (~46 mJ/m²). La componente electrón-donante, γ_s^- , es muy sensible a la composición superficial de las partículas: la disminución de γ_s^- en las muestras, por efecto del recubrimiento, es evidente en todas ellas. No obstante, el hecho de que el valor de γ_s^- en las muestras compuestas sea ligeramente mayor que en el óxido de itrio puro, parece indicar que el recubrimiento es algo poroso, y las propiedades del núcleo afectan ligeramente a la energía libre superficial de las partículas compuestas.

V.5.3. Contribución de las interacciones LW y AB a la energía de interacción entre partículas.

Como ya hemos mencionado, una caracterización termodinámica exhaustiva como la descrita no sólo tiene interés de por sí, esto es, desde el punto de vista fundamental. Las interacciones implicadas en la determinación de la energía libre superficial de los sólidos se manifiestan en fenómenos como la agregación de partículas en suspensión o su adhesión a diferentes sustratos. La idea que subyace a nuestro estudio es que las metodologías empleadas, junto con su base teórica, permiten, por un lado, especificar completamente la componente LW de la energía de interacción entre partículas dispersas (contemplada, junto con la repulsión electrostática entre dobles capas, en la teoría clásica DLVO), y, por otro lado, cuantificar igualmente las contribuciones no-DLVO a la energía total, que se relacionan con la componente AB de la tensión superficial tanto del sólido en

suspensión como del medio líquido.

Consideramos aquí la importancia de los términos LW y AB de la energía de interacción entre las partículas descritas en este trabajo (fase 1) en medio acuoso (fase 2):

$$\Delta G_{121} = \Delta G_{121}^{LW} + \Delta G_{121}^{AB} \quad (60)$$

Haciendo uso de la ecuación (35), pueden obtenerse los valores de ΔG_{121}^{LW} y ΔG_{121}^{AB} que se muestran en la Tabla VI. En la misma, se puede observar que para todas las muestras, el intercambio energético debido a la componente LW es bastante menor (del orden de la tercera parte) que la componente AB, siendo, además, negativa. Por tanto, la variación de la energía libre de interacción total es debida, principalmente, a la componente AB.

Tabla VI. *Energía libre de interacción entre partículas y sus componentes AB y LW en medio acuoso.*

Muestra	ΔG_{121}^{LW} (mJ/m ²)	ΔG_{121}^{AB} (mJ/m ²)	ΔG_{121} (mJ/m ²)
Hematita G	-8.8± 0.8	45± 6	36± 7
Y ₂ O ₃	-12.0± 0.6	28.1± 1.7	16.2± 2.2
OA9	-10.3± 0.7	31± 5	20± 5
OB9	-11.4± 0.7	33± 4	21± 5
OC9	-10.7± 0.5	33± 3	23± 3
OB2	-5.3± 1.1	30± 8	24.5± 2.4
OB12	-5.0± 0.4	27± 17	22± 13
OB15	-9.5± 0.2	32.4± 1.6	22.9± 1.8

El hecho de que sea positiva la contribución AB indica que la naturaleza fuertemente monopolar de todas las muestras provoca una significativa repulsión entre las partículas. La interacción LW, debida a la contribución apolar, siempre atractiva en estos casos, es mucho menos intensa, provocando por ello menores valores de energía libre.

La comparación entre los distintos tipos de partículas muestra que la hematita (tanto tipo P como G) debe ser la más estable en suspensión (ΔG_{121} máximo, ≈ 35 mJ/m²), seguida de las partículas recubiertas, todas ellas con valores similares (≈ 22 mJ/m²) y más próximos al del óxido de itrio, que sería, en este caso, el compuesto más inestable (15.7 mJ/m²). Este mismo orden se encuentra para la contribución AB. Por el contrario, ΔG_{121}^{LW} varía mucho menos de unos sistemas a otros, pero en todo caso la atracción sería máxima en Y₂O₃ y mínima en hematita. Para cualquiera de las magnitudes consideradas, las muestras mejor recubiertas, OA9, OB9 y OC9 son las que toman valores de ΔG_{121} más cercanos a los del óxido de itrio, lo cual es otra manifestación de la similitud entre la composición de las partículas con núcleo de α -Fe₂O₃ y recubrimiento de Y₂O₃ y las formadas sólo por óxido de itrio.

V.5.4. Influencia de los valores de γ_L^\pm de los líquidos ensayados sobre la energía libre superficial de los sólidos.

En un trabajo reciente, Lee (1996) ha cuestionado los valores de igualdad, para todas las temperaturas, de las componentes γ_L^+ y γ_L^- del agua tras tener en consideración algunas críticas hechas a la teoría que nos permite obtener las componentes γ^{AB} , y el enfoque solvatocrómico, que da diferentes valores de la capacidad de donar hidrógenos y de aceptar hidrógenos para muchos ácidos y bases (Taft y Kamlet, 1976). De este estudio, Lee ha concluido que, a 20 °C, la igualdad $\gamma_L^+ = \gamma_L^-$, para el agua, no debe darse por válida, lo que afecta a gran cantidad de materiales cuyos valores de γ^- se estiman usando como referencia las componentes del agua. De hecho, la obtención de determinados parámetros solvatocrómicos mediante espectroscopía, permite obtener los siguientes valores para el agua a temperatura ambiente: $\gamma_L^+ = 34.2$ mJ/m² y $\gamma_L^- = 19$ mJ/m². Bajo esas condiciones, la capacidad de donar hidrógenos del agua prevalece sobre su capacidad aceptora.

Tabla VII. Componentes de la tensión superficial (mJ/m^2) a $20\text{ }^\circ\text{C}$ de los siguientes líquidos, propuestos por Lee (1996):

Líquido	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Agua	58	21.8	51	34.2	19
Formamida	72.8	39	19	3.1	29.1

Tabla VIII. Componente electrón donante y energía libre de interacción entre partículas (AB y Total) para los sólidos indicados, cuando las componentes de γ_L son las de la Tabla VII.

Muestra	γ_s^- (mJ/m^2)	$\Delta G_{121}^{\text{AB}}$ (mJ/m^2)	ΔG_{121} (mJ/m^2)
Hematita G	43 ± 4	45 ± 6	36 ± 7
Y_2O_3	$32,1 \pm 0.9$	28.4 ± 1.7	16 ± 5
OA9	33.6 ± 2.5	31 ± 5	21 ± 5
OB9	34.1 ± 2.2	33 ± 4	21 ± 5
OC9	34.7 ± 1.4	34 ± 3	23 ± 3
OB2	34.9 ± 0.3	30 ± 8	25 ± 9
OB12	34.0 ± 0.9	27 ± 18	22 ± 18
OB15	34.6 ± 0.9	32.8 ± 1.6	23.2 ± 1.8

Indirectamente, esta nueva aproximación tiene como consecuencia el cambio en los valores de γ_L^+ y γ_L^- de los líquidos ensayados tanto en los experimentos de penetración como de ángulo de contacto. La Tabla VII resume los cambios implicados en los líquidos de interés para nuestro trabajo. A continuación analizaremos el efecto que produce este nuevo enfoque sobre los valores de tensión

superficial de todas nuestras muestras y sobre los valores de ΔG_{121}^{AB} y ΔG_{121} (Tabla VIII). No se ha incluido el valor de γ_s^+ porque prácticamente es cero, también en este caso, teniendo en cuenta el error experimental.

Comparando los datos dados en la Tabla VIII con los que figuran en la Tabla V se puede observar que, si se usa la aproximación de Lee, γ_s^- disminuye en aproximadamente 10 mJ/m^2 para todos los sólidos, lo que indicaría menor capacidad de donar electrones.

Es de interés la comparación entre ΔG_{121}^{AB} y ΔG_{121} pues de hecho se trabaja normalmente estando estas partículas dispersas en medio acuoso. Se observa que prácticamente no se modifican. Por tanto, cualquier conclusión acerca de la estabilidad de las suspensiones estudiadas, no queda afectada por los valores que se tomen para las componentes ácido-base de la tensión superficial del agua.

V.6. Conclusiones.

Podemos resumir las aportaciones más destacables de este capítulo en las siguientes conclusiones:

1. Usando un modelo termodinámico aplicable a la interfase sólido/líquido, ha sido posible llevar a cabo una completa caracterización termodinámica superficial de las partículas sintetizadas. Para ello, se han utilizado determinaciones experimentales de ángulos de contacto y velocidad de penetración de diferentes líquidos patrón. En algún caso se aplicaron ambas técnicas para contrastar sus resultados.

2. El modelo permite caracterizar el sólido mediante tres componentes de su energía libre superficial: γ_s^{LW} (Lifshitz-van der Waals, representativa de las interacciones no polares o dispersivas en la interfase), γ_s^+ (aceptor de electrones o ácido de Lewis) y γ_s^- (donante de electrones o base de Lewis). Estas dos últimas contribuciones (polares) contienen información sobre interacciones de corto alcance, a las que se suele llamar fuerzas de solvatación, estructurales o, en caso de medio

acuoso, fuerzas de hidratación.

3. La diferente naturaleza de las superficies de hematita, Y_2O_3 y partículas recubiertas, se manifiesta en cambios sufridos por las interacciones interfaciales entre el sólido y los líquidos de ensayo, y en general, en diferentes contribuciones a la energía superficial total de cada tipo de sólido. Así:

i) El óxido de itrio puro es el que presenta un valor más alto de la componente γ_s^{LW} , que es mínima para la hematita. Las partículas recubiertas se comportan, en general, en función de la calidad y grosor de su recubrimiento, presentando valores de γ_s^{LW} más próximos a los del óxido de itrio mientras mayor sea el grado de recubrimiento (muestras OA9, OB9 y OC9).

ii) La componente electrón-donante, γ_s^- , de la tensión superficial es el parámetro más sensible a la composición superficial de las partículas. Así, la hematita pura tiene un valor de $\gamma_s^- \approx 30\%$ mayor que el óxido de itrio. Los resultados indican una disminución de esta componente en las muestras recubiertas, aunque sin alcanzar en ningún caso el valor relativamente pequeño del Y_2O_3 , lo cual parece sugerir cierta porosidad en el recubrimiento.

iii) Dentro del error experimental, los valores obtenidos para γ_s^+ no son significativamente distintos de cero en ninguna de las muestras. Todas son, pues, sustancias monopares (donantes de electrones), y podrán tener interacciones ácido-base con fases de cualquier polaridad. Sin embargo, las fuerzas AB no contribuirán a su energía libre de cohesión.

4. A partir de la caracterización superficial descrita, se han podido calcular las componentes polar (AB) y Lifshitz-van der Waals (LW) de la energía de interacción entre partículas en medio acuoso. La naturaleza fuertemente monopolar de todos los sistemas provocaría una significativa repulsión hidrofílica entre sus partículas, si bien se observan variaciones en la intensidad de dicha repulsión. En concreto, la hematita pura debe ser la más estable en suspensión (máximo ΔG), seguida de las partículas recubiertas, todas ellas con valores similares y más

próximos al del óxido de itrio, que sería, en este caso, el compuesto más inestable.

V.7. Bibliografía.

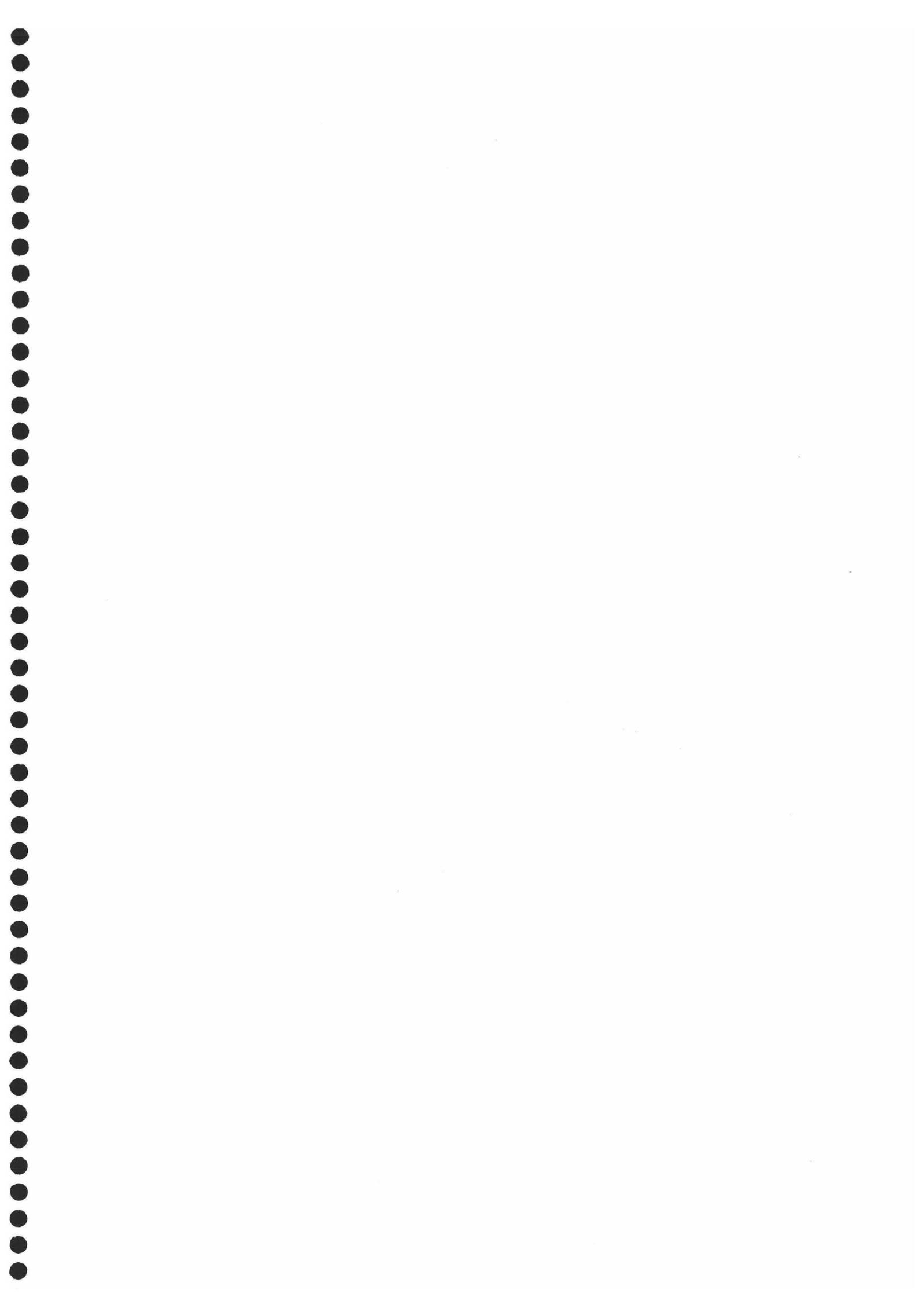
- Adamson, A.W., *"Physical Chemistry of Surfaces"*, 4ª Ed., John Wiley and Sons, New York (1982).
- Allen, L.M., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 287 (1969).
- Chaudhury, M.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 174 (1987).
- Chaudhury, M.K., *"Fundamentals of Adhesion"* (Ed. Lee, L.H.), Plenum Press, New York. (1991).
- Chaudhury, M.K., Good, R.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 292 (1983).
- Chibowski, E., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 1069 (1992).
- Chibowski, E., "Solid Surface Free Energy Components Determination by the Thin-Layer wicking Technique". En: *"Contact Angle, Wettability and Adhesion"* (Ed. Mittal, K.L.) VSP, Utrecht, Holanda 641 (1993).
- Chibowski, E., Holysz, L. *Langmuir*, **8**, 710 (1992).
- Chibowski, E., González-Caballero, F., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 1195 (1993a).
- Chibowski, E., González-Caballero, F., *Langmuir*, **9**, 330 (1993b).
- Chibowski, E., Kerkeb, M.L., González-Caballero, F., *Langmuir*, **9**, 2493, (1993).
- Christenson, H.K. *J. Disp. Sci. Technol.*, **9**, 171 (1988).
- Christenson, H.K., Horn, R.G., *Chemical Scripta*, **25**, 37 (1985).
- Debye, P., *Physik*, z. **22**, 302, (1921).
- Derjaguin, B.V., *Dis. Faraday Soc.*, **18**, 85, (1954).
- Durán, J.D.G., Delgado, A.V., González-Caballero, F., Chibowski, E., *Material Chem. Phys.*, **38**, 42 (1994).
- Durán, J.D.G., Guindo, M.C., Delgado, A.V., *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 436 (1995).
- Durán, J.D.G., Guindo, M.C., Delgado, A.V., González-Caballero, F., *Langmuir*, **11**, 3648 (1995a).
- Durán, J.D.G., Zurita, L., Guindo, M.C., Delgado, A.V., González-Caballero, F., *Applied Surf. Sci.*, **81**, 1 (1994b).
-

- Fowkes, F.M., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2538 (1963).
- Fowkes, F.M., Mostafa, M.A., *I.E.C. Prod. Res. Div.*, **17**, 3 (1978).
- Giese, R.F., Constanzo, P.M., van Oss, C.J., *Phys. Chem. Minerals*, **17**, 661 (1991).
- Good, R.J., "Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review".
En: "Contact Angle, Wettability and Adhesion", (Ed. Mittal, K.L.), Utrecht, The Netherlands (1993).
- Good, R.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 3 (1977).
- Good, R.J., Girifalco, L.A., *J. Phys. Chem.*, **64**, 561 (1960).
- Hamaker, H.C., *Physica*, **4**, 1058 (1937a).
- Horn, R.G., Israelachvili, J., *J Chem. Phys.*, **75**, 1400 (1981).
- Ip, S.W., Toguri, J.M., *J Mater Sci.*, **29**, 688 (1994).
- Israelachvili, J., "Intermolecular and Surface Forces", 2^a Ed., Academic Press, Londres (1991).
- Janczuk, B., Chibowski, E., Bialopiotrowicz, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 533 (1984).
- Janczuk, B., Chibowski, E., Bialopiotrowicz, T., *Mater. Chem. Phys.*, **15**, 489 (1987).
- Janczuk, B., Chibowski, E., Bialopiotrowicz, T., González-Caballero, F., *Colloids and Surfaces*, **35**, 41 (1989).
- Janczuk, B., Chibowski, E., Guindo, M.C., Wójcik, W., González-Caballero, F., *Mater. Chem. Phys.*, **37**, 64 (1993).
- Keesom, W.H., *Physik*, z **22**, 129, 643 (1921).
- Laskowski, J.S., Pugh, R.J., "Dispersion Stability and Dispersing Agents".
En: "Colloid Chemistry in Mineral Processing", cap.4, Ed. Elsevier, Londres (1992).
- Lee, L.H., *Langmuir*, **12**, 1681 (1996).
- Lifshitz, E.M., *Zh. Eksp. Teo. Fiz.*, **29**, 94 (1955).
- London, F.Z., *Physik*, **63**, 245 (1930).
- Neumann A., Good R.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 341 (1972).
- Neumann A., Omenyi, S.N., van Oss, C.J., *Colloid Polymer Sci.*, **257**, 413 (1979).
-

- Ninham B.W., Parsigian V.A., *J. Biophys.*, **10**, 646 (1970).
- Overbeek, J.Th.G., "Electrokinetic Phenomena". En: "Colloid Science", Vol 1 (H.R. Kruyt, Ed.), Elsevier, Amsterdam (1952).
- Parsegian, V.A., Ninham, B.W., *Nature*, **224**, 1197 (1969).
- Pashley, R.M., "Interparticulate Forces". En: "Colloid Chemistry in Mineral Processing", cap. 3 (Laskowski, J.S., Ralston, J.) Elsevier, Londres (1992).
- Taft, R.W., Kamlet, M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2866 (1976).
- Van Olphen, H., *Clay Colloid Chemistry*, Wiley, New York (1977).
- Van Oss, C.J., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **78**, 1 (1993).
- Van Oss, C.J., "Interfacial Forces in Aqueous Media", Marcel Dekker Inc., New York (1994).
- Van Oss, C.J., Good, C.J., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26**, 1183 (1989).
- Van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K. *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 378 (1986).
- Van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K. *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1 (1987a).
- Van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28**, 35 (1987b).
- Van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J., *Chem. Rev.*, **88**, 927 (1988a).
- Van Oss, C.J., Good, C.J., Chaudhury, M.R., *Langmuir*, **4**, 884 (1988b).
- Van Oss, C.J., Giese, R.F., Li, Z., Murphy, K., Norris, J., Chaudhury, M.K., Good, M.K., "Determination of Contact Angles and Pore Sizes of Porous Media by Column and Thin Layer Wicking". En: "Contact Angle, Wettability and Adhesion", (Ed. Mittal, K.L.) VSP, 269, Utrecht, Holanda (1993).
- Vera, P., Gallardo, V., Salcedo, J., Delgado, A.V. *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 553 (1995).
- Visser, *J. Advan. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972).
-



**CAPÍTULO VI.
CARACTERIZACIÓN
MAGNÉTICA**



VI.1. Introducción.

Tradicionalmente se ha considerado que la magnetohidrodinámica tenía como único objetivo el estudio de fenómenos asociados exclusivamente a la interacción entre una corriente eléctrica en un medio fluido y un campo magnético. Raramente se han tenido en consideración los efectos relacionados con la magnetización por efecto de un campo magnético de una disolución que contiene unidades magnetizables de pequeño tamaño (coloidal), lo que se conoce como *fluido magnético*. Y ello a pesar de que incluso los seres vivos nos ofrecen ejemplos de interacción campo magnético-partícula coloidal: así, se han descrito bacterias que contienen partículas magnéticas y pueden por tanto detectar la presencia de campos magnéticos e incluso desplazarse a lo largo de las líneas de campo (Blakemore, 1975). También se ha informado de animales que presentan la misma capacidad de detección por la presencia de partículas magnéticas en sus células (Kirschvink y Gould, 1981).

Sin embargo, a partir de la década de los 60, se empezó a prestar atención a estos sistemas, dado que por primera vez se consiguió sintetizar medios coloidales magnetizables (Blums y cols., 1997): Se generó así un doble interés: por un lado, aparecieron nuevos fenómenos físicos debidos a la interacción de un campo magnético con las suspensiones coloidales de partículas magnéticas; por otra parte, los avances en la tecnología de síntesis de fluidos magnéticos estables permitieron la aparición de propuestas de aplicación en campos tan diversos como la fabricación de sensores y elementos de automatización, el diseño de separadores y analizadores magnetogravimétricos o la liberación controlada de fármacos (Arajs y cols., 1985; Friedlander y cols., 1979; Haque y cols., 1988; Takagasu y cols., 1983). De hecho, las interacciones magnéticas en este tipo de sistemas son tan intensas que las propiedades de la suspensión están especialmente dominadas por ellas: así, los

valores de la fuerza de interacción magnética entre las partículas pueden ser tan elevadas que hagan difícil, si no imposible, conseguir una suspensión estable (Papell, 1965). De este hecho se intenta obtener ventaja en el uso de suspensiones de partículas magnéticas (especialmente magnetita) para el tratamiento de aguas (Williams y cols., 1992).

En muchas de estas aplicaciones es deseable o esencial utilizar partículas de forma y tamaño controlados y uniformes (Haque y cols., 1990); piénsese, por ejemplo, en los soportes de grabación magnética (Blesa y Matijević, 1989; Davies, 1994). En otros casos, interesa que materiales de interés adquieran nuevas propiedades mediante incorporación de partículas magnéticas: por ejemplo, se han diseñado sistemas mixtos en los que una partícula magnética está encapsulada por material polimérico o viceversa (Inada y cols., 1988; Ochiai y cols., 1987).

En este Capítulo de la Memoria pretendemos describir las propiedades magnéticas de la hematita pura y de partículas mixtas hematita/óxido de itrio en función de la temperatura y del campo magnético aplicado. Se analizará hasta qué punto, como ocurría con las propiedades de superficie analizadas en capítulos anteriores, el recubrimiento de óxido de itrio es capaz de enmascarar el comportamiento magnético de los núcleos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Podría esperarse que, mientras que en las propiedades superficiales (eléctricas, termodinámicas, estructura superficial,...) es el recubrimiento el que alcanza el mayor protagonismo, las características magnéticas de las partículas compuestas estén más bien controladas por el núcleo de hematita, mostrando así el conjunto el interesante comportamiento de partículas de itrio con propiedades magnéticas de naturaleza totalmente diferente a las del compuesto puro.

VI.2. Determinación experimental. Materiales e instrumentación utilizados.

Para realizar el estudio del comportamiento magnético de las partículas objeto de nuestra investigación, se han elegido dos propiedades magnéticas, muy representativas: la susceptibilidad magnética, χ , magnitud sin unidades que relaciona la magnetización de la muestra (\vec{M} , o momento magnético por unidad de volumen) y la intensidad del campo magnético, \vec{H} :

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (1)$$

La susceptibilidad nos permite especificar, como se sabe, el comportamiento magnético de los materiales, particularmente si se determina en función de la temperatura. La otra variable de interés será la dependencia de la curva de magnetización (relación \vec{M} - \vec{H}), en función de la historia previa de la muestra y del campo aplicado.

Las determinaciones experimentales se realizaron en un magnetómetro-susceptibilímetro Manics DSM-8, compuesto por:

- ▶ Unidad de medida con control electrónico del proceso de obtención de datos.
- ▶ Electroimán Drusch capaz de generar campos magnéticos de hasta 19 T.
- ▶ Criostato de flujo constante de He líquido, con control de temperatura de entre 4 y 300 K.

La susceptibilidad magnética se determinó en función de la temperatura (entre 80 y 290 K), para un valor constante (15000 Oe, o 1.19×10^6 A/m). Por lo que se refiere a las curvas de magnetización-campo, se realizaron a 290.0 ± 0.5 K variándose el campo entre -25000 y +25000 Oe.

Las muestras seleccionadas para este estudio fueron las siguientes: hematita, óxido de itrio, y las partículas recubiertas OA9, OB9, OC9, las más representativas por la calidad y cantidad del recubrimiento de Y_2O_3 . En todos los casos, la cantidad de muestra utilizada fue de unos 80 mg.

VI.3. Resultados y discusión.

VI.3.1. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura.

La Fig.1 muestra la susceptibilidad (máscica: M se calcula por unidad de masa) en función de la temperatura para las partículas de hematita: como se puede ver, el óxido de hierro tiene inicialmente una susceptibilidad ligeramente creciente en torno a 1.7×10^{-5} (recuérdese que en el sistema internacional ha de dividirse el valor de χ_m del sistema cgs-uem por 4π), pero al llegar a una temperatura crítica, próxima a los 220 K, casi triplica su susceptibilidad, mostrando ahora un comportamiento decreciente en las proximidades de $\chi_m = 4.3 \times 10^{-5}$. El salto es igualmente apreciable en la Fig.2, donde se representa $1/\chi_m$ en el mismo intervalo de temperatura. Los datos de la Figura muestran la distinta forma de variar con T la inversa de la susceptibilidad para temperaturas inferiores y superiores a la de transición. Usando escalas adecuadas (Fig.3) se aprecia claramente que a bajas temperaturas $1/\chi_m$ decrece con la temperatura, mientras que para $T > 225$ K esta magnitud crece de modo aproximadamente lineal con T .

El comportamiento magnético de la hematita ha sido objeto de discusión durante largo tiempo, y se llegó a sugerir la existencia de impurezas ferromagnéticas o defectos en la estequiometría (Herpin, 1968; Michel, 1966). Sin embargo, hoy día está admitido que la hematita (y, de modo similar, NiF_2 , $MnCO_3$, $CoCO_3$, entre otros compuestos) es, por encima de la temperatura crítica citada, un antiferromagnético

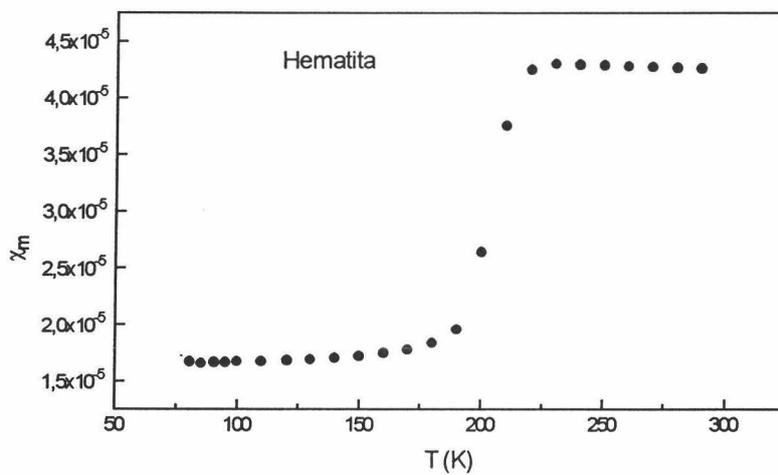


Fig.1. Susceptibilidad magnética de la hematita en función de la temperatura.

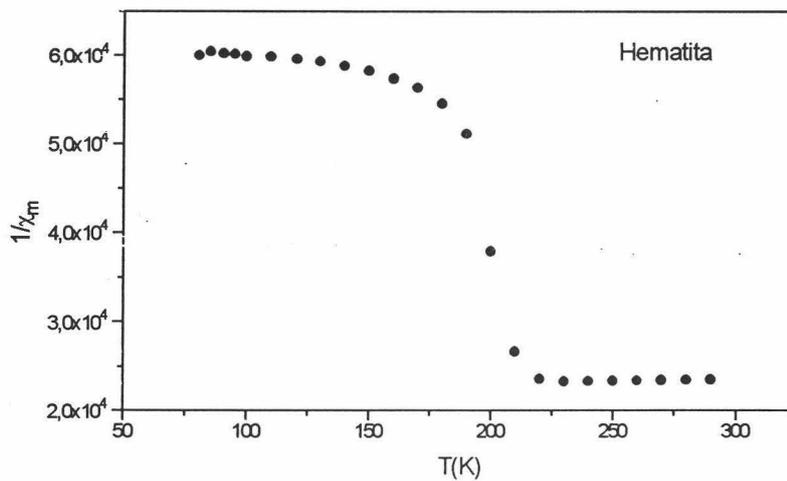


Fig.2. Inversa de la susceptibilidad de la hematita en función de la temperatura.

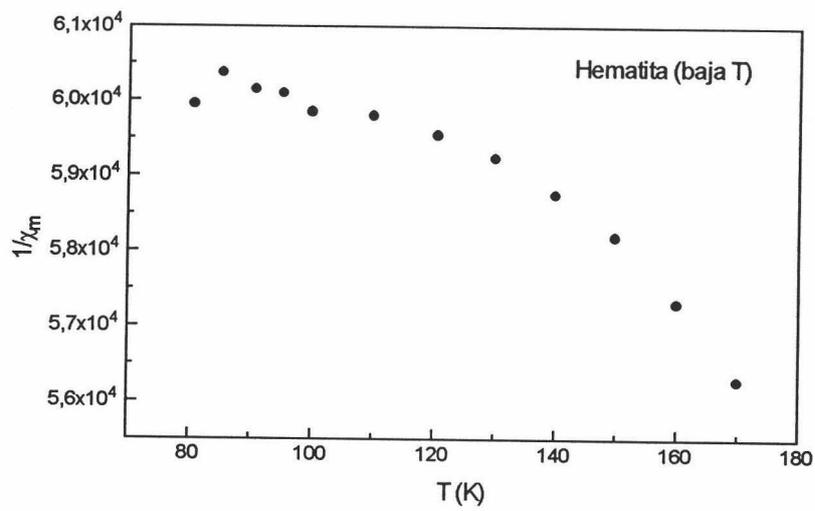


Fig.3a. Como Fig.2, para bajos valores de temperatura.

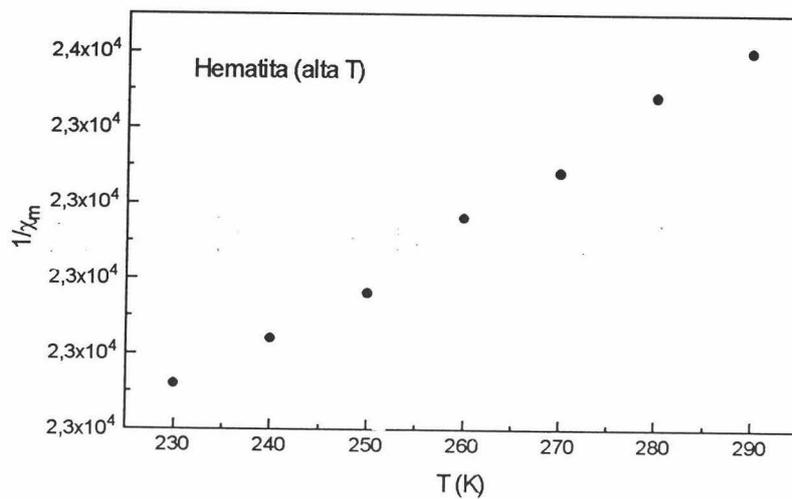


Fig.3b. Como Fig.2, para alta temperatura.

imperfecto (se dice también que presenta ferromagnetismo parásito), pasando a ser un antiferromagnético perfecto si se enfría por debajo de dicha temperatura (que Michel (1966) cifra en torno a los $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y que según nuestros resultados, es de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente). Para comprender las razones físicas de este cambio en las propiedades magnéticas, hemos representado en la Fig.4 la celda unidad trigonal de la hematita (estructura tipo corindón): contiene 4 moléculas Fe_2O_3 , con los átomos de hierro situados a lo largo del eje ternario y rodeados de 6 oxígenos en coordinación octaédrica que no es perfecta. La estructura se visualiza mejor si se usa la celda unidad hexagonal de volumen triple (v. Fig.4); las alturas de los átomos de hierro son $0\pm u$, $1/2\pm u$, de modo que si u fuera exactamente igual a $c/12$, los cationes Fe^{3+} se repartirían en planos paralelos, de los que habría seis en la celda unidad hexagonal. En realidad, u es ligeramente inferior a $c/12$, y ocurre que las capas de iones de hierro no son rigurosamente planas, y éstos se sitúan ya sea ligeramente por debajo o por encima de los planos sucesivos $c/12 + n c/6$. Más aún, los momentos magnéticos de capas vecinas son antiparalelos (su orientación es paralela al eje ternario de la estructura por debajo de 243 K -punto de Morin-, y perpendicular para temperaturas superiores), de modo que la hematita sería antiferromagnética en estas condiciones; por debajo de la temperatura de Néel ($675\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la hematita), la susceptibilidad -que depende de la orientación del campo magnético aplicado respecto del eje ternario- crece con la temperatura, como en efecto indican las gráficas de las Figs.1-3.

Sin embargo, cuando la hematita está por encima de una temperatura determinada (225 K según nuestros datos, 250 K según Michel, 1966), se produce una deformación en la estructura en virtud de la cual los momentos magnéticos de las capas sucesivas descritas, en lugar de ser perfectamente antiparalelos forman un ángulo de $\pi-2\alpha$ (α es en realidad un ángulo muy pequeño, con lo cual la magnetización de la muestra es mucho menor que la característica de un

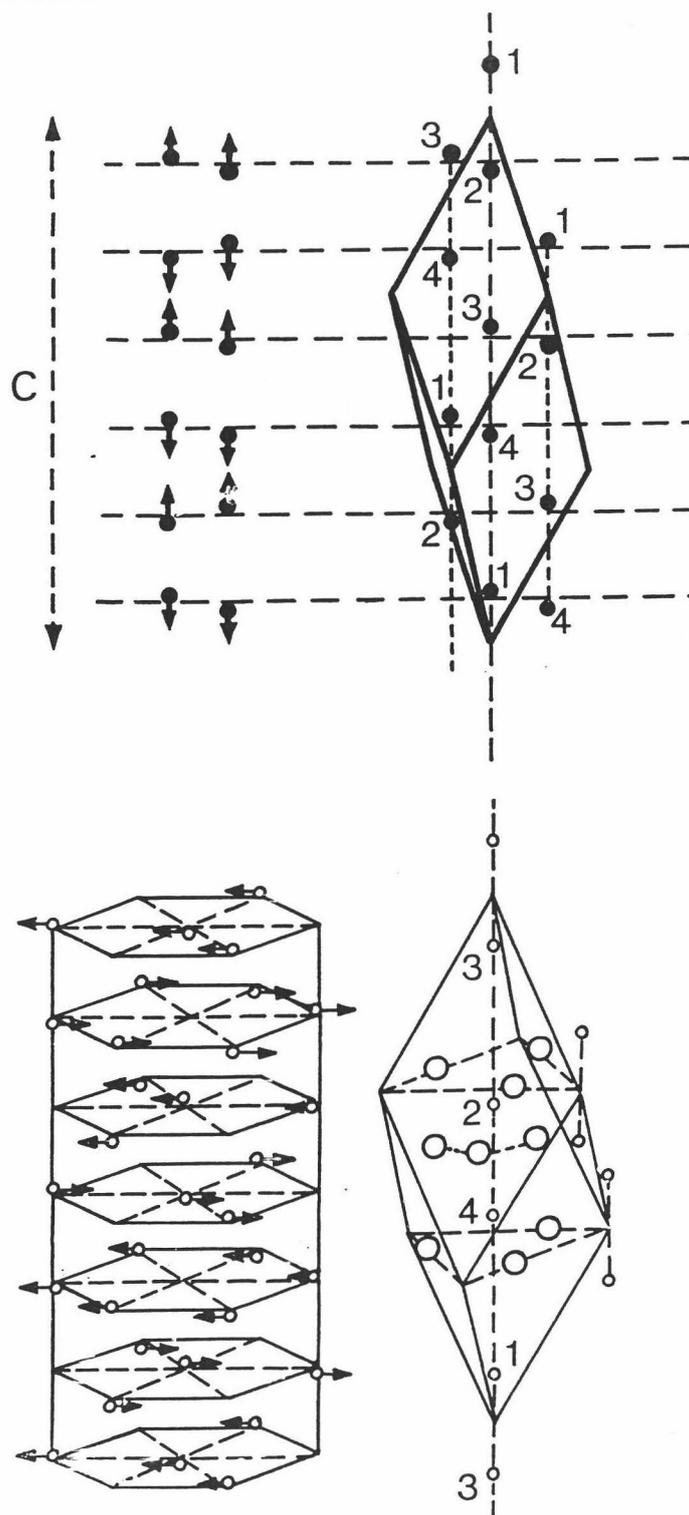


Fig.4. Representación esquemática de la estructura magnética de la hematita: antiferromagnético con malla romboédrica tipo corindón.

ferromagnético perfecto (la situación se muestra esquemáticamente en la Fig.5), por lo que este ferromagnetismo se llama también ferromagnetismo débil. En todo caso, se superpondrá al antiferromagnetismo intrínseco de la muestra. Las Figs.2 y 3 muestran que la susceptibilidad decrece débilmente con la temperatura por encima de la transición debido a esta componente ferromagnética.

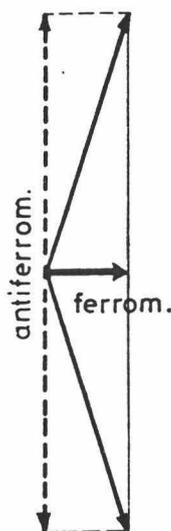


Fig.5. Representación esquemática de un antiferromagnético imperfecto.

Consideremos a continuación el comportamiento magnético del material de recubrimiento, Y_2O_3 ; las Figs.6 y 7 muestran una susceptibilidad magnética prácticamente constante y muy pequeña (dos órdenes de magnitud por debajo de la de la hematita). Dentro de la sensibilidad del dispositivo experimental utilizado el óxido de itrio resulta diamagnético ($\chi_m < 0$), aunque algunos autores afirman que esta sustancia es paramagnética (Hayt, 1991).

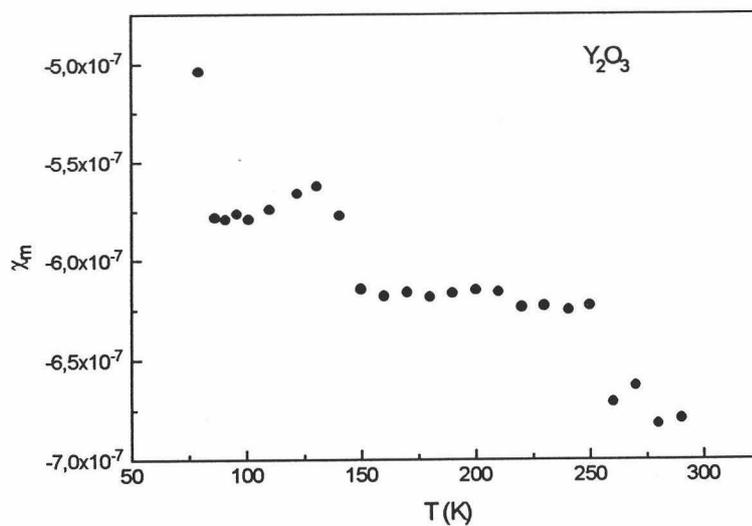


Fig.6. Susceptibilidad magnética del óxido de itrio en función de T .

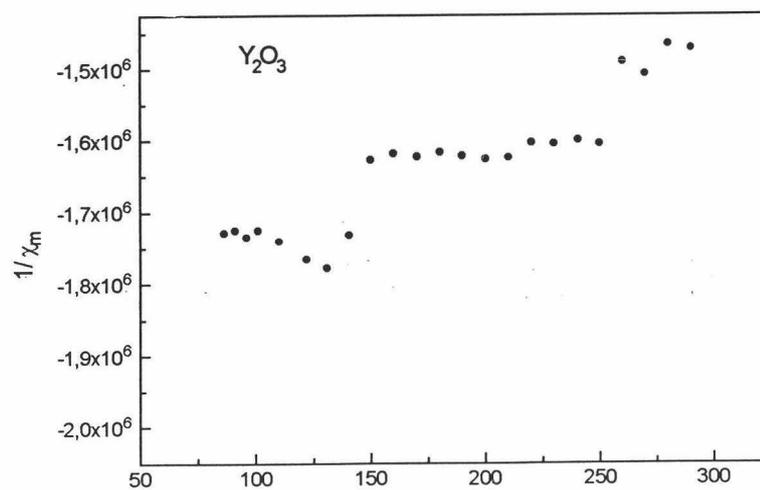


Fig.7. Inversa de la susceptibilidad magnética del óxido de itrio en función de T .

Por lo que se refiere a las partículas recubiertas, la Fig.8 permite establecer una comparación (cualitativa y a grandes rasgos, dada la escala utilizada) entre su comportamiento magnético y el de los materiales del núcleo y el recubrimiento. Se observa el interesante resultado de que para temperaturas inferiores a la de transición de la hematita, las muestras OC9, OB9 y OA9 se aproximan (en este orden) en su comportamiento magnético al del óxido de itrio puro; a pesar de que la susceptibilidad magnética es una propiedad de volumen -no de superficie- de las partículas, la mayor eficiencia del recubrimiento de los núcleos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (que ocurre, como hemos visto en los Capítulos anteriores, en el orden $\text{OA9} < \text{OB9} \approx \text{OC9}$) se manifiesta claramente en las propiedades magnéticas de las muestras. Con todo, y como era de esperar, el valor comparativamente elevado de la susceptibilidad de la hematita se aprecia en todos los casos, y la muestra mejor recubierta, OC9, difiere claramente en sus características magnéticas de las del óxido de itrio.

El análisis más detallado de las características magnéticas de las partículas mixtas se hará individualmente. Así, la Fig.9 es una representación de χ_m y $1/\chi_m$ en función de la temperatura para la muestra OA9: nótese que la susceptibilidad no presenta anomalía alguna. El comportamiento observado en apariencia es el de un material paramagnético, en el que χ_m varía de acuerdo con la ley de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T - \theta}{C} \quad (2)$$

Del ajuste por mínimos cuadrados de los datos se obtiene que $C = 0.087 \pm 0.003$ y $\theta = -4900 \pm 300$ K. El valor negativo del punto de Curie es indicativo de material paramagnético, lo cual sugiere que la muestra menos recubierta prácticamente se comporta como un paramagnético puro. La presencia de la capa de óxido de itrio aparentemente enmascara la transición a ferromagnético débil que experimenta el núcleo de hematita.

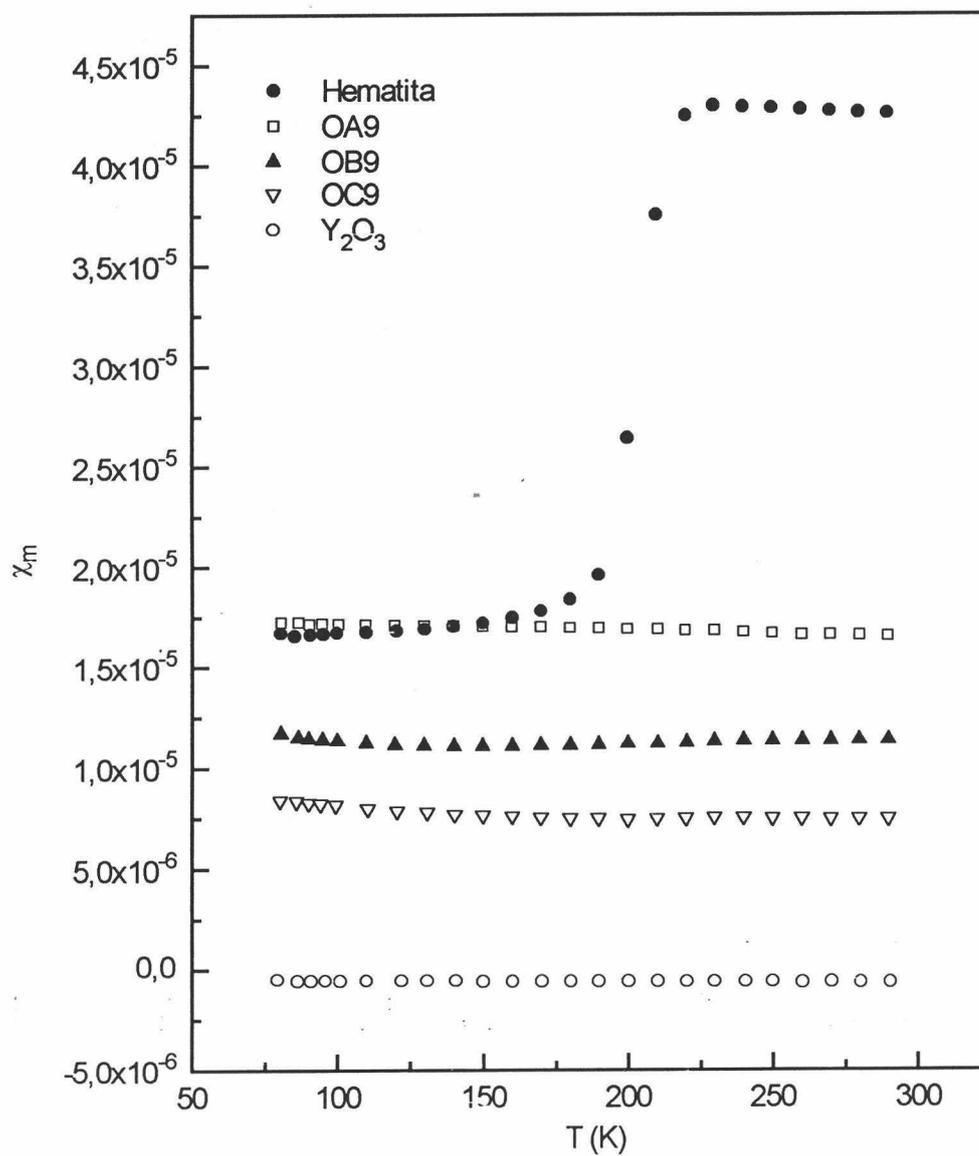


Fig.8. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de todas las muestras estudiadas.

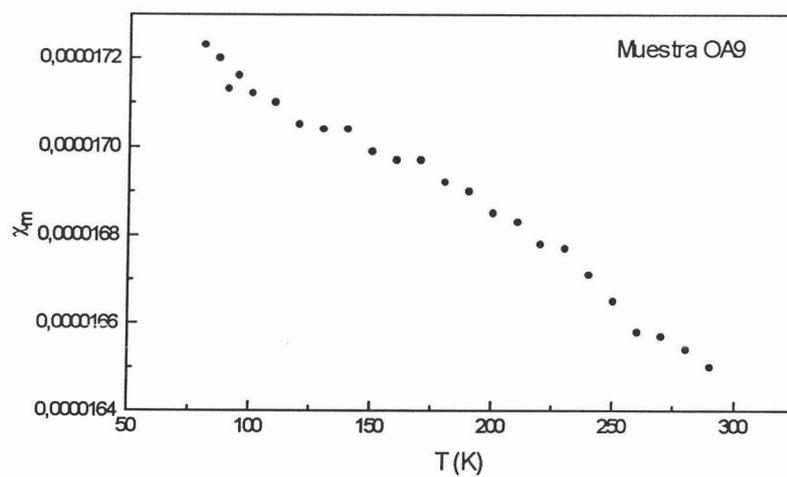


Fig.9a. Susceptibilidad magnética de la muestra OA9.

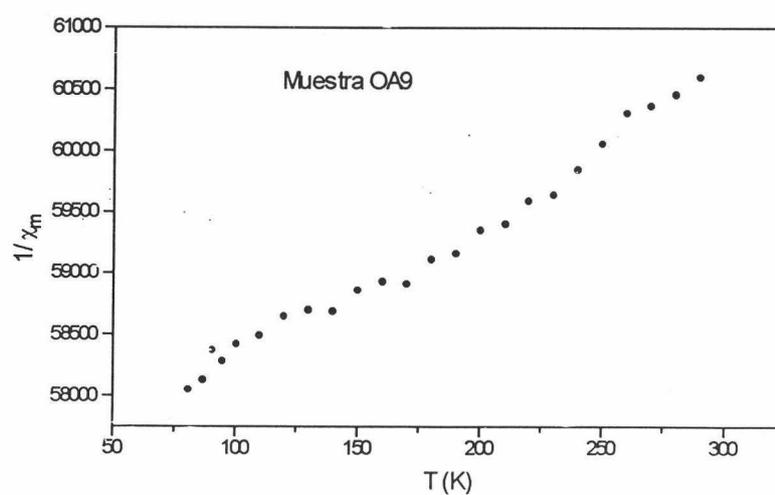


Fig.9b. Inversa de la susceptibilidad en función de T para la muestra OA9.

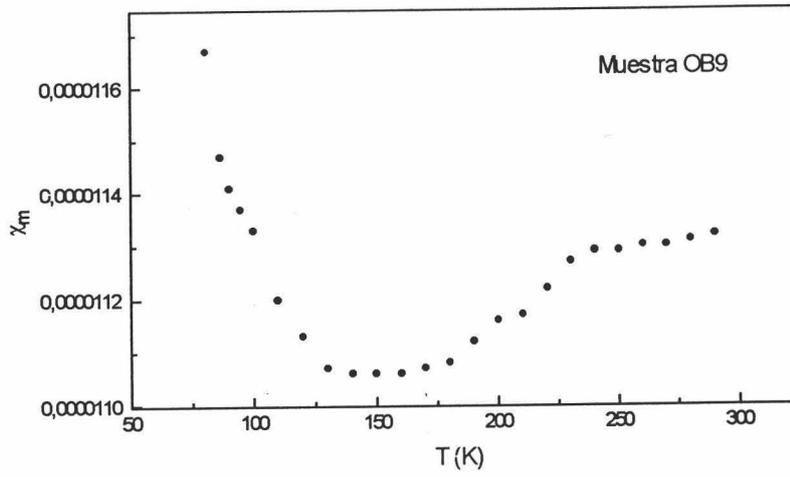


Fig.10a. Como la Fig.9a, para la muestra OB9.

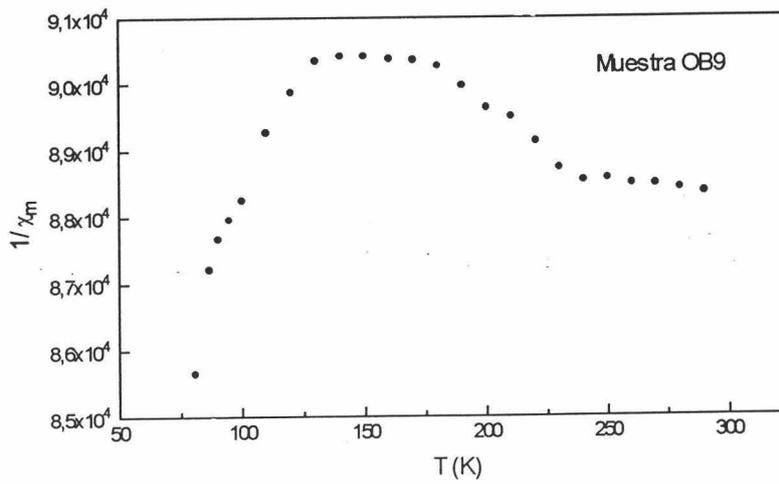


Fig.10b. Como la Fig.9b, para la muestra OB9.

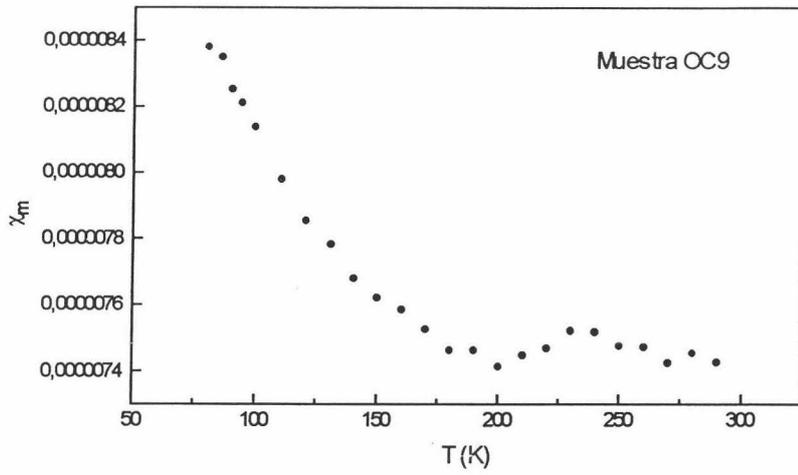


Fig.11a. Como la Fig.9a, para la muestra OC9.

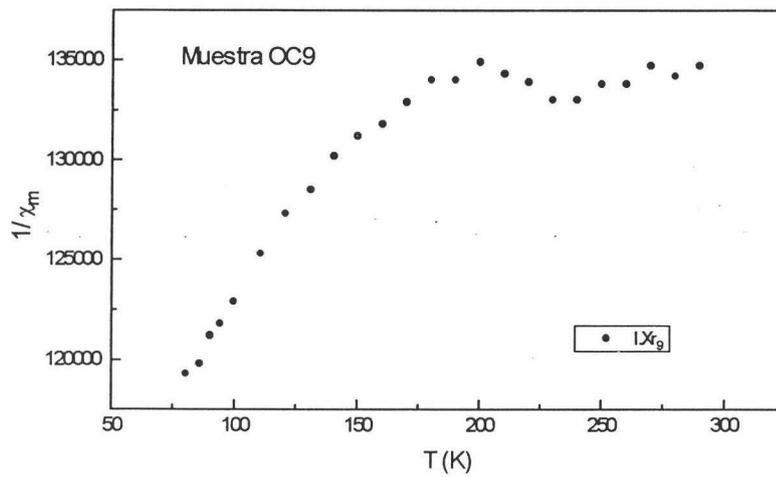


Fig.11b. Como la Fig.9b, para la muestra OC9.

La susceptibilidad de las muestras OB9 y OC9, Figs. (10 y 11) presenta un modo de variación distinto a OA9: χ_m decrece con T hasta llegar a una temperatura próxima a la de transición (en torno a 200 K) produciéndose a continuación un cambio claro en esta tendencia, de modo que la susceptibilidad pasa a ser creciente (sobre todo en la muestra OB9, Fig.10). No cabe duda de que se manifiesta el cambio de características magnéticas de los núcleos de hematita; el hecho de que no ocurra así en la muestra OA9 podría deberse a que su recubrimiento (aun siendo más delgado) sea más homogéneo, mientras que las partículas OB9 y OC9 estarían recubiertas de manera heterogénea, de modo que las propiedades magnéticas de la hematita -atenuadas en cualquier caso por el débil diamagnetismo del óxido de itrio- son apreciables en el experimento. El comportamiento de ambas muestras (OB9 y OC9), hasta la temperatura crítica de transición de la hematita, es como el de materiales paramagnéticos.

VI.3.2. Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado.

Como hemos mencionado, la determinación del modo de variación de la magnetización de la muestra con el campo externo aplicado (idealmente a distintas temperaturas, aunque el estudio que presentamos se limitará a la temperatura ambiente, 27 °C, es decir, en las condiciones normales de uso de estas partículas cuando se preparen suspensiones) es la herramienta adecuada para caracterizar completamente (a nivel macroscópico) el comportamiento magnético de las muestras estudiadas. Se aplicó el método tanto a la hematita como a las partículas recubiertas y al propio óxido de itrio. Dado el carácter ferromagnético (débil) de la hematita, parecía de interés considerar la posibilidad de histéresis en la magnetización, tanto de estas partículas como de las de composición mixta. Como se sabe (Berkowitz y Kneller, 1969; Herpin, 1968), si se parte de la muestra sin magnetizar ($M=0$), y se aplica un campo magnético H creciente, la curva inicial ($M-H$) o curva de primera

imanación corresponde en muchos materiales a la llamada regla de Raleigh:

$$M = \chi_{\alpha} H + \beta H^2 \quad (3)$$

donde χ_{α} es la susceptibilidad inicial y β es la constante de Raleigh. Si el campo se aumenta aún más, se alcanza la magnetización de saturación, M_s , pero si se hace disminuir H desde la saturación, la magnetización no sigue la curva inicial, sino que toma valores mayores (v. Fig. 12). Cuando H se anula, la magnetización mantiene un valor finito, llamado remanencia o magnetización remanente, M_R , y si se aplica en el sentido contrario, ha de tomar un valor H_c , llamado campo coercitivo para que M se anule. Finalmente, si el campo se aumenta aún más en el sentido negativo, la magnetización de la muestra alcanza el valor $-M_s$. De modo similar, se puede regresar a $+M_s$ y obtener así una curva cerrada (el ciclo de histéresis) simétrica respecto del eje $H=0$. Tanto la curva de primera imanación como las características del ciclo de histéresis son propias de cada material: los puntos de especial interés son la magnetización de saturación, la remanente y el campo coercitivo.

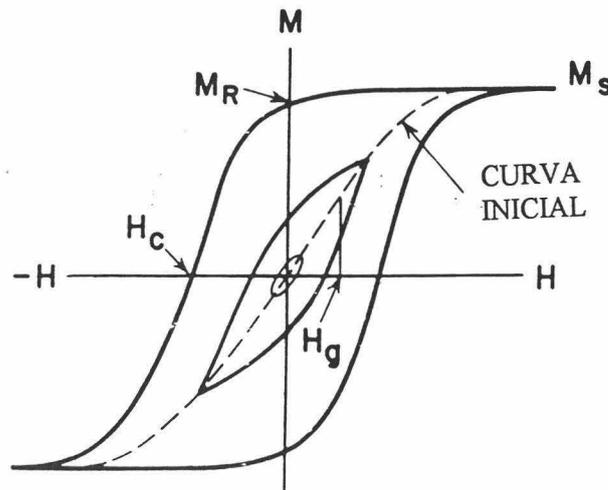


Fig.12. Curva de histéresis de un ferromagnético.

La Fig.13 muestra el ciclo de histéresis de la hematita: su componente ferromagnética se aprecia claramente en estos datos, en concordancia con resultados previos de Haque y cols. (1990), Muench (1981) y Ozaki y cols. (1989). La magnetización de saturación se obtiene extrapolando a campo cero la zona lineal de campo alto; el valor obtenido es próximo a 0.3 uem/g, en buen acuerdo con los datos de Haque y cols. (1990). La magnetización remanente es del orden de $0.4 M_s$, lo cual sugiere que las partículas tienen un dominio simple, propiedad característica de cristales uniaxiales (Dunlop, 1971). Nótese en esta Figura que la hematita presenta un cambio muy brusco de magnetización para pequeños campos aplicados, de forma que su curva de histéresis es muy estrecha, lo cual es frecuente en materiales con ferromagnetismo parásito por encima de la temperatura de transición (Ozaki y cols., 1989). La magnetización de la hematita en este trabajo ha resultado del mismo orden de magnitud que la del material ferromagnético níquel, y menor que el correspondiente al hierro, que alcanza valores en torno a 2.3 uem/g (Michel, 1966).

Las Figs.14-16 muestran las curvas de histéresis de las partículas recubiertas. Todas ellas tienen una forma similar, y adquieren valores de magnetización próximos entre sí. Son superiores conforme disminuye la concentración de nitrato de itrio que se utilizó en su síntesis, es decir, según la secuencia: OC9<OB9<OA9, de forma análoga a lo que sucedía con la susceptibilidad magnética, ya analizada en el apartado anterior. La pendiente en el punto de inflexión de la curva M-H es muy pequeña en todos los casos. La comparación entre los datos correspondientes a todas las muestras se puede ver en la Fig.17.

Como se puede observar, la muestra Y_2O_3 , por ser una sustancia que carece de propiedades magnéticas (ya se ha visto en el apartado anterior que su susceptibilidad es negativa) no presenta, por tanto, curva de histéresis, siendo su magnetización prácticamente nula. A continuación se encuentran las tres muestras

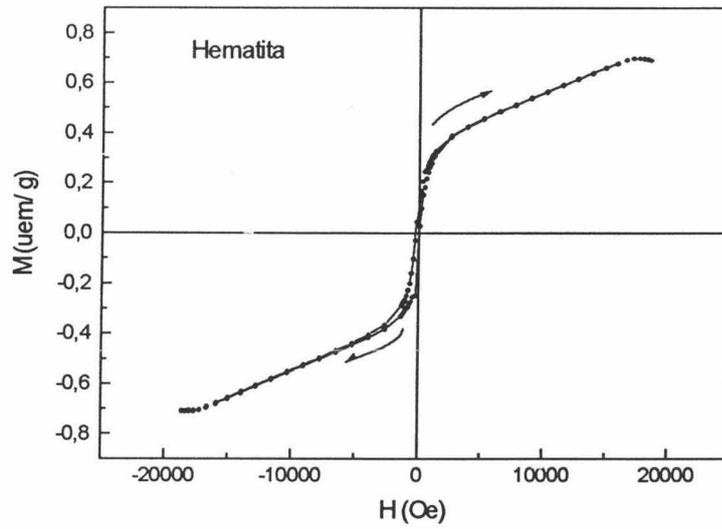


Fig.13. *Ciclo de histéresis de la hematita.*

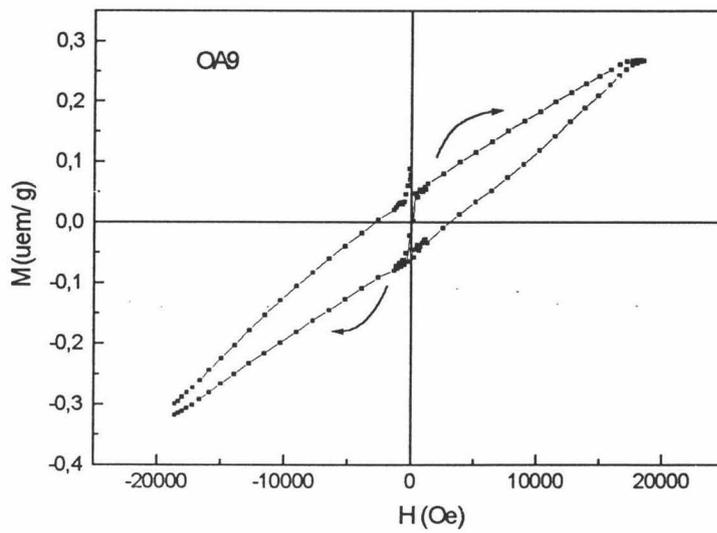


Fig.14. *Ciclo de histéresis de la muestra OA9.*

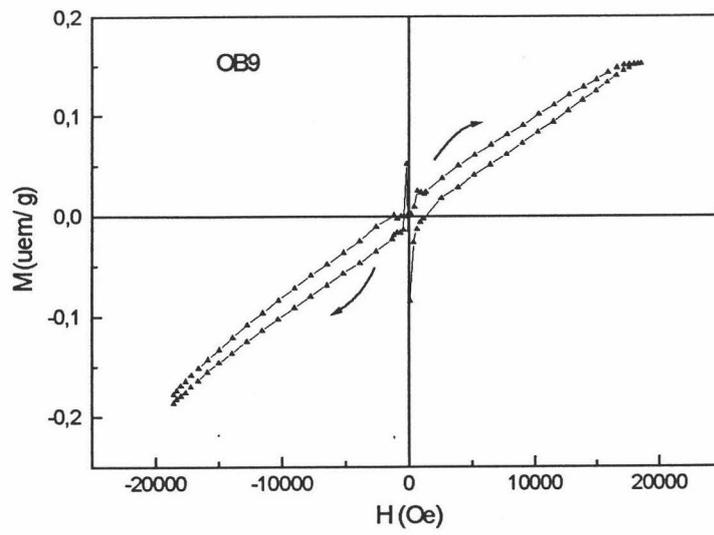


Fig.15. *Ciclo de histéresis de la muestra OB9.*

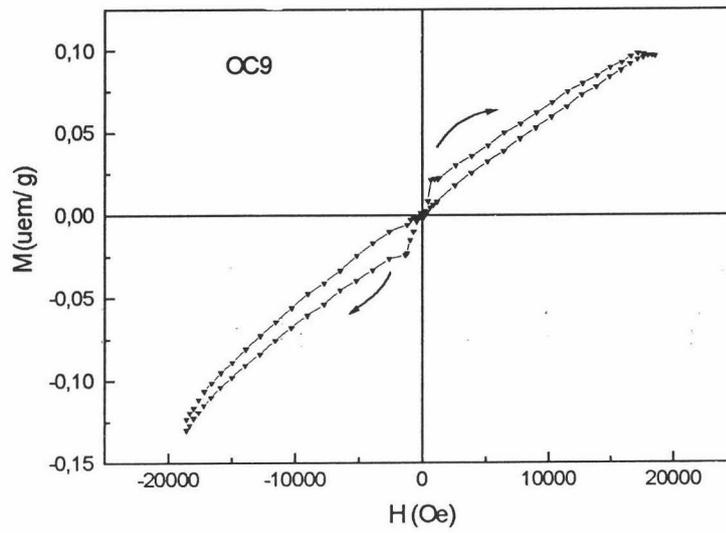


Fig.16. *Ciclo de histéresis de la muestra OC9.*

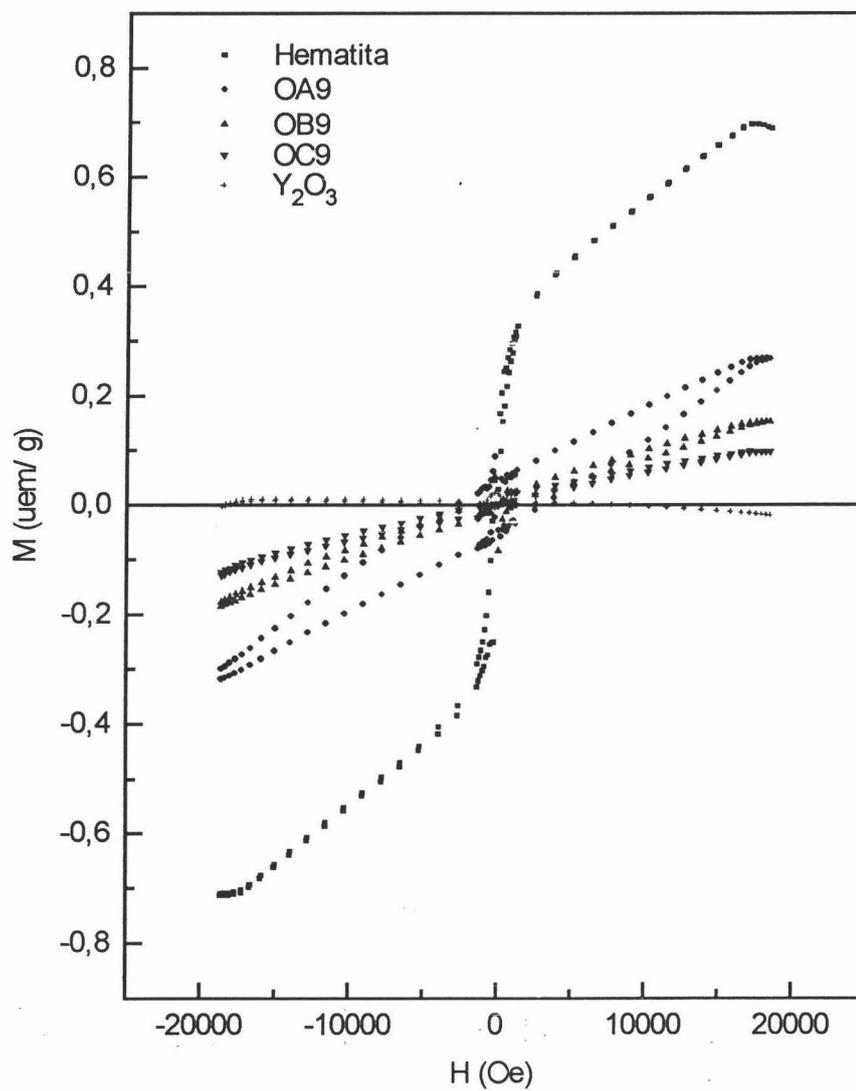


Fig.17. Ciclo de histéresis de todas las muestras estudiadas: hematita, OA9, OB9, OC9 y Y₂O₃.

recubiertas en orden creciente de magnetización conforme disminuye la cantidad de itrio utilizada en su síntesis (OC9, OB9 y OA9), de forma que sus valores son aproximadamente de 2 a 4 veces menor ($\sim(3-1) \cdot 10^{-1}$ uem) que los correspondientes a la hematita ($\sim 7 \cdot 10^{-1}$ uem), para los máximos valores estudiados del campo (20000 Oe).

El comportamiento magnético de las partículas recubiertas es, por tanto, similar al de la hematita (su núcleo), aunque algo más atenuado, lo que permitiría en principio poder utilizar sus propiedades magnéticas.

VI. 4. Conclusiones.

1. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura.

La hematita se comporta como un antiferromagnético perfecto hasta aproximadamente los 220 K y por encima de esa temperatura de transición pasa a ser antiferromagnético imperfecto. El óxido de itrio, por el contrario, es diamagnético, con una susceptibilidad muy próxima a cero.

Aunque el recubrimiento atenúa los valores de susceptibilidad magnética que presenta la hematita, las muestras recubiertas tienen un valor de susceptibilidad del mismo orden de magnitud que el del núcleo, y dos órdenes de magnitud por encima de la de Y_2O_3 . Para temperaturas inferiores a los 200 K, las muestras recubiertas presentan una susceptibilidad similar a la del núcleo, cuyo valor prácticamente lo mantienen constante para temperaturas superiores. Su comportamiento sí se diferencia claramente del correspondiente al óxido de itrio.

La muestra OA9 se comporta como un material paramagnético puro, y la

OB9 y OC9 manifiestan igualmente el paramagnetismo, detectando además la transición antiferromagnético-ferromagnético débil de la hematita, a una temperatura próxima a 200 K.

2. Dependencia de la magnetización con el campo magnético externo.

En lo referente a la magnetización frente al campo externo aplicado, las partículas recubiertas presentan una curva de histéresis más atenuada, aunque con valores del mismo orden de magnitud que la hematita. El óxido de itrio, por el contrario, alcanza una magnetización prácticamente nula.

En conclusión es posible utilizar las propiedades magnéticas del núcleo (hematita) susceptibilidad magnética y magnetización, en las partículas recubiertas, siempre que los campos externos aplicados sean intensos, por encima de los 3000-5000 Oe. En caso contrario, se produce tal atenuación del magnetismo como consecuencia del recubrimiento del material diamagnético, Y_2O_3 , que la sustancia presenta una magnetización demasiado baja desde un punto de vista práctico (< 0.1 uem).

Mediante el estudio de las dos propiedades magnéticas analizadas en este capítulo, susceptibilidad magnética y magnetización, podemos concluir que el itrio presente que se ha detectado mediante ellas sigue en las muestras la secuencia:

$$OC9 > OB9 > OA9$$

claramente coherente con lo obtenido en capítulos anteriores centrados en las características superficiales.

VI.5. Bibliografía.

Arajs, S., Moyer, C.A., Aidun, R., Matijevic, E., *J. Appl. Phys.*, **57**, 4286 (1985).

Berkowitz, A., Kneller, E., *"Magnetism and Metallurgy"*, Vol 1, Academic Press, New York, London (1969).

Blakemore, R., *Science* **190**, 377 (1975).

Blesa, M.A., Matijevic, E., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **29**, 173 (1989).

Blums, E., Cebers, A., Maiorov, M.M., *"Magnetic Fluids"*, Walter de Gruyter, Berlín (1997).

Davies, D.H., *"Technological Applications of Dispersions"*. En: *"Magnetic Recording Materials"*, (R.B. Mckay, Ed.), Marcel Dekker, New York (1994).

Dunlop, D.J., *Annu. Geophys.*, **27**, 269 (1971).

Friedlander, F.J., Takayasu, M., Nakano, T., *IEEE Trans. Magn. MAG*, **15**, 1526 (1979).

Haque, M.F., Aidun, R., Moyer, C., Arajs, S., *J. Appl. Phys.*, **63**, 3239 (1988).

Haque, M.F., Kallay, N., Privman, V., Matijevic, E., *J. Adhesion Sci. Technol*, Vol 4, **3**, 205 (1990).

Hayt, W., *"Teoría Electromagnética"* (Ed. Mc Graw-Hill), México (1991).

Herpin, A., *"Théorie du Magnetisme"*, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, París (1968).

Inada, Y., Takahashi, K., Yoshimoto, T., Kodera, Y., Matsushima, A., Saito, Y., *Trends in Biotech.*, **6**, 131 (1988).

Kirschvink, J.L., Gould, J.L., *Biosystems*, **13**, 181 (1981).

Michel, A., *"Phénomènes Magnétiques et Structure"* (Masson and Cie. Editeurs), Paris, 100 (1966).

Muench, G.J., Arajs, S., Matijević, E., *J. Appl. Phys.*, **52**, 2493 (1981).

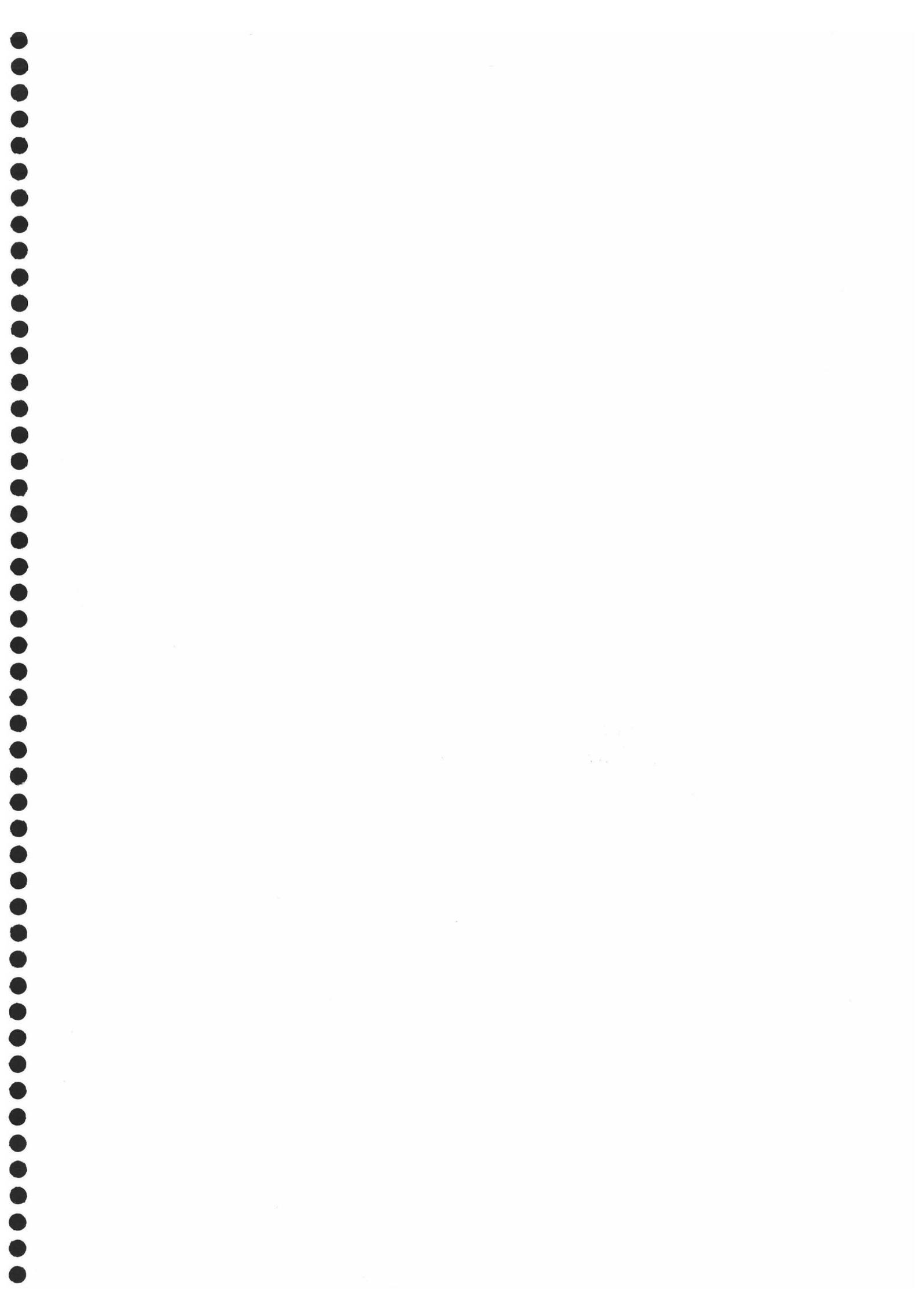
Ochiai, K., Horie, H., Kambara, H., Morita, M., Nippon Kagaku Kaishi, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 233 (1987).

Ozaki, M., Nakata, K., Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **131**, (1989).

Papell, S.S., U.S. Patent N° 3215572 (1965).

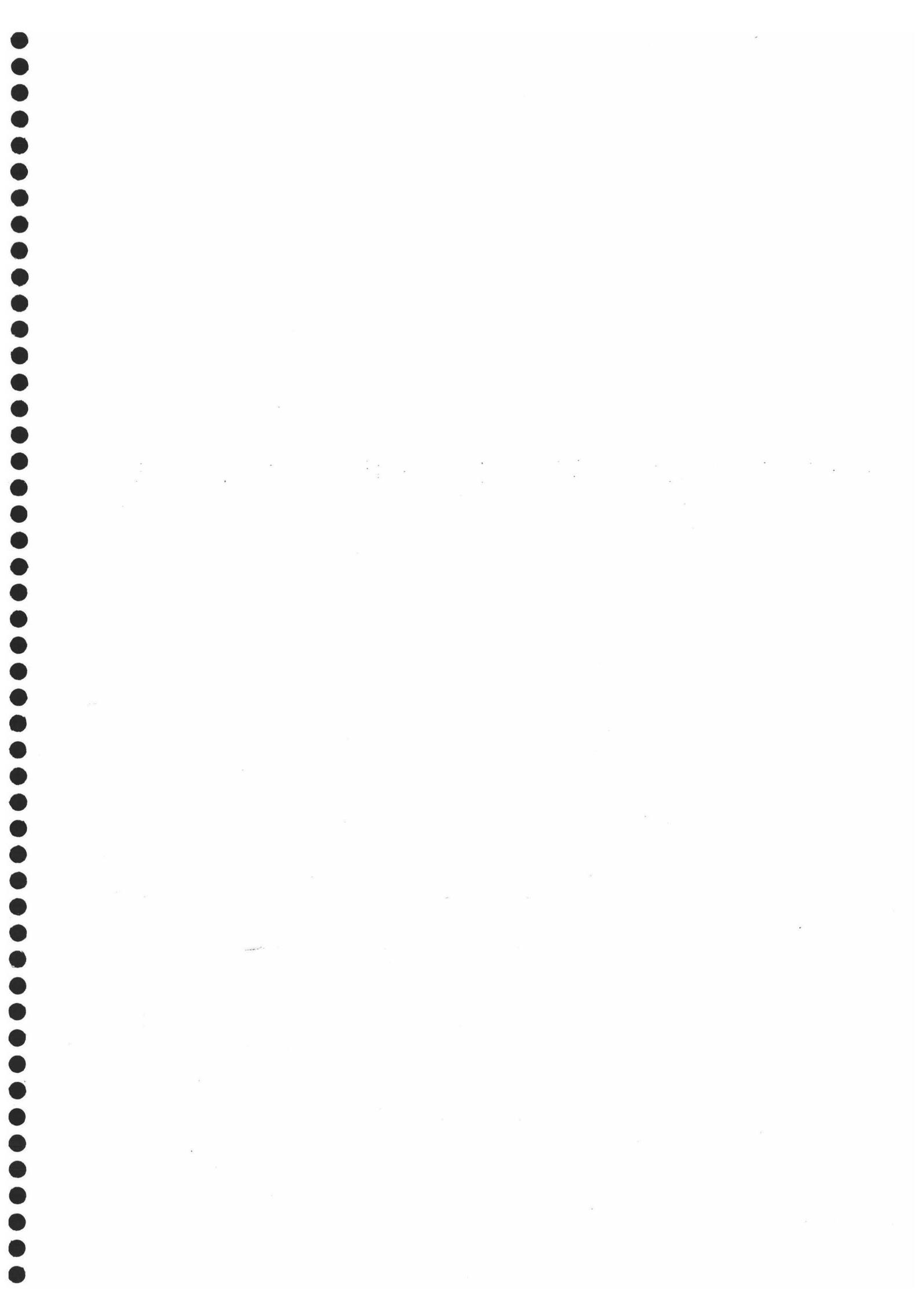
Takayasu, M., Gerber, R., Friedlander, F.J., *IEEE Trans. Mag. MAG*, **19**, 2112 (1983).

Williams, R.A., Pieters, B.R., Webb, C., "Process Engineering of Magnetic Immobilization Systems for Enzyme Reactors and Effluent Treatment". En: "Colloid and Surface Engineering" (Williams, R.A., Ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford (1992).





**CAPÍTULO VII.
CONCLUSIONES**



VII. Conclusiones.

Pueden resumirse las principales aportaciones de este trabajo en las siguientes conclusiones.

A. Sobre la síntesis de las partículas.

1. Se ha puesto a punto un procedimiento de síntesis de partículas coloidales esféricas de composición mixta, formadas por un núcleo de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y un recubrimiento de carbonato básico de itrio o de óxido de itrio, (Y_2O_3).

2. Se han analizado las variables tiempo de crecimiento (entre 2 y 15 horas) y concentración inicial de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (1.1 a 4.9 mM) sobre el resultado de la síntesis, encontrándose por observación al microscopio electrónico que:

i) Las muestras de concentración intermedia (3mM) de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ son las que presentan el máximo espesor de recubrimiento.

ii) Una mayor concentración inicial de nitrato de itrio no conduce necesariamente a incrementos de espesor del recubrimiento; incluso se sugiere la posibilidad de que en estas condiciones se produzca carbonato de itrio libre, esto es, no asociado a núcleos de hematita.

iii) El tiempo óptimo de síntesis está en torno a 9 horas; para tiempos menores el recubrimiento no es completo, mientras que tiempos mayores parecen favorecer su descomposición parcial.

3. El análisis termogravimétrico y el espectro de infrarrojos de los gases emitidos, llevados a cabo con las muestras CA9, CB9 y CC9, nos permiten llegar a la conclusión de que en efecto se ha producido recubrimiento de carbonato básico de itrio, el cual se ha convertido posteriormente, tras calcinación, en óxido de itrio.

4. En general, la mayor pérdida de peso producida en las muestras en las que

mayor concentración de nitrato de itrio se ha utilizado (CCX), parece indicar que la presencia de carbonato, y por tanto, de óxido de itrio, es creciente también en ese mismo sentido. No obstante, las muestras CC9, según hemos analizado por TEM y DL, no necesariamente tienen un recubrimiento mayor que las muestras CA9 y CB9. Por tanto, la mayor presencia de carbonato (y de óxido), que indica el análisis TGA, podría sugerir la formación de partículas de carbonato libres sin recubrir en la muestra CC9, lo que se podría también hacer extensivo a las demás muestras CCX.

B. Sobre la estructura cristalina. Difracción de rayos X.

Se ha aplicado la técnica de difracción de rayos X a las muestras recubiertas de óxido de itrio OA9, OB9 y OC9. En todas ellas se detectan los mismos máximos de difracción, siendo el óxido férrico (hematita) y el óxido de itrio (principalmente cúbico) los únicos compuestos presentes. Cualitativamente, la presencia de óxido de itrio sigue la secuencia:



C. Sobre la caracterización química superficial.

Se ha llevado a cabo un análisis por EDX y XPS de la composición química superficial de las distintas muestras. Aunque hay acuerdo cualitativo entre los resultados de ambas técnicas, el hecho de que mediante XPS se haga un barrido mayor de la superficie de la muestra y restringido a las capas superficiales, hace esta técnica más fiable en términos cuantitativos. Los resultados se resumen en:

1. La muestra OA9 (hematita/ Y_2O_3 ; $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]=1.1$ mM; 9 h de síntesis) presenta hierro superficial, mientras que las partículas OB9 ($[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]=3$ mM) y OC9 ($[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]=4.9$ mM) contienen cantidades insignificantes de Fe en superficie, lo que demuestra que su recubrimiento es prácticamente completo.

2. El análisis de itrio y oxígeno demuestra, igualmente, que las muestras OB9 y OC9 tienen una estructura superficial muy similar, con un recubrimiento de Y_2O_3

muy denso y completo.

3. El espesor del recubrimiento crece en el orden $OA9 < OB9 \approx OC9$.

D. Sobre la carga y potencial superficiales.

1. De las 5 muestras estudiadas, la hematita es la que muestra menor carga y potencial superficiales, para valores de pH comprendidos entre 7 y 10 y en disolución de NaCl (10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} M). El punto de carga nula y de potencial cero, también se produce para pH más bajo que en las restantes muestras. Por el contrario, el óxido de itrio es el que adquiere mayor densidad superficial de carga y mayor potencial para las mismas condiciones experimentales, y su punto de carga nula y de potencial cero se produce también para un pH más elevado.

2. En lo referente a las muestras recubiertas, OA9 y OB9 adquieren valores de densidad superficial de carga comprendidos entre los de las muestras hematita y óxido de itrio, y OC9 se comporta de forma similar al óxido de itrio, lo que indica la gran presencia de esta sustancia en la superficie de las partículas mixtas.

E. Sobre la movilidad electroforética y el potencial zeta.

Todas las partículas recubiertas hematita/carbonato básico de itrio y hematita/óxido de itrio tienen un comportamiento eléctrico superficial que se corresponde con el de las sustancias puras que constituyen el recubrimiento. Están, por tanto, bien recubiertas, concluyéndose que la CC9 es en la que se detecta mayor cantidad presente de carbonato básico de itrio y en las OB9 y OC9 mayor cantidad de óxido de itrio, teniendo en cuenta sus valores de pH_{iep} .

F. Sobre la caracterización termodinámica.

1. Usando un modelo termodinámico aplicable a la interfase sólido/líquido, ha sido posible llevar a cabo una completa caracterización termodinámica superficial de las partículas sintetizadas. Para ello, se han utilizado determinaciones

experimentales de ángulos de contacto y velocidad de penetración de diferentes líquidos patrón en capas finas de los óxidos estudiados. En algún caso se aplicaron ambas técnicas para contrastar sus resultados.

2. El modelo permite caracterizar el sólido mediante tres componentes de su energía libre superficial: γ_s^{LW} (Lifshitz-van der Waals, representativa de las interacciones no polares o dispersivas en la interfase), γ_s^+ (aceptor de electrones o ácido de Lewis) y γ_s^- (donante de electrones o base de Lewis). Estas dos últimas contribuciones (polares) contienen información sobre interacciones de corto alcance, a las que se suele llamar fuerzas de solvatación, estructurales o, en caso de medio acuoso, fuerzas de hidratación.

3. La diferente naturaleza de las superficies de hematita, Y_2O_3 y partículas recubiertas, se manifiesta en cambios sufridos por las interacciones interfaciales entre el sólido y los líquidos de ensayo, y en general, en diferentes contribuciones a la energía superficial total de cada tipo de sólido. Así:

i) El óxido de itrio puro es el que presenta un valor más alto de la componente γ_s^{LW} , que es mínima para la hematita. Las partículas recubiertas se comportan, en general, en función de la calidad y grosor de su recubrimiento, presentando valores de γ_s^{LW} más próximos a los del óxido de itrio mientras mayor sea el grado de recubrimiento (muestras OA9, OB9 y OC9).

ii) La componente electrón-donante, γ_s^- , de la tensión superficial es el parámetro más sensible a la composición superficial de las partículas. Así, la hematita pura tiene un valor de $\gamma_s^- \approx 30\%$ mayor que el óxido de itrio. Los resultados indican una disminución de esta componente en las muestras recubiertas, aunque sin alcanzar en ningún caso el valor relativamente pequeño del Y_2O_3 , lo cual parece sugerir cierta porosidad en el recubrimiento.

iii) Dentro del error experimental, los valores obtenidos para γ_s^+ no son significativamente distintos de cero en ninguna de las muestras. Todas son, pues, sustancias monopolares (donantes de electrones).

4. A partir de la caracterización superficial descrita, se han podido calcular las componentes polar (AB) y Lifshitz-van der Waals (LW) de la energía de interacción entre partículas en medio acuoso. La naturaleza fuertemente monopolar de todos los sistemas provocaría una significativa repulsión hidrofílica entre sus partículas, si bien se observan variaciones en la intensidad de dicha repulsión. En concreto, la hematita pura debe ser la más estable en suspensión (máximo ΔG), seguida de las partículas recubiertas, todas ellas con valores similares y más próximos al del óxido de itrio, que sería, en este caso, el compuesto más inestable.

G. Sobre la caracterización magnética.

1. La hematita se comporta como un antiferromagnético perfecto a temperaturas inferiores a 220 K y por encima de esa temperatura de transición pasa a ser antiferromagnético imperfecto. El óxido de itrio, por el contrario, es diamagnético, con una susceptibilidad muy próxima a cero.

2. Aunque el recubrimiento atenúa los valores de susceptibilidad magnética que presenta la hematita, sobre todo por encima de los 200 K, las muestras recubiertas tienen un valor de susceptibilidad del mismo orden de magnitud que del núcleo, y dos órdenes de magnitud mayor del valor adquirido por Y_2O_3 .

3. La muestra OA9 se comporta como un material paramagnético puro, y la OB9 y OC9 manifiestan igualmente dicho paramagnetismo, detectando, además, a unos 200 K la transición a ferromagnetismo débil que sufre el núcleo.

4. En lo referente a la magnetización frente al campo externo aplicado, las partículas recubiertas presentan una curva de histéresis más atenuada, aunque con valores del mismo orden de magnitud, que la hematita.

5. Mediante el estudio de las dos propiedades magnéticas analizadas en este capítulo, susceptibilidad magnética y magnetización, podemos concluir que el itrio presente que se ha detectado mediante ellas sigue en las muestras la secuencia:

OC9> OB9> OA9

6. Es posible utilizar las propiedades magnéticas del núcleo (hematita) susceptibilidad magnética y magnetización, en las partículas recubiertas, siempre que los campos externos aplicados sean intensos, por encima de los 3000-5000 uem. En caso contrario, se produce tal atenuación del magnetismo como consecuencia del recubrimiento del material diamagnético, Y_2O_3 , que las partículas compuestas no presentarían ninguna propiedad magnética de interés.
