

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS



DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**ESTUDIO DE LA ESTABILIZACIÓN  
ELECTROESTÉRICA DE PARTÍCULAS DE LÁTEX  
FUNCIONALIZADAS DESPUÉS DE LA  
ADSORCIÓN DE TRITON X-100**

MANUEL SERVANDO ROMERO CANO

TESIS DOCTORAL

GRANADA, 1998

**ESTUDIO DE LA ESTABILIZACIÓN ELECTROESTÉRICA DE  
PARTÍCULAS DE LÁTEX FUNCIONALIZADAS DESPUÉS DE  
LA ADSORCIÓN DE TRITON X-100**

por

*Manuel Servando Romero Cano*

DIRECTORES DE LA TESIS

**Dr. Francisco Javier de las Nieves López**

Catedrático de Física Aplicada  
Dpto. Física Aplicada  
Universidad de Almería

**Dr. Antonio Martín Rodríguez**

Prof. Titular de Física Aplicada  
Dpto. Física Aplicada  
Universidad de Granada

Memoria presentada para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

**Manuel Servando Romero Cano**

Granada, Octubre de 1998

*a mis padres y hermana*

*a Paula*

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero agradecer a Roque Hidalgo y Francisco Javier de las Nieves por la oportunidad que me brindaron de comenzar un trabajo de investigación.

A mis directores de Tesis, Francisco Javier de las Nieves y Antonio Martín, no solamente por su continua ayuda en la discusión de los resultados, sino por su lado humano, que te ayuda a superar los momentos difíciles.

A mis compañeros: Antonio Puertas, por su compañía y por su continua ayuda en ese mundo de la programación que tan bien conoce; María José, por esos momentos divertidos que hacen el laboratorio más agradable; Alberto, por ese entusiasmo que contagia, ayudando a emprender cualquier proyecto cuando todo parece estar cuesta arriba; Pilar, “¡muy bien!”, porque, con su alegría, el laboratorio tiene otro color; y a nuestra última incorporación, Antonio Fernández, porque, con su experiencia, todos aprendemos día a día .

A Paula, por estar conmigo día a día y por su necesaria ayuda en las tareas finales de edición y corrección en el mes quizás más difícil.

No puedo olvidarme de todos los amigos que conocí en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, y en especial de José Antonio, con quien compartí ya desde los primeros años de Licenciatura la ilusión por la Ciencia.

A Jaqueline Forcada y Joxe Sarobe, por la amistad que nos une y por las útiles enseñanzas en el campo de la síntesis de partículas.

Al Institut Français du Pétrole, por la beca de investigación que disfruté durante casi dos años, y especialmente a G. Chaveteau por las ideas aportadas durante este periodo.

A mis compañeros del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Almería por permitirme realizar esta Tesis Doctoral y por las facilidades que me han dado en el inicio de mis tareas docentes.

Al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada y a todos los que forman parte de él, por el trato amable que siempre he recibido en todo lo que he necesitado.

*No reconocer como verdadero sino lo evidente, dividir cada dificultad en cuantas porciones sea preciso para mejor atacarla, comenzar el análisis por el examen de los objetos más simples y más fáciles de ser comprendidos, para remontarse gradualmente al conocimiento de los más complejos [...]*

René Descartes  
"Discurso del Método"

# ÍNDICE

**ÍNDICE**

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
INTRODUCCIÓN	3
REFERENCIAS	8
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES MODELO</b>	
INTRODUCCIÓN	13
POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	15
Mecanismo y cinética de reacción	16
i. Iniciación	16
ii. Propagación	17
iii. Terminación	17
iv. Transferencia	18
v. Velocidad de polimerización	18
Elección del método de síntesis	19
Mecanismo de formación de partículas	20
i. Nucleación homogénea	20
ii. Nucleación coagulativa	21
CONDICIONES DE SÍNTESIS	22
Materiales y método	22
i. Látex sulfato	23
ii. Látex carboxilo	25
iii. Látex catiónico	26
LIMPIEZA DE LOS LÁTEX	27

## ÍNDICE

---

DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO	30
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	31
Espectroscopía de fotocorrelación (PCS)	35
i. Dispersión de luz: conceptos fundamentales	35
ii. Dispersión cuasielástica	38
iii. Dispositivo experimental y condiciones de medida	39
DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL	40
Variación de la carga con el pH	44
REFERENCIAS	48

### **CAPÍTULO 3**

#### **ADSORCIÓN DE UN SURFACTANTE NO-IÓNICO MODELO SOBRE DIFERENTES LÁTEX**

INTRODUCCIÓN	53
PRINCIPALES TEORÍAS DE ADSORCIÓN	57
Análisis de Langmuir	58
Modelo de Kronberg	61
i. Interacción soluto-solvente	61
ii. Diferencia de tamaño entre las moléculas de soluto y solvente	64
Modelo de Zhu-Gu	71
CARACTERÍSTICAS DEL SURFACTANTE UTILIZADO	75
Método de análisis	79
Concentración micelar crítica	81
Temperatura de enturbiamiento	84
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	85
Método experimental	85
Efecto del pH en la cantidad adsorbida	87
i. Látex de carga constante	88
ii. Látex de carga variable	89
Mecanismo descriptivo del proceso de adsorción	93

## ÍNDICE

---

Análisis teórico de los resultados experimentales	94
i. Langmuir	94
ii. Kronberg	97
iii. Zhu-Gu	103
ESTUDIO DE DESORCIÓN	104
Descripción del método	105
i. Discontinuo	105
ii. Continuo	105
Resultados experimentales	107
REFERENCIAS	113

## **CAPÍTULO 4**

### **CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA**

INTRODUCCIÓN	119
LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA	121
Modelo de Helmholtz	121
Modelo de Gouy-Chapman	122
i. Resolución para potenciales bajos	125
ii. Resolución para potenciales altos	127
iii. Determinación de la carga en la capa difusa	129
Modelo de Stern	131
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	134
Descripción del dispositivo de medida	134
RESULTADOS EXPERIMENTALES	138
Condiciones de medida	138
Partículas sin recubrir	139
i. Efecto del pH	139
ii. Efecto de la concentración salina	142
Partículas recubiertas	145
i. Efecto del grado de recubrimiento	146
ii. Efecto del pH en complejos con máximo recubrimiento	153
iii. Efecto de la concentración salina en complejos con máximo recubrimiento	158

## ÍNDICE

---

REFERENCIAS	163
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>ESTABILIDAD COLOIDAL</b>	
INTRODUCCIÓN	169
TEORÍA CLÁSICA: DLVO	171
Energía atractiva	171
Energía repulsiva	173
Energía potencial total de interacción	175
CINÉTICA DE AGREGACIÓN	178
ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA	187
Bases termodinámicas de la estabilización estérica	189
Cuantificación de la estabilización estérica: DLVO extendida	192
Respuestas del sistema a la concentración de electrolito	198
Otros fenómenos importantes: “depleción” y fuerzas de hidratación	202
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	203
Determinación de las condiciones de medida	204
RESULTADOS EXPERIMENTALES	208
Partículas sin recubrir	208
Complejos látex-surfactante	220
i. Látex de carga constante	221
ii. Látex de carga variable	225
iii. Análisis teórico de los resultados mediante la teoría DLVO extendida	234
REFERENCIAS	245
<b>CONCLUSIONES</b>	253

# **1**

## **INTRODUCCIÓN**

---

**INTRODUCCIÓN**

**REFERENCIAS**

---

## INTRODUCCIÓN

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

El presente trabajo tuvo su origen en la fructífera relación Universidad-Empresa. Se inició dentro del *Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides*, del Departamento de Física Aplicada de la *Universidad de Granada*, gracias al contrato de investigación establecido con el *Institut Français du Pétrole* (I.F.P.) y después se continuó en la Universidad de Almería a partir de Enero de 1996. El interés inicial de este trabajo era la obtención de una dispersión coloidal de matriz polimérica con una estabilidad coloidal altísima (agua de mar). Posteriormente, se debía conseguir la desestabilización de estos sistemas coloidales en el momento deseado, para lo cual debíamos controlar perfectamente los mecanismos de estabilización coloidal. Este estudio se encuadraba en un proyecto global del I.F.P., cuyo objetivo final estaba en la mejora del proceso de extracción

de petróleo. El detalle del proceso concreto de aplicación es una idea del I.F.P. que no nos corresponde detallar.

Como herramienta para conseguir este objetivo se eligieron algunos surfactantes no-iónicos, que se utilizarían como agentes estabilizadores, y que eran comerciales y de costo asumible.

Como continuación de esta enriquecedora experiencia, se planteó el estudio desarrollado en la presente memoria, que perseguía en parte resolver, desde un punto de vista básico, las incógnitas encontradas durante el periodo anterior, donde se utilizó un látex convencional y diversos surfactantes comerciales. En esta Tesis Doctoral el planteamiento fue opuesto: varios látex de distinta funcionalidad, carga eléctrica variable y de distinto signo, y un solo surfactante modelo, que fuera bien conocido, como el Triton X-100<sup>®</sup>.

El primer paso era, necesariamente, preparar las dispersiones coloidales a utilizar (capítulo 2). Se habla de dispersiones coloidales cuando se trata con partículas de tamaño comprendido entre 1 nm y 1  $\mu$ m, que están dispersas en un medio líquido, usualmente agua. Cuando se estudia un fenómeno desde un punto de vista científico, se busca un sistema modelo de características simples y conocidas, y sobre el que se pueden comprobar las hipótesis y teorías desarrolladas. Nosotros vamos a utilizar, como sistema modelo, coloides de matriz polimérica, dado que todas las partículas tienen prácticamente el mismo tamaño (sistema monodisperso) y su geometría está perfectamente definida.

En esta Memoria hemos trabajado con coloides poliméricos obtenidos por polimerización en emulsión de estireno [1], cuya geometría es esférica, y que se conocen habitualmente como látex. La ventaja de utilizar este tipo de sistemas reside en el gran desarrollo que recientemente han experimentado sus métodos de síntesis, lo que permite controlar la forma y el tamaño de partícula, pero, sobre todo, sus características superficiales, es decir, el tipo y número de grupos iónicos enlazados a la superficie de estas partículas. Con el objetivo principal en mente, modificar

## INTRODUCCIÓN

---

las propiedades coloidales del polímero mediante la adsorción de un surfactante no-iónico, se eligió el método de polimerización en emulsión en ausencia de emulsificante, para evitar la presencia de éstos en la superficie de las partículas. Al respecto, se sintetizaron un látex de poliestireno de carga constante (sulfato) y dos látex de poliestireno de carga variable (carboxilo y amino-imina), basándose en trabajos desarrollados por otros autores [2-10]. Posteriormente, las partículas obtenidas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (diámetro de partícula) y valoración conductimétrica y potenciométrica (carga superficial y dependencia de la misma con el pH) [8, 9, 11-16].

Debido a estas características de los coloides poliméricos, sus aplicaciones [17] son muy diversas y van desde su empleo como patrones para calibrado de diversos instrumentos científicos (microscopios ópticos y electrónicos, contadores de partículas, etc.) y determinación de tamaño de poro de filtros y membranas biológicas, hasta su empleo a nivel industrial como soportes sólidos en tests de inmunodiagnóstico, pinturas y formación de películas, o su utilización como coloides modelo en estudios básicos de ciencia de coloides. En la mayoría de estas aplicaciones resulta determinante la estabilidad coloidal del sistema, o bien su desestabilización, según las circunstancias.

El siguiente apartado (capítulo 3) constituye, realmente, nuestra primera aportación propia en la presente Memoria. Una vez elegido el surfactante no-iónico a utilizar (Triton X-100), se realizó un completo estudio de adsorción en función del pH, completado con el análisis teórico de los resultados obtenidos en base a las teorías más significativas al respecto. En principio, este análisis teórico pretende proporcionar información adicional a la que podemos extraer simplemente observando los resultados experimentales. Dentro de este capítulo hemos querido aportar alguna información acerca de la posible desorción del surfactante, como consecuencia de la manipulación que puede sufrir este tipo de sistemas en sus usos posteriores. Este tema, además, suele constituir, frecuentemente, una incógnita de difícil solución, por lo que resulta complicado encontrar en la literatura estudios sistemáticos de desorción,

donde además se analicen las características finales de los látex total o parcialmente recubiertos de surfactante.

Debido a la carga eléctrica superficial de las partículas, los iones de la disolución se distribuyen en la interfase sólido-líquido, formando lo que se denomina una doble capa eléctrica (d.c.e.). La d.c.e. será responsable de las propiedades de la partícula coloidal, debido al enorme valor que tiene la razón superficie/volumen para este tipo de sistemas. Por tanto, conocer y caracterizar la d.c.e. de un sistema coloidal debe ser uno de los objetivos iniciales de cualquier trabajo en esta materia. El cuarto capítulo está dedicado, precisamente, a la caracterización electrocinética de los látex utilizados, así como de los complejos látex-surfactante obtenidos durante las experiencias de adsorción. Esta caracterización ha consistido en la medida de la movilidad electroforética de los diferentes sistemas de interés, utilizando como variables de estudio las características físico-químicas del medio: pH y concentración salina; junto con el grado de recubrimiento del complejo látex-surfactante. Mediante estas medidas y el análisis posterior basado en las teorías clásicas de doble capa eléctrica (d.c.e.), dispondremos de otro tipo de información sobre nuestro sistema coloidal [18, 19], que puede complementar y justificar los estudios posteriores sobre estabilidad coloidal.

En estudios de investigación básica o en determinadas aplicaciones la estabilidad coloidal de una dispersión suele ser uno de los principales problemas a resolver. Entendemos que un sistema es estable coloidalmente, cuando las partículas en suspensión permanecen sin agregarse durante periodos de tiempo suficientemente prolongados (se habla de meses o años, dependiendo de las aplicaciones). La suspensión se desestabilizará cuando las partículas que la forman se agregan, formando partículas mayores de tamaños muy diferentes (polidispersidad). Sin embargo, dependiendo de las condiciones de la fase líquida (pH, fuerza iónica, temperatura, etc.), la estabilidad no puede alcanzarse sólo por repulsión electrostática, pues la d.c.e. puede haber sido apantallada o, simplemente, no ser suficiente para mantener la estabilidad coloidal. En estos casos, son necesarios otros mecanismos adicionales de estabilización, fundamentalmente de tipo

## INTRODUCCIÓN

---

estérico. Para lo cual, se añaden a la dispersión ciertos aditivos o macromoléculas, que se adsorben sobre la superficie de las partículas de látex y proporcionan una estabilización adicional de la dispersión coloidal. Dependiendo de la aplicación final del látex en cuestión, se suelen utilizar polímeros, proteínas o surfactantes (iónicos o no iónicos).

En este sentido, el último capítulo estudia los mecanismos de estabilización coloidal, siendo el aspecto más importante de la Memoria y el objetivo final de nuestros esfuerzos. Durante este interesante camino estudiaremos, en primer lugar, la estabilidad coloidal de las partículas sin recubrir. El mecanismo que origina la estabilidad coloidal en este caso, descrito por la teoría DLVO [20,21], se basa en la repulsión entre las dobles capas eléctricas de las partículas. Posteriormente, pasaremos a estudiar el efecto que origina la adsorción de un surfactante no-iónico sobre la estabilidad coloidal final del sistema. En aquellos casos donde encontremos una mejora en la estabilidad coloidal será consecuencia de la aparición de una contribución adicional al mecanismo de estabilización: la repulsión estérica. Este efecto se considera en la teoría DLVO extendida [22]. Un análisis teórico profundo de los resultados experimentales, utilizando las teorías anteriormente mencionadas, permitirá encontrar la explicación de los resultados obtenidos, mostrando quizás algunas de las limitaciones que presentan estas teorías.

## REFERENCIAS

1. M.S. El-Aasser. "Future Directions in Polymer Colloids". NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences. Editores M.S. El-Aasser y R.M. Fitch. Volumen 138, 1987.
2. J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho y R.H. Ottewill. *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
3. W.M. Brouwer y R.L.J. Zsom. *Colloids Surfaces*, **24**, 195 (1987).
4. A. Martín Rodríguez. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
5. A. Kotera, K. Furusawa y Y. Takeda. *Kolloid Z.Z. Polym.*, **239**, 677, (1970).
6. D. Bastos González. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
7. W.H. Guthrie. Tesis Doctoral. Universidad de Lehigh (1985).
8. D. Bastos-González, J.L. Ortega-Vinuesa, F.J. de las Nieves y R. Hidalgo-Álvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **176**, 232 (1995).
9. J.L. Ortega Vinuesa. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1995).
10. R. Hidalgo-Álvarez, F.J. de las Nieves, A.J. van der Linde y B.H. Bijsterbosch. *Colloids and Surfaces*. **21**, 259 (1986).
11. S.H. Ahmed, M.S. El-Aasser, G.H. Pauli, G.W. Poehlein y J.W. Vanderhoff. *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 388 (1980).
12. A. Zamora Lucas. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco (1991).
13. K. Sakota y T. Okaya. *J. Applied Polym. Sci.*, **21**, 1009 (1977).
14. M.E. Labid y A.A. Robertson. *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 151 (1980).
15. D.H. Everest, M.E. Gultepe y M.C. Wilkinson. *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 336 (1979).
16. F.J. de las Nieves, E.S. Daniels y M.S. El-Aasser. *Colloids Surfaces* **60**, 107 (1991).
17. M.S. El-Aasser. "An Introduction to Polymer Colloids". Ed. F. Candau y R.H. Ottewill. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht 1990.
18. R. Hidalgo-Álvarez. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **34**, 217 (1991).
19. R. Hidalgo-Álvarez, A. Martín, A. Fernández, D. Bastos, F. Martínez y F.J. de las Nieves. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **67**, 1 (1996).
20. B.V. Derjaguin, L.D. Landau. *Acta Physicochim.*, URSS **14**, 633 (1941).

## INTRODUCCIÓN

---

21. E.J.W. Verwey y J.Th.G. Overbeek. "Theory of Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier. Amsterdam 1948.
22. B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett y A. Jones. *Colloids Surfaces* **18**, 261 (1986).

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES MODELO**

---

### **INTRODUCCIÓN**

#### **POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN**

##### **Mecanismo y cinética de reacción**

- i. Iniciación**
- ii. Propagación**
- iii. Terminación**
- iv. Transferencia**
- v. Velocidad de polimerización**

##### **Elección del método de síntesis**

##### **Mecanismo de formación de partículas**

- i. Nucleación homogénea**
- ii. Nucleación coagulativa**

#### **CONDICIONES DE SÍNTESIS**

##### **Materiales y método**

- i. Látex sulfato**
- ii. Látex carboxilo**
- iii. Látex catiónico**

#### **LIMPIEZA DE LOS LÁTEX**

#### **DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO**

##### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

##### **Espectroscopía de fotocorrelación (PCS)**

- i. Dispersión de luz: conceptos fundamentales**
- ii. Dispersión cuasielástica**
- iii. Dispositivo experimental y condiciones de medida**

#### **DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL**

##### **Variación de la carga con el pH**

#### **REFERENCIAS**

---

## INTRODUCCIÓN

La primera pregunta que plantea el título de este capítulo está relacionada con la propia naturaleza de las partículas que vamos a utilizar. ¿Cuál es la naturaleza del estado coloidal? Existe una importante clase de materiales en los cuales una sustancia formando partículas se encuentra dispersada en un solvente, siendo el tamaño de estas partículas mucho mayor que el de las moléculas de solvente. Este tipo de sistemas se conocen como dispersiones coloidales [1]. Por lo tanto, en una dispersión coloidal distinguimos una *fase dispersa* y un *medio de dispersión*. El límite inferior de tamaño para este tipo de dispersiones se encuentra en torno a 1 nm, situándose el límite superior en torno a 1  $\mu\text{m}$ .

Podemos encontrar con facilidad numerosos ejemplos de dispersiones coloidales en la vida cotidiana: un primer tipo denominado *aerosol*, como el humo o la niebla, es decir un sólido o un líquido dispersados respectivamente en un gas; un segundo tipo denominado *sol o dispersión*, como la tinta o la pintura, en la que encontramos partículas sólidas dispersadas en una fase líquida; un tercer tipo denominado *emulsión*, como la leche o la mayonesa, formada por la coexistencia de dos líquidos insolubles entre sí; y finalmente un cuarto tipo denominado *espuma*, como la sustancia contenida en los extintores contra incendios, en

el que tenemos un gas dispersado en un líquido. Además de estos cuatro tipos bien conocidos, podemos encontrar tres más con tan sólo cambiar la naturaleza del medio de dispersión en los últimos tres casos. Si ese medio de dispersión es un sólido hablaremos de *dispersión sólida*, como algunas aleaciones; de *emulsión sólida*, como el helado y de *espuma sólida*, como la espuma aislante.

Aparte de la nomenclatura anteriormente citada para definir los diferentes tipos de coloides en función de la naturaleza de la fase dispersada y del medio de dispersión, las dispersiones coloidales pueden dividirse en dos grandes grupos [2]: el de los coloides liofílicos y el de los coloides liofóbicos, también denominados reversibles o irreversibles. El primer grupo lo constituyen aquellos sistemas en los cuales la dispersión ocurre espontáneamente cuando añadimos el solvente sobre las partículas coloidales. Estos sistemas son termodinámicamente estables debido a la reducción de la energía libre de Gibbs que se produce durante la dispersión del “soluto”. La fuerte interacción entre el “soluto” y el solvente suministra suficiente energía para lograr la fase dispersa ( $\Delta H < 0$ ) además de producirse un incremento en la entropía. La reducción en la entropía del solvente, como consecuencia de la interacción con el “soluto”, es compensada por el incremento en la entropía del “soluto”. En el caso de los coloides liofóbicos la energía libre de Gibbs crece cuando la fase dispersa se distribuye a lo largo del medio de dispersión, por lo que son sistemas inestables. Un coloide liofóbico puede ser solamente dispersado si la superficie de las partículas es tratada mediante algún procedimiento que provoque una fuerte dispersión entre las mismas, obteniéndose de esta forma coloides liofóbicos estables durante largos periodos temporales (años).

Los coloides poliméricos ocupan un lugar privilegiado dentro del mundo de los coloides y en concreto de los coloides liofóbicos, tanto por sus numerosas aplicaciones, como por la posibilidad de obtener sistemas de este tipo que puedan ser considerados como modelos físicos. Sus partículas se caracterizan por estar formadas por el encadenamiento de unidades químicas simples (*monómeros*) que forman largas cadenas que a su vez se

organizan formando partículas de geometría normalmente esférica. Estos sistemas suelen deber su estabilidad a la presencia de grupos químicos cargados, localizados en la superficie de las partículas, que han sido originados por diversos procesos químicos durante el proceso de síntesis.

En nuestro trabajo se ha elegido el poliestireno por ser uno de los coloides estudiados más ampliamente. De esta manera podremos disponer de una extensa bibliografía donde buscar condiciones de reacción, para poder sintetizar las partículas deseadas sin pretender una aportación científica sobre estos temas. Además, las características que presenta este sistema como son: la perfecta geometría esférica, el alto grado de monodispersidad, su permitividad dieléctrica casi nula y el gran carácter hidrofóbico de su superficie, lo convierte en un sistema modelo para estudiar diferentes aspectos básicos de la físico-química de dispersiones coloidales

El objetivo del presente capítulo se centra en la caracterización básica de las partículas coloidales que se han sintetizado basándose en trabajos previos encontrados en la literatura. Esta caracterización persigue la determinación del tamaño de las partículas así como su carga superficial, estudiando además la dependencia existente entre carga superficial y pH.

## **POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN**

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo, producido vía radicales libres, que ha encontrado una gran aplicación industrial en la producción de diferentes tipos de látex [3]. Estos sistemas se emplean en una gran variedad de aplicaciones: gomas sintéticas, pinturas, adhesivos, aditivos para materiales de construcción tales como el cemento y hormigón, floclulantes, etc. Los látex son además utilizados en el campo biomédico: dentro de técnicas de diagnóstico como por ejemplo los inmunoensayos, en la calificación biológica de células (identificación y separación), y como sistemas de liberación de medicamentos. Además se

usan como estándares de calibración y extensamente en el test de teorías físicas.

La polimerización en emulsión se puede realizar de forma discontinua, en la que todos los ingredientes se añaden al principio de la reacción; de forma semicontinua, en la que uno o más ingredientes se añaden continuamente o a incrementos; y de forma continua, en la que todos los ingredientes se añaden continuamente y el producto se recoge continuamente. Industrialmente el método semicontinuo es el más empleado, mientras que en el ámbito de laboratorio se suele seguir el proceso discontinuo.

### **Mecanismo y cinética de reacción**

El proceso de polimerización en emulsión vía radical consta de cuatro etapas: iniciación, propagación, terminación y transferencia.

#### **i. Iniciación**

Se forman radicales primarios ( $R^\bullet$ ) como consecuencia de la descomposición del iniciador (I), uniéndose a moléculas de monómero (M) para formar un monómero radical ( $RM^\bullet$ ). La descomposición del iniciador en nuestro caso, consiste en una disociación homolítica por vía térmica.

Para un simple iniciador térmico, como persulfato potásico, las reacciones de iniciación y la correspondiente velocidad de reacción pueden expresarse como:

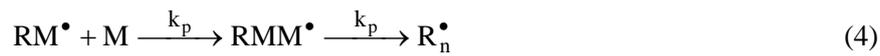


$$R_i = 2f k_d [I] = k_i [I] \quad (3)$$

donde  $k_d$  = constante de velocidad de descomposición del iniciador,  $k_i$  = constante de velocidad para la iniciación,  $f$  es un factor de eficiencia que tiene en cuenta el hecho de que no todos los radicales producidos en la primera reacción inician la polimerización, y  $R_i$  es la velocidad de la etapa de iniciación.

## ii. Propagación

Las moléculas de monómero radical se unen sucesivamente a moléculas de monómero para formar una larga cadena de polímero con terminación de monómero radical.



$$R_p = k_p [R_n^\bullet][M] \quad (5)$$

$k_p$  es la constante de velocidad de propagación.

## iii. Terminación

Se combinan dos moléculas de polímero radical para formar una molécula de polímero, o desproporcionadamente para formar dos moléculas de polímero.



$$R_t = k_t [R^\bullet]^2 \quad (8)$$

$k_t$  es la constante de velocidad de terminación.

#### iv. Transferencia

Durante el crecimiento del polímero radical, éste puede reaccionar con una variedad de moléculas dando lugar a la terminación del polímero y generando otro nuevo radical que puede ahora reaccionar con otras moléculas de monómero.



$k_n$  es la constante de velocidad de transferencia. La especie transferente puede ser monómero, un agente transferente de cadenas como un mercaptano, un disolvente, una molécula de polímero o alguna otra especie presente en el medio de reacción.

Si el radical libre formado,  $T^\bullet$ , tiene la misma reactividad que  $R_n^\bullet$ , la velocidad de reacción no se modifica pero el peso molecular del polímero se reduce. Si la reactividad de la especie  $T^\bullet$  es significativamente menor que la de  $R_n^\bullet$ , la especie TX se considera un retardante o inhibidor.

Esta etapa de transferencia no se va a producir en procesos de síntesis simples, donde el medio de reacción consta de muy pocos componentes, como es nuestro caso.

#### v. Velocidad de polimerización

La velocidad de polimerización se suele considerar igual a la velocidad de propagación (Ecuación 5). Normalmente, durante la polimerización en emulsión, la concentración de radicales libres,  $R_n^\bullet$ , se mantiene constante. En estas condiciones la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación, con lo que podemos obtener a partir de la Ecuación 3 y la Ecuación 8 la expresión para la  $[R_n^\bullet]$ , que, sustituyéndola en la Ecuación 5, nos da la ecuación de velocidad.

$$R_p = k_p [R_i / k_t]^{1/2} [M] \quad (10)$$

### **Elección del método de síntesis**

Después de este breve acercamiento a la química de la polimerización vía radical libre, es importante resaltar que dentro de las diferentes posibilidades existentes en la síntesis de coloides, hemos elegido la estrategia de la polimerización en emulsión en ausencia de emulsificantes, a pesar de las limitaciones que este método presenta, sobre todo a la hora de intentar obtener partículas de diámetro inferior a 200 nm. Realmente, hay que mencionar que el uso de emulsificantes en la receta de síntesis presenta numerosas ventajas:

- i. Actúan como agentes solubilizadores de los monómeros.
- ii. Controlan la etapa determinante de la polimerización: la nucleación inicial. Harkins [4] propuso como principal fuente de nucleación las micelas hinchadas de monómero. El mecanismo propuesto plantea la entrada de los radicales generados por el iniciador en la fase acuosa, al interior de las micelas. De esta manera, se inicia la reacción de polimerización con el monómero presente en el interior de las micelas, dando lugar a núcleos de polimerización que se convertirán finalmente en partículas “maduras”. Además de lo indicado, existirá un aporte de monómero por difusión de las gotas existentes en la fase acuosa.
- iii. Modificando la concentración de tensioactivo podremos obtener el tamaño de partícula deseado con una excelente monodispersidad, ya que la concentración de este componente controla el número de partículas nucleadas así como la velocidad de polimerización [5].

A pesar de todas estas ventajas, el propio objetivo de esta Memoria forzó la elección del método de polimerización. La incapacidad de los métodos actuales de limpieza en la eliminación del emulsificante utilizado durante el proceso de síntesis [6-10], que parece depender de las características químicas del emulsificante utilizado, introduce una indeterminación que aleja al sistema coloidal de ser un modelo físico para

el propósito planteado. Es bien conocido el hecho de que la presencia en la interfase sólido-líquido de moléculas de emulsificante modifican el comportamiento de estos coloides [11]. Respecto a la posible desorción completa de estos aditivos, L.T. Weng y col. [12], en un trabajo reciente, han demostrado que después de una intensiva purificación mediante resinas cambiadoras de iones, es posible desorber completamente emulsificantes con características químicas ácido fuerte (aerosol MA).

### **Mecanismos de formación de partículas**

La reacción de polimerización en emulsión puede dividirse en dos etapas que ocurren simultáneamente: nucleación de partículas y crecimiento de partículas. En presencia de emulsificantes el mecanismo de nucleación es micelar, como comentamos anteriormente. Sin embargo, en la polimerización en emulsión en ausencia de emulsificantes el mecanismo de esta etapa no está completamente definido.

La etapa de nucleación comienza con la iniciación de la polimerización del monómero, siendo la etapa más importante y controvertida. Podemos considerar fundamentalmente dos mecanismos para esta etapa:

#### **i. Nucleación homogénea.**

Según esta teoría [13,14] los radicales generados en la fase acuosa reaccionan con el monómero solubilizado para formar oligómeros radicales solubles. Estos radicales continúan creciendo por adición de monómero hasta que exceden su límite de solubilidad y precipitan. En nuestro caso estos oligómeros precipitados darán lugar a partículas primarias de polímero que podrán absorber moléculas de monómero para crecer por propagación, debiéndose la estabilización de las partículas a factores electrostáticos como consecuencia de la presencia de grupos cargados en la superficie de las partículas. La nucleación homogénea se propone como el mecanismo primario para la formación de partículas en sistemas libres de emulsificante [15-17].

**i. Nucleación coagulativa.**

Propuesto por el grupo de Napper y Gilbert, consideran que en el mecanismo de nucleación intervienen al menos dos etapas [18], en contraste con el proceso de nucleación micelar. La primera etapa consiste en la formación de partículas precursoras, aproximadamente de 3 nm de radio, por nucleación homogénea. Seguidamente estas partículas precursoras agregan formando partículas maduras. Este proceso es lógico si consideramos la inestabilidad de estos precursores, como consecuencia de su reducido tamaño. Obviamente, existirá una componente propagacional, tanto en la formación de precursores como en la formación de partículas maduras, no obstante la magnitud de dicho proceso variará de un caso a otro. Si consideramos las características de las partículas precursoras: pequeño tamaño y como consecuencia directa, baja concentración de monómero en su interior, así como su reducida estabilidad, es fácil deducir que estas partículas crecerán en volumen mucho más deprisa por mecanismos coagulativos que por procesos de propagación. Estos precursores primarios formarán por homo- y hetero-agregación partículas precursoras secundarias o de orden mayor. Finalmente, los procesos de agregación y propagación de partículas precursoras primarias y de orden mayor, conducirán a la formación de partículas maduras estables e hinchadas de monómero, que continuarán la etapa de crecimiento por propagación. La formación de partículas maduras incrementa la probabilidad de heterocoagulación con precursores recién generados. De esta forma, disminuye progresivamente la velocidad de producción de partículas nuevas hasta que se anula, terminándose como consecuencia el proceso de nucleación.

Para finalizar podemos hacer algunos comentarios acerca del crecimiento y terminación de las partículas. Una vez finalizada la etapa de nucleación, los núcleos generados crecerán fundamentalmente por absorción de monómero. Además, intervendrán procesos como la captura de oligómeros radicales y la heterocoagulación [19]. Cuando se agota el monómero existente en la fase acuosa comienza la etapa de terminación. Durante esta etapa, el monómero que aún no ha reaccionado, y que se

encuentra en el interior de las partículas, sigue reaccionando hasta consumirse, terminando los radicales libres por unirse bimolecularmente [20].

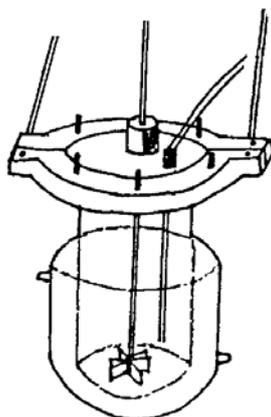
## CONDICIONES DE SÍNTESIS

### Materiales y método

Como ya hemos comentado anteriormente, las partículas coloidales que se han utilizado en el presente trabajo son de poliestireno. De esta forma hemos tenido que partir del estireno como monómero para la síntesis de las mismas. El estireno utilizado fue suministrado por la casa Merck. Debido a que comercialmente este producto contiene ciertos aditivos, cuyo objetivo precisamente es el de evitar la polimerización (inhibidores), es necesario someterlo a destilación a baja presión (40°C y 30 mm Hg) para eliminar estas sustancias.

El agua utilizada en los diferentes procesos es ultrapura, con conductividad inferior a 1 $\mu$ S/cm. Se obtuvo con un purificador de ósmosis inversa de la casa comercial ATAPA S.A. Este dispositivo consta de un primer filtro físico que trata inicialmente el agua de la red, posteriormente se somete al proceso de ósmosis para terminar la purificación en dos columnas, una de carbón activo y la otra de resina intercambiadora de iones.

El reactor utilizado para la reacción de polimerización se muestra en la Figura 1. Consta de un matraz Afora que tiene una camisa por la que se hace pasar agua permitiendo la termostatación del medio de reacción. Éste se acopla perfectamente a un sistema metálico que impide la pérdida de cualquier componente del medio, especialmente de monómero. Existe un sistema de agitación fabricado en un metal inerte que se sitúa a un centímetro del fondo del matraz.



**Figura 1.** *Dispositivo de síntesis.*

Este dispositivo consta de varias bocas de entrada; en una de ellas se dispone de un sistema de refrigeración que impide la pérdida de materiales volátiles por reflujo, y en otra se introduce nitrógeno para mantener una atmósfera inerte en el interior del matraz. En la entrada de nitrógeno se adaptó un capilar de vidrio con objeto de que burbujeara en el medio de reacción, asegurando de esta manera la ausencia de oxígeno.

#### **i. Látex sulfato**

Se pretendía obtener un látex sulfato con un tamaño comprendido entre 200-400 nm. Goodwin y col. [17] obtuvieron en sus trabajos una expresión que relaciona el tamaño de partícula con la temperatura (T), la fuerza iónica (I), la concentración de monómero (M), y la concentración de iniciador (P):

$$\log D = 0.238 \left[ \log \frac{[I][M]^{1.723}}{[P]} + \frac{4929}{T} \right] - 0.827 \quad (11)$$

### Condiciones de síntesis

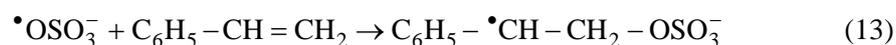
Contrastando esta ecuación con otros trabajos [21,22] se observó una desviación positiva en el diámetro; teniendo en cuenta esto se diseñó la receta de síntesis. La estrategia seguida está basada en los trabajos de Kotera y col [16]. En la Tabla 1 se muestra la receta del látex cuyo diámetro esperado según la Ecuación 11 es de 274 nm.

H <sub>2</sub> O (ml)	Estireno (g)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	Agitación (r.p.m.)	T (°C)	T <sub>r</sub> (h)
720	30	1	350	80	6

**Tabla 1.** *Condiciones de síntesis del látex PS-S.*

El tiempo de reacción elegido fue de 6 h con el objeto de evitar que los grupos superficiales sulfato pasen a carboxilo mediante la reacción de Kolthoff [23,24], como se pone de manifiesto en los trabajos de D. Bastos [25]. El rendimiento de la reacción fue del 94 %.

Llegado a este punto, es interesante aclarar el origen de los grupos sulfato que tienen las partículas en su superficie. Estos grupos provienen del iniciador (persulfato potásico) a través de las siguientes reacciones.



En la primera reacción (Ecuación 12) se produce la rotura homolítica por vía térmica del iniciador, generando dos radicales sulfato. A continuación, en la Ecuación 13 se observa cómo reacciona este radical con una molécula de estireno para generar un radical sulfato estireno, donde queda patente de esta forma cómo se incorporan los grupos sulfato a las partículas de poliestireno. Seguidamente, se producirán todas las reacciones mencionadas anteriormente.

## ii. Látex carboxilo

Existen dos posibles estrategias para sintetizar partículas poliméricas con grupos carboxilo en su superficie: utilizar un iniciador o un comonomero (por ejemplo: ácido acrílico) que proporcione estos grupos superficiales. En nuestro caso, uno de los requisitos para simplificar el posterior estudio era que las partículas tuvieran características superficiales equivalentes, diferenciándose tan solo en la naturaleza química de los grupos superficiales. En este sentido, el uso de ácido acrílico modificaría la superficie de nuestras partículas que ya no sería solamente de poliestireno. Por esto elegimos la otra posibilidad.

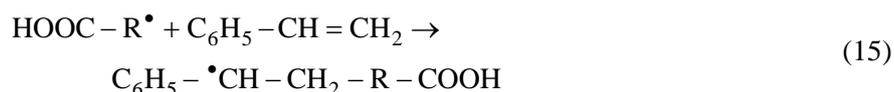
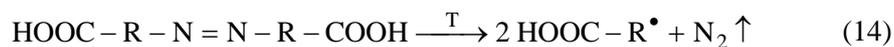
Basándose en los estudios realizados por Guthrie [26] y Bastos y Ortega [27,28], elegimos las condiciones de síntesis para obtener un látex de 300 nm de diámetro, que se presentan en la Tabla 2.

H <sub>2</sub> O (ml)	Estireno (g)	ACPA (mg)	NaOH (mg)	Agitación (r.p.m.)	T (°C)	T <sub>r</sub> (h)
720	25	372	83	350	80	6

**Tabla 2.** Condiciones de síntesis del látex PS-C.

Como se observa en la receta, el iniciador utilizado se conoce como ACPA. En concreto se trata del 4,4' – Azobis (4 ácido cianopentanoico) que fue suministrado por la casa Aldrich. La presencia de hidróxido sódico tiene como objetivo el facilitar la disolución de este compuesto, debido a la ionización que provoca sobre los grupos carboxilo que él mismo posee en su estructura química. Las reacciones químicas que inician la reacción de polimerización, proporcionando los grupos superficiales, se muestran a continuación:

Condiciones de síntesis



El rendimiento de la reacción fue del 88 %.

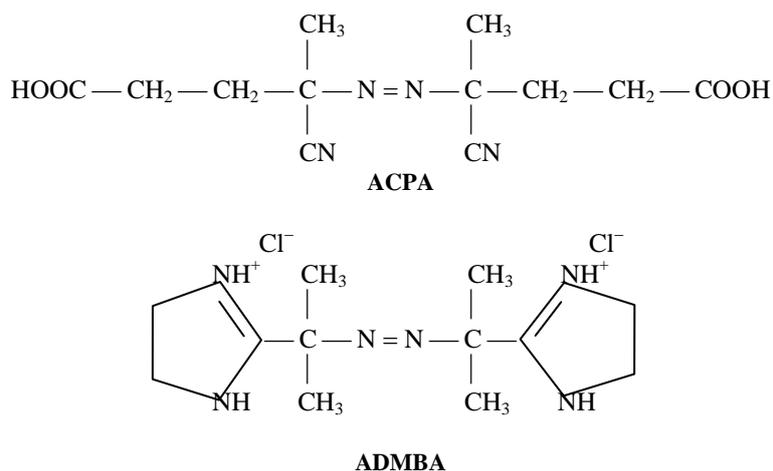
### iii. Látex catiónico

Siguiendo la misma estrategia que en los casos anteriores se sintetizó un látex con carga positiva, debido a la presencia en la superficie de grupos amina e imina. Las condiciones de síntesis se basaron en el trabajo pionero de Hidalgo y col. [29] y el posterior de Martín [22]. Las condiciones de síntesis bajo las cuales se llevó a cabo la reacción se muestran en la Tabla 3:

H <sub>2</sub> O (ml)	Estireno (g)	ADMBA (mg)	HCl 35% (μl)	Agitación (r.p.m.)	T (°C)	T <sub>r</sub> (h)
720	27	488	390	350	50	24

**Tabla 3.** *Condiciones de síntesis del látex PS-CAT.*

El rendimiento de la reacción fue del 89 %. En este caso, el iniciador fue el hidrocloreto de azobis N,N' dimetilen isobutilamida (ADMBA 2HCl), suministrado por la compañía Bayer AG (Leverkusen, Alemania). El papel que juega el ácido clorhídrico añadido es el de aumentar la solubilidad del iniciador, igual que ocurría con el hidróxido sódico en el caso anterior. Las reacciones químicas sufridas por la molécula de ADMBA durante la iniciación de la reacción son equivalentes a las sufridas por el iniciador ACPA, debido a la estructura química análoga entre estas dos moléculas, como se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Naturaleza química de los iniciadores ACPA y ADMBA.

## LIMPIEZA DE LOS LÁTEX

Antes de comenzar a trabajar con los diferentes sistemas coloidales es necesario someterlos a un proceso previo de limpieza o purificación. Normalmente los látex recién sintetizados contienen una gran cantidad de impurezas. Uno de los problemas que nos podemos encontrar es que dicha “contaminación” se encuentre adsorbida sobre la partícula. El carácter irreversible en la adsorción de algunos solutos conlleva la imposibilidad de limpiar completamente el sistema coloidal. Este fue el principal argumento para inclinarnos por el método de polimerización en ausencia de emulsificante. Básicamente existen dos estrategias para limpiar este tipo de sistemas: diluir sucesivamente la impureza en la fase líquida, en nuestro caso acuosa; o adsorber competitivamente esta impureza sobre otra superficie.

Dentro de los “procesos de dilución” podemos encontrar aquellos que separan el coloide del líquido de lavado en cada etapa. Ejemplos típicos son: la *sedimentación*, ya sea por gravedad o por centrifugación; la *diálisis*, que es un método muy utilizado en la separación de pequeñas moléculas e iones del material coloidal, utilizando para ello una membrana permeable a la fase líquida pero no a las partículas coloidales; la *filtración*, considerado como aquel proceso mediante el cual un material suspendido o disuelto es eliminado de un líquido conforme éste pasa a través de un material poroso. Este último proceso ha sufrido un importante desarrollo gracias a la producción de membranas con características diversas. Quizás dentro del grupo de filtración se pueden incluir los métodos de *intercambio de suero* (*Serum Replacement*), mediante los cuales se cambia en continuo la fase líquida, utilizando para ello membranas de policarbonato con tamaño de poro inferior al de la partícula [30].

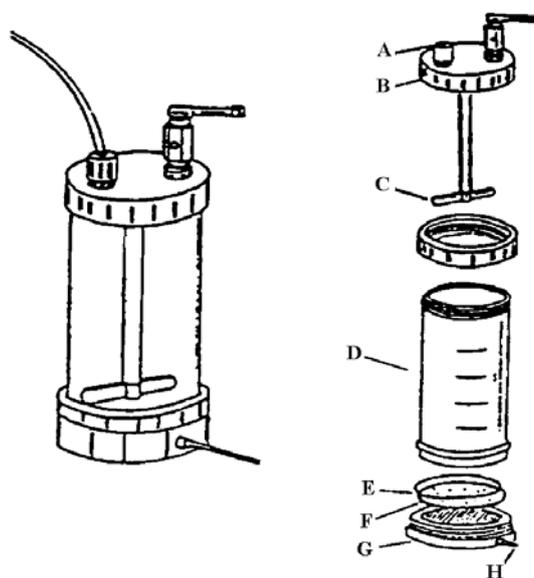
Se puede deducir fácilmente la falta de especificidad en los anteriores procedimientos de limpieza. En algunas ocasiones es necesario disponer de métodos de purificación específicos, entre los cuales encontramos a los “procedimientos competitivos”. Se encuentra entre ellos, por ejemplo, el *intercambio iónico*, gracias al cual es posible cambiar un ión no deseable, presente en la superficie de las partículas, por el ión de interés que se encuentra en la superficie del sistema intercambiador [31,32]. Además de este procedimiento, es posible eliminar moléculas más complejas de la superficie de las partículas, produciendo superficies que tengan una altísima afinidad por dichos solutos. Estas estrategias se engloban dentro de los métodos de limpieza basados en la *adsorción competitiva*.

En el presente trabajo, y gracias al completo conocimiento de las condiciones de síntesis, el procedimiento de limpieza se simplificó bastante, teniendo como objetivo la eliminación de los restos de monómero que no hubieran reaccionado, los posibles restos de sales, así como los coágulos originados durante la polimerización. El primer paso fue filtrar el látex a través de una malla de nylon a la que se añadió lana de vidrio. Esta

primera etapa elimina los grumos o coágulos que siempre quedan en el medio. A continuación se hizo uso de dos técnicas:

- i. Centrifugación:** es un procedimiento de limpieza drástico y sólo aconsejable realizarlo en látex que tengan estabilidad suficiente y que no tengan grupos superficiales débilmente anclados. En nuestro caso preferimos no utilizar este procedimiento para el caso de los látex carboxilo y catiónico ya que su carácter de carga-pH dependiente los convierte en sistemas delicados. Sin embargo, para el látex sulfato se realizaron tres centrifugaciones renovando el sobrenadante. La primera se realizó en un medio ligeramente ácido para favorecer el intercambio de contraiones por protones.
- ii. Intercambio de suero:** descrito por Ahmed y col [30], es el proceso de limpieza más aceptado. Consiste en la renovación de la fase acuosa de la dispersión, eliminando las sustancias solubles en agua. En nuestro caso todos los látex fueron sometidos a esta técnica durante el tiempo necesario (unos días) para obtener un sobrenadante cuya conductividad fuera semejante a la del agua introducida en la célula, es decir, en torno a  $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

La conductividad del látex una vez finalizado el proceso de limpieza oscila entre 10 y 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A continuación se muestra un esquema detallado del dispositivo utilizado en el intercambio del suero, donde se especifican todas las partes que lo constituyen.



**Figura 3.** Esquema del dispositivo Serum Replacement. A: válvula de entrada de gases; B: tapadera de poliacetato; C: agitador magnético recubierto de teflón; D: cámara de policarbonato; E: anillo de polipropileno-etileno; F: disco poroso de polietileno; G: tapa inferior de poliacetato; H: salida al exterior

## DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO

La determinación del tamaño de partícula es un paso fundamental antes de comenzar cualquier estudio. Según Hunter [33], las características más significativas de muchas dispersiones son el tamaño y la forma, ya que muchas propiedades del sistema están condicionadas en cierta medida por estos factores. Los látex de poliestireno son ideales con respecto a estas dos características, debido a la perfecta geometría esférica que presentan sus partículas y a la gran monodispersidad del sistema. Esto facilitará el estudio estadístico necesario para dar un diámetro medio, al no necesitar funciones complejas para describir la población. En el presente estudio, el tamaño

será necesario por ejemplo para cuantificar la carga superficial, la cantidad adsorbida de cualquier especie, la concentración de partículas de un medio, etc.

Se han elegido dos técnicas convencionales para determinar el tamaño de partícula: por un lado se utilizó la microscopía electrónica de transmisión, y por otro lado la espectroscopía de fotocorrelación.

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La ventaja más importante de esta técnica es, naturalmente, su excelente resolución ( $\sim 1\text{nm}$ ). Las muestras, que han de ser muy delgadas, se colocan en unas rejillas de cobre de aproximadamente 0.5 cm de diámetro, con poros de unas cuantas micras. Estas rejillas han de prepararse previamente para poder soportar las partículas; en nuestro caso, esto fue realizado por el Servicio de Preparación de Muestras, perteneciente al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Después de preparar las muestras se tomaron las fotografías necesarias, en uno de los microscopios electrónicos de alta resolución del citado centro, para realizar un estudio estadístico de tamaños. Es interesante resaltar la importancia que tiene la energía del haz de electrones con la que se bombardea la muestra durante la observación. Ésta ha de ser adecuada para no atravesar las partículas, y de esta manera poder fotografiar las sombras dejadas por las mismas.

El siguiente paso fue analizar las fotografías, utilizando para ello el programa informático Bolero<sup>®</sup>, diseñado especialmente para este propósito por el Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de Granada. Este programa presenta la ventaja, frente a sus predecesores, del análisis automático de fotografías, que han de ser previamente escaneadas. Este análisis automático minimiza los errores que se cometían con los anteriores métodos, en los cuales el tamaño de las partículas se tomaba mediante un tablero gráfico y un puntero con el que se adquirían los datos manualmente. Después de analizar todas las fotografías, dicho programa

suministra, entre otros, los datos de la distribución de tamaños, así como los parámetros más significativos de la misma [34]:

**Diámetro promedio en número**

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (16)$$

**Diámetro promedio en peso**

$$d_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (17)$$

**Diámetro promedio en volumen**

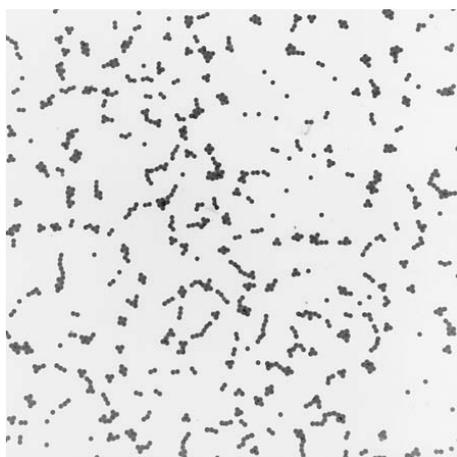
$$d_w = \left( \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} \quad (18)$$

**Índice de polidispersidad**

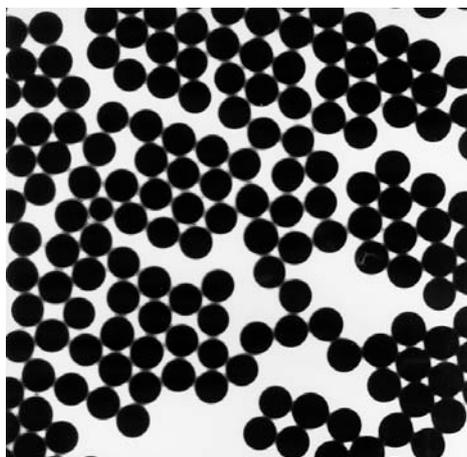
$$P = \frac{d_w}{d_n} \quad (19)$$

Desde el punto de vista práctico, cuando se realizan medidas del tamaño de partícula por microscopía electrónica es necesario tener un látex con tamaño perfectamente conocido que nos sirva de patrón. En este caso se utilizó un látex comercial de la casa Rhône-Poulenc de diámetro  $297 \pm 7$  nm. Esto facilita la obtención de la escala evitando errores, para proporcionar finalmente un tamaño fiable.

En las Figuras 4-6 se observan unas fotografías de los látex PS-C y PS-S, donde se pone de manifiesto la monodispersidad del sistema, así como una representación gráfica de la distribución de tamaños obtenida.

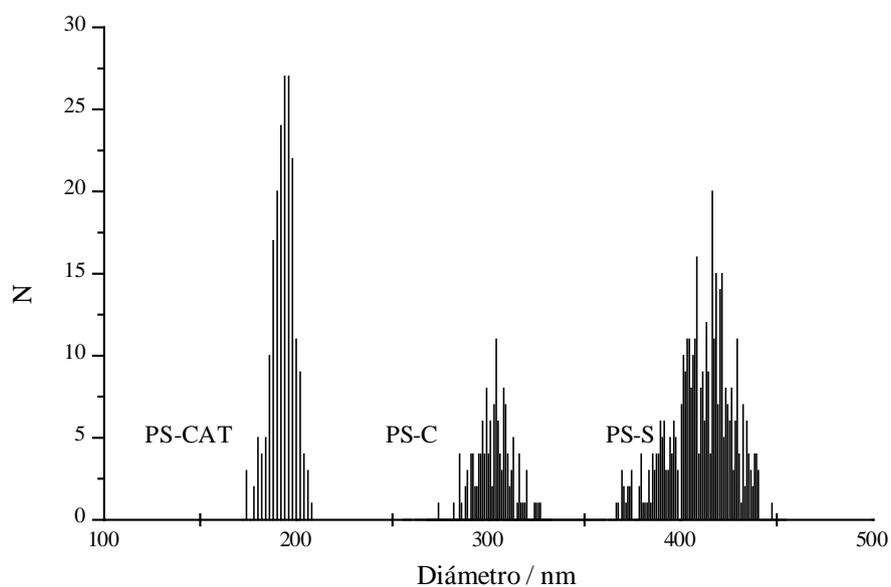


**Figura 4.** *Fotografía panorámica del látex PS-C.*



**Figura 5.** *Fotografía del látex PS-S.*

### Determinación del tamaño



**Figura 6.** Análisis estadístico de la distribución de tamaños realizado mediante TEM.

A continuación se muestran en la Tabla 3 los valores de los parámetros estadísticos de las distribuciones.

Látex	$D_n$ (nm)	$D_w$ (nm)	$D_v$ (nm)	I.P.D.	Desviación estándar (nm)
PS-S	413	415	414	1.0035	14
PS-C	303	304	303	1.0029	9
PS-CAT	192	193	192	1.0066	10

**Tabla 4.** Parámetros estadísticos relacionados con la distribución de tamaños.

De la lectura de los resultados obtenidos podemos comprobar la buena monodispersidad de nuestro sistema, con un índice de polidispersidad próximo a uno. Tsaury Ficht [35] consideran sistemas monodispersos a aquellos que tienen un I.P.D.  $< 1.05$ .

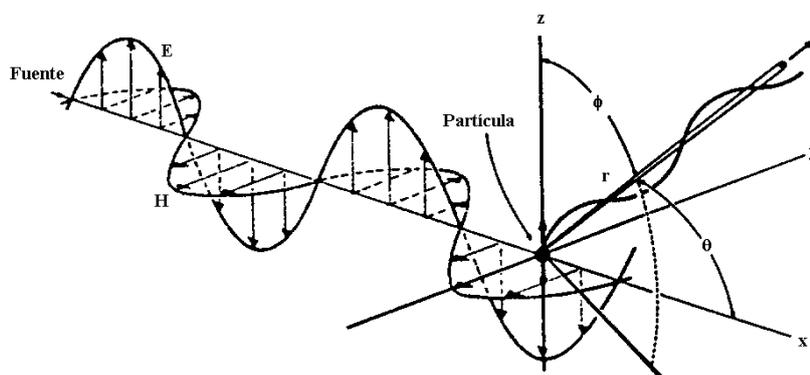
### **Espectroscopía de fotocorrelación (PCS)**

La espectroscopía de fotocorrelación se basa en las fluctuaciones temporales experimentadas por el campo eléctrico de la luz dispersada por las partículas coloidales, como consecuencia del movimiento browniano de las mismas. El desarrollo de esta técnica se debe fundamentalmente a la aparición de computadoras con gran capacidad de cálculo, junto con la mejora de los procesos de síntesis, que permitieron obtener partículas ideales, estando desfasado temporalmente el desarrollo de esta técnica con la publicación en 1908 de la rigurosa teoría de Mie [36].

#### **i. Dispersión de luz: conceptos fundamentales**

Con sólo añadir una cantidad de material insoluble en un recipiente de agua destilada y filtrada se observa un cambio drástico en las propiedades ópticas del sistema: la turbidez que aparece es apreciable a simple vista. Lo más importante de estos fenómenos de dispersión o scattering de luz es la posibilidad de utilizarlos para obtener información acerca del sistema que los produce. En nuestro caso la información de interés va a ser el tamaño de partícula, aunque no se limita ahí la posibilidad de este método.

La dispersión de ondas electromagnéticas se debe a la heterogeneidad del sistema, ya sea a escala molecular o a escala de agregación de muchas moléculas. Podemos considerar, en primer lugar, la dispersión producida por una sola partícula. Supondremos, además, que la longitud de onda,  $\lambda$ , es mucho mayor que el tamaño de este centro dispersor (ver Figura 7).



**Figura 7.** *Dispersión de un campo electromagnético por una partícula. Sólo se representa el vector eléctrico de la radiación dispersada en la dirección dada por  $\theta$  y  $\phi$ . La radiación dispersada en esta dirección se polariza en el plano definido por el eje Z y por r.*

La radiación incidente puede describirse en términos del campo eléctrico y el campo magnético perpendicular:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega \left( t - \frac{x}{c} \right) \quad (20)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \cos 2\pi\omega \left( t - \frac{x}{c} \right) \quad (21)$$

Para la discusión que nos centra, solamente es importante el campo eléctrico. El campo eléctrico de la partícula ( $x = 0$ ) varía con el tiempo según

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega t \quad (22)$$

Al ser la partícula polarizable, este campo producirá un momento de dipolo oscilante

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega t \quad (23)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad. Si la partícula es isotrópica, el momento dipolar estará en la dirección del vector eléctrico, es decir, a lo largo del eje z. Este momento oscilante actuará como una fuente de radiación. La amplitud del campo eléctrico producido por un dipolo oscilante, a una distancia  $r$  del dipolo y a un ángulo  $\phi$  con respecto a la dirección de polarización (el eje z) vendrá dado por la teoría electromagnética [37].

$$E_r = \left[ \frac{\alpha E_0 4\pi^2 \sin \phi}{r\lambda^2} \right] \cos 2\pi\omega \left( t - \frac{r}{c} \right) \quad (24)$$

El primer término de la ecuación anterior representa la amplitud de la onda dispersada, dependiendo la intensidad de dicha radiación del cuadrado de la misma. Resulta interesante comparar la intensidad  $i$  de la radiación dispersada con la intensidad  $I_0$  de la radiación incidente:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\left( \alpha E_0 4\pi^2 \sin \phi / r\lambda^2 \right)^2}{E_0^2} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \phi}{r^2 \lambda^4} \quad (25)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda en el medio ( $\lambda = \lambda_0/n_0$ ) y  $n_0$  el índice de refracción del medio.

Como se observa en la anterior ecuación, la intensidad dispersada depende del ángulo  $\phi$ , no produciéndose radiación en la dirección en la que vibra el dipolo. Para el caso de luz no polarizada, la expresión que se obtiene es similar a la anterior:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (26)$$

Aquí  $\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y la dirección de observación.

## ii. Dispersión cuasielástica

Si el centro de dispersión está moviéndose cuando choca con el fotón de luz, la luz dispersada tendrá una frecuencia ligeramente diferente cuando es detectada por un observador estacionario. La frecuencia aumentará o disminuirá ligeramente, dependiendo del acercamiento o alejamiento respectivo experimentado por la partícula respecto al observador. Esta explicación simple se basa en el desplazamiento Doppler sufrido por la luz dispersada por una partícula en movimiento.

El tiempo necesario para que ocurran estas fluctuaciones es la característica más importante de la espectroscopía de fotocorrelación, por contener información acerca de las propiedades dinámicas del sistema. Esta información nos va a permitir calcular el coeficiente de difusión traslacional, que se relaciona directamente con el radio de las partículas mediante la ecuación de Stokes-Einstein para partículas esféricas:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (27)$$

En nuestro caso el análisis de las fluctuaciones se lleva a cabo por un correlador cuyo propósito es el de obtener la función de correlación que caracteriza a las mismas. La función de correlación para una señal  $I(t)$  se define como

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t) I(t + \tau) dt \quad (28)$$

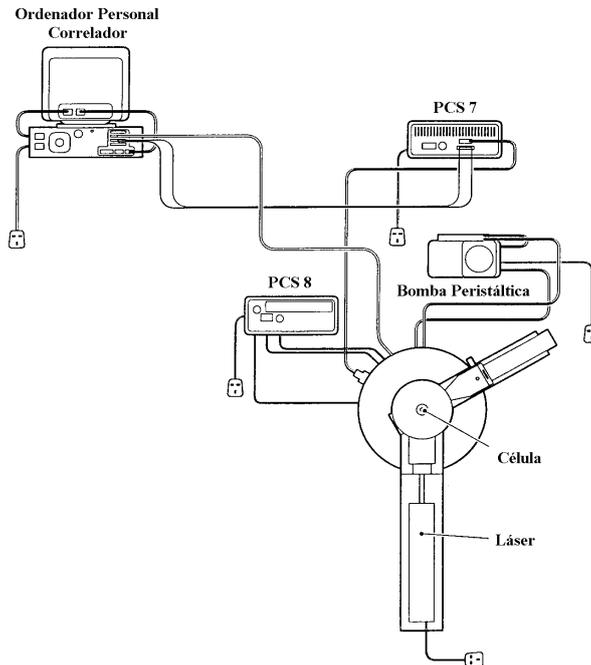
Para el caso de difusión traslacional de partículas monodispersas se expresa como:

$$G(\tau) = 1 + e^{-2Dq^2\tau} \quad (29)$$

donde  $q$  es el vector de dispersión dado por  $(4\pi n_0/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ ,  $\lambda_0$  es la longitud de onda de la radiación incidente y  $n_0$  es el índice de refracción del medio. Conociendo  $G(\tau)$  podremos calcular el tamaño de partícula.

### iii. Dispositivo experimental y condiciones de medida

El dispositivo empleado para las medidas de tamaño mediante PCS es el sistema 4700 de Malvern cuyo esquema general aparece en la Figura 8.



**Figura 8.** Esquema del Sistema 4700.

## Determinación de la carga superficial

---

Con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de medida (ausencia de dispersión múltiple), se realizaron diferentes barridos de concentración. La concentración óptima osciló entre  $10^8$ - $10^9$  p/cm<sup>3</sup> para los diferentes sistemas. En la Tabla 4 aparecen los diámetros obtenidos por esta técnica, no presentando diferencias significativas con los obtenidos mediante TEM.

Látex	Diámetro (nm)	Polidispersidad
PS-S	410±3	0.027
PS-C	302±2	0.006
PS-CAT	188±1	0.018

**Tabla 5.** *Diámetro promedio obtenido a partir de PCS.*

## DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL

La carga eléctrica que tienen las partículas en su superficie es el principal factor que mantiene a la dispersión estable, impidiendo que las partículas agreguen. El conocimiento de la carga nos va a proporcionar entonces una primera información acerca de la estabilidad del sistema. Tiene su origen en los grupos químicos que poseen las partículas en su superficie como consecuencia de las condiciones de síntesis.

La densidad de carga se determina mediante valoración conductimétrica o potenciométrica [27, 38-41] sobre un látex limpio. En nuestro caso la carga total se determinó por valoración conductimétrica, debido a la facilidad y precisión que presenta este método en la determinación del punto de equivalencia. En estas valoraciones, una pendiente negativa indica la presencia de un ácido fuerte y una pendiente positiva, la presencia de un ácido débil.

Se añadieron 14 mg de NaCl al látex antes de realizar la valoración con el objetivo de:

- 1) comprimir la doble capa eléctrica (d.c.e.).
- 2) liberar protones.

El dispositivo utilizado está compuesto por un pH-metro (modelo 2002) y un conductímetro (modelo 2001), ambos de la casa Crison Instrument, junto con un dosificador (Dosimat 665 de la casa Metrohm). Mediante un ordenador y un programa informático se controlan ambos instrumentos. Estas experiencias se llevaron a cabo en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada. Durante la valoración se hizo pasar nitrógeno por la célula con el objeto de mantener una atmósfera inerte y eliminar el anhídrido carbónico del medio de valoración.

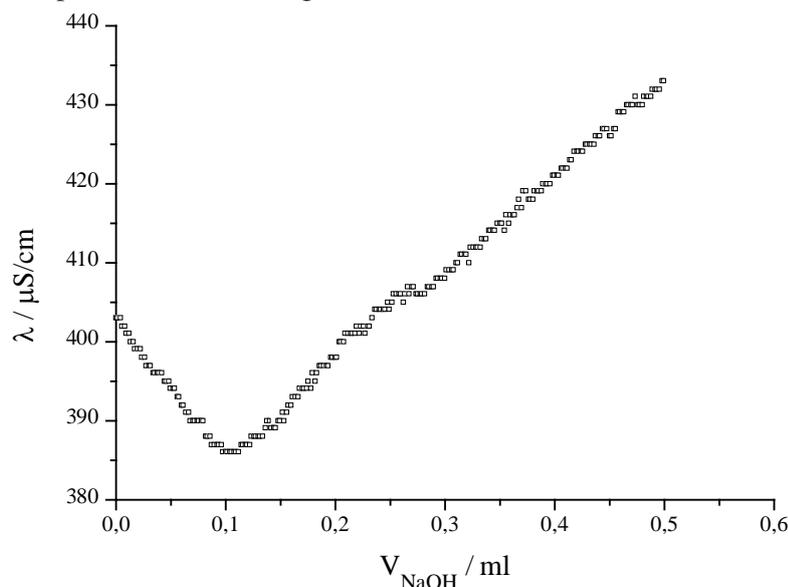
La densidad superficial de carga,  $\sigma_0$ , se obtiene mediante la expresión:

$$\sigma_0 = c \frac{F}{S} \quad (30)$$

donde,  $c$ , es la cantidad de agente valorante utilizada hasta alcanzar el punto de neutralización expresada en moles;  $F$ , es la constante de Faraday expresada en  $\text{Cmol}^{-1}$ ; y  $S$  es la superficie total de las partículas expresada en  $\text{cm}^2$ .

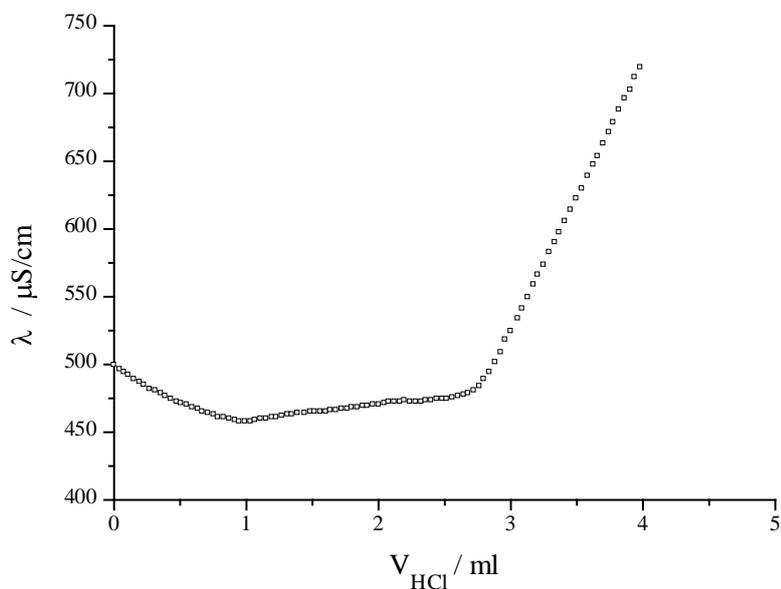
Es necesario resaltar en este punto la diferente estrategia que hay que seguir dependiendo del carácter, fuerte o débil, que tengan los grupos superficiales a determinar. Cuando el carácter de dicho grupo es fuerte, como ocurre en el látex sulfato (PS-S), se llevará a cabo una valoración directa (ver Figura 9). Durante el primer tramo, de pendiente negativa, estamos neutralizando los protones que vienen de los grupos superficiales sulfato, los cuales se encuentran completamente ionizados debido a su

carácter ácido fuerte. El segundo tramo de conductividad creciente corresponde al exceso de agente valorante.



**Figura 9.** Valoración conductimétrica del látex PS-S.

Cuando el grupo químico a valorar tiene carácter débil, no es posible determinar la carga total mediante valoración directa, debido al equilibrio químico existente. Para poder realizar entonces la citada determinación, se procede a cargar completamente el látex llevándolo a un pH extremo (básico para el látex carboxilo y ácido para el catiónico). Es muy importante seguir este sentido y no el contrario, ya que interesa mantener el látex en condiciones de estabilidad durante la valoración. Una vez conseguido esto, se procede a la retrovaloración del sistema (ver Figura 10), donde el primer tramo de pendiente negativa corresponde a la valoración del exceso de NaOH ó HCl añadido, el siguiente tramo de pendiente ligeramente positiva corresponde a la valoración de los grupos superficiales con carácter débil, y finalmente el último tramo corresponde al exceso de agente valorante. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 10.** Retrovaloración conductimétrica del látex PS-C.

Látex	$\sigma_0$ fuerte ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$\sigma_0$ débil ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$\sigma_0$ total ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
PS-S	$-3.2 \pm 0.5$	---	$-3.2 \pm 0.5$
PS-C	---	$-21 \pm 3$	$-21 \pm 3$
PS-CAT	---	$9.2 \pm 2.4$	$9.2 \pm 2.4$

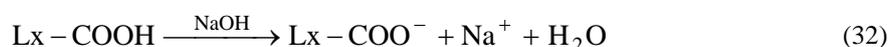
**Tabla 6.** Densidad superficial de carga de los distintos látex.

La explicación del diferente signo en la pendiente durante la valoración conductimétrica, dependiente del carácter del grupo valorado, es fácil de explicar observando las reacciones químicas que ocurren, así como la movilidad de los diferentes iones que aparecen. Cuando valoramos los grupos superficiales sulfato (ácido fuerte) tenemos la siguiente reacción:



En el primer miembro sólo aparecen iones por tratarse de sustancias completamente ionizadas. El transcurso de la reacción está motivado por la formación de agua y los iones  $\text{Lx-OSO}_3^-$  y  $\text{Na}^+$ . Si partimos del látex sulfato como sustancia a valorar, este sistema antes de añadir NaOH tendrá una conductividad grande debido a los iones  $\text{H}^+$ , cuya movilidad iónica es grande ( $u_+^0 = 36.30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [42]. A medida que añadimos NaOH, por cada  $\text{OH}^-$  añadido desaparece un  $\text{H}^+$  que se sustituye por un  $\text{Na}^+$ , cuya movilidad iónica es menor ( $u_+^0 = 5.20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [42], por lo que la conductividad disminuye linealmente. Cuando hemos neutralizado todos los iones  $\text{H}^+$  añadimos un exceso de iones  $\text{OH}^-$ , con gran movilidad iónica ( $u_-^0 = 20.50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [42], por lo que la conductividad de la disolución aumenta linealmente.

Cuando valoramos los grupos superficiales carboxilo tenemos la siguiente reacción simplificada para la valoración directa:



El sistema, al tratarse de un ácido débil, contiene pocos  $\text{H}^+$ , que a pesar de su gran movilidad están en pequeña concentración y, por lo tanto, la conductividad será pequeña. A medida que añadimos NaOH aumenta la concentración iónica de la disolución, por la aparición de  $\text{Na}^+$ , con lo que aumenta la conductividad. Pasado el punto de equivalencia, al añadir un exceso de NaOH, la conductividad experimenta un aumento brusco por la aparición de iones  $\text{OH}^-$ .

### Variación de la carga con el pH

Como hemos mencionado a lo largo de este apartado, la carga de estas partículas coloidales tiene su origen en la presencia de grupos químicos ionizables unidos covalentemente a la superficie de las mismas. El grado de ionización de estos grupos dependerá de las condiciones del

medio, estando controlado por su constante de equilibrio. Para los ácidos, esa constante se denomina constante de acidez. Al intervenir en la misma la concentración de protones o iones hidroxilo, según se trate, es posible modificar el equilibrio modificando el pH del medio. Anteriormente, se han obtenido las densidades superficiales totales de carga, no obstante, en el caso de los látex con grupos ionizables débiles, esta carga va a depender del pH del medio. De hecho, esta característica es precisamente una de las grandes utilidades que presentan estos sistemas, por las posibilidades experimentales de variar sus características superficiales, y por consiguiente sus propiedades coloidales.

La valoración potenciométrica hace posible el estudio de la dependencia carga-pH [27,40]. El método en cuestión se basa en la comparación de la valoración potenciométrica del sistema polimérico, con la valoración potenciométrica de un blanco (ácido o base fuerte). Como se observa para el látex carboxilo (ver Figura 11), después de superponer los tramos equivalentes de ambas valoraciones, encontramos diferencias importantes entre el blanco y el sistema polimérico. Del análisis de estas diferencias es posible obtener la dependencia entre la carga superficial y el pH.

En la Figura 12 se observa el carácter constante de la carga para el látex sulfato (PS-S), así como la fuerte dependencia entre la carga y el pH para los látex carboxilo y catiónico (PS-C y PS-CAT respectivamente). En el látex carboxilo la carga superficial crece al aumentar el pH, debido a la sucesiva desprotonación de los grupos químicos superficiales. Sin embargo, para el látex catiónico la tendencia es inversa, es decir, la carga disminuye al aumentar el pH debido a la misma razón, pero en este caso para los grupos amina e imina. Los valores de  $pK_a$  obtenidos para los látex PS-C y PS-CAT son 6.1 y 9.2, respectivamente, estando en concordancia con los obtenidos por otros autores [27,28].

Determinación de la carga superficial

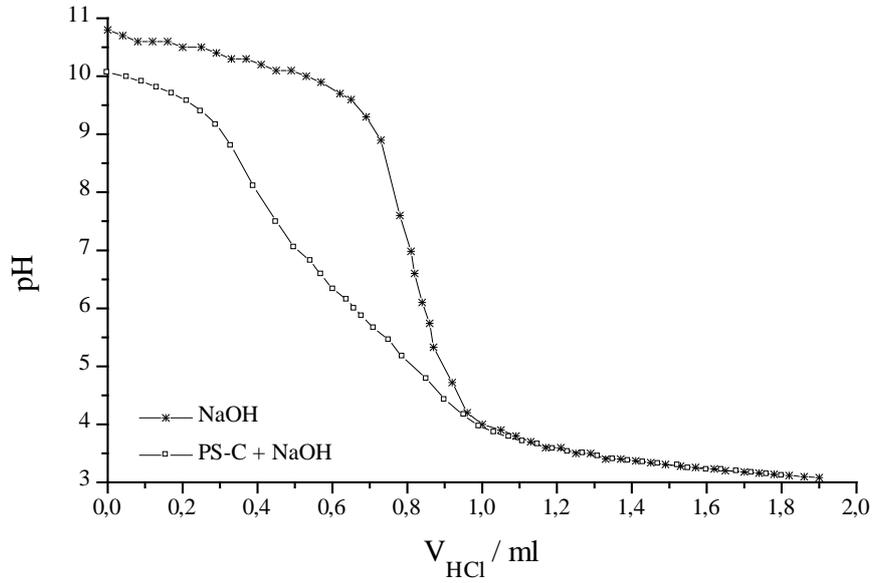


Figura 11. Valoración potenciométrica del látex PS-C con un blanco de NaOH.

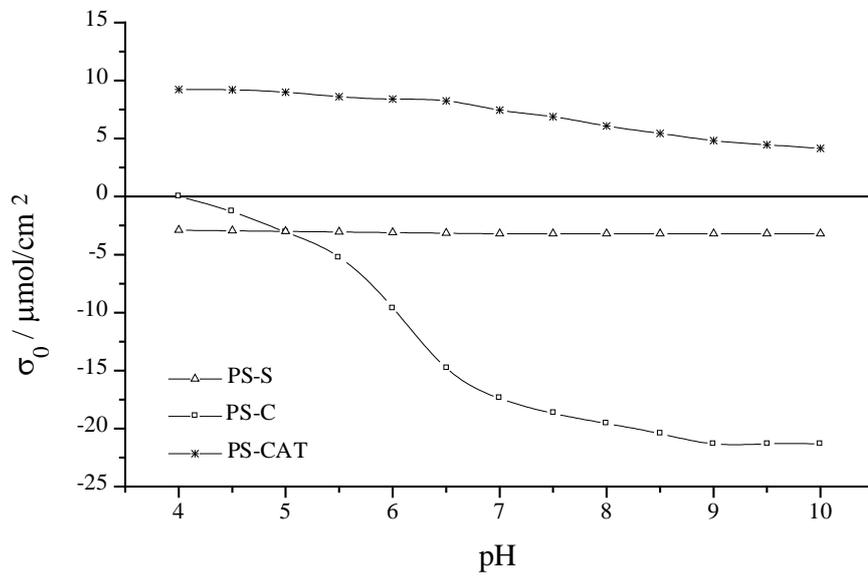


Figura 12. Dependencia de la carga con el pH para los diferentes látex.

Finalmente, queremos terminar el capítulo presentando una tabla resumen con las características principales de los sistemas coloidales que se van a utilizar durante esta memoria.

Látex	Funcionalidad	$D_{\text{TEM}}$ (nm)	I.P.D.	$D_{\text{PCS}}$ (nm)	$\sigma_0$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
PS-S	Sulfato	413 $\pm$ 14	1.0035	410 $\pm$ 3	-3.2 $\pm$ 0.5
PS-C	Carboxilo	303 $\pm$ 9	1.0029	302 $\pm$ 2	-21 $\pm$ 3
PS-CAT	Amina e imina	192 $\pm$ 10	1.0066	188 $\pm$ 1	9.2 $\pm$ 2.4

**Tabla 7.** *Características fundamentales de los látex.*

Por tanto, como puede observarse, emplearemos tres látex monodispersos, de tamaño, carga eléctrica y signo diferentes, debido a los grupos superficiales que poseen y que fueron introducidos durante el proceso de síntesis.

## REFERENCIAS

1. W.Z. Ostwald. *Phys. Chem. (Leipzig)*, **34**, 295 (1907).
2. H. Freundlich. "Colloid and capillary chemistry". Methuen, London, 1926.
3. M.S. El-Aasser. "Scientific methods for the study of polymer colloids and their applications". NATO ASI Series C, volume 303, 1. The Netherlands, 1990.
4. W.D. Harkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947).
5. W.V. Smith y R.H. Ewart. *J. Chem. Phys.*, Vol. **16**, n° **6**, 592 (1948).
6. J.H. Stone-Matsui y W.E.E. Stone. "Polymer Colloid II". Ed. R.M. Fitch. Plenum Press. New York, 1980.
7. W.E.E. Stone y J.H. Stone-Matsui. "Science and Technology of Polymer Colloids". NATO ASI Series E No.68 Vol 2. Martinus Nijhoff Publishers. Boston, 1983.
8. J.H. Stone-Matsui y W.E.E. Stone. *Polym. Int.*, **30**, 169 (1993).
9. J.H. Stone-Matsui y A. Watillon. *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 479 (1975).
10. L.T. Weng, P. Bertrand, J.H. Stone-Matsui y J.H. Stone. *Surf. Interface Anal.*, **21**, 387 (1994).
11. F. Galisteo-González, M.A. Cabrerizo-Vilchez y R. Hidalgo-Álvarez. *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 406 (1991).
12. L.T. Weng, P. Bertrand, J.H. Stone-Matsui y J.H. Stone. *Langmuir* **13**, 2943 (1997).
13. B. Jacobi. *Angew. Chem.*, **64**, 539 (1952).
14. W.J. Priest. *J. Phys. Chem.*, **56**, 1077 (1952).
15. C.P. Roe. *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 20 (1968).
16. A. Kotera, K. Furusawa y Y. Takeda. *Kolloid Z.Z. Polym.*, **239**, 677, (1970).
17. J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho y R.H. Ottewill. *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
18. D.H. Napper y R.G. Gilbert. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 10/11, 503 (1987).

19. D.H. Napper y R.G. Gilbert. "Scientific methods for the study of polymer colloids and their applications". NATO ASI Series C, volume 303, 159. The Netherlands, 1990.
20. P.J. Feeney, D.H. Napper y R.G. Gilbert. *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 159 (1985).
21. W.M. Brouwer y R.L.J. Zsom. *Colloids Surfaces*, **24**, 195 (1987).
22. A. Martín Rodríguez. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
23. A. A-M. Kamel. Tesis Doctoral. Universidad de Lehigh (1981).
24. I.M. Korthoff y I.K. Meller. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3055 (1951).
25. D. Bastos González. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
26. W.H. Guthrie. Tesis Doctoral. Universidad de Lehigh (1985).
27. D. Bastos-González, J.L. Ortega-Vinuesa, F.J. de las Nieves y R. Hidalgo-Álvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **176**, 232 (1995).
28. J.L. Ortega Vinuesa. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1995).
29. R. Hidalgo-Álvarez, F.J. de las Nieves, A.J. van der Linde y B.H. Bijsterbosch. *Colloids and Surfaces*. **21**, 259 (1986).
30. S.H. Ahmed, M.S. El-Aasser, G.H. Pauli, G.W. Poehlein y J.W. Vanderhoff. *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 388 (1980).
31. H.J. Van den Hul y J.W. Vanderhoff. *Brit. Polym. Sci.*, **2**, 121 (1970).
32. J.W. Vanderhoff, H.J. Van den Hul, R.J.M. Tausk y J.Th.G. Overbeek. "Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies". Ed. G. Goldfinger. Marcel Dekker. New York 1970.
33. R.J. Hunter. "Foundations of colloid science". Oxford Univ. Press. Oxford, 1987.
34. A. Zamora Lucas. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco (1991).
35. S.L. Tsaur y R.M. Ficht. *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 450 (1987).
36. M. Kerker. "The scattering of light and other electromagnetic radiation". Academic Press, New York, 1969.
37. R.P. Feynman, R.B. Leighton y M. Sands. "The Feynman lectures on Physics, vol. I. Cap. 28-32. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Mass., 1963.
38. K. Sakota y T. Okaya J. *Applied Polym. Sci.*, **21**, 1009 (1977).
39. M.E. Labid y A.A. Robertson. *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 151 (1980).
40. D.H. Everest, M.E. Gultepe y M.C. Wilkinson. *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 336 (1979).

## Referencias

---

41. F.J. de las Nieves, E.S. Daniels y M.S. El-Aasser. *Colloids Surfaces* **60**, 107 (1991).
42. "HandBook of Chemistry and Physics 78<sup>th</sup> Edition". Ed. David R. Linde. CRC Press. Boca Raton. New York, 1998.

## ADSORCIÓN DE UN SURFACTANTE NO-IÓNICO MODELO SOBRE DIFERENTES LÁTEX

---

### INTRODUCCIÓN

#### PRINCIPALES TEORÍAS DE ADSORCIÓN

Análisis de Langmuir

Modelo de Kronberg

- i. Interacción soluto-solvente
- ii. Diferencia de tamaño entre las moléculas de soluto y solvente

Modelo de Zhu-Gu

#### CARACTERÍSTICAS DEL SURFACTANTE UTILIZADO

Método de análisis

Concentración micelar crítica

Temperatura de enturbiamiento

#### ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Método experimental

Efecto del pH en la cantidad adsorbida

- i. Látex de carga constante
- ii. Látex de carga variable

Mecanismo descriptivo del proceso de adsorción

Análisis teórico de los resultados experimentales

- i. Langmuir
- ii. Kronberg
- iii. Zhu-Gu

#### ESTUDIO DE DESORCIÓN

Descripción del método

- i. Discontinuo
- ii. Continuo

Resultados experimentales

#### REFERENCIAS

---

Resultados adicionales a los presentados en este capítulo han sido publicados con el título “*Colloidal Stabilization of Polystyrene Particles by Adsorption of Nonionic Surfactants: I. Adsorption Study*” en **Journal of Colloid and Interface Science** **198**, 266-272 (1998).

## INTRODUCCIÓN

El proceso de *adsorción* se puede considerar como la acumulación de materia sobre una interfase [1]. Los surfactantes, en general, tienen una gran tendencia a adsorberse desde la solución, debido a su típica composición química. Después de alcanzarse el equilibrio, la concentración de surfactante en la interfase será mucho mayor que en el seno de la solución. El proceso inverso, es decir, moléculas saliendo de la interfase, se denomina *desorción*.

Los surfactantes son compuestos químicos cuya característica fundamental es la de presentar una estructura anfipática, es decir, tienen un grupo liófilo y un grupo liófilo.

Cuando el surfactante se disuelve en un disolvente, la presencia del grupo liófilo en el interior del disolvente provoca una distorsión en la estructura interna del líquido, aumentando la energía libre del sistema. Se necesita menos trabajo para llevar una molécula de surfactante a la superficie que una del disolvente, por lo que se concentrará en ésta. La presencia de un grupo liófilo impide que el surfactante sea repelido completamente.

La estructura anfipática del surfactante no solamente causa la concentración del mismo en la superficie y la disminución de la tensión superficial, sino que provoca la orientación de éste.

El fenómeno de adsorción interfacial está íntimamente relacionado con la “ley de adsorción de Gibbs” [2]. Para el caso simple de un soluto sin carga en un medio diluido, esta ley se escribe como:

$$d\gamma = -RT\Gamma d \ln c \quad (1)$$

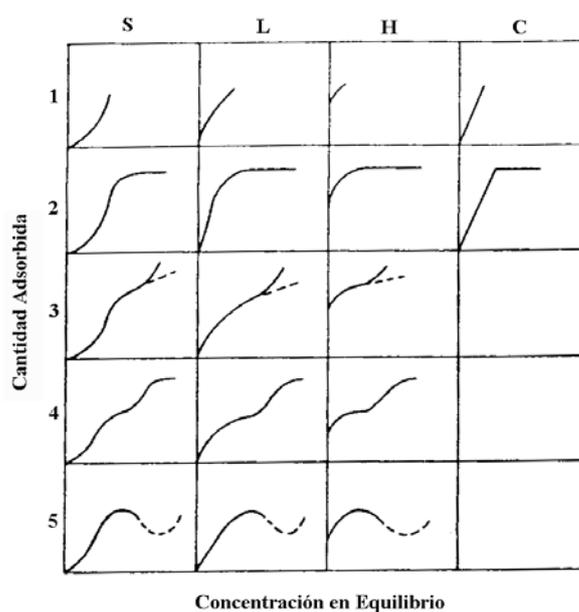
donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta,  $\Gamma$  es la concentración superficial o interfacial en moles por unidad de área y c la concentración de soluto en unidades arbitrarias. Según esta ley, si se produce adsorción ( $\Gamma > 0$ ), al crecer la concentración en el seno de la disolución disminuye la tensión interfacial ( $\gamma$ ).

Fue a principios del s. XX cuando este fenómeno empezó a estudiarse con detalle. El objetivo era describir la adsorción de gases sobre superficies metálicas. El interés de este estudio era fundamentalmente industrial, como contribución al desarrollo del proceso de catálisis química mediante sustancias metálicas. Por aquel entonces y hasta ahora, el proceso de adsorción es analizado a través de la *isoterma de adsorción*, es decir, la representación gráfica de la cantidad adsorbida ( $\Gamma$ ) en función de la concentración en equilibrio de soluto.

En 1974, Giles y col. [3,4] desarrollan unas bases teóricas para clasificar las isotermas de adsorción de solutos en disoluciones diluidas, las cuales relacionan sus formas características con parámetros del disolvente y algún soluto secundario.

Según estos autores, tres de las cuatro clases principales (S, L, H) se justifican por diferencias en la magnitud relativa de las energías de activación de desorción de solutos y disolvente. La isoterma S está además justificada por la dependencia de este parámetro con la concentración,

implicando una adsorción cooperativa. La isoterma C se explica por la penetración del soluto en microporos del sustrato, con o sin disolvente. Los tratamientos teóricos son válidos tanto para superficies adsorbentes energéticamente uniformes, como para no uniformes.



**Figura 1.** Sistema de clasificación de isothermas (Giles y col.).

La isoterma L (Langmuir) es la más común. La concavidad con respecto a la abscisa puede explicarse además por otros factores. El primero y más general es debido al incremento de ocupación de la superficie, que se traduce en una mayor dificultad para encontrar un sitio libre en la misma. Otro de los factores puede deberse a la heterogeneidad de la superficie, es decir, a la presencia de sitios con diferente afinidad para el soluto. Primero, serán ocupados los sitios de alta afinidad, seguidos de los sitios de afinidad decreciente. Un tercer factor puede ser la repulsión lateral entre las moléculas adsorbidas, de especial interés en nuestro caso. El plateau que

suele aparecer muestra la saturación de la superficie, debido a un recubrimiento total de la misma, normalmente mediante una monocapa. La presencia de más de un plateau en la isoterma puede ser indicativa de una adsorción en multicapas.

La isoterma H (alta afinidad), observada frecuentemente en la adsorción de polímeros, se explica debido a la fuerte adsorción inicial, que produce una concentración en equilibrio inferior al límite de detección, diferenciándose de la isoterma L solamente desde un punto de vista cuantitativo.

Antes de finalizar esta introducción, es necesario justificar el interés que presenta el uso de surfactantes como aditivos de suspensiones coloidales. Durante la pasada década se han utilizado un gran número de polímeros y surfactantes como una “herramienta” para manipular las propiedades interfaciales de las partículas coloidales, como por ejemplo: la carga superficial, tensión superficial, viscosidad superficial, etc. Al modificar las propiedades interfaciales, cambiamos la estabilidad coloidal del sistema, junto con su comportamiento reológico. Estas interfases modificadas podrían mejorar diferentes procesos tecnológicos; sin embargo, esto dependerá de la cantidad de surfactante adsorbida, así como de la conformación superficial del mismo [5, 6].

El objetivo de este capítulo es estudiar la adsorción de un surfactante no-iónico modelo sobre partículas coloidales con diferentes características superficiales. El pH del medio de adsorción será un parámetro fundamental a considerar, ya que controlará la carga de las partículas coloidales que tengan en su superficie grupos químicos con carácter ácido débil. Además, es imprescindible realizar un completo estudio de desorción, para poder asegurar las características finales de los complejos látex-surfactante que puedan tener aplicaciones posteriores.

## PRINCIPALES TEORÍAS DE ADSORCIÓN

La adsorción de surfactantes en la interfase sólido-líquido va a estar influenciada fundamentalmente por:

- i. La naturaleza de los grupos estructurales sobre la superficie sólida, fundamentalmente la carga y el carácter polar.
- ii. La estructura molecular del surfactante.
- iii. El ambiente donde realizamos la adsorción. En nuestro caso vendrá dado por el pH, fuerza iónica y temperatura.

De los seis mecanismos propuestos por Rosen [7] para la adsorción de surfactantes, intervienen cuatro en el caso de los no-iónicos:

1. *Interacción ácido-base* [8]: vía formación puentes de hidrógeno o reacción vía ácido-base de Lewis.
2. *Adsorción por polarización de electrones  $\pi$*  [9]: ocurre cuando el surfactante posee anillos aromáticos y la superficie está fuertemente cargada positiva.
3. *Adsorción por fuerzas de dispersión* [7]: ocurre vía fuerzas de London van der Waals. Se ve aumentado al incrementarse el peso molecular del surfactante. Es interesante también como mecanismo complementario.
4. *Puentes hidrofóbicos* [4]: ocurre cuando la combinación de las atracciones mutuas entre los grupos hidrofóbicos de las moléculas de surfactante y su tendencia a escapar de un ambiente acuoso es suficientemente grande como para permitir la adsorción por agregación de sus cadenas.

Continuamente aparecen en bibliografía ecuaciones que intentan describir las isothermas de adsorción de surfactantes en general, y en concreto de surfactantes no-iónicos sobre látex de poliestireno. La mayoría de ellas son ecuaciones empíricas. A continuación, vamos a describir los modelos más representativos que proporcionan al menos una descripción cualitativa de la isoterma de adsorción.

### **Análisis de Langmuir**

Quizás pueda considerarse como la teoría clásica de adsorción, desarrollada a principios del s. XX, para describir la adsorción de moléculas simples sobre diferentes tipos de superficies. Estas moléculas simples eran normalmente gases de reducido tamaño. Este modelo supone las siguientes consideraciones:

- i. El adsorbente es homogéneo.
- ii. La adsorción tiene lugar en una sola capa molecular.
- iii. No hay interacción soluto-solvente o soluto-soluto en la superficie o en el seno de la disolución.
- iv. El soluto y el solvente tienen el mismo área superficial.

En el caso de la adsorción de surfactantes no-iónicos sobre superficies hidrofóbicas, tales como un látex, las dos primeras consideraciones son razonables, pero las dos últimas no pueden considerarse. A pesar de estas fuertes limitaciones, esta teoría se usa ampliamente para describir este tipo de adsorción.

La deducción de la ecuación de Langmuir [10, 11] se basa en un modelo cinético muy intuitivo, expresándose, en el caso que nos ocupa, de la siguiente manera:



La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración de surfactante inicial, [S], y al número de sitios vacíos sobre la superficie,  $N(1-\theta)$ , donde N es el número total de sitios y  $\theta$  es la fracción de superficie recubierta.

$$V_a = k_a [S] N(1 - \theta) \quad (3)$$

La velocidad de desorción es proporcional al número de especies adsorbidas:

$$V_d = k_d N \theta \quad (4)$$

En el equilibrio se cumplirá  $V_a = V_d$ , con lo que, operando, se obtiene:

$$\theta = \frac{K C}{1 + K C} \quad (5)$$

donde K es la constante global de equilibrio ( $K=k_a/k_d$ ) y  $\theta$  es la fracción de superficie recubierta, expresada como la relación existente entre la cantidad adsorbida ( $\Gamma$ ) para una concentración de surfactante en equilibrio C, y la cantidad adsorbida correspondiente al plateau de la isoterma ( $\Gamma_m$ ).

La constante K puede ser vista como una constante de equilibrio que gobierna la partición del soluto entre la capa superficial y el seno de la disolución. Se puede relacionar, por consiguiente, con una energía libre molar estándar de adsorción:

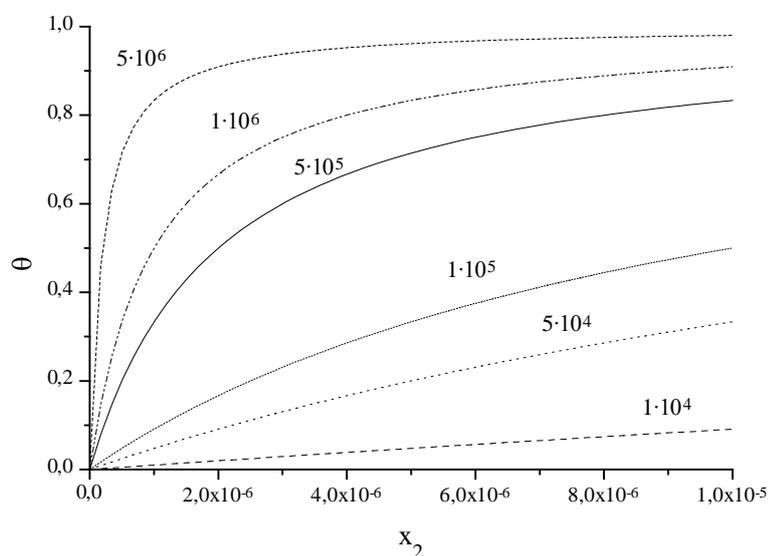
$$\Delta\mu^0 = -RT \ln K \quad (6)$$

Podemos determinar gráficamente las dos constantes que supone el modelo,  $\Gamma_m$  y  $K$ , linealizando la Ecuación 5.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \left( \frac{1}{K \Gamma_m} \right) \frac{1}{x_2} \quad (7)$$

Es necesario expresar la concentración de surfactante como fracción molar,  $x_2$ , para evitar problemas con las unidades, si se pretende obtener alguna magnitud termodinámica del análisis. A partir de este momento, se utilizará el subíndice 2 para hablar del soluto (surfactante), y el subíndice 1 para referirse al solvente.

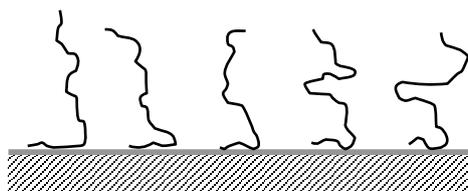
Resulta de gran interés observar el comportamiento de este modelo en función de la constante de equilibrio. En la Figura 2 se observa que al aumentar el valor de  $K$ , es decir, al favorecer la adsorción frente a la desorción, la forma de la isoterma se va aproximando al tipo de alta afinidad.



**Figura 2.** Efecto de la constante de equilibrio sobre la isoterma de adsorción.

### Modelo de Kronberg

Esta teoría desarrollada por B. Kronberg y col. [12-14] describe la adsorción de solutos anfipáticos, y en concreto de surfactantes no-iónicos, sobre superficies hidrofóbicas. El modelo considera que las moléculas de surfactante se adsorben con su parte hidrocarbonada en contacto con la superficie, quedando la parte soluble en agua (óxido de etileno) extendida hacia la solución acuosa (ver Figura 3). Utilizando la teoría de soluciones no electrolíticas [15], junto con la teoría de Flory para soluciones de polímeros [16], se consideran las dos limitaciones teóricas del modelo de Langmuir: iii) ausencia de interacción soluto-solvente y, iv) igualdad de tamaño entre el soluto y el solvente.



**Figura 3.** Orientación del surfactante adsorbido.

#### i. Interacción soluto-solvente

Mediante el uso de la teoría de soluciones no electrolíticas, que calcula la entropía de mezcla mediante un modelo de red, donde cada molécula ocupa una celda y el proceso de mezcla es completamente aleatorio, se introduce la interacción soluto-solvente, por medio del parámetro  $\chi$ . Considerado inicialmente como un parámetro del cambio de entalpía en el proceso de mezcla, fue redefinido como un parámetro de la energía libre, conteniendo ambas partes: entálpica y entrópica. Se demuestra que la ecuación de la isoterma de adsorción, considerando la interacción soluto-solvente, tiene la forma

$$\ln \left( \frac{x_2^s}{1-x_2^s} \right) - \ln \left( \frac{x_2}{1-x_2} \right) = \frac{a(\gamma_1 - \gamma_2)}{RT} + \chi [1 - 2x_2] - \chi^s [1 - 2x_2^s] \quad (8)$$

donde  $x_2^s$  es la fracción molar del soluto en la superficie;  $x_2$  es la fracción molar del soluto en solución;  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son las tensiones interfaciales de las moléculas de solvente y soluto contra el sustrato sólido, respectivamente;  $a = N_A a^0$ , siendo  $a^0$  el área media ocupada por molécula de soluto.

El parámetro de interacción soluto-solvente en la fase superficie,  $\chi^s$ , difiere ligeramente del que tenemos en la solución,  $\chi$ . Si nosotros consideramos que el número de vecinos soluto-solvente en el estado adsorbido se reduce en una fracción  $\lambda$  con respecto al número en el seno del líquido, podemos decir que  $\chi^s = \lambda\chi$ .

Si consideramos que las moléculas de soluto y solvente tienen el mismo tamaño, la fracción molar del soluto en la fase superficie  $x_2^s$  se corresponde con la fracción de superficie cubierta con el soluto,  $x_2^s = \theta$ .

Cuando no hay interacción entre el soluto y el solvente, por ejemplo, cuando  $\chi^s = \chi = 0$ , la Ecuación 8 puede escribirse como

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{x_2}{1-x_2} \exp \left( \frac{a(\gamma_1 - \gamma_2)}{RT} \right) \quad (9)$$

la cual es idéntica a la ecuación de Langmuir a bajas concentraciones de soluto, por ejemplo, cuando  $x_2 \ll 1$ . La constante  $K$  en la ecuación de Langmuir se identifica con

$$\ln (K) = \frac{a(\gamma_1 - \gamma_2)}{RT} \quad (10)$$

Cuando la tensión interfacial del soluto es menor que la del solvente, entonces  $\ln(K) > 0$  y el soluto se adsorbe preferencialmente.

Cuando los parámetros de interacción son diferentes de cero y la concentración de soluto en la solución es baja, la Ecuación 8 puede aproximarse por

$$\ln x_2 = \ln \left( \frac{\theta}{1 - \theta} \right) + \chi^s (1 - 2\theta) - \left[ \frac{a(\gamma_1 - \gamma_2)}{RT} + \chi \right] \quad (11)$$

En el límite a dilución de soluto infinita, en ambas fases, la Ecuación 11 toma la forma

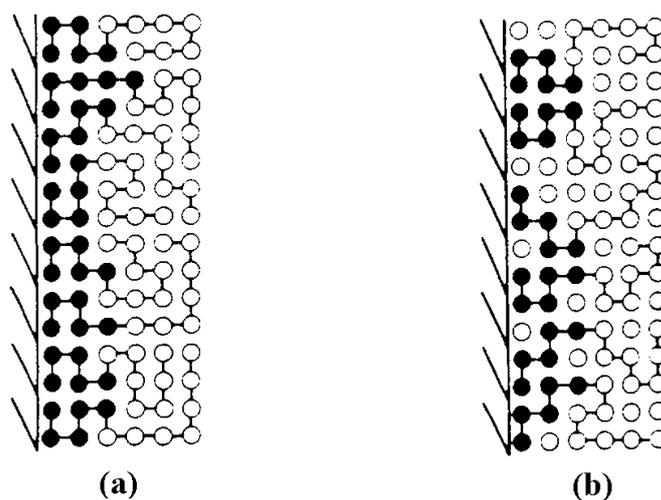
$$\ln \left( \frac{\theta}{x_2} \right) = \frac{a}{RT} (\gamma_1 - \gamma_2) + (\chi - \chi^s) \quad (12)$$

Esta ecuación muestra que la fuerza conductora de la adsorción implica la interacción del soluto y solvente con la superficie (primer término) y la interacción soluto-solvente en la superficie y en el seno de la disolución (segundo término).

Si el número de puntos de contacto en la superficie es menor que en la solución, la interacción soluto-solvente se atenuará en la fase superficial, entonces  $\chi^s < \chi$ . Si no hay una ganancia de energía durante la adsorción, por ejemplo, cuando  $\gamma_1 = \gamma_2$ , se espera que el soluto se adsorba preferencialmente a bajas concentraciones, con tal que  $\chi > 0$ , siendo el caso más usual.

**ii. Diferencia de tamaño entre las moléculas de soluto y solvente**

La solución general considera sólo moléculas del mismo tamaño. Esta consideración se mitiga en la teoría de Flory-Huggins de soluciones poliméricas, donde el soluto polimérico se considera como una cadena de segmentos, cada uno del tamaño de una molécula de solvente. El tamaño del soluto polimérico se representa por una constante  $r$ , que representa el número de segmentos de que consta. En nuestro estudio vamos a considerar por simplicidad una relación entre los pesos moleculares.



**Figura 4.** Esquema del modelo de red donde el surfactante está formado por  $r$  segmentos. (a) Fase superficial en el estado estándar (surfactante puro) y (b) con solvente. ( $r=12$  y  $q=2$ , los círculos cerrados representan la parte hidrocarbonada y los círculos abiertos representan las cadenas de óxido de etileno y las moléculas de solvente).

En la teoría, la fracción de volumen,  $\phi$ , se usa como variable de composición. La relación con la fracción molar es:

$$\phi_1 = \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (13)$$

donde  $V_i$  es el volumen molar del componente  $i$  y  $\phi_1 + \phi_2 = 1$ ;  $r = V_2/V_1$  (en nuestra aproximación  $r = M_2/M_1$ ).

La fase superficial se extiende desde la superficie hasta la primera "celda de la red". Tenemos la molécula de soluto formada por  $r$  segmentos, que se adsorbe con  $q$  segmentos en contacto con la superficie. La extensión de la fase superficial en el estado estándar, que se toma como la fase superficial pura del componente 2, está compuesta por  $d$  "celdas" perpendiculares a la superficie, donde

$$d = \frac{r}{q} \quad (14)$$

La extensión de la fase superficial va a depender del tamaño molecular del soluto ( $r$ ) y del número de segmentos en contacto con la superficie por molécula de soluto ( $q$ ).

Si  $\Gamma_M$  (expresado en moles/m<sup>2</sup>) representa la cantidad adsorbida de soluto por unidad de superficie en el estado estándar, el número de moles de segmentos por unidad de superficie, en la fase superficial, vendrá dado por  $r\Gamma_M$ . La fracción de volumen del soluto en la fase superficial vendrá dada por  $\phi_2^s = r\Gamma/r\Gamma_M = q\Gamma/q\Gamma_M = \theta_2$ , donde  $\theta_2$  es la fracción de superficie cubierta por el soluto. La equivalencia entre  $\phi_2^s$  y  $\theta_2$  es una consecuencia de asumir una distribución de densidades de segmentos constante en la fase superficial. En sistemas acuosos  $q\Gamma_M = 17.20 \cdot 10^{-6}$  moles/m<sup>2</sup>.

Se demuestra que la expresión para la isoterma de adsorción, teniendo en cuenta la diferencia de tamaño entre las moléculas de soluto y solvente, es

$$\ln \left( \frac{\phi_2^s}{\phi_1^s} \right) - r \ln \left( \frac{\phi_1^s}{\phi_1^s} \right) = \frac{qa_1}{RT} (\gamma_1 - \gamma_2) + r\chi(\phi_1 - \phi_1) - r\chi^s(\phi_1^s - \phi_1^s) \quad (15)$$

donde,  $a_1 = N_A a_1^0$ , siendo  $a_1^0$  el área superficial ocupada por molécula de solvente.

A muy bajas concentraciones de soluto en el seno de la solución se puede obtener

$$\ln(\phi_2) = \ln \left( \frac{\phi_2^s}{(1 - \phi_2^s)^r} \right) + r\chi^s(1 - 2\phi_2^s) - r\chi - \frac{qa_1}{RT}(\gamma_1 - \gamma_1) \quad (16)$$

la cual es una expresión explícita de la concentración de soluto en la solución en función de la composición superficial de soluto, es decir, representa la isoterma de adsorción.

Cuando  $q = r$ , la Ecuación 15 se transforma en la Ecuación 8 y cuando  $\chi = \chi^s = 0$ , la ecuación se simplifica a la expresión de Langmuir (Ecuación 5) a baja concentración de soluto en el líquido.

En el límite de dilución infinita de soluto en ambas fases la Ecuación 16 se transforma en

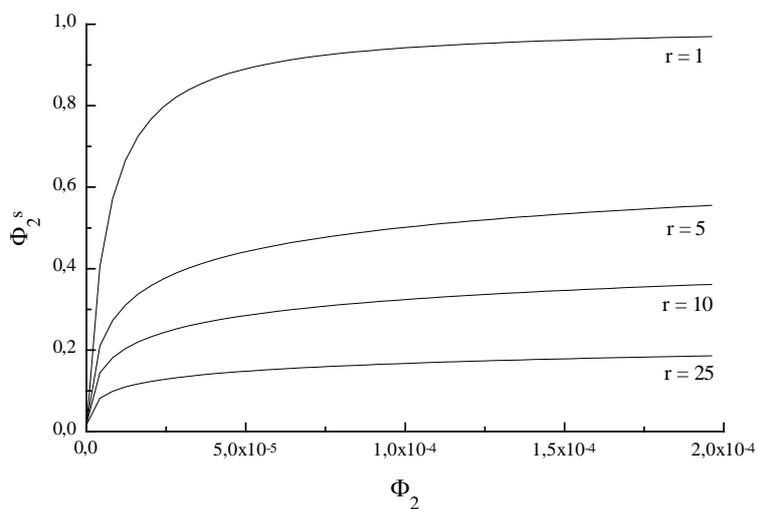
$$\ln \left( \frac{\phi_2^s}{\phi_2} \right) = \frac{a_2}{RT} (\gamma_1 - \gamma_2) + r(\chi - \chi^s) \quad (17)$$

Esta expresión muestra algo ya visto y es que la fuerza conductora de la adsorción implica la interacción del soluto y del solvente con la superficie:  $(qa_1/RT)(\gamma_1-\gamma_2) = (a_2/RT)(\gamma_1-\gamma_2)$  y la interacción soluto-solvente en ambas fases:  $r(\chi-\chi^s)$ .

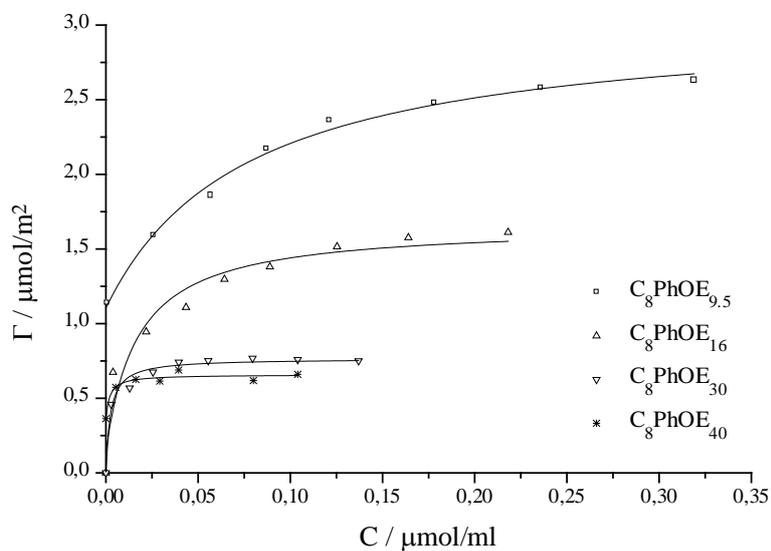
Koopal y col. [17, 18], utilizando un modelo de red, estudian el mismo fenómeno de adsorción pero introduciendo el efecto del cambio conformacional que sufre el surfactante cuando pasa de una disolución acuosa a la superficie. La importancia de este cambio conformacional se pone de manifiesto en el trabajo de A. Martín y col. [19], donde se observa, para algunos surfactantes, la aparición del plateau de adsorción antes de producirse la saturación de la superficie, debido a la formación de micelas.

Continuando la metodología seguida con la ecuación de Langmuir, resulta interesante observar el comportamiento de esta isoterma (Ecuación 16), jugando con los diferentes parámetros que intervienen en la misma. En primer lugar, se estudiará el efecto del tamaño del soluto ( $r$ ) considerando una energía de adsorción  $(qa_1/RT)(\gamma_1 - \gamma_2) = 12$ . Además, se considera que sólo un segmento de la molécula de surfactante establece contacto con la superficie ( $q=1$ ) y que  $\chi = \chi^s = 0$  (ver Figura 5).

La figura 5 pone de manifiesto que el máximo recubrimiento superficial alcanzado en la isoterma de adsorción disminuye al incrementarse la longitud de la cadena. Esto implica que el valor del plateau de una isoterma de adsorción no tiene que corresponderse con un recubrimiento total de la capa adyacente. Este hecho fue comprobado en trabajos previos [20] donde realizamos un estudio de adsorción de cuatro surfactantes no-iónicos de la serie Triton X ( $C_8PhOE_n$ ) sobre el látex PS-S. En la Figura 6 aparecen las isotermas experimentales de adsorción junto con el mejor ajuste proporcionado por esta teoría.

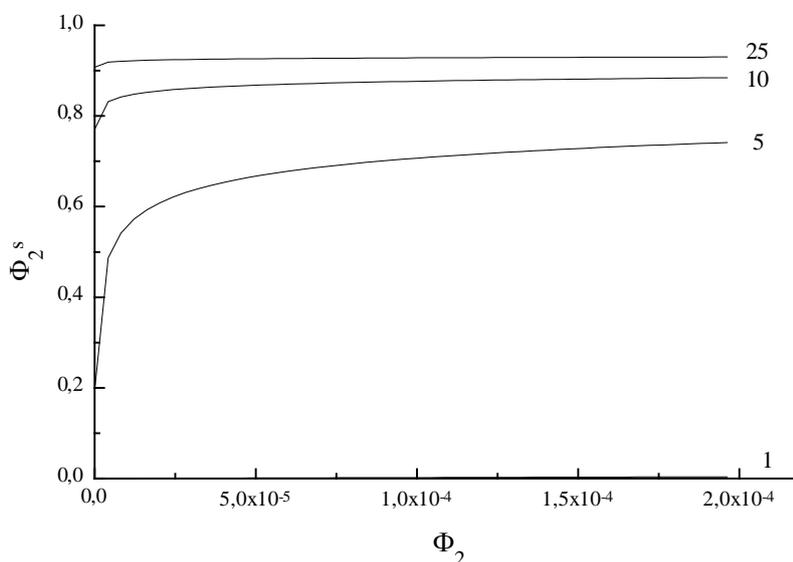


**Figura 5.** *Isotermas de adsorción calculadas para moléculas de soluto con diferente tamaño ( $r$ ) manteniendo constante la energía de adsorción por segmento.*



**Figura 6.** *Efecto de la longitud de la parte hidrofílica en la adsorción de  $C_8PhOE_n$  sobre el látex PS-S.*

Seguidamente podemos comprobar qué ocurre cuando  $q = r$ , manteniendo  $(qa_1/RT)(\gamma_1 - \gamma_2) = 3$  y  $\chi = \chi^s = 0$  (ver Figura 7). Se observa que el comportamiento anterior se invierte, es decir, la cantidad adsorbida en el plateau de la isoterma aumenta con el tamaño del surfactante. No obstante, en una molécula con carácter anfipático, la adsorción con una conformación totalmente plana ( $q = r$ ) es improbable. Esto sí sería aplicable, por ejemplo, a la adsorción de una molécula tipo alcano.



**Figura 7.** Isothermas de adsorción calculadas para moléculas de soluto con diferente tamaño ( $r$ ) adsorbiéndose en una conformación plana ( $q = r$ ).

Finalmente, esta teoría da respuesta a la pregunta: ¿por qué el modelo de Langmuir ofrece tan buenos ajustes experimentales?. Los efectos de la interacción soluto-solvente y la diferencia en el tamaño molecular proporcionan desviaciones en la isoterma de Langmuir que tienen direcciones opuestas, por lo que se compensan mutuamente. Esto se puede comprobar en las Figuras 8 y 9, donde  $r = 4$ ,  $q = 2$ , y  $\chi^s = 0, 0.5$ , o  $1$ . Los resultados muestran claramente que se obtiene una compensación total de estos efectos cuando  $\chi^s \neq 0.5$ .

Principales teorías de adsorción

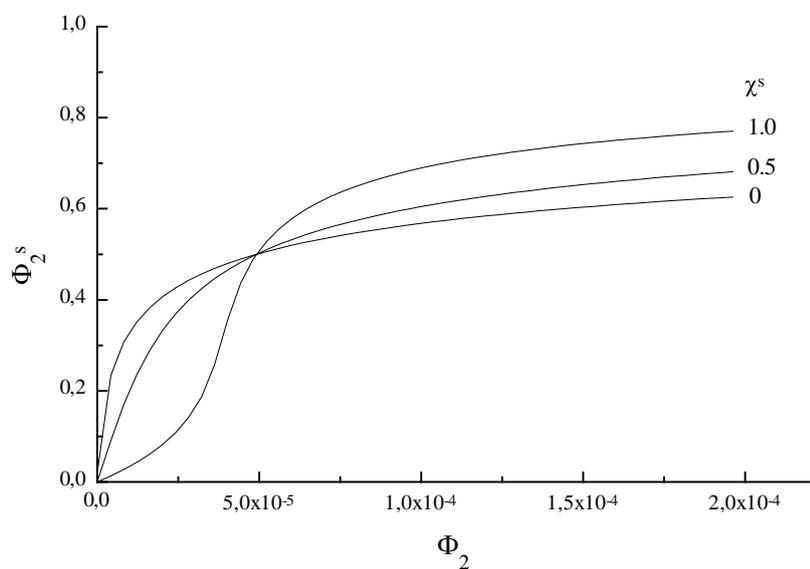


Figura 8. Isothermas de adsorción calculadas para diferentes valores de  $\chi^s$ .

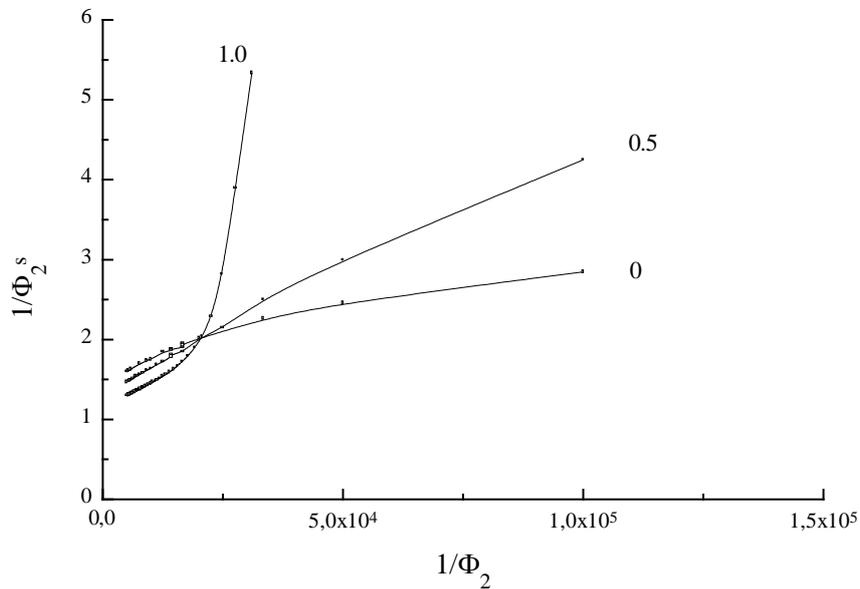
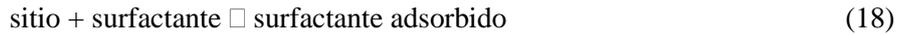


Figura 9. "Representación de Langmuir" mostrando la compensación de las contribuciones de tamaño e interacción cuando  $\chi^s = 0.5$ .

### Modelo de Zhu-Gu

Al igual que ocurre con la isoterma de Langmuir, la deducción de la ecuación de Zhu-Gu [21, 22] es simple, basándose en este caso en un mecanismo de dos etapas, junto con un tratamiento de conservación de masa.

Se trata de una isoterma basada en dos etapas. Durante la primera etapa, el surfactante se adsorbe formando una primera capa en la superficie del sólido, como consecuencia de la interacción soluto-superficie (atracción de Van der Waals):



La constante de equilibrio de esta primera etapa es:

$$k_1 = \frac{a_1}{a_s a} \quad (19)$$

donde  $a$  es la actividad del surfactante en solución (para soluciones diluidas  $a = \text{concentración}$ ), y  $a_s$  y  $a$  son las actividades del surfactante adsorbido y de los sitios superficiales, respectivamente.

Durante la segunda etapa, la adsorción se incrementa extraordinariamente al formarse hemimicelas sobre la superficie adsorbente, debido a la interacción hidrofóbica entre las cadenas apolares del surfactante.



La constante de equilibrio de esta primera etapa es:

$$k_2 = \frac{a_{hm}}{a_1 a^{n-1}} \quad (21)$$

donde  $a_{hm}$  es la actividad de las hemimicelas, y  $n$  el número de agregación de las mismas.

Como una aproximación, las cantidades adsorbidas de monómeros de surfactante,  $\Gamma_1$ , así como las adsorbidas formando hemimicelas,  $\Gamma_{hm}$ , junto con el número de sitios superficiales,  $\Gamma_s$ , pueden ser considerados como  $a_1$ ,  $a_{hm}$  y  $a_s$ , respectivamente. Entonces, las ecuaciones 19 y 21 se convierten en

$$k_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_s C} \quad (22)$$

$$k_2 = \frac{\Gamma_{hm}}{\Gamma_1 C^{n-1}} \quad (23)$$

La isoterma de adsorción puede ser derivada combinando las ecuaciones 22 y 23, junto con las correspondientes al balance de materia puesto en juego, que se muestran a continuación:

$$\Gamma = \Gamma_1 + n \Gamma_{hm} \quad (24)$$

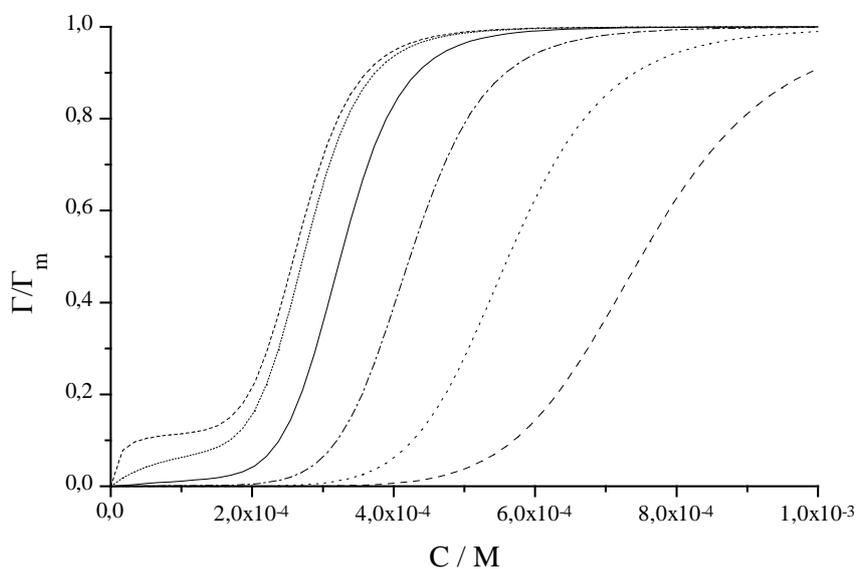
$$\Gamma_m = n(\Gamma_s + \Gamma_1 + \Gamma_{hm}) \quad (25)$$

donde  $\Gamma$  es la cantidad de surfactante adsorbida a una concentración  $C$  y  $\Gamma_m$  es el límite de adsorción a altas concentraciones de surfactante, es decir, la cantidad adsorbida correspondiente al plateau de la isoterma. Finalmente, la isoterma de adsorción queda como

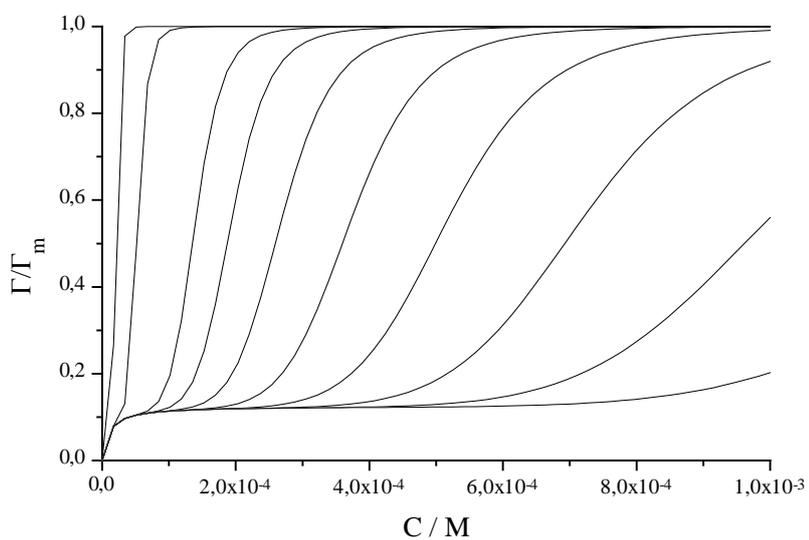
$$\Gamma = \frac{\Gamma_m k_1 C (1/n + k_2 C^{n-1})}{1 + k_1 C (1 + k_2 C^{n-1})} \quad (26)$$

Este modelo presenta una gran flexibilidad en cuanto a la posible descripción de diferentes comportamientos de adsorción, incluyendo las isothermas tipo Langmuir (L), tipo S y de dos plateaus (LS), propuestas en la clasificación, mencionada anteriormente, de Giles y col.

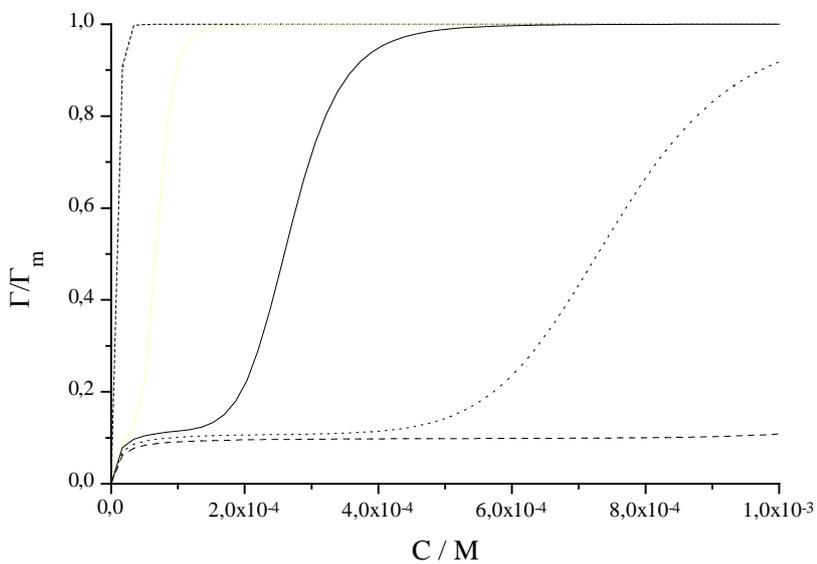
Simulando por computación la Ecuación 26, podemos observar el efecto que tiene en la forma de la isoterma, la magnitud de las constantes de equilibrio. Dejamos constante el número de agregación de hemimicelas ( $n = 8$ ). En la Figura 10, al dejar  $k_2$  constante ( $k_2 = 10^{25}$ ) y modificar  $k_1$ , observamos que para valores bajos de esta constante de equilibrio la isoterma es del tipo S. Sin embargo, cuando el valor de  $k_1$  es alto, la primera etapa tiene importancia suficiente como para que aparezca el comportamiento de dos plateaus, tipo LS. En la Figura 11 se estudia el efecto de la variación de  $k_2$  con  $k_1 = 10^5$ . Al ser  $k_1$  suficientemente alto, la forma de las isothermas es generalmente de tipo LS. Cuando  $k_2$  es muy alto, la isoterma tiende al tipo de alta afinidad (H), observando sólo la segunda etapa.



**Figura 10.** Isothermas de adsorción con  $k_2 = 10^{25}$  y  $n = 8$ , para diferentes valores de  $k_1$ . Para las curvas de izquierda a derecha  $k_1 = 10^5 - 1$ .



**Figura 11.** *Isotermas de adsorción con  $k_1 = 10^5$  y  $n = 8$ , para diferentes valores de  $k_2$ . Para las curvas de izquierda a derecha  $k_2 = 10^{33}, 10^{30}, 10^{27} - 10^{21}$ .*



**Figura 12.** *Isotermas de adsorción con  $k_1 = 10^5$  y  $k_2 = 10^{25}$ , para diferentes valores de  $n$ . Para las curvas de izquierda a derecha  $n = 6 - 10$ .*

En la Figura 12 se muestra el efecto que produce la variación de  $n$  con  $k_1$  y  $k_2$  constantes. El aumento del número de agregación de hemimicelas origina un suavizamiento en la segunda etapa. Para valores de  $n$  pequeños, la segunda etapa domina la adsorción, alcanzándose la saturación con concentraciones bajas de surfactante. Al aumentar  $n$ , aumenta la concentración de surfactante necesaria para hacer visible a la segunda etapa y, consecuentemente, para alcanzar la saturación superficial.

### **CARACTERÍSTICAS DEL SURFACTANTE UTILIZADO**

La elección de un surfactante que sirva como modelo para estudiar diferentes aspectos básicos de la fisico-química coloidal no es tarea fácil. Dos son los factores principales a tener en cuenta:

- i. Facilidad en su determinación analítica.
- ii. Monodispersidad.

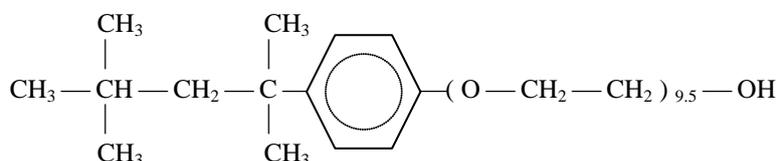
El primer aspecto quizás sea el fundamental, si tenemos en cuenta nuestro objetivo. Al querer estudiar la adsorción frente al pH, necesitamos un método analítico lo más directo posible, preciso y cuyo límite de detección sea muy pequeño. Esto es necesario ya que las diferencias entre las isothermas para un mismo sistema coloidal a diferentes pHs no serán a priori grandes. La importancia del límite de detección es esencial, si pensamos en el segundo objetivo de este capítulo: la realización de un estudio de desorción en detalle.

Por otra parte, el segundo aspecto es básico a la hora de justificar teóricamente los resultados, ya que todas las teorías consideran al adsorbente como homogéneo.

La gran cantidad de familias de surfactantes comerciales es sorprendente, indicando la gran aplicabilidad de estas sustancias. A pesar del elevado número, podemos diferenciar aquellos que tienen en su

estructura un anillo aromático, de aquellos que no lo tienen. La presencia de un anillo aromático proporciona a la molécula un espectro de absorción característico, que permite su determinación analítica directa mediante un espectrofotómetro. Cuando el surfactante no presenta en su estructura un anillo aromático, hay que recurrir a otros métodos analíticos. Frecuentemente, se utilizan métodos turbidimétricos de precipitación, como el método del ácido tánico [23, 24] cuya dificultad y falta de precisión fue comprobada en trabajos previos con surfactantes no-iónicos de la familia Brij [25] y Genapol O [26].

Por todo esto, se eligió como surfactante modelo al Triton X-100 (p-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil polietilenglicol) cuya estructura se muestra en la Figura 13. La utilización de este surfactante no-iónico tiene un interés añadido por ser posiblemente el surfactante más utilizado en la ciencia coloidal, así como en otras ciencias afines.



**Figura 13.** Estructura química del Triton X-100®.

La longitud de la porción hidrofílica (OE) en este tipo de surfactantes es polidispersa, correspondiendo el valor 9.5 a la media de unidades de óxido de etileno. Teniendo esto en cuenta y buscando el surfactante más monodisperso, elegimos como calidad de reactivo el producto para cromatografía de gases, suministrado por la casa Merck. No obstante, realizamos un espectro de Masas de la muestra para determinar el índice de polidispersidad del reactivo en cuestión. Todo este procedimiento

analítico fue realizado en el Servicio de Espectrometría de Masas del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Los parámetros más significativos que caracterizan la distribución de pesos moleculares son el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso [27], definidos por:

$$\langle M_n \rangle = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (27)$$

$$\langle M_w \rangle = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (28)$$

El índice de polidispersidad se define como la relación  $\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$ . Se considera el polímero monodisperso cuando el índice de polidispersidad es de 1.0. Para la mayoría de los polímeros de adición este índice se encuentra en el intervalo 1.5-2.0.

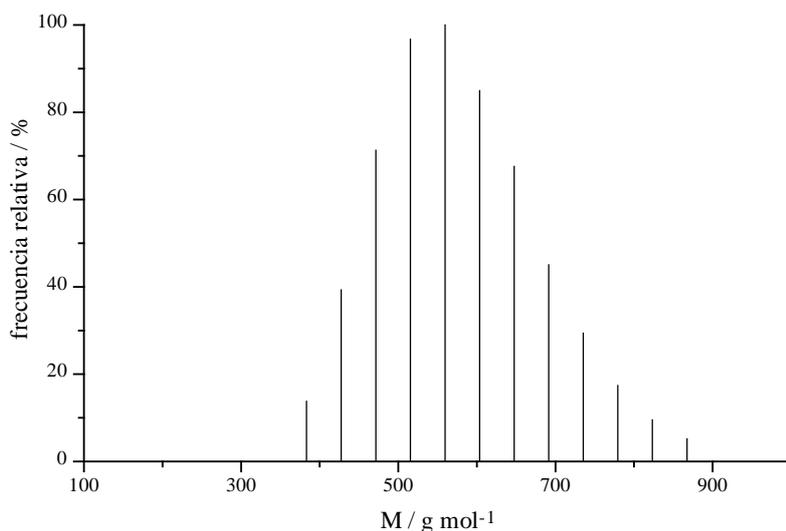
En la Figura 14 y Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos del análisis, junto con las características más significativas de la distribución de pesos moleculares.

Pm (g/mol)	$\langle M_n \rangle$ (g/mol)	$\langle M_w \rangle$ (g/mol)	$\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$
624.83	577.7	595.7	1.031

**Tabla 1.** *Parámetros estadísticos relacionados con la distribución de pesos moleculares.*

### Características del surfactante utilizado

---

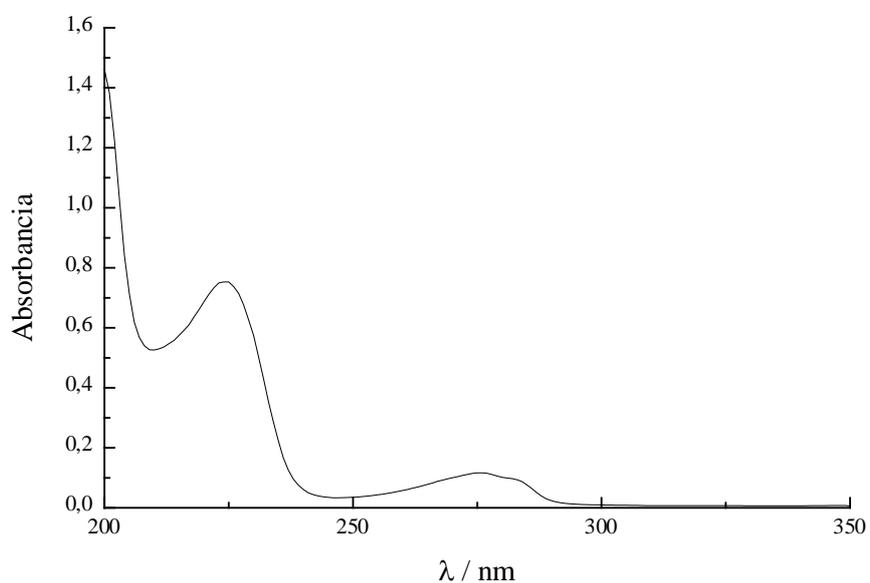


**Figura 14.** Distribución de pesos moleculares del surfactante Triton X-100 obtenida mediante Espectrometría de Masas.

En la Tabla 1 observamos que los pesos moleculares obtenidos de la distribución de tamaños son ligeramente inferiores al peso molecular calculado a partir de la estructura molecular (Pm). En concreto, corresponden a una media de 9 unidades de óxido de etileno. Por otro lado, el índice de polidispersidad indica que este surfactante puede considerarse estadísticamente monodisperso, según el convenio establecido [27]. Llegados a este punto, hay que mencionar que en todos los cálculos se ha utilizado el Pm comercial (Pm), con el objetivo fundamental de poder comparar nuestros resultados con los obtenidos por otros autores. Además, se comprobó que al considerar una longitud media de 9 unidades de óxido de etileno en lugar de 9.5 (comercial), los resultados obtenidos eran prácticamente coincidentes, entrando las pequeñas variaciones dentro del error experimental.

### Método de análisis

Para cuantificar la adsorción, es necesario un método de análisis que permita detectar el surfactante estudiado en concentraciones bajas, del orden de micromoles/ml. En este caso, el método es sencillo, como hemos mencionado anteriormente, gracias al espectro de absorción característico que presenta este surfactante, como debido a la presencia de un anillo aromático en su estructura.



**Figura 15.** Espectro de absorción característico del surfactante Triton X-100.

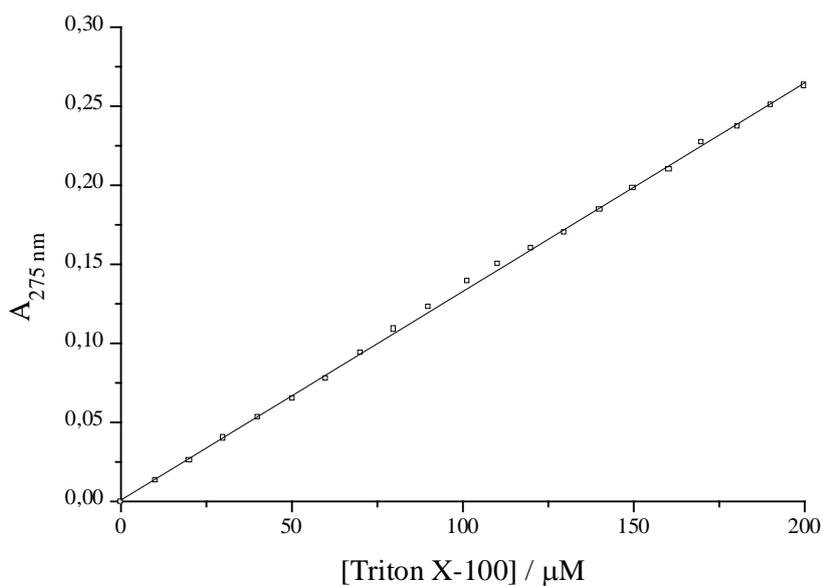
En la Figura 15 se presenta el espectro característico del surfactante Triton X-100. Se observa un máximo de absorción a 275 nm, resultado que coincide con la longitud de onda utilizada por otros autores [28, 29] en el análisis de este surfactante.

### Características del surfactante utilizado

Midiendo la absorbancia a 275 nm, se obtuvo, tras realizar la recta de calibrado (Figura 16), el coeficiente de extinción molar. Este coeficiente resultó ser de  $1.33 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . En la Tabla 2 se muestran las características de la recta de calibrado.

Surfactante	Recta de calibrado	r	$\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
Triton X-100	$A = 8.75 \cdot 10^{-4} + 1.33 \cdot 10^{-3} C (\mu\text{M})$	0.9997	$1.33 \cdot 10^3$

**Tabla 2.** Características de calibración.

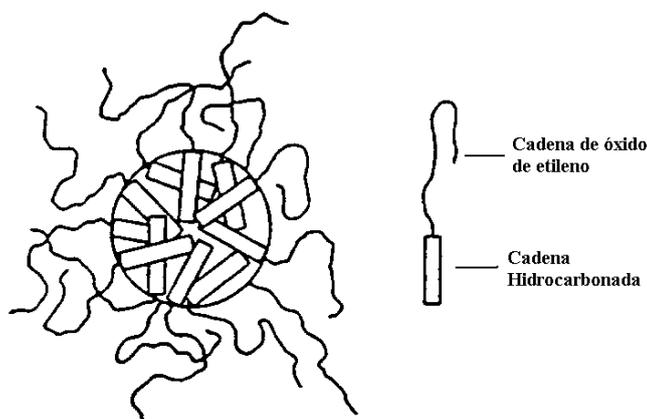


**Figura 16.** Recta de calibrado del surfactante Triton X-100.

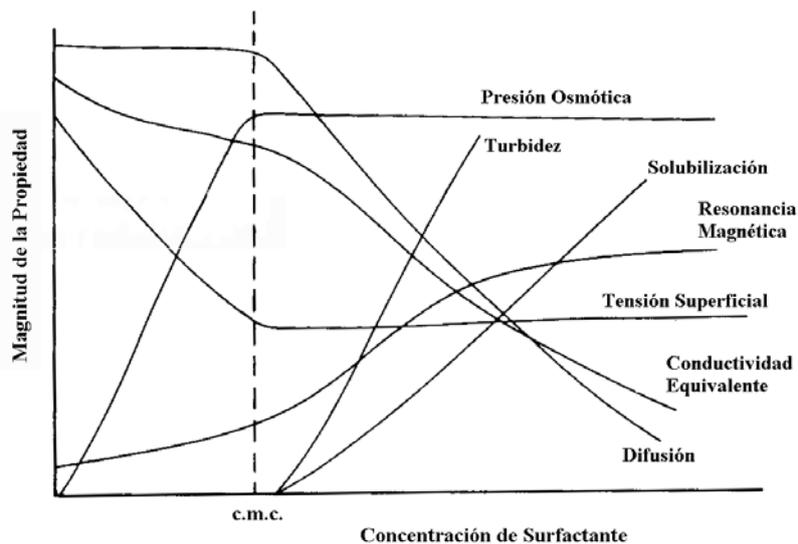
### Concentración micelar crítica

Una de las propiedades fisico-químicas de los surfactantes es la formación de micelas. En un medio acuoso, podemos describir una micela como aquella estructura en la que el surfactante se orienta alejando su parte hidrofóbica del medio acuoso (Figura 17). Esto es una consecuencia directa de la estructura anfipática que poseen estas moléculas, y que les hace adquirir una conformación energéticamente favorable. Por lo tanto, en una micela se diferencia un núcleo hidrofóbico y una superficie hidrofílica, que en nuestro caso estará formada por las cadenas de óxido de etileno.

La concentración a la cual ocurre este fenómeno de agregación está normalmente bien definida y puede ser identificada observando el comportamiento de un gran número de propiedades de la solución, cada una de las cuales experimenta un cambio abrupto con la concentración aproximadamente en el mismo punto, denominado concentración crítica micelar o c.m.c. (ver Figura 18).



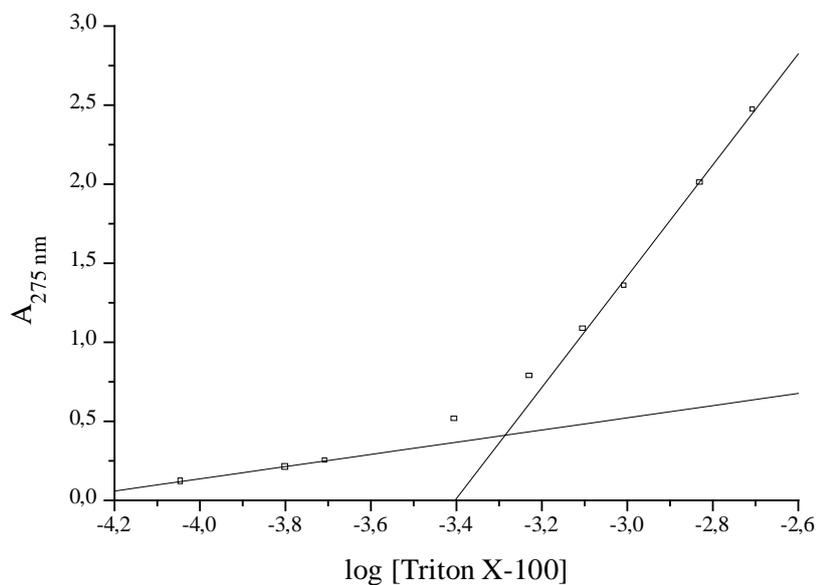
**Figura 17.** Estructura de una micela.



**Figura 18.** Representación esquemática de la dependencia con la concentración de algunas propiedades físicas de la solución durante la formación de micelas.

Estudios detallados [30] revelan que, en algunos casos, los diferentes métodos utilizados para determinar el valor de la c.m.c. presentan variaciones de hasta el 50% e incluso el mismo método en diferentes manos puede producir similares diferencias. Algunas de estas discrepancias pueden ser debidas a la presencia de impurezas. Pequeñas cantidades de estas impurezas pueden provocar cambios significativos en la c.m.c. En otras ocasiones, la incertidumbre en los métodos de extrapolación utilizados para definir la c.m.c. pueden ser los causantes de estas variaciones.

La propiedad física elegida en este trabajo para determinar la c.m.c. fue la intensidad de luz absorbida a 275 nm. En la Figura 19 se presenta la dependencia de la absorbancia con el log [Triton X-100]. La c.m.c. se obtiene determinando el valor del punto de inflexión.



**Figura 19.** Determinación de la c.m.c. del surfactante Triton X-100.

El estudio puede complementarse calculando la variación del potencial químico durante el proceso de micelización, que viene dada por [31]

$$\Delta\mu^0 = RT \ln x_{\text{cmc}} \quad (29)$$

donde  $x_{\text{cmc}}$  es la fracción molar del surfactante en la c.m.c. En la Tabla 3 aparecen los resultados de este estudio.

Surfactante	c.m.c. · 10 <sup>4</sup> (M)	$\Delta\mu^0$ (KJ/mol)
Triton X-100	5.1 ± 0.1	-28.7 ± 0.9

**Tabla 3.** Concentración micelar crítica.

El valor obtenido por otros autores [28, 32, 33] oscila entre  $3.0 \cdot 10^{-4}$  -  $9.0 \cdot 10^{-4}$  M, estando en concordancia con lo mencionado anteriormente. Recientemente se ha publicado un trabajo que permite predecir la c.m.c. de surfactantes no-iónicos mediante una aproximación cuantitativa a su estructura [34]. Según este trabajo, la c.m.c. de nuestro surfactante oscilaría entre  $2.1 \cdot 10^{-4}$  -  $3.3 \cdot 10^{-4}$  M. Podemos concluir, finalmente, que la c.m.c. del Triton X-100 en agua, determinada en este trabajo, está dentro del margen de valores que se encuentran en la bibliografía para este surfactante.

### **Temperatura de enturbiamiento ( $T_e$ )**

La “temperatura de enturbiamiento” es una propiedad importante de los surfactantes no-iónicos. Por debajo de esta temperatura, la solución de surfactante existirá, dependiendo de la concentración, como una fase simple de moléculas individuales o micelas. Por encima de esta temperatura, la solubilidad del surfactante disminuye como consecuencia de la aproximación a las condiciones  $\theta$ , apareciendo agregados de tamaño muy superior al de las micelas. Estos agregados dispersan la luz visible, perdiéndose la transparencia de la solución y apareciendo esa turbidez o niebla característica. En algunas ocasiones llega a producirse una separación en dos fases: enriquecida y empobrecida de surfactante.

En algunas aplicaciones (separación de surfactantes de compuestos orgánicos y proteínas), resulta interesante la aparición de este fenómeno [35-37]. Sin embargo, en nuestro caso es fundamental trabajar bajo condiciones donde éste no aparezca, y el surfactante manifieste su comportamiento característico. La temperatura de enturbiamiento para el Triton X-100 aparece en el trabajo de recopilación de van Os y col. [38] y está en concordancia con el facilitado por la casa comercial [29], resultando ser de 65°C. Al igual que ocurre con la c.m.c., existe un trabajo reciente que permite obtener, con una desviación de  $\pm 6^\circ\text{C}$ , el valor de esta temperatura en función de la estructura molecular del surfactante [39]. Según estos autores, la temperatura de niebla del Triton X-100 es de 70°C.

Para finalizar este apartado, es conveniente presentar una tabla que reúna las características más interesantes del surfactante elegido.

Surfactante	c.m.c. · 10 <sup>4</sup> (M)	T <sub>e</sub> (°C)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	HLB	ε (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Triton X-100	3.0-9.0	65	1.07	13.5	1.33 · 10 <sup>3</sup>

**Tabla 4.** Características fisico-químicas del Triton X-100.

## ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

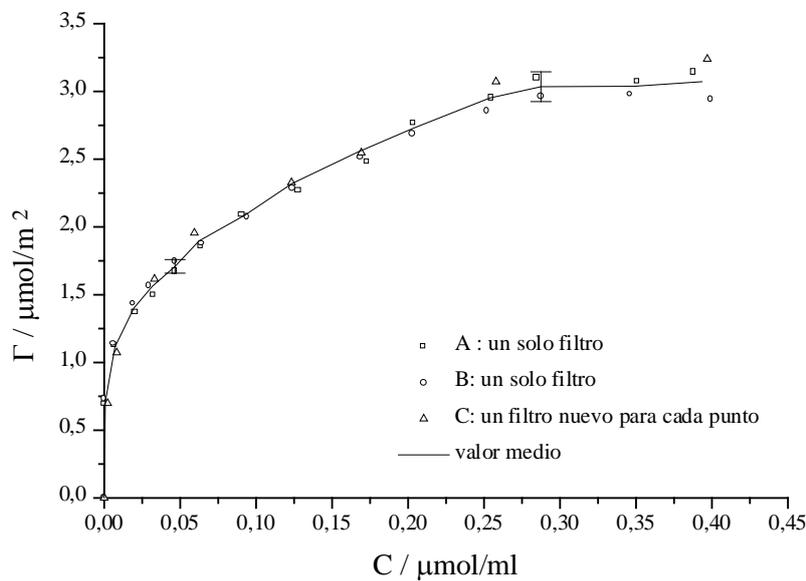
### Método experimental

Basándose en trabajos anteriores [19, 20], se diseñaron las experiencias de adsorción. El método para determinar la cantidad de surfactante adsorbida sobre la superficie del látex es indirecto. Se añadieron cantidades conocidas de surfactante sobre una cantidad de látex equivalente a 0.25 m<sup>2</sup>. El medio de adsorción se mantuvo en agitación durante 24 h a una temperatura constante de 25.0±0.1°C. A continuación, se centrifugaron las muestras a 13500 r.p.m. durante 35 minutos. Posteriormente, se determinó la concentración libre de surfactante en el sobrenadante filtrado. Esta concentración se corresponde con la concentración en equilibrio (C). Conociendo la cantidad total de surfactante se pudo determinar entonces la cantidad adsorbida (Γ).

Llegado a este punto, hay que resaltar la importancia de la elección de un filtro adecuado para tratar el sobrenadante. Las características superficiales tienen que ser hidrofílicas, para evitar la posible adsorción de surfactante durante el filtrado, lo que provocaría la obtención de unos resultados erróneos. Después de algunos test experimentales, se eligieron como filtros ideales para este propósito los de policarbonato, con tamaño de poro de 100 nm. Pudimos comprobar que los filtros basados en redes

poliméricas de acetato de celulosa tienen una afinidad altísima por este tipo de surfactantes, rechazándose su uso en esta aplicación.

La reproducibilidad de un método experimental es el punto de partida antes de realizar cualquier estudio en serie. Se realizaron tres isotermas de adsorción para el látex carboxilo (PS-C) con el medio de adsorción tamponado a pH 7. En dos de ellas se utilizó un mismo filtro en el tratamiento previo de las muestras de sobrenadante, con la precaución de seguir un orden de concentración creciente. En el tercer caso, se utilizó un filtro nuevo para cada punto experimental. En la Figura 20 se muestran los excelentes resultados obtenidos con una desviación experimental de  $\pm 0.05 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  antes del plateau y una desviación algo superior,  $\pm 0.11 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , después del plateau, lo que equivale a un error relativo máximo inferior al 3.6 %. La mayor dispersión, correspondiente a los puntos experimentales del plateau de adsorción, se debe a la dilución realizada con estas muestras para que las medidas de absorbancia caigan dentro del intervalo de linealidad de la recta de calibrado.



**Figura 20.** Estudio de reproducibilidad.

### **Efecto del pH en la cantidad adsorbida**

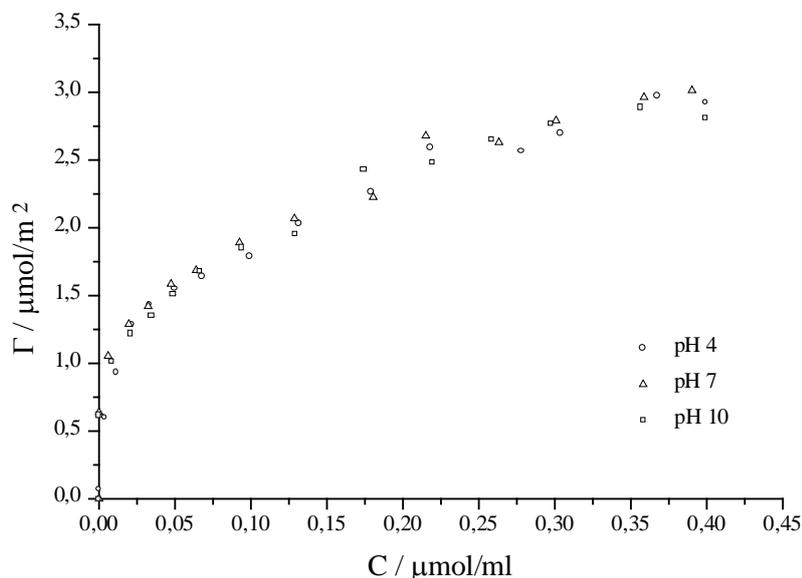
Cuando se quiere estudiar el efecto del pH del medio sobre cualquier magnitud física de una suspensión coloidal, es necesario tener unas condiciones de pH reproducibles. Normalmente no se presta atención a la hora de utilizar una solución reguladora. Sin embargo, en nuestro caso es fundamental ya que tenemos que evitar la posible adsorción de los iones reguladores sobre la superficie de las partículas. Para el caso de los látex cargados negativamente (PS-S y PS-C), los tampones utilizados durante los experimentos de adsorción fueron aniónicos. Para el látex cargado positivamente (PS-CAT), se estudió la adsorción tanto con tampones aniónicos como catiónicos, para comprobar el posible efecto. En todos los casos se reguló la concentración salina del tampón hasta 2 mM de NaCl, lo que equivale a una conductividad iónica aproximada de 230  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

En todos los casos, las isotermas de adsorción muestran un plateau bien definido (Figuras 21-24). La concentración de surfactante que da lugar al plateau es menor que la correspondiente c.m.c., por lo que podemos considerar que, en las condiciones bajo las cuales se produce la adsorción, las moléculas de surfactante se adsorberán como unidades independientes, al no existir en el medio agregados micelares. Todo esto sitúa a la interacción hidrofóbica como la causa principal del proceso de adsorción, que dependerá del carácter hidrofóbico de la superficie, así como de las características de la porción hidrofóbica del surfactante.

Otra característica general y aplicable a todas las isotermas de adsorción obtenidas es la inexistencia del máximo característico que aparece cuando el surfactante es polidisperso [40], antes de alcanzar el plateau de adsorción. De esta forma, las isotermas de adsorción para el Triton X-100 utilizado corresponden al comportamiento de un surfactante monodisperso [41], como era de esperar según los resultados proporcionados por la Espectrometría de Masas.

**i. Látex de carga constante**

En la Figura 21 aparecen las isotermas de adsorción obtenidas para el látex sulfato (PS-S) a tres pHs extremos. La independencia encontrada en la isoterma de adsorción del Triton X-100 a diferentes pHs sobre el látex PS-S (carga constante) es un resultado más que apoya la última conclusión sobre interacción hidrofóbica. Debido al carácter ácido fuerte de los grupos sulfato, la carga de este látex no depende del pH, con lo que la características hidrofóbicas de la superficie se mantienen constantes.



**Figura 21.** Efecto del pH en la isoterma de adsorción de Triton X-100 sobre el látex PS-S.

En un trabajo anterior [20], donde se estudió el efecto de la longitud de la parte hidrofílica en la adsorción de cuatro surfactantes de la familia Triton X sobre el látex PS-S (ver Figura 6), se concluyó que la existencia de una interacción repulsiva entre las cadenas de óxido de etileno justificaba la disminución en la cantidad adsorbida de surfactante, conforme el número de unidades de óxido de etileno aumentaba. Esto

además implica un cambio en la conformación superficial del surfactante conforme aumenta el tamaño del mismo, la cual se irá haciendo más plana, forzando incluso el contacto OE-superficie [42-44]. Este fenómeno no es probable que ocurra en el caso del Triton X-100, debido a su pequeño tamaño.

Con el valor del máximo de adsorción es posible calcular el área ocupada por la molécula de surfactante (Tabla 5). Comparando el valor obtenido con el área que ocupa la molécula de surfactante en la interfase aire-agua ( $48\text{-}54 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ ) [29], es posible concluir que la adsorción se produce en una monocapa bastante compacta. El valor de  $\Gamma_{\text{max}}$  fue obtenido como la media de los valores experimentales correspondientes al plateau de adsorción. El error corresponde con la desviación estándar.

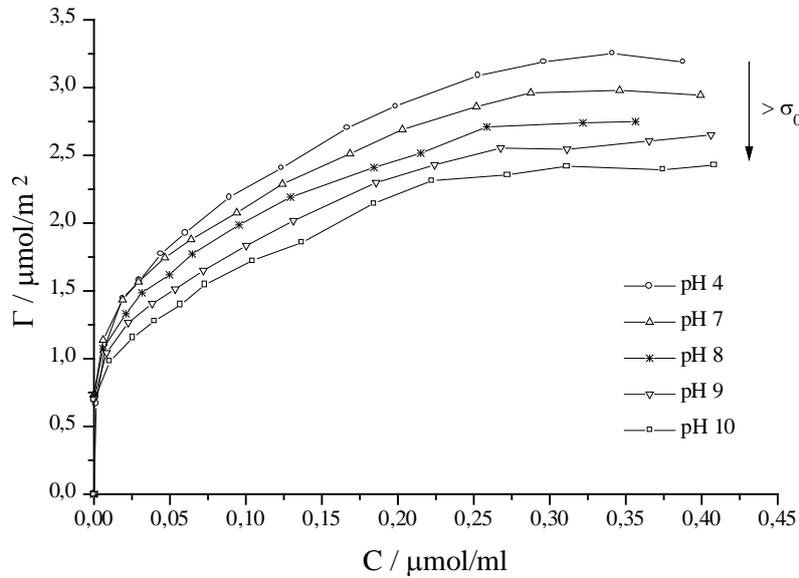
Condiciones	$\Gamma_{\text{max}}$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	$A_m$ ( $\text{\AA}^2/\text{molec}$ )
pH 4	$2.75 \pm 0.19$	$60 \pm 4$
pH 7	$2.82 \pm 0.17$	$59 \pm 4$
pH 10	$2.72 \pm 0.16$	$61 \pm 4$

**Tabla 5.** Resultados de adsorción para el látex PS-S.

## ii. Látex de carga variable

En la Figura 22 aparecen las isothermas de adsorción obtenidas para el látex carboxilo (PS-C) a diferentes pHs. En este caso sí encontramos diferencias significativas entre las mismas, como consecuencia del carácter ácido débil de los grupos carboxilo superficiales. Al disminuir el pH, disminuye la carga superficial y, como consecuencia, aumenta la cantidad adsorbida. Este hecho vuelve a colocar a la interacción hidrofóbica en el primer lugar, dentro de los mecanismos responsables del fenómeno de adsorción.

### Isotermas de adsorción



**Figura 22.** Efecto del pH en la isoterma de adsorción de Triton X-100 sobre el látex PS-C.

La tendencia encontrada entre la carga y el pH para este sistema (Capítulo 2) no se corresponde cuantitativamente con el comportamiento mostrado en la Figura 22. Según el estudio potenciométrico descrito en el primer capítulo, la carga superficial oscilaba entre 0 y  $-17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 7, respectivamente; y entre  $-17$  y  $-22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en el intervalo de pH, comprendido entre 7 y 10, respectivamente. Aunque podemos observar cómo la cantidad de surfactante adsorbida va aumentando al disminuir el pH, la diferencia encontrada entre las isotermas realizadas a pH 4 y 7 es pequeña con respecto a la enorme variación de carga. La explicación de este sorprendente resultado puede estar en el impedimento estérico existente entre las moléculas de surfactante adsorbidas. A pesar de que la adsorción a pH 4 sea mucho más favorable, se ha llegado a la máxima adsorción posible sobre la superficie de este látex. Esto se pone de manifiesto en los resultados presentados en la Tabla 6, donde el área ocupada por la molécula

de Triton X-100 a pH 4 está muy cerca del límite inferior del área ocupada por esta molécula en la interfase aire-agua.

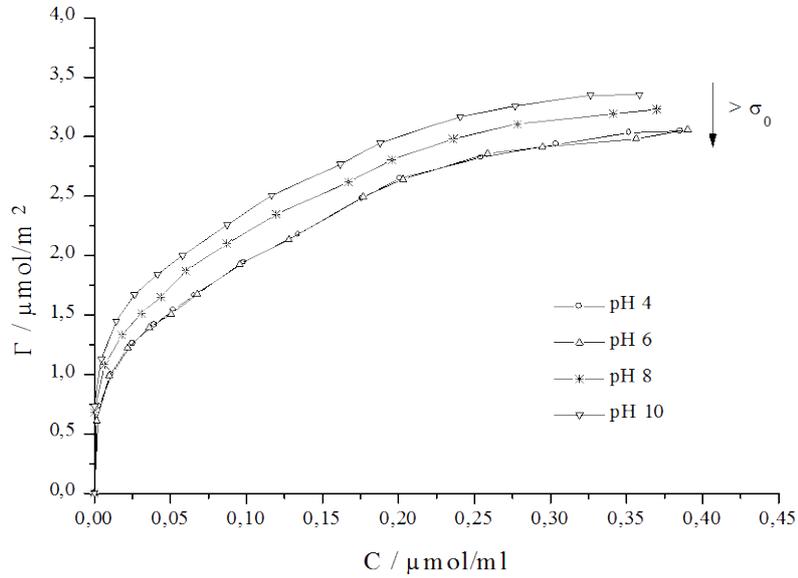
Condiciones	$\Gamma_{\max}$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	$A_m$ ( $\text{C}^2/\text{molec}$ )
pH 4	$3.18 \pm 0.06$	$52 \pm 1$
pH 7	$2.96 \pm 0.04$	$56 \pm 1$
pH 8	$2.70 \pm 0.04$	$62 \pm 1$
pH 9	$2.62 \pm 0.11$	$63 \pm 3$
pH 10	$2.38 \pm 0.05$	$70 \pm 2$

**Tabla 6.** Resultados de adsorción para el látex PS-C.

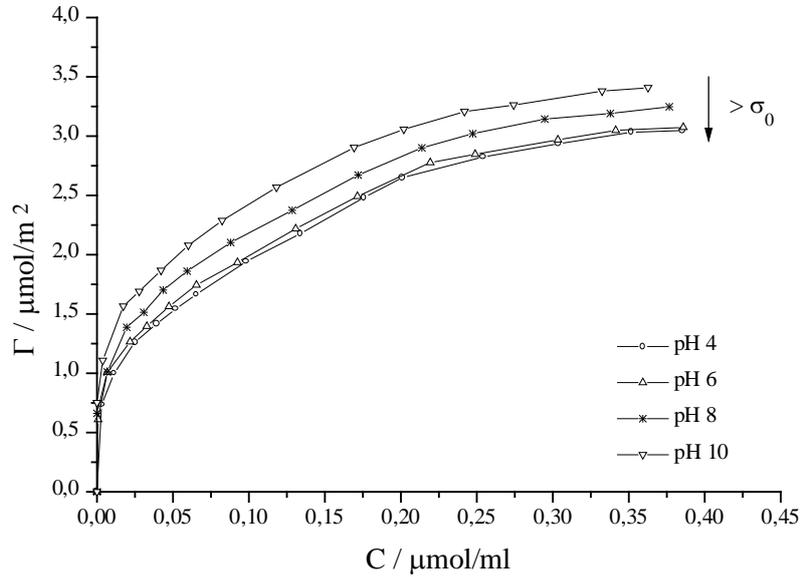
En las Figuras 23 y 24 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para el látex catiónico (PS-CAT) a diferentes pHs, utilizando disoluciones reguladoras aniónicas y catiónicas. Se ha comprobado que el tipo de tampón utilizado resulta indiferente en los estudios de adsorción. De esta forma, las isotermas obtenidas con diferentes tampones a un mismo pH resultaron idénticas entre sí.

La dependencia encontrada entre la cantidad adsorbida y el pH tiene la misma explicación que en el caso anterior. Para el látex catiónico, la carga superficial disminuye al aumentar el pH, aumentando, por consiguiente, la cantidad de surfactante adsorbida. Como podemos comprobar en la Tabla 7, las diferencias encontradas entre la cantidad máxima de surfactante adsorbida a diferentes pHs para el látex PS-CAT, son menores que las obtenidas para el látex PS-C (Tabla 6). No debemos olvidar la diferente magnitud de la variación de carga entre estos dos sistemas, que oscila desde 0 a  $-22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  para el látex PS-C y entre 4 y  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  para el látex PS-CAT.

### Isotermas de adsorción



**Figura 23.** Efecto del pH en la isoterma de adsorción de Triton X-100 sobre el látex PS-CAT (tampones aniónicos).



**Figura 24.** Efecto del pH en la isoterma de adsorción de Triton X-100 sobre el látex PS-CAT (tampones catiónicos).

Condiciones	$\Gamma_{\max}$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	$A_m$ ( $\text{\AA}^2/\text{molec}$ )
pH 4	$3.01 \pm 0.06$	$55 \pm 1$
pH 6	$2.99 \pm 0.07$	$56 \pm 1$
pH 8	$3.18 \pm 0.06$	$52 \pm 1$
pH 10	$3.32 \pm 0.05$	$50 \pm 1$

**Tabla 7.** Resultados de adsorción para el látex PS-CAT.

### Mecanismo descriptivo del proceso de adsorción

Es posible proponer un mecanismo descriptivo que explique cualitativamente el fenómeno de adsorción, así como la posible conformación final del surfactante en el plateau de adsorción.

En primer lugar, podemos considerar tres zonas bien diferenciadas en la superficie de nuestras partículas. Las zonas consideradas de adsorción preferencial, las zonas de adsorción dificultada y los grupos iónicos superficiales. La zona de adsorción dificultada será precisamente aquella que rodea al grupo iónico superficial.

Las moléculas de surfactante se adsorberán sobre la superficie a través de su parte hidrofóbica, ocupando inicialmente las zonas de adsorción preferencial. Posteriormente, el resto de moléculas irán ocupando las zonas restantes, donde la adsorción sea termodinámicamente posible. Una vez completado el proceso de adsorción y alcanzado, por consiguiente, el plateau de la isoterma, existirán huecos en la capa adsorbida, debidos a la presencia física de grupos iónicos.

Según el mecanismo propuesto, cuanto mayor sea la carga superficial, más huecos existirán en la capa adsorbida y menor será la adsorción. Además, cada grupo iónico, dependiendo de sus características químicas, tendrá una cierta capacidad de distorsionar su zona próxima. Esto justificaría la diferente adsorción en látex con carga superficial equivalente

pero con diferente funcionalidad superficial. Según esto, el área real que ocupa la molécula de surfactante es menor que la calculada directamente de la cantidad máxima adsorbida, ya que en este cálculo consideramos la extensión total de la superficie sin tener en cuenta los huecos originados por los grupos superficiales.

Para los sistemas carga-pH dependiente se espera un número constante de huecos pero de extensión dependiente del pH. Conforme aumenta el grado de ionización del grupo causante del hueco, aumentará la extensión del mismo y disminuirá la cantidad adsorbida.

Finalmente, el área real ocupada por la molécula de surfactante dependerá del tamaño de las porciones hidrofóbicas e hidrofílicas. El aumento de la parte hidrofóbica favorece un mayor número de contactos surfactante-superficie. Por otro lado, al aumentar la parte hidrofílica, aumenta la repulsión lateral entre las moléculas de surfactante. En ambos casos, el área resultante de la proyección será mayor.

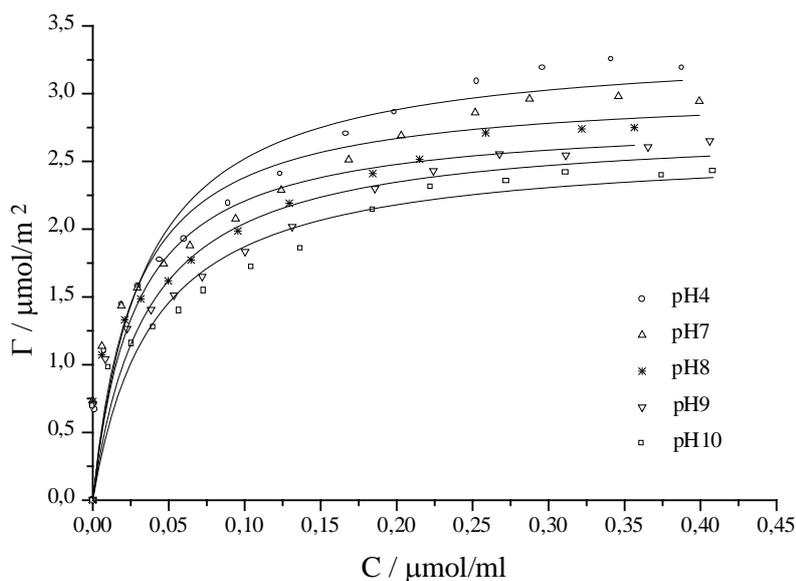
### **Análisis teórico de los resultados experimentales**

Con la idea de obtener más información de nuestros resultados experimentales, se aplicaron las teorías de adsorción más significativas descritas anteriormente. Los modelos matemáticamente simples, como el de Langmuir y Zhu-Gu, se aplicaron directamente mediante un método de ajuste por minimización de variables. Para aplicar el modelo de Kronberg, se linealizó la Ecuación 16, considerando diferentes aproximaciones que se detallarán a continuación.

#### **i. Langmuir**

La teoría de Langmuir nos permite obtener la cantidad adsorbida en el plateau de la isoterma, junto con la constante de equilibrio propuesta por los autores. Esta constante nos permite además calcular la variación del potencial químico aparente, puesta en juego durante el proceso de adsorción.

Como podemos observar en la Figura 25, la ecuación de Langmuir no ofrece una buena descripción de nuestros resultados experimentales. Esto se pone claramente de manifiesto cuando observamos el valor de  $\chi^2$  obtenido en los diferentes ajustes (Tablas 8-10). Sin embargo, los valores del plateau de adsorción son ligeramente superiores a los obtenidos experimentalmente. Además, no se ha encontrado ninguna dependencia entre la constante de equilibrio y la carga superficial del látex, indicando que el ajuste ofrecido por esta teoría es regular. Como consecuencia, la variación del potencial químico en el proceso de adsorción oscila en torno a un valor constante de  $-35$  KJ/mol frente a los  $-29$  KJ/mol obtenido en el proceso de micelización. Los valores de estas magnitudes nos indican que para este surfactante el proceso de adsorción es más favorable que el proceso de micelización. Debido a esto, el plateau se alcanza a concentraciones de surfactante inferiores a la c.m.c.



**Figura 25.** Ajuste de Langmuir de las isotermas de adsorción de Triton X-100 sobre el látex PS-C a diferentes pHs.

Isotermas de adsorción

Condiciones	$\Gamma_{\max}$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	$K \cdot 10^{-6}$	$\chi^2$	$\Delta\mu^0$ (KJ/mol)
pH 4	$3.00 \pm 0.16$	$1.3 \pm 0.3$	0.05768	$34.9 \pm 0.6$
pH 7	$3.04 \pm 0.22$	$1.4 \pm 0.4$	0.09924	$35.1 \pm 0.7$
pH 10	$3.03 \pm 0.20$	$1.3 \pm 0.3$	0.0727	$34.9 \pm 0.6$

**Tabla 8.** *Parámetros de ajuste del modelo de Langmuir para el látex PS-S (Figura 21).*

Condiciones	$\Gamma_{\max}$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	$K \cdot 10^{-6}$	$\chi^2$	$\Delta\mu^0$ (KJ/mol)
pH 4	$3.36 \pm 0.17$	$1.6 \pm 0.4$	0.07077	$35.4 \pm 0.6$
pH 7	$3.06 \pm 0.19$	$2.0 \pm 0.6$	0.09695	$36.0 \pm 0.7$
pH 8	$2.82 \pm 0.19$	$2.0 \pm 0.6$	0.08924	$36.0 \pm 0.7$
pH 9	$2.75 \pm 0.19$	$1.5 \pm 0.4$	0.07979	$35.3 \pm 0.7$
pH 10	$2.61 \pm 1.17$	$1.4 \pm 0.4$	0.06247	$35.1 \pm 0.7$

**Tabla 9.** *Parámetros de ajuste del modelo de Langmuir para el látex PS-C (Figura 22).*

Condiciones	$\Gamma_{\max}$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	$K \cdot 10^{-6}$	$\chi^2$	$\Delta\mu^0$ (KJ/mol)
pH 4	$3.34 \pm 0.19$	$1.0 \pm 0.2$	0.05441	$34.3 \pm 0.5$
pH 6	$3.33 \pm 0.19$	$1.1 \pm 0.2$	0.05739	$34.5 \pm 0.4$
pH 8	$3.41 \pm 0.21$	$1.4 \pm 0.3$	0.08531	$35.1 \pm 0.5$
pH 10	$3.43 \pm 0.21$	$1.9 \pm 0.5$	0.11319	$35.8 \pm 0.6$

**Tabla 10.** *Parámetros de ajuste del modelo de Langmuir para el látex PS-CAT (Figuras 23 ó 24).*

**ii. Kronberg**

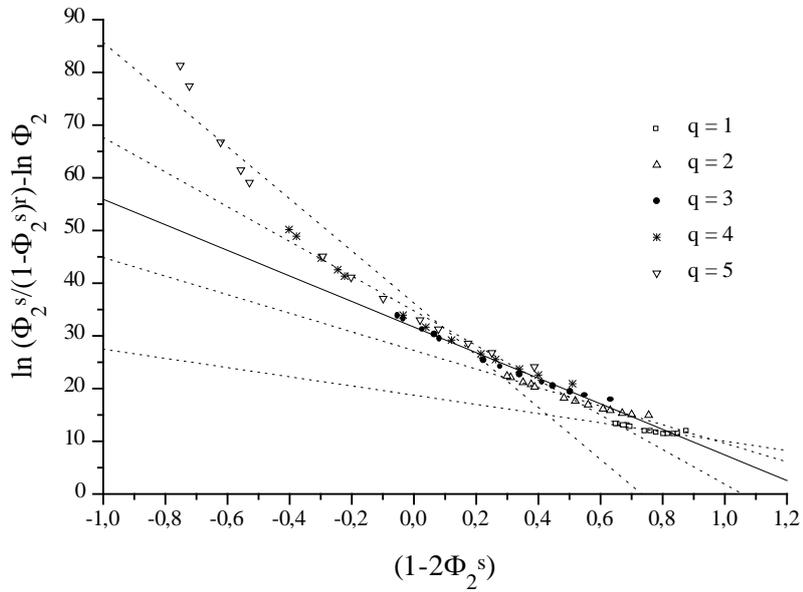
Según este modelo, el 80% de la energía libre de adsorción es debida a la orientación del surfactante sobre la superficie y el 20% restante se debe al intercambio de contactos superficie-agua por contactos superficie-surfactante. Ordenando la Ecuación 16, es posible obtener una expresión interesante que permite linealizar el modelo:

$$\ln \left( \frac{\phi_2^s}{(1 - \phi_2^s)^r} \right) - \ln(\phi_2) = \frac{qa_1}{RT}(\gamma_1 - \gamma_1) + r\chi - r\chi^s(1 - 2\phi_2^s) \quad (29)$$

En nuestro caso concreto  $a_1=9.66 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ ,  $\phi_2^s=q\Gamma/17.2$  expresando  $\Gamma$  en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  y  $\phi_2=rC/5.55 \cdot 10^4$  expresando  $C$  en  $\mu\text{mol}/\text{ml}$ .

Representando el término de la izquierda frente a  $(1-2\phi_2^s)$ , para un  $q$  determinado, obtendremos una línea recta de pendiente  $-r\chi^s$  y ordenada en el origen  $r\chi+(qa_1/RT)(\gamma_1-\gamma_2)$  (ver Figura 26). En la Tablas 11-13 se muestran los mejores ajustes lineales de las isotermas de adsorción. En todos los casos, el número óptimo de segmentos puestos en contacto con la superficie fueron tres ( $q=3$ ).

Isotermas de adsorción



**Figura 26.** Linealización de la isoterma de adsorción de Triton X-100 sobre el látex PS-S a pH 7 para diferentes valores del parámetro  $q$ .

Condiciones	O.O.	- Pend.	- r
pH 4	$31.3 \pm 0.4$	$23.0 \pm 0.9$	0.9915
pH 7	$31.7 \pm 0.3$	$24.3 \pm 1.0$	0.99155
pH 10	$31.4 \pm 0.3$	$23.8 \pm 0.8$	0.99431

**Tabla 11.** Resultados de la linealización del modelo de Kronberg para el látex PS-S ( $r = 35$  y  $q = 3$ ).

Condiciones	O.O.	- Pend.	- r
pH 4	32.6 ± 0.4	24.5 ± 1.1	0.98906
pH 7	32.2 ± 0.3	25.0 ± 0.9	0.99302
pH 8	31.0 ± 0.3	22.6 ± 0.8	0.99364
pH 9	30.7 ± 0.3	22.6 ± 0.8	0.99364
pH 10	29.90 ± 0.24	21.3 ± 0.6	0.99553

**Tabla 12.** Resultados de la linealización del modelo de Kronberg para el látex PS-C ( $r = 35$  y  $q = 3$ ).

Condiciones	O.O.	- Pend.	- r
pH 4	32.1 ± 0.4	24.6 ± 1.0	0.99095
pH 6	31.8 ± 0.4	23.6 ± 1.0	0.98889
pH 8	33.1 ± 0.3	27.2 ± 1.0	0.99274
pH 10	33.4 ± 0.3	27.3 ± 1.1	0.99173

**Tabla 13.** Resultados de la linealización del modelo de Kronberg para el látex PS-CAT ( $r = 35$  y  $q = 3$ ).

De la pendiente obtenida, podemos obtener directamente  $\chi^s$  conociendo  $r$ . Como ya mencionamos en la descripción teórica del modelo, éste considera la molécula de surfactante formada por “ $r$ ” segmentos del tamaño de una molécula de solvente (en nuestro caso agua), donde  $r$  se aproxima como  $M_2/M_1$ . Según esta aproximación, la molécula de Triton X-100 está constituida por 35 segmentos.

Por otra parte, la ordenada en el origen permite realizar un estudio en dos líneas. Si conocemos el valor de  $\chi$ , podremos calcular el término  $(a_1/RT)(\gamma_1-\gamma_2)$ . De la misma forma, si conocemos el valor de  $(a_1/RT)(\gamma_1-\gamma_2)$ , podremos calcular el valor de  $\chi$ .



El valor teórico del parámetro  $\chi$  para la molécula de Triton X-100 calculado a partir de la Ecuación 30 resultó ser de 0.84.

Finalmente nos queda conocer el valor del término  $(a_1/RT)(\gamma_1-\gamma_2)$  para poder seguir la otra línea planteada. Este término fue calculado experimentalmente por Kronberg [12] para el nonilfenol, resultando ser de 0.4. En trabajos anteriores [20] se utilizó este valor como equivalente para describir el comportamiento del octilfenol.

En las Tablas 14-16 presentamos los resultados obtenidos considerando las dos líneas de trabajo mencionadas anteriormente, donde  $\Delta E$  representa el término  $(a_1/RT)(\gamma_1-\gamma_2)$ .

pH	q $\Delta E = 1.2$			$\chi_{\text{teo}} = 0.84$	
	$\chi$	$\chi^s$	r ( $\chi - \chi^s$ )	q $\Delta E$	r ( $\chi - \chi^s$ )
4	0.86	0.66	7.0	1.9	6.3
7	0.87	0.69	6.2	2.3	5.1
10	0.86	0.68	6.4	2.0	5.6

**Tabla 14.** *Parámetros de adsorción del modelo de Kronberg para el látex PS-S.*

pH	q $\Delta E = 1.2$			$\chi_{\text{teo}} = 0.84$	
	$\chi$	$\chi^s$	r ( $\chi - \chi^s$ )	q $\Delta E$	r ( $\chi - \chi^s$ )
4	0.90	0.70	6.9	3.2	4.9
7	0.89	0.71	6.0	2.8	4.4
8	0.85	0.65	7.2	1.6	6.8
9	0.84	0.65	6.9	1.3	6.8
10	0.82	0.61	7.4	0.5	6.1

**Tabla 15.** *Parámetros de adsorción del modelo de Kronberg para el látex PS-C.*

Isotermas de adsorción

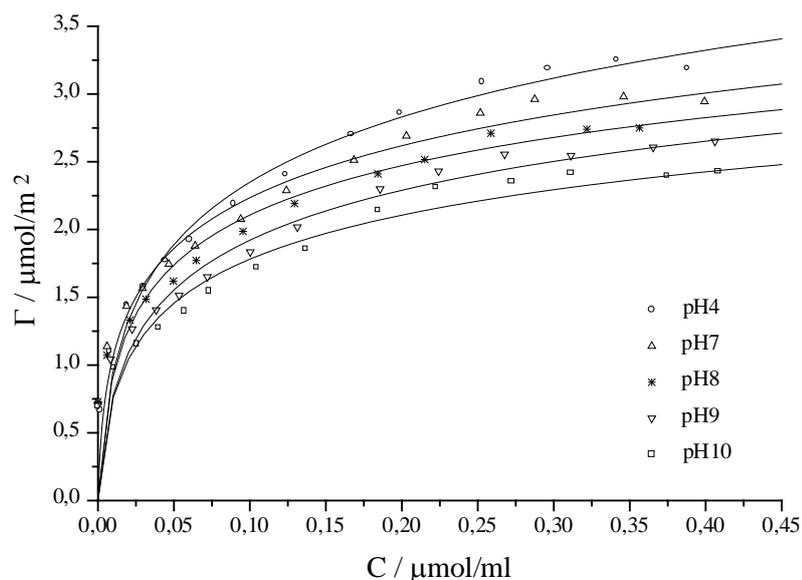
pH	q ΔE = 1.2			χ <sub>teo</sub> = 0.84	
	χ	χ <sup>s</sup>	r (χ - χ <sup>s</sup> )	q ΔE	r (χ - χ <sup>s</sup> )
4	0.88	0.70	6.3	2.7	4.8
6	0.87	0.67	7.0	2.4	5.8
8	0.91	0.78	4.7	3.7	2.2
10	0.92	0.78	4.9	4.0	2.1

**Tabla 16.** *Parámetros de adsorción del modelo de Kronberg para el látex PS-CAT.*

Para el látex sulfato (PS-S) cuya carga permanece constante, y, por consiguiente, la polaridad de la superficie, los resultados obtenidos por ambas líneas son equivalentes. Sobre la base de los trabajos de Kronberg, nuestro análisis revela que la principal fuerza de adsorción es debida a la diferencia de interacción entre el surfactante y el agua en el seno de la disolución y en la superficie:  $[r (\chi - \chi^s)]$ , frente a la ganancia de energía libre experimentada por el sistema, como consecuencia del intercambio contactos agua-superficie por segmentos hidrocarbonados-superficie:  $q \Delta E$ .

Para los látex de carga variable (PS-C y PS-CAT) los resultados se dirigen en otra dirección. Cuando consideramos el término  $q\Delta E$  constante, existe una tendencia de variación en el parámetro  $\chi$  con la carga superficial que no es lógica, si tenemos en cuenta la definición de este parámetro. Sin embargo, cuando  $\chi$  lo consideramos constante, los resultados obtenidos muestran que el término energético,  $q \Delta E$ , relacionado directamente con las características superficiales del látex, disminuye al aumentar la carga. Esta tendencia lógica nos indica que, al aumentar la polaridad de la superficie, el intercambio de contactos anteriormente mencionado es energéticamente menos favorable. Por otro lado, el crecimiento del término  $[r (\chi - \chi^s)]$  con la carga es debido a la disminución de  $\lambda$ . Recordemos que  $\lambda$  representaba la fracción en la que se reducía el número de contactos agua-surfactante en el estado adsorbido. Cuanto mayor sea la carga de la superficie, el ambiente superficial será más hidrofílico y por consiguiente esta fracción disminuirá.

En la siguiente figura podemos observar el ajuste teórico proporcionado para uno de nuestros sistemas por la teoría de Kronberg.



**Figura 28.** Ajuste de Kronberg de las isothermas de adsorción de Triton X-100 sobre el látex PS-C a diferentes pHs.

### iii. Zhu-Gu

Como se ha podido comprobar durante la presentación de los resultados experimentales de adsorción, al menos cualitativamente, la forma de las isothermas parece indicar una adsorción en una etapa. Con el objeto de encontrar un significado físico a la Ecuación 26 propuesta por estos autores, se aplicaron dos correcciones a esta teoría [20].

1. Que el primer mecanismo sea instantáneo, estando descrito este comportamiento por el límite de la Ecuación 26 cuando  $k_1 \rightarrow \infty$ :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m (1/n + k_2 C^{n-1})}{1 + k_2 C^{n-1}} \quad (31)$$

2. Que el segundo mecanismo no tenga lugar, con lo que  $k_2 = 0$ :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m k_1 C (1/n)}{1 + k_1 C} \quad (32)$$

Los ajustes proporcionados por la Ecuación 31 no resultaron satisfactorios, presentando en todos los casos valores de  $\chi^2$  superiores a 0.1. Además, la incertidumbre en la determinación de la constante de equilibrio era total, con un error absoluto superior al valor de la magnitud. Por otro lado, los valores del número de agregación de hemimicelas ( $n$ ) obtenidos por ajuste con la Ecuación 32 fueron muy próximos a 1. Cuando  $n = 1$ , la Ecuación 32 se reduce a la ecuación de Langmuir. Por todo esto, podemos afirmar que la adsorción como hemimicelas no parece ser un mecanismo adecuado para describir la adsorción de este surfactante.

Cuando utilizamos la Ecuación 20 directamente, los resultados del ajuste conducían a los casos simplificados indicados previamente.

## ESTUDIO DE DESORCIÓN

Una de las grandes controversias dentro del campo de investigación que centra este capítulo está relacionada con la posible desorción del surfactante. Este hecho cuestiona la reversibilidad de la adsorción y, por consiguiente, el uso de las teorías basadas en procesos de equilibrio.

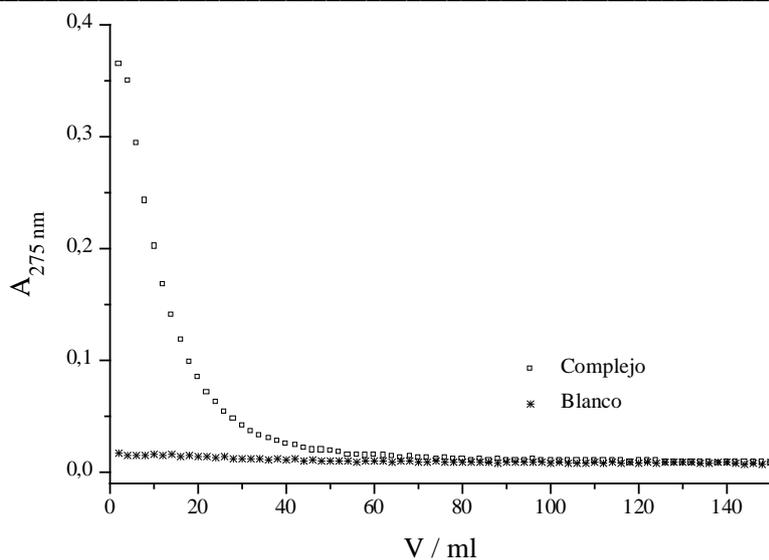
Bibliográficamente, existe una gran falta de información al respecto, por lo que se decidió realizar un estudio exhaustivo. Se plantearon dos posibles líneas experimentales sobre las que trabajar. Por una parte, los

complejos fueron sometidos a un procedimiento drástico de lavado, y por otro lado, se realizó un estudio de desorción en continuo.

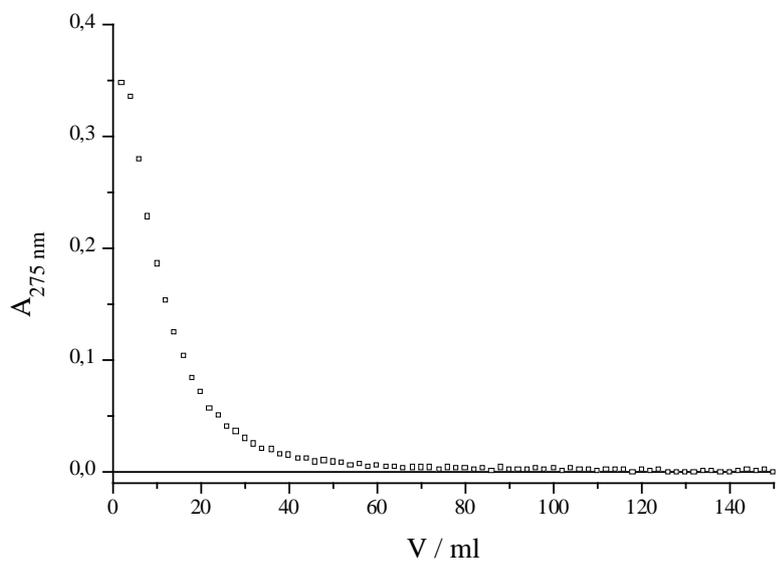
### **Descripción del método**

- i. Discontinuo:** se preparan complejos látex-surfactante con máximo recubrimiento. Posteriormente, se someten a diferentes etapas de centrifugación-eliminación-redispersión. En cada etapa, el complejo se centrifuga, eliminando cuidadosamente el sobrenadante, que es analizado para cuantificar la desorción. El precipitado que resulta de este proceso se redispersa en el medio correspondiente al estudio. Este procedimiento se repite hasta obtener un sobrenadante libre de surfactante.
  
- ii. Continuo:** los complejos con recubrimiento total se introducen en una célula de filtración de 10 ml de capacidad (microserum). Seguidamente se conecta el dispositivo a un depósito con solución reguladora que actúa como fase reemplazante. El medio desplazado se analiza en continuo, midiendo la absorbancia a 275 nm. Como en cualquier procedimiento analítico, se realiza un blanco con látex limpio, para poder restar la señal residual proveniente de los restos de monómero que no han reaccionado. En las Figuras 29 y 30, se muestran los resultados experimentales de un experimento de desorción en continuo.

### Estudio de desorción



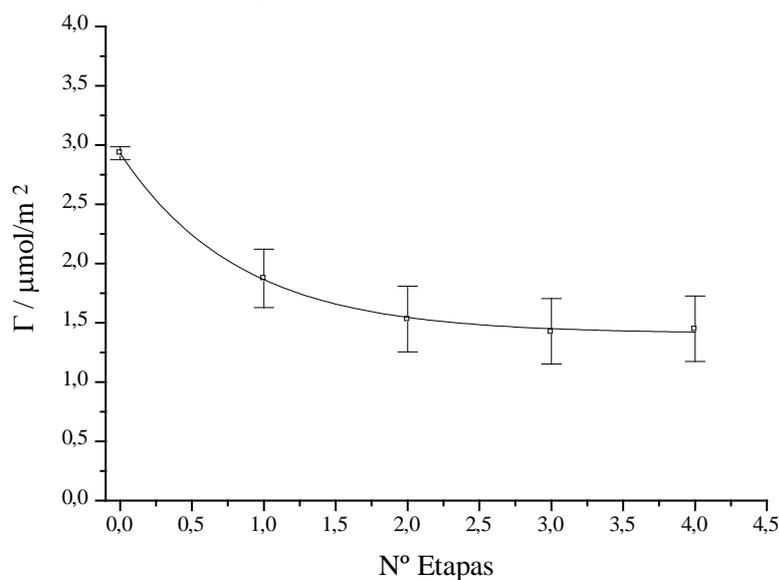
**Figura 29.** Variación de la absorbancia del medio desplazado para el sistema PS-S.



**Figura 30.** Variación neta de la absorbancia del medio desplazado como consecuencia de la desorción de Triton X-100 del complejo  $(PS-S*TX100)_{max}$ .

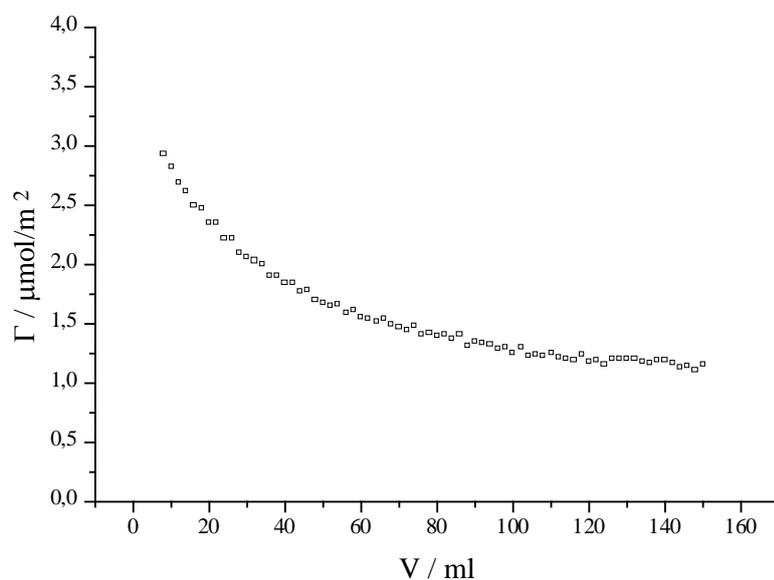
### Resultados experimentales

Como se puede observar en las Figuras 31-36, los resultados obtenidos son concluyentes, mostrando una desorción parcial. Esto implica que una parte del surfactante adsorbido lo hace de manera irreversible, debido, posiblemente, al gran número de contactos hidrofóbicos que establece con la superficie apolar del látex. La tendencia encontrada en la desorción frente al pH para los látex carboxilo (PS-C) y catiónico (PS-CAT) es equivalente a la encontrada en los experimentos de adsorción, es decir, cuando la carga superficial disminuye, la cantidad de surfactante adsorbida aumenta y, por consiguiente, la cantidad de surfactante adsorbida irreversiblemente es mayor.

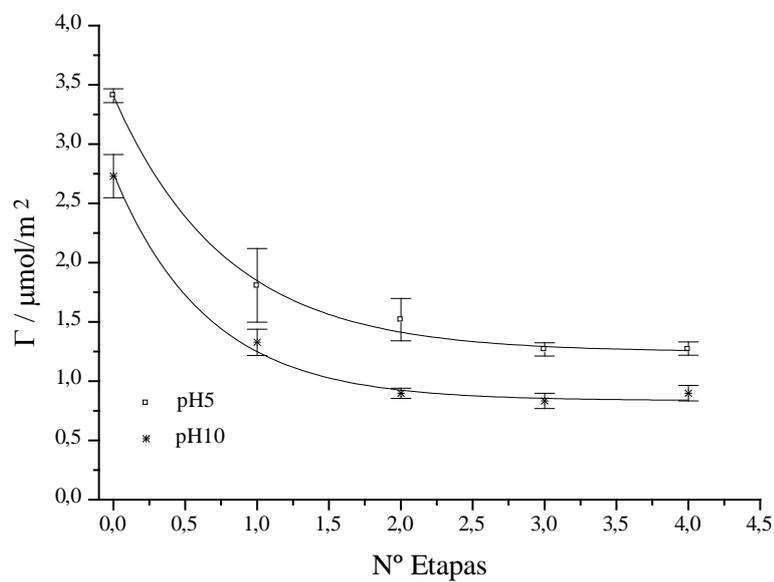


**Figura 31.** Desorción frente al número de etapas de lavado por centrifugación para el sistema PS-S.

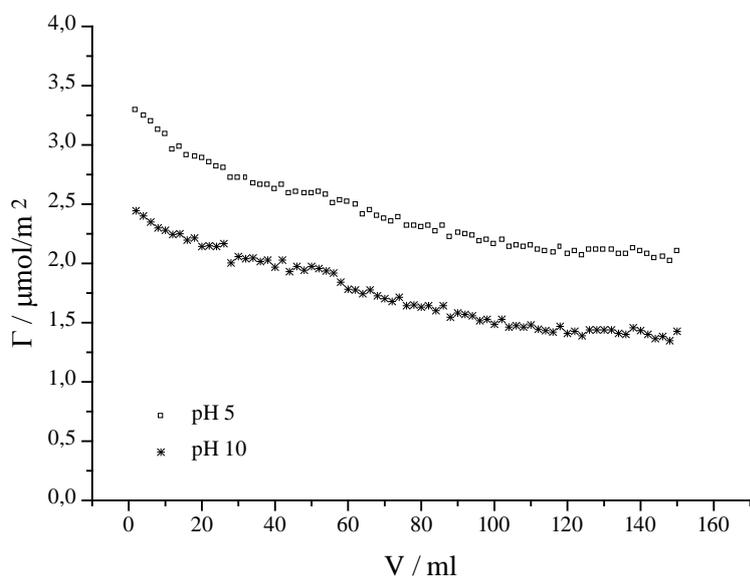
## Estudio de desorción



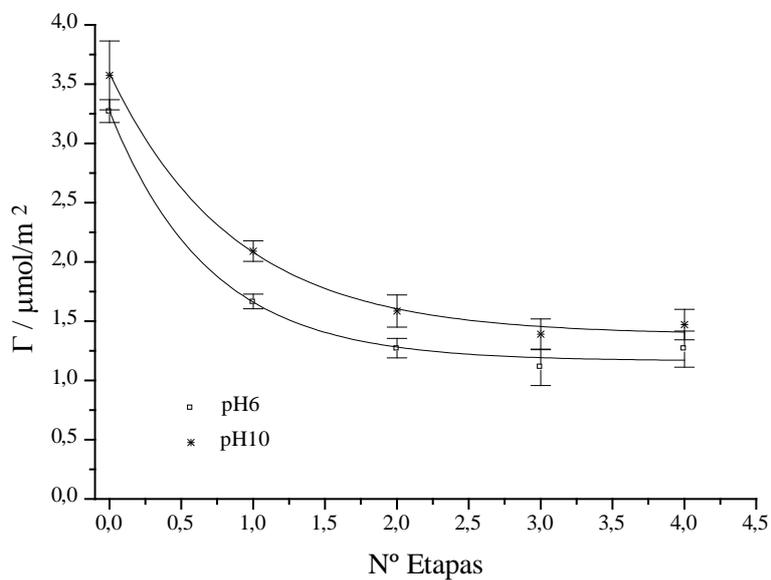
**Figura 32.** Desorción frente al volumen desplazado para el sistema PS-S.



**Figura 33.** Desorción frente al número de etapas de lavado por centrifugación para el sistema PS-C a dos pHs extremos.

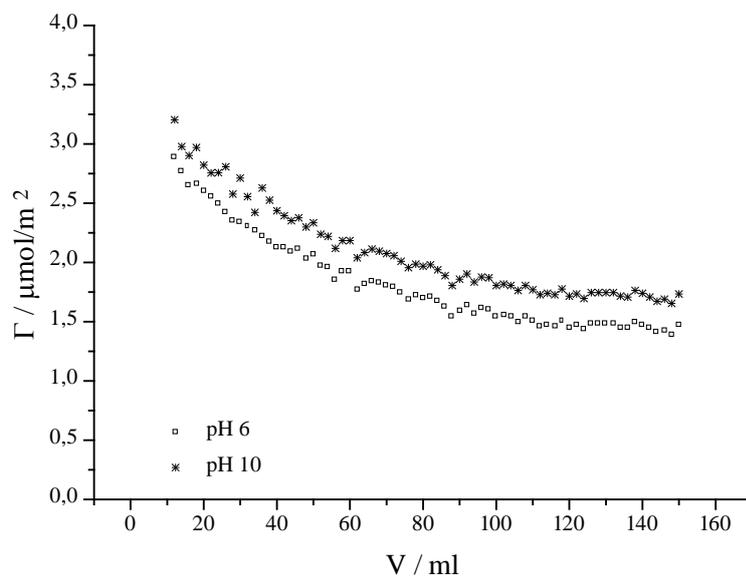


**Figura 34.** Desorción frente al volumen desplazado para el sistema PS-C a dos pHs extremos.



**Figura 35.** Desorción frente al número de etapas de lavado por centrifugación para el sistema PS-CAT a dos pHs extremos.

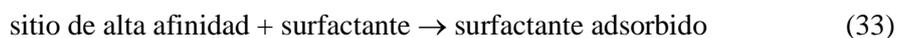
### Estudio de desorción



**Figura 36.** Desorción frente al volumen desplazado para el sistema PS-CAT a dos pHs extremos.

La conclusión fundamental de este estudio afecta directamente al modelo que justifica completamente el fenómeno físico de adsorción-desorción de este tipo de surfactantes sobre superficies hidrofóbicas. Es posible desarrollar un modelo alternativo basado en dos etapas, una de las cuales ha de ser irreversible.

En la primera etapa, el surfactante se adsorberá irreversiblemente sobre unos sitios que se pueden denominar como de alta afinidad (identificados con las zonas de adsorción preferencial del mecanismo descriptivo propuesto).



En la segunda etapa, encontramos una superficie adsorbente parcialmente recubierta, quedando unos sitios de adsorción que podemos

denominar de baja afinidad (identificados con las zonas de adsorción dificultada del mecanismo anteriormente mencionado).



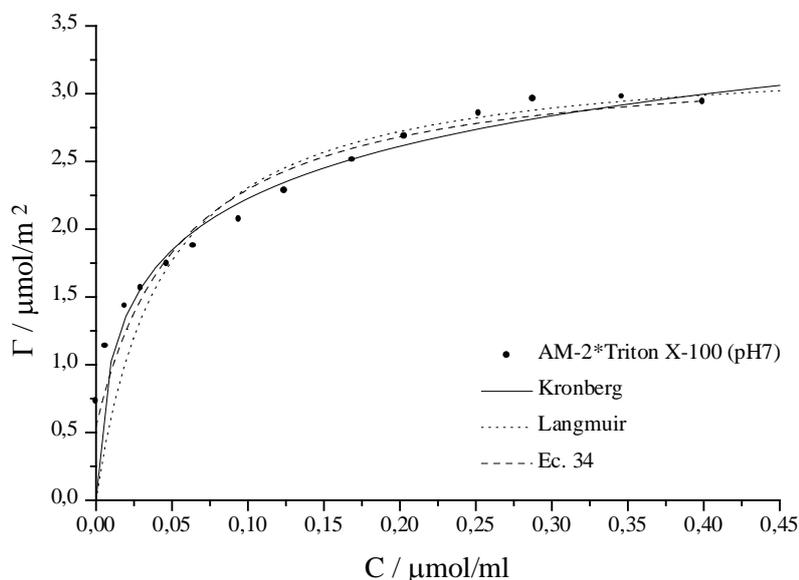
Matemáticamente esto supone considerar una adsorción tipo Langmuir, más un término correspondiente a la irreversibilidad de la primera etapa, con lo que la ecuación que describe la isoterma de adsorción queda como

$$\Gamma = \frac{\Gamma_0 + \Gamma_m k_2 C}{1 + k_2 C} \quad (35)$$

donde  $\Gamma_0$  representa la cantidad de surfactante adsorbida irreversiblemente (cuando  $C = 0$ ),  $k_2$  representa la constante de equilibrio de la segunda etapa y  $\Gamma_m$  la máxima cantidad adsorbida (cuando  $C \rightarrow \infty$ ).

Esta ecuación mejora estadísticamente el ajuste ofrecido por la teoría de Langmuir y justifica además cualitativamente los resultados experimentales de desorción. Sin embargo, la información que nos permite obtener del proceso de adsorción no mejora en absoluto la teoría anteriormente mencionada. En la Figura 37 se puede observar la comparación entre la descripción ofrecida por la ecuación de Langmuir, la ecuación de Kronberg y la Ecuación 35 de una isoterma experimental.

## Estudio de desorción



**Figura 37.** Estudio comparativo de las diferentes teorías de adsorción junto con la Ecuación 35.

Para finalizar este capítulo debemos resaltar la necesidad que hay de seguir trabajando desde el punto de vista teórico en el proceso de adsorción de surfactantes no-iónicos de bajo peso molecular, por la simplicidad que presentan y la amplia comprensión que pueden proporcionar acerca de numerosos fenómenos interfaciales. La teoría de Kronberg resulta ser la más completa hasta ahora, siendo necesario introducir algunos conceptos adicionales, como el de la posible irreversibilidad, junto con la probable adsorción de segmentos hidrofílicos. El fenómeno del cambio conformacional micelas-surfactante adsorbido puede ser también un mecanismo de suma importancia en la descripción del proceso de adsorción de otro tipo de surfactantes.

## REFERENCIAS

1. J. Lyklema. "Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume I: Fundamentals". Academic Press. Great Britain, 1993.
2. J.W. Gibbs. "Collected Works", Vol 1. Yale University Press. New Haven, 1948.
3. C.H. Giles, D. Smith y A. Huitson. *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 755 (1974).
4. C.H. Giles, A.P. D'Silva y I. Easton. *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 766 (1974).
5. M. Polverari y T.G.M. van de Ven. *Colloids Surfaces A.*, **86**, 209 (1994).
6. G.P. van der Beer, M.A.G. Cohen Stuart, J. Fleer y J.E. Hofman. *Macromolecules* **24**, 6600 (1991).
7. M.J. Rosen. "Surfactant and Interfacial Phenomena". Wiley, New York, 1978.
8. F.M. Fowkes. *J. Adhesion Sci. Tech.*, **1**, 7 (1987).
9. L.R. Snyder. *J. Phys. Chem.*, **72**, 489 (1968).
10. I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916).
11. I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
12. B. Kronberg. *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 55 (1983).
13. B. Kronberg y P. Stenius. *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 410 (1984).
14. B. Kronberg, P. Stenius y G. Igeborn. *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 418 (1984).
15. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans y D.H. Everett. "Surface Tension and Adsorption". Longmans. London, 1966.
16. P.J. Flory. "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press. London, 1953.
17. L.K. Koopal y J. Ralston. *J. Colloid Interface Sci.*, **112**, 362 (1986).
18. L.K. Koopal, G.T. Wilkinson y J. Ralston. *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 493 (1988).
19. A. Martín-Rodríguez, M.A. Cabrerizo-Vílchez y R. Hidalgo-Álvarez. *Colloids Surfaces A.*, **92**, 113 (1994).
20. M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez, G. Chauveteau y F.J. de las Nieves. *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 266 (1998).

## Referencias

---

21. B.Y. Zhu y T. Gu. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **85** (11), 3813 (1989).
22. B.Y. Zhu, T. Gu y X. Zhao. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **85** (11), 3819 (1989).
23. Y.A. Attia y J. Rubio. *J. Br. Polym.*, **7**, 135 (1975).
24. L. Couture y T.G.M van de Ven. *Colloids Surfaces*, **54**, 245 (1991).
25. M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez y F.J. de las Nieves. Informe interno del Institut Français du Pétrole. Septiembre, 1995.
26. M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez, G. Chauveteau, L. Nabzar y F.J. de las Nieves. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, en prensa.
27. D.H. Napper. "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions". Academic Press Inc. London, 1983.
28. A. Martín-Rodríguez. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 1993.
29. © Rohm and Haas Company, 1986.
30. G.C. Kresheck. "Surfactants. In Water – a comprehensive treatise". Ed. F. Franks. Plenum Press. New York, 1975.
31. R.J. Hunter. "Foundations of colloid science". Oxford Univ. Press. Oxford (1987).
32. M.J. Schock. "Nonionic Surfactant: Physical Chemistry". Marcel Dekker Inc. New York, 1987.
33. E.H. Crook, G.F. Trebbi y D.B. Fordyce. *J. Phys. Chem.*, **68**, 3592 (1964).
34. P.D.T. Huibers, V.S. Lobanov, A.R. Katritzky, D.O. Shah y M. Karelson. *Langmuir*, **12**, 1462 (1996).
35. B.M. Cordero, J.L.P. Pavon, C.G. Pinto y M.E.F. Laespada. *Talanta*, **40**, 1703 (1993).
36. S. Akita y H. Takeuchi. *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 833 (1995).
37. T. Saitoh y W.L. Hinze. *Talanta*, **42**, 119 (1995).
38. N.M. van Os, J.R. Haak y L.A.M. Rupert. "Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants". Elsevier. Amsterdam, 1993.
39. P.D.T. Huibers, D.O. Shah y A.R. Katritzky. *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 132 (1997).
40. L. Luciani y R. Denoyel. *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 75 (1997).

41. F. Tiberg, B. Jönsson, J.-A. Tang y B. Lindman. *Langmuir* **10**, 2294 (1994).
42. E. Killmann, H. Maier y J.A. Baker. *Colloids Surfaces* **31**, 51 (1988).
43. H. Rupprecht y H. Lieble. *Kolloid-Z.Z. Polym.*, **250**, 719 (1972).
44. J. Rubio y J.A. Kitchener. *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 132 (1976).
45. W.H. Stockmayer, L.D. Moore, M. Fixman y B.N. Epstein. *J. Polym. Sci.* **16**, 517 (1955).
46. S. Krause. *J. Polym. Sci.* **35**, 558 (1959).
47. W.C. Griffin. *J. Soc. Cosm. Chem.*, **5**, 249 (1954).
48. T.K. Kwei, T. Nishi y R.F. Roberts. *Macromolecules* **7**, 667 (1974).
49. C.S. Su, D. Patterson y H.P. Schreiber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1025 (1976).
50. C.S. Su y D. Patterson. *Macromolecules* **10**, 708 (1977).
51. J.A. Rogers y T. Tam. *Canad. J. Pharm. Sci.*, **12**, 65 (1977).
52. Y.K. Leung. *Polymer* **17**, 374 (1976).

## CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA

---

### INTRODUCCIÓN

#### LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

##### Modelo de Helmholtz

##### Modelo de Gouy-Chapman

- i. Resolución para potenciales bajos
- ii. Resolución para potenciales altos
- iii. Determinación de la carga en la capa difusa

##### Modelo de Stern

#### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

##### Descripción del dispositivo de medida

#### RESULTADOS EXPERIMENTALES

##### Condiciones de medida

##### Partículas sin recubrir

- i. Efecto del pH
- ii. Efecto de la concentración salina

##### Partículas recubiertas

- i. Efecto del grado de recubrimiento
- ii. Efecto del pH en complejos con máximo recubrimiento
- iii. Efecto de la concentración salina en complejos con máximo recubrimiento

#### REFERENCIAS

---

Resultados adicionales a los presentados en este capítulo han sido publicados con el título “*Electrokinetic Characterization of Polystyrene-non-ionic Surfactant Complexes*” en *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **140**, 345-354 (1998).

## INTRODUCCIÓN

Como el propio nombre indica, caracterizar electrocinéticamente un sistema coloidal, supone estudiar el fenómeno mediante el cual una fase se desplaza con respecto a otra, que permanece inmóvil. En nuestro caso tenemos dos fases, una sólida y cargada, formada por nuestras partículas, y otra fase líquida, constituida por el seno acuoso.

El interés que presenta caracterizar electrocinéticamente un sistema coloidal es el de profundizar en el conocimiento de las características eléctricas de la interfase sólido-líquido. Debido a la carga presente en nuestras partículas poliméricas, cuando éstas se encuentran en una solución salina, se origina en torno a las mismas una distribución iónica difusa conocida como doble capa eléctrica (d.c.e.). El objetivo de esta redistribución iónica es el de mantener la neutralidad eléctrica entre ambas fases.

La técnica electrocinética empleada en este estudio ha sido la microelectroforesis, detectada mediante tecnología láser. Por electroforesis se entiende el transporte de partículas en un campo eléctrico. En nuestro caso estamos hablando de micropartículas cuyo movimiento se sigue gracias a la dispersión de la luz láser que se hace incidir sobre ellas. Este procedimiento presenta numerosas ventajas en el caso de coloides poliméricos aniónicos y

catiónicos como son la rapidez de ejecución y la eliminación de efectos perturbadores. Existen dos formas básicas en las que una partícula responde a un determinado campo eléctrico. Si lleva una carga neta, que puede adquirirse de muy diferentes formas, emigrará en el campo, siendo ésta la base de todos los estudios de electroforesis. Por otra parte, la partícula puede tener una distribución de carga asimétrica, o ser polarizable. En tal caso, la partícula se orientará en un campo eléctrico.

Se define la movilidad electroforética como

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (1)$$

siendo,  $v_e$ , la velocidad de desplazamiento de una partícula cargada en el seno de un fluido, cuando en el medio se aplica un campo eléctrico de intensidad  $E$ .

Llegado a este punto, es necesario resaltar que la carga eléctrica asociada al movimiento de una partícula en el seno de un fluido no se corresponde con la carga superficial ( $\sigma_0$ ), sino con la carga situada en el denominado “plano de deslizamiento”. Este plano se define como la superficie imaginaria que separa la capa de líquido firmemente adherida a la superficie del sólido, del resto del líquido que se mueve libremente en la disolución. Se define el potencial zeta ( $\zeta$ ) como la diferencia de potencial existente entre este plano de deslizamiento y un punto de la disolución que esté lo suficientemente alejado como para considerarlo eléctricamente neutro.

La relación existente entre la variable medible (en nuestro caso  $\mu_e$ ) y este potencial ( $\zeta$ ) ha centrado gran parte de los estudios acerca de los fenómenos electrocinéticos [1, 2].

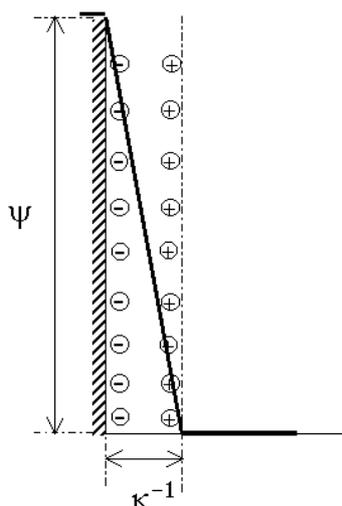
El objetivo de este capítulo es ver cómo afectan las características físico-químicas del medio sobre el comportamiento electrocinético de las

partículas coloidales, y fundamentalmente, estudiar el efecto que sobre este comportamiento, origina la presencia de las moléculas de surfactante sobre la superficie de nuestras partículas.

## LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

### Modelo de Helmholtz

Es el modelo más simple y el menos realista, especialmente en el tratamiento de la carga eléctrica en la solución [3]. Considera la d.c.e. como un condensador plano paralelo, situando en la capa interna las cargas del sólido y en la capa externa las cargas del líquido.



**Figura 1.** Modelo de d.c.e. de Helmholtz.

Como se observa en la Figura 1, el potencial eléctrico disminuye linealmente con la distancia a la superficie. Además, según este modelo el potencial debe ser proporcional a la densidad de carga superficial e independiente de la concentración iónica de la disolución, algo que experimentalmente es contradictorio.

### **Modelo de Gouy-Chapman**

Este modelo fue desarrollado independientemente por Gouy [4] y Chapman [5] y es conocido como el modelo de la doble capa difusa. Introduce, además de la interacción electrostática, la agitación térmica. Esquemáticamente se puede hablar de:

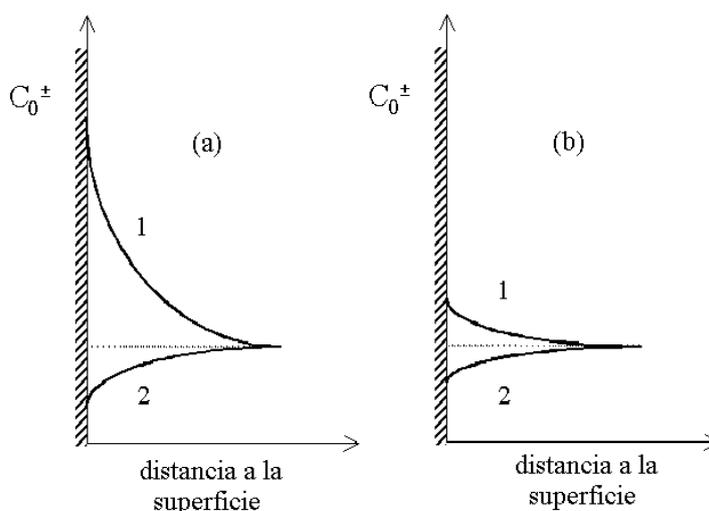
- i. Iones determinantes del potencial: la característica principal es su fuerte interacción con la superficie.
- ii. Contraiones: estos iones cerca de la superficie interaccionan sólo electrostáticamente con la misma. Al estar solvatados, se mantienen alejados incluso en la posición más cercana, de manera que la energía de interacción electrostática no puede exceder apreciablemente a la energía de agitación térmica  $kT$ . Por esto, la agitación térmica provoca que esta capa de iones sea difusa.

De este modo, la distribución espacial de los contraiones está determinada por el hecho de que están sometidos a un estado de agitación térmica y que se encuentran, a la vez, atraídos por la carga superficial; como resultado de ésta, se forma una atmósfera difusa de longitud definida, cuyo grosor puede ser bastante considerable cuando la concentración de electrolito es baja.

La intensidad del campo eléctrico en la doble capa disminuye conforme aumenta la distancia desde la superficie, debido al apantallamiento producido por la capa difusa de contraiones. Este apantallamiento llega a anular el campo eléctrico en el límite más exterior de la doble capa, como resultado de la electroneutralidad de ésta.

Conociendo entonces como varía el campo eléctrico desde la superficie hasta el límite exterior de la doble capa, podemos conocer cómo va a ser la distribución de iones en la misma. En la Figura 2 se observa que la concentración de contraiones disminuye desde el valor máximo en la superficie, hasta llegar al valor normal que tenga la disolución, como

consecuencia de la disminución del campo eléctrico. Los coiones, con igual signo de carga que la superficie, son repelidos por ésta; por lo que su concentración será menor dentro de la doble capa que fuera de la misma, ya que la fuerza repulsiva disminuye al aumentar la distancia a la superficie.



**Figura 2.** Distribución de iones cerca de la superficie cargada para potencial superficial elevado (a) y potencial superficial bajo (b): (1) Contraiones; (2) Coiones.

La descripción matemática del modelo parte de la ecuación de Poisson, que describe cómo los campos eléctricos se atenúan cuando atraviesan medios dieléctricos. La mayoría de los desarrollos matemáticos que se detallan a continuación se han extraído de la referencia [6]. En nuestro caso, la partícula coloidal actúa como fuente de campo eléctrico, debido a la carga superficial que posee. Las moléculas dipolares de agua se alinearán, cancelando parte del campo generado. De forma genérica, podemos escribir esta ecuación como:

$$\nabla \cdot (\epsilon_r \nabla \phi) = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2)$$

donde  $\phi$  es la función potencial asociada al campo eléctrico creado por la partícula,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío y  $\epsilon_r$  es la permitividad eléctrica relativa del medio.

Para  $\epsilon_r$  constante, la Ecuación 2 se reduce a

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3)$$

Por otro lado, tenemos los iones presentes en el medio, necesarios para crear una doble capa eléctrica. Debido a la carga superficial presente en la superficie de las partículas, existirá una acumulación de iones de carga opuesta, dada por la ecuación de Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{w_i}{kT}\right) \quad (4)$$

donde  $w_i$  representa el trabajo que hay que realizar para acercar un ión presente en el seno de la disolución desde un punto donde el potencial creado por la partícula tenga un valor  $\phi_r$ , hasta un punto de la d.c.e. donde el potencial tenga un valor genérico  $\phi$ , y  $n_i^0$  es la concentración de iones del tipo  $i$  en una posición suficientemente alejada de la superficie como para que el potencial eléctrico se considere nulo.

Como primera aproximación, podemos asumir que

$$w_i = z_i e (\phi - \phi_r) = z_i e \psi \quad (5)$$

En otras palabras, el trabajo realizado para acercar el ión a la superficie de la partícula es exclusivamente el trabajo eléctrico necesario para

mover el ión en presencia del campo eléctrico creado por la partícula. El ión es tratado como una carga puntual.

Podemos fácilmente evaluar la densidad volúmica de carga dada por

$$\rho = \sum_i n_i z_i e \quad (6)$$

donde la sumatoria se extiende a todas las especies de iones presentes en el medio, de valencia (positiva o negativa)  $z_i$ .

Sustituyendo la expresión completa de la densidad volúmica de carga en la Ecuación 3 con  $\phi_r$  constante, se obtiene la conocida ecuación de Poisson-Boltzmann que constituye una de las expresiones más importantes de la física estadística.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (7)$$

donde  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ .

### **i. Resolución para potenciales bajos**

La ecuación de Poisson-Boltzmann puede resolverse fácilmente cuando la energía eléctrica es pequeña comparada con la energía térmica ( $|z_i e \psi| < kT$ ). Bajo estas condiciones, se puede desarrollar en serie el término exponencial de la Ecuación 7, considerando solamente los dos primeros términos, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon} \left( \sum_i z_i e n_i^0 - \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_i^0 \psi}{kT} \right) \quad (8)$$

El primer término tiene que ser cero, para mantener la electroneutralidad en el seno de la disolución, con lo que la Ecuación 8 queda como

$$\nabla^2 \psi = \left( \frac{\sum z_i^2 e^2 n_i^0}{\varepsilon kT} \right) \psi = \kappa^2 \psi \quad (9)$$

donde

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum n_i^0 z_i^2}{\varepsilon kT} \right)^{1/2} \quad (10)$$

Considerando que en la superficie de la partícula el potencial  $\psi = \psi_0$  y a una distancia suficientemente alejada  $\psi = 0$  es posible resolver la Ecuación 9 fácilmente. Las soluciones obtenidas para una superficie plana y para una partícula esférica de radio  $a$  se muestran a continuación:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (11)$$

$$\psi(r) = \psi_0 a \frac{\exp(-\kappa(r-a))}{r} \quad (12)$$

Esta aproximación para potenciales bajos se conoce como aproximación de Debye-Hückel, donde  $\kappa$  es el parámetro de Debye-Hückel. Por otro lado,  $\kappa^{-1}$ , es la distancia a la cual el potencial cae una fracción  $1/e$ . Recibe el nombre de espesor o longitud de la doble capa eléctrica. Es interesante resaltar que este parámetro solamente depende de la temperatura y de la concentración de electrolito, expresándose a 25°C como

$$\kappa = 3.288 \sqrt{I} \quad (13)$$

donde  $I$  es la fuerza iónica del medio ( $= \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  donde  $c_i$  es la concentración iónica expresada en mol/l). Es interesante observar que al aumentar la concentración de electrolito, disminuye  $\kappa^{-1}$ , es decir, se comprime la doble capa eléctrica.

## ii. Resolución para potenciales altos

Desafortunadamente, en la mayoría de las situaciones no es posible asumir que  $|z_i e \psi| < kT$ . Bajo estas condiciones, se debe resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann completa. Para el caso de una superficie plana, esta tarea es relativamente sencilla. Para simplificar el cálculo consideramos  $z_+ = z_- = z$ , limitándose de esta manera el análisis para electrolitos simétricos. Utilizando la identidad matemática  $\sinh p = \frac{1}{2} (\exp p - \exp (-p))$  se puede escribir la Ecuación 7 como

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2n^0 z e}{\epsilon} \sinh \frac{ze\psi}{kT} \quad (13)$$

Multiplicando la Ecuación 13 por  $2(d\psi/dx)$ , se puede proceder a su integración, teniendo en cuenta como condición de contorno que  $\psi = 0$  y  $d\psi/dx = 0$  en un punto de la solución alejado de la doble capa:

$$\frac{d\psi}{dx} = - \left[ \frac{8n^0 kT}{\epsilon} \right]^{1/2} \sinh \frac{ze\psi}{2kT} = - \frac{2\kappa kT}{ze} \sinh \frac{ze\psi}{2kT} \quad (14)$$

El signo negativo indica que  $d\psi/dx$  es siempre negativo tanto para  $\psi < 0$  como para  $\psi > 0$ , asegurando que  $|\psi|$  siempre disminuye al alejarse de la superficie hasta hacerse cero en un punto suficientemente alejado de la misma.

La Ecuación 14 puede integrarse desde el seno de la disolución hasta la superficie, obteniendo la expresión

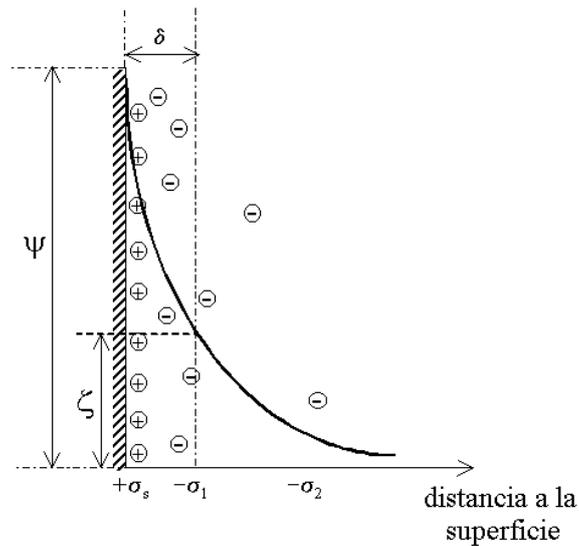
$$\tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \exp(-\kappa x) \quad (15)$$

Para potenciales muy bajos podemos considerar la equivalencia  $\tanh p \cong p$ , con lo que la Ecuación 15 queda como

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (16)$$

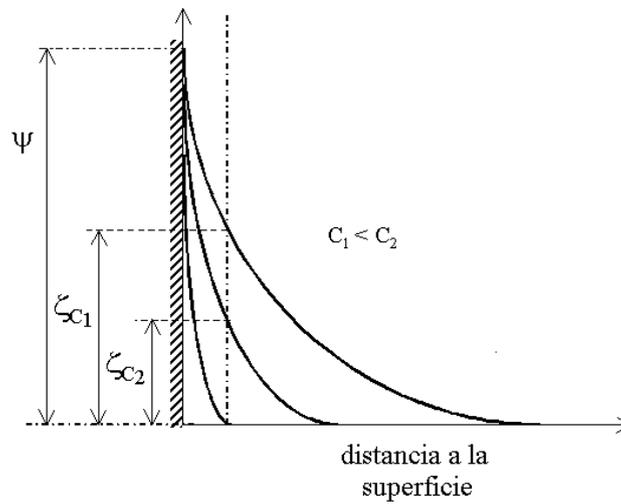
correspondiendo con la solución obtenida considerando la aproximación de Debye-Hückel.

Podemos comprobar que esta teoría permite explicar la diferencia entre los potenciales superficiales ( $\psi_0$ ) y electrocinético ( $\zeta$ ). (Ver Figura 3)



**Figura 3.** Variación del potencial con la distancia a la superficie.

Modificando la concentración iónica a través del parámetro  $\kappa$ , podemos observar también el diferente efecto que un electrolito indiferente causa sobre ambos potenciales (Figura 4). El potencial superficial prácticamente no varía ante la adición de este tipo de electrolito, mientras que el potencial electrocinético disminuye al aumentar la concentración iónica, como consecuencia de la compresión de la d.c.e.



**Figura 4.** Variación del potencial con la concentración iónica.

### iii. Determinación de la carga de la capa difusa

La carga total, por unidad de área, en la capa difusa vendrá dada por

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \rho \, dx \quad (17)$$

puesto que la condición de electroneutralidad exige que la carga superficial debe ser igual y de signo opuesto a la carga que existe en la capa difusa.

Sustituyendo  $\rho$  de la Ecuación 3, se obtiene

$$\sigma_0 = \int_0^\infty \varepsilon \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \varepsilon \left[ \frac{d\psi}{dx} \right]_0^\infty = -\varepsilon \left[ \frac{d\psi}{dx} \right]_{x=0} \quad (18)$$

donde, sustituyendo la Ecuación 14 correspondiente al caso de *electrolitos simétricos*, se obtiene

$$\sigma_0 = \frac{2\kappa kT\varepsilon}{ze} \sinh \frac{ze\psi_0}{2kT} = \frac{4n^0 ze}{\kappa} \sinh \frac{ze\psi_0}{2kT} \quad (19)$$

Para el caso general de *electrolitos no simétricos*, se aplica la Ecuación 7 junto con la siguiente identidad matemática

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 \quad (20)$$

obteniéndose que

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\sqrt{2 \frac{kT}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \psi_0}{kT}\right) - 1 \right]} \quad (21)$$

sustituyendo la expresión anterior en la Ecuación 18, obtenemos finalmente la carga total en la capa difusa para electrolitos no simétricos:

$$\sigma_0 = \sqrt{2 \varepsilon kT \sum_i n_i^0 \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \psi_0}{kT}\right) - 1 \right]} \quad (22)$$

Este modelo es cuestionable, en el sentido de considerar la carga superficial variable, la cual disminuye al aumentar la concentración de electrolito. En el caso de nuestros sistemas poliméricos, en los que la carga proviene de grupos químicos disociables, el valor de la misma, en ausencia

de adsorción específica de iones, es independiente de la fuerza iónica del medio.

### **Modelo de Stern**

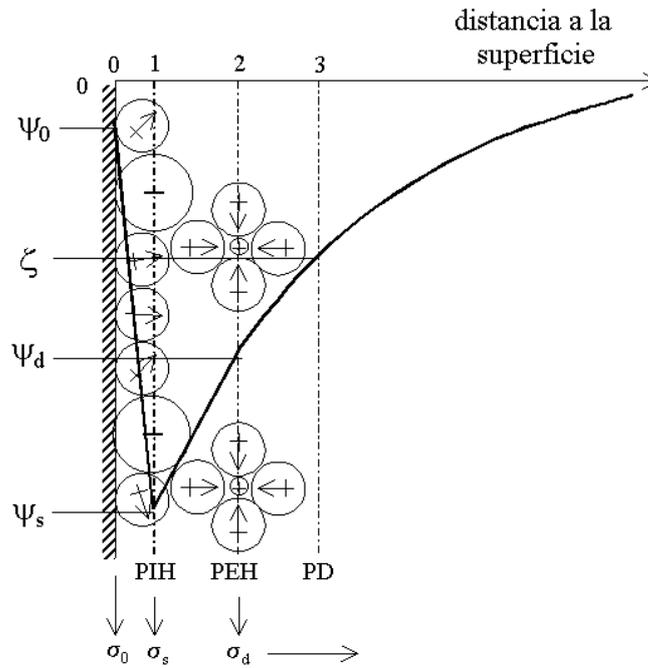
Stern [7] en 1924 consideró el importante papel que desempeñan, dentro de la d.c.e., la adsorción específica y la dimensión de los iones.

Stern divide la d.c.e. en dos partes, las denominadas regiones externa e interna. En la región externa las fuerzas de adsorción y las dimensiones de los iones son despreciables, encontrándonos, por consiguiente, en la capa difusa de la d.c.e., con lo que se puede aplicar la teoría de Gouy-Chapman.

En la región interna se pueden distinguir dos planos (Figura 5). Un primer plano a una distancia  $x_1$ , que pasa por los centros de los iones específicamente adsorbidos, llamado plano interior de Helmholtz (PIH) y otro plano a una distancia  $x_2$ , a partir del cual comienza la parte difusa de la d.c.e., denominado plano exterior de Helmholtz (PEH). La capa entre la superficie y el PEH se denomina capa de Stern.

Entre  $x=0$  y  $x=1$ , el potencial disminuye linealmente con la distancia como en el modelo de Helmholtz. Distinguimos varios potenciales:

- i. El potencial sobre la superficie de la partícula  $\psi_0$ .
- ii. El potencial situado sobre el PIH, denominado potencial de Stern,  $\psi_s$ .
- iii. El potencial situado sobre el PEH, denominado potencial difuso,  $\psi_d$ .
- iv. El potencial situado en el plano de deslizamiento (PD) o potencial zeta,  $\zeta$ .



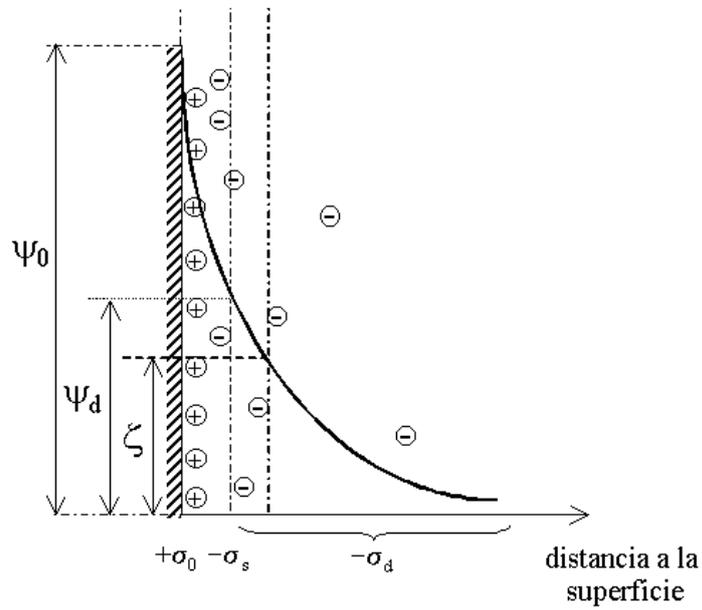
**Figura 5.** Doble capa eléctrica según el modelo de Stern en la que se observa el "plano interior de Helmholtz" (PIH) y el "plano exterior de Helmholtz" (PEH).

Teniendo en cuenta que en la capa difusa de Stern es válido el modelo de Gouy-Chapman, se pueden aplicar las Ecuaciones 19 y 22 en el plano PEH, sólo que ahora tendremos:

$$\sigma_d = \frac{2\kappa kT\epsilon}{ze} \sinh \frac{ze\psi_d}{2kT} = \frac{4n^0 ze}{\kappa} \sinh \frac{ze\psi_d}{2kT} \quad (25)$$

$$\sigma_d = \sqrt{2\epsilon kT \sum_i n_i^0 \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \psi_d}{kT}\right) - 1 \right]} \quad (26)$$

Como se puede observar en la Figura 6, la carga superficial  $\sigma_0$  es compensada por la suma de la carga de Stern  $\sigma_{st}$  y la existente en la capa exterior difusa  $\sigma_d$ . En general, el plano de deslizamiento se puede considerar incluido en la capa difusa, aunque algunos autores lo toman en el límite de la capa de Stern, y por tanto, hacen coincidentes el potencial  $\zeta$  y  $\psi_d$ .



**Figura 6.** Distribución de carga y potencial con capa de Stern.

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

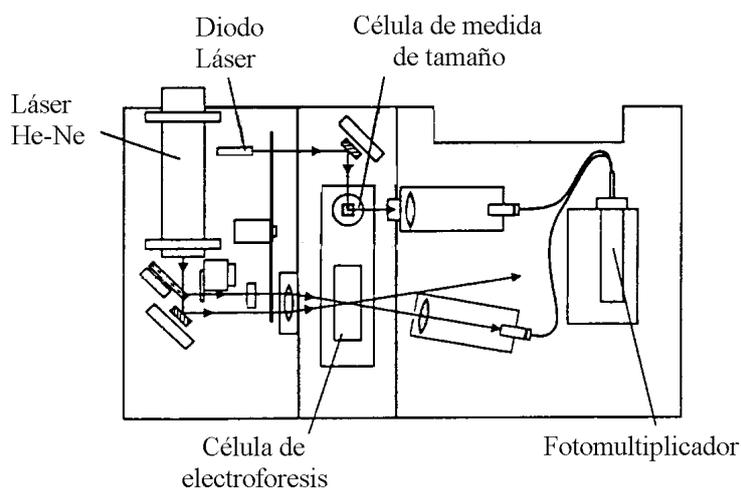
El dispositivo experimental utilizado en la determinación de la movilidad electroforética es el Zetamaster, de Malvern Instruments (UK). Esta técnica está basada, al igual que la espectroscopía de fotocorrelación (PCS) descrita anteriormente, en el estudio de la dispersión cuasielástica de luz.

### **Descripción del dispositivo de medida**

Este aparato consta de una unidad óptica, de un correlador digital y de un ordenador personal con el software necesario para tratar los resultados [8].

En la unidad óptica (Figura 7), la más importante del equipo, se encuentra la fuente de luz láser, que consiste en un láser de Helio-Neón de 2 mW de potencia y 633 nm de longitud de onda. La luz que procede de él se desdobra en dos haces que se hacen intersectar en un punto dentro de la célula de medida. Uno de los haces está alineado con el conjunto receptor (haz de referencia) y el otro pasa a través de la muestra, sufriendo dispersión.

Tanto la luz dispersada como la procedente del haz de referencia se recogen en un fotomultiplicador. La señal de éste se lleva a un correlador digital que se emplea para medir la intensidad y la función de correlación de la luz dispersada. Esta función se introduce posteriormente en un ordenador para el análisis posterior del movimiento de las partículas.

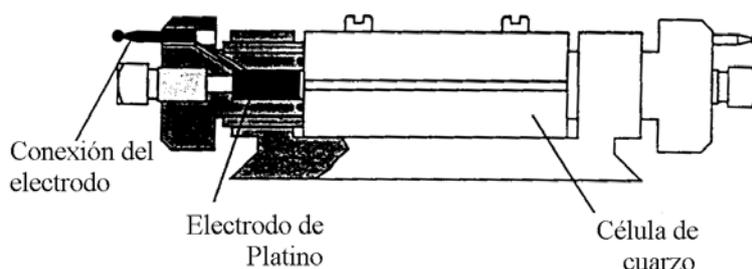


**Figura 7.** Sistema óptico del Zetamaster.

El movimiento de las partículas puede ser de tipo browniano (puramente difusivo) o forzado bajo la acción de un campo eléctrico. En este último caso, se aplica una diferencia de potencial (ddp) a la célula de medida. Si la muestra posee una elevada conductividad, la temperatura de ésta puede aumentar. Además, si esta ddp se mantiene durante un largo período de tiempo, pueden aparecer problemas relacionados con la polarización de los electrodos. Ambos fenómenos se resuelven en el Zetamaster mediante la aplicación de un campo eléctrico alternante.

Por otro lado, al aplicar un campo eléctrico, se origina un flujo de iones cerca de las paredes de la célula. Al ser ésta cerrada y el líquido incompresible, se produce un contraflujo de iones por la zona central de la misma. El anillo donde ambos flujos se anulan es la zona ideal de medida, donde mide el dispositivo en cuestión, denominándose esta zona “nivel estacionario”.

La estructura de la célula de medida puede verse en la Figura 8.



**Figura 8.** *Esquema de la célula de electroforesis.*

La sección del capilar en la célula debe ser suficientemente grande como para localizar exactamente la capa estacionaria y suficientemente pequeña como para que no se produzca un aumento de la corriente necesaria para mantener una  $ddp$  suficientemente elevada.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la luz que proviene del láser se divide en dos haces, que posteriormente se cruzan en un punto de la célula de electroforesis. Esta región de cruce define el llamado volumen de prueba. En esta zona se forman una serie de bandas de interferencia de diferente intensidad, las cuales son paralelas a la bisectriz del ángulo que forman los dos haces, siendo además, líneas de fase constante. La disposición de los electrodos en la célula es tal que el campo eléctrico que crean lleva una dirección perpendicular a la bisectriz del ángulo de cruce de los haces, por lo que el movimiento de las partículas es perpendicular a las bandas de interferencia.

Así pues, las partículas, al atravesar el volumen de prueba, experimentan una iluminación entre franjas, dependiente de la velocidad

propia. Este espaciado entre franjas viene gobernado por la longitud de onda del láser y por el ángulo con el que se cruzan los haces.

La luz dispersada que procede de este volumen de prueba se dirige por el sistema óptico receptor sobre el fotomultiplicador. La luz detectada se procesa por el correlador digital como pulsos correspondientes a fotones individuales.

Para medir tanto el signo como la magnitud de la movilidad electroforética, se aplica una pequeña modulación a uno de los haces. Esto provoca un pequeño desplazamiento en la frecuencia, que tiene el efecto de hacer que el diagrama de interferencia se mueva paralelo al eje de medida. Como resultado, las partículas que tengan carga nula y que, por tanto, permanezcan estacionarias en la célula, también dispersarán luz, que tendrá una componente Doppler igual a la frecuencia de modulación. Aquellas otras partículas cuya carga les obligue a moverse en el mismo sentido que el sistema de franjas, producirán una señal Doppler de frecuencia más baja que la modulación, y las que tengan una carga opuesta producirán una señal de frecuencia mayor.

La misión del correlador es calcular la función de autocorrelación, que servirá posteriormente para obtener la distribución de velocidad de las partículas. La forma de esta función de autocorrelación es una onda coseno amortiguada. La periodicidad de esta onda refleja la distribución de velocidad, con un término de amortiguamiento consecuencia de los diferentes factores que pueden influir en la velocidad de las partículas (movimiento browniano, desigual distribución de carga, polidispersidad, etc.).

En general, el término de amortiguamiento tiene la forma de una exponencial, aunque no siempre es una función simple.

Para obtener el espectro de velocidades, el sistema de procesamiento del Zetamaster empieza por analizar la función de autocorrelación mediante un procedimiento de ajuste de polinomios,

normaliza la función obtenida y realiza una transformada de Fourier para pasar al dominio de frecuencia. Así obtiene el espectro en frecuencias, que, mediante la aplicación de los correspondientes parámetros ópticos y eléctrico, se puede convertir en valores de movilidad electroforética o potencial zeta con el uso de la correspondiente teoría de conversión.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### Condiciones de medida

Como en todo experimento, el primer paso a realizar es determinar las condiciones de medida bajo las cuales éstas sean reproducibles. Tras llevar a cabo un barrido de concentración, entre  $10^3$  a  $10^{12}$  p/cm<sup>3</sup>, se llegó a la conclusión de que la cantidad óptima de masa estaba en torno a  $5.0 \cdot 10^{-3}$  g/l ( $\sim 10^8$  p/cm<sup>3</sup>). El dispositivo experimental se calibra con un látex estándar para verificar el buen funcionamiento del mismo. De la misma forma, se determinó el tiempo mínimo que tienen que permanecer las partículas en la disolución de medida, para que se equilibren eléctricamente con el medio, siendo éste de unos 15 minutos.

En cada punto experimental se realizaron diez medidas, con un tiempo automatizado ( $\sim 60$  s), tomándose la media como dato final. En algunas ocasiones fueron necesarias más medidas, aplicándose en este caso criterios estadísticos para su discriminación.

El pH y la concentración salina del medio de dispersión fueron las variables experimentales del estudio electrocinético. Como electrolito indiferente se utilizó el NaCl en un intervalo de concentración comprendido entre  $1 \cdot 10^{-4}$  y 0.1 M. Por lo que respecta al pH, la elección del tampón a utilizar tiene que ser adecuada para evitar la adsorción específica de contraiones. Como criterio general, se utilizaron tampones aniónicos para regular el pH de las dispersiones formadas por los látex de carga negativa, así como tampones catiónicos para el látex de carga positiva. En todos los casos, la conductividad iónica de la disolución reguladora se ajustó hasta un

valor de 230  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , con una disolución de NaCl. Este ajuste tiene como objetivo conseguir una concentración iónica constante (2 mM) en todos los tampones. Se pudo comprobar que este procedimiento era necesario para obtener unas medidas  $\mu_e$  - pH comparables entre sí. En la tabla 1 se muestran las características de los tampones utilizados, cuya influencia ha sido ampliamente estudiada [9, 10].

pH	Aniónicos		Catiónicos	
	Tampón	C (mM)	Tampón	C (mM)
4	Acetato	13.5	Acetato	13.5
5	Acetato	3.15	Acetato	3.15
6	Fosfato	1.79	Bis-Tris	0.90
7	Fosfato	1.13	Bis-Tris	4.16
8	Borato	15.0	Tris	1.79
9	Borato	5.14	Tris	8.94
10	Borato	2.20	AMP	2.99

**Tabla 1.** Características de las disoluciones reguladoras.

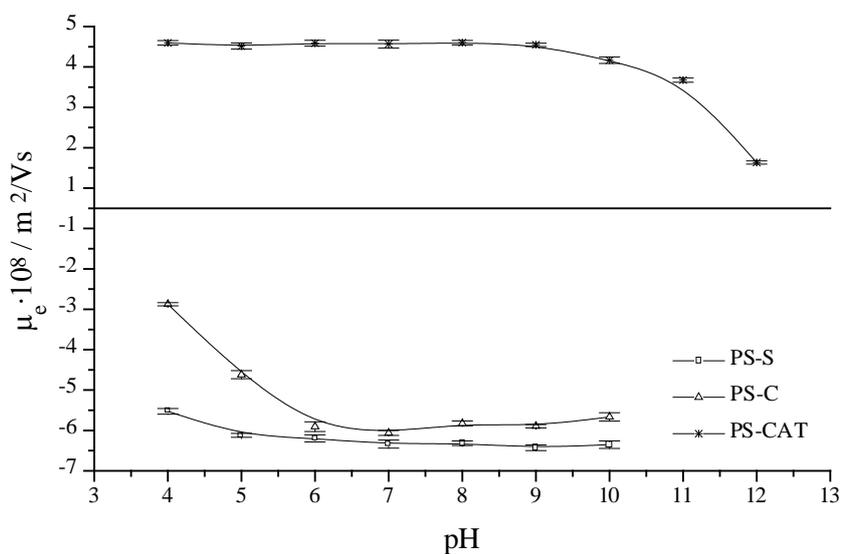
Los reactivos utilizados a lo largo de los diferentes experimentos fueron de grado analítico.

### Partículas sin recubrir

#### i. Efecto del pH

Como era de esperar, para los látex con grupos superficiales débiles (PS-C y PS-CAT) existe una marcada dependencia entre la movilidad electroforética y el pH. Sin embargo, para el látex sulfato el efecto del pH sobre la movilidad es despreciable (ver Figura 9).

## Resultados experimentales



**Figura 9.** Movilidad electroforética de las partículas sin recubrir frente al pH.

La tendencia encontrada en el comportamiento electrocinético con respecto al pH es similar, al menos cualitativamente, con la dependencia encontrada en la variación de la carga superficial  $\sigma_0$  con la misma variable. Al aumentar la carga superficial, aumenta la movilidad electroforética. Sin embargo, cuantitativamente se observa que valores diferentes de carga superficial producen valores parecidos de movilidad electroforética. Este hecho demuestra que la magnitud de la movilidad no depende del potencial superficial ( $\psi_0$ ) derivado de  $\sigma_0$ , sino de la carga que existe en el plano de cizalladura, también llamada carga electrocinéticamente transportada ( $\sigma_{ek}$ ), la cual está relacionada con el potencial  $\zeta$ .

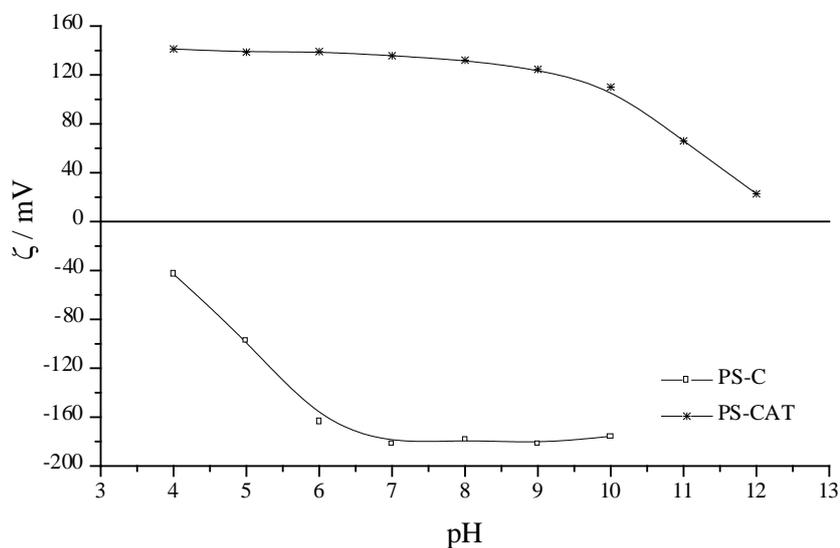
Gracias a los trabajos de Jacobasch [11] podemos calcular el pK de los grupos superficiales, a partir de los resultados expuestos anteriormente. Según estos trabajos, la concentración de protones en la superficie  $[H^+]_s$  se relaciona con el potencial  $\zeta$  y con la concentración de protones en disolución  $[H^+]_d$  de la siguiente forma:

$$[H^+] = [H^+] \exp\left(-\frac{e\zeta}{kT}\right) \quad (25)$$

Para valores de potencial bajos se deduce

$$pK_a = pH_{\zeta/2} + \frac{e\zeta_{\zeta/2}}{2.303 kT} \quad (26)$$

Como se observa en la Ecuación 26, podemos calcular el  $pK_a$  conociendo el valor del pH al cual el potencial  $\zeta$  se reduce a la mitad de su valor máximo ( $pH_{\zeta/2}$ ), el valor de este potencial ( $\zeta_{\zeta/2}$ ) y la temperatura (T). Los valores de potencial  $\zeta$  se han calculado utilizando la teoría de conversión de Dukhin-Semenikhin [12]. En la Figura 10 se observan los resultados de la conversión  $\mu_e\text{-}\zeta$  para los látex PS-C y PS-CAT, obteniéndose un valor de  $pK_a$  de 6.3 y 9.7 respectivamente. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos anteriormente a partir de las valoraciones potenciométricas.

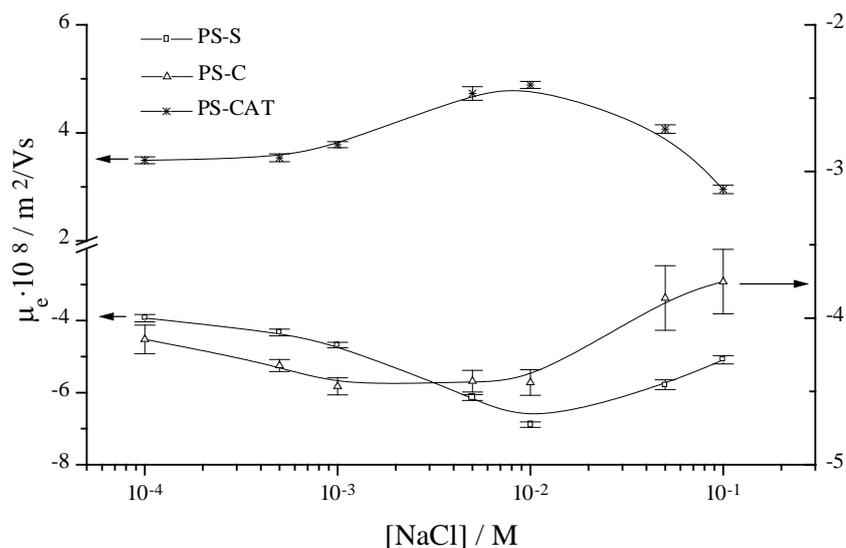


**Figura 10.** Dependencia del potencial  $\zeta$  con el pH de las partículas sin recubrir.

**ii. Efecto de la concentración salina**

Al realizar un estudio de cómo varía la movilidad electroforética con la concentración salina, se encuentra una vez más un comportamiento que hoy en día sigue siendo conflictivo (Figura 11): la presencia de un máximo de movilidad.

Según la teoría que se ha visto anteriormente, el potencial zeta y, por lo tanto, la movilidad electroforética deberían disminuir al aumentar la fuerza iónica como consecuencia de la compresión de la doble capa eléctrica. Esto se traduciría en nuestros experimentos en una disminución continua de la movilidad electroforética. Como se observa en la Figura 11, esto no se manifiesta experimentalmente, sino que aparece un máximo característico de movilidad (en valor absoluto).



**Figura 11.** Movilidad electroforética en función de la concentración salina.

Tanto la forma como la posición del máximo dependen del tipo de látex. Para el látex sulfato (PS-S) el máximo es muy pronunciado, apareciendo en torno a  $10^{-2}$  M de NaCl. Para el látex carboxilo (PS-C) el máximo aparece muy atenuado en la zona de concentración salina comprendida entre  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$  M de NaCl. Para el látex catiónico (PS-CAT) el máximo aparece a una concentración iónica comprendida entre  $5 \cdot 10^{-3}$  y  $10^{-2}$  M de NaCl, con una forma intermedia entre los casos anteriores. Estas tendencias coinciden con las encontradas por otros autores en sistemas similares [13-24].

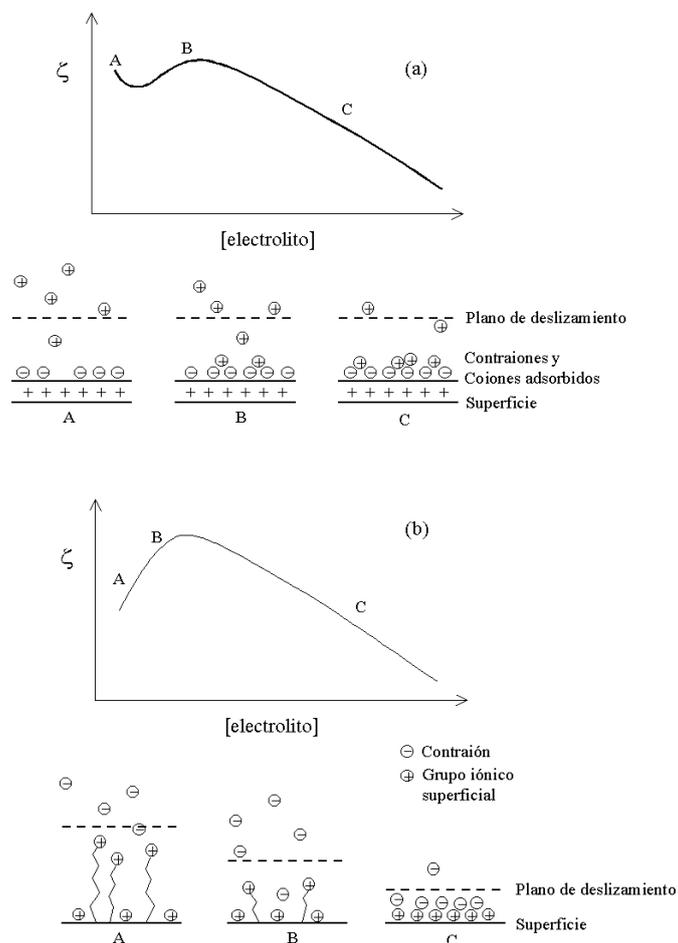
Existen diversas teorías que intentan explicar la presencia de este máximo (Figura 12):

1. *Adsorción preferencial de coiones* [25,26]. En principio, los coiones se adsorben sobre la superficie, neutralizando parte de la carga, con lo que disminuye el potencial electrocinético. Conforme sigue aumentando la concentración salina, los coiones se aproximan hacia la superficie hidrofóbica, aumentando el potencial. Para concentraciones altas se comprime la doble capa difusa, volviendo a disminuir el potencial electrocinético.
2. *Superficie rugosa: "hairy layer"* [27,28]. Esta explicación se basa en la hipótesis de considerar la superficie del polímero como rugosa. Es fácil pensar que ciertas cadenas de polielectrolitos se encuentren en contacto con la fase polar, como si fuesen "pelos superficiales". A baja concentración salina, estas cadenas cargadas se repelerán entre sí, extendiéndose hacia el medio acuoso. De esta manera desplazan el plano de cizalladura, disminuyendo el potencial electrocinético. Conforme aumenta la concentración de electrolito se apantalla esta repulsión, con lo que las cadenas se aproximarán a la superficie, aumentando el potencial. Finalmente, un aumento de la concentración iónica provocará la compresión de la doble capa eléctrica, volviendo a disminuir el potencial electrocinético.

3. *Conducción superficial anómala* [12,29,30]. En un proceso electroforético podemos diferenciar dos mecanismos de conducción eléctrica de iones: (a) transferencia tangencial de cargas a través de la porción más fluida de la d.c.e. y (b) movimiento tangencial de cargas en la capa comprendida entre el plano de cizalladura y la superficie sólida (conducción superficial anómala). A baja concentración iónica, se dará el proceso de conducción superficial anómala en mayor medida, como consecuencia de ser mayor la distancia entre la interfase sólido-líquido y el plano de deslizamiento. Esto se traduce en una disminución de la  $\mu_e$  de las partículas. Conforme va aumentando la concentración salina, la movilidad aumenta hasta alcanzar el máximo, a partir del cual, el efecto de la compresión de la d.c.e. cobra cada vez más importancia y empezará a disminuir  $\mu_e$  al aumentar la concentración de electrolito del medio.

La única conclusión que podemos obtener de lo expuesto, es la imposibilidad de explicar completamente los resultados experimentales con los mecanismos descritos. La teoría de la conducción superficial anómala [12] suele ser la que tiene más peso específico, debido en parte a que es la que hace desaparecer el máximo en la mayor parte de los casos [31-33,13-15,18,23]. Además, Zukoski y Saville han desarrollado un modelo dinámico que tiene en cuenta el movimiento lateral de iones dentro de la capa de Stern [34-37], con el que explican la diferencia encontrada en el potencial  $\zeta$ , obtenido con diferentes técnicas, para un mismo sistema coloidal. En este sentido, Kijlstra y col. [38] concluyen la necesidad de utilizar diferentes técnicas electrocinéticas para poder interpretar los resultados experimentales con este modelo.

## CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA



**Figura 12.** Teorías que justifican el máximo de movilidad electroforética: (a) Adsorción preferencial de coiones; (b) "Hairy layer".

### Partículas recubiertas

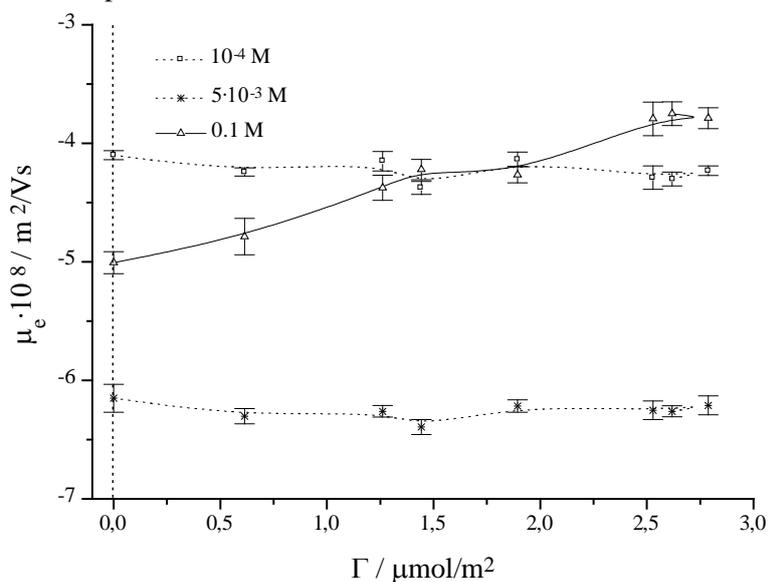
En todos los casos, los complejos látex-surfactante, cuyo comportamiento electrocinético ha sido estudiado, se conservaron a la temperatura de adsorción (25°C). El tiempo máximo transcurrido desde la

preparación del complejo hasta su estudio no ha sido superior a 5 días. Bajo estas condiciones se comprobó la inexistencia de desorción.

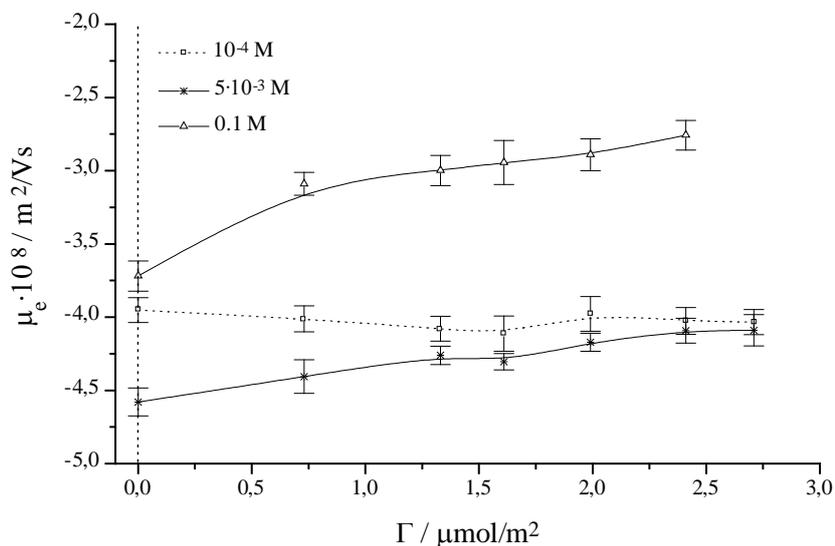
Hemos querido resaltar las condiciones de conservación de los complejos, ya que pudimos comprobar en trabajos previos [39], donde los complejos se conservaron en cámara frigorífica, que estas condiciones fueron fundamentales en los resultados obtenidos.

### i. Efecto del grado de recubrimiento

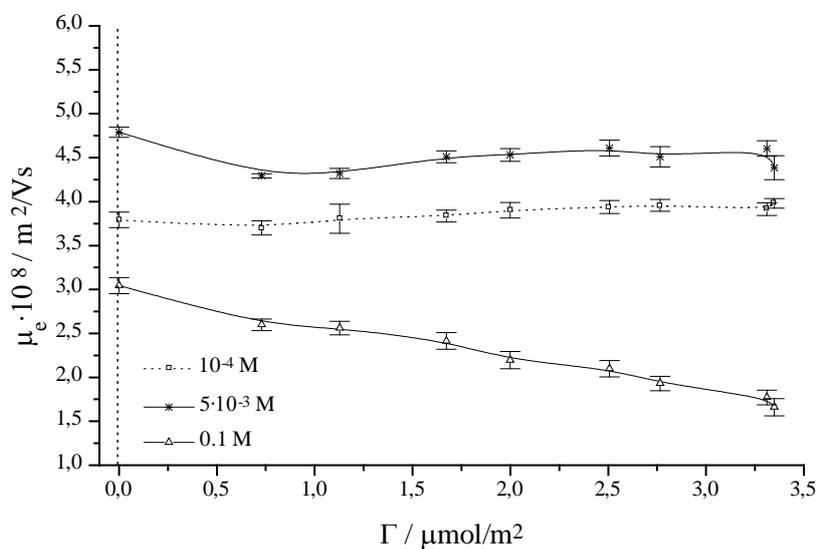
Las Figuras 13-15 muestran los valores de movilidad electroforética en función del grado de recubrimiento a tres concentraciones de electrolito diferentes. En todos los casos se observa una ligera tendencia a disminuir la movilidad conforme aumenta la cantidad de surfactante adsorbida, a partir de una concentración salina  $\geq 5 \cdot 10^{-3}$  M de NaCl.



**Figura 13.** Variación de la movilidad electroforética del látex PS-S en función de la cantidad de surfactante adsorbido.



**Figura 14.** Variación de la movilidad electroforética del látex PS-C en función de la cantidad de surfactante adsorbido.

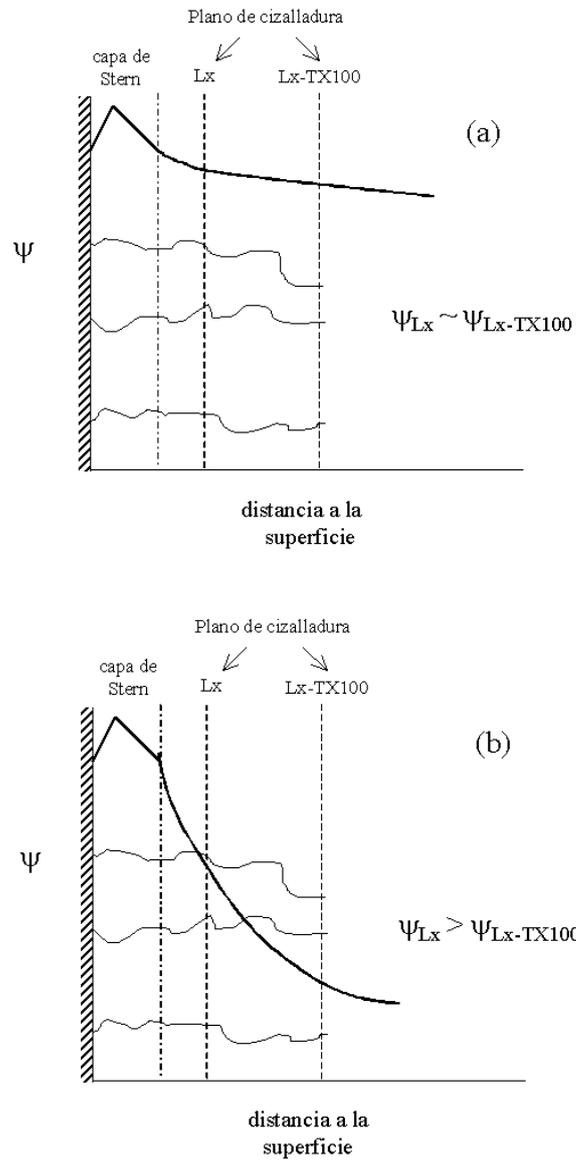


**Figura 15.** Variación de la movilidad electroforética del látex PS-CAT en función de la cantidad de surfactante adsorbido.

Para poder explicar estos resultados hay que plantearse previamente cuál es el efecto que origina en la d.c.e. la presencia de un polímero no-iónico. Brooks y col. [40-43] plantean una interesante modificación de los modelos de doble capa eléctrica estudiados anteriormente. Estos trabajos consideran que la presencia del polímero neutro en la superficie de las partículas modifica la distribución iónica de la d.c.e. Aplicando la teoría de Flory-Huggins [44,45], obtienen una expresión de la distribución de Boltzmann modificada por un término de adsorción. Finalmente, calculan la distribución de potencial, encontrando un incremento en el mismo con la presencia del polímero adsorbido.

Estos resultados justifican el efecto que los polímeros neutros de alto peso molecular, adsorbidos sobre partículas coloidales de diferentes características, provocan sobre el comportamiento electrocinético de las mismas [40-43, 46-52].

Sin embargo, en nuestro sistema el comportamiento es contrario, es decir, la movilidad electroforética y, por consiguiente, el potencial  $\zeta$  disminuye con la cantidad de polímero adsorbido. Asumiendo que la presencia en la superficie de este tipo de surfactante de bajo peso molecular no modifica la disposición de los iones en la doble capa [53,54], la disminución de la movilidad en los complejos puede interpretarse en base a un desplazamiento del plano de cizalladura hacia el interior de la disolución. Además, el modelo de d.c.e. difusa justifica plenamente el hecho de que este desplazamiento se observe a partir de una cierta concentración iónica, debido a la dependencia que existe entre el potencial y la concentración salina (ver Figura 16).



**Figura 16.** Desplazamiento del plano de cizalladura: (a)  $[NaCl] < 10^{-3} M$   
 (b)  $[NaCl] > 10^{-2} M$

En la figura 16 observamos que, a baja concentración salina, el potencial disminuye muy lentamente con la distancia, debido al estado extendido de la capa difusa. En estas condiciones, aunque los planos de deslizamiento para las partículas sin recubrir y recubiertas se encuentren a diferente distancia de la superficie, no existen diferencias significativas en los potenciales y, por consiguiente, en las movilidades electroforéticas, que presentan ambos sistemas. Conforme aumentamos la concentración de electrolito en el medio, la d.c.e. se comprime, presentando la variación del potencial con la distancia un salto abrupto. Bajo estas condiciones sí existen diferencias significativas entre los potenciales medidos en ambos planos de deslizamiento, observándose esa ligera disminución en la movilidad electroforética conforme aumenta la cantidad de surfactante adsorbida.

Llegados a este punto, resulta de gran interés calcular la magnitud de este desplazamiento. Para ello haremos uso de la conocida ecuación de Eversole y Boardman [55], la cual relaciona la variación en el potencial electrocinético, o potencial  $\zeta$ , con el espesor de una capa de hidratación que rodea las partículas ( $\Delta$ ):

$$\tanh\left(\frac{ze\zeta}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4kT}\right) \exp(-\kappa\Delta) \quad (27)$$

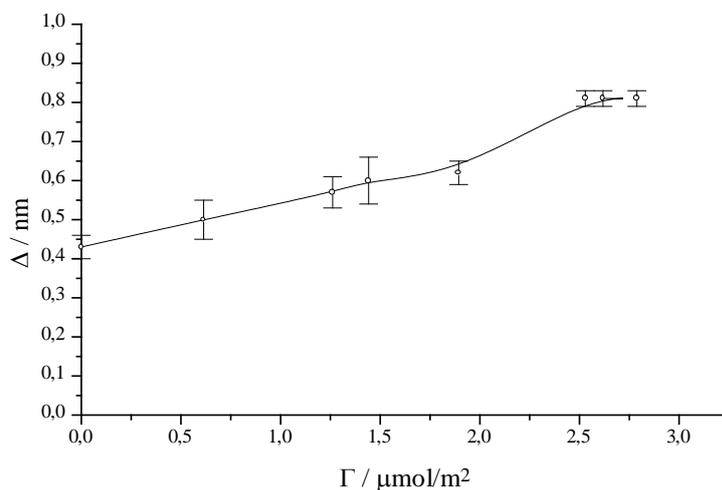
donde  $z$  es la valencia del contraión,  $e$  es la carga elemental,  $\kappa^{-1}$  es la longitud de Debye y  $\psi_d$  es el potencial difuso. En la tabla 2 se muestran los desplazamientos del plano de cizalla obtenidos mediante la linealización de la Ecuación 27, donde los valores de potencial zeta se calcularon haciendo uso de la teoría de Dukhin-Semenikhin [12].

CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA

Látex	$\Delta_b$ (nm)	$\Delta_c$ (nm)
PS-S	$0.43 \pm 0.03$	$0.81 \pm 0.02$
PS-C	$0.75 \pm 0.10$	$1.12 \pm 0.12$
PS-CAT	$0.85 \pm 0.06$	$1.53 \pm 0.07$

**Tabla 2.** Valores del espesor  $\Delta$  para los látex sin recubrir y los complejos Lx-TX100 con máximo recubrimiento.

Como podemos observar en la tabla 2, las partículas de látex sin recubrir presentan un espesor  $\Delta_b$  significativo, que está en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores [13-15,17,20]. La presencia de esta capa de hidratación en este tipo de coloides poliméricos se justifica debido a la posible rugosidad superficial [56] o a causa del llamado efecto electroviscoso [57]. Como se esperaba, los complejos látex-surfactante con máximo recubrimiento presentan una capa de hidratación mayor, debida a la presencia de las cadenas hidrofílicas de óxido de etileno en la superficie de las partículas. En la Figura 17 se observa la dependencia de este espesor con la cantidad de surfactante adsorbida.



**Figura 17.** Desplazamiento del plano de cizalladura para el látex PS-S debido a la adsorción de Triton X-100.

Una cuestión importante, que se plantea al aplicar la ecuación de Eversole y Boardman, es la posible utilización de la misma como un método alternativo para determinar el espesor de la capa de polímero adsorbido ( $\delta$ ), parámetro de suma importancia en la justificación posterior de la estabilidad de los complejos. Además, la utilización de técnicas directas, como puede ser la espectroscopía de fotocorrelación, sólo es viable cuando se trabaja con partículas muy pequeñas ( $D < 100$  nm) junto con el uso de láseres de gran potencia.

En los estudios de adsorción comprobamos que, en la mayor parte de los casos, el área media ocupada por la molécula de surfactante indicaba la existencia de una monocapa apretada. En este caso, podríamos considerar que el espesor de esta capa se corresponde con la longitud teórica de la molécula de Triton X-100. Según los estudios de Tadokoro y col. [58], la cadena de polióxido de etileno en estado cristalino presenta una estructura helicoidal correspondiente a los ángulos de rotación interna  $\varphi_{\text{OCCO}} = 64^{\circ}58'$  y  $\varphi_{\text{CCOC}} = 188^{\circ}15'$ , lo cual es lo mismo que decir que a lo largo de la cadena las conformaciones sucesivas son trans, trans y cis. Esta estructura proporciona una longitud teórica de 2.68 nm para una cadena de 10 unidades de óxido de etileno. Kimura y col. [59], recientemente, han concluido que la estructura que presenta la parte hidrofílica de óxido de etileno en medio acuoso para el Triton X-100 es análoga a la que presenta en estado cristalino. Este espesor está en concordancia con el obtenido directamente mediante dispersión dinámica de luz por Johnson [60]. En el trabajo anterior se encuentra que el Triton X-100 se adsorbe sobre látex de poliestireno, formando una capa muy densa de 2 nm de espesor. Por otro lado, la teoría de Kronberg [61] predice, según los ajustes realizados anteriormente durante el estudio de adsorción, una extensión de la fase superficial en torno a 2.7-3.0 nm. En otros trabajos, donde se estudia el radio de las micelas de Triton X-100, se obtienen valores comprendidos entre 3.7-5.6 nm [62-64] significativamente superiores a los espesores anteriores, debido posiblemente a la gran hidratación que presentan estas estructuras cuasiesféricas.

Si comparamos los valores expuestos anteriormente con los obtenidos aplicando la ecuación de Eversole y Boardman, se observan importantes discrepancias. Por un lado, los valores de  $\Delta_c$  dependen en gran medida de las características superficiales del látex, algo que no se concluye en los estudios de adsorción, donde la única teoría que nos proporciona información acerca de la extensión de la fase adsorbida predice una extensión constante en todos los casos (2.7-3.0 nm). Las discrepancias encontradas en esta determinación, mediante el estudio electrocinético, con respecto a otros procedimientos, pueden ser debidas a la propia limitación de la teoría de Dukhin-Semenikhin [12] en la conversión de las movilidades electroforéticas de los complejos látex-surfactante, así como en el hecho de que las cadenas de óxido de etileno se encuentren extendidas hacia el seno de la disolución más allá del plano de deslizamiento. Como conclusión final al respecto, el uso de la ecuación de Eversole y Boardman en la determinación del espesor de la capa adsorbida puede llevar en algunos casos a la determinación errónea de este importante parámetro. Sin embargo, debido al tamaño de nuestros látex ( $\approx 200$  nm), no hemos podido hacer una comprobación mediante PCS de los espesores teóricos ( $\varphi 2$  nm), ya que esto supondría movernos en errores del 1%, difíciles de conseguir con esta técnica, al menos en condiciones experimentales convencionales. Estos resultados requieren que, en un futuro, este tipo de estudios exhaustivos se lleven a cabo con complejos látex-surfactante.

## ii. Efecto del pH en complejos con máximo recubrimiento

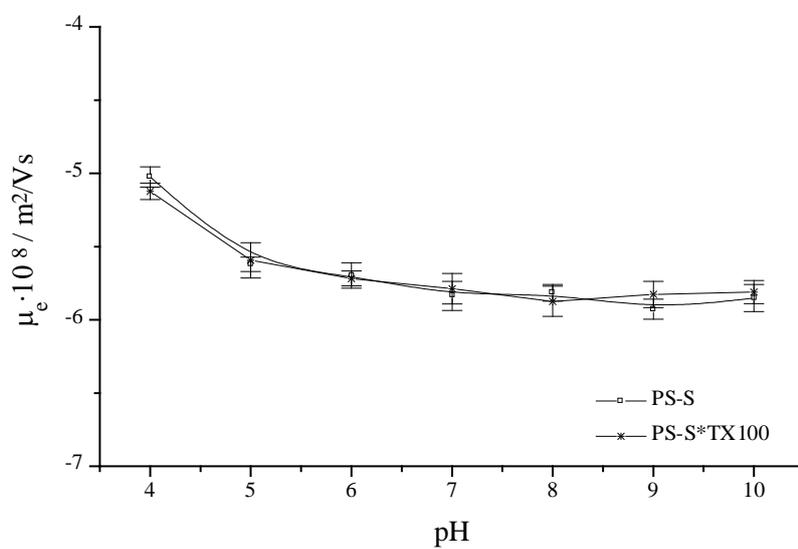
A priori, era de esperar que los complejos látex-surfactante no vieran afectado su comportamiento electrocinético respecto al pH, en comparación con las partículas sin recubrir. Esta predicción se basaba en las características químicas de las disoluciones reguladoras utilizadas ( $[\text{NaCl}] \sim 2 \cdot 10^{-3}$  M), junto con resultados previos obtenidos para partículas coloidales con funcionalidad sulfato [39].

Para el látex sulfato (PS-S) se obtuvo el comportamiento esperado (Figura 18). Sin embargo, para los látex con grupos químicos superficiales de carácter débil (PS-C y PS-CAT) aparece un salto en la movilidad. Este

## Resultados experimentales

---

salto hacia valores de movilidad electroforética inferiores se produce justo en la zona donde esta magnitud varía, debido a las variaciones de carga que presentan ambos sistemas (Figuras 19 y 20).



**Figura 18.** Efecto del pH sobre la movilidad electroforética del sistema PS-S.

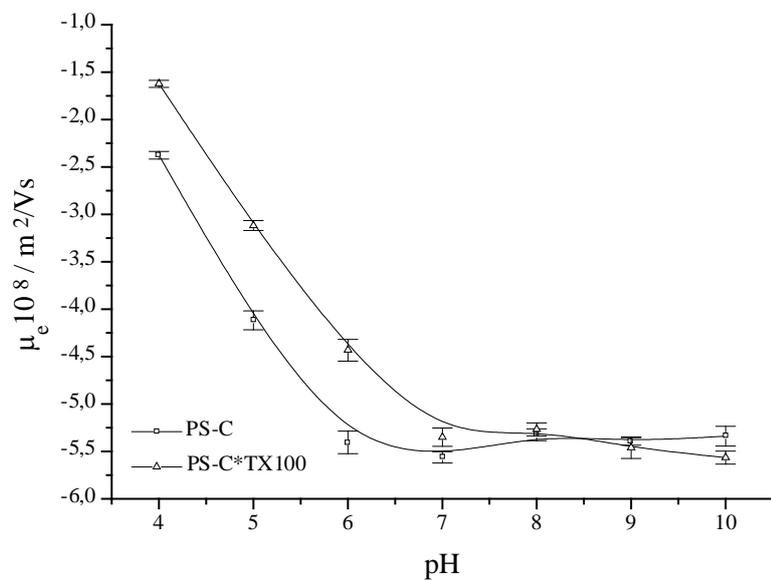


Figura 19. Efecto del pH sobre la movilidad electroforética del sistema PS-C.

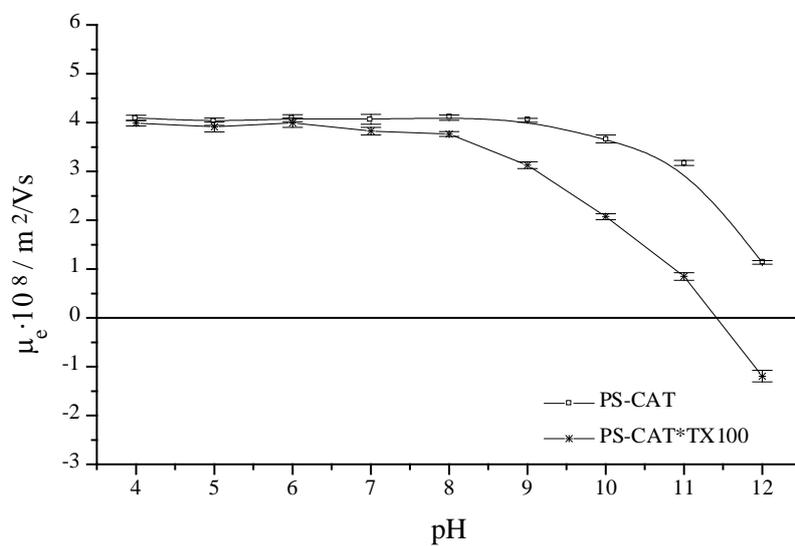
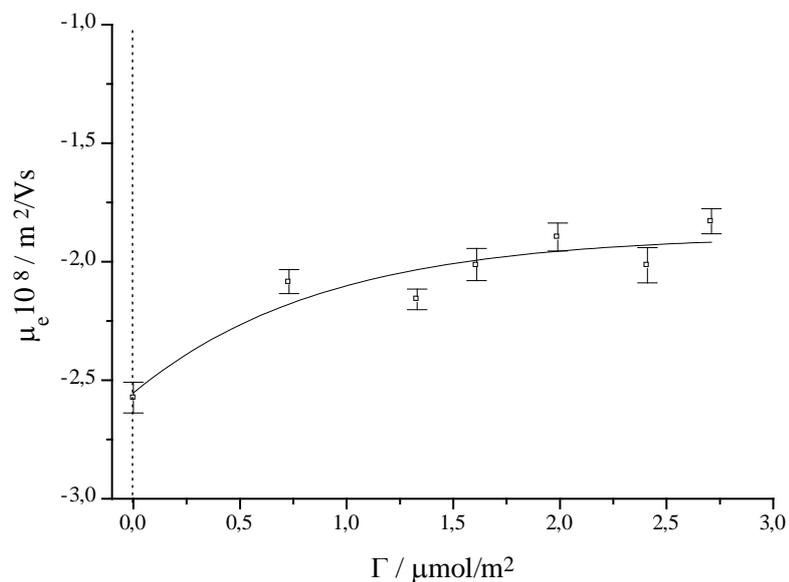


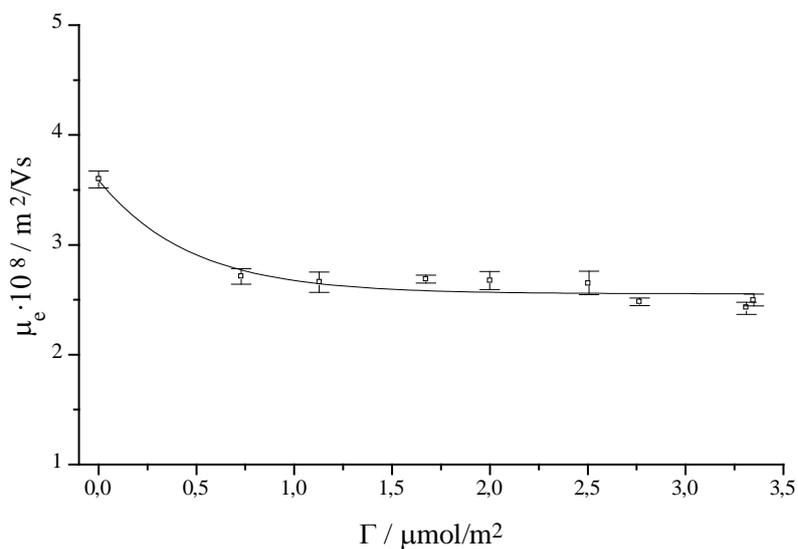
Figura 20. Efecto del pH sobre la movilidad electroforética del sistema PS-CAT.

Una primera explicación de este sorprendente resultado puede ser la modificación de las constantes de ionización de los grupos superficiales, como consecuencia de la adsorción de las moléculas de surfactante. De hecho, la variación que se suele encontrar entre las constantes de ionización de los grupos químicos libres, con respecto a los grupos químicos localizados en la superficie de las partículas, se debe al ambiente hidrofóbico en el que se encuentran. Esto provoca finalmente que la constante de ionización sea menor [65], debido a la menor constante dieléctrica que presenta esta región con respecto al agua pura. Al adsorberse las moléculas de surfactante sobre la superficie de las partículas, podrían producirse variaciones locales de la constante dieléctrica de la región superficial, que afectaría a la ionización de los grupos químicos presentes en la superficie [66]. Los valores del  $pK_a$  obtenidos para los grupos superficiales de los complejos resultaron ser de 6.7 y 8.6 para los sistemas PS-C-TX100 y PS-CAT-TX100, respectivamente.

Sin embargo, esta posible explicación no justifica los valores de movilidad electroforética negativa obtenidos para el complejo surfactante-látex catiónico a pH 12. Por otro lado, el relativo paralelismo encontrado en esta zona de discrepancia nos indujo a pensar en la existencia de un mecanismo adicional, después de comprobar, además, que este comportamiento era relativamente independiente al grado de recubrimiento del complejo (Figuras 21 y 22).



**Figura 21.** Variación de la movilidad electroforética con respecto a la cantidad de surfactante adsorbida en el sistema PS-C a pH 4.



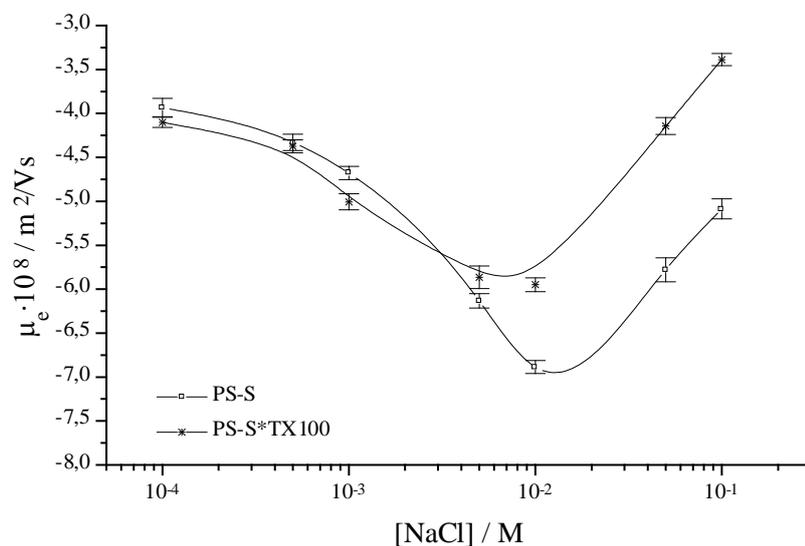
**Figura 22.** Variación de la movilidad electroforética con respecto a la cantidad de surfactante adsorbida en el sistema PS-CAT a pH 10.

En las Figuras 21 y 22 se observa el comportamiento de los sistemas PS-C-TX100 y PS-CAT-TX100 con respecto al grado de recubrimiento a un pH extremo. Podemos comprobar que la disminución de la movilidad electroforética con el grado de recubrimiento no es continua, como ocurría cuando se observaba la misma variación pero debida al desplazamiento del plano de cizalladura (Figuras 13-15). Esto implica que pequeñas cantidades de surfactante pueden ser responsables de este salto abrupto, dependiente del pH, en la movilidad electroforética.

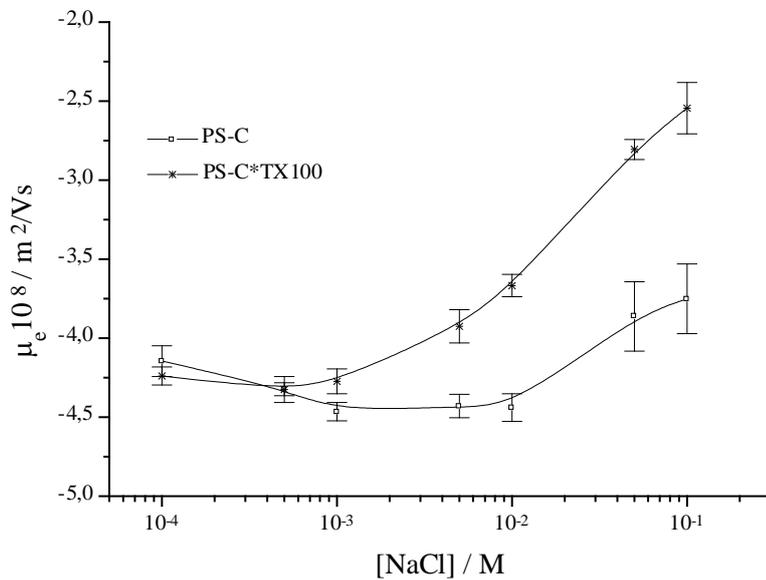
Un apantallamiento de carga, como consecuencia de la adsorción o interacción superficial específica de los contraiones  $H^+$  y  $OH^-$ , podría explicar completamente los resultados obtenidos. Por un lado, a pHs básicos, los iones  $OH^-$  pueden interactuar con los grupos amina del látex catiónico [67,68]. La presencia de las cadenas hidrofílicas de óxido de etileno parecen favorecer el acercamiento de estos iones, que provocan un apantallamiento de la carga positiva del látex. A pHs muy básicos, este mecanismo de adsorción específica podría incluso originar una carga neta negativa. Con respecto al látex carboxilo, es conocido el hecho de que a pHs ácidos existe una fuerte interacción entre los grupos de óxido de etileno y los grupos carboxilo, debido a la existencia, entre ambos, de puentes de hidrógeno [69]. Esto provoca que las cadenas de óxido de etileno puedan tener una densidad de carga positiva que termina apantallando parte de la carga negativa del látex. En ambos casos el apantallamiento de la carga se traduce electrocinéticamente en una disminución de la movilidad electroforética.

### **iii. Efecto de la concentración salina en complejos con máximo recubrimiento**

En las Figuras 23-25 se observa el comportamiento de los complejos con máximo recubrimiento frente a la concentración de cloruro sódico, junto con el de los látex sin recubrir.

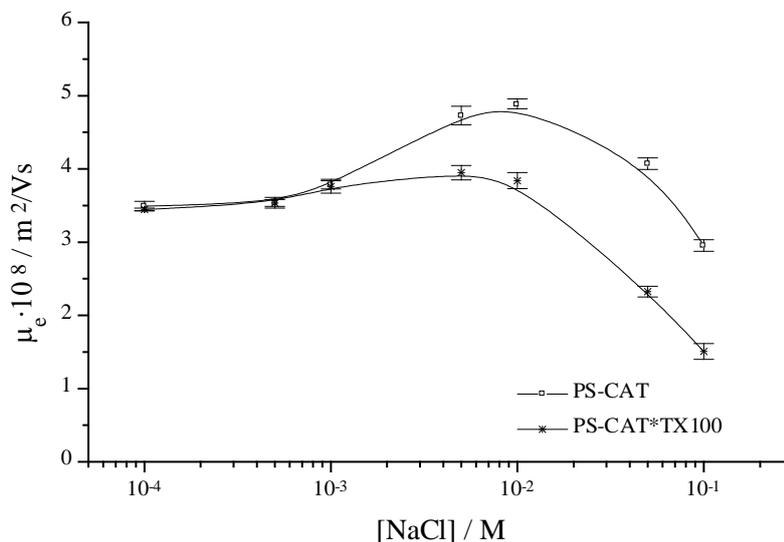


**Figura 23.** Efecto de la adsorción de Triton X-100 sobre la curva  $\mu_e - \log [NaCl]$  para el látex PS-S.



**Figura 24.** Efecto de la adsorción de Triton X-100 sobre la curva  $\mu_e - \log [NaCl]$  para el látex PS-C.

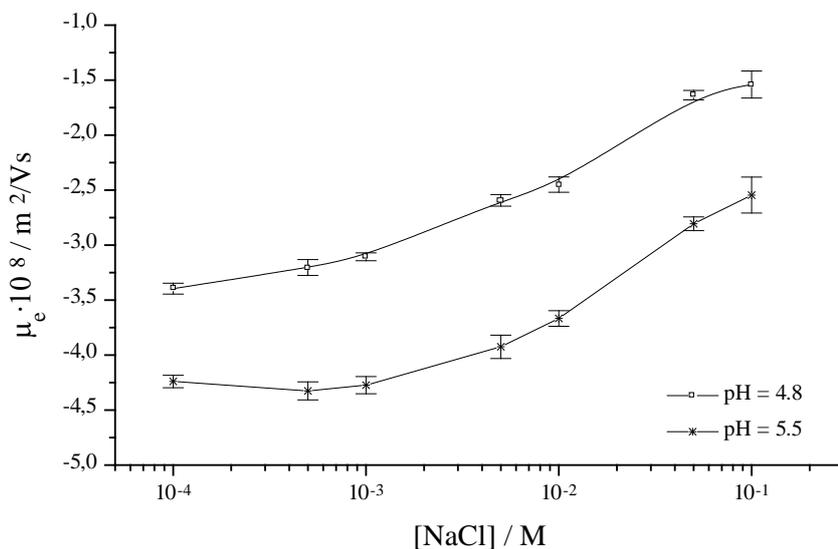
## Resultados experimentales



**Figura 25.** Efecto de la adsorción de Triton X-100 sobre la curva  $\mu_e - \log [NaCl]$  para el látex PS-CAT.

El comportamiento encontrado en las figuras 23-25 ya ha sido justificado anteriormente. A concentraciones bajas de NaCl, la movilidad de los complejos coincide prácticamente con la de los látex sin recubrir. A partir de una cierta concentración de NaCl, las movilidades de los complejos se desplazan hacia valores de movilidad electroforética inferiores, como consecuencia del desplazamiento del plano de cizalladura.

De acuerdo con Oshima y col. [70], cuando un polímero no-iónico se adsorbe sobre una superficie cargada, los valores de movilidad electroforética deben disminuir conforme la concentración iónica aumenta, perdiéndose el máximo característico. Este comportamiento sólo se encuentra para el complejo PS-C-TX100, haciéndose más significativo conforme disminuye el pH (ver Figura 26).



**Figura 26.** Efecto del pH sobre la curva  $\mu_e - \log [NaCl]$  del complejo PS-C-TX100.

Para terminar el capítulo, podemos comentar que un desplazamiento en el plano de deslizamiento, debido a la presencia en la superficie de las partículas de un surfactante no-iónico, justifica la mayor parte de los resultados experimentales obtenidos. Este fenómeno puede explicarse mediante la teoría clásica de la d.c.e. Sin embargo, es destacable mencionar que, en los sistemas coloidales de carga variable, los contraiones  $H^+$  y  $OH^-$  parecen ser determinantes en el comportamiento electrocinético de los complejos látex-surfactante. La interacción entre estos iones y los grupos químicos superficiales parece, además, estar dirigida por las cadenas hidrofílicas de óxido de etileno y ser dependiente del carácter fuerte o débil del grupo químico superficial. Consecuentemente, el resultado final de esta interacción dirigida es la aparición de una interfase con características, a priori, diferentes de las de las partículas sin recubrir, por lo que es necesario utilizar teorías no clásicas de d.c.e., como puede ser la propuesta por

## Resultados experimentales

---

Oshima y col. [70], aunque en nuestro caso sólo hemos encontrado un sistema que se comporta como predice la citada teoría.

## REFERENCIAS

1. R. Hidalgo-Álvarez. *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **34**, 217 (1991).
2. R. Hidalgo-Álvarez, A. Martín, A. Fernández, D. Bastos, F. Martínez y F.J. de las Nieves. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **67**, 1 (1996).
3. H. Van Helmholtz. *Ann. Phys. Chem.*, **7**, 337 (1879).
4. G. Gouy. *J. Phys. Radium* **9**, 457 (1910).
5. D.L. Chapman. *J. Phylos. Mag.*, **25** (6), 475 (1913).
6. R.J. Hunter. "Foundation of Colloid Interface Science", Volume I. Oxford Science Publications. Claredon Press. Oxford, 1995.
7. O. Stern. *Z. Elrktrochem.*, **30**, 508 (1924).
8. Malvern Instrument Ltd. "Zetamaster manual", England (1993).
9. D. Bastos-González. Tesina de Licenciatura. Universidad de Granada (1992).
10. F. Galisteo-González. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1992).
11. H.J. Jacobasch. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **128**, 47 (1984).
12. S.S. Dukhin y N.M. Semenikhin. *Kolloidn Zh.*, **31**, 36 (1970).
13. D. Bastos-González. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
14. A. Martín-Rodríguez. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
15. J.L. Ortega-Vinuesa. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1995).
16. F.J. de las Nieves, E.S. Daniels y M.S. El-Aasser. *Colloids Surfaces* **60**, 107 (1991).
17. D. Bastos, J.L. Ortega, F.J. de las Nieves y R. Hidalgo-Álvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **176**, 232 (1995).
18. J.A. Moleón, F.J. Rubio, F.J. de las Nieves y R. Hidalgo-Álvarez. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **16**, 187 (1991).
19. A. Delgado, F. González-Caballero y G. Pardo. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **10**, 251 (1985).
20. D. Bastos y F.J. de las Nieves. *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 860 (1993).
21. A. Fernández, R. Martínez, M.A. Cabrerizo y R. Hidalgo-Álvarez. *Colloids Surfaces A* **92**, 121 (1994).
22. A. Fernández, A. Martín, J. Callejas y R. Hidalgo-Álvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 251 (1994).

## Referencias

---

23. R. Hidalgo-Álvarez, J.A. Moleón, F.J. de las Nieves y B.H. Bijsterbosch. *J. Colloid Interface Sci.*, **149**, 23 (1992).
24. A. Chabalgoity, A. Martín, F. Galisteo y R. Hidalgo-Álvarez. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 416 (1991).
25. B.R. Midmore y R.J. Hunter. *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 521 (1988).
26. M. Elimelech y Ch. O'Melia. *Colloids and Surfaces* **44**, 165 (1990).
27. A.E.J. Meijer, W.J. van Megen y J. Lyklema. *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 99 (1978).
28. A.G. van der Put y B.H. Bijsterbosch. *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 499 (1982).
29. S.S. Dukhin y B.V. Derjaguin. *Surfaces and Colloid Sci.*, **7**, 274 (1974).
30. S.S. Dukhin. *Spec. Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 158 (1970).
31. J.A. Moleón-Baca. Memoria de Licenciatura. Universidad de Granada (1990).
32. F. Galisteo-González. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
33. J.M. Peula-García. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1995).
34. D.A. Saville. *Ann. Rev. Fluid. Mech.*, **9**, 321 (1977).
35. C.F. Zukoski y D.A. Saville. *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 32 (1986).
36. C.F. Zukoski y D.A. Saville. *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 45 (1986).
37. L.P. Voegtli y C.F. Zukoski. *J. Colloid Interface Sci.*, **141**, 92 (1991).
38. J. Kijlstra, H.P. van Leeuwen y J. Lyklema. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 3441 (1992).
39. M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez, G. Chauveteau y F.J. de las Nieves. *Colloids and Surfaces A*. **140**, 345 (1998).
40. D.E. Brooks y G.V.F. Seaman. *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 670 (1973).
41. D.E. Brooks. *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 687 (1973).
42. D.E. Brooks. *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 700 (1973).
43. D.E. Brooks. *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 714 (1973).
44. P.J. Flory. "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press, Ithaca. New York (1953).
45. M.L. Huggins. "Physical Chemistry of High Polymers". Wiley. New York (1958).
46. E. Ponder. *Révue d'Hématologie* **12**, 11 (1957).
47. S.W. Ross y R.V. Ebert. *J. Clin. Invest.*, **38**, 155 (1959).

48. G.V.F. Seaman, W. Hissen, L. Lino y R.L. Swank. *Clin. Sci.*, **29**, 293 (1965).
49. F. Bernstein y A.R. Castaneda. "Biophysical Mechanisms in Vascular Homeostasis and Intravascular Thrombosis". Meredith. New York (1965).
50. S. Srinivasan, R. Aaron, P.S. Chopra, T. Lucas y P.N. Sawyer. *Surgery* **64**, 827 (1968).
51. B. Gardner. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **131**, 1115 (1969).
52. W. Pollack, H.J. Hager, R. Reckel, D.A. Toren y H.O. Singher. *Transfusion* **5**, 158 (1965).
53. A.A. Baran, N.M. Soboleva y L.M. Dudkina. *Kolloid Z.*, **46**, 840 (1983).
54. A.A. Baran y N.S. Mitina. *Kolloid Z.*, **53**, 431 (1991).
55. W.G. Eversole y W.W. Boardman. *J. Chem. Phys.*, **9**, 798 (1941).
56. J.J. Bikerman. "Physical Surfaces". Academic Press. 1970.
57. J. Lyklema y J.Th.G. Overbeek. *J. Colloid Interface Sci.*, **16**, 507 (1961).
58. H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara y S. Murahashi. *Makromol. Chem.*, **73**, 109 (1964).
59. N. Kimura, J. Umemura y S. Hayashi. *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 356 (1996).
60. P. Johnson. *Langmuir* **9**, 2318 (1993).
61. B. Kronberg. *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 55 (1983).
62. L.A. Bulavin, V.M. Garamus, T.V. Karmazina y S.P. Shtanko. *Colloid J. Russ. Acad.*, **57**, 856 (1995).
63. Ma Chiming. *Colloid Surf.*, **28**, 1 (1987).
64. G.D.J. Phillis y J.E. Yambert. *Langmuir* **12**, 3431 (1996).
65. Yu.E. Kirsh, O.P. Komarova, G.M. Lukovkin y V.A. Kabanov. *Visokomol. Soedin.*, **17A**, 411 (1975).
66. S.A. Sukhishvili, O.S. Chechik y A.A. Yaroslavov. *J. Colloid Interface Sci.*, **178**, 42 (1996).
67. J. Zhao y W. Brown. *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 281 (1996).
68. J. Zhao y W. Brown. *Langmuir* **12**, 1141 (1996).
69. J. Zhao y W. Brown. *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 39 (1995).

## Referencias

---

70. H. Oshima, M. Nakamura y T. Kondo. *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 873 (1992)

## ESTABILIDAD COLOIDAL

---

### INTRODUCCIÓN

#### TEORÍA CLÁSICA: DLVO

Energía atractiva

Energía repulsiva

Energía potencial total de interacción

#### CINÉTICA DE AGREGACIÓN

#### ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA

Bases termodinámicas de la estabilización estérica

Cuantificación de la estabilización estérica: DLVO extendida

Respuestas del sistema a la concentración de electrolito

Otros fenómenos importantes: “depleción” y fuerzas de hidratación

#### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Determinación de las condiciones de medida

#### RESULTADOS EXPERIMENTALES

Partículas sin recubrir

Complejos látex-surfactante

i. Látex de carga constante

ii. Látex de carga variable

iii. Análisis teórico de los resultados mediante la teoría DLVO extendida

#### REFERENCIAS

---

Resultados adicionales a los presentados en este capítulo han sido publicados con el título “*Colloidal Stabilization of Polystyrene Particles by Adsorption of Nonionic Surfactants: II. Electrosteric Stability Studies*” en **Journal of Colloid and Interface Science** **198**, 273-281 (1998) y “*Colloid Stability of Nonionic Surfactant/latex Complexes at High Ionic Strength*” en **Progress in Colloid and Polymer Science** **110** (1998), en prensa.

## INTRODUCCIÓN

Buscar las condiciones adecuadas bajo las cuales una dispersión coloidal sea estable, así como encontrar aquellas condiciones donde deja de serlo, permite al investigador encontrar en el coloide una poderosa herramienta con numerosas aplicaciones. De hecho, la estabilidad coloidal de un sistema suele ser el aspecto más importante del mismo.

Debido a las continuas colisiones que sufren las partículas coloidales como consecuencia del movimiento Browniano, éstas estarían sujetas a experimentar un proceso de agregación rápido. De esta manera, el número de partículas de una dispersión coloidal a una concentración usual ( $\sim 10^{16}$  p/m<sup>3</sup>), que estuviera constituida por partículas coloidales sin carga y sin recubrir, se reduciría en un factor de dos en unos pocos segundos. Esta agregación es una consecuencia de las fuerzas atractivas de van der Waals.

Hoy en día, el número de opciones para estabilizar una dispersión coloidal está fuertemente limitado, existiendo dos vías generales mediante las cuales se puede proporcionar estabilidad coloidal: estabilización electrostática y estabilización estérica.

La primera opción, como indica su nombre, requiere la existencia de una carga eléctrica en la superficie de las partículas. Los mecanismos usuales de generación de carga son: la disociación superficial, la adsorción de iones y los defectos en las redes cristalinas. La interpenetración entre las dobles capas eléctricas, originadas como consecuencia de esta carga superficial, causan la aparición de una energía potencial eléctrica repulsiva, que estabiliza la dispersión.

Por otro lado, la estabilización estérica requiere la presencia, en la superficie, de polímeros que actúan protegiendo a la dispersión del fenómeno de agregación, mediante un impedimento estérico en el proceso de acercamiento.

La estabilización de dispersiones coloidales mediante polímeros naturales ha sido explotada continuamente por el hombre desde al menos cinco milenios. Por ejemplo, la tinta fabricada en Egipto y China a partir de partículas de carbón y una solución natural de polímero estabilizador (caseína, albumina, etc.) data aproximadamente del 2500 AC.

Hoy en día, la estabilización mediante polímeros naturales o sintéticos tienen numerosas aplicaciones: pinturas, pegamentos, tintas, emulsiones farmacéuticas y alimenticias, detergentes, lubricantes, etc. Además, este mecanismo de estabilización es operativo en algunos sistemas biológicos como la sangre o la leche. Es también importante en numerosos procesos industriales y agrícolas (tratamiento de aguas y suelos, lavado de carbón, etc.).

El objetivo de este último capítulo es el estudio de la estabilidad coloidal de las partículas sin recubrir, así como de los complejos látex-surfactante. El pH será una variable central que modificaremos para estudiar el efecto que tiene sobre la estabilidad del coloide en cuestión. En el caso concreto de los complejos látex-surfactante, se estudiará con detenimiento el efecto del grado de recubrimiento sobre la estabilidad coloidal del sistema. En aquellos casos donde sea posible, se aplicará la teoría clásica de estabilidad coloidal (DLVO), junto con las modificaciones

necesarias para describir completamente el comportamiento de los diferentes sistemas estudiados.

### TEORÍA CLÁSICA: DLVO

Según esta teoría, propuesta por Derjaguin y Landau [1] y Verwey y Overbeek [2], la estabilidad de un sistema disperso dependerá del signo y de la magnitud de la energía de interacción entre las partículas. Esta energía viene determinada por la superposición de la energía de atracción de London van der Waals y por la energía repulsiva electrostática.

$$V_T = V_A + V_R \quad (1)$$

#### Energía atractiva

La atracción de van der Waals entre moléculas gaseosas puede originarse debido a tres posibles causas: orientación *dipolo permanente-dipolo permanente* (Keesom [3]); interacción *dipolo permanente-dipolo inducido* (Debye [4]); y fuerzas de dispersión *dipolo transitorio-dipolo inducido* (London [5]). Solamente la clásica fuerza de dispersión de London contribuye a la atracción entre partículas coloidales [6, 7]. El hecho de que las partículas coloidales estén constituidas por un gran número de átomos ( $10^6$ - $10^{10}$ ) genera netamente una atracción de largo alcance y considerable intensidad.

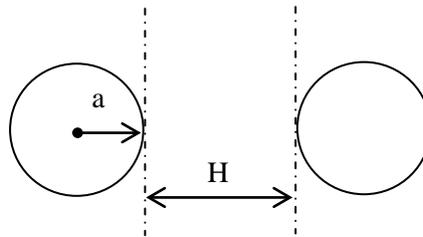
Hamaker [8] extendió el tratamiento de London [5], de fuerzas de dispersión entre átomos, para calcular la atracción entre partículas coloidales. El resultado de la atracción ( $V_A$ ) entre dos esferas de radio “a” es

$$V_A = -\frac{A}{6} G \quad (2)$$

donde  $A$  es la constante de Hamaker efectiva y el término geométrico  $G$  viene dado por

$$G = \frac{2a^2}{H(4a+H)} + \frac{2a^2}{(2a+H)^2} + \ln\left(\frac{H(4a+H)}{(2a+H)^2}\right) \quad (3)$$

En la Ecuación 3,  $H$  es la mínima distancia de separación entre la superficie de las partículas.



**Figura 1.** Interacción entre dos partículas coloidales de radio  $a$ .

Si  $H$  es pequeño comparado con el radio de las partículas, el primer término en la expresión de  $G$  es dominante, y la Ecuación 2 se reduce a

$$V_A \approx -\frac{Aa}{12H} \quad (a \gg H) \quad (4)$$

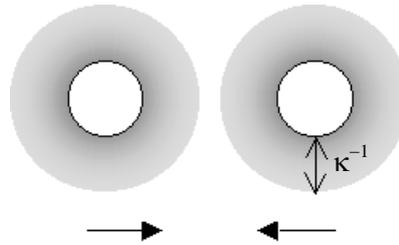
La aproximación de Hamaker en el cálculo de la atracción entre partículas coloidales contiene dos importante restricciones: (a) asumir la aditividad de las atracciones interatómicas entre las dos partículas que interaccionan; y (b) no incluir el efecto de retardo electromagnético basado en la velocidad finita de propagación de las ondas electromagnéticas. Actualmente, existe una teoría correcta que incluye ambos efectos, debida a

Lifshitz [9] y generalizada por Dzyaloshinskii y col. [10], que ha sido posteriormente elaborada por Ninham y col. [11]. El avance aportado por el formalismo de Lifshitz al cálculo de la atracción de partículas coloidales es impresionante. Sin embargo, como desventaja hay que mencionar el dramático incremento en la complejidad de cálculos. Tratamientos aproximados para solventar esta complejidad han sido desarrollados por Gregory [12] y Visser [13]. Estos procedimientos alternativos separan las componentes geométricas y electromagnéticas de la atracción, algo que autores como Parsegian y Ninham cuestionan [14].

### **Energía repulsiva**

Una pregunta siempre presente en la estabilidad de las dispersiones coloidales se refiere al por qué existen tan pocos métodos que puedan estabilizar a un coloide. La principal dificultad reside en encontrar un mecanismo repulsivo que actúe a distancias comparables a las que actúa la atracción (5-10 nm). La repulsión eléctrica es una vía exitosa al respecto.

Cuando dos partículas coloidales cargadas se aproximan hasta que las dobles capas eléctricas se solapan, aparece una fuerza repulsiva. Si la fuerza repulsiva originada es suficiente como para proporcionar estabilidad, diremos que el sistema está estabilizado electrostáticamente. Como ya se mencionó anteriormente, el espesor de la doble capa ( $\kappa^{-1}$ ) depende de la concentración iónica del medio de dispersión. En general, a baja concentración salina ( $c \leq 10^{-3}$  M) el espesor de la d.c.e. excede el alcance de la atracción de van der Waals (5-10 nm). Sin embargo, a concentraciones superiores a  $10^{-1}$  M, el espesor de la d.c.e. es inferior a 1 nm (electrolitos 1:1). Esto explica el hecho de que la mayoría de las dispersiones estabilizadas electrostáticamente coagulan cuando la concentración salina del medio de dispersión aumenta.



**Figura 2.** Origen de la estabilización electrostática.

Cuando dos partículas esféricas idénticas de radio “a” se aproximan bajo condiciones de *potencial constante*, se puede calcular la energía potencial repulsiva utilizando la aproximación de Derjaguin [15] para valores de  $\kappa a$  suficientemente elevados. Considerando la expresión del potencial superficial  $\psi_0$  proporcionado por el modelo de Gouy-Chapman en su resolución para potenciales bajos, la energía de repulsión por unidad de área viene dada por

$$V_R = 2\pi \varepsilon a \left( \frac{4kT}{ze} \gamma \right)^2 \ln(1 + \exp(-\kappa H)) \quad (5)$$

donde  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  y  $\gamma = \tanh(ze\psi_0 / 4kT)$ .

Cuando la doble capa que rodea a las partículas está muy extendida, es decir, para valores de  $\kappa a$  pequeños ( $\kappa a < 5$ ), la aproximación de Derjaguin empieza a fallar. Verwey y Overbeek [2] desarrollaron un procedimiento alternativo para el caso de potenciales superficiales bajos. De esta forma, obtuvieron la siguiente expresión de la energía potencial repulsiva

$$V_R = 2\pi \varepsilon a \left( \frac{4kT}{ze} \gamma \right)^2 \exp(-\kappa H) \quad (6)$$

La combinación de las Ecuaciones 2 y 6 constituye la esencia de la teoría DLVO.

Si consideramos la capa de Stern, la Ecuación 6 debe ser modificada. Vincent y col. [16], considerando la capa de Stern, obtuvieron una expresión modificada de la energía potencial repulsiva desplazando el plano de referencia para esta energía hacia una distancia correspondiente al espesor  $\Delta$  de la capa de Stern. Teniendo en cuenta esta corrección, la expresión para la energía potencial repulsiva queda como

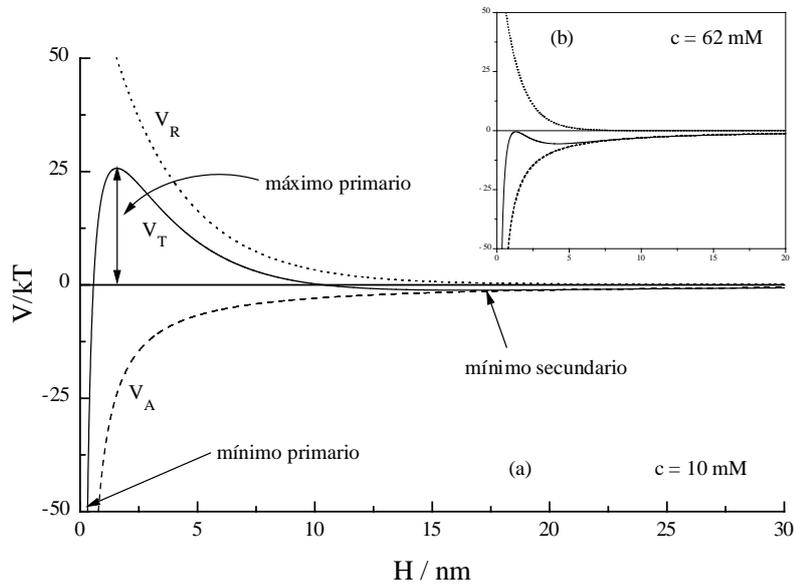
$$V_R = 2\pi \varepsilon (a + \Delta) \left( \frac{4kT}{ze} \gamma \right)^2 \exp(-\kappa(H - 2\Delta)) \quad (7)$$

En la presente memoria se van a utilizar las Ecuaciones 6 y 7 para el potencial repulsivo. Sin embargo, queremos mencionar que en la bibliografía aparecen otras expresiones para el mismo potencial. En el trabajo de Healy y col. [17] se comparan teóricamente las curvas de potencial basadas en modelos de potencial superficial constante, carga superficial constante y regulación de carga. Recientemente A. Puertas y col. [18], en una comparación teórico experimental de los diferentes potenciales repulsivos, no logran justificar los resultados experimentales para látex de carga variable. Sin embargo, introduciendo una capa de Stern de espesor variable llegan a resultados satisfactorios. Todo esto apunta posiblemente a la necesidad de utilizar el potencial propuesto por Gregory [19] para poder justificar los resultados experimentales directamente. La mayor complejidad de cálculo de este potencial, junto con el objetivo prioritario de comprobar las teorías recientes de estabilización estérica, nos hizo decidimos por los potenciales repulsivos clásicos.

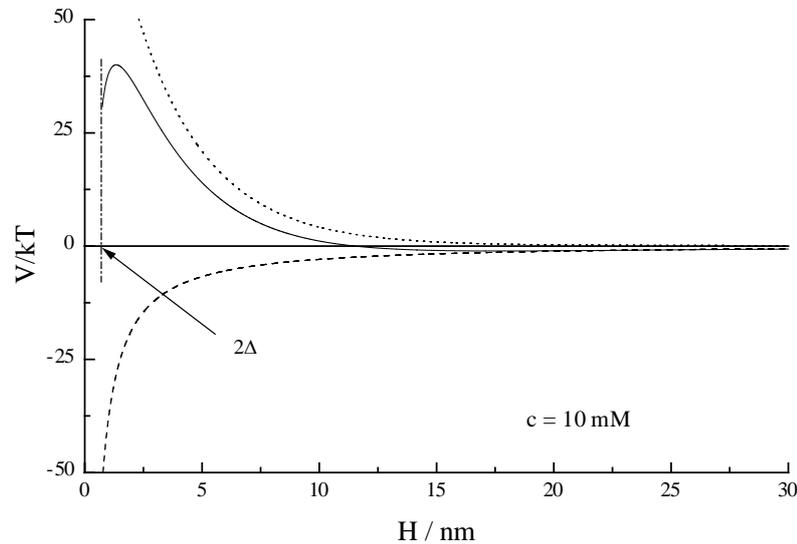
### **Energía potencial total de interacción**

En las Figuras 3 y 4 aparece el típico diagrama de la energía potencial total de interacción entre dos partículas de radio  $a = 200$  nm; constante de Hamaker  $A = 1 \cdot 10^{-20}$  J ; y potencial superficial  $\psi_0 = 20$  mV.

La Figura 3 representa el diagrama clásico de la teoría DLVO, mientras que en la Figura 4 hemos utilizado el potencial repulsivo dado por la Ecuación 7, que tiene en cuenta la capa de Stern.



**Figura 3.** Energía de interacción entre partículas estabilizadas electrostáticamente utilizando la teoría clásica DLVO, para dos concentraciones de electrolito diferentes: (a)  $c = 10$  mM; (b)  $c = 62$  mM.



**Figura 4.** Energía de interacción entre partículas estabilizadas electrostáticamente utilizando la Ecuación 7 para  $V_R$  ( $c = 10 \text{ mM}$ ).

Según esta teoría, la energía de atracción decrece con la inversa de la distancia entre partículas ( $H$ ), mientras que la energía de repulsión disminuye exponencialmente. Es inmediato el hecho de que, para distancias grandes o muy pequeñas, la energía que predomina es la atractiva, mientras que para distancias intermedias, la energía predominante es la repulsiva.

En la Figura 3a se pueden identificar un máximo y dos mínimos. Podemos ver cómo a distancias grandes la energía de interacción se puede considerar nula. Conforme disminuye la distancia entre las partículas, llegamos al mínimo secundario. En esta situación domina el efecto atractivo, con lo que, si la energía de agitación térmica entre las partículas es menor que la magnitud de este mínimo, se produce el proceso reversible de floculación. A continuación aparece el máximo primario. Si la altura de este máximo es suficientemente grande ( $\geq 25 \text{ kT}$ ), se asegura una velocidad de coagulación suficientemente pequeña como para que el sistema exhiba

un gran intervalo temporal de estabilidad. Los sistemas cuya estabilidad se basa puramente en razones cinéticas se denominan sistemas termodinámicamente metaestables. Si se supera esta barrera energética, llegamos a la zona donde se encuentra el mínimo primario; en esta zona, la interacción atractiva de van der Waals se contrarresta con la repulsión de Born (de muy corto alcance, por lo que no se ha incluido en el diagrama). En esta situación, la distancia entre las partículas es muy pequeña y se dice que el sistema ha sufrido el proceso irreversible de coagulación. En la Figura 3b se observa la situación donde la velocidad de coagulación es máxima debido a que ha desaparecido la barrera energética. La concentración de electrolito que apantalla el potencial repulsivo hasta lograr que  $V = 0$  y  $dV/dH = 0$  se conoce como concentración crítica de coagulación (c.c.c.).

En la Figura 4 se observa que el uso de la expresión para la energía potencial repulsiva, que tiene en cuenta la capa de Stern, no modifica las características anteriormente mencionadas. No obstante sí se produce un desplazamiento de  $2\Delta$  en la energía potencial repulsiva y, como consecuencia, un salto al mismo nivel en la energía potencial total.

## **CINÉTICA DE AGREGACIÓN**

Si no existe barrera energética, la velocidad de agregación, según Smoluchowski [20], está limitada por la difusión de partículas. Éste es el estado de agregación rápida, también conocido como DLCA, para distinguirlo de aquella situación, a concentraciones de electrolito por debajo de la c.c.c., donde no todas las aproximaciones dan lugar a agregados, estando, por consiguiente, la agregación limitada por la velocidad de reacción. Este estado se conoce como RLCA.

Von Smoluchowski consideró una partícula central y calculó el número de partículas que difundían hacia ésta como consecuencia del movimiento Browniano. El flujo,  $J_r$ , de las partículas cuyos centros pasan

por todas las esferas de radio  $r$  que rodean esta partícula central, y que eventualmente pueden contactar con ésta, viene dado por la ley de Fick:

$$J_r = D \ 4\pi r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \quad (8)$$

donde  $n$  es la concentración de partículas y  $D$  es el coeficiente de difusión. Considerando que a una distancia infinita de la partícula central,  $r = \infty$ , la concentración de partículas  $n = n_0$ , se obtiene

$$n = n_0 - \frac{J_r}{D \ 4\pi r} \quad (9)$$

donde  $n_0$  es la concentración de partículas lejos de la partícula central. El número de colisiones con la partícula central se puede calcular fácilmente considerando que  $n = 0$  cuando  $r = 2a$ , donde  $a$  es el radio de las partículas:

$$J_r = 8\pi D \ a n_0 \quad (10)$$

Si se considera además que la partícula central no se encuentra en reposo, sino que experimenta un movimiento Browniano, se puede calcular el coeficiente de difusión relativo de las dos esferas haciendo uso de la ecuación de Einstein-Smoluchowski

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (2D \ t)^{1/2} \quad (11)$$

donde se considera como desplazamiento  $x$ , el relativo entre ambas partículas ( $x_1 - x_2$ ). De esta forma, el valor apropiado para el coeficiente de difusión será

$$D_{12} = D_1 + D_2 \quad (12)$$

Para un sistema monodisperso, como es nuestro caso, podemos escribir la Ecuación 12 como:

$$D_{11} = D_1 + D_1 = 2D_1 \quad (13)$$

Asumiendo que en el estadio inicial de agregación la velocidad de coagulación es igual a la frecuencia de colisión, se obtiene la siguiente expresión para la desaparición de monómeros

$$-\frac{dn}{dt} = 8\pi D_{11} a n_0^2 = R_r \quad (14)$$

La Ecuación 14 sólo se puede aplicar en las primeras etapas de agregación, donde las partículas libres colisionan entre sí con máxima efectividad. Por consiguiente,  $R_r$  es la máxima velocidad de desaparición de monómeros relacionada con la constante cinética de Smoluchowski mediante

$$R_r = 2 k_s n_0^2 \quad (15)$$

Comparando las Ecuaciones 14 y 15 se observa claramente que, en ausencia de barrera de potencial, la agregación coloidal se encuentra limitada por la difusión entre partículas. La constante de agregación de Smoluchowski ( $k_s$ ) para dos partículas de igual radio a 25°C en medio acuoso es  $6.05 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Esta constante debe corresponderse con la constante de agregación rápida  $k_r$  del ya mencionado régimen de agregación DLCA.

Llegado a este punto cabe preguntarse: ¿qué ocurre cuando no estamos en DLCA? Como se ha comprobado en la teoría DLVO, cuando las dobles capas eléctricas de las partículas se solapan, aparece una energía repulsiva. Esto puede ocurrir a distancias comprendidas entre 1-100 nm, por lo que el movimiento aleatorio al que están sometidas las partículas, como consecuencia de la agitación térmica, empieza a tener direcciones de

movimiento preferentes. Si nos fijamos en una partícula en concreto, ésta sentirá el campo eléctrico creado por las partículas cercanas, de tal forma que en función de las características del campo las probabilidades de movimiento en una dirección serán mayores que en otras.

Esta nueva situación fue solventada por Fuchs [21] definiendo el factor de estabilidad  $W$ . Este factor representa el cociente entre la velocidad de agregación en régimen DLCA ( $R_r$ ) y la velocidad de agregación en régimen RLCA ( $R_l$ ), relacionado directamente con las constantes de velocidad, debido a la proporcionalidad existente entre ambas magnitudes:

$$W = \frac{R_r}{R_l} = \frac{k_r}{k_l} \quad (16)$$

Intuitivamente, este factor  $W$  puede considerarse como el cociente entre el número total de colisiones frente al número de las mismas que fueron efectivas.

Verwey y Overbeek [22] relacionaron  $W$  con la energía potencial total de interacción entre partículas. Para ello introdujeron en la expresión del flujo (Ecuación 8) el efecto del campo

$$J = 4\pi r^2 \left( D_{11} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{n}{f} \frac{dV_T}{dr} \right) \quad (17)$$

donde  $f$  es el factor de fricción ( $f = 6\pi a\eta$  para partículas esféricas de radio  $a$ , desplazándose en un medio de viscosidad  $\eta$ , relacionado directamente con el coeficiente de difusión por  $D = kT/f$ ).

Sustituyendo en la Ecuación 17 el factor de fricción para el movimiento mutuo de dos partículas ( $kT/D_{11}$ ) y aplicando las condiciones de contorno apropiadas, obtuvieron

$$n = n_0 \exp(-V_T / kT) + \frac{J \exp(-V_T / kT)}{4\pi D_{11}} \int_{\infty}^r \exp(V_T / kT) \frac{dr}{r^2} \quad (18)$$

Para satisfacer la condición de que  $n = 0$  cuando  $r = 2a$ , el flujo debe ser

$$J_1 = \frac{4\pi D_{11} n_0}{\int_{2a}^{\infty} \exp(V_T / kT) \frac{dr}{r^2}} \quad (19)$$

y teniendo en cuenta que el valor límite de  $J$  cuando no existe potencial es el dado por Smoluchowski (Ecuación 8), junto con el hecho de que las velocidades de coagulación son directamente proporcionales a los flujos, el factor de estabilidad  $W$  queda como:

$$W = \frac{R_r}{R_1} = \frac{J_r}{J_1} = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(V_T / kT) \frac{dr}{r^2} = 2 \int_2^{\infty} \exp(V_T / kT) \frac{ds}{s^2} \quad (20)$$

donde  $s = r/a$ . Es evidente que, según están definidos los potenciales de interacción entre partículas, la distancia entre los centros de las partículas  $r$  se corresponde con  $(H + 2a)$ , con lo que podemos escribir la Ecuación 20 como:

$$W = 2a \int_0^{\infty} \frac{\exp(V_T(H) / kT)}{(H + 2a)^2} dH \quad (21)$$

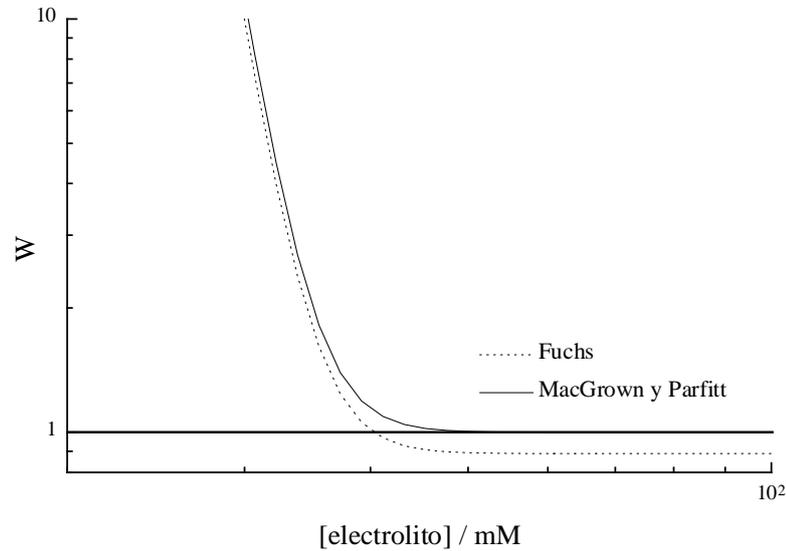
Esta expresión del factor de estabilidad se fundamenta en la cinética de Smoluchowski. Según esta teoría, la energía potencial atractiva no actúa hasta que las partículas están en contacto. Si consideramos que,

durante la coagulación rápida, la energía potencial de interacción entre las partículas es exclusivamente atractiva, es necesario modificar la Ecuación 21. McGown y Parfitt [23] obtuvieron una nueva expresión para el factor de estabilidad, considerando la importancia de la interacción atractiva en la comparación de las velocidades de coagulación lentas y rápidas:

$$W = \frac{\int_0^{\infty} \frac{\exp(V_T(H)/kT)}{(H+2a)^2} dH}{\int_0^{\infty} \frac{\exp(V_A(H)/kT)}{(H+2a)^2} dH} \quad (22)$$

Según esta nueva expresión, W tiende a la unidad sólo cuando la repulsión ha sido completamente anulada, lo cual parece estar en concordancia con la realidad experimental. Autores como Honig [24] insisten en la necesidad de utilizar esta nueva expresión del factor de estabilidad. En nuestro caso concreto [25], pudimos comprobar la utilidad que presenta la Ecuación 22 en la descripción del comportamiento de agregación, tanto de sistemas estabilizados electrostáticamente como electroestéricamente.

En la Figura 5, donde se muestra una comparación entre ambos factores de estabilidad, se observa que el factor de estabilidad clásico (Ecuación 21) tiende a valores inferiores a la unidad, algo que no puede ser comparado fácilmente con los resultados experimentales.

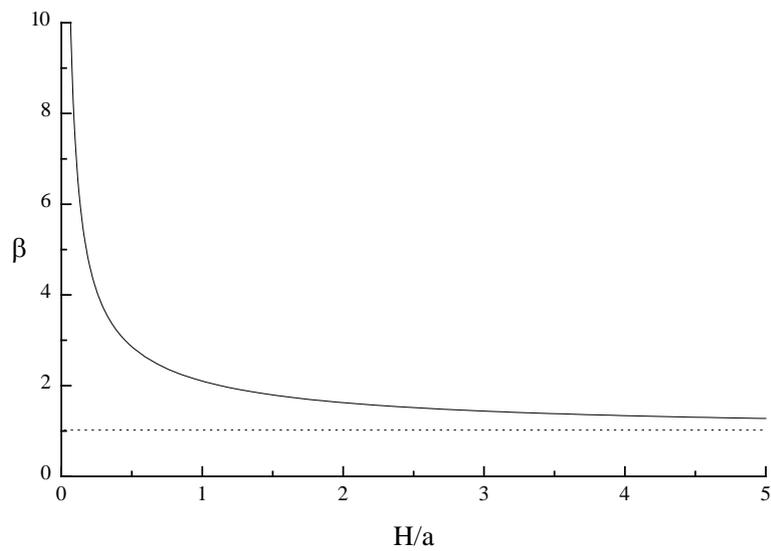


**Figura 5.** Influencia de la energía potencial atractiva en la expresión de  $W$ :  
 ( $a = 200 \text{ nm}$ ;  $A = 1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ;  $\psi_0 = 20 \text{ mV}$ ;  $\Delta = 0 \text{ nm}$ ).

Antes de finalizar este apartado, es necesario mencionar una importante limitación de la cinética de Smoluchowski. La Ecuación 12, que considera el coeficiente de difusión entre dos partículas como la suma de los coeficientes de difusión de las partículas individuales, es sólo válida para distancias entre partículas suficientemente alejadas ( $r \gg 2a$ ). Derjaguin y Muller [26, 27] en primer lugar, y posteriormente otros autores [24, 28, 29], han demostrado la importancia de la interacción hidrodinámica. Como consecuencia de esta interacción, cuando la distancia entre las partículas es menor a la anteriormente mencionada, el coeficiente de fricción ( $f$ ) no es constante, sino que depende de la distancia que separa ambas partículas. La aproximación más útil para el coeficiente de difusión modificado es la derivada por Honig y col. [24]:

$$\beta(H) = \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}} = \frac{6H^2 + 13Ha + 2a^2}{6H^2 + 4Ha} \quad (23)$$

En la Figura 6 se comprueba, representando la Ecuación 23 que a distancias grandes  $\beta$  tiende a 1, mientras que a distancias pequeñas  $\beta$  tiende a infinito. Según este resultado, si no existiera la interacción atractiva, no se produciría el proceso de coagulación. Esto vuelve a indicar la necesidad de utilizar la expresión de McGown y Parfitt para el factor de estabilidad (Ecuación 22).

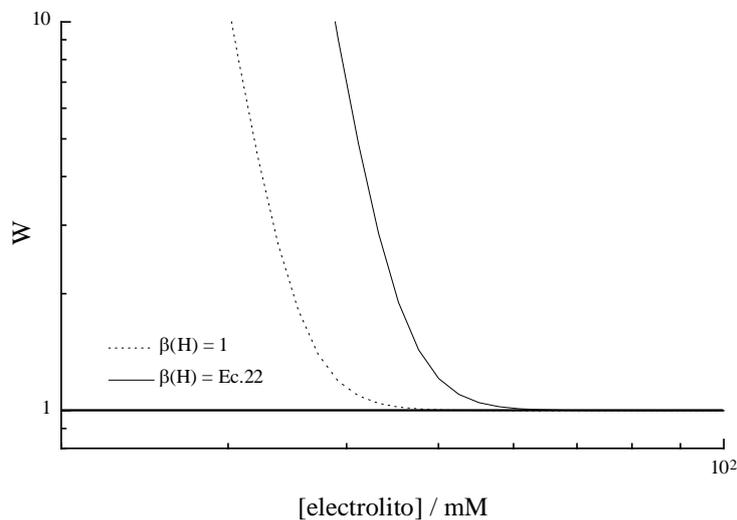


**Figura 6.** Variación de  $D_{12}^{\infty}/D_{12}$  con la distancia entre partículas.

Podemos, finalmente, modificar la expresión del factor de estabilidad introduciendo la corrección debida al efecto hidrodinámico:

$$W = \frac{\int_0^{\infty} \beta(H) \frac{\exp(V_T(H)/kT)}{(H+2a)^2} dH}{\int_0^{\infty} \beta(H) \frac{\exp(V_A(H)/kT)}{(H+2a)^2} dH} \quad (24)$$

En la Figura 7 se observa que la inclusión del efecto hidrodinámico en la expresión del factor de estabilidad tiene como consecuencia fundamental el desplazamiento de la curva hacia concentraciones de electrolito superiores. El significado de este resultado se relaciona con las características atractivas del sistema coloidal. Aunque en ambas curvas la constante de Hamaker es la misma y, por consiguiente, la energía potencial atractiva, podríamos decir que, al incluir el efecto hidrodinámico, la interacción atractiva pierde efectividad debido a ese retardo en la interacción, por lo que el sistema coloidal presenta una mayor estabilidad.



**Figura 7.** Efecto de  $\beta$  sobre el comportamiento de  $W$  (Ec.24). ( $a = 200$  nm;  $A = 1 \cdot 10^{-20}$  J;  $\psi_0 = 20$  mV;  $\Delta = 0$  nm).

## ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA

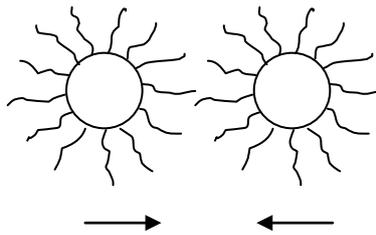
El efecto de los polímeros no-iónicos más explotado en el campo de la estabilidad coloidal se conoce como estabilización estérica. En este tipo de estabilización, el polímero no-iónico se encuentra adsorbido físicamente o anclado químicamente sobre la superficie de las partículas. La eficiencia de este método para proteger a las partículas coloidales de la atracción de van der Waals se basa en que las macromoléculas de un tamaño determinado se extienden hacia el seno de la disolución, al igual que ocurriría con las dobles capas eléctricas, en distancias comparables a, o más grandes que, la atracción de van der Waals. Por consiguiente podemos decir, que los polímeros no-iónicos, los cuales son repulsivos bajo determinadas condiciones, pueden utilizarse como un método alternativo eficiente para producir estabilidad coloidal.

Frente a la estabilización electrostática, la estabilización estérica presenta numerosas ventajas [30]:

- i. Es insensible a la presencia de electrolitos, debido a que las dimensiones de las cadenas no-iónicas varían relativamente poco con la concentración del mismo.
- ii. Es igualmente efectiva en medios de dispersión acuosos y no acuosos.
- iii. Es igualmente efectiva a bajas y altas fracciones de volumen de la fase dispersa.
- iv. Normalmente, los sistemas estabilizados estéricamente pueden ofrecer reversibilidad en la agregación (floculación).
- v. Presentan resistencia a la congelación.

La elección del mejor agente estabilizador se realiza empíricamente. Sin embargo, existen unos requerimientos en la búsqueda del polímero a emplear. Cuando las partículas recubiertas chocan como consecuencia del movimiento Browniano, las cadenas estabilizadoras tenderán a escapar de esta zona de compresión. Este escape se puede realizar mediante desorción o por movimiento lateral sobre la superficie de las partículas. Para evitar la desorción, el anclaje a la superficie deberá ser

adecuado. Por otro lado, para evitar el desplazamiento lateral, el recubrimiento superficial debe ser total.



**Figura 8.** Origen de la estabilización estérica.

Si nos detenemos brevemente en las ventajas mencionadas anteriormente, cabe preguntarse: ¿cómo podemos desestabilizar estos sistemas?

La estrategia a seguir para lograr desestabilizar un sistema coloidal estabilizado estéricamente será la de disminuir la solvencia del medio de dispersión para las cadenas estabilizadoras. Esto podemos lograrlo cambiando la temperatura, incrementando la presión y añadiendo un mal solvente para las cadenas estabilizadoras.

La desestabilización de estos sistemas altamente estables ocurre bruscamente cuando alcanzamos el punto crítico de floculación. Dependiendo de cuál sea la variable que provoque este proceso, hablaremos de temperatura crítica de floculación (CFT), pudiendo distinguir entre el calentamiento (UCFT) y el enfriamiento (LCFT); presión crítica de floculación (CFP); y, cuando es un mal solvente el que provoca la floculación, hablaremos de volumen crítico de floculación (CFV).

Para algunas dispersiones estabilizadas estéricamente, el límite termodinámico de su estabilidad es el punto theta o Flory para las cadenas estabilizadoras libres en el medio de dispersión. En este sentido, existe una fuerte correlación entre el punto crítico de floculación y el punto theta para

las cadenas estabilizadoras. En las condiciones theta, la interacción soluto-soluto se iguala a la interacción soluto-solvente y, por consiguiente, el solvente no tiene tendencia a disolver el soluto (en nuestro caso las cadenas estabilizadoras), produciéndose la insolubilización de las mismas y por tanto la desestabilización del sistema. La teoría clásica de Flory-Huggins [31-35] permite identificar las condiciones  $\theta$ . En concreto, Flory y posteriormente Flory y Krigbaum [36, 37], establecieron que el punto- $\theta$  se alcanzaba cuando el parámetro de solvencia  $\chi = 1/2$ , debido a que el segundo coeficiente de virial del sistema polímero-solvente se hace cero. Posteriormente, Flory puntualizó, la analogía existente entre el punto- $\theta$ , para las moléculas de polímero, y el punto Boyle, para un gas no ideal [38].

De todo esto podemos concluir que, para provocar estabilización estérica, las cadenas estabilizadoras deben ser repulsivas. Esto ocurrirá cuando el medio de dispersión sea mejor solvente que los  $\theta$ -solventes, ya que en las condiciones- $\theta$  las cadenas estabilizadoras pasan a ser mutuamente atractivas. Además, existe un claro contraste entre la estabilización estérica y la estabilización electrostática, y es la poca importancia que tiene la atracción de van der Waals en los sistemas estabilizados estéricamente. La naturaleza del punto- $\theta$  tiene otra clara e importante implicación y es su única dependencia con la naturaleza química de las cadenas estabilizadoras y del solvente en cuestión, con lo que debería ser en principio independiente del peso molecular del polímero estabilizador. Esto se ha encontrado experimentalmente tanto para polímeros monodispersos como polidispersos [39-43], no significando que la repulsión estérica entre partículas sea independiente del peso molecular del polímero estabilizador, sino que los factores termodinámicos que controlan la estabilidad son insensibles al peso molecular del polímero.

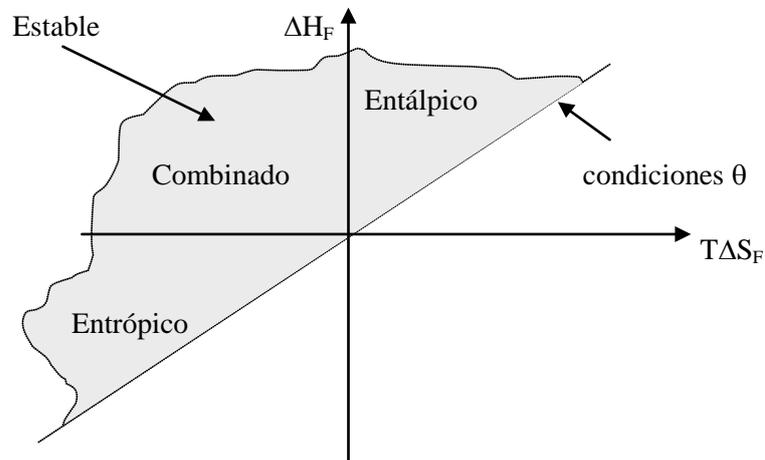
### **Bases termodinámicas de la estabilización estérica**

Cuando dos partículas estabilizadas estéricamente colisionan como consecuencia del movimiento Browniano, se produce un cambio en la energía libre de Gibbs del par de partículas. Si la colisión resultó efectiva podremos hablar de variación en la energía de Gibbs de floculación,  $\Delta G_F$ ,

que puede expresarse en función de las correspondientes variaciones entálpicas y entrópicas

$$\Delta G_F = \Delta H_F - T\Delta S_F \quad (25)$$

Para que las partículas recubiertas sean estables  $\Delta G_F \geq 0$ , por lo que se puede hablar de tres tipos de estabilización estérica [44] recogidos esquemáticamente en la Figura 9. Los ejes  $\Delta H_F$  y  $T\Delta S_F$  representan, respectivamente, las contribuciones entálpicas y entrópicas que deben restarse para obtener la energía libre de floculación. La línea de pendiente positiva unidad corresponde a  $\Delta G_F = 0$ , delimitando las regiones con valores positivos y negativos de  $\Delta G_F$ . A la izquierda de esta línea,  $\Delta G_F$  es positivo, mientras que a la derecha,  $\Delta G_F$  es negativo, de tal manera que representa el límite entre estabilidad y floculación catastrófica, con lo que esta línea es el lugar de todos los puntos- $\theta$ . Todas las dispersiones que se encuentran a la izquierda de este límite serán estables (región sombreada), mientras que las que se encuentren a la derecha serán inestables.



**Figura 9.** Diagrama entálpico-entrópico de dispersiones estabilizadas estéricamente.

Como se observa en la Figura 9, el espacio situado a la izquierda del límite de estabilidad se divide en tres dominios. En el cuadrante superior,  $\Delta H_F$  y  $\Delta S_F$  son positivos y  $\Delta H_F > T\Delta S_F$ . Si nos situamos en este cuadrante, que define la *estabilización entálpica*, podemos comprobar que los cambios en la entalpía promueven la estabilización, mientras los correspondientes cambios entrópicos favorecen la floculación. El cuadrante inferior se define cuando  $\Delta H_F$  y  $\Delta S_F$  son negativos y  $|\Delta H_F| > T|\Delta S_F|$ . Si nos situamos en este cuadrante, lo dicho anteriormente se invierte definiéndose la *estabilización entrópica*. El cuadrante intermedio, correspondiente a la *estabilización combinada* (entálpica-entrópica), es específico para valores positivos y negativos de  $\Delta H_F$  y  $\Delta S_F$ , respectivamente.

Está claro en la Figura 9 que es imposible pasar del cuadrante de estabilización entálpica al cuadrante de estabilización entrópica, sin pasar por el cuadrante de estabilización combinada. La transición de un cuadrante a otro puede producirse modificando alguno de los parámetros que controlan la estabilidad del sistema. Por ejemplo, si calentamos una dispersión estabilizada entálpicamente, provocamos un desplazamiento hacia la derecha, pudiendo llegar a la situación de floculación catastrófica si alcanzamos la UCFT. Por otro lado, si enfriamos una dispersión estabilizada entrópicamente, producimos el mismo efecto que en el caso anterior, llegando a flocular el sistema si alcanzamos la LCFT. Si añadimos al medio de dispersión un mal solvente para las cadenas estabilizadoras, provocamos un desplazamiento hacia la derecha en los tres cuadrantes definidos.

En la bibliografía [39], encontramos que las dispersiones estabilizadas con cadenas de óxido de etileno, como es nuestro caso, presentan un mecanismo de estabilización entálpica en fase acuosa. Resultados en la misma dirección se obtuvieron en trabajos previos realizados con surfactantes no-iónicos de la familia Genapol O [45].

### **Cuantificación de la estabilización estérica: DLVO extendida**

Desde los años 50, se han producido numerosos intentos para desarrollar teorías que describan la interacción entre partículas estabilizadas estéricamente. Según Napper [30], estas teorías surgieron en dos líneas bien diferenciadas:

- i. “Teorías ambiciosas”. Estas teorías intentan predecir la conformación del polímero en la interfase, a partir de las funciones de distribución de densidad de segmentos, y de esta forma predecir la interacción estérica [46-57].
- ii. “Teorías pragmáticas”. Estas teorías reconocen la dificultad de desarrollar una teoría general que describa la conformación del polímero en la interfase. Como alternativa, se determina experimentalmente la función de distribución de densidad de segmentos. Posteriormente, mediante modelos matemáticos, obtienen el espesor con el que calculan la interacción estérica [58-67].

Es precisamente este segundo grupo de teorías el que tiene hoy en día una gran aplicación, y en concreto los potenciales de interacción propuestos por Vincent y col. [67] están siendo recientemente aplicados con éxito [68-70, 25].

Centrándonos en este último grupo de teorías, fueron Mathai y Ottewill [59,60] y posteriormente Ottewill y Walker [61,62] los que iniciaron las bases de la estabilización de coloides por adsorción de polímeros no-iónicos, basándose en los trabajos de Fischer [58]. Se distinguen dos efectos:

- i. La introducción de un material más hidrofílico sobre la superficie de las partículas provoca una disminución de la constante de Hamaker. Esto se traduce en un descenso de la interacción atractiva entre las partículas, con lo que se estabiliza el coloide.

- ii. La energía potencial total de interacción entre partículas, dada por la teoría DLVO, se ve modificada por un término de interacción repulsiva, denominado interacción estérica.

Con respecto al primer punto, Mathai y Ottewill [60], siguiendo los trabajos de Vold [71], consideran la necesidad de modificar la expresión de la energía potencial atractiva (Ecuación 4) introduciendo la constante de Hamaker  $A_{33}$ , para el material adsorbido. Considerando que la constante de Hamaker ( $A$ ) presente en el potencial atractivo clásico de la teoría DLVO se divide en dos partes [8] (la constante de Hamaker de las dos partículas interaccionando en el vacío ( $A_{11}$ ) y la constante de Hamaker para la interacción entre moléculas de agua ( $A_{22}$ )), relacionadas mediante la siguiente ecuación:

$$A = \left( \sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2 \quad (26)$$

Estos autores obtienen la siguiente expresión para la energía potencial atractiva entre dos partículas recubiertas homogéneamente con una capa de polímero no-iónico de espesor  $\delta$ :

$$V_A = -\frac{1}{12} \left\{ \begin{aligned} & \left( \sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left( \frac{a+\delta}{H} \right) + \left( \sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{11}} \right) \left( \frac{a}{H+2\delta} \right) + \\ & + \frac{4 \left( \sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left( \sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{11}} \right) (a+\delta)}{\left( \frac{H+\delta}{a} \right) (2+\delta)} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Vincent y col. [63,65], siguiendo también los trabajos de Vold [71], consideran la expresión del potencial atractivo dada por la teoría clásica de la DLVO como correcta, introduciendo las modificaciones sólo a nivel de la constante de Hamaker. Siguiendo la misma nomenclatura que en el caso anterior, la constante de Hamaker efectiva para las partículas recubiertas quedaría como

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_c})^2 \quad (28)$$

donde

$$A_c = [\phi \sqrt{A_{33}} + (1-\phi)\sqrt{A_{22}}]^2 \quad (29)$$

siendo  $A_c$  la constante de Hamaker de la cubierta de polímero y  $\phi$  la fracción de volumen del mismo.

En algunos trabajos recientes, se suele considerar la constante de Hamaker de la partícula recubierta equivalente a la obtenida experimentalmente de los resultados de estabilidad de las partículas sin recubrir [25,68], en base a que, según el procedimiento de Vincent (Ecuación 29), la constante de Hamaker calculada para la cubierta de polímero se diferencia en menos del 5% de la constante de Hamaker del solvente puro.

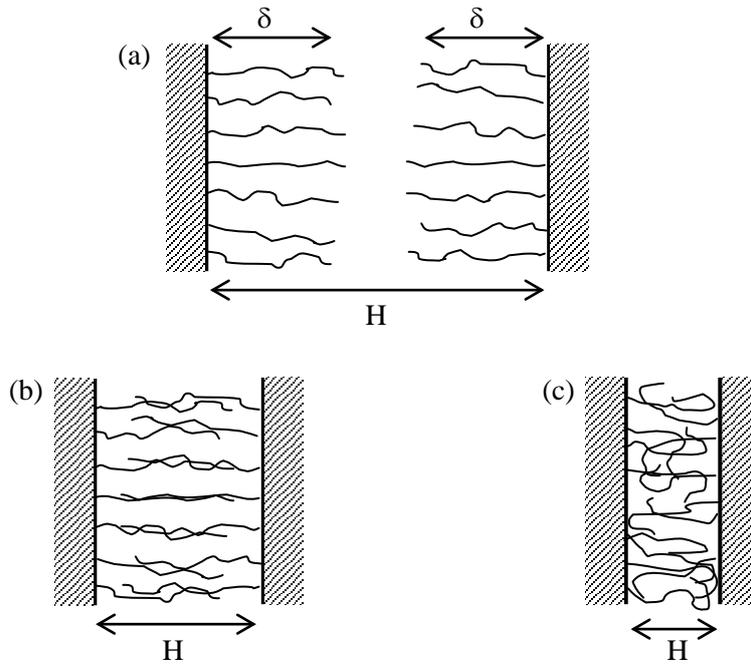
Con respecto al segundo punto, es decir, a la necesidad de obtener una expresión de la energía potencial de interacción estérica, Ottewill y Walker [61] fueron, junto con Fisher [58], los primeros en ofrecer una expresión al respecto. En concreto, en el primer trabajo se deduce la siguiente expresión

$$V_s = \frac{4\pi c_\delta^2}{3V_1 \rho_2^2} (\psi_1 - \chi_1) \left( \delta - \frac{H}{2} \right)^2 \left( 3a + 2\delta + \frac{H}{2} \right) \quad (30)$$

donde  $\psi_1$  es un parámetro entrópico de mezcla de las moléculas de polímero en la región de contacto (para una mezcla ideal toma el valor de 0.5);  $\chi_1$  es el parámetro de Flory-Huggins, que caracteriza la interacción de la molécula adsorbida con el solvente;  $c_\delta$  es la concentración de polímero en la capa; y  $\rho_2$  es la densidad del material adsorbido. Como se puede observar en la Ecuación 30, este potencial puede ser atractivo si  $\chi_1 > 0.5$ ;

repulsivo si  $\chi_1 < 0.5$ ; o nulo si  $\chi_1 = 0.5$ . Esta última consideración está de acuerdo con las condiciones theta predichas por Flory y Krigbaum [36, 37].

La principal desventaja de esta aproximación (Ecuación 30) puede ser el hecho de no considerar el dominio de interacción estérica de compresión de las cadenas estabilizadoras y, por consiguiente, la contribución elástica a la energía libre. Evans y Napper [72] distinguen tres dominios claramente diferenciados en la interacción de partículas coloidales estabilizadas estéricamente (ver Figura 10).



**Figura 10.** Representación esquemática de los tres dominios de aproximación de partículas estabilizadas estéricamente: (a) dominio sin interacción ( $H > 2\delta$ ); (b) dominio de interpenetración ( $\delta \leq H \leq 2\delta$ ); (c) dominio de interpenetración más compresión ( $H < \delta$ ).

Posteriormente, Vincent y col. [65, 67], basándose en los dos dominios de interacción estérica (b y c en la Figura 10), distingue dos efectos estabilizadores:

- i. Efecto osmótico ( $H < 2\delta$ ). Cuando las superficies de las partículas se aproximan a una distancia menor que el doble del espesor de la capa de polímero, las capas adsorbidas comienzan a interpenetrarse, originando una zona de contacto de alta densidad de segmentos de polímero. Fischer [58] fue el primero en discutir las consecuencias de este fenómeno. Como consecuencia de este aumento local en la concentración de cadenas estabilizadoras, la presión osmótica del solvente en esta zona es menor que en las regiones externas, originándose en un buen solvente un flujo espontáneo del mismo hacia este lugar, lo que provoca la separación de las partículas.
- ii. Efecto elástico ( $H < \delta$ ). Cuando las superficies de las partículas se aproximan a una distancia menor que el espesor de la capa estabilizadora, entra en juego un efecto adicional. Al menos algunas de las moléculas de polímero sufren una compresión elástica. Esto origina una reducción en el número posible de conformaciones, que se traduce en una reducción de la entropía configuracional.

Estos efectos van a depender de la naturaleza del disolvente, de manera que en un buen disolvente será más importante el efecto osmótico, mientras que al aproximarse el disolvente a las condiciones  $\theta$ , predominará el efecto elástico.

El término osmótico,  $V_{\text{osm}}$ , cuando  $H < 2\delta$  se expresa como [67]:

$$V_{\text{osm}} = \frac{4\pi a}{v_1} (\phi)^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \left( \delta - \frac{H}{2} \right)^2 \quad (31)$$

donde  $v_1$  es el volumen molar de una molécula de solvente;  $\phi$  es la fracción de volumen efectiva del polímero; y  $\chi$  es el parámetro de solvencia de Flory-Huggins.

Cuando  $H < \delta$ , aparece el término elástico. En esta situación de compresión e interpenetración, los términos osmótico y elástico quedan como [67]:

$$V_{\text{osm}} = \frac{4\pi a}{v_1} (\phi)^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \delta^2 \left[ \left( \frac{H}{2\delta} \right) - \frac{1}{4} \ln \left( \frac{H}{\delta} \right) \right] \quad (32)$$

$$V_{\text{elas}} = \left( \frac{2\pi a}{Pm} \phi \delta^2 \rho \right) \left\{ \begin{array}{l} \frac{H}{\delta} \ln \left[ \frac{H}{\delta} \left( \frac{3-H/\delta}{2} \right)^2 \right] - \\ -6 \ln \left( \frac{3-H/\delta}{2} \right) + 3 \left( 1 - \frac{H}{\delta} \right) \end{array} \right\} \quad (33)$$

donde  $Pm$  es el peso molecular del polímero estabilizador y  $\rho$  su densidad.

Como se puede observar en las ecuaciones 31 y 32, sólo el término osmótico depende de la interacción soluto-solvente, a través del parámetro  $\chi$ . En este sentido, el potencial de interacción osmótica muestra un comportamiento análogo al potencial de interacción estérica propuesto por Ottewill y Walker. Es decir, este potencial puede ser atractivo, repulsivo o nulo, dependiendo del valor que tenga el parámetro  $\chi$ .

Llegados a este punto, queremos presentar lo que vamos a considerar como teoría DLVO extendida. Como ya se dijo anteriormente, la energía total de interacción entre dos partículas se tiene que modificar en un término de repulsión estérica. Por todo lo expuesto anteriormente, vamos a considerar los potenciales propuestos por Vincent para los dos dominios de interacción estérica. De esta forma, la energía total de interacción queda como:

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (34)$$

$$V_S = V_{\text{osm}} + V_{\text{elas}} \quad (35)$$

### Respuestas del sistema a la concentración de electrolito

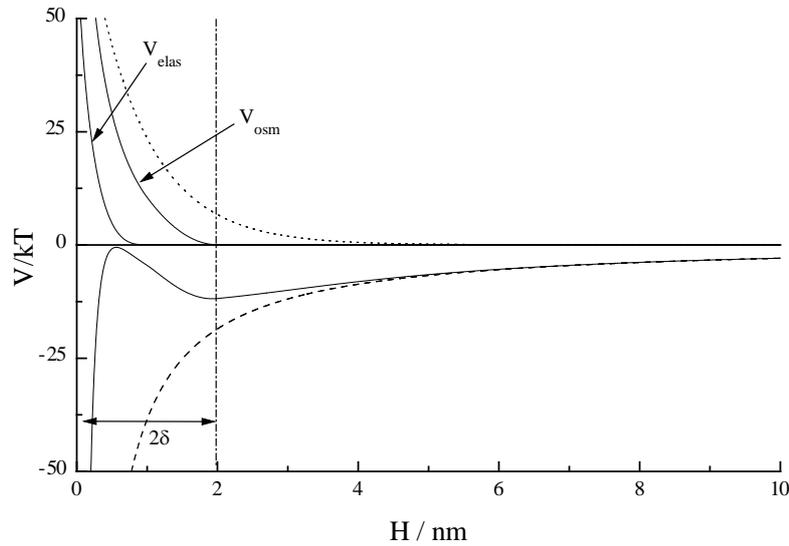
Nos gustaría, en este momento, realizar una clasificación de los sistemas coloidales en función de la diferente respuesta a la concentración de electrolito (Tabla 1). De todo lo expuesto anteriormente, podemos hablar de sistemas coloidales *estabilizados electrostáticamente*, los cuales son sensibles a la presencia de electrolito en el medio, sistemas *estabilizados electroestéricamente*, cuya contribución estérica es menor en valor absoluto que la interacción de van der Waals, por lo que el sistema sigue siendo sensible a la concentración de electrolito y, finalmente, hablaremos de sistemas *estabilizados estéricamente* cuando la contribución estérica sea superior a la interacción de van der Waals, por lo que la floculación mediante electrolito no es accesible.

La única diferencia con la clasificación clásica [30] recae en el hecho de que ésta última considera la estabilización electroestérica cuando las cadenas estabilizadoras están cargadas, caso común de los polielectrolitos.

Estabilización	$V_s$	Agregación
Electrostática	$= 0$	c.c.c.
Electroestérica	$<  V_A $	c.c.c.
Estérica	$>  V_A $	CTF, CFP, CFV

**Tabla 1.** Tipos de estabilización para un sistema coloidal con energía total de interacción  $V_T = V_A + V_R + V_s$ .

En las Figuras 11-14, donde aparece el diagrama de la energía potencial total de interacción entre dos partículas ( $a = 200$  nm;  $A = 1 \cdot 10^{-20}$  J;  $\psi_0 = 20$  mV) con diferentes contribuciones estéricas, se observa claramente la diferencia establecida entre estabilización electroestérica y estérica.

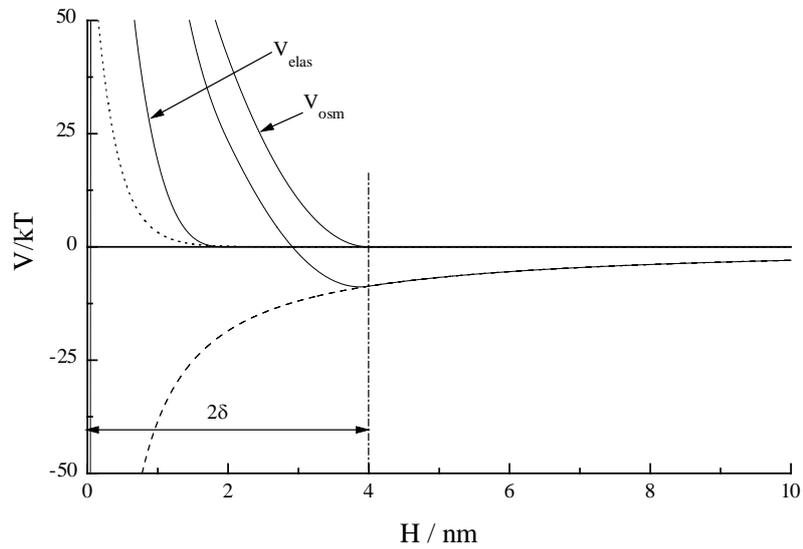


**Figura 11.** Energía de interacción entre partículas estabilizadas electrostéricamente utilizando la teoría DLVO extendida.

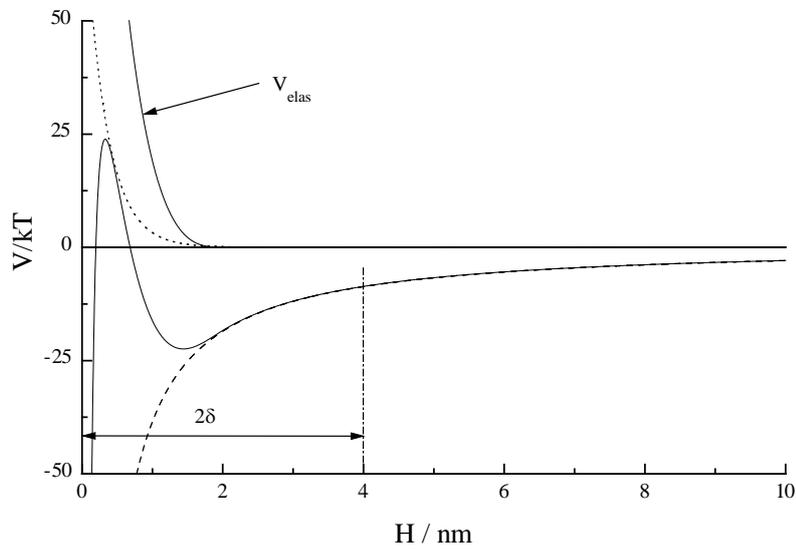
En la Figura 11 se ha considerado una interacción estérica con las siguientes características:  $\chi = 0.45$ ;  $\rho = 1.0 \text{ g/cm}^3$ ;  $\phi = 0.1$ ; y  $\delta = 1.0 \text{ nm}$ . Con este potencial de interacción estérica adicional, el sistema coloidal ha pasado a tener una c.c.c. de 150 mM, frente a la c.c.c. de 62 mM que tenían las partículas sin recubrir (ver Figura 3). Sin embargo, la magnitud de esta barrera de potencial estérica no es suficiente para resistir la interacción atractiva después de haber apantallado la contribución repulsiva eléctrica.

En las Figuras 12-14, donde se ha aumentado el espesor de la capa estabilizadora ( $\delta$ ) a 2 nm, se observa el comportamiento característico de un sistema estabilizado estéricamente. Sucesivamente, comprobamos el comportamiento en un buen solvente ( $\chi < 0.5$ ), en un solvente  $\theta$  ( $\chi = 0.5$ ) y en un mal solvente ( $\chi > 0.5$ ). En todos los casos, para asegurar el apantallamiento de la repulsión eléctrica, la concentración iónica utilizada fue 1 M.

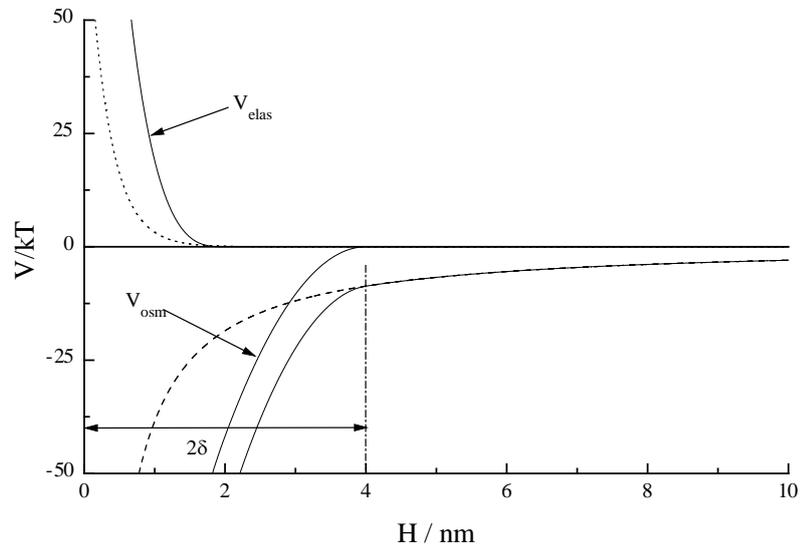
## Estabilización estérica



**Figura 12.** Energía de interacción entre partículas estabilizadas estéricamente utilizando la teoría DLVO extendida en un buen solvente ( $\chi = 0.45$ ).



**Figura 13.** Energía de interacción entre partículas estabilizadas estéricamente utilizando la teoría DLVO extendida en un solvente- $\theta$  ( $\chi = 0.5$ ).



**Figura 14.** Energía de interacción entre partículas estabilizadas estéricamente utilizando la teoría DLVO extendida en un mal solvente ( $\chi = 0.55$ ).

En el caso de un buen solvente (Figura 12), la barrera de potencial estérico es muy superior a la energía potencial de van der Waals. Por mucho que aumentemos la concentración de electrolito, el sistema mantiene su alta estabilidad. En las condiciones  $\theta$  (Figura 13), la contribución osmótica, que domina a la elástica, se anula. En estas condiciones, las partículas pueden sufrir el fenómeno de floculación, al caer dentro del mínimo secundario. Cuando nos encontramos en las condiciones de un mal solvente (Figura 14), las cadenas estabilizadoras pasan a ser mutuamente atractivas, produciéndose el fenómeno de *floculación catastrófica*.

### Otros fenómenos importantes: “deplexión” y fuerzas de hidratación

Queremos mencionar brevemente otros fenómenos importantes que afectan la estabilidad coloidal de los sistemas.

- i. *Efecto del polímero libre.* La floculación inducida debido a la presencia de polímero libre en solución se conoce como *floculación por deplexión*. El origen de la fuerza responsable de este tipo de floculación fue reconocida en primer lugar por Asakura y Oosawa [73]. Esta fuerza aparece cuando las partículas se aproximan hasta distancias tan cercanas como para excluir las cadenas de polímero en la región de acercamiento. Groseramente, el desplazamiento de las moléculas de polímero ocurre si la distancia entre partículas es menor que el “diámetro” de estas moléculas. Bajo estas condiciones, se produce una compresión del polímero, originándose un descenso en la entropía configuracional (desfavorable termodinámicamente). Para evitar esto, el polímero se desplaza. Al desplazarse, aparecen “microreservorios” de solvente, esencialmente puro, en el espacio entre partículas. En estas condiciones está favorecido el acercamiento entre partículas, ya que, en un buen disolvente, las moléculas del mismo que se encuentren localizadas en estos “microreservorios” pasarán espontáneamente al seno de la disolución, reduciendo la energía libre del sistema. Por otro lado, la presencia del polímero libre puede provocar el fenómeno de *estabilización por deplexión* [74,75]. Sin embargo, la confirmación experimental de este fenómeno sigue constituyendo una cuestión abierta.
- ii. *Fuerzas de hidratación.* Existen sistemas coloidales que se comportan siguiendo la teoría DLVO a bajas concentraciones de electrolito. Conforme añadimos electrolito al medio, disminuye la estabilidad coloidal de las partículas, hasta alcanzarse la concentración crítica de coagulación (c.c.c). Si seguimos añadiendo electrolito, aparece un comportamiento no DLVO. A partir de cierta concentración salina, conocida como concentración crítica de estabilización (c.c.e.), el sistema vuelve a ser estable. Este fenómeno se explica debido a una

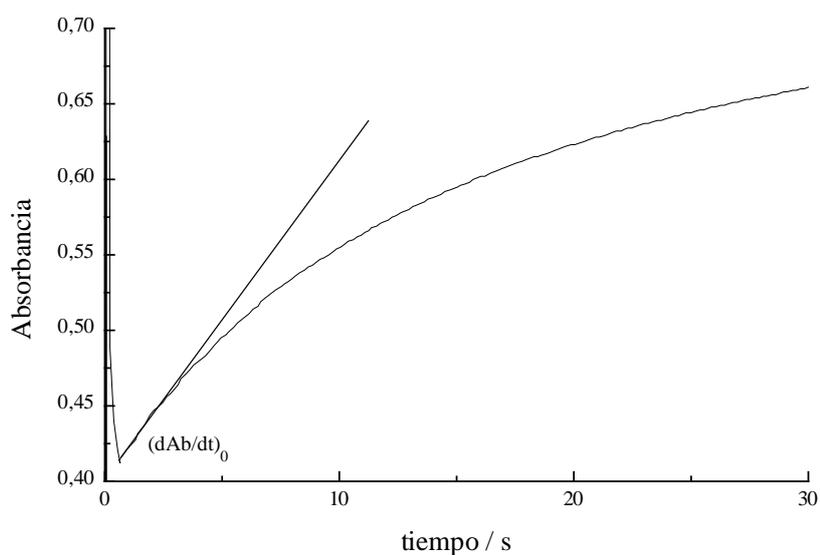
hidratación de la superficie de las partículas (estructuración local de las moléculas de agua). Este fenómeno parece estar dirigido en algunos sistemas cargados negativamente por la unión de cationes hidratados a la superficie de las partículas [76-79]. En algunos sistemas coloidales biológicos, cuya superficie se encuentra recubierta por moléculas de proteína, la propia hidrofiliidad de la proteína parece dirigir el proceso de hidratación [80,81]. En ambos casos, la estructuración de las moléculas de agua alrededor de la superficie disminuye la energía libre del sistema. Al aproximarse las partículas, se producen deshidrataciones locales que tienden a producir un aumento en la energía libre del sistema, apareciendo una fuerza repulsiva [82].

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Para seguir el proceso de agregación se mide la variación de la absorbancia de la suspensión con el tiempo. En una cubeta de cuarzo, de 1 cm de paso, se añade 2.4 ml de muestra de suspensión de látex o de complejo látex surfactante, a una concentración óptima, que habrá sido previamente determinada. El medio de la suspensión se tamponará utilizando las disoluciones reguladoras ya descritas. A continuación, se añade con una jeringa 0.6 ml de solución de electrolito. La inyección se realiza de forma rápida para garantizar una adecuada homogeneización del sistema.

En el momento de la inyección (Figura 15) se produce una disminución brusca de la absorbancia, como consecuencia de la dilución del sistema. A continuación, comienza un aumento lineal de la absorbancia, originado por la formación de dímeros. La linealidad se pierde a lo largo del experimento debido a la formación de agregados de mayor tamaño.

El proceso se sigue gracias a un programa de ordenador, realizado por nuestro compañero A. Puertas, que nos permite trazar y obtener los valores de la pendiente en los momentos iniciales, cuando sólo existen dímeros en la suspensión.



**Figura 15.** Variación de la absorbancia con el tiempo en un experimento de agregación.

### Determinación de las condiciones de medida

La turbidimetría ha sido una técnica utilizada clásicamente en el estudio de la agregación coloidal. El factor de estabilidad puede determinarse fácilmente, relacionando las pendientes iniciales en los procesos de agregación rápidos (DLCA) y lentos (RLCA):

$$W = \frac{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{0,r}}{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{0,l}} = \frac{\left(\frac{dAb}{dt}\right)_{0,r}}{\left(\frac{dAb}{dt}\right)_{0,l}} \quad (36)$$

donde  $\tau$  representa la turbidez, relacionada directamente (salvo un factor) con la absorbancia (Ab); y t es el tiempo.

Por otro lado, la constante de agregación puede calcularse a partir de la pendiente inicial [83], utilizando la siguiente expresión:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_0 = 230 \left(\frac{dAb}{dt}\right)_0 = \left(\frac{1}{2}\sigma_2 - \sigma_1\right) k_{11} n_0^2 \quad (37)$$

donde  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  son las secciones eficaces del monómero y dímero, respectivamente; y  $n_0^2$  es el número inicial de monómeros. Esta constante de formación de dímeros se define a partir de la ecuación cinética a tiempo cero [84]:

$$-\frac{dn_0}{dt} = k_{11} n_0^2 \quad (38)$$

Si comparamos la Ecuación 38 con las Ecuaciones 14 y 15, podemos comprobar que la relación existente entre esta constante y la constante cinética de Smoluchowski es

$$k_{11} = 2 k_{\text{cinet}} \quad (39)$$

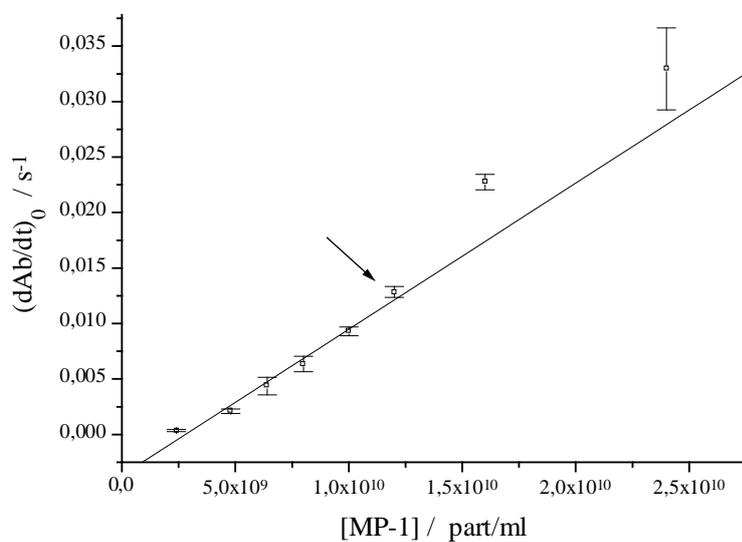
Si utilizamos la aproximación Rayleigh-Gans-Debye (RGD) para calcular las secciones eficaces ( $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ ), tenemos que llegar a una situación de “compromiso” en la elección de la longitud de onda ( $\lambda_0$ ) y el número de partículas ( $n_0$ ), utilizados durante el experimento de agregación. Por un lado, las condiciones experimentales ( $\lambda_0$ ,  $n_0$ ) tienen que ser adecuadas para conseguir un incremento de absorbancia suficiente en el proceso de agregación, sin que se produzcan efectos de dispersión múltiple [85]. Por otro lado, debemos cumplir en lo posible la aproximación fundamental de la teoría RGD

$$\frac{4\pi a}{\lambda_0} n(m-1) \ll 1 \quad (40)$$

donde  $n$  es el índice de dispersión del medio (1.33 para el agua); y  $m$  es el índice de refracción relativo del poliestireno (1.2 respecto al agua). Esto ocurre para valores de  $\alpha \leq 1.5$ , donde  $\alpha$  viene dado por

$$\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda_0} n \quad (41)$$

En primer lugar, elegiremos la longitud de onda a utilizar y comprobaremos experimentalmente la magnitud de la variación de absorbancia en condiciones DLCA. Esto se realizará a diferentes concentraciones de partículas, para determinar la concentración a partir de la cual se produce dispersión múltiple (ver Figura 16).



**Figura 16.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  en condiciones DLCA con  $n_0$  para el látex PS-S a  $\lambda_0 = 900 \text{ nm}$ .

Después de encontrar las condiciones óptimas de medida, podemos calcular las secciones eficaces ( $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ ) mediante las expresiones [86,87]:

$$\sigma_1 = \frac{4}{9} \pi a^2 \alpha^4 (m-1)^2 \int_0^\pi \left\{ \left( 3 \frac{\sin u - u \cos u}{u^3} \right)^2 (1 + \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta \right\} d\vartheta \quad (42)$$

$$\sigma_2 = \frac{4}{9} \pi a^2 \alpha^4 (m-1)^2 \int_0^\pi \left\{ \begin{array}{l} \left( 3 \frac{\sin u - u \cos u}{u^3} \right)^2 (1 + \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta \times \\ \left( 2 + 2 \frac{\sin(2ah)}{2ah} \right) \end{array} \right\} d\vartheta \quad (43)$$

donde  $\vartheta$  es el ángulo de dispersión;  $u=2\alpha \sin (\vartheta/2)$ ; y  $h=(4\pi/\lambda_0) n \sin (\vartheta/2)$ .

Para finalizar este apartado, queremos presentar una tabla que reúna las condiciones óptimas de medida utilizadas en los experimentos de agregación, junto con el valor de las diferentes magnitudes de interés.

Látex	$\lambda_0$ (nm)	$n_0$ (p/m <sup>3</sup> )	$\alpha$	$\sigma_1$ (m <sup>2</sup> )	$\sigma_2$ (m <sup>2</sup> )
PS-S	900	$1.2 \cdot 10^{16}$	1.92	$2.6775 \cdot 10^{-14}$	$6.4646 \cdot 10^{-14}$
PS-C	800	$2.0 \cdot 10^{16}$	1.58	$8.9406 \cdot 10^{-15}$	$2.1803 \cdot 10^{-14}$
PS-CAT	600	$5.0 \cdot 10^{16}$	1.34	$2.2995 \cdot 10^{-15}$	$5.6439 \cdot 10^{-15}$

**Tabla 2.** Características de los experimentos de agregación.

Las integrales de las Ecuaciones 42 y 43 fueron resueltas numéricamente con la versión 2.2 para Windows del programa comercial Mathematica.

Como podemos observar en la Tabla 2, las condiciones óptimas de medida se desvían de la “idealidad” ( $\alpha \leq 1.5$ ) conforme aumenta el tamaño de partícula. En este sentido, algunos autores han comprobado la validez de la aproximación RGD [83,86], proporcionando el error cometido en la determinación de los factores ópticos. Cuando  $\alpha < 1.5$ , la determinación de estos factores tiene un error asociado aproximado del 10%. Cuando  $1.5 < \alpha < 3.0$ , el error asociado aproximado asciende al 20%.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### Partículas sin recubrir

El estudio exhaustivo de la estabilidad coloidal de las partículas sin recubrir es un paso fundamental y necesario para estudiar posteriormente el efecto que sobre la estabilidad coloidal de estos sistemas, provoca la presencia en la interfase de un surfactante no-iónico.

El objetivo de este primer paso será la determinación de la concentración crítica de coagulación (c.c.c.), el potencial superficial ( $\psi_0$ ) y la constante de Hamaker (A). Para determinar las dos últimas variables ( $\psi_0$  y A) de forma correcta, es necesario ajustar completamente la curva W-C con las expresiones adecuadas. Este ajuste se realiza de forma automática mediante un programa informático. Además de utilizar este procedimiento, aplicaremos la conocida aproximación de Reerink y Overbeek [88] para tal efecto. Esta aproximación nos permite determinar de forma directa el potencial superficial con esta sencilla expresión

$$\psi_0 = 0.1028 \operatorname{arctanh} \sqrt{\frac{(\mathrm{d} \log W / \mathrm{d} \log C)}{2.15 \cdot 10^9 a}} \quad (44)$$

donde a es el radio de las partículas expresado en metros y  $\mathrm{d} \log W / \mathrm{d} \log C$  es la pendiente de la gráfica  $\log W - \log C$ . El resultado del potencial se obtiene en Voltios.

El trabajo original de Reerink y Overbeek [88] plantea que, una vez obtenido el potencial mediante este procedimiento, se represente el factor de estabilidad con el potencial obtenido para ajustar la constante de Hamaker con la c.c.c. Sin embargo, es frecuente el uso de otra expresión sencilla para determinar la constante de Hamaker. Considerando el potencial de interacción nulo ( $V_T = 0$ ) y un electrolito simétrico 1:1, se encuentra una expresión para la c.c.c del tipo

$$\text{c.c.c.} = \text{cte} \frac{\gamma^4}{A^2} \quad (45)$$

Si combinamos esta expresión con la Ecuación 44, se obtiene la siguiente expresión para la constante de Hamaker:

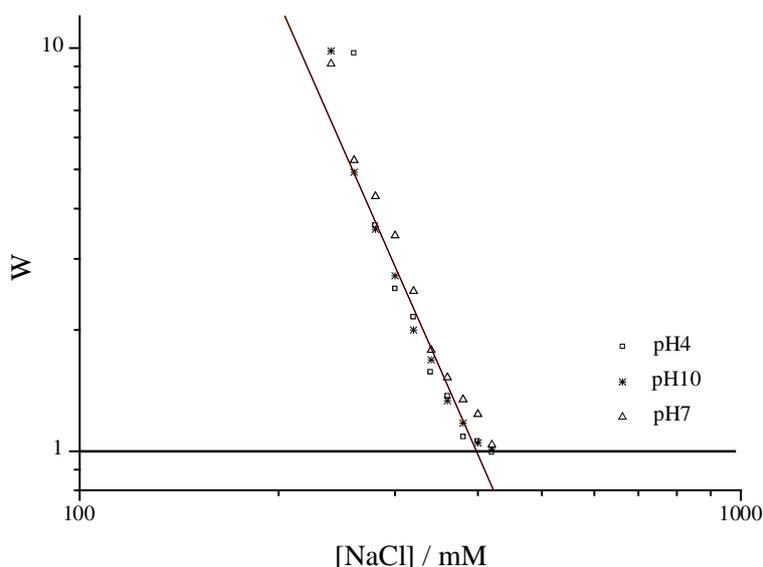
$$A = \sqrt{\frac{1.73 \cdot 10^{-57} (\text{d log } W / \text{d log } C)^2}{a^2 (\text{c.c.c.})}} \quad (46)$$

El radio de las partículas se expresa en metros y la c.c.c. en mol/l. El resultado de la constante de Hamaker se obtiene en Julios.

Las Ecuaciones 44 y 46 son válidas para un electrolito simétrico 1:1 a 25°C.

Después de este comentario, vamos a comenzar presentando los resultados del sistema más simple. Como se observa en la Figura 17, la estabilidad del látex sulfato (PS-S) no depende del pH. Este resultado era de esperar, considerando las características ácido fuerte de sus grupos superficiales y, por consiguiente, su carga constante. Los valores del potencial superficial y la constante de Hamaker, calculados según la aproximación de Reerink y Overbeek, fueron  $(9.6 \pm 0.3)$  mV y  $(1.23 \pm 0.13) \cdot 10^{-21}$  J, respectivamente. La c.c.c. resultó ser de  $(390 \pm 30)$  mM.

Resultados experimentales



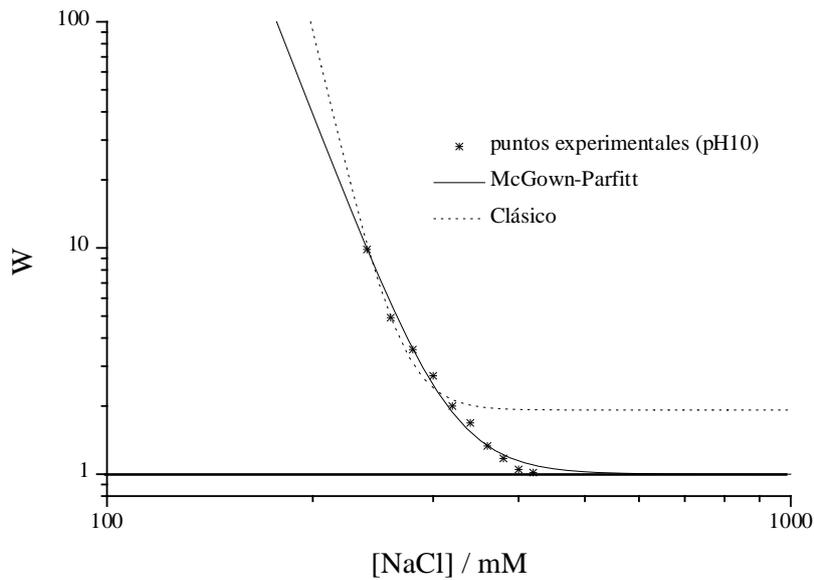
**Figura 17.** Dependencia de  $W$  con  $[NaCl]$  para el látex PS-S a diferentes pHs.

A pesar de la justificación dada anteriormente en apoyo de la utilización del factor de estabilidad propuesto por McGown y Parfitt (Ecuación 22) como expresión correcta, en este caso hemos querido utilizar también la expresión clásica (Ecuación 21). Como es lógico, la expresión utilizada para la energía potencial total de interacción es la proporcionada por la teoría DLVO. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos del ajuste utilizando ambas expresiones para el factor de estabilidad. Cuando no consideramos el efecto hidrodinámico ( $\beta = 1$ ), los resultados obtenidos mediante ambas expresiones son equivalentes. En este caso, la magnitud del potencial atractivo es pequeña, como indica la baja constante de Hamaker, por lo que la inclusión del mismo en la expresión del factor de estabilidad no tiene ningún efecto. Sin embargo, al introducir el efecto hidrodinámico ( $\beta = Ec.23$ ), el comportamiento ya no es el mismo. Cuando se utiliza la expresión de McGown y Parfitt, la inclusión de este efecto provoca un ligero aumento de la constante de Hamaker, mientras que el potencial superficial se mantiene aproximadamente constante. La expresión

clásica del factor de estabilidad proporciona en esta ocasión resultados erróneos, debido a la incapacidad de ajustar los puntos experimentales (ver Figura 18).

Efecto hidrodinámico	W (McGown y Parfitt)		W (clásico)	
	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)
$\beta = 1$	14.60	1.41	14.65	1.42
$\beta = Ec.23$	14.55	1.90	18.36	3.39

**Tabla 3.** Potencial superficial y constante de Hamaker obtenidos utilizando la teoría DLVO para el látex PS-S.



**Figura 18.** Dependencia teórica de  $W$  frente a  $[NaCl]$  para el látex PS-S considerando el efecto hidrodinámico.

Si nos detenemos un momento en los valores que obtuvimos mediante la aproximación de Reerink y Overbeek, resulta sorprendente comprobar cómo este procedimiento tan simple proporciona resultados similares, destacando quizás las discrepancias obtenidas en el valor del potencial superficial.

A continuación, vamos a presentar el comportamiento mostrado por los látex de carga superficial variable. A partir de este momento, los resultados de potencial superficial y constante de Hamaker obtenidos por ajuste completo de la curva se han calculado utilizando la expresión del factor de estabilidad propuesta por McGown y Parfitt. Queremos mencionar que, al igual que realizamos con el látex PS-S, los ajustes se hicieron también utilizando la expresión clásica de dicho factor. En este sentido, los resultados son equivalentes a los ya comentados para el látex PS-S.

En las Figuras 19 y 20 se representa la dependencia del factor de estabilidad con la concentración de electrolito, a diferentes pHs, para los látex PS-C y PS-CAT respectivamente. Observamos una marcada dependencia de la estabilidad coloidal del látex carboxilo (PS-C) en el intervalo de pH estudiado. En este intervalo de pH (5-10), la carga superficial varía en valor absoluto, según los estudios potenciométricos, entre 3 y 21  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Como consecuencia de este incremento de carga, la energía potencial de interacción eléctrica del sistema aumenta, creciendo la estabilidad coloidal del mismo (c.c.c.). Por otro lado, para el látex catiónico (PS-CAT), la carga superficial varía entre 8.5 y 4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , en el intervalo de pH estudiado (6-10). En este caso, la estabilidad coloidal del sistema no depende tan marcadamente del pH. Sólo cuando la carga superficial del látex es mínima (4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a pH 10), observamos una disminución en la concentración crítica de coagulación. La diferente magnitud de la variación de carga superficial frente al pH, en ambas dispersiones, puede ser una explicación de su diferente dependencia c.c.c.-pH.

ESTABILIDAD COLOIDAL

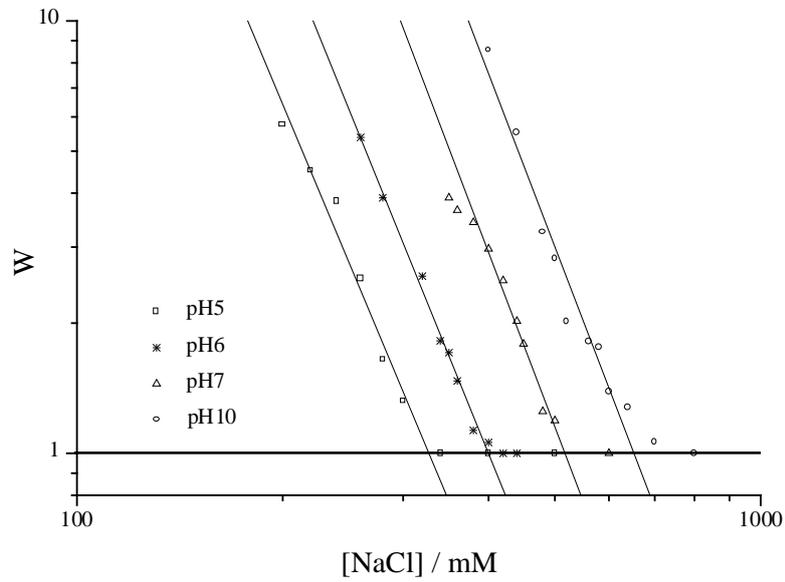


Figura 19. Dependencia de  $W$  con  $[\text{NaCl}]$  para el látex PS-C a diferentes pHs.

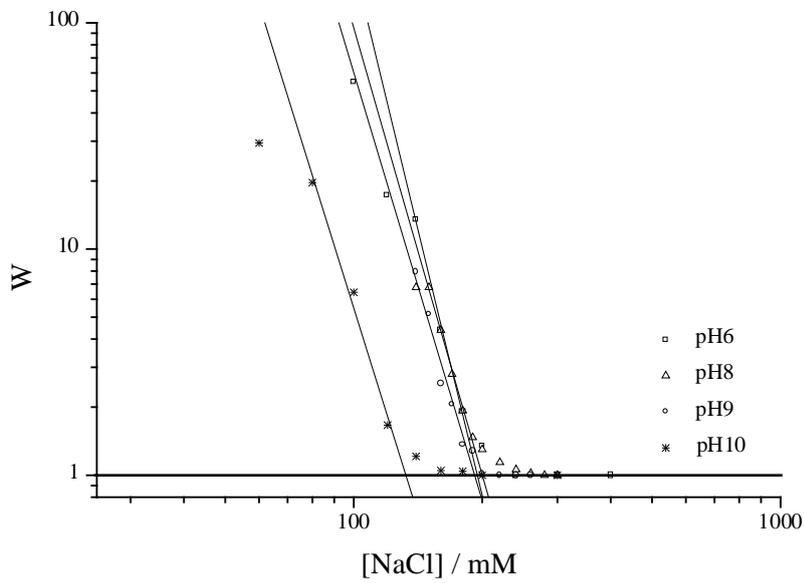


Figura 20. Dependencia de  $W$  con  $[\text{NaCl}]$  para el látex PS-CAT a diferentes pHs.

Resultados experimentales

Continuando con la línea propuesta, en las Tablas 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos a partir de la linealización de Reerink y Overbeek para los látex PS-C y PS-CAT.

pH	c.c.c. (mM)	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)
5	$330 \pm 80$	$11.1 \pm 0.7$	$1.8 \pm 0.4$
6	$400 \pm 30$	$11.3 \pm 0.4$	$1.69 \pm 0.17$
7	$520 \pm 40$	$11.7 \pm 0.5$	$1.6 \pm 0.3$
10	$650 \pm 50$	$11.6 \pm 0.6$	$1.40 \pm 0.23$

**Tabla 4.** *Potencial superficial y constante de Hamaker obtenidos utilizando la aproximación de Reerink y Overbeek para el látex PS-C.*

pH	c.c.c. (mM)	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)
6	$195 \pm 30$	$20.2 \pm 1.0$	$7.7 \pm 1.6$
8	$200 \pm 24$	$18.5 \pm 0.8$	$6.4 \pm 0.6$
9	$190 \pm 70$	$18.1 \pm 1.4$	$6.2 \pm 2.0$
10	$130 \pm 60$	$17.8 \pm 1.5$	$7.2 \pm 2.1$

**Tabla 5.** *Potencial superficial y constante de Hamaker obtenidos utilizando la aproximación de Reerink y Overbeek para el látex PS-CAT.*

Los resultados más destacables de las tablas anteriores van en dos líneas. Por un lado, mientras que en el látex carboxilo (PS-C) el potencial superficial se mantiene constante al variar la carga superficial, en el látex catiónico (PS-CAT) existe una clara disminución del potencial superficial conforme la carga superficial disminuye. Sin embargo, los errores experimentales a los que están sujetas las medidas podrían llegar a enmascarar el resultado. Otros autores han encontrado que, en algunos látex carga-pH dependiente, el potencial superficial varía con la carga, mientras que en otras dispersiones de características similares se mantiene constante

[18]. Por otro lado, las constantes de Hamaker obtenidas en ambos sistemas son muy diferentes en magnitud.

Los resultados obtenidos mediante el ajuste completo de los puntos experimentales, mostrados en las Tablas 6 y 7, no suponen una modificación significativa en cuanto a lo anteriormente expuesto. Al igual que ocurría con el látex PS-S, el ajuste completo de la curva W-C proporciona valores para el potencial superficial ligeramente superiores a los proporcionados por la aproximación de Reerink y Overbeek, mientras que la constante de Hamaker es del mismo orden. Del mismo modo, la inclusión del efecto hidrodinámico desplaza la constante de Hamaker hacia valores algo superiores.

pH	Sin efecto hidrodinámico		Con efecto hidrodinámico	
	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)
5	15.95	1.76	15.74	2.36
6	16.39	1.71	16.11	2.24
7	16.86	1.59	16.70	2.10
10	16.14	1.24	16.10	1.74

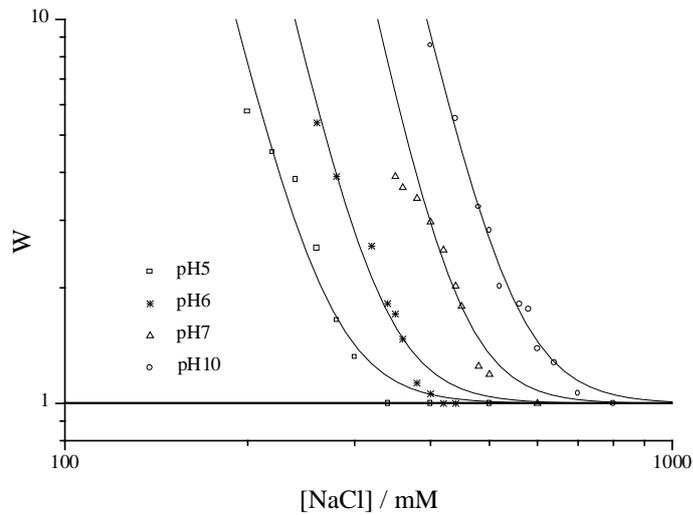
**Tabla 6.** Potencial superficial y constante de Hamaker obtenidos utilizando la teoría DLVO para el látex PS-C.

pH	Sin efecto hidrodinámico		Con efecto hidrodinámico	
	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)
6	24.57	6.06	24.39	7.16
8	24.06	5.74	23.88	6.84
9	25.54	6.92	25.37	8.07
10	21.59	5.47	21.43	6.75

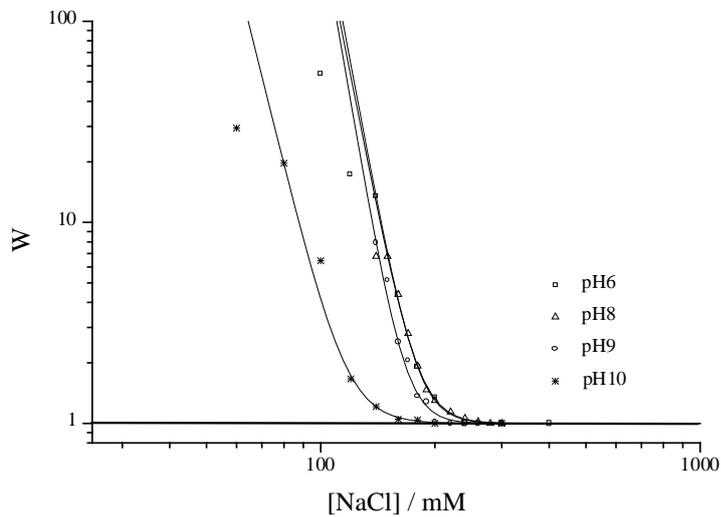
**Tabla 7.** Potencial superficial y constante de Hamaker obtenidos utilizando la teoría DLVO para el látex PS-CAT.

## Resultados experimentales

En las Figuras 21 y 22 se observa que la expresión del factor de estabilidad propuesto por McGown y Parfitt, junto con la teoría DLVO proporcionan una excelente descripción de los resultados experimentales.



**Figura 21.** Dependencia teórica de  $W$  frente a  $[NaCl]$  para el látex PS-C a diferentes pHs.



**Figura 22.** Dependencia teórica de  $W$  frente a  $[NaCl]$  para el látex PS-CAT a diferentes pHs.

Llegados a este punto, resulta interesante detenerse en los valores obtenidos de la constante de Hamaker. Para el látex PS-S, la constante de Hamaker oscila entre  $(1.41-1.90) \cdot 10^{-21}$  J; para el látex PS-C, oscila entre  $(1.24-2.36) \cdot 10^{-21}$  J; y para el látex PS-CAT, oscila entre  $(5.47-8.07) \cdot 10^{-21}$  J. El valor de esta magnitud depende de las características del material. Sin embargo, en nuestro caso existen variaciones significativas, a pesar de que todos los sistemas coloidales poliméricos se basan en el mismo monómero (estireno). Por otro lado, los valores experimentales de la constante de Hamaker resultan usualmente inferiores a los teóricos. Mediante la aproximación de Lifshitz, Gregory [12] obtuvo un valor teórico de  $5.5 \cdot 10^{-21}$  J para la constante de Hamaker de la interfase poliestireno-agua-poliestireno. Por otro lado, Prieve y Russel [89] obtuvieron un valor teórico no retardado de  $1.37 \cdot 10^{-20}$  J, utilizando la teoría de Lifshitz. Además, estos autores muestran que el valor de la constante de Hamaker disminuye con la distancia de separación entre partículas.

La consideración de una capa de Stern de un determinado espesor proporciona, para aquellos sistemas cuyas constantes de Hamaker son muy bajas, un incremento importante en la misma [25, 70]. Por otro lado, la consideración de una capa de Stern de espesor variable [18] puede proporcionar valores equivalentes de la constante de Hamaker, en aquellos sistemas coloidales donde el valor de la misma depende de las características del medio.

De manera puntual, hemos querido comprobar el efecto que tiene la inclusión de la capa de Stern. En este caso utilizaremos, dentro de la teoría DLVO, el potencial propuesto por Vincent y col. [67] (Ecuación 7). En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos del látex PS-S. Teniendo en cuenta que el contraión utilizado en las diferentes experiencias ha sido el  $\text{Na}^+$ , hemos considerado como espesor el radio del ión deshidratado (0.096 nm) y el radio del ión hidratado (0.372 nm [90]). La consideración del tamaño “real” del ión (hidratado) proporciona valores de la constante de Hamaker equivalentes a los teóricos obtenidos por Prieve y Russel. Sin embargo, el potencial se modifica apreciablemente debido al salto

Resultados experimentales

originado en la energía potencial repulsiva, como consecuencia de la presencia de esta capa de Stern.

$\Delta$ (nm)	Sin efecto hidrodinámico		Con efecto hidrodinámico	
	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)	$\psi_0$ (mV)	$A \cdot 10^{21}$ (J)
0.096	16.33	3.07	15.64	3.27
0.372	20.00	13.00	20.81	15.13

**Tabla 8.** Potencial superficial y constante de Hamaker obtenidos utilizando la teoría DLVO para el látex PS-S considerando una capa de Stern.

Para finalizar este apartado hemos calculado las constantes cinéticas experimentales en condiciones de agregación DLCA. En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos.

Látex	$k_{\text{cinet}} \cdot 10^{18}$ (m <sup>3</sup> /s)
PS-S	1.72-2.07
PS-C	2.09
PS-CAT	2.11-2.22

**Tabla 9.** Constantes cinéticas de agregación en condiciones DLCA.

Debido a las propias limitaciones de la cinética de Smoluchowski, las constantes cinéticas experimentales han resultado inferiores a la teórica ( $k_s = 6.05 \cdot 10^{-18}$  m<sup>3</sup>/s). Estas diferencias suelen ser habituales en la bibliografía [84,85,91-94], sin que se haya encontrado ninguna explicación general satisfactoria para sistemas de características muy diferentes. En este sentido, podemos estimar teóricamente el efecto que dichas limitaciones originan sobre esta constante, y comparar el resultado con el valor experimental obtenido para la  $k_{\text{cinet}}$ .

Para relacionar la constante cinética teórica ( $k_s$ ) con la experimental ( $k_{\text{cinet}}$ ), podemos partir de la Ecuación 19, considerando las siguientes situaciones límite:

$$J \Big|_{V_T=0} = 8\pi D_{11} a n_0 = 2k_s n_0 \quad (47)$$

$$J \Big|_{V_R=0} = \frac{4\pi D_{11} n_0}{\int_0^\infty \frac{\exp(V_A(H)/kT)}{(H+2a)^2} dH} = 2k_{\text{cinet}} n_0 \quad (48)$$

Combinando las Ecuaciones 47 y 48 e introduciendo el efecto hidrodinámico, nos queda

$$k_{\text{cinet}} = \frac{k_s}{2a \int_0^\infty \beta(H) \frac{\exp(V_A(H)/kT)}{(H+2a)^2} dH} \quad (47)$$

En la Tabla 10 se muestran las constantes cinéticas calculadas a partir de la Ecuación 47, utilizando las constantes de Hamaker obtenidas del ajuste de los puntos experimentales mediante la teoría clásica DLVO con efecto hidrodinámico.

Látex	$k_{\text{cinet}} \cdot 10^{18} \text{ (m}^3/\text{s)}$
PS-S	2.88
PS-C	2.84 – 2.97
PS-CAT	3.57 – 3.70

**Tabla 10.** Constantes cinéticas de agregación calculadas con la Ecuación 47 a partir de la constante teórica de Smoluchowski.

Podemos observar en la Tabla 10 que las constantes cinéticas teóricas, obtenidas a partir de la de Smoluchowski, se aproximan bastante a las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente (Tabla 9). Sin embargo, los valores de las primeras siguen siendo superiores a los experimentales.

### **Complejos látex-surfactante**

En primer lugar, y debido a la complejidad de los resultados obtenidos, vamos a presentar una descripción cualitativa del efecto que origina, sobre la estabilidad coloidal de las partículas, la presencia del surfactante no-iónico en la superficie de las mismas. Los experimentos se realizaron en la misma línea de los presentados en el capítulo de adsorción, es decir, el estudio de estabilidad se llevó a cabo persiguiendo los siguientes objetivos:

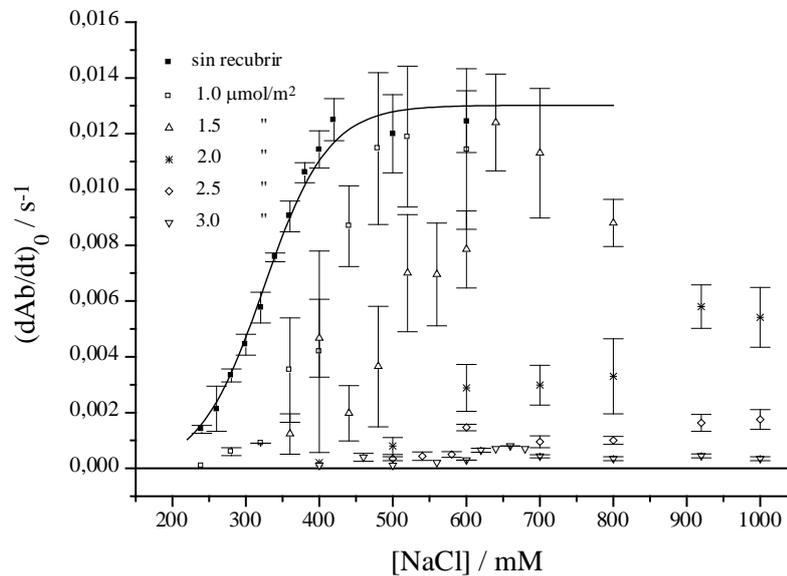
- i. Estudio del efecto del grado de recubrimiento sobre la estabilidad coloidal del complejo sin centrifugar.
- ii. Estudio del efecto del grado de recubrimiento sobre la estabilidad coloidal del complejo centrifugado (eliminación del sobrenadante).
- iii. Estudio del proceso de desorción sobre la estabilidad coloidal final.

Posteriormente, analizaremos teóricamente algunos sistemas, utilizando la teoría extendida de la DLVO, minimizando el número de parámetros utilizados en el ajuste teórico. Finalmente, definiremos una expresión que pueda justificar, al menos cualitativamente, el efecto que origina la presencia del surfactante no-iónico sobre la constante cinética de agregación.

Los complejos estudiados, cuyos recubrimientos aproximados oscilan entre 1.0-3.0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , se corresponden con los puntos experimentales 2, 5, 8, 10 y 14 de las isothermas de adsorción, respectivamente.

### i. Látex de carga constante

En las Figuras 23 y 24, se muestran las dependencias encontradas entre  $(dAb/dt)_0$  y la concentración de electrolito del látex PS-S, en función del grado de recubrimiento. En concreto, la Figura 23 se refiere a la estabilidad de los complejos látex-surfactante sin centrifugar, mientras que la Figura 24 se refiere a los complejos látex-surfactante centrifugados.



**Figura 23.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-S\*TX100 con diferentes recubrimientos (sin centrifugar).

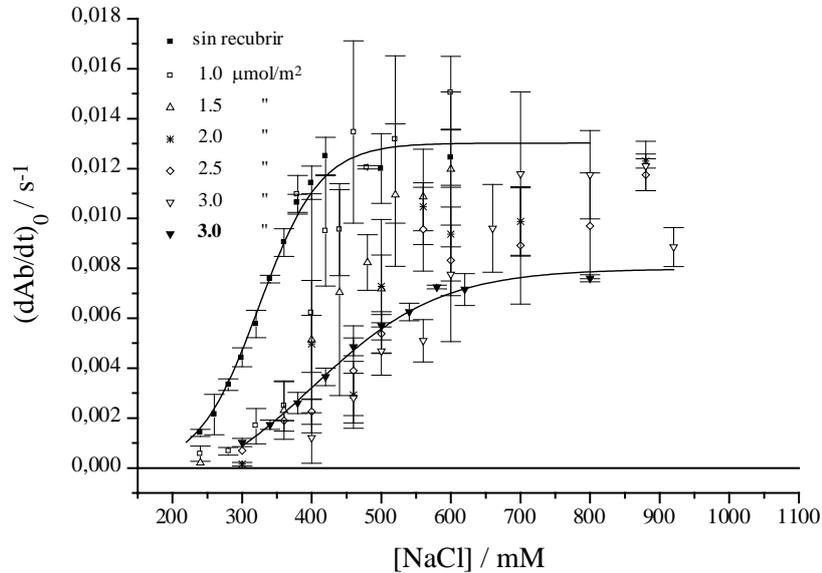
Cuando el complejo no se centrifuga (Figura 23), proporciona un comportamiento en el que podemos delimitar los diferentes tipos de estabilidad coloidal. En primer lugar, observamos que el látex sin recubrir presenta la menor estabilidad coloidal y la cinética más rápida. Recordemos que la variable experimental que estamos representando  $(dAb/dt)_0$  se relaciona directamente con la constante cinética a través de las Ecuaciones 37 y 39. A medida que se incrementa el recubrimiento del complejo, la estabilidad coloidal aumenta y la velocidad de agregación experimenta una

continua disminución. En el intervalo de recubrimiento comprendido entre 1.0 y 2.0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , tenemos complejos cuya estabilidad coloidal es superior a la del látex sin recubrir, pero siguen respondiendo al proceso de coagulación mediante adición de electrolito. Estos sistemas tienen, por consiguiente, un mecanismo de estabilización electroestérico y serán los que presenten un mayor interés en la descripción teórica de la representación de los factores de estabilidad resultantes. Con respecto a los complejos cuyo recubrimiento oscila entre 2.5 y 3.0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , se observa que presentan una casi total indiferencia frente a la adición de electrolito. En estos casos, estamos cerca de la consecución de una estabilización estérica completa.

El estudio de este tipo de sistemas coloidales constituye en sí mismo un complejo campo de investigación, cuyos objetivos prioritarios son [30]:

- i. Determinar los factores que inducen el proceso de floculación catastrófica, llevando la dispersión al límite de estabilidad. Este límite, como se ha explicado anteriormente, está relacionado con las condiciones que debe tener el medio de dispersión para insolubilizar las cadenas estabilizadoras.
- ii. Estudiar las diferentes características físico-químicas de estas dispersiones (comportamiento viscoso, propiedades ópticas, etc.).

Debido a su complejidad y extensión, estos objetivos se plantean como proyectos de futuros estudios. En trabajos previos sí hemos tratado, aunque de manera cualitativa, el fenómeno de la inducción de la floculación catastrófica mediante calentamiento [45].



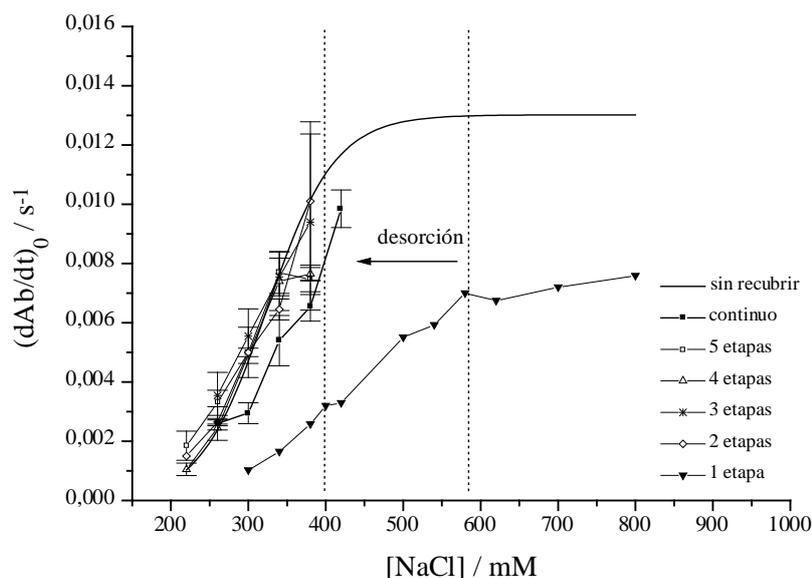
**Figura 24.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-S\*TX100 con diferentes recubrimientos (centrifugados).

Por otro lado, el comportamiento que presentan los complejos sometidos a una centrifugación (Figura 24), con el objetivo de eliminar el sobrenadante, es diferente. La redispersión de estos complejos provoca una desorción, comprobada anteriormente, por lo que el grado de recubrimiento real no se corresponde con el inicial de partida. La consecuencia principal de este fenómeno es el desplazamiento hacia estabilidades coloidales inferiores. La estabilidad coloidal del complejo con máximo recubrimiento inicial ( $3.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) centrifugado es equivalente a la estabilidad coloidal presentada por los complejos sin centrifugar con un recubrimiento en torno a ( $1.5\text{-}2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Este resultado concuerda perfectamente con la cantidad adsorbida encontrada en el estudio de desorción, después de una etapa de lavado. Como consecuencia de esta desorción, los complejos con cantidades adsorbidas iniciales comprendidas entre  $1.0\text{-}2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  presentan un comportamiento intermedio, aproximándose al látex sin recubrir conforme el grado de recubrimiento disminuye.

## Resultados experimentales

Aunque posteriormente realizaremos un estudio detallado del efecto del surfactante no-iónico sobre la cinética de agregación, podemos adelantar, en este punto, que la disminución de la velocidad de agregación en los complejos se podría explicar como consecuencia de una disminución en la efectividad de las colisiones, debido a la existencia de la energía potencial de interacción estérica.

Brevemente, y como comentario final, debemos destacar que, después del proceso de desorción (por etapas y en continuo), la estabilidad coloidal es equivalente a la del látex sin recubrir (ver Figura 25). Esto indica que la desorción es “total”, al menos desde el punto de vista de la efectividad de las moléculas de surfactante en su utilización como sistemas estabilizadores.

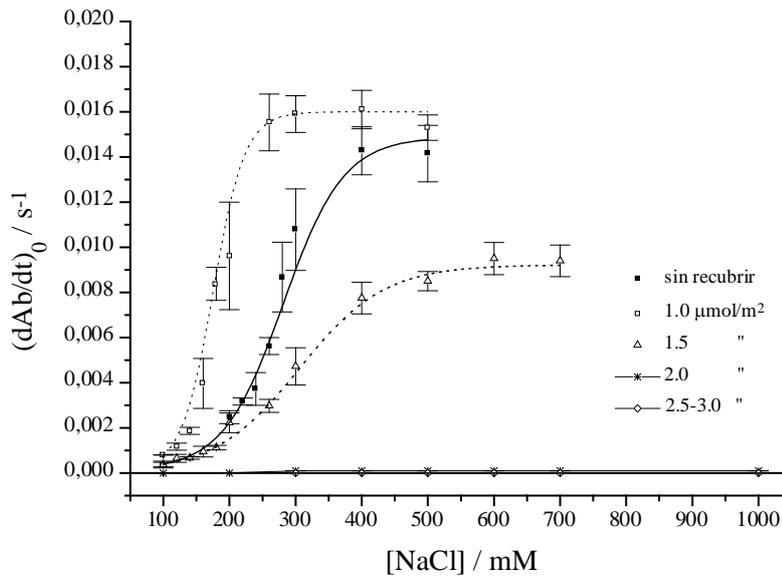


**Figura 25.** Efecto del procedimiento de lavado en la estabilidad coloidal del complejo PS-S\*TX100 con máximo recubrimiento.

## ii. Látex de carga variable

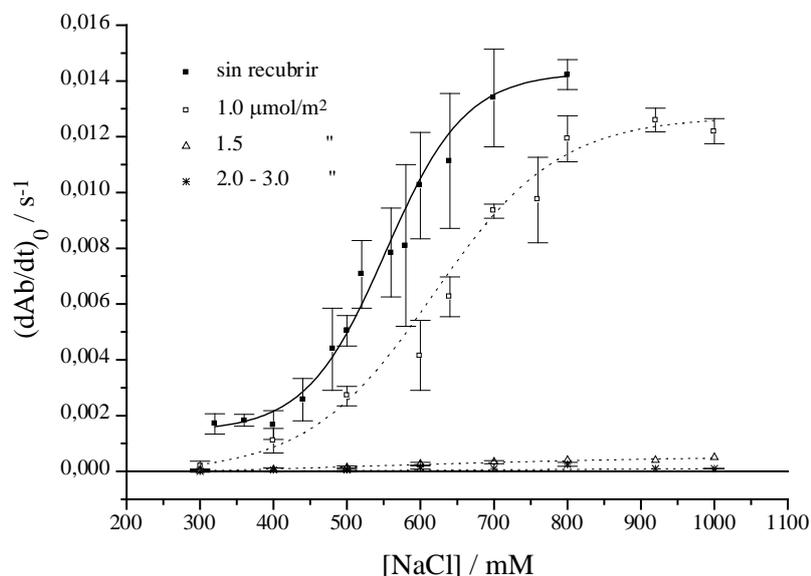
Los experimentos de estabilidad coloidal en estos sistemas de carga variable se realizaron a dos pHs extremos, con el objetivo de tener diferentes contribuciones electrostáticas en los mecanismos de estabilización coloidal.

En las Figuras 26 y 27, se presentan los resultados obtenidos para el sistema PS-C\*TX100 sin centrifugar, a pH 5 y pH 10. Recordemos que este látex, debido a su carácter carboxilo, a pH 5 se encuentra fundamentalmente descargado (COOH), mientras que a pH 10 presenta una gran carga superficial (COO<sup>-</sup>).



**Figura 26.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-C\*TX100 con diferentes recubrimientos a pH 5 (sin centrifugar).

## Resultados experimentales

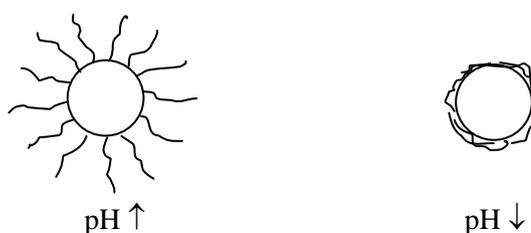


**Figura 27.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema  $PS-C*TX100$  con diferentes recubrimientos a  $pH 10$  (sin centrifugar).

En relación al comportamiento experimentado por el látex de carga constante ( $PS-S$ ), el resultado más sorprendente se obtiene para el complejo  $PS-C*TX100$  con un recubrimiento de  $1 \mu mol/m^2$  a  $pH 5$ . Este sistema presenta una estabilidad menor que el látex sin recubrir, además de experimentar un incremento en la velocidad de agregación. Este fenómeno se explica debido a la posible conformación plana que adopta el surfactante, como consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo carboxilo y el grupo óxido de etileno. Esto estará favorecido a bajo recubrimiento, debido a la mayor flexibilidad y movilidad que tienen las cadenas de OE. Las cadenas de óxido de etileno pueden llegar a tener una cierta densidad de carga positiva que actuaría apantallando la carga superficial y, consecuentemente, la energía potencial eléctrica. Esto se deduce de la disminución, en valor absoluto, de la movilidad electroforética de los complejos látex-surfactante a  $pHs$  ácidos, que encontramos en el

análisis electrocinético. Finalmente, todo este proceso se traduciría en la menor estabilidad del complejo látex-surfactante.

La existencia de fuertes enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilo, que actúan como donores de H, y el oxígeno éster, que actúa como receptor de H, está ampliamente reconocida por la química clásica [95]. En la Figura 28 se muestra esquemáticamente el cambio conformacional que experimentarían las cadenas de OE a bajo recubrimiento.



**Figura 28.** Cambio conformacional de las cadenas de OE en función del pH a bajo recubrimiento superficial.

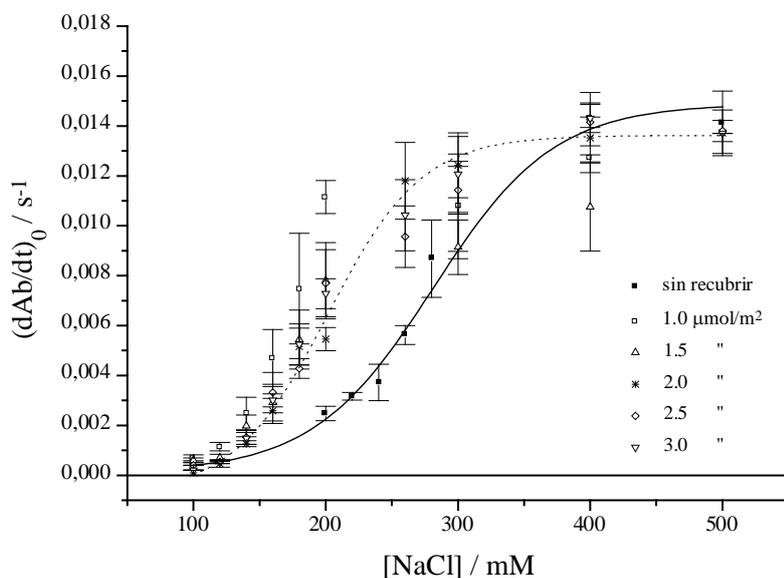
Este comportamiento ha sido observado en látex con cadenas de polióxido de etileno ancladas covalentemente a la superficie [96]. Smitham y Napper [97] postularon que la unión de las cadenas de OE por varios puntos transforma dramáticamente la forma de la función de distribución de segmentos, lo cual ha sido confirmado experimentalmente por Barnett y col. [98, 99].

Por otro lado, el incremento en la velocidad de agregación podría explicarse debido a que, en estas condiciones, se produce un incremento del mínimo secundario (o primario), como consecuencia de la posible deshidratación de las cadenas de OE, aumentando la efectividad del proceso de agregación [100].

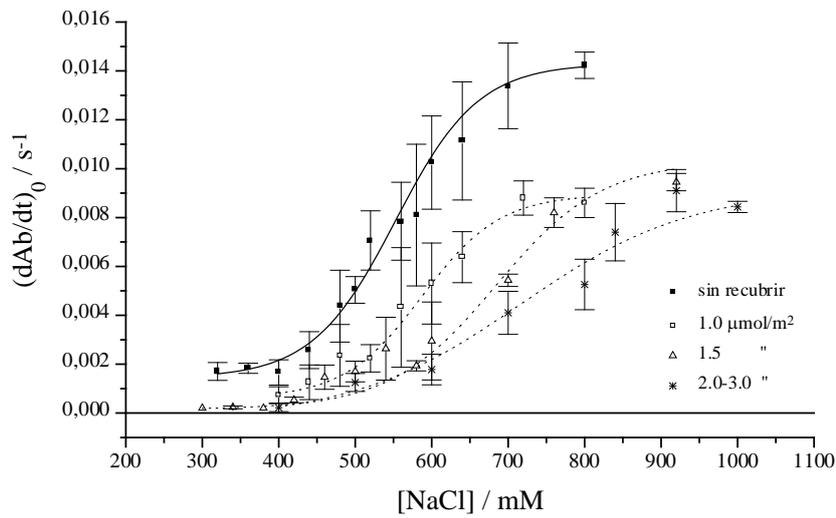
## Resultados experimentales

El resto de los complejos experimentan un comportamiento análogo al encontrado con el látex sulfato, destacando la máxima efectividad en la estabilización estérica de los complejos con recubrimientos comprendidos entre  $1.5\text{-}3.0\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$  a pH 10 y  $2.0\text{-}3.0\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$  a pH 5.

Seguidamente, presentamos los resultados obtenidos con los mismos sistemas, después de someterlos al proceso de centrifugación (Figuras 29 y 30). A pH 5, los complejos centrifugados presentan una estabilidad coloidal inferior a las partículas sin recubrir. Esto es lógico, debido a la desorción asociada a este proceso, de tal forma, que los complejos resultantes presentan un bajo recubrimiento superficial, permitiendo la aparición del mecanismo anteriormente comentado. Sin embargo, a pH 10, el comportamiento es totalmente similar al ya explicado para el látex sulfato en estas condiciones (ver Figura 24).



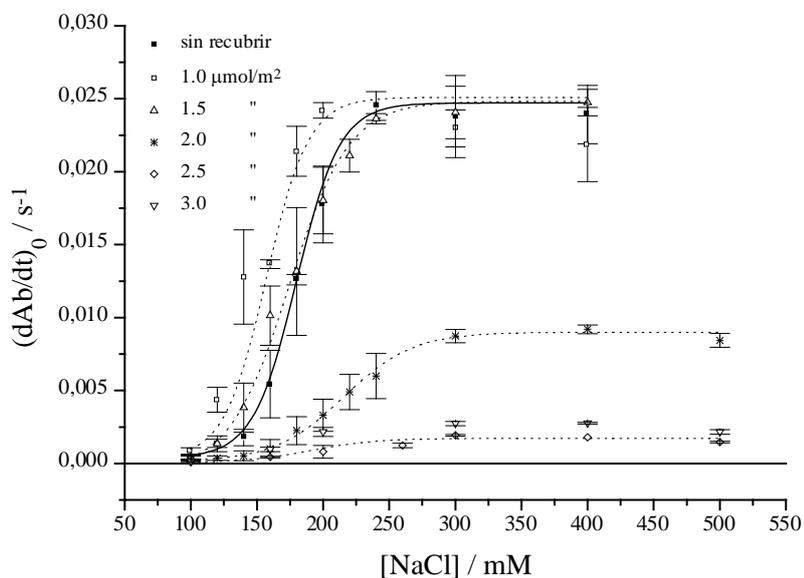
**Figura 29.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-C\*TX100 con diferentes recubrimientos a pH 5 (centrifugados).



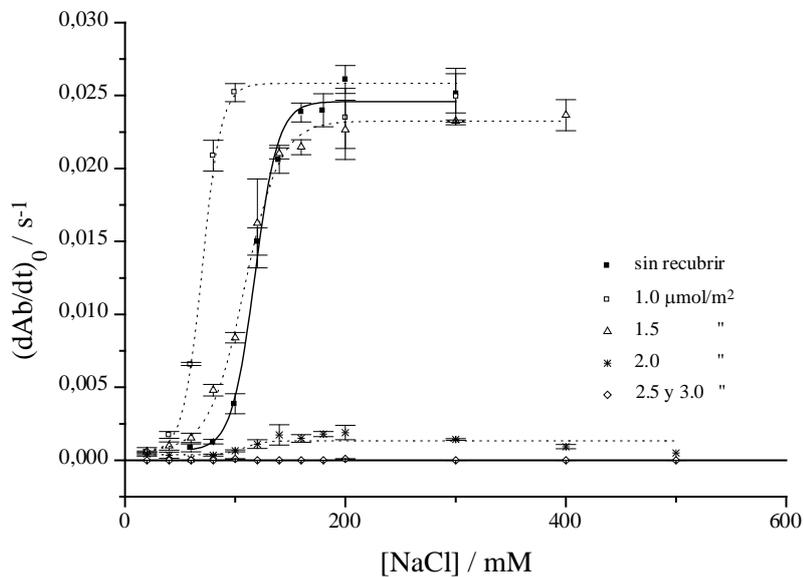
**Figura 30.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-C\*TX100 con diferentes recubrimientos a pH 10 (centrifugados).

A continuación, pasamos a presentar los resultados obtenidos para el otro sistema de carga variable. En las Figuras 31 y 32 se presentan los resultados del sistema PS-CAT\*TX100 sin centrifugar, a pH 6 y pH 10. Recordemos que este látex, debido a su carácter amino e imina, a pH 6 se encuentra fundamentalmente cargado, como consecuencia de la protonación de sus grupos superficiales, mientras que a pH 10 presenta una menor carga superficial, debido al proceso contrario.

Resultados experimentales



**Figura 31.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-CAT\*TX100 con diferentes recubrimientos a pH 6 (sin centrifugar).



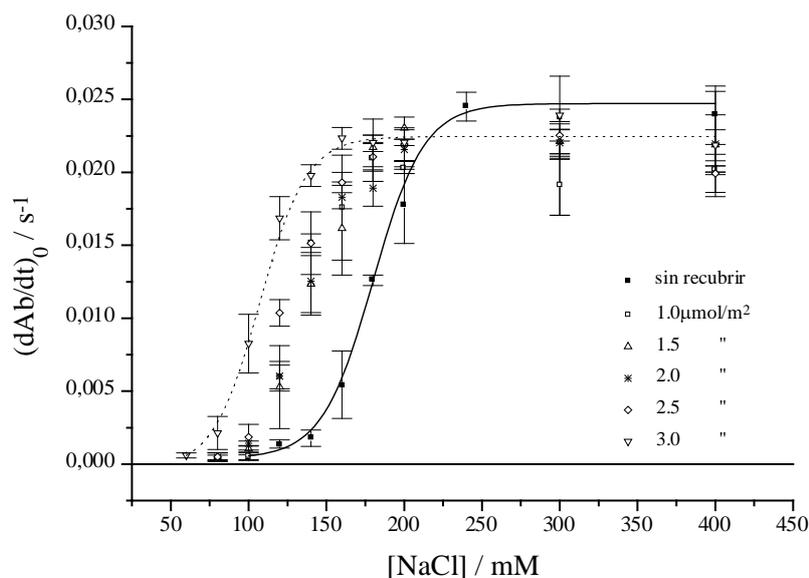
**Figura 32.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-CAT\*TX100 con diferentes recubrimientos a pH 10 (sin centrifugar).

A pH 6, los resultados obtenidos se encuentran en la misma línea que los encontrados con el látex carboxilo (PS-C). Así, el complejo PS-CAT\*TX100 con un recubrimiento comprendido entre 1.0 y 1.5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , presenta una estabilidad equivalente al látex sin recubrir. Aunque en la bibliografía no se ha encontrado la confirmación de la posible formación de puentes de hidrógeno entre los grupos superficiales originados a partir del iniciador catiónico, con el oxígeno éster, a pHs ácidos, ésta podría ser una explicación lógica del resultado encontrado. Por otro lado, la interacción entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático y la carga positiva del látex sería un hecho más que favorece, a bajo recubrimiento, la conformación plana del surfactante. Por lo que respecta a los resultados obtenidos a pH 10, el complejo con menor recubrimiento (1.0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) presenta una estabilidad inferior al látex sin recubrir. De nuevo, tenemos que recordar los estudios electrocinéticos para intentar explicar este fenómeno. A pHs básicos, los iones  $\text{OH}^-$  pueden interactuar con los grupos amina del látex catiónico, provocando un apantallamiento de la carga, junto con una disminución en la energía potencial de interacción eléctrica. Las cadenas de OE parecen facilitar esta interacción. Esto explica cómo a bajo recubrimiento, donde la barrera repulsiva estérica es despreciable, el sistema se desestabiliza como consecuencia de la disminución de la barrera repulsiva eléctrica.

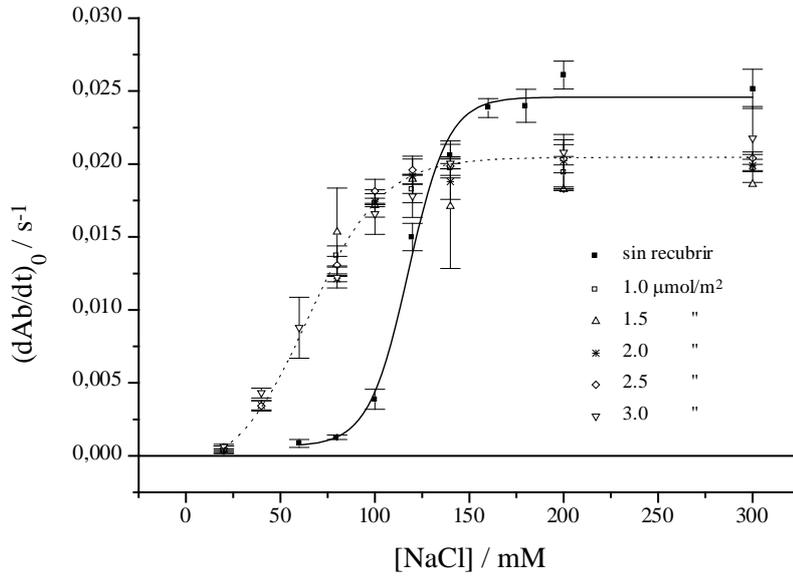
En un trabajo reciente, Ganachaud y col. [101] han encontrado evidencias experimentales de la desestabilización de un látex catiónico, cuya superficie se encuentra parcialmente recubierta con Triton X-405.

Respecto al efecto del proceso de centrifugación (Figuras 33 y 34), podemos comentar que se sigue repitiendo el mismo comportamiento encontrado hasta ahora. Como consecuencia de la desorción producida durante el tratamiento, los complejos que resultan tienden a comportarse como los complejos con mínimo recubrimiento sin centrifugar.

En conjunto, para los dos látex de carga variable, el proceso de desorción (por etapas y en continuo) proporciona la misma conclusión que la encontrada para el látex de carga constante (ver Figura 25). Después de someter a los complejos con máximo recubrimiento a este proceso (detallado en el capítulo 2), las dispersiones resultantes exhiben una estabilidad coloidal equivalente a las partículas sin recubrir.



**Figura 33.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-CAT\*TX100 con diferentes recubrimientos a pH 6 (centrifugados).



**Figura 34.** Variación de  $(dAb/dt)_0$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-CAT\*TX100 con diferentes recubrimientos a pH 10 (centrifugados).

Para finalizar este apartado, resulta interesante comentar la inversión encontrada, desde el punto de vista cinético, en las condiciones RLCA para algunos sistemas concretos (ver Figuras 29, 33, 34). En estos sistemas, la velocidad de agregación en condiciones RLCA de los complejos látex-surfactante es superior a la del látex sin recubrir. La posible explicación de este fenómeno, mencionada anteriormente, se encuentra en el incremento del mínimo secundario (o primario), como consecuencia de la posible deshidratación de las cadenas de OE.

### **iii. Análisis teórico de los resultados mediante la teoría DLVO extendida**

Observando en conjunto los resultados obtenidos con los complejos látex-surfactante, podemos extraer algunas conclusiones generales:

- i. En ausencia de centrifugación, el máximo recubrimiento proporciona al sistema una elevada estabilidad coloidal, no pudiendo incluso detectar agregación por encima de concentraciones de electrolito 1 M. En estas condiciones, podemos decir que la energía potencial de interacción estérica es muy superior a la energía potencial atractiva, por lo que, aunque eliminemos la contribución eléctrica, la dispersión coloidal sigue manteniéndose estable.
- ii. A recubrimiento superficial intermedio, la dispersión experimenta una mejoría en su estabilidad coloidal. Sin embargo, la agregación es posible mediante la adición de electrolito. En esta situación existe una barrera potencial estérica de magnitud inferior a la contribución atractiva, por lo que, una vez eliminada la contribución eléctrica, el sistema experimenta un proceso de agregación, aunque con una velocidad inferior.
- iii. Cuando la dispersión se estabiliza progresivamente, debido al aumento del recubrimiento superficial, la velocidad de agregación en condiciones DLCA disminuye apreciablemente.

El látex de carga constante (PS-S) presenta el comportamiento más universal, al menos desde el punto de vista de las teorías desarrolladas hasta ahora. Por esto vamos a comenzar el estudio con este sistema.

Cuando las teorías físicas se van complicando, como consecuencia de la aparición de nuevos efectos que afectan el comportamiento del sistema en estudio, aparece el problema del aumento en el número de parámetros a considerar. En nuestro caso hemos reducido el número de parámetros de ajuste al mínimo.

Debido a las características no-iónicas del surfactante utilizado, cabe plantearse que el potencial superficial no varíe apreciablemente con el que presenta la partícula sin recubrir. Por otro lado, el efecto de la presencia del surfactante sobre la constante de Hamaker es mínimo [25,68], como mencionamos anteriormente. En este sentido, vamos a utilizar los valores de potencial superficial ( $\psi_0$ ) y constante de Hamaker ( $A$ ) obtenidos anteriormente, mediante el ajuste completo de la curva experimental W-C de los látex sin recubrir, para los complejos látex-surfactante.

Por otro lado, de los cinco parámetros que aparecen en las expresiones de los potenciales de interacción estérica, tres de ellos son características conocidas del surfactante ( $P_m$  (OE) = 418.5 g/mol,  $\rho = 1.07$  g/cm<sup>3</sup> y  $\chi = 0.4$ ), descritas en el capítulo 3. Nos quedan, por consiguiente, dos parámetros de ajuste: el espesor de la capa estabilizadora ( $\delta$ ) y la fracción de volumen efectiva ( $\phi$ ). Sin embargo, el efecto que estos dos parámetros originan sobre los potenciales de interacción estérica y, consecuentemente, sobre la curva W-C, es el mismo. Esto implica que el ajuste teórico será válido para diferentes combinaciones de estas dos magnitudes. Debido a esto, será necesario fijar uno, dejando el otro como parámetro libre de ajuste.

El espesor de la capa de polímero se conoce aproximadamente cuando el complejo presenta un recubrimiento total, estando comprendido, como comentamos en el capítulo 4, en torno a 2 nm. Este valor coincide con el utilizado recientemente por Einarson y Berg [68] para un polímero estabilizador con características similares. Sin embargo, en estas condiciones, las dispersiones presentan una estabilidad muy alta, no pudiéndose obtener una representación de la dependencia entre el factor de estabilidad y la concentración salina. A pesar de esto, para el látex sulfato (PS-S) se pudo medir la variación de la constante cinética de agregación en todo el intervalo de recubrimiento.

Si logramos relacionar las constantes de agregación experimentales de las partículas sin recubrir, con la de los complejos látex-surfactante, utilizando los potenciales de interacción estérica, podremos determinar el

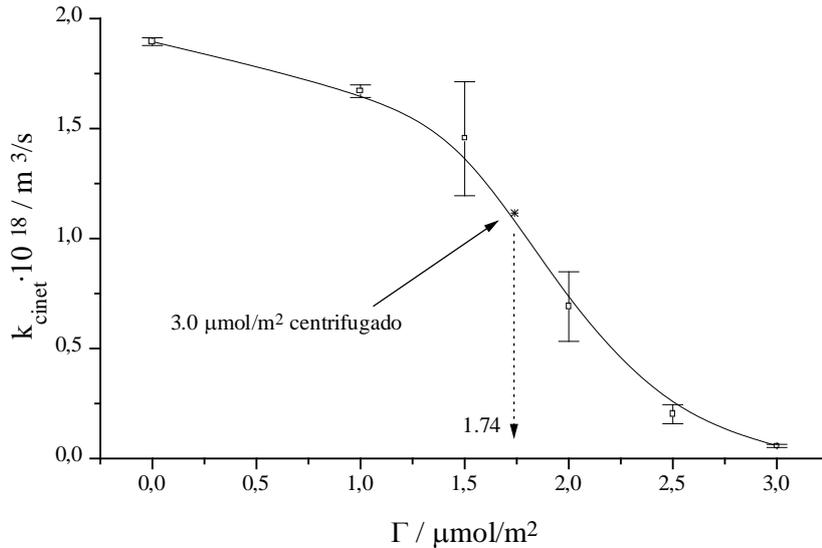
orden de magnitud de la fracción efectiva de volumen ( $\phi$ ), ajustando el valor de las constantes cinéticas experimentales con este parámetro. Una vez calculada esta variable, se podría considerar constante, ya que la variación en el grado de recubrimiento afecta fundamentalmente a la conformación superficial del polímero y, por lo tanto, al espesor  $\delta$ , que se convertirá en el parámetro de ajuste.

El fenómeno de la disminución de la constante cinética de agregación, como consecuencia de la adsorción de polímeros, ha sido estudiada anteriormente por Vincent y col. [102-104]. En estos trabajos se desarrolla una ecuación que relaciona la constante de agregación de Smoluchowski con la constante de agregación observada (efectiva), a través de un factor de estabilidad que considera la viscosidad del medio. Esta ecuación se aplica a dispersiones estabilizadas con polímeros de alto peso molecular (1.500-20.000 g/mol), añadidos en exceso, por lo que la viscosidad del medio se modifica apreciablemente. Debido a que en nuestro caso particular no se cumplen estas condiciones, hemos relacionado las constantes de agregación mediante una expresión que sólo considera la energía de interacción. Considerando que la energía potencial de interacción eléctrica se anula en las condiciones DLCA, se podría relacionar la constante de agregación experimental de las partículas sin recubrir ( $k_{\text{cinet}}$ ), con la constante cinética de agregación observada para los complejos látex-surfactante ( $k_{\text{est}}$ ), a través de la siguiente expresión:

$$k_{\text{est}} = k_{\text{cinet}} \frac{\int_0^{\infty} \beta(H) \frac{\exp(V_A(H)/kT)}{(H+2a)^2} dH}{\int_0^{\infty} \beta(H) \frac{\exp\{(V_A(H)+V_S(H))/kT\}}{(H+2a)^2} dH} \quad (48)$$

donde se observa claramente que, cuando no existe una contribución estérica a la estabilización ( $V_S$ ), las dos constantes son iguales.

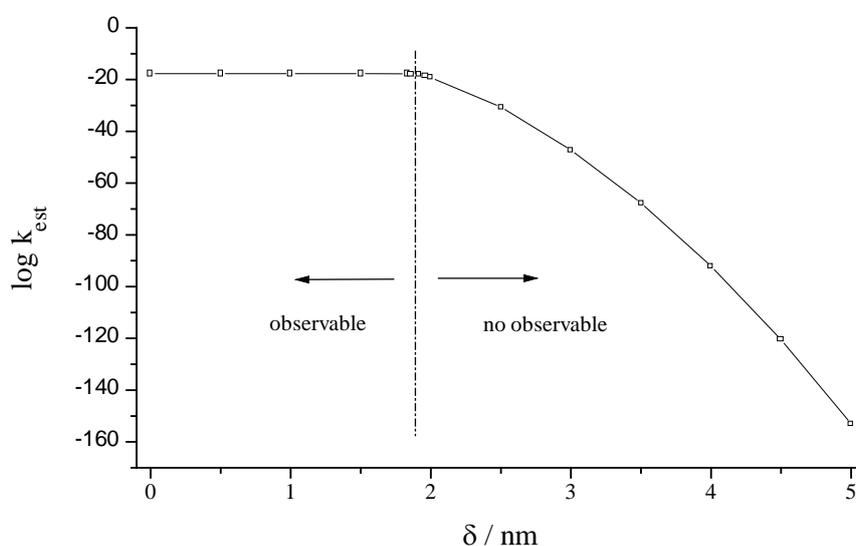
En la Figura 35 se muestra la variación de la constante cinética con el grado de recubrimiento para el látex PS-S.



**Figura 35.** Dependencia de la constante cinética de agregación con el grado de recubrimiento, para el sistema PS-S\*TX100 sin centrifugar.

Como se observa en esta figura, hemos incluido la constante cinética del complejo con máximo recubrimiento centrifugado. El resultado extrapolado de la cantidad adsorbida, para este complejo, está en concordancia con los obtenidos en los experimentos de desorción de este sistema después de una etapa de lavado. Por otro lado, partiendo de la constante cinética experimental del sistema sin recubrir,  $(1.72-2.07) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ , conseguimos un valor equivalente a la constante cinética del complejo con máximo recubrimiento sin centrifugar,  $(5.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$ , cuando la fracción efectiva de volumen,  $\phi$ , está en torno a 0.012. Este valor para la fracción efectiva de volumen es del mismo orden de magnitud que el encontrado por Einarson y Berg [68] mediante otro procedimiento de ajuste.

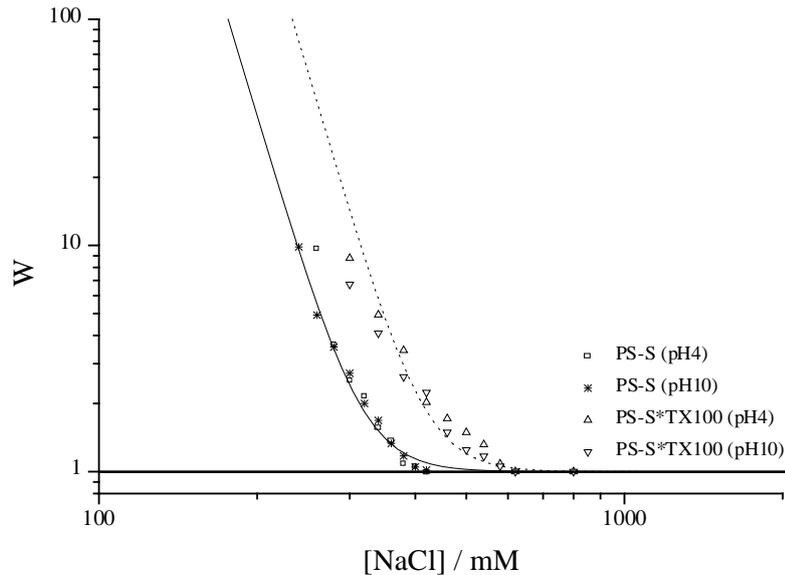
En la Figura 36 hemos representado la variación de la constante cinética de agregación ( $k_{est}$ ) con el espesor de la capa de polímero, calculado a partir de la Ecuación 48. Se observa claramente cómo se pasa bruscamente de una situación donde la cinética es observable, a otra donde no lo es, debido a los pequeños valores de la constante de agregación.



**Figura 36.** Dependencia de la constante cinética  $k_{est}$  con el espesor  $\delta$ , para el sistema PS-S\*TX100 según la Ec.48.

Con el objetivo de describir el comportamiento W-C para algún sistema estabilizado electrostéricamente, escogimos el complejo PS-S\*TX100 ( $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  centrifugado) a dos pHs extremos. La elección se basó fundamentalmente en la menor dispersión que presentaron los resultados experimentales en este caso concreto. En la Figura 37 se muestra la representación del factor de estabilidad para este complejo, junto con la del látex sin recubrir. Durante el ajuste de los resultados experimentales del complejo, la energía potencial total de interacción incluye, lógicamente, los potenciales de interacción estérica. Como ha quedado explícito,

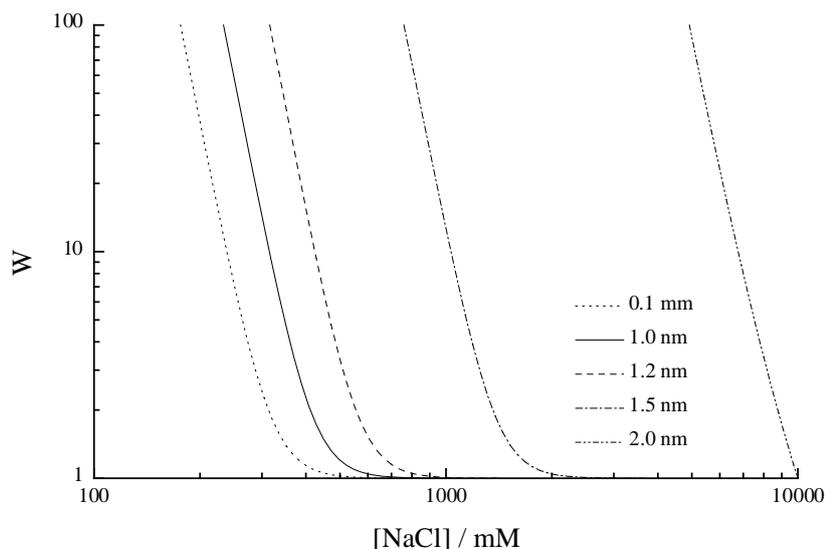
consideramos el espesor de la capa de polímero ( $\delta$ ) como parámetro de ajuste.



**Figura 37.** Dependencia de  $W$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-S\*TX-100 ( $3.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  centrifugado) a diferentes pHs.

Podemos observar que la concentración crítica de coagulación (c.c.c.) ha pasado a ser de  $(530 \pm 50)$  mM para este complejo, frente a  $(390 \pm 30)$  mM que presentaba el látex sin recubrir. Por otro lado, la teoría extendida de la DLVO proporciona una buena descripción de los resultados experimentales del complejo látex-surfactante, cuando el espesor ( $\delta$ ) es de 1.0 nm. Esta disminución en el espesor de la capa de polímero, frente a los aproximadamente 2.0 nm que tiene el complejo para una monocapa apretada ( $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), resulta lógica si consideramos que el recubrimiento real de este sistema se encuentra en torno a  $(1.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2)$ . Al respecto, hemos querido representar la dependencia teórica de la curva W-C con el espesor  $\delta$  (Figura 38). En ella se observa un gran desplazamiento hacia concentraciones altísimas de electrolito cuando el espesor es de 2.0 nm, lo

que justifica la inaccesibilidad experimental de esta curva en esas condiciones.

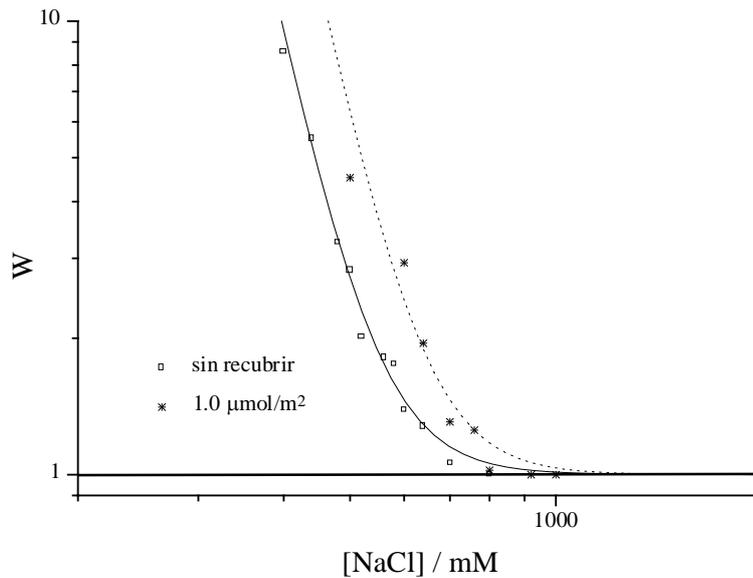


**Figura 38.** Dependencia teórica de  $W$  con la concentración de electrolito a diferentes valores de  $\delta$  (sistema PS-S\*TX100).

Si pasamos a estudiar los sistemas coloidales de carga variable, los resultados se complican, como, por otra parte, era de esperar, en función de lo visto anteriormente.

Por lo que respecta al complejo PS-C\*TX100 ( $1.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  sin centrifugar) a pH 10 (Figura 39), sí ofrece unos resultados equivalentes al látex de carga variable. Recordemos que, en estas condiciones, los mecanismos adicionales propuestos (puentes de H entre los grupos carboxilo y los oxígenos éster de los grupos óxido de etileno, que podían apantallar parte de la carga superficial) no entraban en juego. En este caso concreto, la concentración crítica de coagulación (c.c.c.) ha pasado a ser de  $(770 \pm 40)$  mM, a  $(650 \pm 50)$  mM para el látex sin recubrir. Por otro lado, la constante cinética de agregación ha experimentado una disminución desde

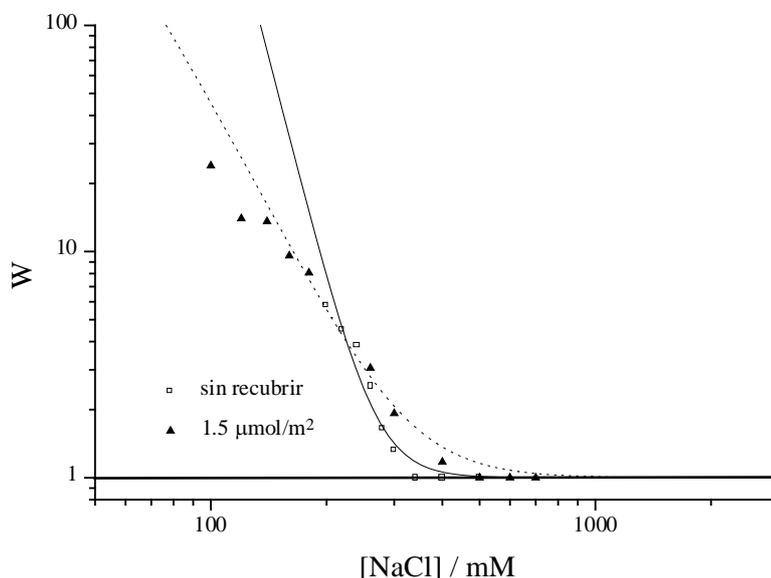
los  $2.09 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$  que presentaba el látex sin recubrir, hasta  $(1.79 \pm 0.04) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ . El mejor ajuste de la curva W-C se produjo para un espesor  $\delta = 0.8 \text{ nm}$ .



**Figura 39.** Dependencia de  $W$  con  $[\text{NaCl}]$  para el sistema PS-C\*TX100 ( $1.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  sin centrifugar) a pH 10.

Sin embargo, el complejo PS-C\*TX100 ( $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  sin centrifugar) a pH 5 (Figura 40) ofrece unos resultados que no se pueden justificar, en principio, por la teoría DLVO extendida. El efecto de los potenciales de interacción estérica sobre la curva W-C es el de provocar un desplazamiento hacia concentraciones iónicas superiores, como se comprueba en la Figura 38, pero manteniendo el valor inicial de la pendiente. Si consideramos que, en estas condiciones, aparece el mecanismo propuesto anteriormente, sería lógico suponer que el potencial superficial en este caso sea inferior al de la partícula sin recubrir. La curva teórica que aparece en la Figura 40, describiendo los resultados experimentales del complejo látex-surfactante, se ha obtenido con un potencial superficial de 11.58 mV (frente a los 15.74 mV de las partículas

sin recubrir), y un espesor de la capa estabilizadora de 1.62 nm. Otra posible estrategia para ajustar estos resultados sería desplazar el potencial eléctrico a través del  $\Delta$  propuesto en la Ecuación 7, sin modificar el potencial obtenido para las partículas sin recubrir. Desplazando el potencial eléctrico en 0.25 nm y considerando un espesor de la capa estabilizadora de 0.8 nm, logramos describir el comportamiento experimental. Sin embargo, es necesario modificar la constante de Hamaker hacia valores más atractivos.



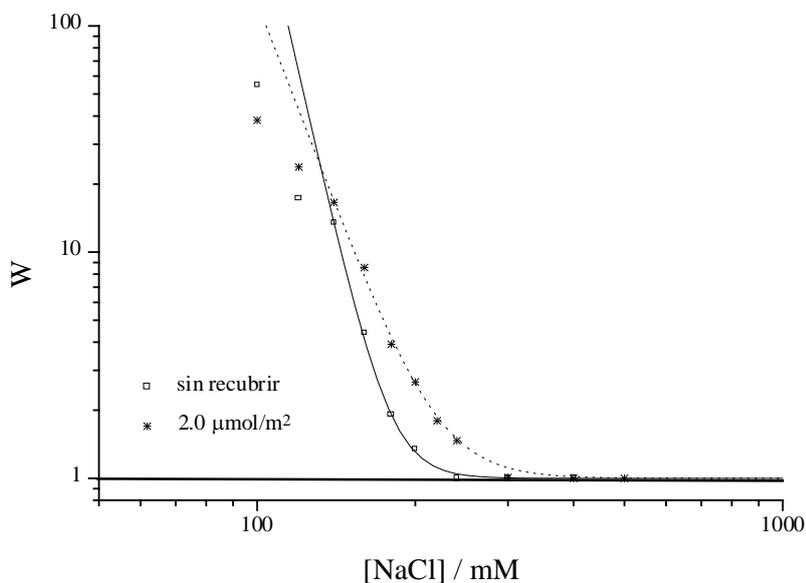
**Figura 40.** Dependencia de  $W$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-C\*TX100 ( $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  sin centrifugar) a pH 5.

Para completar los resultados del complejo PS-C\*TX100 ( $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  sin centrifugar) a pH 5, podemos mencionar que la concentración crítica de coagulación (c.c.c.) ha pasado a ser de  $(410 \pm 40)$  mM, a  $(330 \pm 80)$  mM para el látex sin recubrir. Por otro lado, la constante cinética de agregación ha experimentado una disminución desde los  $2.09 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$  que presentaba el látex sin recubrir, hasta  $(1.33 \pm 0.07) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Por lo que respecta a los complejos látex-surfactante estabilizados electroestéricamente, del otro sistema de carga variable, el comportamiento se dirige en la misma dirección que el mencionado anteriormente. En la Figura 41 se presenta el comportamiento del complejo PS-CAT\*TX100 ( $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  sin centrifugar) a pH 6. La mejora experimentada por este complejo en su estabilidad coloidal se manifiesta en el valor de su concentración crítica de coagulación ( $(250 \pm 50) \text{ mM}$ , frente a  $(195 \pm 30) \text{ mM}$  que presentaba el látex sin recubrir). Por otro lado, la constante cinética de agregación ha experimentado, de nuevo, una disminución ( $(0.77 \pm 0.03) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$  frente a los  $(2.11-2.22) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$  que presentaba el látex sin recubrir).

En este caso, la estrategia seguida en el ajuste de los resultados experimentales de este complejo ha sido la de disminuir el potencial superficial (de  $24.39 \text{ mV}$  a  $19.21 \text{ mV}$ ). Después de esta consideración, el espesor de la capa de polímero resultó ser de  $2.2 \text{ nm}$ . La decisión de modificar el potencial, en vez de introducir un desplazamiento en el mismo, se debe a que, en este último caso, la constante de Hamaker debía modificarse hacia valores más atractivos. Esto no tiene sentido si consideramos que la introducción de un material hidrofílico en la superficie de las partículas provocaría el efecto contrario.

Sin embargo, los resultados obtenidos con esta consideración son criticables, debido al alto valor encontrado para el espesor de la capa de polímero. Teniendo en cuenta que en estos sistemas existe un mayor contacto entre las moléculas estabilizadoras y la superficie de las partículas, como consecuencia de las posibles interacciones surfactante-superficie, justificadas mediante los mecanismos anteriormente mencionados, deberíamos modificar la fracción de volumen efectiva, encontrada cuando estos mecanismos no entraban en juego. Considerando un espesor de  $1.0 \text{ nm}$  como el más probable para los complejos látex-surfactante de recubrimiento superficial intermedio, las fracciones de volumen efectivas que justifican los resultados anteriores serían de  $0.034$  y  $0.062$  para los sistemas PS-C\*TX100 y PS-CAT\*TX100, respectivamente.



**Figura 41.** Dependencia de  $W$  con  $[NaCl]$  para el sistema PS-CAT\*TX100 ( $2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  sin centrifugar) a pH 6.

En conjunto, observamos que a medida que se complican las características físico-químicas superficiales del complejo látex-surfactante, la teoría DLVO extendida necesita basarse en consideraciones adicionales para describir adecuadamente el comportamiento experimental.

Todo esto conduce a plantearse la necesidad de unificar la expresión de la energía potencial de interacción eléctrica, con la expresión de la energía potencial de interacción estérica, como ya se ha planteado por otros autores [68]. El hecho de que, al introducir un polímero no iónico sobre la superficie de las partículas, se pueda modificar la distribución iónica de ésta, produce la deficiencia que puede presentar el potencial eléctrico clásico, basado en el modelo de d.c.e. de Gouy-Chapman. Esto hace pensar que estos dos potenciales no son totalmente independientes.

**REFERENCIAS**

1. B.V. Derjaguin y L.D. Landau. *Acta Physicochim. URSS* **14**, 633 (1941).
2. E.J.W. Verwey y J.Th.G. Overbeek. "Theory of Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier, Amsterdam 1948.
3. W.H. Keeson. *Z. Phys.*, **22**, 129 y 643 (1921).
4. P. Debye. *Z. Phys.*, **21**, 178 (1920).
5. F. London. *Z. Phys.*, **89**, 736 (1934).
6. J.Th.G. Overbeek. "Colloid Science". Elsevier. Amsterdam. 1952.
7. F.M. Fowkes. "Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces". Plenum-Press. New York. 1983.
8. H.C. Hamaker. *Physica* **4**, 1058 (1937).
9. E.M. Litshitz. *Sov. Phys. JETP* **2**, 73 (1956).
10. I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Litshitz y L.P. Pitaevskii. *Adv. Phys.* **10**, 165 (1961).
11. J. Mahanty y B.W. Ninham. "Dispersion Forces". Academic, London. 1976.
12. J. Gregory. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2**, 396 (1970).
13. J. Visser. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972).
14. V.A. Parsegian y B.W. Ninham. *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 332 (1971).
15. B.V. Derjaguin. *Kolloid-Z.*, **69**, 155 (1934).
16. B. Vincent, B.H. Bijsterbosch y J. Lyklema. *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 171 (1970).
17. T.W. Healy, D.Y.C. Chan y L.R. White. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1207 (1980).
18. A.M. Puertas, A. Fernández-Barbero y F.J. de las Nieves. *J. Colloid Interface Sci.*, Enviado para su publicación.
19. J. Gregory. *J.C.S. Faraday II.*, **69**, 1723 (1973).
20. M. von Smoluchowski. *Z. Physik Chem.*, **92**, 129 (1917).
21. N. Fuchs. *Z. Physik* **89**, 736 (1934).
22. E.J.W. Verwey y J.Th.G. Overbeek. *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 117 (1946).
23. D.N.L. McGown y G.D. Parfitt. *J. Phys. Chem.*, **71**, 449 (1967).

## Referencias

---

24. E.P. Honig, G.J. Roeberson y P.H. Wiersema. *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 97 (1971).
25. M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez, G. Chauveteau y F.J. de las Nieves. *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 273 (1998).
26. B.V. Derjaguin. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **109**, 967 (1956).
27. B.V. Derjaguin y V.M. Muller. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **176**, 869 (1967).
28. H. Brenner. *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 242 (1961).
29. L. Spielmann. *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 562 (1970).
30. D.H. Napper. "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions". Academic Press Inc. London, 1983.
31. P.J. Flory. *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941).
32. P.J. Flory. *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
33. M.L. Huggins. *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
34. M.L. Huggins. *J. Chem. Phys.*, **46**, 151 (1942).
35. M.L. Huggins. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1712 (1942).
36. P.J. Flory. *J. Chem. Phys.*, **17**, 1347 (1949).
37. P.J. Flory y W.R. Krigbaum. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950).
38. P.J. Flory. "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press. Ithaca, 1953.
39. D.H. Napper. *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 106 (1970).
40. R. Evans, J.B. Davison y D.H. Napper. *J. Polym. Sci.*, **B10**, 449 (1972).
41. R. Evans y D.H. Napper. *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 260 (1975).
42. M.D. Croucher y M.L. Hair. *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 257 (1981).
43. J.V. Dawkins y G Taylor. *Colloid Polymer Sci.*, **258**, 79 (1980).
44. R. Evans. PhD Thesis. University of Sydney. 1976.
45. M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez, G. Chauveteau, L. Nabzar y F.J. de las Nieves. *Progress Colloid Polym. Sci.*, en prensa.
46. E.L. Mackor. *J. Colloid Sci.*, **6**, 492 (1951).
47. E.J. Clayfield y E.C. Lumb. *J. Colloid Sci.*, **22**, 269 (1966).
48. E.J. Clayfield y E.C. Lumb. *J. Colloid Sci.*, **22**, 285 (1966).
49. E.J. Clayfield y E.C. Lumb. *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 489 (1974).
50. K. Jäkel. *Kolloid Z-Z Polym.*, **197**, 143 (1964).
51. D.J. Meier. *J. Phys. Chem.*, **71**, 1861 (1967).

52. F.Th. Hesselink, A. Vrij y J.Th.G. Overbeek. *J. Phys. Chem.*, **75**, 2094 (1971).
53. A.K. Dolan y S.F. Edwards. *Proc. Roy. Soc. London A* **337**, 509 (1974).
54. A.K. Dolan y S.F. Edwards. *Proc. Roy. Soc. London A* **343**, 427 (1975).
55. P.R Gerber y M.A. Moore. *Macromolecules* **9**, 478 (1976).
56. P.R Gerber y M.A. Moore. *Macromolecules* **10**, 476 (1977).
57. S. Levine, M.L. Thomlinson y K. Robinson. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **65**, 202 (1978).
58. E.W. Fischer. *Kolloid Z.*, **160**, 120 (1958).
59. K.G. Mathai y R.H. Ottewil. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 750 (1966).
60. K.G. Mathai y R.H. Ottewil. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 759 (1966).
61. R.H. Ottewil y T. Walker. *Kolloid Z-Z Polym.*, **227**, 108 (1968).
62. R.H. Ottewil y T. Walker. *J. Chem. Soc. Faraday Trans I* **70**, 917 (1974).
63. B. Vincent. *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 270 (1973).
64. D.W.J. Osmond, B. Vincent y F.J. Waite. *Colloid Polymer Sci.*, **253**, 676 (1975).
65. B. Vincent, P.F. Luckham y F.A. Waite. *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 508 (1980).
66. B. Vincent. "Water Soluble Polymers". Plenum, London 1982.
67. B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett y A. Jones. *Colloids Surfaces*, **18**, 261 (1986).
68. M.B. Einarson y J.C. Berg. *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 165 (1993).
69. J.L. Ortega-Vinuesa, A. Martín-Rodríguez y R. Hidalgo-Álvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, 184, 259 (1996).
70. J.M. Peula, A. Fernández-Barbero, R. Hidalgo-Álvarez y F.J. de las Nieves. *Langmuir* **13**, 3938 (1997).
71. M.J. Vold. *J. Colloid Interface Sci.*, **16**, 1 (1961).
72. R. Evans y D.H. Napper. *Kolloid-Z.Z. Polym.*, **251**, 329 (1973).
73. S. Asakura y F. Oosawa. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1255 (1954).
74. R.I. Feigin y D.H. Napper. *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 525 (1980).
75. G.J. Fleer, H.M.H. Scheutjens y B. Vincent. *ACS Symposium Series No. 240*, p.245. American Chemical Society, Washington D.C., 1983.

## Referencias

---

76. J.S. Israelachvili. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **65**,20 (1978).
77. R.M. Pashley. *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 153 (1983).
78. R.M. Pashley y J.P. Quirk. *Colloids Surfaces* **9**, 1 (1984)
79. R.M. Pashley y J.S. Israelachvili. *J. Colloid Interface Sci.*, **101**, 511 (1984).
80. J.A. Molina-Bolívar, F. Galisteo-González y R. Hidalgo-Álvarez. *Phys. Rev. E* **55**, 4522 (1997).
81. J.M. Delgado-Calvo-Flores, J.M. Peula-García, R. Martínez-García y J. Callegas-Fernández. *J. Colloid Interface Sci.*, **189**, 58 (1997).
82. S. Leikin y A. Kornyshev. *Phys. Rev. A* **44**, 2 (1991).
83. J.W.T. Lichtenbelt, H.J.M.C. Ras y P.H. Wiersema. *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 522 (1974).
84. H. Sontag y K. Streng. "Coagulation Kinetics and Structure Formation". Plenum. New York, 1987.
85. J.A. Maroto y F.J. de las Nieves. *Colloids Surfaces A* **132**, 153 (1998).
86. M. Kerker. "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation". Academic. New York, 1969.
87. H. Benoit, R. Ullman, A.J. de Vries y C. Wippler. *J. Chem. Phys.*, **59**, 889 (1962).
88. H. Reerink y J.Th.G. Overbeek. *Discuss. Faraday Soc.*, **18**, 74 (1954).
89. D.C. Prieve y W.B. Russel. *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, 1 (1988).
90. R.A. Robinson y R.H. Stokes. "Electrolyte Solutions". Butterworth Ltd. Londres 1959.
91. J.A. Maroto y F.J. de las Nieves. *Colloids Surfaces A* **96**, 121 (1995).
92. H. Holthoff, S.U. Egelhaaf, M. Borkovec, P. Shutenberger y H. Sticher. *Langmuir* **12**, 5541 (1996).
93. J.A. Maroto y F.J. de las Nieves. *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 1148 (1997).
94. A.M. Puertas y F.J. de las Nieves. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 3313 (1997).
95. G.C. Pimentel y A.L. McClellan. "The Hydrogen Bond". Freeman. San Francisco 1960.
96. J.W. Dobbie, R. Evans, D.V. Gibson, J.B. Smitham y D.H. Napper. *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 557 (1973).
97. J.B. Smitham y D.H. Napper. *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 748 (1979).

98. K.G. Barnett, T. Cosgrove, B. Vincent, A.N. Burgess, T.L. Crowley, T. King, J.D. Turner y Th.F. Tadros. *Polymer* **22**, 283 (1981).
99. K.G. Barnett, T. Cosgrove, B. Vincent, D.S. Sissons y M. Cohen-Stuart. *Macromolecules* **14**, 1018 (1981).
100. L. Thompson. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **I 80**, 1673 (1984).
101. F. Ganachaud, A. Elaïssari y C. Pichot. *Langmuir* **13**, 7021 (1997).
102. C. Cowell, R. Li-In-On y B. Vincent. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **I 74**, 337 (1978).
103. C. Cowell y B. Vincent. *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 518 (1982).
104. C. Cowell y B. Vincent. *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 573 (1983).

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

Del trabajo que se ha presentado en esta Tesis Doctoral se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

1. Cuando se adsorbe un surfactante no-iónico sobre diversas partículas de látex, el número de moléculas de surfactante adsorbidas disminuye al aumentar la densidad superficial de carga del látex, siendo la interacción hidrofóbica la principal fuerza responsable del fenómeno de adsorción.
2. De los diversos modelos teóricos de adsorción que existen en la literatura, el propuesto por Kronberg describe adecuadamente los resultados experimentales, siendo quizás el que ofrece mayor información del fenómeno indicado. Sin embargo, queremos destacar, en este sentido, la necesidad de seguir trabajando en los aspectos teóricos del fenómeno de adsorción, debido sobre todo a la gran complejidad que éste presenta.

## CONCLUSIONES

---

3. De los estudios de desorción puede concluirse que una fracción de la cantidad adsorbida de surfactante parece adsorberse de forma irreversible. No obstante, esta conclusión deberá ser confirmada mediante el uso de técnicas analíticas potentes, tanto en el análisis del sobrenadante como en el análisis de la superficie de las partículas. Quizás el uso de surfactantes marcados radioactivamente podría convertirse en un método eficaz para comprobar definitivamente el fenómeno de desorción.
4. El comportamiento electrocinético mostrado por los complejos látex-surfactante se explica en gran medida por el desplazamiento del plano de deslizamiento, debido a la presencia en la superficie cargada de las partículas de las moléculas de surfactante. La teoría clásica de la d.c.e. explica que este fenómeno sea observable a partir de una concentración salina determinada.
5. La presencia de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  en el medio provoca efectos inesperados sobre los complejos látex-surfactante basados en látex de carga variable. La posible interacción ión-superficie, mediada por las cadenas de óxido de etileno, explicaría los fenómenos de apantallamiento que experimentan estas dispersiones.
6. El uso de las medidas electrocinéticas en la determinación del espesor de la capa de polímero adsorbido puede llevar asociado un error significativo, pues el valor encontrado del desplazamiento del plano de deslizamiento mediante la teoría clásica de la d.c.e es inferior al espesor de la capa adsorbida de surfactante proporcionado por otros métodos (teóricos y experimentales).
7. La estabilidad coloidal de ambos tipos de sistemas (látex de carga constante y látex de carga variable) se puede describir adecuadamente mediante la teoría clásica DLVO.

## CONCLUSIONES

---

8. El factor de estabilidad propuesto por McGown y Parfitt ofrece los mejores resultados de ajuste. Además, su uso es necesario si se incluye el efecto hidrodinámico.
9. La presencia de una capa estabilizadora sobre la superficie de las partículas modifica la constante cinética de agregación. Cuando el complejo látex-surfactante experimenta estabilización, la constante cinética en condiciones DLCA disminuye considerablemente.
10. Se ha propuesto una expresión que relaciona la constante cinética de agregación en condiciones DLCA del látex sin recubrir, con la constante cinética de agregación en condiciones DLCA del complejo látex-surfactante. Esta ecuación se basa en la pérdida de efectividad de las colisiones durante el proceso de agregación, debido a la presencia de un potencial repulsivo independiente de la concentración de electrolito.
11. La estabilidad coloidal final que presenta el complejo látex-surfactante se ve muy afectada por el fenómeno de la desorción.
12. Sorprendentemente, podemos utilizar los surfactantes no-iónicos como herramientas para estabilizar y desestabilizar dispersiones coloidales. Las características fisicoquímicas superficiales de las partículas y del medio de dispersión actúan dirigiendo el fenómeno de desestabilización.
13. Debe considerarse que los factores fundamentales en la efectividad del mecanismo de estabilización estérica son la conformación del surfactante adsorbido junto con el grado de recubrimiento.
14. En ausencia de efectos adicionales, la teoría DLVO extendida justifica la estabilidad coloidal de los complejos látex-surfactante estabilizados electroestéricamente.

## CONCLUSIONES

---

15. Se plantea la posible dependencia entre la energía potencial repulsiva de origen electrostático y la energía potencial repulsiva de origen estérico.

*Y lo que oscila en apariencia fluctuante fijadlo con ideas perdurables*

Goethe