

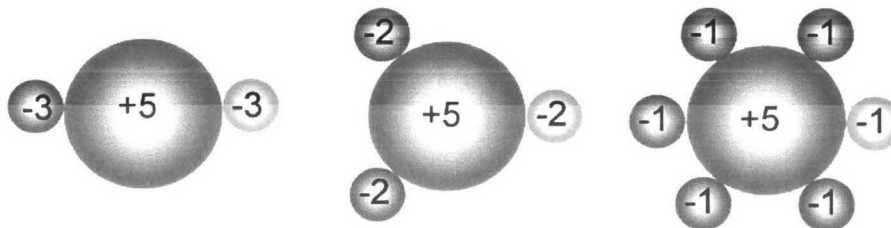
T 9/8

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 21.05.03
ENTRADA NUM. 1821

PROPIEDADES ELECTROKINÉTICAS DE SISTEMAS COLOIDALES MODELO

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 14988549
N.º Copia 16258058

D. Alberto Martín Molina

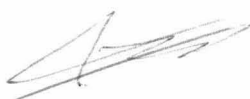


UNIVERSIDAD DE GRANADA
Granada, Abril de 2003



**PROPIEDADES ELECTRODINÁMICAS DE
SISTEMAS COLOIDALES MODELO:
EFECTO DEL TAMAÑO IÓNICO**

**Trabajo presentado para aspirar al
GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS por**



D. Alberto Martín Molina
Licenciado en Ciencias Físicas

DIRECTORES



Dr. Roque Hidalgo Álvarez

Catedrático del Departamento de Física
Aplicada. Universidad de Granada



Dr. Francisco Galisteo González

Prof. Titular del Departamento de Física
Aplicada. Universidad de Granada



Dr. Manuel Quesada Pérez

Prof. Asociado del Departamento de
Física. Escuela Politécnica de Linares.
Universidad de Jaén

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Granada, Abril de 2003

Índice

Introducción	1
Capítulo 1.- Fluidos Coloidales. Función de Distribución Radial	19
1.1.- Introducción	19
1.2.- Función de distribución radial	20
1.2.1.- Funciones reducidas de distribución configuracional.....	20
1.2.2.- Energía de potencial de fuerza media. Teorema del trabajo reversible.....	26
1.3.- Energía potencial de interacción a pares	28
1.4.- Determinación de la función $g(r)$ mediante ecuaciones integrales	33
1.4.1.- Ecuación de Born-Green-Yvon	34
1.4.2.- Ecuación de Ornstein-Zernike	36
1.4.3.- Relaciones de cierre.....	39
1.4.4.- Generalización a sistemas multicomponentes	43
1.5.- Simulación Monte Carlo	44
1.5.1.- Algoritmo de Metrópolis	45
1.5.2.- Determinación de la función $g(r)$ por el método MC	48

Índice	6
<hr/>	
Capítulo 2.- Doble Capa Eléctrica	51
2.1.- Introducción	51
2.2.- Modelo clásicos de doble capa eléctrica. Ecuación de Poisson-Boltzmann	52
2.2.1.- Modelo de Gouy-Chapman	53
2.2.2.- Modelo de Stern-Grahame.....	58
2.3.- Modelo primitivo de doble capa eléctrica	62
2.3.1.- Ecuaciones HNC/MSA.....	65
2.4.- Comparación entre la HNC/MSA y la EPB. Fenómeno de sobrecarga	77
2.5.- Otros modelos sobre el fenómeno de sobrecarga	92
Capítulo 3.- Sistemas Experimentales	101
3.1.- Introducción	101
3.2.- Caracterización de los látex	102
3.2.1.- Síntesis y grupos superficiales	102
3.2.2.- Tamaño de partícula e índice de polidispersidad.....	104
3.2.3.- Densidad de carga superficial	106
3.3.- Determinación experimental de la movilidad electroforética	115
Capítulo 4.- Relación Teoría-Experimentación:	
Potencial Zeta	121
4.1.- Introducción	121

4.2.- Potencial electrocinético	122
4.2.1.- Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski	123
4.2.2.- Modelos electrocinéticos clásicos	126
4.2.3.- Modelo primitivo de electroforesis.....	136
4.3.- ¿Dónde está el plano de cizalladura?	143
Capítulo 5.- Resultados	147
5.1.- Introducción	147
5.2.- Efecto del electrolito en la movilidad electroforética	148
5.2.1.- Electrolito monovalente	148
5.2.2.- Electrolito multivalente	155
5.2.3.- Mezclas de electrolitos monovalentes y multivalentes.	171
5.3.- Efecto de la densidad de carga superficial en la movilidad electroforética	179
Capítulo 6.- Simulación Monte Carlo	193
6.1.- Introducción	193
6.2.- Cálculo de energía potencial de interacción. Aproximación de la distribución continua de carga	194
6.2.1.- Técnicas de truncación de fuerzas intermoleculares	195
6.2.2.- Sumas de Ewald.....	197
6.2.3.- Aproximación de la distribución continua de carga	198
6.3.- Descripción de la simulación	202
6.4.- Resultados	204

Índice	8
<hr/>	
6.4.1.- Función de distribución $g(x)$	204
6.4.2.- Determinación del potencial difuso mediante simulación MC	212
Apéndice I.- Resolución Numérica de las Ecuaciones HNC/MSA	217
Apéndice II.- Técnicas de Dispersión de Luz. Determinación del Tamaño de Partícula y Movilidad Electroforética	225
II.1.- Método de los cumulantes para la determinación del tamaño de partícula e índice de polidispersidad	225
II.2.- Métodos LDE para la determinación de la movilidad electroforética	228
Conclusiones	239
Referencias y Bibliografía.....	241

Introducción

Sistemas Coloidales

De acuerdo con la definición más general de coloide, éste consiste en una sustancia que al disgregarse en un medio se divide en partículas de diámetro comprendido entre 10^{-6} y 10^{-9} m (*escala mesoscópica*). Según el tipo de partículas y el medio en que se hallen, los coloides se clasifican como sigue [Durvan, 1972]:

Nombre	Partículas	Medio	Ejemplos
<i>Sol</i>	Sólidas	Líquido	Tinta, gelatina
<i>Sol sólido</i>	Sólidas	Sólido	Acero, esmeralda
<i>Aerosol</i>	Sólidas	Gas	Humo, polvo
<i>Emulsión</i>	Líquidas	Líquido	Leche, mayonesa
<i>Emulsión sólida</i>	Líquidas	Sólido	Aljófara, ópalo
<i>Aerosol líquido</i>	Líquidas	Gas	Niebla, vaho
<i>Espuma</i>	Gaseosas	Líquido	Merengue
<i>Espuma sólida</i>	Gaseosas	Sólido	Pómez, lava
<i>Espuma gaseosa</i>	Gaseosas	Gas	No existen
<i>Coloide condensado</i>	Sólido	Ninguno	Caucho, algodón

Normalmente, en lugar de usar el término *sol* para referirse a partículas sólidas *dispersas* en medios líquidos, se suele emplear el término genérico *dispersión coloidal*. Las dispersiones coloidales, en función de su afinidad relativa entre la fase dispersa y el medio de dispersión, se clasifican en *lióforas* y *liófilas*. La fase dispersa es liófora si la afinidad es pequeña, no tienen tendencia a asociarse y una vez secas no pueden volver a dispersarse; a este tipo de coloides se les denomina *irreversibles*. La fase dispersa es liófila si posee gran afinidad por el disolvente y tiende a asociarse con él; los coloides

liófilos son *reversibles* cuando se secan.

Las propiedades de los coloides dependen del tamaño de las partículas dispersas y de su naturaleza eléctrica. Entre ellas cabe destacar las siguientes [Micronet, 1997]:

- La sedimentación: Los coloides son estables, por lo que la fuerza de la gravedad es insuficiente para provocar su sedimentación, lo que hace que sea necesario someterlo a fuerzas centrífugas para alcanzar la misma.
- Propiedades ópticas: Las partículas de las disoluciones coloidales se hacen visibles si se examinan en dirección al recorrido del haz de luz que atraviesa la dispersión, apareciendo unos puntos luminosos.
- Propiedades eléctricas: Al aplicar un campo eléctrico de elevada diferencia de potencial a una disolución coloidal, ésta se desplaza hacia uno de los electrodos, quedando demostrado que las partículas coloidales presentan carga eléctrica. Este fenómeno se denomina *electroforesis*. La carga eléctrica de las partículas coloidales se debe a que absorben moléculas e iones del medio dispersante, de forma desigual. Esta carga eléctrica provoca repulsión entre las partículas, lo que impide la formación de partículas mayores.

Las partículas que forman parte de una dispersión coloidal están sometidas a un movimiento de tipo Browniano. En caso de colisión, éstas pueden dar lugar a la aparición de *agregados*, es decir, dos o más partículas se unen para formar otra de mayor tamaño que a su vez puede seguir interactuando con más partículas o agregados. En general este proceso se ve favorecido cuando al sistema se le añade un

electrolito. En este caso los iones con carga opuesta a la densidad de carga superficial de las partículas coloidales (*contraiones*), hacen que disminuya la repulsión entre las mismas. No obstante, bajo determinadas condiciones, la presencia de contraiones en las proximidades de las partículas puede dar lugar a fenómenos que a priori no resultan intuitivos y que además pueden ser de gran utilidad desde un punto de vista biofísico.

Fenómeno de sobrecarga en dispersiones coloidales

Bajo determinadas condiciones, la concentración de contraiones en las proximidades de una partícula con una densidad de carga σ_0 puede llegar a ser tal que la carga debida a los iones sea mayor que $|\sigma_0|$. A este fenómeno se le conoce con el nombre *sobrecarga* y se produce en disoluciones concentradas de electrolito (preferentemente con iones multivalentes) y/o altos valores de densidad de carga superficial, por efecto del tamaño finito de los iones. De acuerdo con esto y para una distancia dada de la superficie, el sistema compuesto por la partícula (a la que se suele referir como *macroión*) y ese exceso de contraiones se comporta como si tuviera una carga neta de signo contrario a σ_0 , por este motivo, al fenómeno de sobrecarga también se conoce como *inversión de carga*.

Este fenómeno de sobrecarga tiene especial relevancia en el campo de la terapia genética y más concretamente en estudios de moléculas de ADN en presencia de electrolitos multivalentes. Bajo condiciones fisiológicas (0.15 M de NaCl), las moléculas de ADN se encuentran extendidas por efecto de la carga negativa que se distribuye a lo largo de cada molécula que hace que éstas se repelan entre sí y que distintas partes de la misma molécula experimenten una intensa repulsión electrostática. Sin embargo, se ha comprobado que

una pequeña concentración de contraiones trivalentes o tetravalentes (del tipo *esperdimina* y *espermina*, respectivamente) puede dar lugar a una atracción entre distintas partes de la molécula haciendo que el ADN *condense* en sí mismo en forma de toroide. Una aplicación de este fenómeno de sobrecarga puede estar en el tratamiento de infecciones víricas. El proceso en cuestión consiste en introducir un electrolito con contraiones multivalentes (como los citados anteriormente) en el interior de vesículas cuya membrana contenga proteínas que sean afines a los virus que se quiere combatir. De este modo, una vez dispersadas estas cápsulas en el medio donde se encuentran los virus, éstos las confunden con células y tienden a introducir su ADN en el interior de las mismas con el objetivo de servirse de ellas para su propia reproducción. Una vez que el ADN consigue penetrar en una cápsula, los contraiones multivalentes hacen que éste colapse. De esta manera, una misma cápsula es capaz de hacer que distintas moléculas de ADN víricas puedan colapsar en su interior y así evitar que puedan infectar células verdaderas para su reproducción. Otro ejemplo relacionado con el fenómeno de sobrecarga en sistemas biológicos es la formación de complejos constituidos por moléculas de ADN y partículas coloidales cargadas positivamente en condiciones fisiológicas. Lógicamente entre estos dos sistemas cabe esperar que haya una atracción de tipo electrostático que haga que se adsorban tantas moléculas de ADN como sea necesario para neutralizar la carga de la partícula, sin embargo, se ha observado que una vez neutralizada la carga positiva de la partícula, sobre ella se siguen adsorbiendo moléculas de ADN hasta el extremo de que el sistema resultante puede llegar a tener una carga neta negativa hasta un 20% mayor que la correspondiente a la partícula desnuda. El efecto contrario sería aquel en el cual una molécula de ADN puede sentirse atraída por una partícula con carga negativa en su superficie. A priori es de esperar que entre ellas haya una repulsión de

origen electrostático, sin embargo, si las condiciones del medio son tales que las partículas invierten su carga, la repulsión puede dar lugar a una atracción neta entre éstas y las moléculas de ADN. Para más información acerca de este tipo de fenómenos de sobrecarga se insta al lector a consultar las referencias [Gelbart et al., 2000; Gelbart, 2001] así como los trabajos que en ellas se citan.

De acuerdo con este tipo de aplicaciones, en los últimos años el interés por el fenómeno de inversión de carga y en general el papel que desempeña el contraión en un proceso de sobrecarga ha crecido de manera espectacular [Quesada Pérez et al., 2003a]. De hecho, estos estudios se han extendido a diferentes campos donde el papel del contraión lo ejercen otros tipos de moléculas como son los agregados micelares, polielectrolitos rígidos o incluso otras partículas coloidales que además de tener una carga de signo opuesto a la del macroión, poseen pequeñas dimensiones con relación a éste. De todos estos ejemplos, son de especial interés aquellos estudios relacionados con la adsorción de polielectrolitos sobre partículas de carga opuesta como las proteínas globulares, micelas o coloides. Al margen de las aplicaciones médicas que estas investigaciones puedan tener, la importancia de este tipo de estudios radica en la doble función que los polielectrolitos pueden desempeñar en la estabilidad de suspensiones coloidales. Por un lado, cuando estas moléculas son adsorbidas sobre las superficies de los macroiones proveen a éstos de un mecanismo estabilizador de tipo electro-estérico. Por otro lado, el hecho de que estas moléculas puedan invertir la carga de parte de los macroiones sobre los que son absorbidos, hace que éstos puedan interactuar de manera atractiva entre sí [Park et al., 1999; Mateescu et al., 1999; Netz et al., 1999a y 1999b; Nguyen et al., 2001a, 2001b y 2001c; Jonson et al., 2001a y 2001b].

Otra manifestación de sobrecarga en partículas coloidales y que ha suscitado el interés de gran parte de la comunidad científica, es la

atracción de origen electrostático que puede surgir entre partículas con cargas de igual signo y con el mismo tamaño pero con valores distintos de σ_0 . Cuando este sistema no homogéneo se encuentra en disoluciones de electrolito, el que estas partículas puedan sobrecargarse o no dependerá de la concentración de iones y de la carga de las mismas. De este modo, puede ocurrir que en determinadas condiciones los macroiones con mayor densidad de carga superficial hayan invertido su carga mientras que los menos cargados no lo hayan hecho. En tal caso cabe esperar que los macroiones sobrecargados se sientan atraídos por los que no lo están y viceversa. De acuerdo con este razonamiento, la interacción atractiva no debería apreciarse en el caso de suspensiones compuestas por macroiones idénticos, sin embargo, existen numerosos trabajos que demuestran lo contrario [Attard, 1996; Kjellander, 1996; Lozada Cassou et al., 1996; Vlanchy, 1999; Belloni, 2000; Hansen et al., 2000; Dijkstra et al., 2001; Quesada Pérez et al., 2002]. De acuerdo con ellos, existen diferentes mecanismos a través de los cuales se pretende explicar la aparición de esta interacción atractiva. Aunque muchas de estas teorías se basan en razonamientos muy diferentes, todas tienen en común el resaltar la importancia que las correlaciones iónicas debidas a su carga y tamaño tienen en este tipo de estudios. Valga como ejemplo los trabajos realizados por M. Lozada Cassou y colaboradores en donde se pone de manifiesto que el efecto entrópico producido por el volumen de exclusión de los iones monovalentes puede llegar a generar una atracción entre planos que a priori se encuentren descargados [Deserno et al., 2001; Lozada Cassou et al., 2003]. Por otro lado, otros autores han propuesto que la causa por la cual dos partículas idénticas con cargas inicialmente neutralizadas por contraiones multivalentes pueden llegar a atraerse, se debe a una distribución heterogénea de dichos iones. Esta disposición iónica puede dar lugar a la formación de multipolos que al igual que en las

fuerzas de dispersión, hacen que regiones de una partícula puedan sentirse atraídas por otras del segundo macroión [Oosawa, 1968; Ha et al., 1997; Messina et al., 2000]. Paralelamente, otros autores suponen que los contraiones a bajas temperaturas forman estructuras líquidas fuertemente correlacionadas. La existencia de huecos en estas estructuras podrían dar lugar a que éstos tiendan a ser ocupados por contraiones correspondientes a la estructura de otra partícula [Rouzina et al., 1996; Gronbech Jensen et al., 1997; Shklovskii, 1999]. Aunque esta teoría puede justificar en parte la atracción entre planos con igual carga en presencia de contraiones con valencia igual o superior a dos, estudios recientes de simulación MC realizados principalmente por A. G. Moreira y R. R. Netz, cuestionan que ésta pueda ser la causa de dicha interacción puesto que no se asegura que los iones puedan dar lugar a ese tipo de estructuras semi-cristalinas [Moreira et al., 2002]. Finalmente, algunos investigadores tratan de justificar este fenómeno de atracción basándose en la aparición de *fuerzas de depleción* originadas por el volumen de exclusión de los iones y que se superpondría a la interacción puramente culombiana debida a su carga [Allahyarov et al., 1998].

Sistemas coloidales modelo. Electroforesis

La mayor parte de los trabajos que se han citado anteriormente son estudios teóricos sobre el fenómeno de sobrecarga en sistemas coloidales. Ahora bien, si se quiere hacer una comprobación de la validez de dichas teorías es necesario disponer de sistemas modelo que permitan una correcta aplicación de las mismas. Por otro lado, es necesario disponer de los medios experimentales adecuados para poder llevar a cabo medidas que puedan ser contrastadas con las predicciones teóricas. En este sentido, las propiedades de las

partículas coloidales de matriz polimérica (*látex*), hacen que en conjunto se refiera a ellas como sistemas coloidales modelo. La razón de tal calificativo se debe entre otros aspectos a que durante su proceso de síntesis pueden ser controladas determinadas magnitudes como son la carga superficial y el tamaño de partícula. Además, otra característica importante de este tipo de dispersiones es que la mayor parte de las ocasiones están compuestas por partículas esféricas y monodispersas. Por todos estos motivos, en esta tesis se han escogido diferentes tipos de látex como sistemas objeto de estudio. En cuanto a la técnica experimental, ésta debe cumplir una serie de requisitos que hagan de ella el medio idóneo en nuestro estudio de sobrecarga en sistemas coloidales. En primer lugar, ha de proporcionar medidas de algún parámetro que nos permita cuantificar la interacción electrostática entre partículas. Este es el caso de la *electroforesis* que como ya se ha comentado, consiste en estudio del movimiento de partículas cargadas por efecto de un campo eléctrico externo. Ahora bien, el hecho de que el fenómeno de la inversión de carga se produzca en presencia de altas concentraciones de electrolito, hace que sea necesario el uso de un dispositivo no convencional, capaz de medir bajo este tipo de condiciones extremas. Con este fin, el Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de Granada en cuyo seno se ha desarrollado esta tesis doctoral, adquirió un dispositivo comercial con el que se han llevado a cabo todas las medidas experimentales presentadas en ella.

Objetivo y esquema del trabajo

Así pues, el objetivo del presente trabajo de investigación no es otro que realizar medidas de movilidad electroforética con distintas dispersiones de látex en condiciones donde se favorezca el fenómeno

de sobrecarga. De este modo se pretende evaluar algunos de los modelos teóricos que normalmente se emplean en la descripción de sistemas sobrecargados como los que anteriormente se han descrito. Asimismo, este estudio será complementado a través de simulaciones por ordenador que junto con los resultados teóricos y experimentales, nos proporcionarán una valiosa información acerca del fenómeno de inversión de carga en este tipo de sistemas coloidales.

La originalidad de esta tesis consiste por tanto en la medida de movilidades electroforéticas en condiciones en las que hasta ahora no se habían realizado. Por otro lado, con este trabajo se pretende combatir en la medida de lo posible, el déficit de resultados experimentales que actualmente existe en el análisis de fenómenos de sobrecarga en sistemas coloidales. En este sentido conviene señalar que la mayor parte de los trabajos anteriormente citados son de tipo teórico lo cual hace necesario disponer de una mayor contribución experimental a este campo con el fin de poder estudiar el intervalo de aplicación de las numerosas teorías propuestas. No obstante, a pesar de que en su origen esta tesis tenía un marcado carácter experimental, la necesidad de dar respuestas a determinados comportamientos poco intuitivos que se han apreciado en las medidas de movilidad a lo largo de este trabajo, ha hecho que al final la balanza se haya equilibrado y que el esfuerzo que se ha realizado en el campo experimental ha tenido su correspondiente contrapeso en el estudio teórico de diferentes modelos con los que se ha pretendido justificar los resultados obtenidos en el laboratorio.

De acuerdo con esto, esta tesis consta de seis capítulos. En el primero se expondrán aquellos resultados y definiciones correspondientes a un tratamiento mecano-estadístico de las dispersiones coloidales que nos servirán para una correcta descripción de la estructura de iones en torno a una superficie cargada (*doble capa eléctrica*). En este sentido, en el segundo capítulo se expondrán

aquellos modelos de doble capa eléctrica que serán aplicados en esta tesis para tratar de ajustar los resultados experimentales. En el tercer capítulo se hará una descripción de los sistemas experimentales así como de los dispositivos empleados para su caracterización y para llevar a cabo las medidas de movilidad. En el capítulo número cuatro, se analizarán algunas de las aproximaciones que se han usado para aplicar los modelos teóricos a procesos de electroforesis. Todos los resultados de movilidad electroforética y los correspondientes ajustes teóricos serán expuestos y discutidos en el capítulo quinto. Finalmente, la última parte de la tesis estará dedicada a la simulación Monte Carlo, en particular se hará uso de esta herramienta para tratar de esclarecer determinados resultados experimentales que no pueden ser predichos por ninguna de las teorías estudiadas en el capítulo anterior.

Al margen de estos seis capítulos, la tesis consta de dos apéndices, un resumen de conclusiones y una lista con las referencias utilizadas. Mientras en el primer apéndice se detalla el programa con el cual se ha implementado un algoritmo para resolver numéricamente el modelo de doble capa eléctrica basado en ecuaciones integrales, en el segundo se describe el fundamento de las técnicas de dispersión de luz empleadas en esta tesis para la determinación del tamaño de partícula y de la movilidad electroforética.

Capítulo 1.- Fluidos Coloidales. Función de Distribución Radial

1.1.- Introducción

A diferencia de lo que ocurre en los gases, las moléculas que conforman un líquido están más próximas entre sí y por tanto las interacciones que existen entre ellas son de mayor intensidad. En el caso de un fluido coloidal, estas interacciones dan lugar correlaciones entre partículas que tienen como consecuencia la aparición de un ordenamiento espacial de las mismas conocido como *estructura coloidal*. Desde el punto de vista de la Mecánica Estadística, estas estructuras pueden caracterizarse a través de la *función de distribución radial* $g(r)$. Para el caso de un fluido isotrópico, esta función cuantifica la probabilidad de encontrar una partícula a una determinada distancia de cualquier otra.

De acuerdo con esto, el presente capítulo tiene como primer objetivo presentar la función $g(r)$ de un fluido monocomponente y ver qué relación guarda con la energía total del sistema. A continuación, se describirán algunos de los métodos que permiten relacionar teóricamente esta función con la energía de interacción entre pares de partículas, que en definitiva, es lo que se aplicará en capítulos posteriores. En concreto, se detallarán aquellos métodos basados en ecuaciones integrales y que tienen como punto de partida la *ecuación de Ornstein-Zernike (EOZ)*. Esta elección no es arbitraria ya que se ha comprobado que el uso de esta ecuación, de manera conjunta con las denominadas *relaciones de cierre*, proporcionan resultados tan satisfactorios en el cálculo de la función $g(r)$ como los obtenidos a partir de simulaciones por ordenador o a través de medidas de

dispersión de luz. De manera complementaria, al final de este capítulo se describirá brevemente una manera de estimar la función de distribución radial haciendo uso de simulaciones Monte Carlo (MC).

Por último habría que indicar que aunque en principio el estudio se realizará para un sistema de partículas idénticas, se dedicará un apartado a mostrar como puede generalizarse para el caso de sistemas compuestos por partículas de distintas especies.

1.2.- Función de distribución radial

Como se ha comentado en la introducción, la función de distribución radial permite estudiar los líquidos de una manera relativamente sencilla sin tener que hacer uso del complejo formalismo de las funciones de partición. En el caso en el que la energía de interacción entre moléculas es aditiva, la ecuación de estado del sistema puede deducirse a partir de la función $g(r)$ y por tanto, se tendrá acceso a todas las magnitudes que caracterizan termodinámicamente este tipo de sistemas. Dada la importancia de esta función, a continuación se hablará extensamente de ella así como de su interpretación energética a través de lo que se conoce como *teorema del trabajo reversible*.

1.2.1.- Funciones reducidas de distribución configuracional

De acuerdo con la Mecánica Estadística, un estado microscópico de un sistema de N partículas viene caracterizado en el *espacio de fases* por las coordenadas espaciales y sus momentos conjugados, $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = (\vec{r}_{i,N}; \vec{p}_{i,N})_{i=1,2,\dots,N}$. Por otro lado, si se considera un sistema cerrado en que el estado de equilibrio está caracterizado por la *colectividad canónica*, donde la temperatura (T) y

el volumen (V) permanecen constantes, la probabilidad de que el sistema se encuentre en una configuración determinada del espacio de las fases viene dada por la función de distribución:

$$f(\vec{r}_{i,N}; \vec{p}_{i,N}) = \frac{\exp[-\beta H(\vec{r}_{i,N}; \vec{p}_{i,N})]}{\int \exp[-\beta H(\vec{r}_{i,N}; \vec{p}_{i,N})] d^3 r_1 \dots d^3 r_N d^3 p_1 \dots d^3 p_N} \quad (1.1)$$

donde $H(\vec{r}_{i,N}; \vec{p}_{i,N})$ representa el hamiltoniano del sistema y $\beta=1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann. Nótese que el subíndice i toma los valores $1, 2, \dots, N$ y en adelante dejará de especificarse.

Ahora bien, si el hamiltoniano se descompone como suma de dos términos, uno asociado a la energía cinética y otra a la potencial,

$$H(\vec{r}_{i,N}; \vec{p}_{i,N}) = U(\vec{r}_{i,N}) + T(\vec{p}_{i,N}) \quad (1.2)$$

y se integra en el espacio de momentos, se llega a que la densidad de probabilidad de que el sistema se encuentre en una determinada configuración espacial viene dada por la *función de distribución configuracional* [Chandler, 1987; Hansen et al., 1986]:

$$P(\vec{r}_{i,N}) = \frac{\exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})]}{\int \exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})] d^3 r_1 \dots d^3 r_N} \quad (1.3)$$

En general, esta función de probabilidad no factoriza y proporciona más información de la que en la práctica es necesaria puesto que en principio, la energía potencial total del sistema depende de todas las coordenadas de las partículas que lo integran. Por tanto, lo que se suele hacer es trabajar con otras funciones de distribución

derivadas de la anterior y que involucren un menor número de partículas. Este es el caso de la *función de distribución reducida configuracional* que representa la densidad de probabilidad de encontrar un subconjunto de n partículas (con $n \ll N$) en una determinada configuración independientemente de las posiciones que ocupen las $N-n$ restantes:

$$\rho_N^{(n)}(\vec{r}_{i,N}) = \frac{N!}{(N-n)!} \int P(\vec{r}_{i,N}) d^3 r_{n+1} \dots d^3 r_N \quad (1.4)$$

De las n funciones reducidas así definidas, las que realmente gozan de interés práctico son las correspondientes a $n=1$ y $n=2$. En el primer caso se tendría $\rho_N^{(1)}(\vec{r}_1) = \rho = N/V$ es decir, la *densidad media de partículas*; por otro lado, $\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ representa la densidad de probabilidad de encontrar cualquier partícula en la posición \vec{r}_1 al tiempo que cualquier otra ocupa la posición \vec{r}_2 y viene dada por la expresión:

$$\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \int P(\vec{r}_{i,N}) d^3 r_3 \dots d^3 r_N \quad (1.5)$$

donde el factor $N!/(N-2)!$ es consecuencia de todas las combinaciones que se obtienen con las N partículas tomándolas de dos en dos.

Lógicamente para el caso de un sistema de partículas no correlacionadas (como en el caso del *gas ideal*), se tendría que:

$$\rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \prod_i^n \rho_N^{(1)}(\vec{r}_i) = \rho^n \quad (1.6)$$

De acuerdo con esto, una manera de cuantificar el efecto de las correlaciones entre partículas de un determinado sistema con respecto al caso del gas ideal sería a través de la *función de distribución a pares*:

$$g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\rho_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_N^1(\vec{r}_1)\rho_N^1(\vec{r}_2)} = \frac{\rho_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho^2} \quad (1.7)$$

Para el caso de un sistema isotrópico y homogéneo, se tiene que tanto $\rho_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ como $g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ son funciones de la distancia de separación entre partículas $r = r_{12} = |\vec{r}_{12}| = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ y por tanto:

$$g_N^2(r) = \frac{\rho_N^2(r)}{\rho^2} = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \int P(\vec{r}_{i,N}) d^3r_3 \dots d^3r_N \quad (1.8)$$

La función de distribución a pares dada por la expresión anterior, también conocida como *función de distribución radial*, en adelante se denotará simplemente como $g(r)$. Esta función nos proporciona información sobre la probabilidad de encontrar cualquier par de partículas separadas una distancia r . Por tanto, fijada una partícula, el producto $\rho g(r)$ viene a ser la densidad de partículas a una distancia r de la dada. Para probar esto, puede integrarse dicho producto y ver que el resultado obtenido es igual a $N-1$ [Nägele, 2002].

A continuación se muestra un ejemplo de estructura en un líquido monoatómico simple que nos va a permitir entender mejor cual es el significado de la función $g(r)$. En concreto, en la figura 1.1

se representa la estructura microscópica del Argón, como puede apreciarse, cuando se toma una partícula como referencia, el resto se disponen en torno a ésta como consecuencia de la interacción entre las mismas (en el apartado 1.2.3 se expondrán algunas de las expresiones de energía potencial a pares de interacción más comunes en fluidos coloidales).

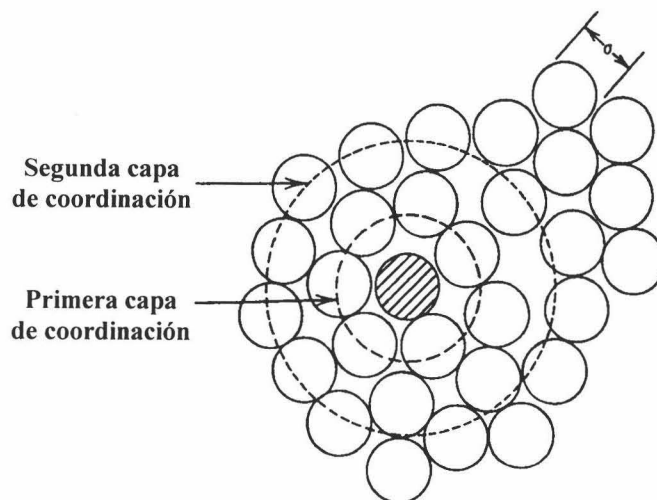


Figura 1.1.- Estructura de un líquido monoatómico.

Lógicamente la distancia mínima entre partículas viene condicionada por su propio volumen, así pues, teniendo en cuenta además que se trata de un líquido denso, se observa con claridad como alrededor de la partícula de referencia se forma una primera capa de átomos a una distancia aproximadamente igual a su diámetro σ . Esta capa se denomina *primera capa de coordinación* y se pone de manifiesto

mediante un pico pronunciado en la función $g(r)$ centrado a esa distancia (figura 1.2). Un segundo pico menos acentuado y localizado a una distancia $r=2\sigma$, se correspondería con la *segunda capa de coordinación* y así sucesivamente hasta alcanzar una distancia r a partir de la cual es equiprobable encontrar otros átomos, en este caso límite se tendría que $g(r)=1$. Por otro lado, la existencia de sucesivas capas de coordinación implica que no puedan encontrarse partículas en las regiones intermedias ($r=3\sigma/2, r=5\sigma/2, \dots$), por tanto, para estas distancias la función $g(r)$ tomará valores menores que la unidad.

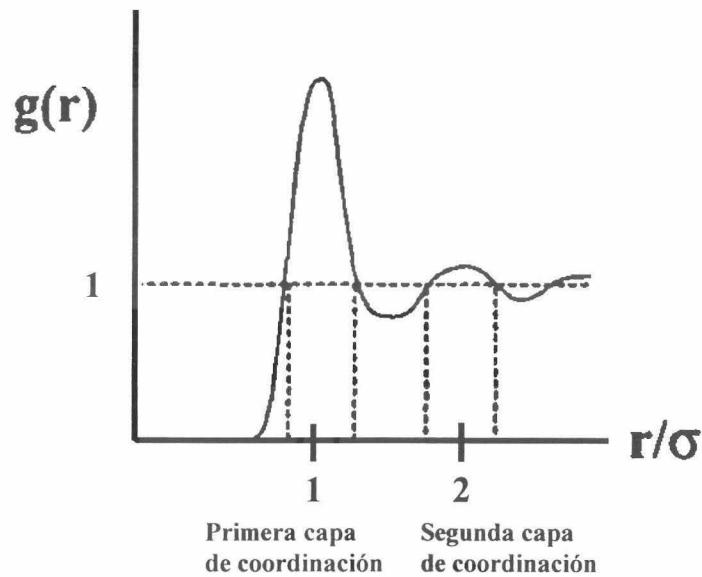


Figura 1.2.- Función $g(r)$ para un líquido monoatómico.

1.2.2.- Energía potencial de fuerza media. Teorema del trabajo reversible

Una vez introducida la función de distribución radial, el siguiente paso es interpretar esta función desde el punto de vista de la energía del sistema. Para ello se parte de una función conocida como *energía potencial de fuerza media* $w(r)$ y que representa el trabajo reversible necesario para acercar dos partículas desde una distancia infinita a una separación r . Por tanto, si ese par arbitrario de partículas se denota con los índices 1 y 2 y se toma como referencia una cualquiera de las mismas, por ejemplo la 2, la fuerza que experimenta la partícula 1 debida a la presencia de la 2 promediada sobre todas las configuraciones que adoptan el resto de partículas es igual a $\vec{\nabla}_1 w(\vec{r}_{12})$, o lo que es lo mismo:

$$\frac{\int \left[-\frac{dU(\vec{r}_{i,N})}{d\vec{r}_1} \right] \exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})] d^3r_3 \dots d^3r_N}{\int \exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})] d^3r_3 \dots d^3r_N} = \left\langle -\frac{dU(\vec{r}_{i,N})}{d\vec{r}_1} \right\rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \quad (1.9)$$

donde se ha empleado la notación $\langle \rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2}$ para representar el promedio configuracional cuando se mantiene fijas las posiciones de las partículas 1 y 2. Precisamente ésta es la razón por la cual la función $w(r)$ se conoce como energía potencial de fuerza media. Teniendo en cuenta las reglas de derivación, el promedio anterior quedaría:

$$\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_1} \left[\frac{\int \exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})] d^3r_3 \dots d^3r_N}{\int \exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})] d^3r_3 \dots d^3r_N} \right] \quad (1.10)$$

que resulta ser igual que:

$$\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln \int \exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})] d^3 r_3 \dots d^3 r_N \quad (1.11)$$

Por otro lado, en virtud de las propiedades del logaritmo el término (1.11) puede describirse como:

$$\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln \left[\frac{N(N-1) \int \exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})] d^3 r_3 \dots d^3 r_N}{\int \exp[-\beta U(\vec{r}_{i,N})] d^3 r_1 \dots d^3 r_N} \right] \quad (1.12)$$

Teniendo en cuenta estos resultados junto con las ecuaciones (1.3), (1.5) y (1.8), se llega a que:

$$\left\langle -\frac{dU(\vec{r}_{i,N})}{d\vec{r}_1} \right\rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln [g_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \quad (1.13)$$

Finalmente, si se integra la expresión anterior, se llega una relación que liga la función $g(r)$ con la energía potencial de fuerza media. Este resultado es lo que se conoce con el nombre de *teorema del trabajo reversible* [Chandler, 1987; Nägele, 2002]:

$$g(r) = \exp[-\beta w(r)] \quad (1.14)$$

1.3.- Energía potencial de interacción a pares

En el apartado anterior se ha mostrado la relación que existe entre la función de distribución radial y la energía potencial de fuerza media. No obstante, dado un par de partículas, la función $w(r)$ incluye los efectos de correlación que sobre este par ejercen el resto. Por tanto, resulta más sencillo hablar en términos de una energía potencial que no tenga en cuenta tales efectos de correlación como en el caso de la *energía potencial de interacción a pares* $u(r)$. Este tipo de función, como su propio nombre indica, da cuenta del trabajo realizado para llevar dos partículas desde una separación infinita hasta una distancia r independientemente del resto de partículas que forman parte del sistema. Antes de mostrar como puede obtenerse la función $g(r)$ en términos de este tipo de energía potencial (apartado 1.4) se expondrán algunas de las expresiones de $u(r)$ más representativas en el caso de fluidos simples y coloidales.

Aunque estrictamente hablando la energía de interacción entre moléculas no es aditiva, la energía potencial total de un líquido de N partículas suele expresarse como suma de energías potenciales a pares:

$$U(\vec{r}_{i,N}) \approx \sum_{i>j=1}^N u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \sum_{i>j=1}^N u(r_{ij}) \quad (1.15)$$

Para que la aproximación anterior sea completamente válida, tendría que haber ausencia absoluta de interacciones químicas o de dispersión. En general, estas interacciones suponen menos de un 15% de la energía total de un líquido [Widom, 2002].

En la versión más simple de $u(r)$, la *energía potencial intermolecular de esferas rígidas* de un sistema compuesto por esferas

rígidas e idénticas de diámetro σ ,

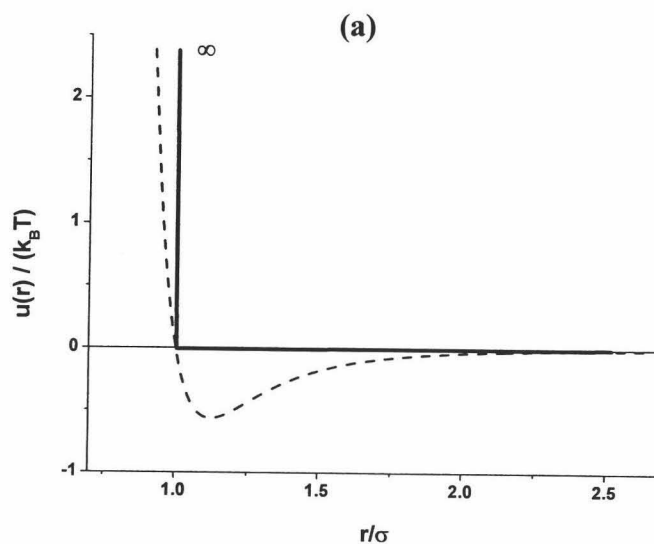
$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.16)$$

representa de una manera satisfactoria la interacción entre moléculas monoatómicas y en algunos casos, también puede resultar útil para estudiar sistemas compuestos por partículas con simetría aproximadamente esférica (CH_4 , N_2 , etc...). De acuerdo con la ley de interacción expresada en (1.16), ninguna de las parejas de partículas pueden solaparse, es decir, las partículas no interpenetran las unas en las otras (figura 1.3a).

Una expresión de energía potencial más realista, sería aquella que además de la repulsión entre partículas incluyera la interacción atractiva que sienten las éstas cuando están lo suficientemente alejadas entre sí. En general, cabe distinguir entre interacciones de corto y largo alcance. Las primeras son de carácter repulsivo y surgen como consecuencia del solapamiento de las nubes electrónicas de las partículas cuando éstas se encuentran muy próximas. Por otro lado, las interacciones de largo alcance, también conocidas como *interacciones de dispersión*, son de naturaleza atractiva y se presentan a grandes separaciones entre partículas. El origen de este último tipo se debe a la formación de dipolos instantáneos por efecto de fluctuaciones en las nubes electrónicas de las partículas. Una de las expresiones de energía potencial más estudiadas en la literatura y que incluye ambas interacciones, es la *energía potencial de Lennard-Jones 12-6*:

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.17)$$

donde aparecen dos parámetros característicos de este tipo de función, a saber, el *diámetro de colisión* σ , donde $u(r)=0$, y la profundidad del mínimo de energía potencial ε , es decir, el valor que la función toma en $r=2^{1/6}\sigma$ cambiado de signo (figura 1.3a). Según se deduce de (1.17), los términos proporcionales a r^{-12} y r^{-6} se corresponden con la parte de la energía potencial repulsiva y atractiva respectivamente. Los parámetros σ y ε pueden obtenerse experimentalmente a partir de medidas de coeficiente del virial, viscosidad, etc., de gases, o bien ajustando valores experimentales de energía interna, presión, etc., del líquido bajo estudio, vía simulación. En cualquier caso, las expresiones resultantes deben ser entendidas como funciones empíricas o *efectivas* puesto que en definitiva se construyen a partir de parámetros medidos experimentalmente, donde los efectos de correlación entre partículas pueden jugar un papel importante [Sesé Sánchez et al., 1990a y 1990b].



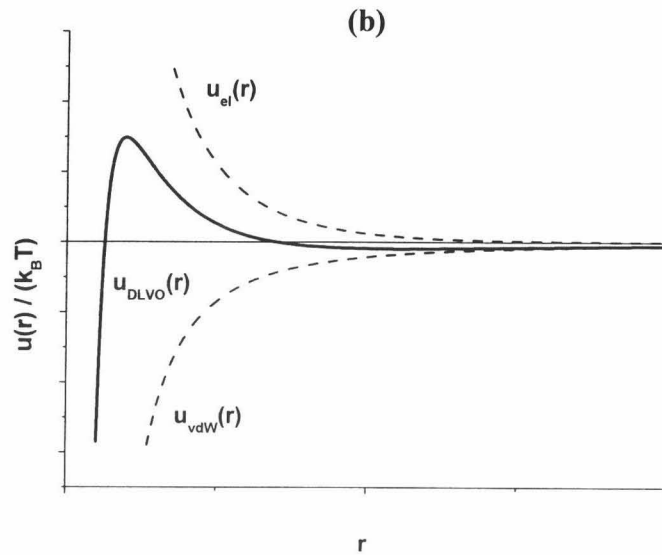


Figura 1.3.- Energía potencial de esferas rígidas (línea continua) y Lennard-Jones (línea discontinua) para un átomo de kriptón (a) y perfil de energía potencial DLVO para un caso genérico (b).

Por último, en el caso de dispersiones coloidales estabilizadas electrostáticamente, B. V. Derjaguin y L. D. Landau en 1941 y E. J. W. Verwey y J. T. G. Overbeek en 1948, desarrollaron de manera independiente una teoría de estabilidad para coloides liófilos conocida como *teoría DLVO* o *teoría clásica de estabilidad* [Overbeek, 1952]. De acuerdo con ésta, la energía potencial de interacción entre dos partículas coloidales cargadas en el seno de una disolución de electrolito, puede escribirse como suma de dos términos:

$$u_{DLVO}(r) = u_{el}(r) + u_{vdW}(r) \quad (1.18)$$

el primero de ellos, $u_e(r)$, es de naturaleza repulsiva y se debe a la interacción electrostática generada por la carga superficial de las partículas. Por otro lado, la función $u_{vdW}(r)$ representa la energía potencial atractiva originada por *fuerzas de van der Waals* (figura 1.3b). En el caso de dos partículas esféricas de radio a , se tiene que:

$$u_{el}(r) = l_B Z^2 e^2 \frac{\exp(2\kappa a) \exp(-\kappa r)}{(1 + \kappa a)^2 r}, \quad r > \sigma \quad (1.19)$$

donde l_B la *longitud de Bjerrum* cuyo valor es: $e^2 \beta / (4\pi \epsilon_0 \epsilon_r)$ (siendo ϵ_0 y ϵ_r la permitividad dieléctrica del vacío y relativa al medio respectivamente y e la unidad fundamental de carga), Ze es la carga de la partícula y κ la inversa de la *longitud de Debye*,

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} z_{\alpha}^2 \quad (1.20)$$

Esta suma se realiza sobre todos los iones presentes en la disolución, siendo ρ_{α} y z_{α} la densidad y la valencia de los iones genéricos α , respectivamente.

En cuanto al término atractivo, su dependencia con la distancia entre partículas viene dada por la expresión:

$$u_{vdW}(r) = -\frac{1}{6} A \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \quad (1.21)$$

donde A es la *constante de Hamaker* y depende de la naturaleza de las partículas y del medio donde éstas se encuentren. En el caso de dispersiones coloidales formadas por partículas altamente cargadas y concentraciones de sal moderadas o bajas, la función $u_{vdW}(r)$ toma

valores despreciables con relación al término electrostático. Por este motivo es frecuente que se desprecie cuando se estudia la estructura de sistemas de este tipo. Para finalizar este apartado, conviene señalar que existen otras expresiones para estas dos funciones de energía, incluso hay teorías que incluyen términos adicionales correspondientes a interacciones no tenidas en cuenta en la teoría DLVO [Hunter, 1987; Rusell et al., 1995; Elimelech et al., 1995].

1.4.- Determinación de la función $g(r)$ mediante ecuaciones integrales

Este apartado tiene como fin relacionar la función $g(r)$ con la energía potencial de interacción entre partículas, $u(r)$. Esta relación es inmediata en el caso de un sistema muy diluido ($\rho \rightarrow 0$), ya que entonces se tiene que $w(r) \rightarrow u(r)$ y según el teorema del trabajo reversible:

$$g(r) = \exp[-\beta u(r)] \quad (1.22)$$

Este resultado se verifica cuando un sistema se haya muy diluido y por tanto la interacción entre dos partículas es independiente de la presencia del resto. Sin embargo, en el caso de fluidos densos, esta hipótesis no se cumple y el resultado anterior no se puede aplicar. Una alternativa es expresar $g(r)$ como desarrollo en serie de potencias de la densidad cuyos coeficientes están relacionados con los coeficientes del virial siendo el primer término, el correspondiente al caso de sistemas muy diluidos [McQuarrie, 1976]. Sin embargo, este tratamiento es muy complejo y por consiguiente en esta tesis se optará por un método basado en ecuaciones integrales. Aunque este tipo de teoría también posee un alto nivel de complejidad matemática, su

uso en este tipo de estudios está muy extendido y bajo ciertas condiciones, el tratamiento resulta ser más intuitivo que el método anterior.

Con objeto de introducir el formalismo de las ecuaciones integrales, a continuación se hará una breve alusión a la *ecuación de Born-Green-Yvon (EBGY)*.

1.4.1.- Ecuación de Born-Green-Yvon

Un modo directo de relacionar la función de distribución radial con la función $u(r)$, consiste en aplicar la aproximación de aditividad de la energía de interacción, ecuación (1.15), en la expresión de la función de distribución configuracional, ecuación (1.3), y sustituirla en la definición de $g(r)$ dada por la ecuación (1.8):

$$g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \exp\left[-\beta \sum_{i>j=1}^N u(\vec{r}_{i,N})\right] d^3r_3 \dots d^3r_N}{\int \exp\left[-\beta \sum_{i>j=1}^N u(\vec{r}_{i,N})\right] d^3r_1 \dots d^3r_N} \quad (1.23)$$

De esta manera, derivando esta expresión respecto a la posición de la partícula 1 y reagrupando términos [Sesé Sánchez et al., 1990a], se llega a:

$$\begin{aligned} -\vec{\nabla}_1 g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \beta \vec{\nabla}_1 [u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \\ &+ \beta \rho \int \vec{\nabla}_1 [u(\vec{r}_1, \vec{r}_3)] g_N^3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 \end{aligned} \quad (1.24)$$

donde se ha tenido en cuenta que $\rho^n g_N^n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho_N^n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$.

En el caso de un fluido isótropo y homogéneo, esta ecuación puede describirse como:

$$-\vec{\nabla}_1 \left[\ln g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] = \beta \vec{\nabla}_1 \left[u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] + \beta \rho \int \vec{\nabla}_1 \left[u(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \right] \cdot \left[\frac{g_N^3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} - g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] d^3 r_3 \quad (1.25)$$

En realidad, las expresiones anteriores representan un caso particular de un conjunto recursivo de infinitas ecuaciones conocido como *jerarquía de Born-Green-Yvon*:

$$-\vec{\nabla}_1 g_N^n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \beta \vec{\nabla}_1 \left[u(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \right] g_N^n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) + \beta \rho \int \vec{\nabla}_1 \left[u(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \right] g_N^{n+1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n+1}) d\vec{r}_{n+1} \quad (1.26)$$

donde $n=2,3,\dots,N$ por lo que para resolver estas ecuaciones es necesario trincar la serie en algún punto y trabajar con la información contenida. En el caso particular de $n=2$, una manera de resolver la ecuación (1.25) es haciendo uso de *la aproximación de superposición de Kirkwood* [McQuarrie, 1976] según la cual:

$$g_N^3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \simeq g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) g_N^2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) g_N^2(\vec{r}_3, \vec{r}_1) \quad (1.27)$$

Así pues, sustituyendo (1.27) en la ecuación (1.25) se llega a la *EBGY*:

$$-\vec{\nabla}_1 \ln g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \beta \vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \beta \rho \cdot \int \vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1, \vec{r}_3) g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \left[g_N^2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) - 1 \right] d^3 r_3 \quad (1.28)$$

El primer inconveniente de este resultado es que no hay posibilidad teórica de justificar la aproximación (1.27). En general, esta ecuación sólo da resultados satisfactorios para bajas densidades de partículas y su validez ha de ser comprobada numéricamente en cada caso [Hansen et al., 1986; Sesé Sánchez et al., 1990a]. Por otro lado, la función incógnita $g_N^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, aparece de manera simultánea bajo un signo diferencial e integral dando lugar a una ecuación de tipo integro-diferencial, cuya resolución es compleja y ha de llevarse a cabo de manera numérica. Estos motivos son los que han hecho que se empleen métodos integrales más sencillos para relacionar las funciones $g(r)$ y $u(r)$ los cuales se exponen a continuación.

1.4.2.- Ecuación de Ornstein-Zernike

Como se ha comentado al comienzo de este apartado, la relación entre la función $g(r)$ y $u(r)$ es inmediata cuando se trata de un sistema muy diluido donde $w(r) \rightarrow u(r)$. En general, para un líquido esta aproximación no va a ser válida y en la interacción entre dos partículas no se podrá despreciar la influencia que el resto tienen sobre ellas. En otras palabras, la correlación entre dos partículas dada por la función $g(r)$ está “contaminada” por la presencia del resto. De acuerdo con esto, una manera de abordar el problema sería descomponer las interacciones en contribuciones directas e indirectas. Para verlo con mayor claridad, supóngase un sistema compuesto por tres partículas, en este caso, la interacción entre la partícula 1 y 2 puede descomponerse en una *interacción directa* entre esas dos partículas como si no existiera una tercera y una *interacción indirecta* que 1 ejerce sobre 2 a través de la partícula 3. Para el caso de un sistema de N partículas, el papel de la partícula 3 puede jugarlo cualquiera de las $N-2$ restantes y su influencia sobre 2, puede ser tanto directa como

indirecta. En términos de funciones que dependen de distancia, esta descomposición en las correlaciones puede expresarse a través de la *ecuación de Ornstein-Zernike* que como ya se indicó en la introducción, se denotará como EOZ:

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12}) + \rho \int c(\vec{r}_{13})h(\vec{r}_{32})d^3r_3 \quad (1.29)$$

donde $h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1$, es la *función de correlación total* y $c(\vec{r})$ es la *función de correlación directa*. Basándonos en estas dos funciones, la ecuación integral (1.29) da cuenta de la descomposición en las correlaciones anteriormente descrita, es decir, mientras $h(\vec{r}_{12})$ considera todas las correlaciones entre partículas, la función de correlación directa sólo considera la correlación entre las partículas 1 y 2 como si éstas se encontrasen completamente aisladas. Puede comprobarse además, que el dominio de variación de $c(\vec{r})$ es comparable al de $u(\vec{r})$ y en general, éste es más pequeño que el correspondiente a la función de correlación total [McQuarrie, 1976; Nägele, 2002]. Por otro lado, la integral que aparece en la EOZ puede interpretarse como un promedio sobre las distintas configuraciones a las que pueden dar lugar las partículas intermediarias.

Como puede apreciarse, la ecuación (1.29) es de tipo recursivo, así pues, sustituyendo la expresión correspondiente a la función de correlación total en el término que hay dentro de la integral, se tiene:

$$\begin{aligned} h(\vec{r}_{12}) = & c(\vec{r}_{12}) + \rho \int c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{32})d^3r_3 + \\ & + \rho^2 \int c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{24})c(\vec{r}_{34})d^3r_3d^3r_4 + \dots \\ & + \rho^3 \int c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{34})c(\vec{r}_{45})c(\vec{r}_{52})d^3r_3d^3r_4d^3r_5 + \dots \end{aligned} \quad (1.30)$$

De esta manera, es fácil ver como la correlación entre las partículas 1 y 2 se transmite primero de manera directa, y después a través de las partículas 3, 4, 5, etc.,. Por otro lado, EOZ puede reescribirse sin hacer referencia a ninguna pareja en particular:

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho \int c(\vec{s}) h(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3s \quad (1.31)$$

Llegados a este punto surgen dos preguntas, a saber, ¿dónde está la energía potencial de interacción entre partículas? y ¿qué ventaja presenta esta ecuación respecto a la de Born-Green-Yvon?. La primera cuestión se responderá un poco más adelante (apartado 1.4.3). En lo que concierne a la segunda conviene señalar que aún cuando la ecuación (1.31) es también de tipo integral, presenta una ventaja de tipo matemático respecto a la EBGY ya que puede escribirse en términos de un producto de convolución (*) entre las funciones $c(r)$ y $h(r)$:

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho c(\vec{r}) * h(\vec{r}) \quad (1.32)$$

Así pues, aplicando una transformada de Fourier, se llega a una expresión de tipo puramente algebraica y de fácil manejo:

$$\tilde{h}(\vec{q}) = \tilde{c}(\vec{q}) + \rho \tilde{c}(\vec{q}) \tilde{h}(\vec{q}) \quad (1.33)$$

donde $\tilde{f}(\vec{q})$ representa la transformada de Fourier de una función genérica $f(\vec{r})$. Precisamente, a través de este tipo de operaciones es posible relacionar de manera sencilla a la función de correlación directa con magnitudes características del sistema como el factor de estructura y la compresibilidad isoterma [Sesé Sánchez et al., 1990b].

De acuerdo con las propiedades del producto de convolución, la EOZ puede describirse de la siguiente forma:

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho \int c(|\vec{r} - \vec{s}|) h(\vec{s}) c(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3s \quad (1.34)$$

Por simplicidad, a partir de ahora se particularizará el estudio para el caso de fluidos isótropos de modo que estas ecuaciones se podrán expresar en términos del módulo de la distancia entre partículas r .

1.4.3.- Relaciones de cierre

Tal y como se ha indicado con anterioridad, la EOZ no relaciona por sí sola a las funciones de $g(r)$ y $u(r)$. Por tanto, se requieren nuevas ecuaciones que junto con la anterior, permitan establecer dicha relación. Estas expresiones se denominan *relaciones de cierre* y aunque existe un gran número de ellas, a continuación se expondrán algunas de las más utilizadas en la literatura y que han sido usadas con posterioridad en los cálculos realizados en la presente tesis doctoral.

1.4.3.1.- Aproximaciones MSA y RMSA

Una condición que a priori deben cumplir todas las relaciones de cierre que caractericen un sistema formado por partículas rígidas de diámetro σ es:

$$h(r < \sigma) = -1 \quad \equiv \quad g(r < \sigma) = 0 \quad (1.35)$$

es decir, las partículas no pueden penetrar las unas en las otras. Por otro lado, la mayor parte de funciones de energía a pares cumplen la

siguiente condición asintótica:

$$c(r) \approx -\beta u(r), \quad r \rightarrow \infty \quad (1.36)$$

De acuerdo con esto, la aproximación MSA (del inglés *mean-spherical approximation*) consiste en tomar esta condición asintótica como solución la función de correlación directa para cualquier valor de r añadiendo además un término que tenga en cuenta el volumen de las partículas:

$$\begin{aligned} c(r) &= -\beta u(r) & r > \sigma \\ g(r) &= 0 & r < \sigma \end{aligned} \quad (1.37)$$

Por tanto, esta relación de cierre junto con la EOZ, dan lugar a una ecuación integral lineal que tiene el atractivo de presentar soluciones analíticas para una gran variedad de los modelos de energía potencial de interacción que comúnmente se usan en las descripción de fluidos coloidales (con la excepción del potencial de Lennard-Jones que en este caso no presenta solución analítica). No obstante, esta aproximación prevé una dependencia de la función de distribución radial en la densidad de partículas que, en sistemas muy diluidos, puede llegar a predecir valores negativos de $g(r)$ a distancias próximas a σ [Nägele, 2002]. Estos valores no tienen significado físico alguno y para evitar que se produzcan, se desarrolló la *aproximación RMSA* (del inglés, *rescaled MSA*), la cual modifica la definición dada en (1.35) introduciendo un diámetro de partícula “ficticio” (σ') de manera que la función $g(r)$ no pueda tomar valores negativos [Hansen et al, 1982]:

$$\begin{aligned} c(r) &= -\beta u(r) & r > \sigma' \\ g(r) &= 0 & r < \sigma' \end{aligned} \quad (1.38)$$

1.4.3.2.- Aproximación de Percus-Yevick

De acuerdo con la definición de la función de correlación directa entre las partículas 1 y 2 dada por la EOZ, parece lógico que ésta pueda expresarse como la la función de correlación total menos una función de correlación que sólo tuviera en cuenta los efectos debidos al resto de partículas, $h_{resto}(r)$ [Sesé Sánchez et al., 1990b]:

$$c(r) \approx h(r) - h_{resto}(r) = g(r) - g_{resto}(r) \quad (1.39)$$

Si ahora se tiene en cuenta el teorema de trabajo reversible para estas funciones de correlación, se tiene que:

$$g_{resto}(r) = \exp\{-\beta[w(r) - u(r)]\} = g(r) \exp[\beta u(r)] \quad (1.40)$$

Introduciendo este resultado en la ecuación (1.38) se llega una relación de cierre conocida como *aproximación de Percus-Yevick*:

$$c(r) \approx [h(r) + 1] \{1 - \exp[\beta u(r)]\} \quad (1.41)$$

Si se sustituye (1.41) en (1.31) se obtiene como resultado la *ecuación integral de Percus-Yevick*, que al contrario de lo que ocurría en el caso de la aproximación MSA, es no lineal. Esta ecuación puede expresarse de manera compacta en términos de la *función de cavidad* $y(r) = g(r) \exp[\beta u(r)]$ como:

$$y(r) = 1 + \rho \int \left\{ \exp[-\beta u(|\vec{r} - \vec{s}|)] y(|\vec{r} - \vec{s}|) - 1 \right\} \cdot \left\{ \exp[-\beta u(s)] - 1 \right\} y(s) d^3s \quad (1.42)$$

Esta ecuación puede resolverse de manera analítica para el caso de la energía potencial de interacción de esferas rígidas dando lugar a resultados satisfactorios. Sin embargo, al contrario de lo que ocurre para el caso de la MSA, cuando se aplica a sistemas donde se acentúa la interacción atractiva, los resultados que se obtienen a través de esta ecuación no son tan buenos.

1.4.3.3.- Aproximación de la cadena hiper-reticulada

Si se parte de la ecuación (1.39) y se desarrolla la función exponencial de (1.40) hasta el término de primer orden, se llega a la siguiente relación de cierre:

$$c(r) \approx h(r) - \ln[1 + h(r)] - \beta u(r) \quad (1.43)$$

Esta expresión se conoce como *aproximación de la cadena hiper-reticulada HNC* (del inglés *hyper-netted chain*), de manera que sustituida en la EOZ (1.34), se llega a una ecuación integral no lineal llamada *ecuación de la cadena hiper-reticulada* que al igual que en el caso anterior, puede ser expresada de manera compacta en términos de la función $y(r)$:

$$\ln y(r) = \rho \int h(s) \left[-\beta u(|\vec{r} - \vec{s}|) \right] + h(|\vec{r} - \vec{s}|) - \ln[1 + h(|\vec{r} - \vec{s}|)] d^3s \quad (1.44)$$

La ecuación (1.44) puede resolverse de manera analítica para la energía potencial de interacción de esferas rígidas aunque en general, produce resultados peores que en el caso anterior. No obstante, esta ecuación se aplica con gran éxito en el caso de partículas no rígidas en presencia de fluido iónico [Nägele, 2002]. Esta es la razón por la que en este trabajo se ha optado por usar esta aproximación HNC, de manera conjunta con la MSA, para caracterizar las estructuras de las dispersiones aquí estudiadas. No obstante, existe una gran variedad de relaciones de cierre que pueden usarse de manera complementaria a la EOZ y que pueden encontrarse sin dificultad en la bibliografía especializada [McQuarrie, 1976; Hansen et al., 1986; Nägele, 2002].

1.4.4.- Generalización a sistemas multicomponentes

El formalismo anteriormente expuesto acerca de la EOZ, relaciones de cierre, etc., puede generalizarse fácilmente a un sistema constituido por partículas de distinta especie. Supóngase un fluido compuesto por moléculas de m especies diferentes y donde se cumple que:

$$\begin{aligned} u_{ij}(r) &= u_{ji}(r) \\ h_{ij}(r) &= h_{ji}(r) \equiv g_{ij}(r) = g_{ji}(r) \\ c_{ij}(r) &= c_{ji}(r) \end{aligned} \quad (1.45)$$

con $i, j=1, 2, \dots, m$. En este caso la ecuación (1.34) daría paso a un conjunto de $m(m+1)/2$ expresiones que representarían a la EOZ para un sistema multicomponente:

$$h_{ij}(\vec{r}) = c_{ij}(\vec{r}) + \rho \sum_{k=1}^m x_k \int c_{ik}(\vec{s}) h_{jk}(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3s \quad (1.46)$$

donde x_k es la fracción en número de la especie k .

Por lo tanto, ahora serán necesarias $m(m+1)/2$ relaciones de cierre que complementen a las anteriores. Estas ecuaciones no tienen por qué ser del mismo tipo para cada una de las clases de correlaciones que pueden encontrarse. De manera genérica, esto puede expresarse del siguiente modo:

$$c_{ij}(r) = f_{ij} [h_{ij}(r), u_{ij}(r)] \quad (1.47)$$

En el caso particular en el que todas las relaciones de cierre viniesen dadas por la aproximación MSA, se tendría que:

$$\begin{aligned} c_{ij}(r) &= -\beta u_{ij}(r) & r > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ g_{ij}(r) &= 0 & r < \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{aligned} \quad (1.48)$$

donde se contempla el caso de un sistema multicomponente y polidisperso donde σ_i representa el diámetro de la especie i .

Por último, la relación de cierre HNC para un sistema multicomponente se escribiría de este modo:

$$c_{ij}(r) = -\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - \ln [1 + h_{ij}(r)] \quad (1.49)$$

1.5.- Simulación Monte Carlo

Además de los métodos teóricos basados en las ecuaciones integrales, la simulación MC supone una alternativa muy valiosa para el estudio de las propiedades en el equilibrio de fluidos simples y

coloidales. Se trata de un método estadístico basada en la teoría de probabilidades que permite caracterizar un sistema compuesto por un número de partículas del orden del número de Avogadro (N_A), utilizando un número de ellas bastante inferior. Mediante la simulación MC, el sistema no evoluciona según las trayectorias reales que las partículas siguen con el tiempo, sino que lo hace mediante trayectorias ficticias regidas por leyes estadísticas y que en promedio, también conducen a los valores de las variables macroscópicas que caracterizan el estado de equilibrio de dicho sistema. Esta es la diferencia esencial entre éste método de simulación y el conocido como *dinámica molecular*. Así pues, el método MC está especialmente pensado para el estudio de sistemas en equilibrio donde el tiempo no juega un papel fundamental.

1.5.1.- Algoritmo de Metrópolis

Teóricamente, el valor medio en el equilibrio de una función genérica, $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = G(\vec{r}_{i,N})$ con $i=1, 2, \dots, N$, que depende de la configuración de un sistema de N partículas, viene dado a través de una función de distribución configuracional (ecuación 1.3), del siguiente modo:

$$\langle G(\vec{r}_{i,N}) \rangle = \int G(\vec{r}_{i,N}) P(\vec{r}_{i,N}) d^3r_1 \dots d^3r_N \quad (1.50)$$

Por tanto, cualquier promedio de la colectividad debe ser calculado analizando toda la región del espacio fásico accesible por el sistema. Ahora bien, existe un gran número de configuraciones que contribuyen muy poco al valor del promedio. Precisamente, lo que se consigue con el método de MC, es resolver la ecuación (1.48) a partir de un número finito de configuraciones sin conocer de manera

explícita la función de probabilidad. Esto se consigue muestreando más veces los estados con una contribución más significativa: *muestreo significativo*. Así pues, el promedio anterior puede describirse en términos de una sumatoria de un número finito, T , de configuraciones:

$$\langle G(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle = \frac{1}{T} \sum_{m=1}^T G(\vec{r}_1^m, \vec{r}_2^m, \dots, \vec{r}_N^m) = \frac{1}{T} \sum_{m=1}^T G(\vec{r}_{i,N}^{(m)}) \quad (1.51)$$

donde $G(\vec{r}_{i,N}^{(m)})$ representa el valor que la función toma en la configuración m , siendo el caso $m=1$ el correspondiente a la configuración inicial. En principio, la validez de (1.51) va a depender de la calidad estadística, por consiguiente, cuanto mayor sea el número de configuraciones, mejor resultados se obtendrán.

Como se ha dicho con anterioridad, las trayectorias que siguen las partículas no son reales sino que responden a una secuencia de estados que se alcanzan por criterios estadísticos. Una manera de generar dichos estados es basándose en el concepto de *cadena de Markov*: secuencia finita de estados cada uno de los cuales está relacionado únicamente con el que le precede. De acuerdo con esto, la *ecuación maestra de Markov*, relaciona la probabilidad por unidad de tiempo de que el sistema evolucione de un estado k a uno j , $W_{k \rightarrow j}$, con la probabilidad de encontrar al sistema en un estado k , $P(\vec{r}_{i,N}^{(k)})$, [Chandler, 1987]:

$$\frac{dP(\vec{r}_{i,N}^{(k)})}{dt} = \sum_j \left[-W_{k \rightarrow j} P(\vec{r}_{i,N}^{(k)}) + W_{j \rightarrow k} P(\vec{r}_{i,N}^{(j)}) \right] \quad (1.52)$$

Admitiendo que en el equilibrio la función $P(\vec{r}_{i,N}^{(k)})$ no varía con el tiempo y suponiendo que estas funciones de probabilidad vienen dadas por una estadística de Boltzmann, se llega a que:

$$\frac{W_{k \rightarrow j}}{W_{j \rightarrow k}} = \frac{P(\vec{r}_{i,N}^{(k)})}{P(\vec{r}_{i,N}^{(j)})} = \exp\left\{-\beta \left[U(\vec{r}_{i,N}^{(j)}) - U(\vec{r}_{i,N}^{(k)}) \right]\right\} \quad (1.53)$$

y por tanto:

$$\frac{W_{k \rightarrow j}}{W_{j \rightarrow k}} = \exp[-\beta \Delta U_{k \rightarrow j}] \quad (1.54)$$

De acuerdo con este resultado, el *algoritmo de Metrópolis* propone generar configuraciones de partículas del siguiente modo [Chandler, 1987; Hansen et al., 1986; Sesé Sánchez et al., 1990b]:

$$W_{k \rightarrow j} \propto \begin{cases} 1 & \text{si } \Delta U_{k \rightarrow j} \leq 0 \\ \exp[-\beta \Delta U_{k \rightarrow j}] & \text{si } \Delta U_{k \rightarrow j} > 0 \end{cases} \quad (1.55)$$

Es decir, dado un estado k , se genera de manera aleatoria un estado prueba j , a continuación se calcula $\Delta U_{k \rightarrow j}$ de modo que si esta diferencia de energía es negativa, el estado j es aceptado. En caso contrario, se genera un número aleatorio entre 0 y 1 de manera que si $\exp[-\beta \Delta U_{k \rightarrow j}]$ es menor que ese número, el estado prueba se rechaza. Finalmente, la nueva configuración es aceptada si el número es menor que la exponencial.

El hecho de que la evolución estadística esté vinculada a la búsqueda de una región del espacio configuracional en donde la

energía potencial del sistema sea mínima, está relacionado con el hecho de que dentro del formalismo de la colectividad canónica, esta condición es equivalente a la búsqueda de un mínimo en la energía libre de Helmholtz, el cual caracteriza desde un punto de vista termodinámico el estado de equilibrio de un sistema donde el volumen y la temperatura son constantes [Sesé Sánchez et al., 1990b].

1.5.2.- Determinación de la función $g(r)$ por el método MC

Supóngase una partícula cualquiera en el seno de un fluido isótropo en equilibrio. El número de partículas situadas entre dos esferas concéntricas centradas en la anterior y con radios r y $r+dr$ respectivamente, viene dado por la siguiente expresión:

$$dN(r) = 4\pi\rho g(r)r^2 dr \quad (1.56)$$

A partir de esta ecuación, puede calcularse la función de distribución radial mediante el método de simulación MC. Para ello se siguen los siguientes pasos [Sesé Sánchez et al., 1990b]:

- i) Crear un cubo y distribuir en él aleatoriamente un número de partículas que suele estar entre 100 y 1000.
- ii) Recorrer de manera secuencial las partículas y para cada una de ellas generar esferas concéntricas a intervalos Δr .
- iii) Para cada partícula contar el número de moléculas contenidas en el anillo $r-\Delta r/2$ y $r+\Delta r/2$ y calcular la función $g(r)$ con la ecuación (1.56).
- iv) Hacer la media aritmética de $g(r)$ según el número de partículas y almacenar el resultado.

- v) Mover una partícula aleatoriamente y hacer un promedio en configuraciones aceptadas de los resultados de iv).

Con objeto de optimizar el proceso aquí descrito, es necesario tener en cuenta una serie de aspectos que a la postre determinan la eficacia de una simulación [Sesé Sánchez et al., 1990b; Hansen et al., 1986; Elimelech et al., 1995; Widom 2002]. Por ejemplo, el número de partículas y las dimensiones del cubo deben escogerse de modo que la densidad de partículas resultantes sea del orden de la del sistema real, teniendo en cuenta que los efectos de borde serán más acusados cuanto más pequeño sea el recinto de simulación. Para evitar estos efectos de borde, una alternativa es aplicar *condiciones de contorno periódicas*, es decir, adosar a cada cara del cubo otro igual al dado, con el mismo número partículas y la misma distribución (respecto de su centro). De este modo, si una partícula se sale del cubo central, otra debe entrar por la cara opuesta procedente del cubo adyacente manteniendo así la densidad de partículas constante durante todo el proceso de simulación. El desplazamiento con el que se mueven las partículas debe ser tal que el número de estados que han sido aceptados según el algoritmo de Metrópolis, esté comprendido entre un 30% y un 70% del total de configuraciones propuestas. Dado que la configuración inicial es aleatoria, puede darse el caso de que se trate de un estado altamente improbable y sin significado físico alguno, si a esto añadimos que la duración de la simulación es finita, es preferible descartar un número elevado de configuraciones iniciales en el promedio para calcular la $g(r)$. De este modo se evita que estados poco representativos del sistema influyan en la determinación de esta magnitud. Este proceso recibe el nombre de *termalización*. Por último, en cuanto a la duración de la simulación y en definitiva, el número de configuraciones necesarias para obtener una buena estadística dependerán de la reproducibilidad de los resultados frente a cambios

de parámetros intrínsecos a la simulación.

Estos y otros aspectos serán discutidos y analizados con mayor profundidad en el último capítulo de esta memoria, en donde además de presentar los resultados correspondientes a las simulaciones MC, se describirá con detalle los programas que se han realizado para implementar esta técnica computacional.

Capítulo 2.- Doble Capa Eléctrica

2.1.- Introducción

Como se indicó en el capítulo anterior, en la mayor parte de las dispersiones coloidales las partículas están sometidas a una interacción repulsiva de tipo electrostático cuyo origen se debe a la existencia de carga en la superficie de las mismas (Ze). En el caso de sistemas monodispersos de partículas de radio R , esta carga suele expresarse en términos de la superficie a través de la *densidad de carga superficial* $\sigma_0 = Ze/(4\pi R^2)$.

Los principales mecanismos a través de los cuales las partículas coloidales adquieren una determinada carga superficial tienen su origen en la disociación de los grupos superficiales, adsorción de iones procedentes de la disolución, o bien en la existencia de defectos en la red cristalina [Hunter, 1987]. En cualquier caso, la presencia de esta carga es la principal responsable de la estabilidad en las dispersiones coloidales en ausencia de recubrimientos de partícula tales como surfactantes, polímeros, etc. En el caso de disoluciones de electrolito, la atmósfera iónica que rodea una partícula coloidal por efecto de su carga se denomina *doble capa eléctrica (DCE)* que dependerá tanto de σ_0 , como del tipo y concentración de las especies iónicas presentes en el medio. En particular, los iones con igual signo que σ_0 se denominan *coiones* mientras que a los iones de signo contrario se les conoce como *contraiones*, de acuerdo con esto los distintos tipos de electrolito se denotarán según las valencias de estas especies, $Z_{contraión} : Z_{coión}$. Para que el sistema sea eléctricamente neutro siempre ha de haber un exceso de contraiones que compense la carga de la partícula coloidal. Al margen de la interacción electrostática ion-partícula, existe una interacción térmica que hace que los iones

puedan moverse de manera aleatoria por el medio y que suele expresarse en términos del producto $k_B T$.

Así pues, este capítulo tiene como objeto describir la DCE desde dos puntos de vista diferentes. Por un lado se analizarán tratamientos clásicos basados en la *ecuación de Poisson-Boltzmann (EPB)* y que como ya se mostrará más adelante, no tienen en cuenta gran parte de las correlaciones entre iones. Por otro lado, el efecto que el tamaño de los iones produce en la doble capa eléctrica a través de un *modelo primitivo* de electrolito haciendo uso del formalismo de ecuaciones integrales y más concretamente por medio de las *ecuaciones HNC/MSA unidimensionales*.

Dado el reciente interés que el denominado *fenómeno de sobrecarga* tiene en el campo de la biofísica, la última parte del capítulo se dedicará a describir éste fenómeno. Para ello se ilustrarán algunas de las diferencias más notables entre los resultados obtenidos a partir de la EPB y de las ecuaciones HNC/MSA. Finalmente se presentarán algunos modelos alternativos que se han desarrollado en los últimos años para la descripción de sistemas coloidales sobrecargados.

2.2.- Modelos clásicos de doble capa eléctrica. Ecuación de Poisson –Boltzmann

El primer trabajo en el que se trató el estudio de una doble capa eléctrica, se debió a H. V. Helmholtz, quien hace más de un siglo modeló la estructura de los contraiones en la inmediación de una superficie plana cargada como si de un condensador molecular de placas plano-paralelas se tratase [Hunter, 1987]. A partir de este trabajo, se han venido desarrollando modelos más elaborados y que tienen en común el uso de la EPB para describir la distribución iónica

en torno a una superficie cargada. A estos modelos se les denomina *modelos clásicos* de doble capa eléctrica y serán presentados a continuación. Antes, sin embargo, conviene señalar que dado que los diámetros de partícula de las dispersiones coloidales estudiadas en esta tesis son aproximadamente tres órdenes de magnitud más grandes que el de los iones utilizados, se puede suponer que en lugar de partículas esféricas se tienen planos con una densidad de carga superficial equivalente. Este es el motivo por el cual se ha prestado una especial atención al caso de geometrías planas.

2.2.1.- Modelo de Gouy-Chapman

A comienzos del siglo pasado los investigadores G. Gouy por un lado y D. L. Chapman por otro desarrollaron un modelo de DCE denominado *modelo de Gouy-Chapman (MGC)* que durante mucho tiempo se ha venido usando para estudiar la distribución de los iones en torno a una superficie cargada así como la función de potencial eléctrico $\psi(r)$. Merced a esto último, es posible establecer una relación entre la densidad de carga superficial y el potencial en la superficie $\psi(r=0)=\psi_0$, conocido simplemente como *potencial superficial*.

Este modelo parte de las siguientes hipótesis [Hunter, 1987; Elimelech et al., 1995; Rusell et al., 1995]:

- i) La interfase es lisa a escala molecular.
- ii) La carga se distribuye de manera homogénea sobre la superficie.
- iii) Los iones son cargas puntuales.
- iv) El medio es continuo con una constante dieléctrica uniforme.

De estas cuatro hipótesis, la tercera va a ocupar un papel protagonista en esta tesis en tanto en cuanto los resultados obtenidos con el MGC serán comparados con los de teorías de ecuaciones integrales donde el tamaño iónico es considerado. De momento, en este apartado se supondrá que los iones son cargas puntuales y que cumplen la *distribución de Boltzmann*:

$$\rho_i(r) = \rho_i^0 \exp[-\beta w_i(r)] \quad (2.1)$$

donde $\rho_i(r)$ y ρ_i^0 son la densidad de iones de la especie i a una distancia r de la superficie y en el seno de la disolución respectivamente, $\rho_i(r \rightarrow \infty) = \rho_i^0$. La función $w_i(r)$ está relacionada con la energía de fuerza media definida en el apartado 1.2.2 y representa el trabajo reversible necesario para traer un ión i desde la disolución a una distancia r de la superficie.

La ecuación (2.1) puede describirse en términos del potencial eléctrico, teniendo en cuenta la *aproximación de campo medio*:

$$w_i(r) \approx z_i e \psi(r) \quad (2.2)$$

Esta aproximación equivale a despreciar efectos estadísticos del entorno de los iones, es decir, sólo considera el trabajo eléctrico debido al desplazamiento del ion i sin tener en cuenta las contribuciones energéticas producidas por el desplazamiento de otros iones, creación de huecos en el disolvente o por cualquier otro efecto que el movimiento del ion provoque en la estructura local del disolvente o de la distribución iónica. En principio, esta limitación hace que la expresión (2.2) sólo sea aplicable para bajas concentraciones de sal, sin embargo para el caso de electrolitos 1:1

puede ocurrir que el resto de hipótesis del MGC hagan que se cancelen los efectos de unas aproximaciones y otras [Hunter, 1987].

De acuerdo con (2.2), la distribución de Boltzmann podría escribirse como:

$$\rho_i(r) = \rho_i^0 \exp[-z_i e \beta \psi(r)] \quad (2.3)$$

Por otro lado, el potencial eléctrico está relacionado con la densidad de carga ρ_{el} , a través de la *ecuación de Poisson*:

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{\rho_{el}(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.4)$$

Si ahora se tiene en cuenta que por definición:

$$\rho_{el}(r) = \sum_i z_i e \rho_i(r) \quad (2.5)$$

La combinación de las ecuaciones (2.3), (2.4) y (2.5) da lugar a la *ecuación de Poisson-Boltzmann* que como ya se indicó en el apartado de introducción, se referirá con las siglas EPB:

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i z_i \rho_i^0 \exp[-z_i e \beta \psi(r)] \quad (2.6)$$

En el caso de un plano cargado, la ecuación (2.6) puede ser escrita en términos del potencial adimensional $y(x) = e \beta \psi(x)$ y del parámetro κ (expresión 1.20) de la siguiente manera:

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} = - \frac{\kappa^2 \sum_i z_i \rho_i^0 \exp[-z_i e y(r)]}{\sum_i z_i^2 \rho_i^0} \quad (2.7)$$

Teniendo en cuenta que el potencial eléctrico en la superficie toma un determinado valor ψ_0 y que es nulo en el seno de la disolución, pueden considerarse las siguientes condiciones de contorno en función de las magnitudes adimensionales $y(x)$ y $X = \kappa x$:

$$\begin{cases} y(0) = y_0 = e\beta\psi_0 & \text{si } X = 0 \\ \frac{dy(x)}{d(X)} = 0 & \text{si } X = \infty \end{cases} \quad (2.8)$$

De acuerdo con esto, el resultado de integrar la ecuación (2.7) es el siguiente [Ohshima et al., 1998]:

$$\frac{dy(x)}{dx} = -\kappa f(y) \quad (2.9)$$

donde:

$$f(y) = [1 - \exp(-y)] \sqrt{\frac{2 \sum_i \rho_i^0 [\exp(-z_i y) - 1]}{[1 - \exp(-y)]^2 \sum_i \rho_i^0 z_i^2}} \quad (2.10)$$

Así pues, a través de estas expresiones puede establecerse una relación entre el potencial en la densidad de carga en la superficie:

$$\sigma_0 = -\epsilon_0 \epsilon_r \left. \frac{d\psi(x)}{dx} \right|_{x=0} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa}{e\beta} f(e\beta\psi_0) \quad (2.11)$$

Si se desea conocer el potencial eléctrico a una distancia de la superficie x , tendría que integrarse la ecuación (2.9) y resolver la siguiente ecuación:

$$\kappa x = - \int_{y_0}^y \frac{dy}{f(y)} \quad (2.12)$$

En el caso particular de electrolitos simétricos, las exponenciales que aparecen en la expresión (2.7) pueden escribirse en términos de la función seno hiperbólico de modo que la EPB quedaría:

$$\frac{d^2 y(x)}{dX^2} = \text{senh}(y) \quad (2.13)$$

Esta ecuación puede resolverse de manera sencilla teniendo en cuenta las condiciones de contorno dadas en (2.8),

$$\psi(x) = \frac{2}{e\beta} \ln \left[\frac{1 + \tanh\left(\frac{e\beta\psi_0}{4}\right) \exp(-\kappa x)}{1 - \tanh\left(\frac{e\beta\psi_0}{4}\right) \exp(-\kappa x)} \right] \quad (2.14)$$

De acuerdo con (2.13), la relación ψ_0 - σ_0 para este caso responde a la expresión:

$$\sigma_0 = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\kappa}{e\beta} \sinh\left(\frac{e\beta\psi_0}{2}\right) \quad (2.15)$$

Si además de suponer que el electrolito es simétrico, el potencial eléctrico en la superficie es tan pequeño que se cumple que $|y_0| < 1$, la función $\sinh(y)$ que aparece en la ecuación (2.13) puede aproximarse por y , de manera que la ecuación diferencial resultante es lineal, *EPB linealizada*, cuya solución es:

$$y(x) = y_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.16)$$

La aproximación anterior se conoce normalmente como *aproximación de Debye-Hückel* y de acuerdo con ella la relación (2.15) quedaría:

$$\sigma_0 = \varepsilon_0\varepsilon_r\kappa\psi_0 \quad (2.17)$$

2.2.2.- Modelo de Stern-Grahame

El principal inconveniente que presenta el modelo de DCE anterior es que al considerar los iones como cargas puntuales, cuando el potencial en la superficie es relativamente alto, la concentración de los iones en las inmediaciones de la superficie es desproporcionada y los resultados no tienen significado físico ya que el espacio ocupado por estos iones exceden el disponible si se considerase su tamaño. Con objeto de solucionar este aspecto, O. Stern planteó que los iones no podían acercarse a la superficie a una distancia menor a la de su radio. Esta distancia se denota normalmente como δ , y su valor oscila entre 0.1 y 0.5 nm aproximadamente, es decir, entre el radio típico de un ion sin hidratar y el correspondiente a uno hidratado. Así pues, al plano

correspondiente a la distancia $x=\delta$ se le denomina *plano de Stern*, de manera que ahora la doble capa eléctrica quedaría dividida en dos regiones: la *capa de Stern* que iría desde la superficie de la partícula hasta el plano de Stern y la *capa difusa* que abarcaría la región de la DCE con distancias mayores a δ y donde podría aplicarse el MGC.

En el *modelo de Stern*, todos los iones son móviles y no hay fenómenos de adsorción en la superficie. Por tanto, en la capa de Stern no habría carga acumulada y la densidad de carga en la zona difusa σ_d , sería la encargada de compensar la densidad de carga superficial del plano para mantener la electroneutralidad del sistema. En este sentido, la capa de Stern debería entenderse como un condensador donde se produce una caída en el potencial eléctrico con la distancia, que dependerá de δ y de la permitividad dieléctrica en esa región. De acuerdo con este modelo, si se mide la diferencia de potencial entre las paredes de este supuesto condensador para diferentes electrolitos, el potencial en la capa de Stern, $\psi_\delta = \psi(x=\delta)$, es menor que el correspondiente a la superficie. No obstante, en la mayor parte de los casos, la energía eléctrica a la que se ven sometida los iones en la capa de Stern, $ze\psi_\delta$, es muy superior a la energía térmica con lo cual se cuestionó que los iones en esta región fueran completamente móviles [Elimelech et al., 1995].

Así pues, todo indicaba que en esta región de la DCE debía haber cierta concentración fija de carga σ_δ . En cuanto al origen de la misma, había quien indicaba que ésta se producía únicamente por interacciones electrostáticas mientras que otros investigadores apuntaron la posibilidad de que los iones pudieran adsorberse por efecto de interacciones químicas con la superficie cargada, dando lugar a un fenómeno conocido como *adsorción específica* que como su propio nombre indica, dependerá de la naturaleza de la superficie y del ion que se trate. En este último caso, una manera de determinar la

cantidad de carga adsorbida en condiciones de equilibrio sería utilizando isothermas de adsorción de tipo Langmuir [Hunter, 1987]. El principal inconveniente de este tratamiento es que requiere ciertos parámetros como el número de sitios de adsorción disponibles y la constante de equilibrio, que no son sencillos de determinar experimentalmente. En general, la suposición de que los iones se adsorben en la interfase por interacciones químicas implica la inclusión de nuevas hipótesis que dificultan un tratamiento cuantitativo y rigurosos sobre la distribución de iones en esta región.

A mediados del siglo pasado, D. C. Grahame desarrolló un modelo de DCE más elaborado que se basaba en los anteriores y cuya principal aportación fue la de dividir la capa de Stern en dos regiones, una *capa interna* ocupada por iones no hidratados adsorbidos específicamente y una segunda capa donde se encontrarían los iones hidratados [Elimelech et al., 1995]. Por tanto, estas dos regiones estarían separadas por un plano situado a una distancia igual a la de un radio iónico que se denominó *plano interior de Helmholtz (PIH)*, siendo el *plano exterior de Helmholtz (PEH)* el equivalente al plano de Stern del modelo anterior y que sirve de frontera con la capa difusa.

Este modelo se le denomina *modelo de Stern-Grahame* y al igual que ocurría con el modelo de Stern, el tratamiento analítico del potencial eléctrico deducido a partir de la EPB y presentado en el MGC, se supone válido únicamente para la región difusa. En este sentido, si se denota como d a la distancia donde se localiza el PEH, el potencial asociado a dicha distancia se le denomina *potencial difuso*, $\psi_d = \psi(x=d)$.

en el supuesto de que haya iones adsorbidos. En este último caso se define la *densidad de carga difusa*, σ_d , como la diferencia entre densidad de carga superficial y una densidad de carga localizada en el PIH, σ_i , correspondiente a los iones adsorbidos en la capa interna de la DCE, es decir, $\sigma_d = \sigma_0 - \sigma_i$.

2.3.- Modelo primitivo de doble capa eléctrica

Dado que los iones que forman parte de la doble capa eléctrica están cargados y poseen un tamaño finito, entre ellos surgen fenómenos de *correlación en carga* y *correlación en tamaño*. Es decir, los iones interactúan entre sí por efecto de su carga y de su volumen. Por otro lado, en el apartado anterior se ha mostrado como los modelos clásicos de DCE están basados en la aproximación de campo medio (ecuación 2.2) a través de la EPB. Esta aproximación implica que estos modelos no tienen en cuenta parte de las correlaciones en carga que existen entre los iones ya que desprecia las fluctuaciones estadísticas en su entorno. Por otro lado, dado que la teoría de Poisson-Boltzmann considera a los iones como cargas puntuales, las correlaciones en tamaño tampoco son consideradas y en general, son despreciadas todas las correlaciones de corto alcance. Estos efectos de correlación son más importantes para altas concentraciones de electrolito y/o altos valores de la densidad superficial de carga de las partículas. Por tanto, resulta lógico que los modelos clásicos puedan proporcionar resultados satisfactorios en aquellos casos en donde no se tenga ninguna de las condiciones anteriores [Torrie et al., 1979, 1980 y 1982].

Una mejora a los modelos clásicos en el estudio de la DCE sería incorporar el tamaño de los iones. Esto se consigue haciendo uso de un *modelo primitivo (MP)* de electrolito según el cual los iones son

esferas rígidas cargadas con un determinado tamaño. Teniendo en cuenta esto, un *modelo primitivo de doble capa eléctrica* es aquel formado por este tipo de iones junto a una partícula (ya sea plana, esférica o cilíndrica) cuya superficie es lisa y está uniformemente cargada. Al igual que sucede en los modelos anteriores, el disolvente se trata como un continuo con una permitividad dieléctrica constante. De acuerdo con el MP de DCE, todos los iones son móviles y además de interactuar entre sí electrostáticamente experimentan una interacción repulsiva de corto alcance debido a su volumen de exclusión que suele expresarse en términos de la energía potencial de esferas duras. En el caso particular de que todos los iones posean el mismo tamaño se hablaría de un *modelo primitivo restringido (MPR)*. En este punto conviene hacer una puntualización, aunque en ocasiones se utilice el concepto *macroión* para referirse a la partícula coloidal cargada, cuando se emplee el término ion (o iones) de manera genérica sólo se hará alusión a los cationes y aniones que formen parte del sistema y por tanto no ha de incluirse entre estos al anterior.

En los últimos 30 años el avance tecnológico en ordenadores ha permitido que hayan sido numerosos los trabajos basados en MP y MPR donde se han puesto de manifiesto las limitaciones de la teoría clásica para describir de manera adecuada la distribución de iones en la DCE. En concreto, se han realizado estudios basados en modificaciones a la EPB incorporando el tamaño de los iones [Outhwaite, 1974; Bhuiyan et al., 1981; Levine et al., 1981], en métodos variacionales [Feller et al., 1992], en teoría funcional de la densidad [Mier y Teran et al, 1990; Patra et al., 1993, 1994a y 1994b] y muy especialmente en ecuaciones integrales donde se han comparado resultados obtenidos mediante este tipo de ecuaciones con los correspondientes a algunos de los métodos citados anteriormente [Henderson et al., 1979 y 1983; Levine et al., 1981; Carnie et al., 1981 y 1984].

El espectacular desarrollo de las teorías integrales ha estado acompañado por la evolución de las técnicas de simulación por ordenador. En concreto simulaciones como las realizadas por G. M. Torrie y J. P. Valleau sirvieron para constatar las discrepancias con los modelos clásicos en la descripción de la DCE al mismo tiempo que constituyeron una base en el análisis de diferentes relaciones de cierre llevada a cabo en estudios posteriores [Torrie et al., 1979, 1980 y 1982; Jönsson et al., 1980]. En este sentido, algunos autores han examinado para distintas geometrías de la aproximación HNC para la interacción ion-ion y partícula-ion (HNC/HNC) [Attard, 1993, 1995 y 1996; Patey, 1980; Bratko et al., 1986], mientras que otros como R. Kjellander y distintos colaboradores se han centrado en estudiar relaciones de cierre más sofisticadas, tal es el caso de la aproximación *AHNC* (del inglés *anisotropic HNC*), donde se hace distinción entre las correlaciones iónicas en el seno de la disolución y las que se presentan cerca de la superficie cargada [Kjellander, 1988a, 1988b y 1996; Kjellander et al., 1985 y 1998; Greberg et al., 1994, 1996, 1997 y 1998; Ennis et al., 1996]. Por último, otros autores como M. Lozada Cassou, D. Henderson y sus respectivos colaboradores han desarrollado las ecuaciones HNC/MSA para distintas geometrías. Estas ecuaciones consisten en aplicar las aproximaciones HNC y MSA para describir las interacciones partícula-ion e ion-ion respectivamente [Lozada Cassou et al., 1982 y 1983; Lozada Cassou, 1992; Henderson et al., 1979 y 1980; González Tóvar et al., 1985 y 1989; Carnie et al., 1981 y 1984; Mier y Terán et al., 1989; Blum et al., 1992]. Precisamente éstas serán las ecuaciones utilizadas en esta tesis para ajustar los resultados experimentales de movilidad electroforética al mismo tiempo que se compararán con las predicciones obtenidas a partir de los modelos clásicos. Por este motivo, a continuación se dedicará un apartado a describir la DCE usando estas relaciones de cierre junto con la EOZ.

2.3.1.- Ecuaciones HNC/MSA

Como acaba de indicarse, en este apartado se pretende deducir las ecuaciones HNC/MSA que permiten describir la DCE formada por partículas cargadas en torno a las cuales se disponen iones con un determinado tamaño. La eficacia de este tratamiento ha sido constatada en numerosos trabajos como los anteriormente citados, sin embargo, cabe hacerse la siguiente pregunta: ¿por qué no se usa la aproximación HNC para describir la correlación ion-ion? en otras palabras, ¿por qué se usan las aproximaciones HNC/MSA en lugar de las HNC/HNC?. Aunque en principio este último tratamiento es teóricamente más consistente, se ha comprobado que para el caso de geometrías planas las ecuaciones HNC/MSA (a las que en adelante también se referirá como teoría HNC/MSA o simplemente HNC/MSA) dan resultados muy satisfactorios y son más sencillas de tratar matemáticamente. Esto último se debe a que la MSA proporciona expresiones analíticas para las funciones de correlación directa donde está contenida la información sobre la correlación de corto alcance entre los iones. Incluso algunos autores señalan que en determinadas condiciones, los resultados correspondientes a la HNC/MSA mejoran a los obtenidos usando sólo la aproximación HNC [Lozada Cassou et al., 1982; González Tóvar et al., 1989]. Aunque no están claras las razones por las cuales se da esta circunstancia, una de las causas puede deberse a la cancelación fortuita de errores. Ésta y otras explicaciones pueden encontrarse en los artículos que se acaban de citar y en sus respectivas referencias. En cualquier caso, dada la ventaja numérica que supone el uso de la MSA para describir la interacción entre iones junto con el hecho de que en esta tesis se va a suponer que las partículas se comportan como planos cargados, se ha optado por hacer uso de las ecuaciones HNC/MSA dentro del marco de un modelo primitivo restringido de DCE.

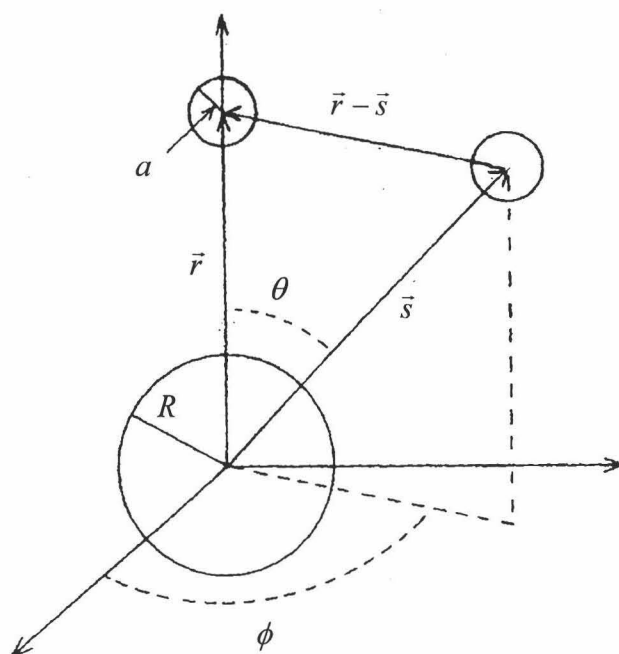


Figura 2.2.- Representación esquemática de las partículas que forman parte de la DCE según el MPR.

El planteamiento que se va a seguir para deducir estas ecuaciones en el caso de un sistema isótropo compuesto por partículas esféricas monodispersas de radio R y densidad de carga superficial σ_0 en torno a las cuales se disponen contraiones y coiones de radio a (figura 2.2), es el siguiente: *i)* Tomar como punto de partida la EOZ para un sistema multicomponente. *ii)* Introducir la función de correlación directa ion-partícula correspondiente a la aproximación HNC. *iii)* Tratar la interacción ion-ion con la relación de cierre MSA. *iv)* Escribir el sistema de ecuaciones formado por la EOZ y las

relaciones de cierre HNC y MSA en términos del potencial electrostático v) Particularizar para el caso unidimensional. vi) Mostrar las expresiones analíticas de las funciones de correlación de corto alcance unidimensionales.

i) Punto de partida: la EOZ para un sistema multicomponente

De acuerdo con la expresión (ecuación 1.46), la EOZ para un sistema compuesto por tres tipos de partículas se escribe:

$$h_{ik}(r) = c_{ik}(r) + \sum_{j=0}^2 \rho_j \int c_{ij}(|\vec{r} - \vec{s}|) h_{jk}(s) d^3s \quad (2.20)$$

donde se ha tenido en cuenta que la densidad de partículas de la especie j es igual al producto de su fracción en número por la densidad total de partículas: $\rho_j = x_j \rho$. Por otro lado, los índices i, j y k toman los valores 0, 1 y 2 para referirse a los macroiones, contraiones y coiones, respectivamente.

Si a continuación se supone que el sistema está muy diluido ($\rho_0 \rightarrow 0$), es decir, los macroiones se encuentran muy alejados los unos de los otros, la ecuación anterior queda:

$$h_{i0}(r) = c_{i0}(r) + \sum_{j=1}^2 \rho_j \int c_{ij}(|\vec{r} - \vec{s}|) h_{jk}(s) d^3s \quad (2.21)$$

donde al igual que j , el índice i puede valer tanto 1 como 2 ya sólo se consideran las interacciones ion-partícula e ion-ion. Aunque en el caso de este último índice este aspecto dejará de especificarse, se entenderá que sólo tomará cualquiera de esos dos valores.

ii) **Relación de cierre HNC en la interacción partícula-ion**

En este caso, la relación de cierre HNC (ecuación 1.49) para describir la correlación ion-partícula sería:

$$c_{i0}(r) = -\beta u_{i0}(r) + h_{i0}(r) - \ln[1 + h_{i0}(r)] \quad (2.22)$$

donde $u_{i0}(r)$ representa la energía potencial de interacción ion-partícula que se supondrá de tipo coulombiano y que por tanto puede escribirse en términos de la carga del ion y de la partícula, $z_i e$ y $Z_0 e$ respectivamente así como de la distancia de separación entre sus centros ($r > R_0 = R + a$):

$$u_{i0}(r) = \frac{z_i Z_0 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (2.23)$$

Teniendo en cuenta esto, la ecuación (2.21) quedaría:

$$\ln[1 + h_{i0}(r)] = -\beta \frac{z_i Z_0 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} + \sum_{j=1}^2 \rho_j \int c_{ij}(|\vec{r} - \vec{s}|) h_{jk}(s) d^3s \quad (2.24)$$

Este resultado también puede alcanzarse mediante en análisis de la función de distribución de una partícula en el seno de un fluido no uniforme sobre el que actúa un campo externo [Carnie et al., 1981].

iii) **Relación de cierre MSA en la interacción ion-ion**

En lo que se refiere a la interacción ion-ion, si se supone que las correlaciones entre iones son las mismas en la disolución y cerca de la

superficie de la partícula, la función de correlación directa $c_{ij}(\vec{r}-\vec{s})$ puede reemplazarse por la correspondiente en el seno de la disolución, $c_{ij}^{seno}(\vec{r}-\vec{s})$. Ahora bien, esta función puede obtenerse de manera analítica resolviendo la EOZ junto con la relación de cierre MSA de un sistema formado únicamente por iones [González Tovar et al., 1989]:

$$c_{ij}^{seno}(\vec{r}-\vec{s}) = -\frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(\vec{r}-\vec{s})} + c_{ij}^0(\vec{r}-\vec{s}) \quad (2.25)$$

donde la función de correlación directa entre iones en la disolución se ha descompuesto como suma de un término coulombiano más una función $c_{ij}^0(\vec{r}-\vec{s})$, asociada a las correlaciones de corto alcance que surgen como consecuencia del volumen de exclusión de los iones.

Estas funciones dependen lógicamente del tamaño iónico y son nulas cuando $a=0$. En particular, el resultado de aplicar la relación de cierre MSA a este sistema es el siguiente [González Tovar et al., 1989]: $c_{ij}^0(\vec{r}-\vec{s})=0$ para $|\vec{r}-\vec{s}| > 2a$, mientras que para $|\vec{r}-\vec{s}| \leq 2a$ se tiene que:

$$c_{ij}^0(\vec{r}-\vec{s}) = c_1 + 6c_2\eta|\vec{r}-\vec{s}| + \frac{1}{2}c_3\eta|\vec{r}-\vec{s}|^3 + \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{s}|} - \frac{2\Gamma}{1+\Gamma 2a} + \frac{\Gamma^2|\vec{r}-\vec{s}|}{(1+\Gamma 2a)^2} \right] \quad (2.26)$$

donde:

$$c_1 = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}; \quad c_2 = \frac{(1+\eta/2)^2}{2a(1-\eta)^4}; \quad c_3 = -\frac{c_1}{8a^3} \quad (2.27)$$

$$\Gamma = \frac{1}{4a} \left[(1+4\kappa a)^{1/2} - 1 \right] \quad (2.28)$$

$$\eta = \frac{\pi(2a)^3}{6} \sum_{i=1}^2 \rho_i \quad (2.29)$$

Como puede apreciarse, en (2.28) aparece la inversa de la longitud de Debye definida en el capítulo anterior según la expresión (1.20): $\kappa^2 = 4\pi l_B \sum_j \rho_j z_j^2 = e^2 \beta / \epsilon_0 \epsilon_r \sum_j \rho_j z_j^2$.

iv) Sistema de ecuaciones EOZ + HNC y MSA

Si ahora se introduce (2.25) en (2.24), el resultado es el siguiente sistema de ecuaciones cerrado:

$$\begin{aligned} \ln[1+h_{j_0}(r)] = & -\beta \frac{z_i Z_o e^2}{4\pi \epsilon_o \epsilon_r r} \\ & - \int \sum_{j=1}^2 \rho_j \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon_o \epsilon_r (|\vec{r}-\vec{s}|)} h_{j_0}(s) d^3 s + \\ & + \int \sum_{j=1}^2 \rho_j c_{ij}^0 (|\vec{r}-\vec{s}|) h_{j_0}(s) d^3 s \end{aligned} \quad (2.30)$$

El objetivo ahora será describir la ecuación anterior con objeto de poder incluir en ella el potencial electrostático. Para ello el primer paso es expresar dicha expresión en términos de la función de distribución radial $g_{i0}(r) = h_{i0}(r)+1$:

$$\begin{aligned} \ln [g_{i0}(r)] = & -\beta \frac{z_i Z_o e^2}{4\pi\epsilon_o \epsilon_r r} \\ & - \int \sum_{j=1}^2 \rho_j \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_o \epsilon_r (|\vec{r} - \vec{s}|)} [g_{j0}(s) - 1] d^3s + \\ & + \int \sum_{j=1}^2 \rho_j c_{ij}^0 (|\vec{r} - \vec{s}|) [g_{j0}(s) - 1] d^3s \end{aligned} \quad (2.31)$$

A continuación se procede a integrar la parte angular del segundo término de la derecha (al que se denotará como B para simplificar). Esto se consigue fácilmente si se tiene en cuenta el siguiente resultado:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{R_0}^{+\infty} \frac{1}{(|\vec{r} - \vec{s}|)} s^2 \sin\theta d\theta d\phi ds = \begin{cases} \int_{R_0}^{+\infty} \frac{4\pi}{r} s^2 ds & r > s \\ \int_{R_0}^{+\infty} \frac{4\pi}{s} s^2 ds & r < s \end{cases} \quad (2.32)$$

de manera que usando la notación:

$$B = - \int \sum_{j=1}^2 \rho_j \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_o \epsilon_r (|\vec{r} - \vec{s}|)} [g_{j0}(s) - 1] d^3s \quad (2.33)$$

y teniendo en cuenta (2.32), se tendrá que:

$$B = \frac{\beta z_i e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[- \int_{R_0}^r \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j \frac{s^2}{r} g_{j0}(s) ds + \int_{R_0}^r \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j \frac{s^2}{r} ds - \right. \\ \left. - \int_r^\infty \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j g_{j0}(s) s ds + \int_r^\infty \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j s ds \right] \quad (2.34)$$

Si ahora se aplica la condición de electroneutralidad de la disolución, es decir $\sum_j \rho_j z_j = 0$, el segundo y cuarto término del interior del corchete se hacen cero y por tanto:

$$B = \frac{\beta z_i e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[- \int_{R_0}^r \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j \frac{s^2}{r} g_{j0}(s) ds - \int_r^\infty \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j g_{j0}(s) s ds \right] \quad (2.35)$$

de modo que teniendo en cuenta que:

$$\int_0^r \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j \frac{s^2}{r} g_{j0}(s) ds = \frac{1}{4\pi} \int_{j=1}^2 \frac{1}{r} \rho_j z_j g_{j0}(s) d^3s - \\ - \int_r^\infty \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j \frac{s^2}{r} g_{j0}(s) s ds \quad (2.36)$$

el término B , queda:

$$B = \frac{\beta z_i e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[- \frac{1}{4\pi r} \int_{j=1}^2 \rho_j z_j g_{j0}(s) d^3s + \right. \\ \left. + \int_r^\infty \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j g_{j0}(s) \left(\frac{s^2}{r} - s \right) ds \right] \quad (2.37)$$

Con este resultado y reagrupando términos, la ecuación (2.31) queda:

$$\begin{aligned} \ln[g_{i0}(r)] = & -\frac{\beta z_i e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \left\{ Z_0 + \int \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j g_{j0}(s) d^3s \right\} - \\ & -\frac{\beta z_i e^2}{\epsilon_0\epsilon_r} \int \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j g_{j0}(s) \left(s - \frac{s^2}{r} \right) ds + \\ & + \int \sum_{j=1}^2 \rho_j c_{ij}^0 \left(|\vec{r} - \vec{s}| \right) [g_{j0}(s) - 1] d^3s \end{aligned} \quad (2.38)$$

En esta ecuación el término encerrado entre llaves es nulo ya que la integral que ahí aparece se corresponde con la carga de la DCE, cuyo valor debe ser igual a $-Z_0$ para que el sistema sea eléctricamente neutro. Por otro lado, el segundo término de la derecha puede escribirse en función del potencial electrostático, que es solución de la ecuación de Poisson (ecuación 2.4) [González Tóvar et al., 1989]:

$$\psi(r) = \frac{e}{\epsilon_0\epsilon_r} \int \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j h_{j0}(s) \left(s - \frac{s^2}{r} \right) ds \quad (2.39)$$

De esta forma y para $r > R_0$, la ecuación (2.35) quedaría:

$$\ln[g_{i0}(r)] = -\beta z_i e \psi(r) + \int \sum_{j=1}^2 \rho_j c_{ij}^0 \left(|\vec{r} - \vec{s}| \right) [g_{j0}(s) - 1] d^3s \quad (2.40)$$

Llegado a este punto conviene hacer una nueva puntualización. Aunque se haya hecho uso de la MSA para deducir las ecuaciones (2.40), no es estrictamente necesario tener en cuenta esta relación de cierre para alcanzar el mismo resultado. De hecho, la descomposición

(2.25) puede llevarse a cabo de manera estrictamente formal y sin hacer uso de ningún tipo de aproximación [Carnie et al., 1981]. De acuerdo con esto, las ecuaciones (2.40) pueden resolverse numéricamente haciendo uso de otro tipo de relación de cierre que no tiene por qué ser la MSA. No obstante, la ventaja de usar esta última aproximación es que proporciona expresiones analíticas para la función de correlación (ecuaciones 2.26-2.29).

v) **Particularización para el caso unidimensional**

Dado que las partículas usadas en esta tesis se van a considerar planos cargados, el siguiente paso es particularizar las ecuaciones anteriores al caso unidimensional. Para ello se procederá a desarrollar la integral que aparece en (2.40):

$$I = \int \sum_{j=1}^2 \rho_j c_{ij}^0 (|\vec{r} - \vec{s}|) [g_{j0}(s) - 1] d^3s \quad (2.41)$$

de modo que:

$$I = \sum_{j=1}^2 \rho_j \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{R_0}^{+\infty} s^2 ds c_{ij}^0 (|\vec{r} - \vec{s}|) h_{j0}(s) \quad (2.42)$$

por otro lado, haciendo el cambio de variable:

$$\begin{cases} t = |\vec{r} - \vec{s}| = [g_{j0}(s) - 1] d\sqrt{r^2 + s^2 - 2rs \cos \theta} \\ \frac{tdt}{rs} = \sin \theta d\theta \end{cases} \quad (2.43)$$

se tiene que:

$$I = 2\pi \sum_{j=1}^2 \rho_j \int_{|r-s|}^{|r+s|} t c_{ij}^0(t) dt \int_{R_0}^{+\infty} \frac{1}{r} s^2 h_{j0}(s) ds \quad (2.44)$$

De modo que haciendo $R \rightarrow \infty$, y efectuando los cambios de variable $x=r-R_0$ e $y=s-R_0$, se llega a que:

$$I = 2\pi \sum_{j=1}^2 \rho_j \int_{|x-y|}^{+\infty} t c_{ij}^0(t) dt \int_{-\infty}^{+\infty} h_{j0}(y) dy \quad (2.45)$$

Si ahora se define,

$$C_{ij}^0(|x-y|) = 2\pi \int_{|x-y|}^{+\infty} t c_{ij}^0(t) dt \quad (2.46)$$

y se introduce el potencial electrostático unidimensional de manera análoga como se hizo en (2.38):

$$\psi(x) = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^2 \rho_j z_j h_{j0}(y) (x-y) dy \quad (2.47)$$

se tiene una expresión equivalente a la (2.40) para el caso unidimensional y cuando $x > 0$:

$$\ln[g_{i,0}(x)] = -\beta z_i e \psi(x) + \sum_{j=1}^2 \rho_j \int_{-\infty}^{+\infty} C_{ij}^0(|x-y|) h_{j0}(y) dy \quad (2.48)$$

Al igual que en el caso tridimensional, las funciones de correlación de corto alcance $C_{ij}^0(|x-y|)$, dependen de la concentración de electrolito así como de la valencia y tamaño de los iones. Así pues, cuando este término es nulo el resultado anterior se reduce al caso de la EPB. Efectivamente, cuando los iones se consideran cargas puntuales la expresión (2.46) nos llevaría a que $\ln[g_{i0}(x)] = w_i(x) = z_i e \psi(x)$ (véase ecuación 1.14 correspondiente al teorema del trabajo reversible). Esta igualdad se corresponde con la aproximación de campo medio dada en la expresión (2.2) que como ya se comprobó, constituye la base de la EPB. En este sentido, conviene puntualizar que aunque sea muy común encontrarse en la bibliografía frases del tipo: “la aproximación Poisson-Boltzmann desprecia todos los efectos de correlación entre iones”, esta afirmación no es del todo cierta ya que como se acaba de

Por otro lado y al igual que en el caso tridimensional, conviene insistir en que la ecuación (2.48) puede deducirse sin hacer uso de la MSA. Sin embargo se ha optado por hacer uso de esta aproximación para que la deducción resulte más intuitiva.

vi) Funciones de correlación de corto alcance unidimensionales

Teniendo en cuenta la expresión (2.41), pueden calcularse las expresiones unidimensionales de la función de correlación de corto alcance, a partir de las obtenidas con la MSA en el caso tridimensional (ecuaciones 2.26-2.29).

Para $|x-y| > a$ se tiene que $C_{ij}^0(|x-y|) = 0$, mientras que para $|x-y| < a$, el resultado al que se llega es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 C_{ij}^0(|x-y|) = & c_1 \frac{(2a)^2 - |x-y|^2}{2} + c_2 \frac{(2a)^3 - |x-y|^3}{6a} \\
 & + c_3 \frac{(2a)^5 - |x-y|^5}{40a^3} + \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \\
 & \cdot \left\{ 2a - |x-y| - \frac{\Gamma}{1+\Gamma 2a} \left[(2a)^2 - |x-y|^2 \right] + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{3} \left(\frac{\Gamma}{1+\Gamma 2a} \right) \left[(2a)^3 - |x-y|^3 \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

Al conjunto de ecuaciones (2.27-2.29), (2.48) y (2.49) se le conoce como *ecuaciones HNC/MSA unidimensionales* y serán utilizadas en la presente tesis para realizar los ajustes teóricos de movilidad electroforética. Estas ecuaciones han de resolverse numéricamente y para ello se ha realizado un programa de ordenador cuyo funcionamiento viene descrito en el apéndice I siguiendo las pesquisas dadas en la referencia [Lozada Cassou et al., 1982].

2.4.- Comparación entre la HNC/MSA y la EPB. Fenómeno de sobrecarga

Con objeto de poner de manifiesto la importancia de las correlaciones entre iones debidas principalmente a su tamaño, se han escogido unas condiciones de partida típicas de los sistemas experimentales que aquí se tratan y se ha estudiado el comportamiento de algunas de las magnitudes características de la DCE mediante el MGC basado en la EPB y el MP cuya base sea la teoría HNC/MSA. Como ya se dijo en la introducción, los efectos de correlación son tanto más importantes cuanto mayor es la valencia de los iones y en especial la de los contraiones, por lo tanto y con objeto de resaltar

tales efectos, a continuación se muestran algunos casos particulares a modo de ejemplo donde la valencia de esta especie iónica es mayor que la unidad. Además, al final de la sección se analizará el caso de electrolitos monovalentes donde podrá comprobarse como el tamaño de los iones va jugar un doble papel.

Así pues, en primer lugar se ha calculado la función de distribución radial de los contraiones y coiones en presencia de un plano cargado bajo las siguientes condiciones: $\sigma_0 = -0.15 \text{ C/m}^2$, 0.1 M de electrolito 2:2 y un radio iónico típico de iones divalentes hidratados, $a = 0.40 \text{ nm}$ [Israelachvili, 1992].

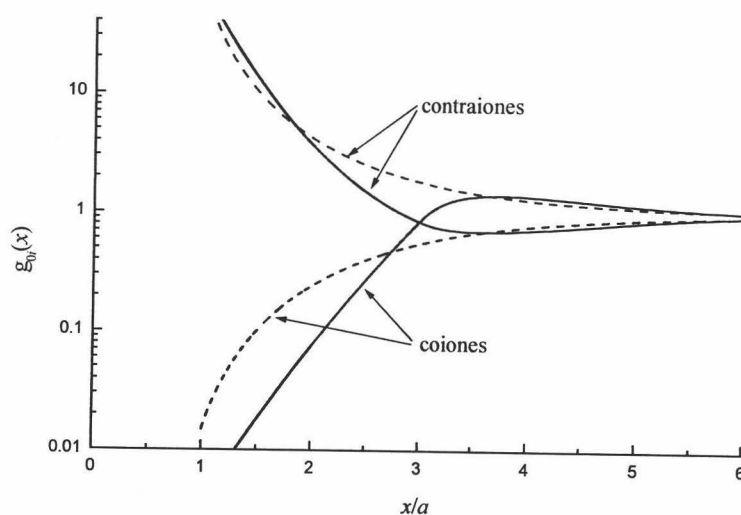


Figura 2.3.- Funciones de distribución radial, $g_{0i}(x)$, según las aproximaciones HNC/MSA (línea continua) y EPB (líneas discontinuas) para una DCE plana con 0.1 M de electrolito 2:2, $\sigma_0 = -0.15 \text{ C/m}^2$ y $a = 0.40 \text{ nm}$.

De acuerdo con esta figura, según se aplique un modelo u otro la distribución de iones en la DCE diferirá en gran medida. En primer lugar cabe destacar que mientras las funciones $g_{0i}(x)$ correspondientes al MGC son funciones monótonas de la distancia al plano, las correspondientes a las aproximaciones HNC/MSA presentan extremos antes de converger a la unidad a distancias muy alejadas. En concreto, según la EPB la curva correspondiente a los contraiones disminuye a medida que la distancia al plano aumenta y lo contrario ocurre con los coiones. Por otro lado, se ha supuesto que los iones son esferas rígidas y por tanto la distancia de máximo acercamiento al plano cargado es $x=a$. Precisamente a distancias próximas a ésta, el modelo primitivo predice una mayor concentración de contraiones que la EPB. De hecho, esta concentración es tan alta para distancias próximas a la superficie que la carga neta del sistema tiene signo contrario a la del plano. Este exceso de contraiones da lugar a un *fenómeno de sobrecarga*, también conocido como *inversión de carga*. Una vez que el sistema se halla sobrecargado, la carga neta de signo opuesto a σ_0 , hace que los coiones se sientan atraídos a distancias del plano del orden de tres veces el radio iónico y por tanto su concentración aumenta en esta región hasta el punto de ser superior a la de los contraiones. Este hecho explicaría la aparición de un máximo y un mínimo en las funciones $g_{02}(x)$ y $g_{01}(x)$ respectivamente. Así pues, cuando un sistema invierte su carga, los papeles que los contraiones y coiones desempeñan dentro de la DCE se intercambian y por tanto el mínimo que una función alcanza coincide con el máximo de la función correspondiente a la otra especie iónica.

A continuación se muestra la dependencia del potencial electrostático con la distancia al plano según estos dos modelos. Para poder comparar los resultados, se han escogido las mismas condiciones de carga, concentración de sal y radio iónico que en el ejemplo anterior.

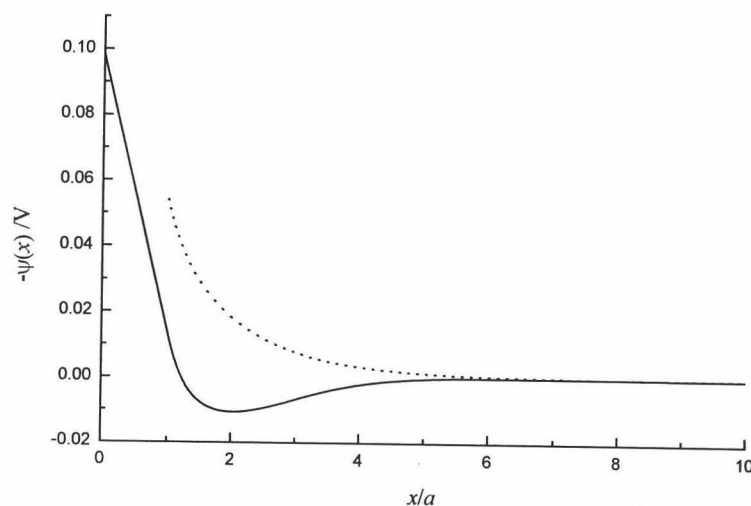


Figura 2.4.- Potencial electrostático en función de la distancia al plano, según las aproximaciones HNC/MSA (línea continua) y EPB (línea discontinua) para una DCE plana con 0.1 M de electrolito 2:2, $\sigma_0 = -0.15 \text{ C/m}^2$ y $a = 0.40 \text{ nm}$.

En el caso de la figura 2.4, el fenómeno de sobrecarga se manifiesta a través de un cambio de signo en el potencial electrostático predicho por la HNC/MSA para una distancia dada al plano. Este hecho sin embargo, no se aprecia en las curvas correspondientes al modelo clásico en donde $\psi(x)$ es una función monótona decreciente de la distancia al plano. De acuerdo entonces con el MP, un coion que se encuentre lo suficientemente alejado del plano experimenta un potencial de signo contrario al de su carga que hace que se sienta atraído por él.

Otro aspecto interesante en el estudio comparativo entre el modelo clásico y primitivo de DCE, es el que concierne al efecto que

la carga tiene sobre el potencial electrostático para diferentes concentraciones de electrolito. En este sentido, en la figura 2.5 se ha representado al potencial difuso, es decir, el potencial electrostático a la distancia de máximo acercamiento al plano $\psi_d = \psi(x=a)$, como función de la densidad superficial del mismo para distintas concentraciones de electrolito 2:2 y un tamaño iónico similar al de los ejemplos anteriores $a=0.40$ nm.

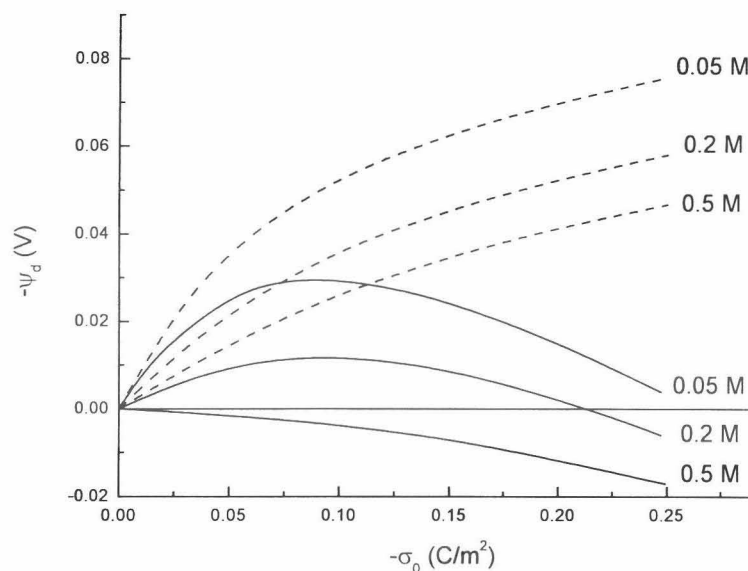


Figura 2.5.- Potencial difuso en función de $-\sigma_0$, según las aproximaciones HNC/MSA (líneas continuas) y EPB (líneas discontinuas) para distintas concentraciones de electrolito 2:2 y $a=0.40$ nm.

Como ya se verá más adelante el potencial difuso puede relacionarse con la movilidad electroforética experimental (capítulo 4)

y por tanto, puede servir de enlace entre teoría y experimento. Este es el motivo por el cual se presta un especial interés a estudiar el comportamiento de ψ_d . En la figura 2.5 puede apreciarse como al igual que ocurriera con las funciones de distribución radiales partícula-ion, la EPB predice un comportamiento monótono en la dependencia del potencial electrostático con la densidad de carga superficial del plano. Es decir, según esta ecuación $|\psi_d|$ aumenta con $|\sigma_0|$, siendo este crecimiento más pronunciado cuanto menor es la concentración de electrolito presente en el medio. Por el contrario, la HNC/MSA predice un cambio en el signo de la pendiente de las curvas de potencial de modo que a partir de un determinado valor de densidad de carga superficial, $-\psi_d$ disminuye conforme $|\sigma_0|$ aumenta llegando incluso a invertir su signo. Este cambio de pendiente del potencial es reflejo de un fenómeno de sobrecarga del sistema, y como puede verse, su efecto se aprecia con mayor claridad a medida que aumenta la concentración iónica. Así pues, de acuerdo con el modelo primitivo de DCE, las condiciones óptimas para que un plano pueda invertir su carga con este tipo de electrolitos serían altas concentraciones de sal y elevada densidad de carga superficial.

En estos tres ejemplos se ha escogido un valor estándar de radios hidratados correspondientes a iones divalentes, sin embargo, este parámetro juega un papel esencial dentro del MP ya que las correlaciones entre iones serán más o menos intensas en función del volumen de exclusión iónico. Para poder apreciar mejor el efecto que el tamaño de los iones tiene en teorías del tipo HNC/MSA, a continuación se muestra una figura muy parecida a la anterior con la diferencia de que en este caso, la concentración de electrolito se ha fijado para calcular diferentes curvas $-\psi_d(-\sigma_0)$ según distintos valores de a .

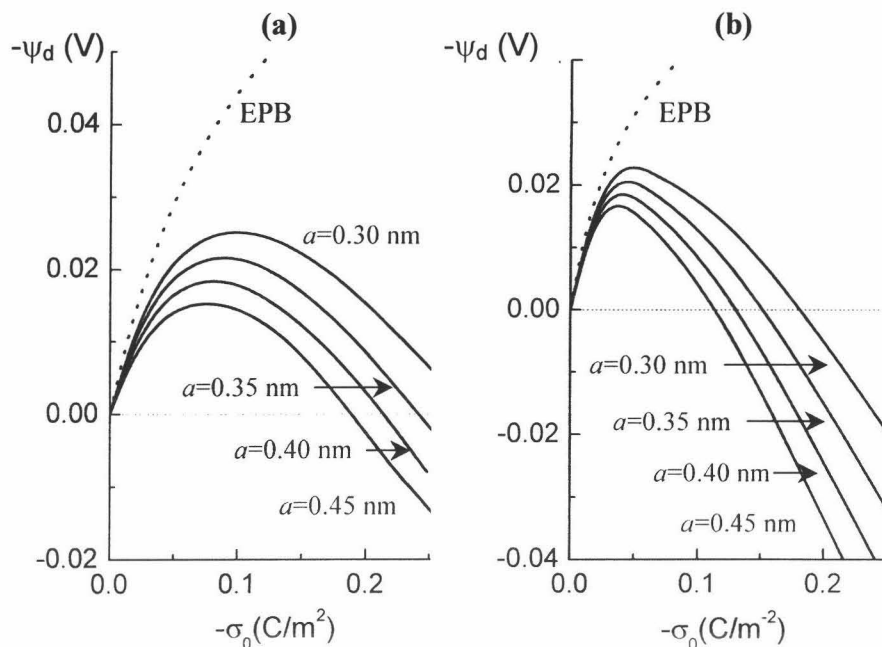


Figura 2.6.- Potencial difuso en función de $-\sigma_0$, según las aproximaciones EPB (líneas discontinuas) y HNC/MSA (líneas continuas) para distintos radios iónicos con 0.1M de electrolito 2:1 (a) y 0.02M de electrolito 3:1 (b).

Lógicamente, el comportamiento del potencial electrostático según la EPB no presenta variaciones respecto al ejemplo anterior ya que en este formalismo el tamaño de los iones no es tenido en cuenta. Por otro lado, desde el punto de vista del MP el aumento del tamaño iónico parece tener el mismo efecto que el producido por un incremento de electrolito, es decir, $-\psi_d$ crece con $|\sigma_0|$ hasta alcanzar un máximo a partir del cual decrece hasta el punto incluso de poder invertir su signo. Como puede apreciarse además, el radio del ion juega un papel esencial en los resultados correspondientes a la HNC/MSA en tanto en cuanto no es necesario llegar a valores altos de

densidad de carga para invertir $-\psi_d$. Por otro lado, el efecto de la valencia del contraión queda patente en estas gráficas, en ambos casos la concentración de electrolito es moderada y sin embargo cuando el radio iónico es relativamente pequeño, también se produce inversión en el potencial. Un caso extremo es el presentado en la figura 2.6(b) donde se aprecia que para una concentración de sal 3:1 de 0.02 M, el potencial ha invertido su signo cuando $|\sigma_0| > 0.1 \text{ C/m}^2$ y $a=0.45 \text{ nm}$. Aunque en este caso la concentración de iones es inferior al caso 2:1, los efectos de inversión son más acentuados. Por tanto, cuando se dice que según la HNC/MSA el efecto de sobrecarga es más importante cuanto mayor sea la concentración de electrolito y la carga del coloide, debe añadirse que este fenómeno se ve favorecido también cuanto mayor es la valencia y el radio del contraión.

En el capítulo 5 este estudio de DCE se ampliará experimentalmente y será entonces cuando se pueda hacer una valoración acerca de la validez de los modelos de DCE que se han descrito. Antes, sin embargo, a la vista de los resultados ya mostrados, conviene reflexionar acerca del fenómeno de sobrecarga y de por qué el tamaño y la valencia de los iones juegan un papel tan importante a la hora de describir la DCE. Para ello, a continuación se mostrarán unas ilustraciones con las que resultará más sencillo entender estas cuestiones.

En la figura 2.7(a) se tienen tres sistemas compuestos por un macroión de radio R rodeado por contraiones de radio a , con una valencia determinada para cada caso. Como puede apreciarse todos los sistemas se encuentran sobrecargados siendo $+e$ la carga neta en las tres situaciones. Ahora bien, el trabajo necesario para separar uno de los contraiones desde las proximidades del macroión hasta una distancia infinita de éste varía según el caso. En concreto, suponiendo que estos sistemas se encuentran a temperatura cero, la energía de

separación es igual a $-10.5e^2/(R+a)$, $-5.38e^2/(R+a)$ y $-1.35e^2/(R+a)$ cuando la valencia del contraión es 3, 2 y 1, respectivamente. Es decir, a medida que la carga de los contraiones se encuentra más repartida en torno al macroión menos trabajo es requerido para separarlos. Por tanto, el fenómeno de sobrecarga es más intenso cuanto mayor es la valencia del contraión. Así pues, el hecho de que la EPB no considere el tamaño de los iones y que su carga se distribuya uniformemente en torno al macroión hace que los modelos clásicos no puedan prever un fenómeno de inversión de carga.

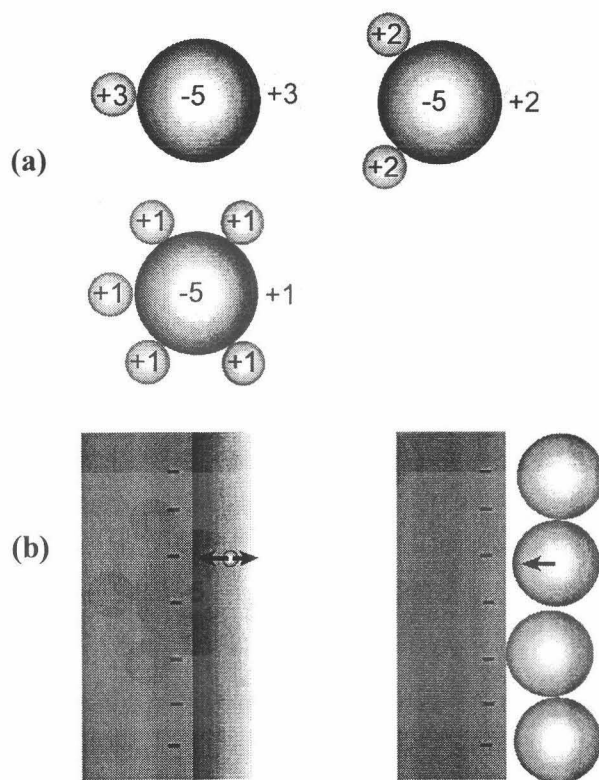


Figura 2.7.- Ilustración esquemática del efecto del tamaño y valencia del contraión en la DCE.

Otra manera de poner de relieve este efecto sería analizando la evolución de un ion prueba cuando éste se sitúa en las proximidades de una DCE plana y eléctricamente neutra. Según el tratamiento clásico, entre el ion y la superficie cargada habría una nube electrónica de iones puntuales que haría que el ion prueba sintiera una repulsión electrostática que lo empujaría en dirección contraria al plano. Sin embargo, cuando se considera el volumen de exclusión de los iones, el espacio comprendido entre el plano y el ion prueba no puede ser ocupado por otros iones. Esto hace que desaparezca la repulsión que tenía lugar en el caso anterior y tenga lugar una interacción atractiva entre el plano y el ion. Por este motivo, la concentración de contraiones en las inmediaciones del plano predicha por la HNC/MSA es superior que cuando por la EPB (figura 2.3b). De acuerdo con esto, no es de extrañar que los potenciales electrostáticos calculados según el MGC sean siempre mayores, en valor absoluto, que los estimados con el MP (figuras 2.4–2.6).

Con relación a estos ejemplos de sobrecarga algunos autores van más allá y mantienen que el motivo por el cual la EPB no contempla este fenómeno es porque desprecia las contribuciones configuracionales de la entropía producidas por el tamaño de los iones [González Tovar et al., 1985; Messina et al., 2002; Deserno et al., 2001]. Es más, de acuerdo con este razonamiento, cuando se tiene un plano sin carga y en torno a él se dispone una mezcla de macroiones e iones puntuales, se observa como el perfil de los iones puntuales oscila como en el caso de la figura 2.3 dando lugar a sobrecarga [Lozada Cassou et al., 2002].

Hasta ahora todos los ejemplos que se han mostrado tienen en común el uso de contraiones multivalentes, sin embargo ¿qué ocurre en presencia de electrolito monovalente?. Mientras algunos autores mantienen que en este caso no se produce inversión de carga [Shklovskii, 1999; Nguyen et al., 2001a; Grosberg et al., 2002], otros

han demostrado teóricamente que un macroión puede sobrecargarse por contraiones monovalentes suficientemente grandes y no hacerlo en presencia de contraiones divalentes pequeños [Deserno et al., 2001]. Con el fin de profundizar en este tema, a continuación se tratará este caso de manera análoga a como se hizo con electrolitos asimétricos (figura 2.6). Así pues, en la figura 2.8 se muestran dos gráficas en donde se representa al potencial difuso en función de la densidad de carga superficial para diferentes radios iónicos y una concentración fija de electrolito. En particular, se han escogido dos valores de densidad de iones monovalentes: 0.1 M (figura 2.8a) y 1 M (figura 2.8b) para poder distinguir así el comportamiento del potencial a bajas y altas concentraciones de electrolito, respectivamente.

De acuerdo con la figura 2.8a, los resultados obtenidos a través de la EPB recuerdan a los obtenidos en casos anteriores, es decir, $|\psi_d|$ crece de manera monótona con $|\sigma_0|$ y los valores de potencial son más elevados que los calculados a partir de las ecuaciones HNC/MSA. En este último caso, lo que se aprecia es que cuando la densidad de carga superficial (en valor absoluto) es inferior a 0.15 C/m^2 , $|\psi_d|$ se comporta de manera similar a cuando se sigue el tratamiento clásico y resulta independiente del tamaño iónico. Por otro lado, para valores de carga más elevados aparece un efecto muy curioso al aumentar el tamaño de los iones: cuando se pasa de un radio iónico de 0.20 nm a uno de 0.25 nm se observa que las curvas de potencial son prácticamente iguales, si se sigue aumentando este parámetro hasta 0.30 nm los valores de $|\psi_d|$ decrecen ligeramente, ahora bien, cuando se tiene que $\alpha=0.35 \text{ nm}$ los potenciales son más elevados (en valor absoluto) que en los casos anteriores, este incremento de $|\psi_d|$ se hace aún más importante cuando se usa un radio de 0.40 nm (aunque sin llegar a superar los valores obtenidos con la EPB).

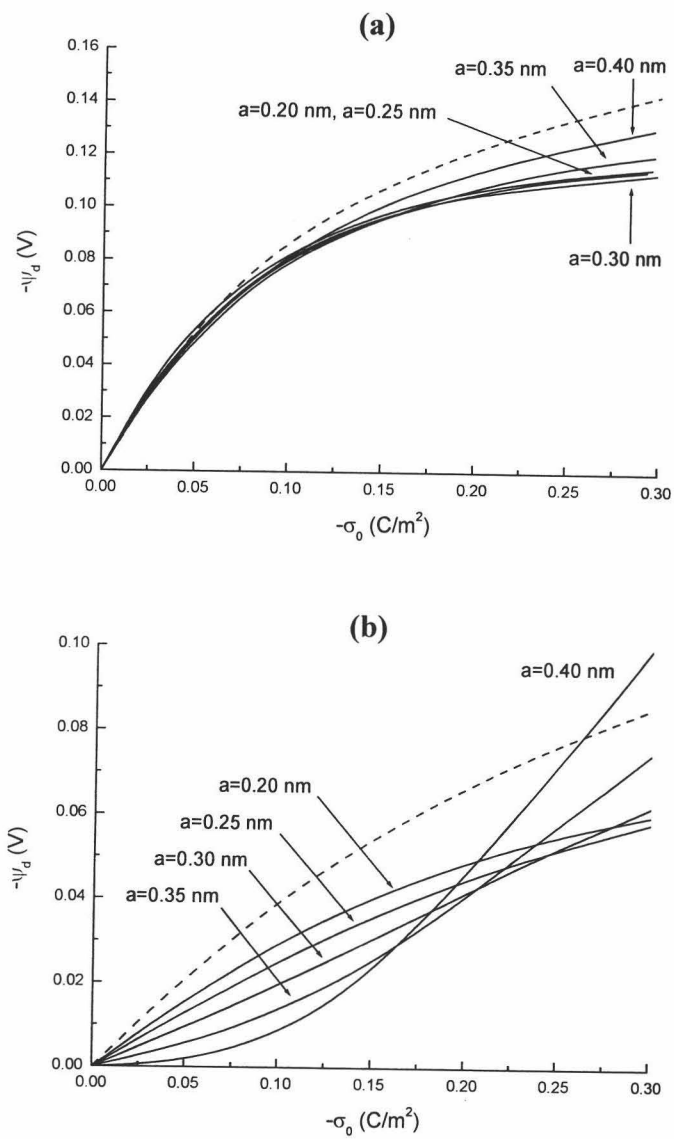


Figura 2.8.- Potencial difuso en función de $-\sigma_0$, según las aproximaciones EPB (líneas discontinuas) y HNC/MSA (líneas continuas) para distintos radios iónicos y concentraciones de electrolito 1:1, 0.1 M (a) y 1 M (b).

Este comportamiento en las curvas de potencial es contrario al observado en el caso de electrolitos multivalentes (figura 2.6) en donde las curvas correspondientes al MP siempre exhiben un máximo para radios típicos de iones hidratados con $z > 1$ y en general, los valores de $|\psi_d|$ son más pequeños cuanto mayor es el radio (siempre y cuando el sistema no se halle invertido). Como puede apreciarse en la figura 2.8b, este comportamiento *anómalo* en la teoría HNCMSA se acentúa en gran medida cuando aumenta la concentración de electrolito en el medio [Quesada Pérez et al., 2003b]. Para una densidad de iones de 1 M y un radio iónico inferior a 0.30 nm, las curvas de $|\psi_d|$ exhiben un comportamiento clásico, sin embargo cuando se tiene este último tamaño se observa que un aumento de $|\sigma_0|$ da lugar a potenciales mayores que los registrados anteriormente. En este caso además se observa que la pendiente de la función $\psi_d(\sigma_0)$ es prácticamente constante. Por encima de este radio puede apreciarse con claridad como las curvas de potencial pasan a ser cóncavas en lugar de convexas como hasta ahora. A pesar de ello, en el caso $a=0.35$ nm es necesario aumentar la carga por encima de 0.20 C/m^2 para que $|\psi_d|$ alcance valores más altos que los anteriores. Sin embargo estas densidades de carga superficial críticas tienden a desplazarse hacia cantidades más pequeñas a medida que se hace más grande el tamaño del ion. En particular, para un radio iónico de 0.40 nm se observa que hasta 0.15 C/m^2 , el valor absoluto del potencial difuso es más bajo que cuando se emplean radios más pequeños. Por encima de este valor el comportamiento se invierte y $|\psi_d|$ puede llegar a ser incluso mayor que los valores predichos por la EPB.

Para tratar de justificar este comportamiento anómalo del potencial difuso es conveniente volver a la figura 2.7b, cuando se analizaba esta ilustración se comentó que el volumen de exclusión de los iones podía provocar una atracción de tipo electrostático entre un

contraión y la superficie cargada ya que el espacio comprendido entre ellos no podía ser ocupado por ningún otro ion. Sin embargo, en el caso de una concentración considerable de electrolito 1:1 y una elevada densidad de carga superficial, este efecto electrostático se ve contrarrestado por uno de saturación en las inmediaciones de la superficie, es decir, la concentración de iones aquí es tan alta que su volumen de exclusión da lugar a un importante efecto de tipo estérico [Krajl Igljic et al., 1996; Borukhov et al., 1997; Lue, et al., 1999]. Según estos trabajos, cuando se tienen condiciones como las anteriormente descritas y se incluye únicamente este efecto del tamaño de los iones, los potenciales resultantes son más altos en valor absoluto que aquellos obtenidos mediante la EPB. La concentración de iones que da lugar a este efecto de saturación en la superficie se conoce como valor de *máximo empaquetamiento* (del inglés *close packing*) y es igual a [Quesada Pérez, et al., 2002]:

$$\frac{2\pi a^2}{3} \int_0^{2a} \rho_1 g_1(x) dx \quad (2.50)$$

Así pues, en condiciones de alta densidad de carga y elevada concentración de electrolito puede ocurrir que el efecto de saturación sea más importante que el electrostático. En consecuencia $|\psi_d|$ puede alcanzar valores que supere a los estimados con la EPB. Por otro lado, para concentraciones de electrolito alejadas del máximo empaquetamiento, el efecto electrostático predomina sobre el de saturación y por tanto no se observa ese comportamiento anómalo. Dado que en el caso de iones multivalentes la interacción electrostática es más acentuada, ésta supera al efecto estérico y no se aprecia un cambio en la convexidad de las curvas $|\psi_d| - |\sigma_0|$ (figura 2.6). Para terminar esta discusión acerca del electrolito 1:1, conviene

señalar que las predicciones aquí mostradas con la teoría HNC/MSA han sido confirmadas a través de simulaciones [González Tovar et al., 2003]. En relación con esto, M. Tanaka ha comprobado mediante un estudio de Dinámica Molecular que puede haber inversión de carga en pequeños macroiones esféricos y cilíndricos en presencia de electrolito 1:1 [Tanaka, 2003].

Finalmente, algunos autores sostienen que el motivo por el cual se producen fenómenos de inversión de carga de partículas coloidales en presencia de sales multivalentes se debe a que determinados iones son adsorbidos específicamente sobre la superficie del plano o del macroión (ver apartado 2.2.2) [Hunter, 1981, 1987 y 1989; Lyklema, 1991a y 1991b]. Sin embargo, en palabras de P. Attard y colaboradores, esta explicación pierde credibilidad en tanto en cuanto iones teóricamente indiferentes (iones que no son adsorbidos específicamente) dan lugar a resultados de movilidad electroforética y valoraciones conductimétricas distintos cuando poseen la misma valencia y concentración. Además, según han comprobado estos autores, al contrario de lo que cabría esperar si se produjera adsorción específica, no se aprecian diferencias en la viscosidad del disolvente en las inmediaciones de la superficie cargada y en el seno de la disolución [Attard et al., 2000].

Al margen de quienes defienden la hipótesis de la adsorción específica, la mayor parte de quienes se dedican al fenómeno de sobrecarga están de acuerdo en que las correlaciones entre iones debidas a su tamaño son en gran medida las responsables de su aparición. No obstante, la teoría HNC/MSA no es el único medio para estudiar el efecto de las correlaciones entre iones, existen modelos alternativos que también intentan explicar la inversión de carga en sistemas coloidales. En el siguiente apartado se dará cuenta de algunos de ellos y se justificará por qué en este trabajo se ha optado por aplicar un MP basado en ecuaciones HNC/MSA.

2.5.- Otros modelos sobre el fenómeno de sobrecarga

Tal y como se dijo en el capítulo anterior, a excepción de la aproximación MSA, todas las teorías integrales basadas en la resolución de la EOZ tienen únicamente soluciones numéricas. Este hecho hace que la aplicación de estas teorías a resultados experimentales sea escasa. Por otro lado, dadas las deficiencias del formalismo clásico basado en la EPB para describir la DCE cuando el efecto de las correlaciones iónicas es más importante, a comienzos de los noventa R. Kjellander y D. J. Mitchel desarrollaron una teoría que permitía reformular la teoría exacta de electrolitos en el MP dentro de un formalismo de campo medio de tipo EPB linealizada (ecuación 2.16) [Kjellander et al., 1992 y 1994]. Esta teoría recibió el nombre de *teoría del ion vestido*, *DIT* (del inglés *dressed ion theory*) y en ella se incluían las correlaciones iónicas de n-cuerpos y efectos no lineales haciendo uso de magnitudes efectivas. Entiéndase aquí por *parámetros efectivos* lo que algunos autores denominan *parámetros renormalizados*, siendo la *renormalización* un procedimiento por el cual los parámetros reales de un sistema se sustituyen por otros valores con objeto de seguir manteniendo la validez de una determinada ecuación, en este caso la citada EPB linealizada,

$$\psi(x) = \frac{\tilde{\sigma}_0}{\epsilon_0 \tilde{\epsilon}_r \tilde{\kappa}} \exp(-\tilde{\kappa}x) \quad (2.51)$$

En esta ecuación, $\tilde{\sigma}_0$, $\tilde{\epsilon}_r$ y $\tilde{\kappa}$ son los parámetros efectivos o renormalizados asociados a la densidad de carga superficial, constante dieléctrica e inversa de la longitud de Debye, respectivamente. Estas magnitudes dependen de las funciones de correlación del electrolito y pueden calcularse directamente a partir del formalismo de la EOZ o

bien a través de una función conocida como *función de respuesta lineal de la DIT* que está relacionada con la estructura de carga del sistema [Varela, 2000]. El uso de parámetros efectivos dentro del marco del tratamiento clásico de la DCE para justificar la reducción en la interacción repulsiva entre dos partículas con igual carga se ha interpretado normalmente en términos de adsorciones específicas y efectos de hidratación, sin embargo, Kjellander y colaboradores demostraron que estas discrepancias tenían su origen en errores inherentes a la EPB linealizada originados principalmente por no considerar las correlaciones iónicas no coulombianas [Kjellander, 1996; Ennis et al., 1996]. Con el fin de resolver este problema estos autores señalaron la necesidad de introducir una densidad de carga superficial efectiva menor que la real (σ_0). Conviene señalar que a diferencia de la anterior, $\tilde{\sigma}_0$ está relacionada con la caída de potencial electrostático a distancias alejadas del plano y por tanto no tiene por qué coincidir en signo con el potencial a distancias próximas al plano como el ψ_d .

Por otro lado, al igual que ocurría con la densidad de carga, las diferencias entre $\tilde{\kappa}$ y κ se deben a las correlaciones entre iones y a efectos no lineales. Aunque en determinadas condiciones se ha conseguido encontrar una expresión analítica para la inversa de la longitud de Debye efectiva como función de los radios iónicos y cargas [Attard et al., 1993; Kjellander et al., 1994], cuando la concentración de electrolito excede un determinado valor $\tilde{\kappa}$ pasa a ser un número complejo. Desde un punto de vista físico, este hecho puede interpretarse en términos de un comportamiento oscilatorio en la caída del potencial electrostático y de las funciones de correlación iónicas con la distancia. Es decir, las capas de contraiones y coiones se alternarían incluso para distancias alejadas de la superficie del plano. Según algunos trabajos relacionados con el tema, este fenómeno

resulta ser independiente de σ_0 [Attard et al., 1993 y 1996; Ennis et al., 1996]. Además de las citadas referencias acerca de la DIT, en [Kjellander, 2001] puede encontrarse un amplio e interesante resumen de esta teoría realizado por uno de los autores que la dio a conocer hace más de diez años.

Como ya se ha comentado, una manera de calcular estos parámetros efectivos es haciendo uso de la EOZ y de las correspondientes relaciones de cierre. En particular, mientras autores como Attard y colaboradores hacían uso de la HNC, Kjellander y colaboradores emplearon la aproximación AHNC (del inglés *anisotropic HNC*). Esta última aproximación es consecuencia de aplicar la *ecuación inhomogénea de Ornstein-Zernike*, y como su propio nombre indica, la principal mejora respecto a la anterior relación de cierre consiste en incluir los efectos en las correlaciones iónicas debidos a la carga del plano distinguiendo entre las correlaciones iónicas cerca de la superficie y en el seno de la disolución. En la figura 2.8 se muestra un estudio comparativo entre la AHNC y la teoría HNC/MSA donde se representa al potencial difuso en función de la densidad de carga superficial de un plano, para una concentración 0.125 M de electrolito 2:2 y $a=0.23$ nm.

Los datos correspondientes a la AHNC se han extraído de la figura 6 de la referencia [Ennis, et al., 1996]. Como puede apreciarse, en estas condiciones la similitud en ambos resultados es bastante alta, quizá las mayores diferencias aparezcan para $|\sigma_0|>0.3$ C/m², por tanto cabe concluir que para valores de densidad de carga superficial menores que el anterior (lo más usual en coloides poliméricos), las correlaciones iónicas cerca de la superficie cargada pueden aproximarse a las que tienen lugar en la disolución. Recuérdese que esta aproximación fue usada cuando se deducían las ecuaciones HNC/MSA, concretamente en el paso *iii*) del apartado 2.3.1. Por otro

lado, dado que en esta tesis el nexo de unión entre teoría y experimento viene dado por el potencial difuso y no en el comportamiento de los parámetros característicos de la DCE a grandes distancias de la superficie, las posibles mejoras que implicase el uso de la DIT en los sistemas aquí tratados serían poco significativas. Este hecho, unido a que la MSA proporciona resultados analíticos para las correlaciones entre iones, hace que en definitiva la teoría HNC/MSA sea una elección adecuada para describir la DCE.

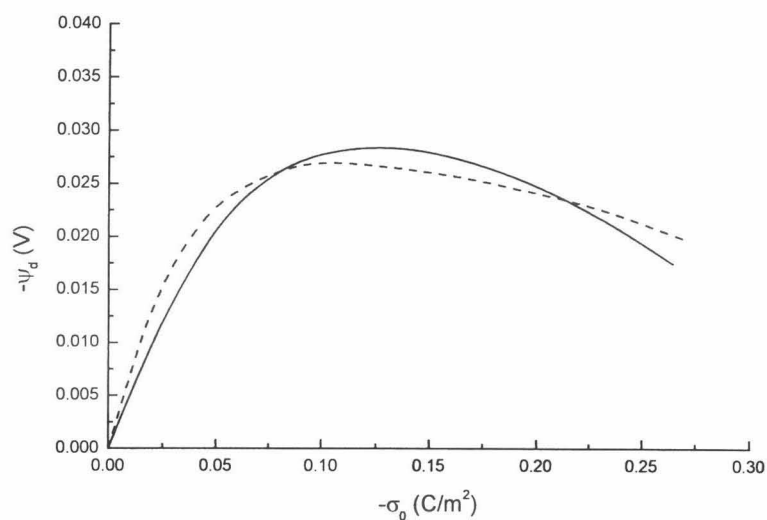


Figura 2.8.- Potencial difuso en función de $-\sigma_0$, según las aproximaciones HNC/MSA (línea continua) y AHNC (línea discontinua) para 0.125 M de electrolito 2:2 y $a=0.23$ nm.

En relación con este tema, Attard y colaboradores desarrollaron una teoría denominada *teoría de Poisson-Boltzmann extendida* que es solución del sistema de ecuaciones formado por la relación de cierre

MSA y la ecuación inhomogénea de Ornstein-Zernike. En esta teoría las correlaciones iónicas en tamaño no están incluidas y aunque tiene la ventaja de facilitar expresiones analíticas para calcular la densidad de carga superficial efectiva, su intervalo de aplicación óptimo queda restringido prácticamente al caso de electrolitos 1:1 [Attard et al., 1988].

Otra de las teorías de sobrecarga que más auge está teniendo en los últimos años es la desarrollada por B. I. Shklovskii y colaboradores [Shklovskii, 1999; Perel et al., 1999; Nguyen et al., 2001a, 2001b y 2001c; Grosberg et al., 2002]. Según estos autores, el fenómeno de inversión de carga es exclusivo de contraiones con valencia mayor que 1. Así pues, en presencia de un macroión cargado este tipo de contraiones tienden a situarse en las proximidades de su superficie dando lugar a una estructura bidimensional a la que denominan *crystal fuertemente correlacionado* (del inglés *Strongly Correlated Liquid, SCL*) cuyo comportamiento se asemeja al de un *crystal de Wigner (WC)*. Como producto de las correlaciones entre los contraiones que forman el SCL, el potencial químico asociado a esta estructura produce una interacción atractiva superficie-ion que hace que se atraigan más contraiones de los necesarios para neutralizar la carga del macroión. En el caso de un macroión aislado, el papel que este potencial químico desempeña puede interpretarse en los mismos términos que las imágenes dentro de la teoría electromagnética clásica. Es decir, cuando un contraión se aproxima a la superficie cargada del macroión, aparece una repulsión entre éste y los que forman parte del SCL que da lugar a la creación de un hueco de carga opuesta que lo atrae hacia la superficie. En el caso de un metal la aparición de este hueco equivale a la de una imagen bajo su superficie. Sin embargo a diferencia de las superficies metálicas, para que se produzca un fenómeno de sobrecarga en el macroión es necesario que previamente exista una estructura de contraiones

próxima a su superficie la cual debe tener valor no nulo de densidad de carga superficial σ_0 . De acuerdo con esta teoría, los efectos de correlación entre iones hacen que éstos se distribuyan de manera diferente a como predice la distribución de Boltzmann (ecuación 2.3) dando lugar a una mayor concentración de contraiones cerca de la superficie del macroión. De hecho, uno de los logros de este modelo es deducir una condición de contorno que permita describir el equilibrio entre el SCL y el resto de iones que no pertenecen a dicha estructura donde el comportamiento viene descrito a través de la EPB. Así pues, el objetivo del modelo propuesto por Shklovskii y colaboradores es calcular la densidad de carga superficial efectiva de un macroión σ^* , en presencia de un SCL de densidad n (partículas por unidad de superficie) formado por contraiones de valencia $z>1$ y de signo opuesto a σ_0 :

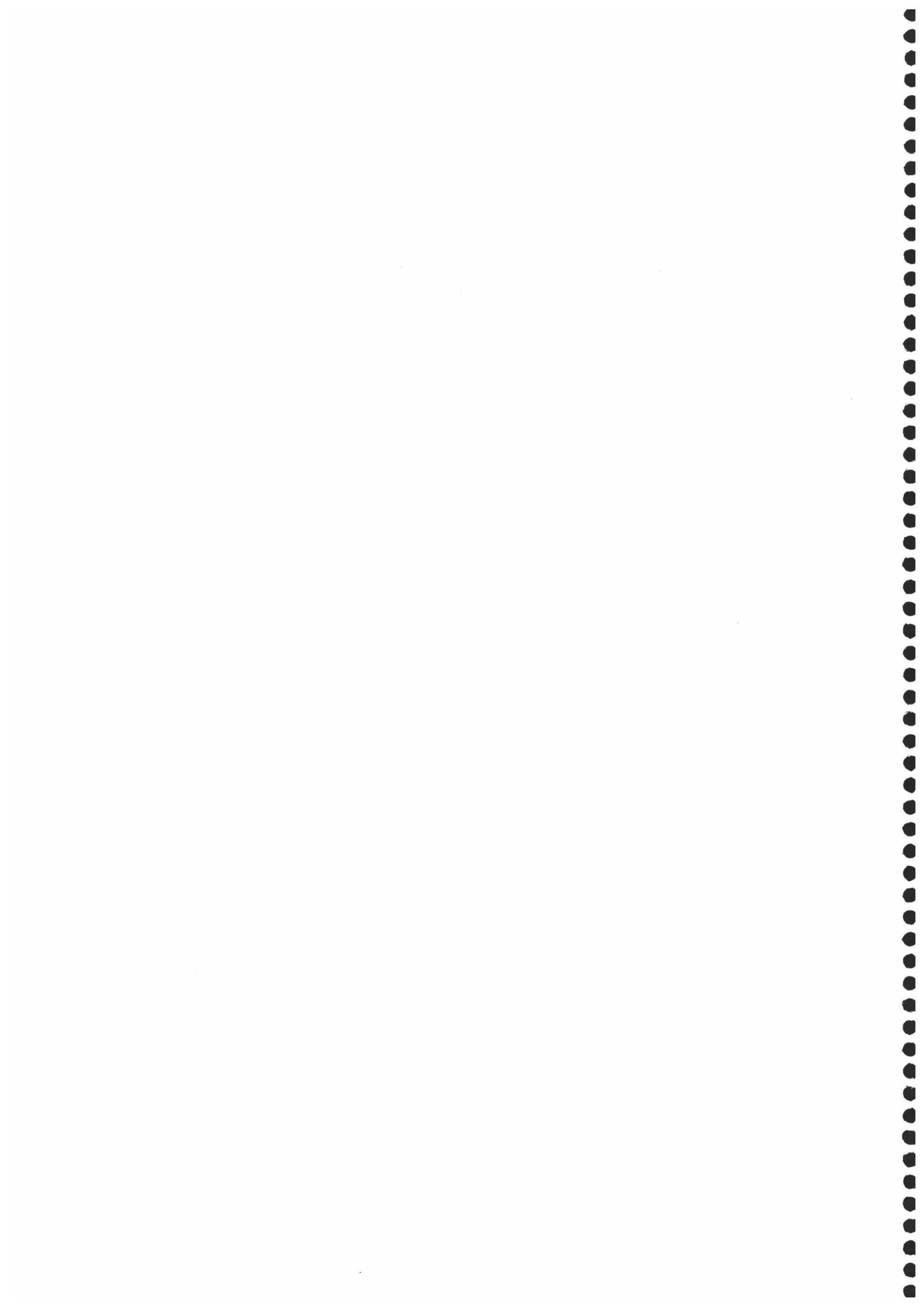
$$\sigma^* = \sigma_0 + zen \quad (2.52)$$

Bajo determinadas condiciones es posible encontrar soluciones analíticas para la función σ^*/σ_0 que en general van a ser función de la geometría del macroión y de la naturaleza del contraión. Para el caso de planos cargados en presencia de contraiones esféricos, esta función va a depender de la concentración y valencia de los iones así como de la densidad de carga superficial del plano. En la mayor parte de los casos, el valor máximo de σ^* es función del potencial químico del WC y puede llegar a ser más del doble que $-\sigma_0$ [Nguyen et al., 2001a]. Aunque esta teoría tiene la ventaja de que presenta soluciones analíticas para algunos casos, también tiene una serie de limitaciones. En primer lugar sólo tiene en cuenta las correlaciones de corto alcance entre contraiones que forman parte del SCL, el resto de los iones son descritos mediante la EPB y por tanto se consideran cargas puntuales.

De hecho tampoco el tamaño de los contraiones que forman la estructura del SCL es tenido en cuenta explícitamente, en realidad el modelo sólo impone una distancia de separación entre ellos que viene dada según el tipo de celda con que se construye el WC. Por otro lado, aunque en el desarrollo de la teoría se tiene en cuenta a la temperatura como variable, para que el SCL pueda ser tratado como un WC es necesario que ésta sea próxima a cero o bien que la valencia del contraión sea mayor o igual que 10 (en este caso se trataría de un polielectrolito, una micela, una partícula coloidal, etc...). En este sentido, los propios autores reconocen que en el caso de iones divalentes por ejemplo, el modelo sólo funciona de manera cualitativa [Perel et al., 1999]. Un estudio exhaustivo de esta teoría también pone de manifiesto algunos aspectos que contradicen a los resultados encontrados haciendo uso de teorías integrales y dinámica molecular [Lozada Cassou et al., 2003; Deserno et al., 2001; Tanaka et al., 2001 y 2002; Tanaka, 2003; Terao et al., 2001; Messina et al., 2002]. Por ejemplo, en el marco del SCL y bajo determinadas condiciones, un incremento de electrolito reduce la intensidad del fenómeno de sobrecarga. Por otro lado, según este modelo siempre ha de haber una densidad de carga mínima del plano o macroión para que se produzca sobrecarga, sin embargo, de acuerdo con los trabajos señalados anteriormente, la existencia de ese mínimo de carga dependerá del tamaño de los iones y del macroión. Finalmente, el hecho de que la teoría de Shklovskii y colaboradores sea una teoría de muy bajas temperaturas, implica que no se tengan en cuenta los efectos de correlación de carácter entrópico que como ya se ha comentado en este mismo apartado, para algunos autores supone la base de las correlaciones iónicas de corto alcance [Deserno et al., 2001].

Para terminar este repaso a teorías alternativas en el estudio de la inversión de carga, a continuación se comentará brevemente el estudio que sobre las correlaciones electrostáticas ha presentado

recientemente Y. Levin [Levin, 2002]. Parte de este trabajo tiene como objetivo el cálculo de cargas efectivas en sistemas sobrecargados por contraiones multivalentes en disoluciones de electrolito, mediante el modelo de *plasma monocomponente OCP* (del inglés *One Component Plasma*). Esta teoría considera la existencia de iones puntuales de igual signo cuya carga está neutralizada por un medio rígido con carga de signo opuesto. Según el modelo del OCP, la inversión de carga de un macroión es producto del exceso de energía libre electrostática que surge como consecuencia de las correlaciones entre los contraiones que condensan en su superficie de un macroión. Cuando la valencia de estos iones es alta, la energía libre del sistema puede aproximarse a la de un WC. Así pues, al igual que en el caso anterior, la carga efectiva del sistema se calcula mediante una ecuación del tipo (2.52) donde el número de contraiones condensados se obtiene minimizando la energía libre del sistema. A pesar de que esta teoría tiene las mismas limitaciones que el modelo del SCL, en el caso de mezclas de electrolito monovalente y del tipo $z:1$ (con $z > 2$), no presenta el inconveniente de la teoría de Sklovskii que sólo presenta soluciones analíticas cuando la concentración de sal 1:1 es muy superior a la concentración de iones multivalentes. Por este motivo, el modelo de Levin será analizado con más detalle cuando se presenten y discutan los resultados correspondientes a mezclas de electrolito (capítulo 5).



Capítulo 3.- Sistemas Experimentales

3.1.- Introducción

Tal y como se indicó en el capítulo de introducción, las dispersiones de látex presentan la ventaja de ser sistemas coloidales monodispersos formados por partículas esféricas cuyo tamaño y densidad de carga superficial son controlados durante el proceso de síntesis. Esta última propiedad es muy importante ya que permite conseguir sistemas con las características que se deseen según el estudio a realizar. Por ejemplo, en el caso que nos ocupa y por razones que más adelante se argumentarán, el interés se centrará en estudiar distintos látex cuyo tamaño de partícula sea grande y que difieran los unos de los otros en el valor de la densidad de carga superficial. Por este motivo en esta tesis se ha hecho uso de cuatro dispersiones de látex cuyas principales características se resumirán en la primera parte del presente capítulo.

Una vez caracterizados los sistemas objeto de estudio, se procederá a describir el dispositivo con el que se han efectuado las medidas de *movilidad electroforética*. Como ya se verá en el capítulo de resultados experimentales, las condiciones de medida bajo las cuales se ha trabajado han sido extremas y exigen el uso de un equipo no convencional para poder llevarlas a cabo. En concreto, los experimentos se han realizado en condiciones de alta concentración de electrolito lo cual repercute en la movilidad de las partículas haciendo que en general la velocidad con la que las partículas se mueven sea muy pequeña. Por este motivo se ha provisto de un dispositivo denominado *ZetaPALS* que ha sido especialmente diseñado para medir valores absolutos de movilidad muy bajos ya sea porque la concentración de electrolito es muy alta o porque el medio de

dispersión es no polar. En el apéndice II se describirán con mayor detalle las técnicas de medida de dispersión de luz en las cuales se basan los dispositivos utilizados para medir el tamaño de partícula, índice de polidispersidad y movilidad electroforética.

3.2.- Caracterización de los látex

Con objeto de hacer más general el estudio propuesto en esta tesis, se han empleado látex de distinta naturaleza, es decir, con diferentes grupos superficiales. Aunque la mayor parte de éstos han sido sintetizados por otros compañeros, el punto de partida en la caracterización de los sistemas experimentales será una breve descripción del proceso de síntesis de los mismos. A continuación se presentarán las medidas de tamaño y de densidad de carga superficial de todos los látex y se describirán los dispositivos empleados para su determinación.

3.2.1.- Síntesis y grupos superficiales

En primer lugar se presentarán los látex sulfonato *SN10* y *JL1* sintetizados por los doctores D. Bastos González y J. L. Ortega Vinuesa de la Universidad de Granada. Estos sistemas se prepararon siguiendo un proceso de copolimerización en emulsión libre de tensioactivos de dos etapas en el cual se utiliza estireno como monómero, estiren sulfonato sódico como comonómero y como iniciador un sistema redox de bisulfito sódico y persulfato potásico [De las Nieves et al., 1991; Bastos et al., 1993; Ortega Vinuesa et al., 1995]. Como consecuencia de la síntesis y del posterior proceso de limpieza, estos látex poseen carga negativa en su superficie debida únicamente a la presencia de grupos sulfonato procedentes del

comonomero iónico y de la reacción redox del iniciador.

El tercer látex se denomina *CC2* y fue sintetizado siguiendo un proceso de polimerización en ausencia de agentes emulsionantes. La síntesis constó de dos etapas, en la primera un látex análogo a los anteriores fue usado como núcleo el cual fue recubierto posteriormente por estireno y ácido acrílico usando persulfato potásico como iniciador. El grupo funcional de este látex es el carboxilo y como ya se verá más adelante, la densidad de carga superficial resultante es función del pH del medio.

Finalmente, el látex catiónico *MH3* fue sintetizado por J. Ramos y la Dra. J. Forcada de la Universidad del País Vasco. El grupo superficial que dota de carga a estas partículas es amino y para su síntesis se siguió un proceso de polimerización en emulsión de cuatro etapas. En las primeras dos se sintetizaron partículas catiónicas monodispersas que posteriormente fueron utilizadas como semillas. Después se añadió el grupo funcional a través de un monómero de tipo amino con lo cual la carga superficial de este látex es también función del pH. En cuanto al iniciador se llegaron a usar hasta tres tipos distintos [Ramos et al., 2003].

Todas las dispersiones fueron sometidas a un proceso de limpieza iónica mediante el intercambio de la fase líquida del látex por agua bidestilada de baja conductividad utilizando para ello una membrana semipermeable. Este método permite eliminar los electrolitos y polímeros solubles que puedan encontrarse en el medio después de la síntesis. En ocasiones y de manera complementaria se usó un mecanismo de limpieza por centrifugación que consiste en sedimentar la fase dispersa, retirar el disolvente y redispersar la muestra usando agua bidestilada y un baño de ultrasonidos.

En resumen, se han utilizado cuatro látex dos de tipo sulfonato (*SN10* y *JL1*); uno carboxilo (*CC1*) y un látex catiónico compuesto por partículas con grupos superficiales amino (*MH3*).

3.2.2.- Tamaño de partícula e índice de polidispersidad

Las medidas de tamaño y del índice de polidispersidad (IP) se efectuaron utilizando una técnica de dispersión de luz conocida como *espectroscopía de fotocorrelación PCS* (del inglés *photon correlation spectroscopy*). El dispositivo utilizado para aplicar dicha técnica es el sistema 4700C de *Malvern Instruments*.

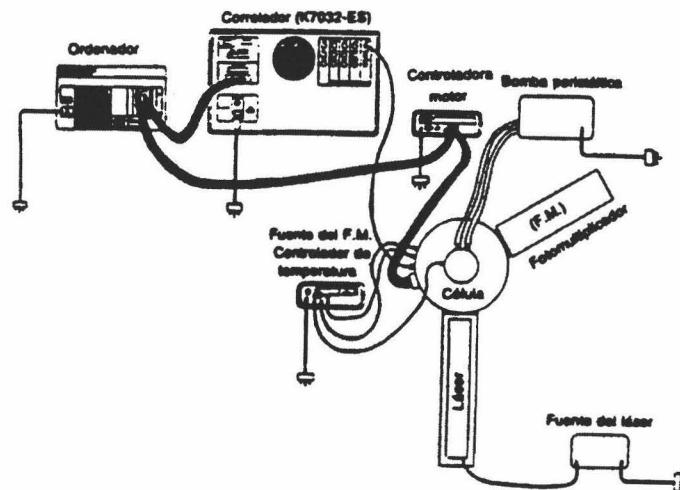


Figura 3.1.- Dispositivo 4700C de Malvern Instruments.

Como puede verse en la figura 3.1, este dispositivo consta de una fuente de luz compuesta por un haz láser de argón polarizado verticalmente y con longitud de onda $\lambda=488$ nm que incide sobre una muestra situada dentro de una célula de cuarzo sumergida en un baño

termostizado de agua desgasificada y destilada que es filtrada con ayuda de una bomba peristáltica. La luz dispersada llega hasta un detector compuesto por un *fotomultiplicador* y un *amplificador discriminador de pulsos*. El primero se encarga de transformar la energía de los fotones en pulsos eléctricos que son filtrados por el discriminador con el fin de separar la señal debida a un fotón de la que no lo es. El detector se sitúa de manera automática con ayuda de un motor que lo coloca formando un ángulo deseado entre el haz incidente y el dispersado (*ángulo de dispersión*). La señal de salida del detector es recogida por un *correlador* que se encarga de contar los pulsos que le llegan procedentes del detector y proporcionar la *función de autocorrelación de intensidad dispersada*. A partir de esta función y con ayuda de un ordenador se puede extraer toda la información necesaria para calcular tanto el diámetro de las partículas como el índice de polidispersidad de la muestra analizada aplicando el *método de los cumulantes* (apéndice II).

De acuerdo con esto, a continuación se muestra el diámetro medio de partícula (σ) así como el IP de los látex presentados en el apartado anterior:

<i>Látex</i>	σ (nm)	<i>IP</i>
SN10	196 ± 3	0.05 ± 0.03
JL1	187 ± 4	0.08 ± 0.05
CC2	180 ± 6	0.11 ± 0.05
MH3	273 ± 3	0.15 ± 0.03

Tabla 3.1.- Medidas de tamaño y polidispersidad de los látex por PCS.

Como puede verse en esta tabla y a excepción del látex MH3, el resto de los látex tienen un tamaño de partícula semejante. En cuanto al índice de polidispersidad puede comprobarse que en todos los casos esta magnitud es inferior a 0.2 y en consecuencia, puede afirmarse que los cuatro látex son sistemas monodispersos.

Además de estas medidas, en el caso del látex JL1 y MH3 se disponen de los siguientes datos concernientes al tamaño de partícula que fueron obtenidos a partir del análisis de fotografías de *microscopía electrónica de transmisión*: $\sigma = (186 \pm 8)$ nm para el JL1 [Ortega Vinuesa et al., 1995] y $\sigma = (288 \pm 6)$ nm para el MH3 [Ramos et al., 2003]. En cualquier caso los ajustes de los valores experimentales de movilidad se han llevado a cabo suponiendo que en lugar de partículas esféricas se tienen planos cargados. Por este motivo, el tamaño de partícula no va a ser un factor decisivo en dichos ajustes siempre y cuando sea lo suficientemente grande. La discusión acerca de la aproximación de partículas esféricas a planos cargados será analizada con mayor detalle en el capítulo de resultados.

3.2.3.- Densidad de carga superficial

En el apartado 3.2.1 se habló de los grupos funcionales que dotan de carga a la superficie de las partículas de látex. La presencia de esta densidad de carga superficial σ_0 , va a dar lugar a la aparición de una DCE en torno a las partículas que será la responsable de la interacción electrostática entre las mismas. Como ya se comentó en el capítulo 1, esta interacción es el principal mecanismo de estabilidad de gran parte de las dispersiones coloidales. Así pues, dada la importancia de σ_0 , en este apartado se describirá el método seguido para su determinación prestando una especial atención a aquellos látex que no habían sido caracterizados previamente.

El método empleado para la determinación de σ_0 está basado en la *valoración* de los iones presentes en la disolución y que se originan como consecuencia de la disociación de los grupos superficiales de las partículas. Existen dos tipos de valoraciones, las *conductimétricas* y las *potenciométricas*. En ambas se estudia la evolución del sistema cuando se añade un agente valorante que puede ser tanto un ácido como una base. En el primer tipo de valoraciones la magnitud que se mide es la *conductividad* de la dispersión K , mientras que en las potenciométricas este seguimiento se hace a través del pH de la muestra. Con objeto de automatizar el proceso de medida, almacenamiento y tratamiento de datos, el Dr. F. Galisteo González realizó un programa de ordenador a través del cual pueden introducirse todos los parámetros que forman parte de las valoraciones (TITRATOR[®]). Además de insertar los datos del experimento, este programa permite controlar los distintos dispositivos que integran el equipo experimental y analizar los resultados obtenidos.

En la figura 3.2 puede verse una fotografía del dispositivo en donde se muestran todos los componentes que lo forman. Como puede verse en la parte superior de esta ilustración, el conjunto del equipo se encuentra en el interior de una *cabina termostaticada* (1) donde se encuentran los dispositivos que integran el sistema experimental y que son controlados con un ordenador (2) en donde se ha instalado el programa que se ha citado anteriormente.

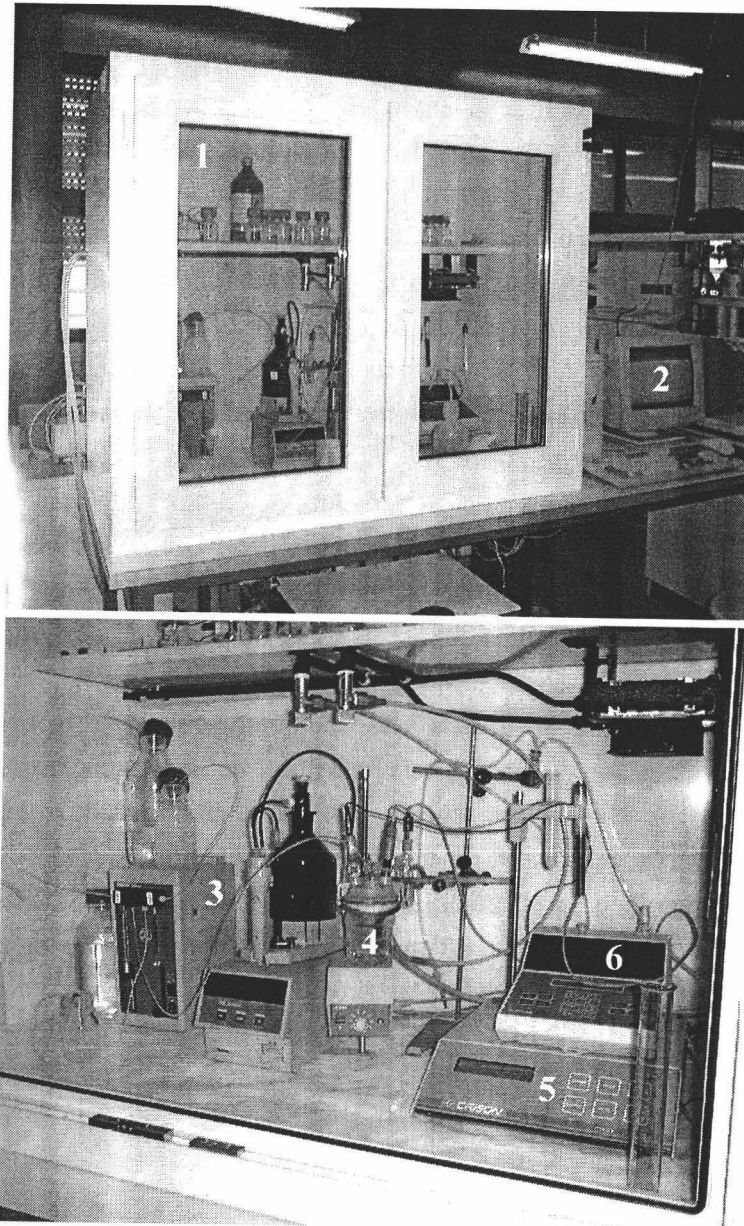


Figura 3.2.- Dispositivo de valoración conductimétrica y potenciométrica.

En la parte inferior de la ilustración se muestra el interior de la cabina donde se distinguen los siguientes dispositivos: Un *microinyector Microlab 500* de *Hamilton Instruments* con dos microjeringas de 50 y 500 μl de capacidad (3). A su derecha y señalado con el número (4) se aprecia el conjunto formado por un *agitador magnético* sobre el cual se sitúa un *vaso de valoración* de doble pared con una capacidad de 120 ml y que se encuentra termostatzado mediante un circuito cerrado de agua que fluye entre sus paredes. Dentro de este recipiente se introduce la muestra a valorar donde se sumerge parcialmente un electrodo de conductividad o de pH según el caso. Además del electrodo, dentro de la muestra se introduce el extremo de un tubo fino y flexible a través del cual se hace pasar nitrógeno gaseoso con objeto de eliminar el CO_2 atmosférico que en muchos casos supone una fuente de error importante en los resultados de valoración. Finalmente, en la parte inferior derecha de la cabina se muestra un *conductímetro 525* de *Crison Instruments* (5) sobre el cual se ha situado un *pH-metro 713* de *Metrohm Instruments* (6).

Con objeto de describir mejor el proceso de valoración conductimétrica, tómesese como ejemplo la correspondiente al látex MH3, figura 3.3(a). En este caso el proceso que se siguió fue el siguiente: en el vaso de valoración se introdujo una muestra de látex con una concentración de partículas conocida y con una ligera concentración de NaCl ($2.5 \cdot 10^{-3}$ M) para favorecer la disociación de los grupos superficiales. A continuación y a través de una de las jeringas del microinyector se añadió a la muestra una cantidad de HCl (cuya concentración fue previamente determinada) hasta alcanzar un pH lo suficientemente ácido con el fin de que todos los grupos amino se encontraran disociados. El siguiente paso fue medir la conductividad de la muestra al tiempo que con la otra microjeringa se iban añadiendo pequeñas dosis de una disolución conocida de NaOH hasta que el pH de la muestra tomase valores igual o mayores a 11. De

acuerdo con esto, si se observa la pendiente de K frente al volumen del agente valorante, cabe distinguir tres regiones bien diferenciadas (ver figura 3.3). Cuando se añade NaOH al comienzo de la valoración, los iones H^+ procedentes del ácido con el que se había bajado el pH de la muestra son sustituidos por iones Na^+ que al tener menos movilidad que los anteriores, provocan un descenso en el valor de K . Cuando ya han sido neutralizados todos los iones de hidrógeno, los aniones OH^- reaccionan con los grupos amino cargados haciendo que éstos se descarguen y se liberen iones Cl^- . Este hecho unido a la presencia de Na^+ , hace que se produzca un aumento en la conductividad del sistema que se acentúa más a medida que aumenta la cantidad de NaOH en exceso. Así pues, conocida la cantidad de base necesaria para neutralizar los iones procedentes de la disociación de los grupos amino, el valor de σ_0 puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$\sigma_0 = \frac{Fc}{S} \quad (3.1)$$

donde F es la *constante de Faraday*, c es la concentración molar de agente valorante y S es la superficie total de látex valorada.

En la figura 3.3(b) se observa el proceso contrario al anterior, es decir, en este caso el agente valorante es el HCl siendo básico el pH inicial del látex.

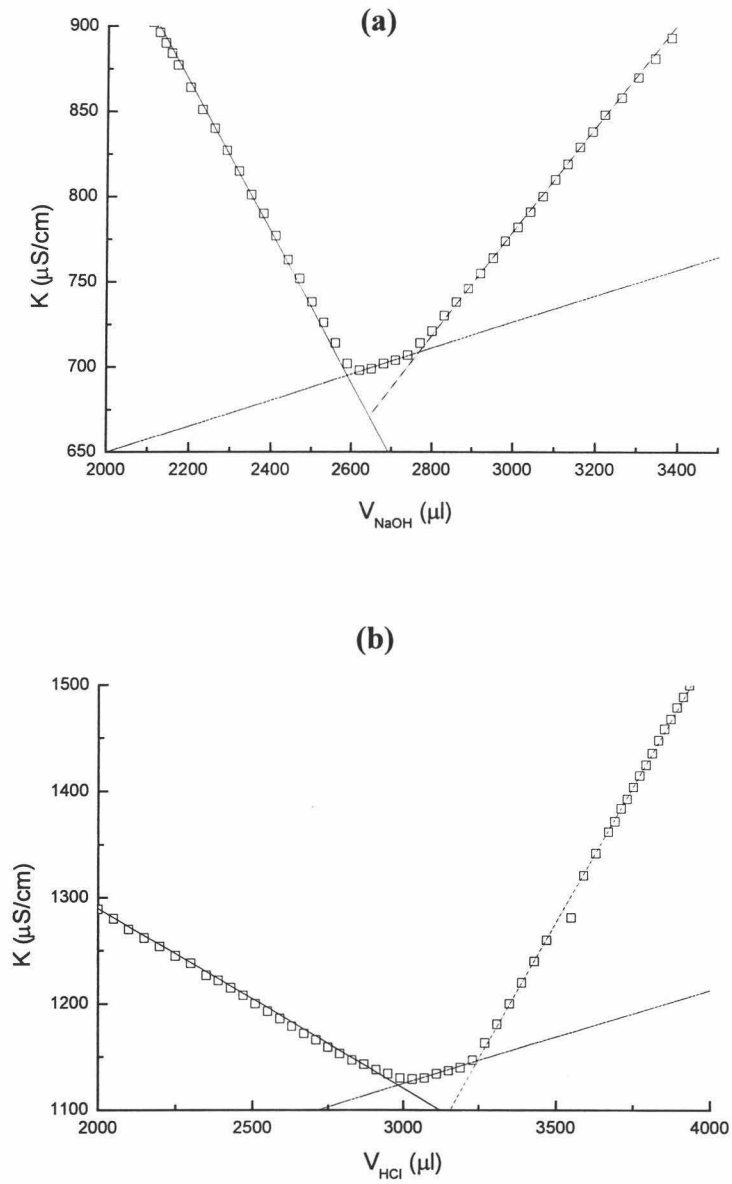


Figura 3.3.- Valoraciones conductimétricas del látex MH3.



Ahora bien, si además del valor máximo de densidad de carga superficial se desea conocer la variación de σ_0 con el pH, es necesario efectuar valoraciones potenciométricas que al igual que en el caso anterior, serán descritas usando como ejemplo la realizada al látex MH3, figura 3.4(a).

En este tipo de valoraciones, el primer paso es realizar la valoración de una disolución blanco que consiste en una muestra preparada en las mismas condiciones que la muestra de látex pero sin partículas dispersas. La valoración del blanco será posteriormente comparada con la correspondiente al látex con objeto de estimar valores relativos de carga superficial. En ambos casos el pH de la disolución a valorar se baja hasta 2.5 aproximadamente añadiendo HCl. Lógicamente la cantidad de ácido necesaria para alcanzar ese valor de pH será diferente según haya o no partículas dispersas en el medio. Cuando se trate de la muestra látex, parte del HCl neutralizará los grupos superficiales de las partículas por lo que una cantidad adicional de ácido es requerida. De esta forma, cuando se añada NaOH al medio se repetirá el proceso descrito en el caso de las valoraciones conductimétricas con la diferencia de que la cantidad de agente valorante que es necesaria para neutralizar los grupos superficiales amino, se obtendrá por comparación con la curva correspondiente al blanco. Esta operación fue llevada a cabo mediante un programa de ordenador realizado por J. J. Valle Delgado de la Universidad de Granada. Dado que con este método sólo se obtienen valores relativos de σ_0 , es necesario conocer uno de referencia. Éste puede obtenerse a partir de la valoración conductimétrica o bien identificando el pH en el que la movilidad electroforética es cero con el correspondiente a carga nula. De acuerdo con esto, en la figura 3.4(b) se muestra el resultado final de la dependencia de σ_0 frente al pH para el látex MH3.

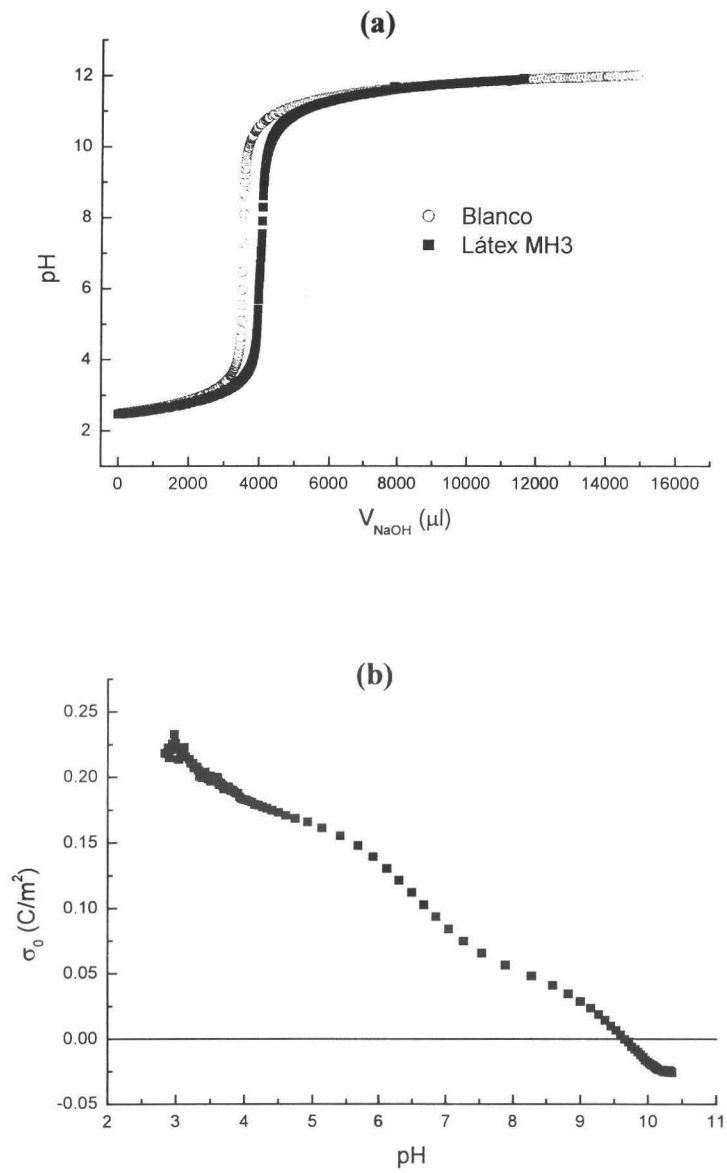


Figura 3.4.- Valoración potenciométrica (a) y dependencia de σ_0 con el pH (b) del látex MH3.

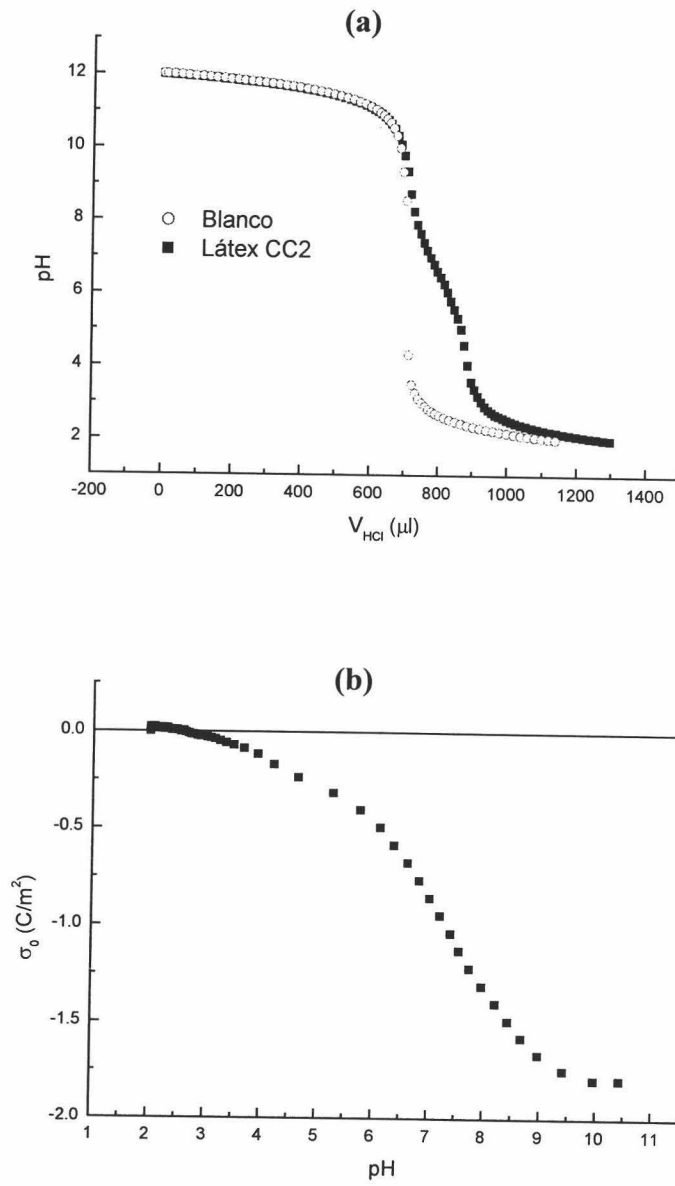


Figura 3.5.- Valoración potenciométrica (a) y dependencia de σ_0 con el pH (b) del látex CC2.

En las figuras 3.5(a) y 3.5(b) se han presentado los resultados correspondientes al látex CC2. En este caso la carga valorada tiene signo negativo ya que procede de los grupos de tipo carboxilo. El valor de σ_0 de referencia que se usó para este látex fue cero, el cual se alcanza cuando el pH del medio es muy ácido. En este sentido conviene señalar que a diferencia del látex anterior, éste no presenta un carácter *anfótero*.

En lo que respecta a los látex sulfonato, su densidad de carga superficial fue determinada por valoraciones conductimétricas por quienes los sintetizaron. En ambos casos se observó que esta magnitud era independiente del pH siendo su valor $\sigma_0 = (-0.115 \pm 0.017) \text{ C/m}^2$ para el látex SN10 y $\sigma_0 = (-0.040 \pm 0.003) \text{ C/m}^2$ para el látex JL1 [Ortega Vinuesa et al., 1995].

3.3.- Determinación experimental de la movilidad electroforética

Como ya se ha comentado anteriormente, la interacción electrostática entre partículas tiene como origen la presencia de carga en su superficie y juega un papel esencial en la estabilidad coloidal. Una manera de cuantificar esta interacción es a través de la *electroforesis* que consiste en aplicar un campo eléctrico externo \vec{E} , a una dispersión y estudiar el movimiento que las partículas adquieren por efecto de su carga. El parámetro característico de esta técnica electrocinética es la *movilidad electroforética* μ_e , que es la constante de proporcionalidad entre el campo aplicado y la velocidad de las partículas \vec{v}_e :

$$\vec{v}_e = \mu_e \vec{E} \quad (3.2)$$

Normalmente cuando aumenta la concentración de electrolito el valor de $|\mu_e|$ decrece por efecto del apantallamiento de la carga superficial de las partículas. No obstante, para concentraciones iónicas moderadas este hecho no supone ninguna limitación en la determinación experimental de la movilidad electroforética mediante métodos clásicos de dispersión de luz. Por ejemplo, en condiciones fisiológicas normales las células sanguíneas del ser humano se encuentran a una concentración de NaCl de 0.145 M y a un pH=6.8. En estas circunstancias los dispositivos experimentales basados en el desplazamiento Doppler de la luz dispersada pueden determinar la movilidad electroforética sin problemas. Sin embargo, tal y como se indicó en el capítulo introductorio puede haber casos de interés biológico, tecnológico e industrial en los cuales la concentración de electrolito sea bastante más elevada que en el caso anterior. Precisamente la mayor parte de las medidas de movilidad que se han realizado en esta tesis se han llevado a cabo en presencia de altas concentraciones iónicas con objeto de estudiar el fenómeno de sobrecarga. Por tanto, se ha requerido un dispositivo especial capaz de medir bajo estas condiciones experimentales. El equipo experimental en cuestión se denomina *ZetaPALS* de *Brookhaven Instruments* y a diferencia de los dispositivos clásicos, emplea un *análisis fásico* de la señal detectada en lugar de los tradicionales basados en el análisis del espectro de frecuencia o en la función de autocorrelación (ver apéndice II). Esta innovación hace que sea posible medir valores absolutos de movilidad muy bajos producto de elevadas concentraciones de electrolito o porque el disolvente sea no polar.

En la figura 3.6 se muestra un esquema del dispositivo [Tscharnuter et al., 1998].

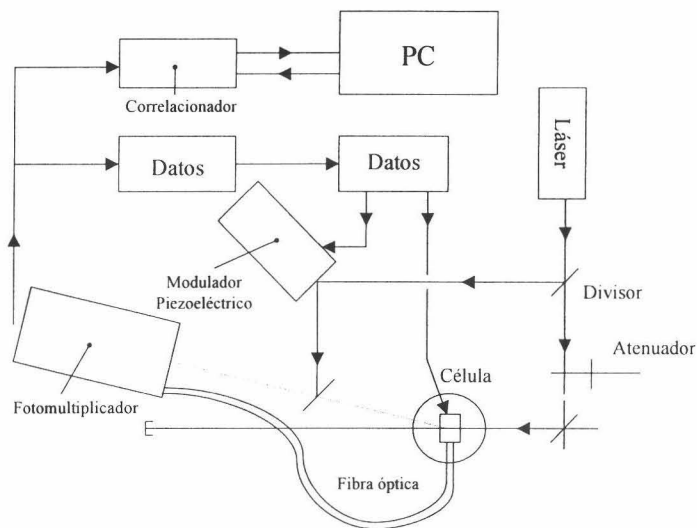


Figura 3.6.- Dispositivo ZetaPALS de Brookhaven Instruments.

Según puede verse en esta ilustración, la radiación procedente de una fuente láser es dividida en dos para dar lugar a un haz de referencia y otro dispersado. El primero puede ser modulado en fase a frecuencias comprendidas entre 62.5 y 2000 Hz mediante un *modulador piezoeléctrico* para después superponerse al otro haz que es dispersado a 15°. La radiación resultante de la combinación de ambas da lugar a una señal *heterodina*. Existe la opción de interrumpir el haz de referencia con objeto de analizar únicamente la radiación dispersada (señal *homodina*) a través de una fibra óptica y poder calcular así el tamaño de partícula mediante métodos tradicionales de dispersión de luz como el PCS. El uso de un haz de referencia además de permitir un cómodo alineamiento del sistema óptico, dota a éste de la estabilidad necesaria para poder trabajar con sistemas que dispersen

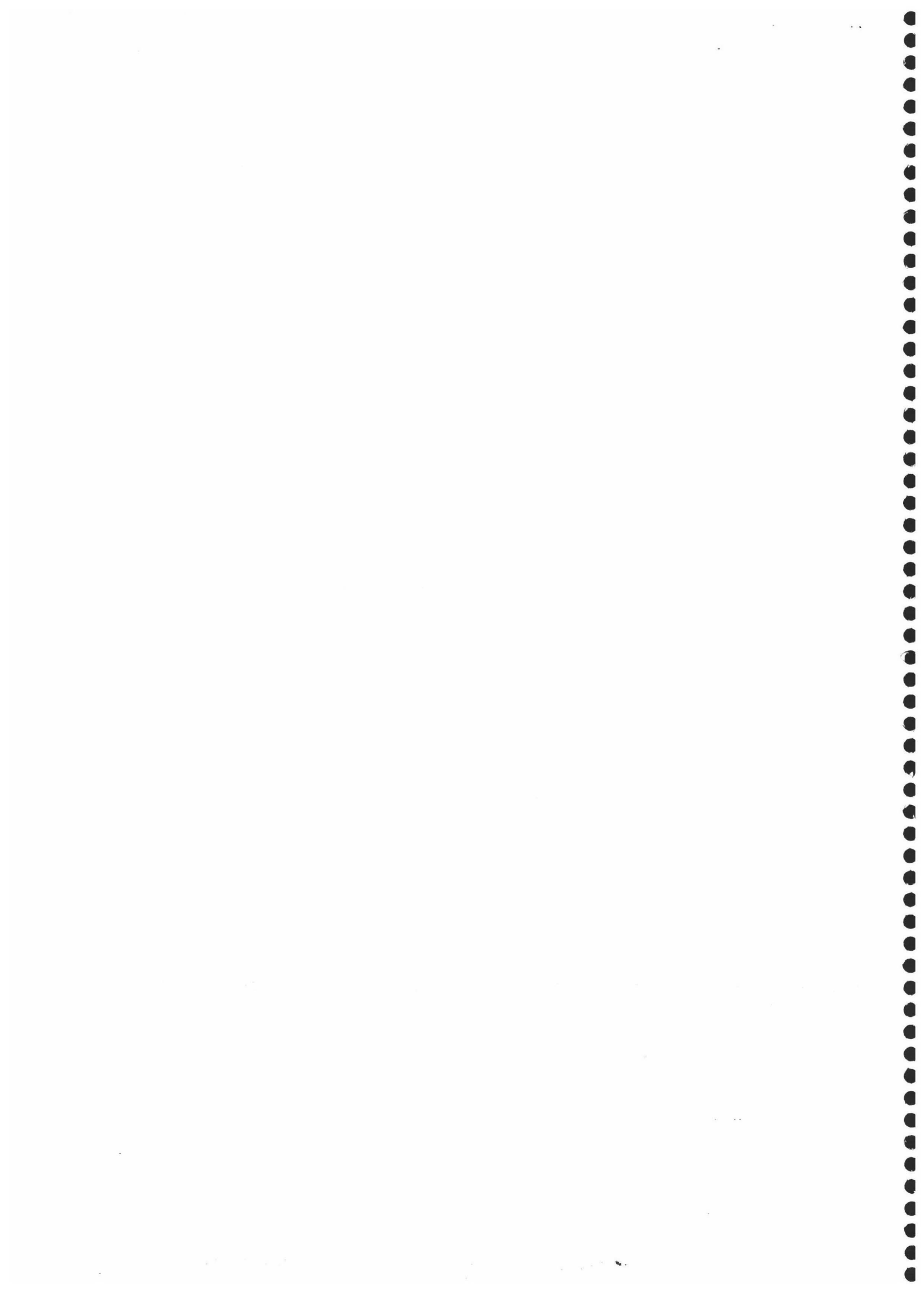
poco, ya sea porque el tamaño de partícula sea pequeño o porque posean un bajo índice de refracción. La razón de intensidades entre los dos haces puede ser regulado con ayuda de un *atenuador* continuo situado en el camino del haz que incide en la muestra. Una vez se produce la superposición de ambas señales la radiación resultante es detectada por un *fotomultiplicador* que almacena la información para que posteriormente pueda ser tratada. El tratamiento de datos puede llevarse a cabo a través de un *correlacionador digital*, o bien mediante un *analizador espectral o fásico*. El fundamento de estas técnicas está descrito detalladamente en el apéndice II.

En lo que se refiere a la muestra, ésta se encuentra en una cubeta de 1 cm^2 de sección transversal que a su vez se introduce en una célula termostatazada por un dispositivo *Peltier*. El diseño de la célula evita el problema de la *electro-ósmosis* y por tanto no es necesario alinear el sistema óptico como ocurre en los dispositivos clásicos basados en la formación de franjas de interferencias (ver apéndice II). Además esta configuración hace que no se tenga que volver a enfocar el sistema cuando se mide dispersiones con distintos índices de refracción. El material con que se realizan los electrodos son oro para dispersiones no polares, y paladio preferentemente para disolventes polares. Estos electrodos se introducen en la cubeta junto con la muestra de manera que cuando se aplican campos eléctricos senoidales o cuadrados, el valor máximo puede llegar a ser 60 kV/m en frecuencias de corriente continua por encima de 1 MHz. Estas frecuencias son generadas por un oscilador de alta precisión controlado numéricamente.

Todo el dispositivo es controlado por un ordenador personal al que se le añade un módulo electrónico adicional para el análisis fásico. La misión de este módulo es la de procesar la señal de 16 bits procedente del fotomultiplicador con objeto de estimar la fase en intervalos de tiempo múltiplos del tiempo de muestreo y en pequeñas fracciones de periodo del campo eléctrico aplicado. Esta señal puede

sincronizarse con el campo con objeto de obtener resultados más óptimos.

Para más detalle acerca del funcionamiento de los dispositivos de dispersión de luz y de las diferentes técnicas de análisis de datos, puede consultarse además de la referencia [Tscharnuter et al., 1998], todas aquellas que son citadas en el apéndice II y en especial las que conciernen a John F. Miller.



Capítulo 4.- Relación Teoría-Experimentación: Potencial Zeta

4.1.- Introducción

Mientras que en los dos primeros capítulos se presentó la teoría relacionada con el estudio estadístico de la DCE, en el tercero se describieron los dispositivos experimentales empleados en esta tesis así como las magnitudes obtenidas a partir de ellos. Además en este último capítulo se comentó que la movilidad electroforética era una herramienta muy útil para el estudio de la interacción electrostática entre partículas coloidales. Llegado a este punto cabe hacerse la siguiente pregunta: ¿qué relación existe entre μ_e y la descripción de la DCE?. En este capítulo se abordará tal cuestión y para ello se empezará definiendo el *potencial electrocinético* (o *potencial ζ*) que, como ya se verá, además de ser uno de los parámetros característicos de la DCE guarda una estrecha relación con la movilidad electroforética.

Así pues, el núcleo del presente capítulo está dedicado a definir esta nueva magnitud y se expondrán algunos de los modelos de conversión μ_e - ζ (*modelos electrocinéticos*) que se han desarrollado a lo largo del siglo pasado. En primer lugar se hablará de la *ecuación de Helmholtz-Smoluchowski* (que básicamente es la que se ha empleado en esta tesis). Posteriormente se hará una breve descripción de otros tratamientos de electroforesis más avanzados distinguiendo entre aquellos modelos que no incluyen el tamaño de los iones y los que sí lo hacen.

Dado que la mayor parte de estos estudios tienen en común la suposición de que el potencial ζ coincide con el potencial difuso, la

última parte del capítulo estará dedicada a tratar esta aproximación con mayor profundidad.

4.2.- Potencial electrocinético

Cuando una partícula cargada (macroión) se mueve en el seno de una disolución electrolítica, parte de los iones y moléculas del disolvente que hay en su entorno son arrastrados por su movimiento y se desplazan de manera solidaria a ella. De este modo, cabe distinguir dos regiones en la DCE de las partículas, una adyacente a la superficie que se adhiere al macroión en su movimiento y otra formada por iones y molécula de disolvente que poseen una velocidad relativa a la primera. De acuerdo con esto, el plano tangente a la superficie que separa ambas regiones se denomina *superficie de cizalladura o deslizamiento* y al potencial electrostático asociado a dicho plano se le conoce como *potencial electrocinético* o ζ . Aunque todavía existe cierta polémica acerca de donde se encuentra exactamente el plano de deslizamiento, en general es aceptado que esta superficie coincide con el plano exterior de Helmholtz (ver figura 2.1) [Hunter, 1981 y 1987; Elimelech et al., 1995]. Esta aproximación será discutida con más detalle al final del capítulo. En cualquier caso, la determinación del potencial en esta superficie aporta una información de gran interés en el estudio del comportamiento electrocinético de las dispersiones coloidales. De hecho, el potencial ζ juega un papel fundamental en teorías de conductividad y permitividad dieléctrica así como en estudios de reología [Russel et al., 1995]. En lo que respecta a la determinación de este parámetro, ésta puede llevarse a cabo de manera indirecta a partir de medias de otros parámetros electrocinéticos. En el caso que nos ocupa el interés se va a centrar en experiencias de electroforesis y más concretamente

en la estimación de potenciales electrocinéticos a partir de medidas de μ_e . Con este fin, a continuación se hará un breve repaso de algunas de las teorías más importantes de conversión entre estas dos magnitudes haciendo énfasis en aquellas cuyas hipótesis de partida sean compatibles con los sistemas experimentales aquí estudiados.

4.2.1.- Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski

Como ya se vio en el segundo capítulo, el concepto de DCE fue introducido por H. V. Helmholtz quién asemejó la estructura de los iones en torno a una superficie plana cargada a un condensador de placas plano-paralelas. Este mismo autor fue también el primero en intentar establecer una interpretación teórica de la movilidad electroforética en términos del potencial ζ . Sin embargo la primera relación funcional entre ambas magnitudes no llegaría hasta 1903, año en el cual M. Smoluchowski estableció la primera teoría de conversión μ_e - ζ que tuvo como punto de partida algunas de las hipótesis que Helmholtz estableció en su estudio preliminar de electroforesis y que se resumen a continuación [Hunter, 1981]:

- i) La partícula es indeformable, no conductora y aunque puede tener cualquier geometría, su radio de curvatura (R) debe ser tal que $\kappa R \gg 1$
- ii) La fase líquida es conductora e incompresible. La capa de moléculas adyacentes a la partícula permanece estacionaria durante el movimiento mientras que las siguientes son móviles y dotan al líquido de un flujo laminar.

- iii) El campo eléctrico externo \vec{E} es uniforme y paralelo a la superficie de la partícula. Además está superpuesto al campo producido por la DCE y por tanto no la deforma.
- iv) La permitividad dieléctrica y la viscosidad del líquido son constantes.

De acuerdo con estas hipótesis, la relación entre la movilidad y el potencial ζ surge como consecuencia de aplicar la condición de equilibrio entre la fuerza electrostática y la viscosa:

$$\vec{F}_{el} = \vec{F}_{vis} \quad (4.1)$$

Si ahora se considera que la partícula es plana y que el sistema de referencias es tal que el plano $x=0$ coincide con el de cizalladura, la expresión anterior queda:

$$\vec{E} \rho_{el}(x) = -\eta \frac{d^2 \vec{v}(x)}{dx^2} \quad (4.2)$$

donde \vec{v} es la velocidad relativa entre fluido y partícula, η es la viscosidad del medio y $\rho_{el}(x)$ es la densidad de carga que aparece en la ecuación de Poisson (expresión 2.4). Precisamente, introduciendo este resultado en (4.2) se tiene:

$$-\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\eta \frac{d^2 \vec{v}(x)}{dx^2} \quad (4.3)$$

Nótese que este resultado podría haberse alcanzado partiendo de la *ecuación de Navier-Stokes* en su forma independiente del tiempo para un fluido incompresible y que más adelante se mostrará.

Si a continuación se tienen en cuenta las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{cases} \left. \frac{d\psi(x)}{dx} \right|_{x=\infty} = 0; & \psi(\infty) = 0; & \psi(0) = \zeta \\ \left. \frac{d\bar{v}(x)}{dx} \right|_{x=\infty} = 0; & \bar{v}(\infty) = -\bar{v}_e; & \bar{v}(0) = 0 \end{cases} \quad (4.4)$$

donde \bar{v}_e es la velocidad electroforética de las partículas (ver ecuación 3.2), el resultado de integrar dos veces (4.3) es:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta \vec{E} = \eta \bar{v}_e \quad (4.5)$$

Así pues, comparando (4.5) con (3.2) resulta inmediato que:

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (4.6)$$

Esta igualdad se conoce como *ecuación de Helmholtz-Smoluchowski* y en adelante se referirá a ella simplemente como *EHS*.

Dadas las hipótesis de partida de este modelo, la validez de esta ecuación está sujeta a una serie de condiciones. En primer lugar sólo es válido para *radios electrocinéticos* (κR) grandes, no tiene en cuenta efectos de deformación de la DCE debidos a la presencia del campo eléctrico aplicado y considera valores constantes de permitividad dieléctrica y viscosidad. Por último la EHS no considera la variación en la conductividad del medio debida a la presencia de partículas cargadas dispersas en él y a la diferencia de concentración iónica que hay entre la DCE y el seno de la disolución (fenómeno de

conductancia superficial).

Estas críticas a la EHS serán analizadas en el siguiente apartado donde se mostrarán algunos modelos más sofisticados de conversión de movilidad en potencial electrocinético. Antes sin embargo conviene señalar que como podrá comprobarse más adelante, en los sistemas aquí estudiados se cumple que para radios electrocinéticos elevados, los resultados obtenidos con la EHS coinciden con los de otros modelos donde se incluyen efectos hidrodinámicos no considerados en esta expresión.

4.2.2.- Modelos electrocinéticos clásicos

Al margen de que la EHS es sólo aplicable para valores elevados de κR , las principales críticas a este resultado se deben a que no considera los llamados *efectos de polarización* de la DCE producidos por la presencia del campo eléctrico externo y el movimiento que éste confiere a las partículas. Estos efectos se dividen en dos fenómenos: el primero se denomina *retardo electroforético* y está relacionado con la distorsión del campo eléctrico en torno a las partículas debido a su movimiento, en segundo lugar estaría el *efecto de relajación*. Dada la diferencia en el signo de la carga de los contraiones que forman parte de la DCE y el correspondiente a la densidad de carga superficial de las partículas, al aplicar un campo eléctrico externo los macroiones tenderán a moverse en sentido opuesto al de los contraiones. A resultas de este movimiento relativo partícula-contraión, la DCE sufrirá un proceso de deformación que dará lugar a la aparición de una fuerza eléctrica opuesta al campo externo y que se denomina efecto de relajación. En relación con este fenómeno conviene señalar que la contribución debida a los coiones es despreciada frente a la de los contraiones porque en general el campo eléctrico originado por aquellos es mucho menos intenso que el creado por los iones de signo

contrario al de la partícula coloidal.

De acuerdo con esto, este apartado tiene como objetivo describir algunos de los modelos de conversión μ_e - ζ que tienen en cuenta estos efectos y que están basados en tratamientos clásicos de la DCE (apartado 2.2). En estos modelos el potencial electrostático se calcula a partir de la EPB que como ya se vio en el segundo capítulo, considera a los iones como cargas puntuales. Por este motivo a estos estudios se les ha englobado dentro del término *modelos electrocinéticos clásicos (MEC)* y al igual que ocurriera con la EHS, suponen que el medio es continuo y posee una constante dieléctrica constante.

i) **Retardo electroforético**

El primer modelo de conversión μ_e - ζ que incluía el retardo electroforético se debe a D. C. Henry quién en 1934 dio a conocer una relación analítica entre la movilidad electroforética y el potencial electrocinético para partículas esféricas de radio R y cilindros de longitud transversal infinita y radio R . Según este autor cuando el potencial ζ es suficientemente bajo (inferior a 0.025 V), el efecto de relajación puede despreciarse y el potencial electrostático puede escribirse como suma de su valor en el equilibrio $\psi^0(r)$, más un término adicional de perturbación asociado al retardo electroforético. En particular, para el caso de partículas esféricas se tiene que:

$$\psi(r) = \psi^0(r) + \delta\psi(r) \quad (4.7)$$

De esta manera, cuando los potenciales electrocinéticos son bajos se podrá hacer uso de la EPB linealizada (expresión 2.16) y se tendrá que:

$$\delta\psi(r) = -\vec{E} \cdot \vec{r} \left(1 + \frac{R^3}{2r^3} \right) \quad (4.8)$$

Por otro lado, los valores de tamaño de partícula y velocidad que se presentan normalmente en los procesos de electroforesis hacen que el *número de Reynolds* (relación entre fuerzas inerciales y viscosas) sea pequeño, es decir, en estos casos las fuerzas inerciales en el electrolito son despreciables y por tanto la ecuación de Navier-Stokes puede escribirse como [Ortega, 2000]:

$$-\eta \nabla \times \nabla \times \vec{v}(r) + \nabla p(r) + \rho_{el}(r) \nabla \psi(r) = 0 \quad (4.9)$$

donde $p(r)$ es la presión en la dispersión.

Si además se considera la *ecuación de continuidad para un fluido incompresible*, se tendrá que [Ortega, 2000]:

$$\nabla \cdot \vec{v}(r) = 0 \quad (4.10)$$

Con ayuda de estos tres resultados, Henry llegó a que μ_e podía obtenerse a partir de la siguiente expresión [Hunter, 1987]:

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{3\eta} \zeta f_1(\kappa R) \quad (4.11)$$

donde $f_1(\kappa R)$ se conoce como *función de Henry* y su definición consta de dos series de potencias del radio electrocinético, una para $\kappa R < 1$ y otra para valores de esta magnitud mayores que la unidad. Los

primeros términos de estas sumatorias pueden encontrarse en [Ohshima, 1998]. Esta función tiene un carácter monótono creciente que va desde la unidad en el límite $\kappa R \lll 1$ hasta 1.5 para $\kappa R \ggg 1$. La primera de estas soluciones da lugar a una expresión conocida como *ecuación de Hückel* mientras que en el límite superior se tiene como resultado la EHS (ecuación 4.6).

Al margen de que la ecuación de Henry sea solamente válida para valores de potencial ζ bajos y poder despreciar así el efecto de relajación, tiene otras limitaciones de tipo práctico. Por ejemplo, para $\kappa R > 25$ la sumatoria que constituye la función $f_1(\kappa R)$ no converge. Por otro lado, a pesar de que en el intervalo $5 < \kappa R < 25$ no hay problemas de convergencia, los valores de movilidad han de interpolarse.

Con el fin de salvar estos problemas numéricos, H. Ohshima ha desarrollado recientemente una expresión analítica para la función de Henry que no tiene problemas de convergencia y que es válida para cualquier valor del radio electrocinético, siendo su error inferior al 1% en todos los casos [Ohshima, 1998].

Por último se debe indicar que el propio Henry modificó su modelo para tener en cuenta algunos aspectos como la posibilidad de que las partículas sean o no conductoras y que en el sistema pueda producirse un fenómeno de conductancia superficial [Henry, 1948].

ii) Efecto de relajación

Con el fin de alcanzar una teoría de conversión $\mu_e - \zeta$ válida para cualquier valor del potencial y del radio electrocinético, es necesario tener en cuenta la deformación de la DCE de las partículas por efecto del campo eléctrico externo o lo que es lo mismo, debe incluirse el efecto de relajación. Para poder llevar a cabo entonces una teoría de electroforesis que incluya los efectos de polarización en el caso de

partículas esféricas, es necesario resolver un sistema de ecuaciones diferenciales formado por las siguientes expresiones: la ecuación de distribución de $\psi(r)$, en este caso la EPB (expresión 2.6), en segundo lugar estarían las ecuaciones de Navier-Stokes y la de continuidad para un fluido incompresible (expresiones 4.9 y 4.10, respectivamente), finalmente estarían aquellas ecuaciones referidas a la distribución de iones, a saber, la ecuación de continuidad y de conservación de los iones:

$$\nabla \cdot [\rho_i(r) \vec{v}_i] = 0 \quad (4.12)$$

y

$$\nabla \cdot [\beta^{-1} \nabla \rho_i(r) + z_i e \rho_i \nabla \psi(r) \lambda_i \rho_i(r) \vec{v}] = 0 \quad (4.13)$$

donde los únicos parámetros que no han sido definidos hasta ahora son: \vec{v}_i y λ_i que representan la velocidad y el *coeficiente de arrastre* del ion i , respectivamente. La segunda de estas magnitudes puede calcularse a partir del número de Avogadro (N_A) y de un parámetro conocido como *conductancia límite* Λ_i^0 que es característico de cada ion:

$$\lambda_i = \frac{N_A e^2 |z_i|}{\Lambda_i^0} \quad (4.14)$$

Los primeros en resolver este sistema de ecuaciones fueron J. T. G. Overbeek [Overbeek, 1952] y F. Booth [Booth, 1950] quienes de manera independiente expresaron la movilidad como una serie en potencias del potencial ζ . Dada la complejidad de las expresiones resultantes, estos autores sólo pudieron evaluar los primeros

coeficientes. Años más tarde, P.H. Wiersema y colaboradores (entre los que se encontraba el propio Overbeek) fueron los primeros en resolver el problema numéricamente haciendo uso de un método iterativo con ayuda de un ordenador. Este hecho les permitió encontrar soluciones para un intervalo mayor de potenciales electrocinéticos que sus predecesores [Wiersema et al., 1966]. Si se comparan los resultados obtenidos por unos autores y otros se concluye que en condiciones estándar, los primeros tratamientos que incluían el efecto de relajación tendían a sobreestimarlos mientras que para valores extremos de κR , todos los modelos convergen a las soluciones de Hückel y de Helmholtz-Smoluchowski [Hunter, 1981].

Una década más tarde, R. W. O'Brien y L. R. White desarrollaron un nuevo modelo (*MOW*), en el que se puso de manifiesto que la teoría de Wiersema y colaboradores perdía validez cuando aumentaba la valencia y la conductividad de los iones del mismo modo que fallaba cuando los potenciales electrocinéticos eran altos. En concreto, estos autores establecieron el siguiente límite de aplicabilidad al modelo de Wiersema: 0.15 y 0.025 V para electrolitos 1:1 y 2:2 respectivamente [O'Brien et al., 1978].

De acuerdo con el MOW, un primer paso para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (2.6),(4.9),(4.10),(4.12) y (4.13) es linealizar las funciones correspondientes al potencial electrostático y a la distribución de iones haciendo uso de términos de perturbación. Estos términos adicionales serán los encargados de cuantificar tanto el retardo electroforético como el efecto de relajación. En el caso de $\psi(r)$, este proceso de linealización ya lo llevó a cabo Henry (ecuación 4.7) mientras que para la distribución iónica el resultado es:

$$\rho_i(r) = \rho_i^0(r) + \delta\rho_i(r) \quad (4.15)$$

Una vez linealizadas estas ecuaciones, estos autores descompusieron el proceso de cálculo de la fuerza que actúa sobre una partícula que experimenta un proceso de electroforesis como suma de dos problemas más sencillos. El primero consistía en calcular la fuerza requerida para mover una partícula con una velocidad \vec{v}_e sin la presencia de ningún campo externo. En segundo lugar se trataba de calcular la fuerza necesaria para mantener fija una partícula cuando sobre ella actúa un campo eléctrico externo.

Las condiciones de contorno empleadas en el MOW para resolver el sistema de ecuaciones anteriormente mencionado se resumen a continuación:

$$\begin{cases} \nabla \psi(r) \rightarrow -\vec{E} & \text{si } r \rightarrow \infty \\ \psi(0) = \zeta \end{cases} \quad (4.16)$$

$$\begin{cases} \vec{v}(r) = 0 & \text{si } r = R \\ \vec{v}(r) \rightarrow -\mu_e \vec{E} & \text{si } r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (4.17)$$

$$\begin{cases} \rho_i(r) \rightarrow \rho_i^0 & \text{si } r \rightarrow \infty \\ [\beta^{-1} \nabla \log \rho_i(r) + z_i e \nabla \psi(r)] \cdot \hat{r} = 0 & \text{si } r = R \end{cases} \quad (4.18)$$

Respecto a estas condiciones de frontera, conviene señalar que la correspondiente al potencial electrostático en la superficie (4.16 abajo) no es estrictamente necesaria ya que según el MOW, μ_e no depende de la condición de contorno sobre el plano de cizalladura durante el movimiento de la partícula. En general, la movilidad es independiente de las propiedades de la partícula a distancias menores al plano de

deslizamiento (con la excepción del potencial electrocinético) en ausencia de fuerzas externas aplicadas [O'Brien et al., 1978].

Para resolver el sistema de ecuaciones con sus correspondientes condiciones de contorno, estos autores desarrollaron un programa de ordenador que hoy en día es uno de los más usados para tratar los valores de movilidad (MOBILITY[®]).

En cuanto a los resultados más significativos obtenidos por el MOW, éstos pueden apreciarse directamente observando las gráficas correspondientes a la ilustración 4.1 y que pertenecen a la referencia [O'Brien et al., 1978]. En ellas se representan la movilidad electroforética frente al potencial ζ en términos de sus componentes adimensionales:

$$\bar{\mu}_e = \frac{3\eta e \beta}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \mu_e \quad (4.19)$$

y

$$\bar{\zeta} = e\beta\zeta \quad (4.20)$$

para distintos valores del radio electrocinético usando como electrolito KCl.

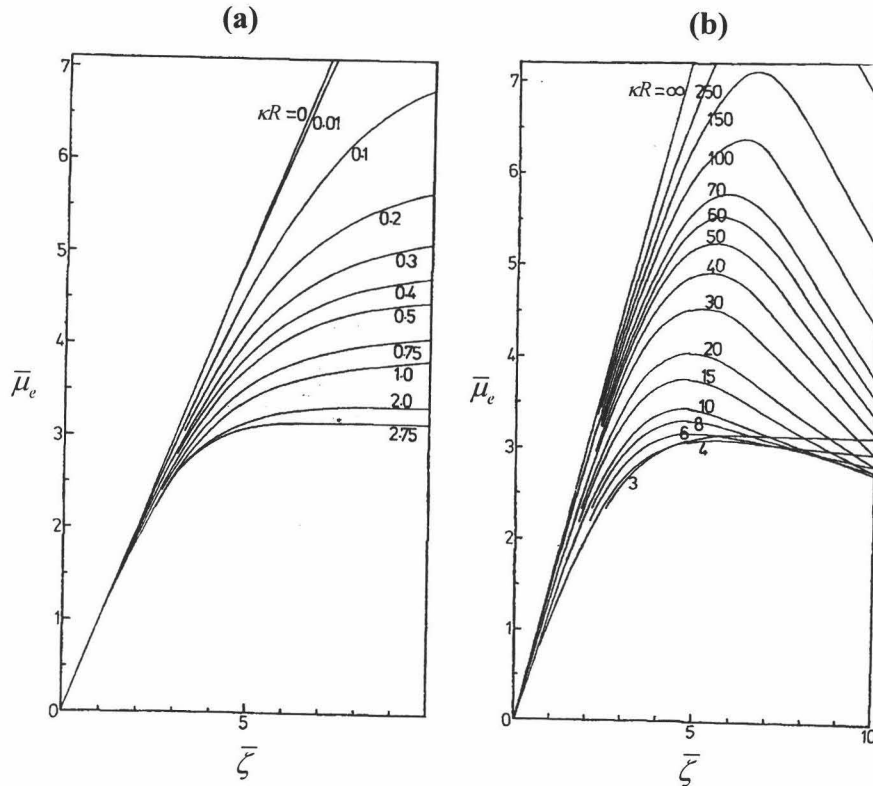


Figura 4.1.- Movilidad electroforética adimensional frente al potencial electrocinético adimensional para valores pequeños de κR (a) y radios electrocinéticos elevados (b) según el MOW [O'Brien et al., 1978].

Lo primero que cabe destacar a la vista de estas dos gráficas es que el comportamiento de la movilidad frente al potencial ζ es universal para un valor fijo del radio electrocinético. Por otro lado, cuando $\kappa R < 2.75$ se aprecia que la movilidad es una función monótona creciente del potencial en el plano de deslizamiento. Por el contrario, para $\kappa R > 3$ se observa claramente la existencia de un máximo en todas

las curvas. Según los autores de este modelo, la presencia del máximo surge como consecuencia de los efectos de polarización de la DCE los cuales son más acentuados conforme aumenta κR . No obstante, en la práctica cuando se tienen altas concentraciones de electrolito y un tamaño de partícula tal que los radios electrocinéticos son muy elevados, los potenciales ζ que se obtienen suelen ser más bajos que los correspondientes al máximo de movilidad. En consecuencia, para κR altos la dependencia $\mu_e-\zeta$ suele ser lineal y coincidir con los resultados derivados de EHS.

Por otro lado, según otros resultados que se desprenden de este mismo trabajo, el máximo de movilidad disminuye en magnitud y se desplaza hacia potenciales más bajos conforme aumenta la valencia del contraión, ver figura 6 de [O'Brien et al., 1978].

Finalmente, conviene insistir en que según el MOW los iones que se sitúan entre la superficie de la partícula y el plano de cizalladura están en reposo respecto a aquella y por tanto no se tiene en cuenta fenómenos de conductancia superficial. En este sentido S.S. Dhukin y distintos colaboradores desarrollaron una teoría de movilidad previa a la anterior y que es válida para DCE delgadas. Este modelo supone que los iones situados entre la superficie y PIH (ver figura 2.1) no contribuyen a la a la conducción eléctrica superficial y sí lo hacen aquellos situados entre el PIH y el PEH, a este fenómeno lo denominaron *conductancia superficial anómala* [Dhukin et al., 1970 y 1974]. De acuerdo con los propios autores y con otros investigadores que han profundizado sobre este modelo, el efecto de conductancia superficial anómala sólo es importante para valores grandes del radio electrocinético [Moncho et al., 2001]. Dado que el interés de esta tesis se centra en medidas de movilidad cuando κR es elevado, no se va a profundizar en estas teorías y se insta al interesado a consultar las referencias anteriormente citadas.

Antes de finalizar este apartado conviene indicar que en los últimos años se han llevado a cabo numerosos trabajos encaminados a encontrar expresiones analíticas que reproduzcan de manera aproximada los resultados del MOW. De entre todos ellos conviene destacar la ecuación obtenida por H. Ohshima, L. R White y colaboradores para el caso de una partícula esférica [Ohshima et al., 1983].

4.2.3.- Modelo primitivo de electroforesis

Como pudo apreciarse en el apartado 2.3, cuando se incluye el tamaño de los iones en la descripción de la DCE a través de un MP aparecen notables diferencias con las predicciones clásicas. Dado que los MEC que se acaban de mostrar parten de la EPB para describir los fenómenos de polarización que sufre la DCE en su movimiento electroforético, es previsible que también aquí haya diferencias cuando se incluya el tamaño iónico y los efectos de correlación de corto alcance que se producen como consecuencia de su volumen de exclusión. En este sentido M. Lozada Cassou y colaboradores han desarrollado una teoría de electroforesis basada en un MP de la DCE que además tiene en cuenta las ecuaciones hidrodinámicas necesarias para describir el movimiento de partículas cargadas en el seno de una disolución electrolítica por acción de una campo externo (*modelo primitivo de electroforesis, MPE*) [Lozada Cassou et al., 1999 y 2001]. Estos autores han dividido el estudio en dos partes. En la primera el objetivo es calcular la distribución de los iones de radio a y el potencial químico en una situación de equilibrio, $\rho_i^0(r)$ y μ_i^0 respectivamente. Para ello hacen uso de las ecuaciones HNC/MSA (expresiones 2.23-2.26 y 2.37) y de la *ecuación de flujo iónico* [Lozada Cassou et al., 2001]:

$$\nabla \cdot [\rho_i(r) \nabla \mu_i(r) \lambda_i \rho_i(r) \bar{v}] = 0 \quad (4.21)$$

donde $\nabla \mu_i$ es el gradiente de potencial químico de la especie i . Así pues, teniendo en cuenta estos resultados y siguiendo un proceso de linealización como el llevado a cabo en el apartado anterior en donde las funciones se aproximaban a su valor de equilibrio más un valor de perturbación, se determinan los valores de $\rho_i^0(r)$ y μ_i^0 .

En segundo lugar se plantea el problema hidrodinámico igualando las distintas fuerzas que actúan sobre las partículas. De este modo, aplicando las correspondientes condiciones de contorno se resuelven las ecuaciones diferenciales mediante un procedimiento numérico análogo al utilizado en MOW. Sin embargo y a diferencia de éste último, en el MPE se tiene en cuenta que el plano de cizalladura se corresponde con el plano de máximo acercamiento de un ion a la superficie cargada y por tanto el radio electrocinético es igual a $\kappa(R+a) = \kappa R_0$. Como consecuencia de esta suposición se tiene que el potencial electrocinético es igual al potencial difuso.

A continuación se muestran algunos de los resultados más sorprendentes de este modelo de electroforesis, donde además de las cantidades adimensionales de movilidad electroforética y potencial ζ (ecuaciones 4.19 y 4.20, respectivamente) se ha empleado la densidad de carga superficial adimensional definida como:

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{e\beta R^2}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa R_0^2} \sigma_0 \quad (4.22)$$

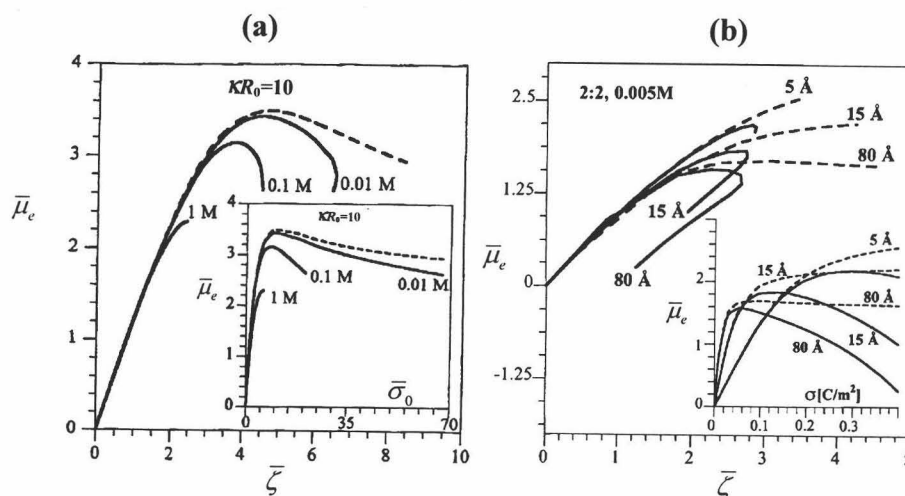


Figura 4.2.- Movilidad electroforética en función del potencial electrocinético y de la densidad de carga superficial (en magnitudes adimensionales), para un valor constante de κR_0 y electrolito 1:1 (a). Movilidad electroforética adimensional en función del potencial ζ adimensional y de la densidad de carga superficial para diferentes radios electrocinéticos y electrolito 2:2 (b). MPE (líneas continuas) y MOW (líneas discontinuas) [Lozada Cassou et al., 2001].

El primer rasgo a destacar de la figura 4.2(a) es que al contrario de lo que predice el MOW, no hay universalidad en las curvas movilidad-potencial para un valor constante del radio electrocinético. Según el MPE, escogiendo $2a=0.425$ nm y tomando el radio del macroión como 30.197, 9.404 y 2.829 nm para las concentraciones 0.01, 0.1 y 1 M respectivamente, se tiene que $\kappa R_0=10$ en los tres casos y sin embargo se aprecian tres curvas distintas. Por otro lado, aunque la existencia del máximo en la movilidad se confirma, a medida que la concentración iónica aumenta las curvas difieren en mayor medida del comportamiento clásico (donde $\alpha=0$). Este resultado es lógico ya que cuantos más iones haya en el medio más importantes serán las

correlaciones de corto alcance entre ellos producidas por su tamaño. En lo que se refiere al comportamiento de la movilidad frente a la carga superficial, estas diferencias también se observan y al igual que antes, son mayores a medida que aumenta la concentración de electrolito y mayor es la densidad de carga superficial. En este caso además puede apreciarse como hay indicios de inversión en el signo de la movilidad. En cualquier caso, el efecto de sobrecarga en electrolito 1:1 se discutirá en detalle más adelante.

Respecto a la figura 4.2(b), la influencia del tamaño de los iones se aprecia con más claridad a medida que aumenta la asimetría en tamaño entre el macroión y los iones procedentes del electrolito. En particular cuando $R=8$ nm se observa que para un valor de potencial electrocinético puede haber dos valores de μ_e mientras que según el MOW es al contrario, para un mismo valor de movilidad puede haber dos valores de potencial ζ (figura 4.1b). En lo referente al comportamiento de la movilidad frente a la carga superficial, se aprecia un fenómeno que ya pudo comprobarse en la figura 2.5 cuando se estudiaba el efecto de σ_0 en ψ_d . En ambas ilustraciones puede verse de manera inequívoca que bajo estas circunstancias la inclusión del tamaño de los iones en la descripción de la DCE puede dar lugar a una inversión en el signo de la movilidad electroforética y en el del potencial difuso. Por otro lado, tanto entonces como ahora, los tratamientos clásicos predicen comportamientos monótonos de estas magnitudes frente a variaciones de la densidad de carga superficial. De acuerdo con estos resultados y en palabras de los propios autores del MPE: “la magnitud que caracteriza unívocamente el movimiento electroforético de las partículas coloidales es σ_0 y no el potencial ζ ” [Lozada Cassou et al., 2001].

En relación con la EHS, su validez está restringida a condiciones en donde el radio electrocinético sea elevado. Así pues, fijado un

tamaño de partícula existirá una determinada concentración de electrolito a partir de la cual los resultados obtenidos con esta igualdad sean válidos. Lógicamente, ese valor crítico de concentración salina será más bajo cuanto mayor sea el radio del macroión. Este es el motivo por el cual en esta tesis se han empleado partículas de látex relativamente grandes. Con objeto de demostrar la validez de la EHS en condiciones de κR_0 como los empleados en esta tesis, a continuación se muestra una gráfica en donde se comparan los resultados de movilidad electroforética obtenidos con el MPE, con aquellos derivados de las ecuaciones HNC/MSA y la EHS. Concretamente se han supuesto unas condiciones de medida como las que se han seguido en las experiencias mostradas en el capítulo 5, a saber, una carga y tamaño igual al del látex SN10 ($\sigma_0 = -0.115 \text{ C/m}^2$ y $R = 98 \text{ nm}$) y electrolito 2:1 con $a = 0.35 \text{ nm}$.

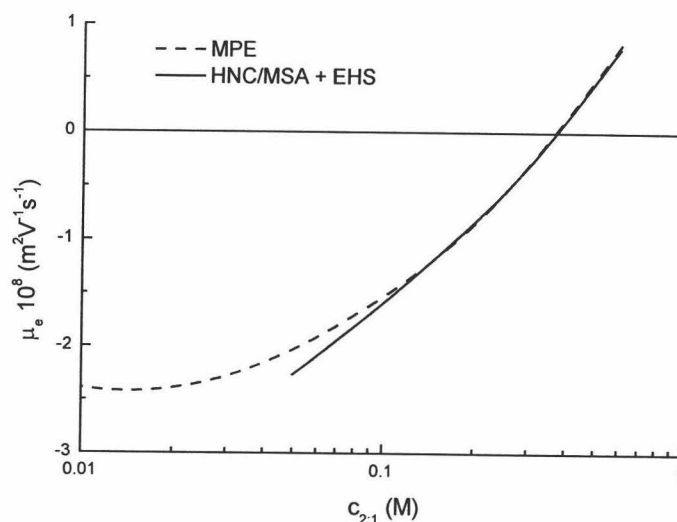


Figura 4.3.- Comparación entre el MPE y la HNC/MSA + EHS para un caso genérico de los expuestos en el capítulo 5.

En resumen, en esta sección se ha puesto de manifiesto que cuando se comparan las predicciones teóricas de los MEC con el MPE en el estudio de la electroforesis, se aprecia como bajo determinadas circunstancias pueden aparecer grandes diferencias, es el caso de altas concentraciones de electrolito, elevadas densidades de carga superficial y presencia de iones multivalentes. Lógicamente las discrepancias serán mayores si estas condiciones se presentan de manera simultánea. Por tanto, bajo tales circunstancias se espera que el tamaño de los iones juegue un papel esencial en la descripción del movimiento electroforético de partículas coloidales. Por el contrario, fuera de estas situaciones se aprecia como hay un gran acuerdo entre ambos tratamientos.

En lo que se refiere a los resultados experimentales relacionados con este tipo de estudios, la validez del MOW ha podido contrastarse experimentalmente en numerosas ocasiones bajo condiciones de medida *estándar* (concentraciones de electrolito monovalentes inferiores a 1 M y pequeñas densidades de carga) [Midmore et al., 1988 y 1996; Elimelech et al., 1990; Russel et al., 1995; Gitting et al., 1995; Hidalgo Álvarez et al., 1996; Vorwerk et al., 1996; Yezeck et al., 1994; Borkovec et al., 2000a]. Si bien, en otros trabajos (y algunos de los citados anteriormente) se ha puesto de manifiesto las discrepancias teórico-experimentales cuando las condiciones de medida son diferentes a las que se acaba de referir [Elimelech et al., 1990; Russel et al., 1995; Hidalgo Álvarez et al., 1996; Yezeck et al., 1994; Borkovec et al., 2000; Behrens et al., 2000]. En la mayor parte de estos casos las explicaciones que se han propuesto para justificar estas discrepancias han sido de diversa naturaleza y entre ellas cabe destacar las siguientes: presencia de rugosidad en la superficie de las partículas, distribución no uniforme de carga, fenómenos de adsorción específica y aparición de conductancia superficial anómala. Sin embargo, pocas veces se han justificado tales diferencias basándose en

algo tan elemental como es el tamaño finito de los iones [Lozada Cassou et al., 1999]. Sin duda ello se debe a la complejidad matemática del MPE unido a que esta teoría es muy reciente y que además aún no se dispone de un programa accesible en un entorno amigable que permita hacer un uso sencillo del mismo como en el caso del desarrollado por O'Brien y White. En este sentido, conviene destacar que recientemente M. Tanaka y colaboradores han publicado diversos trabajos de simulación por ordenador sobre la movilidad electroforética [Tanaka et al., 2001 y 2002; Tanaka, 2003]. Según los resultados de Dinámica Molecular obtenidos por estos autores, el fenómeno de inversión en el signo de μ_e en presencia de contraiones multivalentes puede predecirse si se considera un tamaño finito de los mismos. Así pues, de acuerdo con estos trabajos (que serán analizados con mayor detalle en el capítulo siguiente), los fenómenos de sobrecarga en electroforesis pueden explicarse en términos de correlaciones en carga y tamaño entre partículas sin necesidad de usar hipótesis adicionales como las que se han expuesto anteriormente.

Antes de dar paso al último apartado, conviene señalar que el estudio de la conversión de movilidad en potencial ζ sigue siendo en la actualidad un tema de debate entre partidarios de un modelo u otro. En cualquier caso no forma parte de nuestros objetivos llevar a cabo un estudio exhaustivo acerca de la validez de las distintas teorías de electroforesis. Si bien este tema resultaría muy interesante de abordar, ello supondría la realización de al menos otra tesis doctoral. Por tanto, con este repaso lo que se ha pretendido principalmente es justificar el uso de la EHS para ajustar los datos de movilidad que se presentarán en el siguiente capítulo. Dado que en la mayor parte de los casos que se han estudiado en esta tesis las condiciones experimentales han sido propicias para el estudio del fenómeno de sobrecarga y la aplicación de esta aproximación, esto último no tiene por qué ser a priori un

motivo para que se reste generalidad a los resultados aquí obtenidos. De hecho, aquellos casos donde la aplicación de la EHS pueda suponer una fuente de error a la hora de interpretar los resultados serán señalados convenientemente.

4.3.- ¿Dónde está el plano de cizalladura?

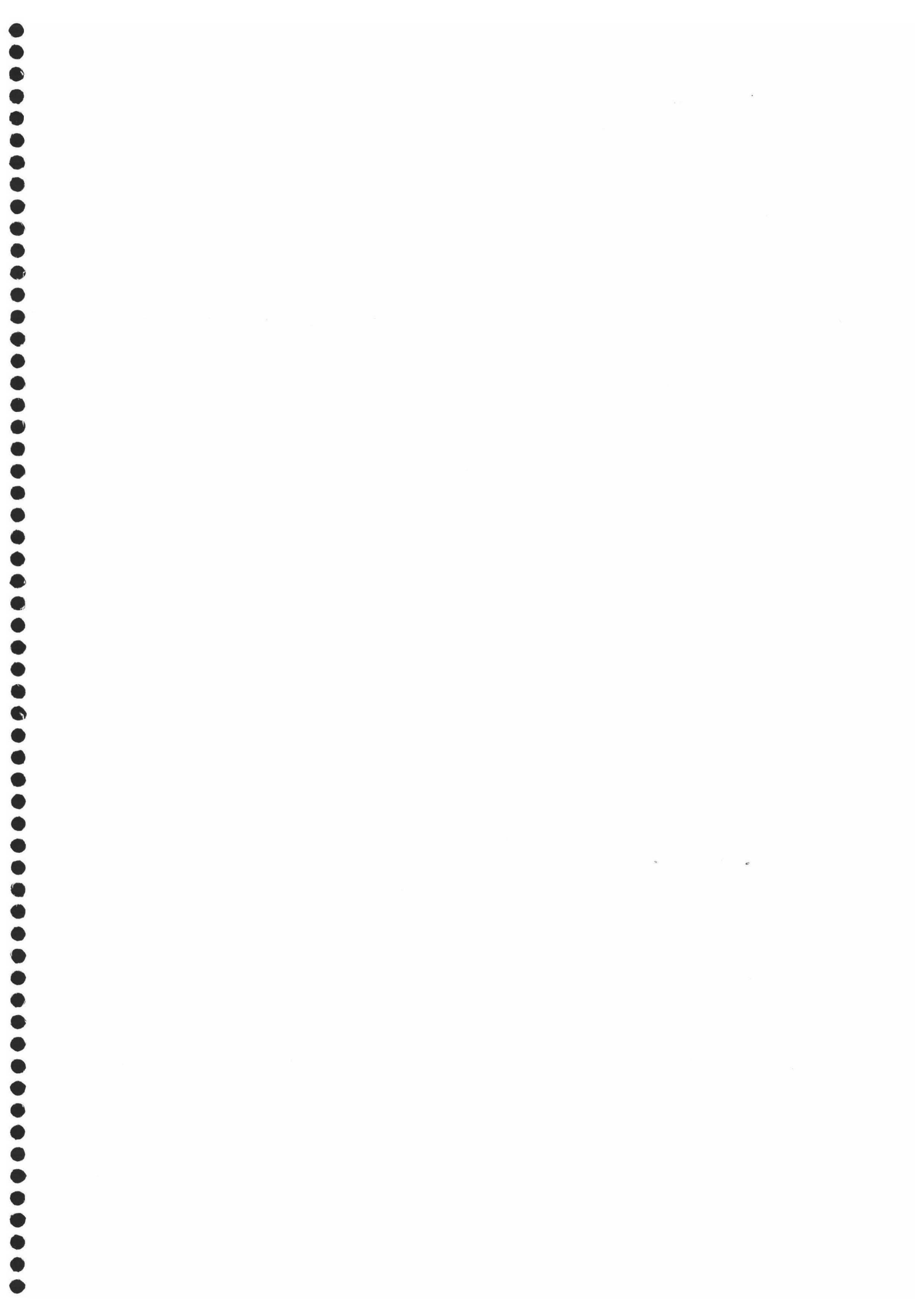
Como ya se ha comentado en el apartado anterior, es muy usual identificar el plano de cizalladura con el difuso y que por tanto se tenga que $\zeta = \psi_d$. Esta aproximación va a ser utilizada en esta tesis cuando se ajusten los datos de movilidad experimental con los diferentes modelos de DCE presentados en el segundo capítulo. No obstante, al igual que la sección anterior tenía como objetivo justificar el uso de la EHS, este apartado tiene como finalidad tratar de argumentar el uso de esta identidad.

Desde mediados del siglo pasado hasta nuestros días ha habido un gran número de trabajos que han tenido como objetivo estimar la distancia de separación del plano de deslizamiento. Mucho de estos resultados han sido recopilados de manera independiente por R. J. Hunter y B. H. Bijsterbosch quienes han concluido que en el caso de superficies lisas y sin impurezas, el potencial electrocinético puede identificarse con el potencial difuso [Hunter 1981 y 1987; Bijsterbosch, 1982]. En particular, algunos de los trabajos a los que estos autores hacen alusión se resumen a continuación: J. Israelachvili y colaboradores estudiaron superficies de mica y encontraron que el espesor de la capa adherida a la superficie cargada y que permanece en reposo respecto a ella es de 0.5-0.6 nm aproximadamente [Israelachvili et al., 1978]. Estos resultados parecen estar de acuerdo con el estudio de A. L. Smith para superficies de TiO_2 [Smith, 1973] y con los de B. V. Derjaguin y colaboradores en su análisis de los

efectos de capilaridad en membranas de cristal [Derjaguin et al., 1978]. Otros trabajos relacionados con el tema donde se concluye que para superficies como las descritas anteriormente se tiene que $\zeta = \psi_d$, son los siguientes [Lyklema, 1977; Hunter et al., 1978; Stigter, 1982].

Más recientemente, M. Borkovec y colaboradores en su estudio de la movilidad de diferentes látex en presencia de KCl han concluido que cuando se usa el MOW y el valor de σ_0 obtenido por valoración para ajustar los datos experimentales, es necesario suponer una distancia entre la superficie de las partículas y el plano de cizalladura que oscila entre 0.3 y 1.0 nm [Borkovec et al., 2000a]. Estas distancias concuerdan con las medidas que se disponen de radios hidratados de iones, muchos de los cuales pueden encontrarse en [Israelachvili, 1992]. Así pues, todos estos resultados apuntan que si bien el plano de deslizamiento puede no encontrarse exactamente a una distancia de la superficie del macroión de $R+a$, en ausencia de rugosidades debe estar muy próxima a ella y a lo sumo ser del orden de una molécula de agua, 0.14 nm [Israelachvili, 1995]. Además, ha de tenerse en cuenta que en el caso en el que ambas superficies no coincidan, la separación entre ellas tendería a reducirse a medida que la DCE eléctrica se comprime. Tal efecto se espera que ocurra en presencia de elevadas concentraciones de electrolito en el medio, que es precisamente el caso que nos ocupa. Por último, conviene indicar que existen otros estudios donde sitúan al plano de cizalladura a distancias mucho mayores que las expuestas aquí. Tal es el caso del estudio de L. Hang y colaboradores donde se hace hincapié énfasis en que el plano de deslizamiento se encuentra muy alejado del PEH [Hang et al., 2003]. Según se desprende del estudio que estos autores han realizado con diferentes tipos de arcilla, la distancia de separación entre estas dos superficies puede llegar a ser hasta una distancia igual a $1.5 \kappa^{-1}$. En lo referente a este artículo, conviene señalar que la superficie de este tipo

de sistemas suelen tener una rugosidad, heterogeneidad e impurezas, mucho mayor que las que suelen tener lugar en las partículas de látex poliméricos. Por otro lado, las concentraciones salinas que estos autores han empleado son extremadamente pequeñas (en torno a 10^{-4} M de electrolito 1:1) comparadas con las que se van a usar en esta tesis.



Capítulo 5.- Resultados

5.1.- Introducción

Una vez relacionada la teoría con la experimentación, se procede a mostrar las medidas de movilidad obtenidas con los distintos látex así como los ajustes teóricos correspondientes a los diferentes modelos de DCE. El esquema de resultados que se va a seguir es el siguiente: en primer lugar habrá una sección dedicada a las medidas de μ_e frente a la concentración de sal. Dentro de este apartado se distinguirán los casos correspondientes a electrolitos monovalentes (1:1), multivalentes (2:1, 2:2 y 3:1) y mezclas de ambos. Para llevar a cabo estas experiencias se usaron los látex de densidad de carga superficial constante (látex sulfonato JL1 y SN10). En segundo lugar se analizará el efecto de σ_0 en la movilidad electroforética a través de medidas de μ_e frente a pH en presencia de electrolitos multivalentes. Para poder realizar este estudio se emplearon los látex de carga variable (látex MH3 y CC2).

En todos los casos los valores teóricos de movilidad han sido obtenidos del siguiente modo. Primero se han calculado los potenciales difusos a través de las expresiones mostradas en el segundo capítulo y en el apéndice II. Para poder resolver estas ecuaciones han de introducirse la carga superficial del sistema en cuestión y los valores de κR o κR_0 según se considere el tamaño de los iones o no. Posteriormente se ha supuesto que $\psi_d = \zeta$ y se ha usado la EHS para estimar los valores de μ_e .

5.2.- Efecto del electrolito en la movilidad electroforética

De acuerdo con lo dicho en la introducción, en esta sección va a estudiarse el efecto de distintos tipos de electrolito en la movilidad electroforética de partículas de látex sulfonato. De acuerdo con esto, se analizarán distintas curvas de μ_e frente a concentración de sal para valores de σ_0 constantes (según el látex).

El estudio se ha dividido en tres apartados, en el primero se analizará el efecto de un electrolito 1:1 en el látex más cargado (SN10). En segundo lugar la sal utilizada estará formada por contraiones multivalentes y se presentarán los resultados concernientes a los dos látex sulfonato. En el tercer apartado se estudiará el efecto que producen diferentes mezclas de electrolito monovalente y multivalente en el látex SN10. En todos los casos y junto con los resultados experimentales se expondrán las predicciones obtenidas con los modelos MGC y MP de DCE. En algunos estudios además se incluirán modificaciones al MGC con objeto de discutir aspectos como el fenómeno de adsorción específica y posible desplazamiento del plano de cizalladura respecto al PEH.

5.2.1.- Electrolito monovalente

En este apartado se va a analizar la dependencia de μ_e con la concentración de [LiCl] en el látex SN10 que recuérdese posee una densidad de carga superficial de $(-0.115 \pm 0.017) \text{ C/m}^2$. Los resultados experimentales así como los ajustes teóricos correspondientes al MGC (al que también se referirá como predicciones de la EPB) y MP se muestran en la figura 5.1 [Quesada Pérez et al., 2002].

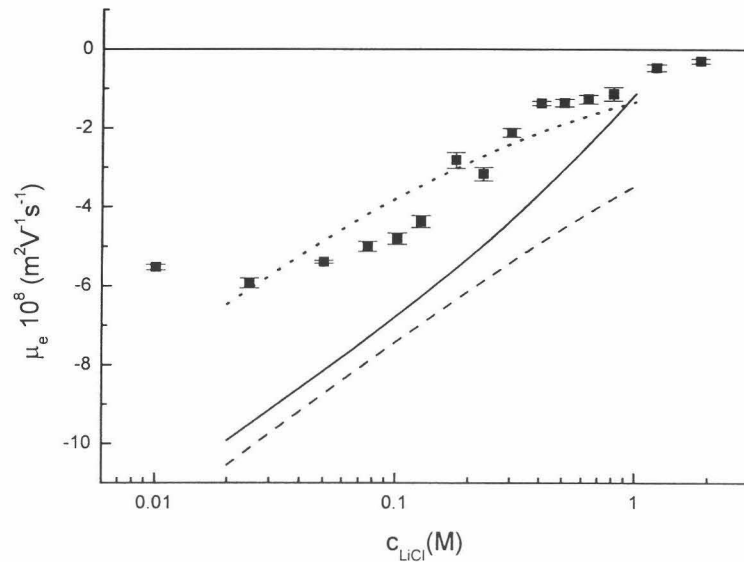


Figura 5.1.- Movilidad electroforética frente a concentración de LiCl para el látex SN10. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según MP con $a=0.36 \text{ nm}$ (línea continua), MGC sin adsorción específica (línea discontinua) y MGC con adsorción específica de iones y $\sigma_d=-0.04 \text{ C/m}^2$ (línea punteada).

En un primer análisis de los resultados se aprecia como los valores experimentales de $|\mu_e|$ decrecen con la concentración de sal monovalente hasta valores negativos cercanos a cero cuando la concentración molar de iones es próxima a 2 M. Por tanto en este caso no se observa el fenómeno de inversión en el signo de la movilidad. En lo que respecta a los ajustes teóricos, puede observarse como la curva correspondiente al MGC (línea discontinua) está muy alejada de los valores experimentales cuando no hay fenómenos de adsorción específica de iones. Cuando se hace uso del MP de DCE, aunque los

valores teóricos de movilidad se aproximan más a los que han sido medidos que en el caso anterior, sólo ajustan bien cuando la concentración de electrolito es muy elevada. El valor del radio iónico utilizado aquí ha sido 0.36 nm que es el valor encontrado en la bibliografía para el ion Li^+ hidratado [Israelachvili, 1992]. Por último, cuando en el modelo clásico se supone la presencia de contraiones adsorbidos en las superficies de las partículas, los datos experimentales pueden ser ajustados bastante bien para un valor de $\sigma_d = -0.04 \text{ C/m}^2$ (ecuación 2.19).

Así pues, a la vista de este análisis podría concluirse que el modelo que mejor ajusta los resultados experimentales es el MGC cuando se considera adsorción específica y se usa la densidad de carga superficial en el plano difuso como parámetro de ajuste. Por lo tanto, cabe preguntarse si tiene sentido físico este valor de σ_d o lo que es lo mismo, si puede explicarse que la carga “real” que sienten las partículas en su movimiento electroforético responde a un valor *efectivo* igual al 35% de la carga valorada. Lo cierto es que este valor es pequeño comparado con otros obtenidos en trabajos relacionados con el tema y en donde se ha puesto de manifiesto que σ_d tiende a ser igual que σ_0 para altas concentraciones de electrolito [Midmore et al., 1988; Quesada Pérez et al., 1999]. En cualquier caso, con objeto de saber si existe una interacción específica de iones Li^+ en este látex se repitieron las medidas usando diferentes sales monovalentes (figura 5.2). En particular se emplearon Li^+ , Na^+ y K^+ como contraiones y NO_3^- como coion. La razón de por qué no se utilizaron aniones de tipo haluro como en el caso anterior se debe a que al contrario que los nitratos, los iones de este grupo reaccionan con el paladio de los electrodos.

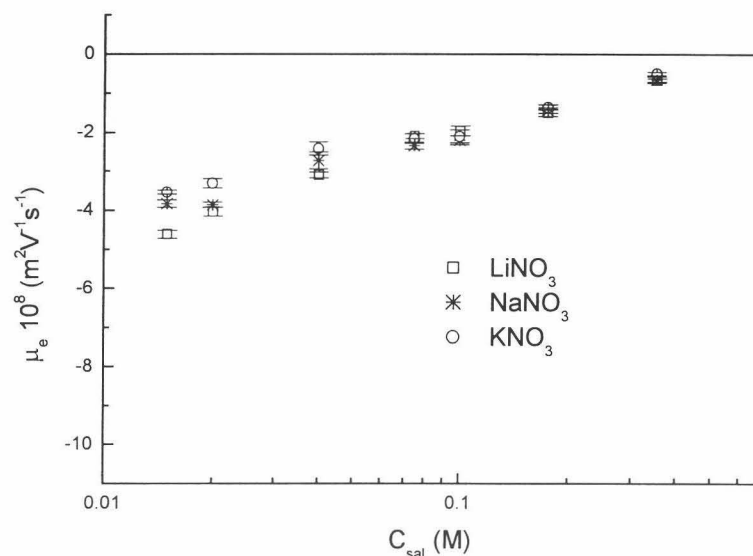


Figura 5.2.- Movilidad electroforética frente a concentración de diferentes electrolitos 1:1 para el látex SN10.

De acuerdo con esta gráfica no existen diferencias significativas entre unos contraiones y otros. En consecuencia, si hubiera alguna interacción superficie-contraión no incluida en el MP y que diese lugar a fenómenos de adsorción iónica, ésta no podría ser calificada como *específica*.

Por otro lado y como ya se comentó en la última parte del capítulo anterior, hay autores que señalan que el plano de cizalladura no tiene por qué coincidir con el PEH y que en general $\zeta = \psi_d(x=\delta)$ con $\delta > 0$. Con objeto de analizar este supuesto, en la ilustración 5.3 se muestran los ajustes teóricos de los resultados experimentales

mostrados en la figura 5.1 utilizando los mismos modelos pero usando δ como parámetro de ajuste [Martín Molina et al. 2003b].

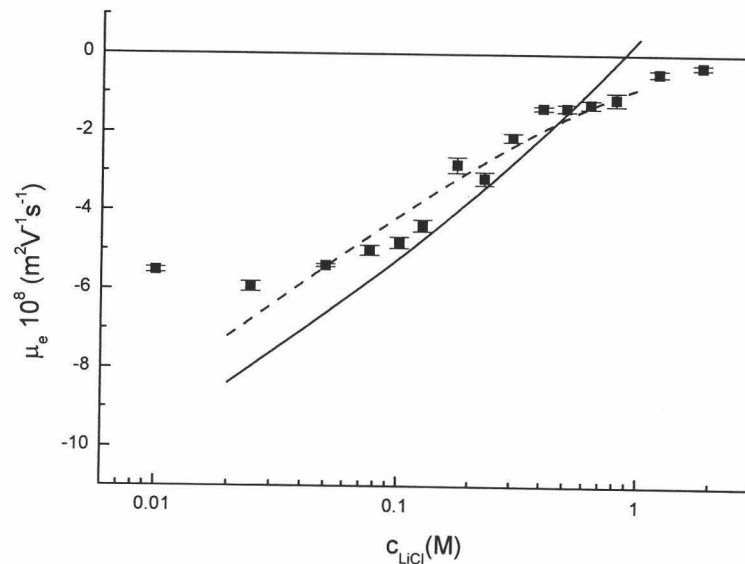


Figura 5.3.- Movilidad electroforética frente a concentración de LiCl para el látex SN10. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según MP con $a=0.36$ nm y $\delta=0.12$ nm (línea continua) y MGC con $\delta=0.40$ nm (línea discontinua).

Como puede apreciarse, haciendo uso de esta hipótesis los resultados pueden ser ajustados por ambos modelos si bien es verdad, que el valor de δ requerido en uno u otro caso es diferente. Para el MGC sería necesario una separación de 0.40 nm mientras que en el MP este parámetro tomaría un valor bastante más reducido, 0.12 nm. Este segundo valor estaría muy próximo al de una molécula de agua que como se dijo en el apartado 4.3, supone la distancia máxima de

separación para un sistema de baja rugosidad en la superficie. Así pues, de acuerdo con el modelo clásico es necesario postular que existe una alta rugosidad en las partículas de látex para poder justificar del algún modo el elevado valor de δ requerido para ajustar los datos experimentales. Con objeto de saber si en el látex SN10 existe una rugosidad que pueda originar tal desplazamiento en el plano de cizalladura, se comparó las medidas de movilidad de este sistema antes y después de tratarlo térmicamente. De acuerdo con algunos autores, por encima de la *temperatura de transición vítrea*, se produce un reblandecimiento del polímero de manera que las cadenas poliméricas en la superficie colapsan en ella reduciendo así la rugosidad de la misma [Chow et al., 1988; Myers, 1991]. Este procedimiento fue seguido por la Dra. Bastos González y colaboradores quienes analizaron el comportamiento electrocinético de diferentes tipos de látex mediante medidas de movilidad electroforética antes y después de someterlos a un tratamiento térmico [Bastos González et al., 1996]. Estos autores pudieron observar cómo en algunos látex se apreciaban notables diferencias en el comportamiento de la dependencia de la movilidad con la concentración de electrolito monovalente cuando se les aplicaba un tratamiento térmico.

En el caso del látex SN10, este proceso térmico fue llevado a cabo durante de la estancia del Dr. O. L. Sánchez Muñoz del I.S.P.J.A.E. de La Habana en la Universidad de Granada bajo la dirección de la doctora Bastos González. Las medidas de movilidad fueron realizadas en colaboración con estos autores manteniendo las mismas condiciones que en experiencias anteriores. En la figura 5.4 se muestran los resultados que fueron obtenidos. Como puede apreciarse en esta gráfica, apenas hay diferencias en la movilidad del látex antes y después del tratamiento térmico por lo que podría confirmarse que se trata de un sistema poco rugoso.

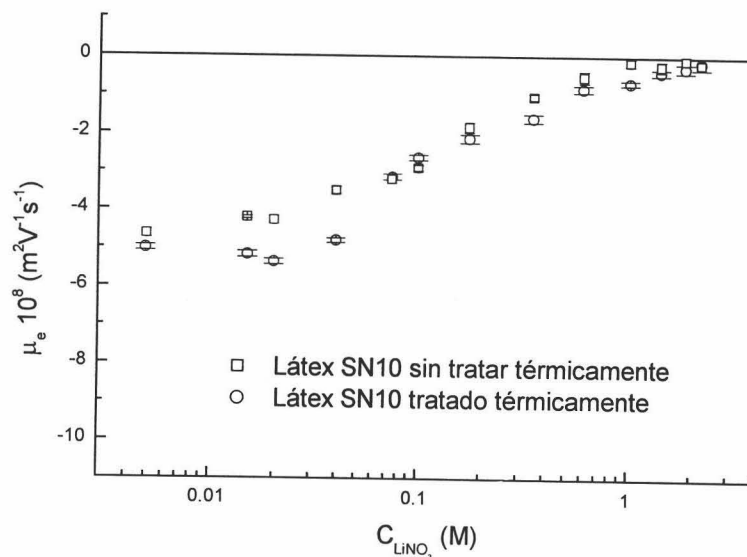


Figura 5.4.- Movilidad electroforética frente a concentración de electrolito $LiNO_3$ para el látex SN10 tratado térmicamente (círculos) y sin tratar térmicamente (cuadrados).

En resumen, a la vista de los resultados expuestos aquí puede concluirse que para ajustar los valores experimentales de movilidad electroforética haciendo uso de un modelo clásico de DCE es necesario suponer la existencia de fenómenos de adsorción específica o considerar que el plano de cizalladura no coincide con el PEH. Sin embargo se ha podido comprobar que estas dos hipótesis carecen de un fundamento adecuado para ser aplicadas en estas experiencias. Esto tampoco quiere decir que no puedan darse ninguna de estas dos circunstancias sino que de haber un fenómeno de adsorción de iones, ésta no sería de tipo específico y que si existe una separación entre el plano de deslizamiento y el PEH, ésta no debe ser muy grande.

Respecto al MP, aunque sus predicciones son mejores que las correspondientes al MGC (sin suposiciones adicionales), sólo ajusta bien los datos correspondientes a altas concentraciones de electrolito monovalente. Este comportamiento no resulta extraño a la vista de la discusión que se planteó en el apartado 2.3 cuando se estudió el efecto de sobrecarga en sales 1:1. En particular, a la vista de la figura 2.8 se espera que el MGC y el MP den lugar a resultados parecidos para un sistema con una carga semejante a la del látex SN10 y en presencia de una densidad de iones intermedia (figura 2.8a). Por otro lado, cuando la concentración de electrolito es del orden de 1 M (figura 2.8b), las diferencias entre ambos modelos dependerán principalmente del tamaño del ion utilizado en el MP [Quesada Pérez et al., 2003b].

5.2.2.- Electrolitos multivalentes

Como ya se ha comentado en diferentes ocasiones a lo largo de la tesis el fenómeno de sobrecarga se intensifica cuando aumenta la valencia del contraión. En este apartado se va a estudiar precisamente este efecto y para ello se han seleccionado diferentes electrolitos multivalentes donde se cumple que $z_{\text{contraión}} > 1$. Por otro lado y con objeto de generalizar este estudio, se ha hecho uso de dos látex con similares características pero con densidad de carga superficial diferente. En particular se han empleado los látex sulfonato JL1 donde $\sigma_0 = (-0.040 \pm 0.003) \text{ C/m}^2$ y el SN10 con el que se realizaron las medidas del apartado anterior.

i) **Electrolito 2:2**

Con el fin de enlazar con la sección anterior, el punto de partida en el estudio de sales multivalentes va a ser otro electrolito simétrico, en este caso el MgSO_4 .

De manera análoga a la figura 5.1, en las ilustraciones 5.5 y 5.6 se muestran los valores experimentales de movilidad así como los ajustes correspondientes al MGC y al MP para los látex JL1 y SN 10, respectivamente. En ambos casos el radio iónico usado en el modelo primitivo ha sido 0.35 nm (aunque en el látex SN10 se ha añadido además la curva correspondiente a un radio de 0.33 nm). Este valor es ligeramente inferior al encontrado en la bibliografía para un ion Mg^{2+} hidratado pero está dentro del intervalo de error que el propio autor indica: (0.43 ± 0.10) nm [Israelachvili, 1992].

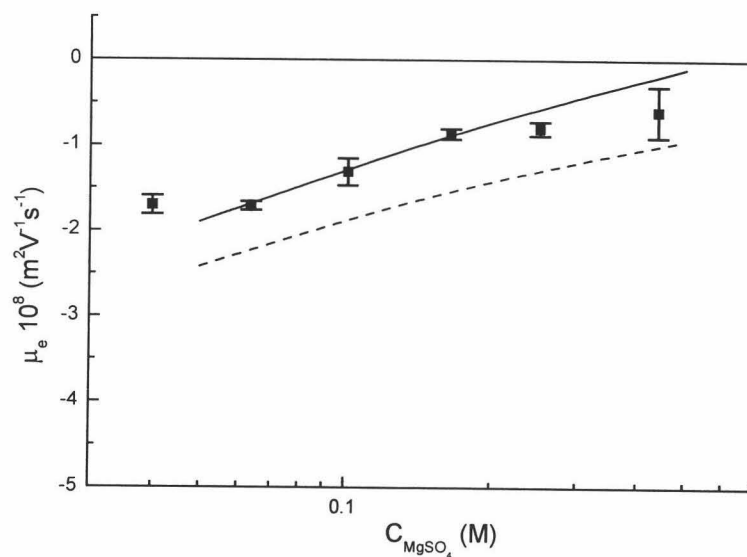


Figura 5.5.- Movilidad electroforética frente a concentración de $MgSO_2$ para el látex JL1. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según MP con $a=0.35$ nm (línea continua) y MGC (línea discontinua).

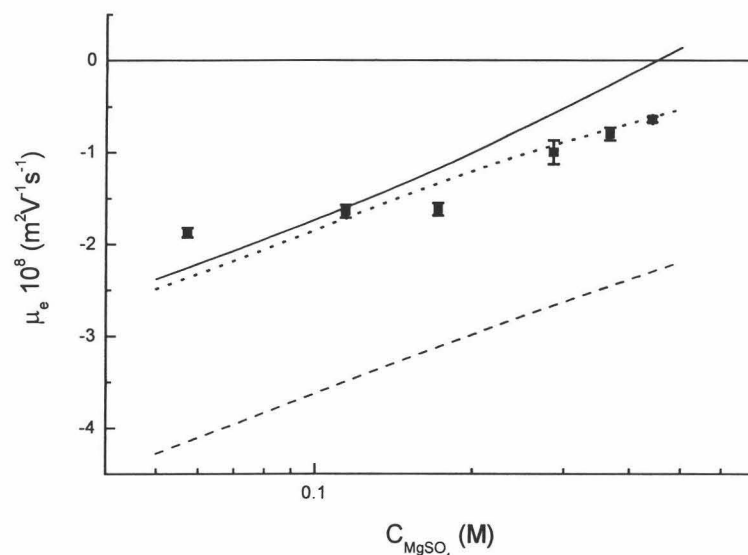


Figura 5.6.- Movilidad electroforética frente a concentración de MgSO_4 para el látex SN10. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según MP con $a=0.35 \text{ nm}$ (línea continua) y $a=0.33 \text{ nm}$ (línea punteada) y MGC (línea discontinua).

Al igual que en el caso anterior, la movilidad disminuye monótonamente (en valor absoluto) con la concentración de electrolito sin que el fenómeno de inversión llegue a producirse. En general, en presencia de electrolito 2:2 los valores de $|\mu_e|$ son inferiores a los encontrados en el caso monovalente. Desde el punto de vista clásico este resultado es lógico ya que para ambos látex se cumple que los valores de κ empleados son mayores a los del caso anterior. Por otro lado, a la vista de los resultados experimentales con electrolito 2:2 hay un aspecto muy interesante que conviene resaltar. De acuerdo con

tratamientos basados en la EPB, el potencial electrostático decrece con la densidad de carga superficial (figura 2.5) y por tanto resultaría lógico que el látex menos cargado (JL1) tuviera una movilidad más reducida que en el caso del SN10. Sin embargo en ambos casos se tiene valores de $|\mu_e|$ muy parecidos y por tanto látex con σ_0 muy diferentes tienen un comportamiento electrocinético similar. Dentro del formalismo del MP este resultado no es sorprendente ya que según la figura 2.5, el mismo valor de potencial difuso puede resultar de dos valores muy diferentes de densidad de carga superficial.

Respecto a las predicciones teóricas, puede observarse como el MP da como resultado mejores ajustes de los datos experimentales que el MGC. En particular estas diferencias son más notables en el caso del látex más cargado. Este hecho guarda relación con el comentario anterior acerca del comportamiento clásico de $|\psi_d|$ con la densidad de carga superficial. Por este motivo no resulta extraño que las movilidades correspondientes al MGC en el caso del látex JL1 se aproximen más a los datos experimentales que cuando se usa el látex SN10. En cuanto al MP conviene destacar otro aspecto importante, en ambos casos se ha empleado el mismo tamaño de radio iónico, sin embargo los ajustes correspondientes al látex SN10 podrían mejorar si el valor de a fuera sensiblemente inferior al empleado en el látex JL1 (por ejemplo 0.33 nm) ¿tiene por tanto sentido hablar de una reducción en el radio de un ion hidratado?. Con relación a esta pregunta algunos autores han comprobado que el tamaño de los contraiones hidratados disminuye en presencia de una superficie cargada y que el valor de a es menor cuanto mayor es la carga de dicha superficie [Grygiel et al., 1995]. En particular estos autores encontraron que el diámetro del ion Eu^{3+} era 2.48, 1.034 y 0.71 nm para los valores de densidad de carga superficial: 0.026, 0.151 y 0.353 C/m^2 , respectivamente. De acuerdo con esto los iones sufrirían un

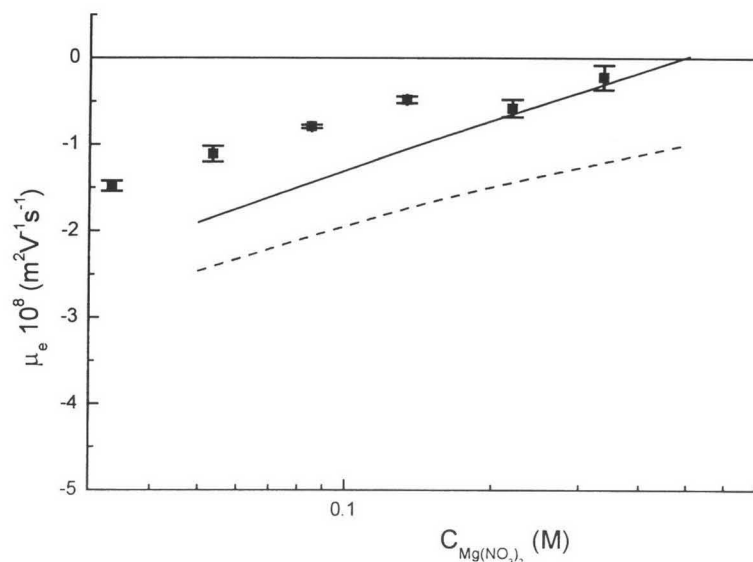


Figura 5.7.- Movilidad electroforética frente a concentración de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para el látex JLI. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según MP con $a=0.35 \text{ nm}$ (línea continua) y MGC (línea discontinua).

En cuanto al látex SN10 (figura 5.8), el estudio de electrolito 2:1 se ha ampliado respecto al caso anterior considerando dos tipos de sales $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Por otro lado, además de los ajustes teóricos correspondientes al MGC y MP (+EHS), también se muestran los resultados concernientes al MPE para lo cual se ha ampliado el intervalo de medidas a condiciones de bajo radio hidrodinámico. Esta curva teórica fue realizada en colaboración con los profesores E. González Tovar y M. Lozada Cassou de la Universidad de San Luis Potosí y del I.M.P., respectivamente. Su inclusión en esta figura tiene

como objetivo mostrar la validez de la EHS en regiones donde se tienen valores de κR_0 elevados.

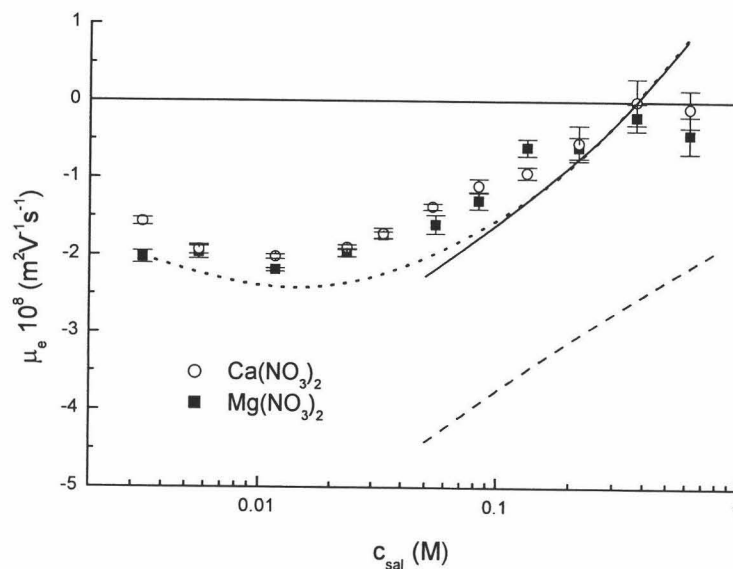


Figura 5.8.- Movilidad electroforética frente a concentración de electrolito 2:1 para el látex SN10. Valores experimentales con $Mg(NO_3)_2$ (cuadrados) y con $Ca(NO_3)_2$ (círculos); ajustes teóricos según MP + EHS con $\alpha=0.35$ (línea continua) y MPE (línea punteada) con $\alpha=0.35$ y $R=98$ nm; MGC (línea discontinua).

Si se centra la atención en los resultados experimentales lo primero que cabe destacar es que son prácticamente independiente del contraión empleado. Por tanto, al igual que ocurría con las sales monovalentes (figura 5.2) si se produce una adsorción de iones en la superficie cargada por interacciones no electrostáticas, ésta no puede ser calificada con el adjetivo *específica* ya que no se aprecian diferencias en los resultados cuando se usan distintos electrolitos. Por

otro lado, dado que iones hidratados con igual valencia poseen tamaños muy parecidos entre sí [Israelachvili, 1992], resulta lógico que desde el punto de vista del MP no haya diferencias en las movilidades experimentales cuando se usa Mg^{2+} o Ca^{2+} . En cuanto a las tendencias que se observan en estos resultados cabe destacar como para bajas concentraciones de electrolito $|\mu_e|$ alcanza un máximo. La existencia de este extremo ha sido puesta de manifiesto en multitud de ocasiones [Midmore et al., 1988 y 1996; Elimelech et al., 1990; Russel et al., 1995; Gitting et al., 1995; Hidalgo Álvarez et al., 1996; Vorwerk et al., 1996; Yezeck et al., 1994; Borkovec et al., 2000]. Sin embargo en la mayor parte de los casos se han justificado teóricamente usando modelos clásicos de electroforesis y suponiendo una serie de hipótesis adicionales como la conductancia superficial anómala, adsorción específica, rugosidad, etc. En este sentido cabe destacar como el máximo puede ser reproducido teóricamente cuando se tiene en cuenta el tamaño de los iones a través del MPE y sin necesidad de hacer uso de suposiciones adicionales como las que se acaban de citar. En cuanto al comportamiento de la movilidad en presencia de altas concentraciones de electrolito, ésta sigue sin invertir su signo tal y como se ha observado en los casos anteriores.

Respecto a los ajustes teóricos, una vez más se pone de manifiesto que el MGC no es capaz de ajustar los datos de movilidad medidos con un látex de las características del SN10. En este caso y por los motivos señalados anteriormente no se han llevado a cabo cálculos adicionales usando parámetros de ajuste como la densidad de carga difusa y δ . En lo que se refiere a los modelos primitivos, puede observarse que cuando se tiene altas concentraciones de electrolito la curva del MPE converge a la correspondiente al MP de DCE donde se ha empleado la EHS para la conversión μ_e - ζ . Así pues, estos resultados ponen de relieve que el empleo de esta última aproximación

es perfectamente válido en la región donde se está aplicando. En cuanto a su capacidad para ajustar los resultados experimentales, se observa como el acuerdo teoría-experimento es bastante bueno. No obstante, cuando la concentración de electrolito es muy elevada, el MP predice una *modesta* inversión en el signo de la movilidad que no es confirmada experimentalmente. Esta pequeña discrepancia podría justificarse, al menos en parte, sobre la base de que no se está utilizando el tamaño iónico adecuado [Martín Molina et al., 2003a]. Como se ha venido mostrando a lo largo de este apartado, esta magnitud posee un error muy grande en su determinación experimental que en ocasiones puede llegar a ser superior al 25% [Israelachvili, 1992] (sin tener en cuenta el efecto que la densidad de carga superficial pueda ejercer en ella).

En cualquier caso y en líneas generales cabe concluir que cuando se tienen electrolitos con contraiones divalentes no se observa inversión en el signo de la movilidad electroforética aún cuando la concentración de sal es muy elevada. Por otro lado, aquellos modelos que incluyen el tamaño de los iones y los efectos de correlación iónica que éste implica, son capaces de ajustar los datos experimentales correctamente. Respecto a los modelos clásicos, sus predicciones sólo pueden reproducir los resultados de las medidas de movilidad cuando se incluyen una serie de modificaciones que no han podido ser justificadas en los sistemas y condiciones experimentales que aquí se han tratado.

iii) Electrolito 3:1

En este apartado el electrolito que se ha empleado es $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y al igual que en el caso anterior se empezará analizando los valores experimentales de μ_e y los ajustes correspondientes a los modelos GC y MP de DCE. Posteriormente se expondrán los resultados

concernientes al látex SN10 donde además de los modelos anteriores se incluirán las predicciones correspondientes al MPE.

Así pues, en la figura 5.9 se muestran los resultados concernientes al látex menos cargado. Según puede verse aquí, aunque los valores de movilidad son en general muy bajos (en valor absoluto), sigue sin apreciarse un cambio de signo en esta magnitud. Llegado a este punto conviene destacar que la precisión con la que se han medido estas movilidades tan pequeñas ha sido gracias al dispositivo *Zeta-PALS* descrito en el capítulo 3.

En cuanto a los ajustes teóricos se observa como de nuevo el MGC proporciona unos resultados más pobres que los correspondientes al MP, sin embargo y a diferencia de los casos anteriores, este último modelo sólo ajusta bien los datos experimentales a altas concentraciones de electrolito. Este hecho se debe principalmente a que la densidad de iones ahora es en general más baja que cuando se usaban contraiones con una valencia más pequeña y en consecuencia el uso de la EHS puede implicar errores en la conversión $\mu_e-\zeta$. En la figura 5.8 puede observarse que para el látex SN10 en presencia de electrolito 2:1, las discrepancias entre la EHS y el MPE se ponen de manifiesto para valores de κR_0 inferiores a 175. Por tanto el hecho de que la curva predicha por el MP y la EHS en la figura 5.9 se aleje de los datos experimentales a medida que decrece la concentración salina, podría atribuirse a la conversión de movilidad a potencial ζ ya que los radios electrocinéticos en esta región son inferiores al valor indicado anteriormente. Finalmente, conviene señalar que en los cálculos correspondientes a este modelo y al MPE se ha utilizado el mismo radio iónico: $a=0.442$ nm, el cual es prácticamente el mismo que el valor 0.45 nm sugerido por algunos autores [Yizhac, 1985].

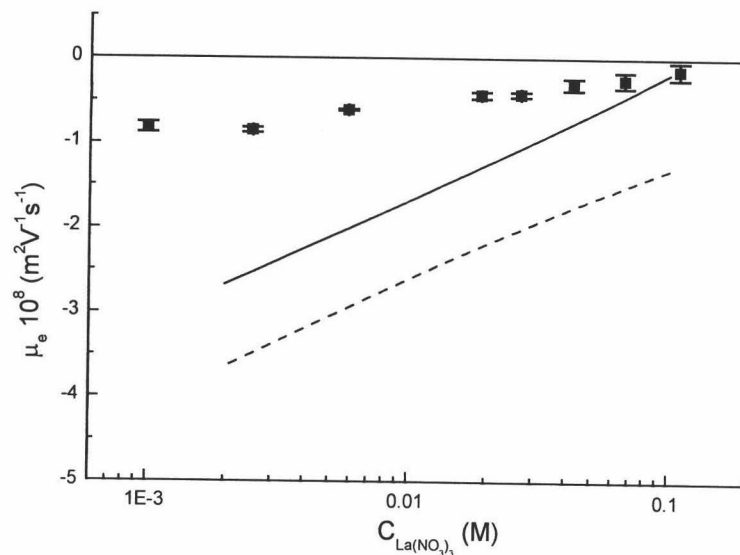


Figura 5.9.- Movilidad electroforética frente a concentración de $La(NO_3)_3$ para el látex JL1. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según MP con $a=0.442$ nm (línea continua) y MGC (línea discontinua).

En lo que respecta a los resultados correspondientes al látex SN10 (figura 5.10), lo más significativo es sin duda el cambio en el signo en las medidas de movilidad electroforética cuando se supera una concentración de electrolito próxima a 0.015 M (*concentración de inversión*). A partir de este valor la movilidad es positiva y por tanto el sistema compuesto por las partículas coloidales junto con los iones y moléculas adyacentes a sus respectivas superficies posee una carga neta positiva y por tanto se mueven en dirección contraria a la que cabría esperar según el signo de σ_0 .

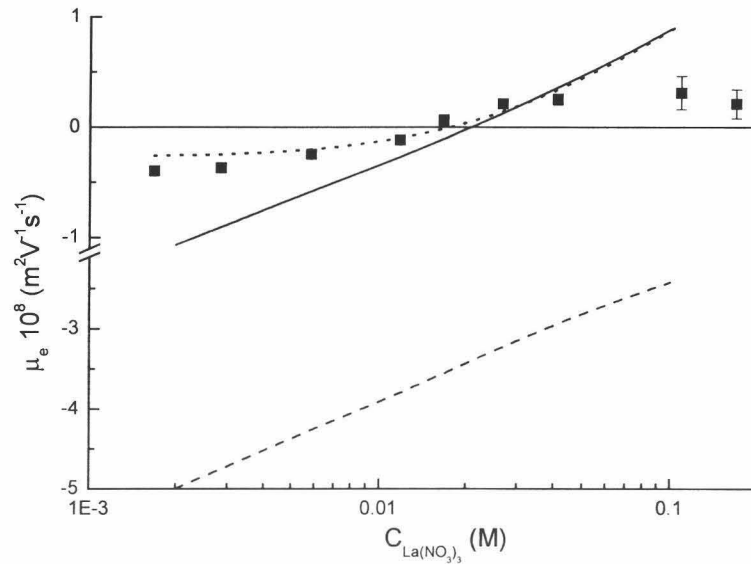


Figura 5.10.- Movilidad electroforética frente a concentración de electrolito $La(NO_3)_3$ para el látex SN10. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según MP + EHS (línea continua) con $a=0.442$ y MPE (línea punteada) con $a=0.442$ y $R=98$ nm; MGC (línea discontinua).

Este fenómeno de inversión en el signo de la movilidad fue observado por primera vez por R. H. Ottewill y colaboradores hace más de tres décadas [Ottewill et al., 1968]. Más recientemente otros autores también han corroborado este fenómeno de inversión con partículas de látex y electrolito 3:1 [Elimelech et al., 1990; Galisteo González et al., 1990; Bastos et al., 1993]. Respecto a estos últimos trabajos conviene poner de manifiesto que los valores de concentración de inversión que en ellos se tienen son del orden del

obtenido aquí. Sin embargo, en el estudio de Ottewill y colaboradores, esta magnitud es aproximadamente igual a 10^{-4} M. La razón de estas discrepancias parece estar relacionada con el tipo de grupo funcional de las partículas de poliestireno estudiadas en cada caso; mientras en los trabajos más recientes se tienen grupos superficiales de ácido fuerte (en concreto de tipo sulfato y sulfonato), en el más antiguo se estudiaron látex de tipo carboxilo. Por tanto, la naturaleza química de estos grupos va a jugar un papel importante en la concentración de inversión. De hecho puede comprobarse como existen diferencias significativas en los valores de movilidad electroforética medidos con unos látex y otros, siendo en general menores (en valor absoluto) los correspondientes a partículas con ácidos fuertes.

Otro aspecto interesante de los resultados experimentales mostrados en 5.10 es que si se comparan con los correspondientes al látex JL1 (figura 5.9), se observa que con el sistema más cargado se obtienen valores de $|\mu_e|$ más bajos. Como ya se comentó cuando se analizaba el caso del electrolito 2:2, la EPB predice que la movilidad crece en valor absoluto con $|\sigma_0|$ y por tanto, este resultado contradice lo que se obtiene con sal 3:1. Sin embargo el MP sí contempla esta posibilidad la cual surge como consecuencia de las correlaciones entre iones debido a su tamaño (figura 2.6b).

En lo que se refiere a los ajustes teóricos se aprecia como el MGC no es capaz de reproducir los datos experimentales y da como resultados valores de $|\mu_e|$ muy elevados. Además, de acuerdo con el formalismo presentado en 2.2, el tratamiento clásico no es capaz de predecir cambios en el signo de la movilidad salvo que se suponga que la densidad de carga correspondiente a los iones adsorbidos en la capa interna de la DCE (σ_i) sea, en valor absoluto, mayor que $|\sigma_0|$. Precisamente este fue el argumento que Ottewill y colaboradores argumentaron en su caso para justificar el fenómeno de inversión de

movilidad. Según estos autores los iones de La^{3+} interactúan químicamente con los grupos carboxilos de la superficie de las partículas de látex y en consecuencia se produce un fenómeno de adsorción. Aunque esta suposición pueda ser cierta para un látex carboxilo, en el caso que nos ocupa se ha comprobado que frente a contraiones divalentes y monovalentes de diferente naturaleza, el comportamiento electroforético del látex SN10 no presenta variaciones significativas (figuras 5.2 y 5.8). En lo que se refiere a los ajustes basados en MP de electrolito, el tamaño de ion considerado es el mismo que en el caso anterior (0.442 nm) y el análisis puede dividirse en dos regiones bien diferenciadas según la concentración de sal sea menor o mayor a la de inversión. En el primer caso se aprecia como el uso de la EHS implica desviaciones respecto al comportamiento real de la movilidad electroforética. Este fenómeno ya se consideró que podía ser una posible explicación para justificar los pobres ajustes obtenidos con esta ecuación en el caso del látex JL1 (figura 5.9). En ambos sistemas se tienen valores de κR_0 que en general son más bajos que los correspondientes a las experiencias anteriores. Al contrario, en esta región de baja concentración de iones el MPE es capaz de reproducir los resultados experimentales del mismo modo que ocurriera cuando se utilizó electrolito 2:1 (figura 5.8). En cualquier caso es importante señalar que ambos tratamientos son capaces de reproducir el valor de la concentración de inversión experimental. En cuanto a la región correspondiente a densidades iónicas superiores a este valor, la curva correspondiente al MPE converge a la obtenida con la EHS y ambas predicen un aumento de la movilidad conforme aumenta la cantidad de iones en el medio. Esta predicción contrasta con el comportamiento experimental donde se observa que una vez que μ_e alcanza un máximo, esta magnitud permanece constante aunque se incremente la concentración de

electrolito. Este fenómeno de *saturación* en la movilidad cuando ésta ha invertido su signo, supone la primera discrepancia importante entre teoría basada en un MP de DCE y la experimentación. De acuerdo con los autores que han desarrollado el MPE, esta discrepancia es de tipo cualitativo ya que recientemente han encontrado que si se prolonga la curva hasta concentraciones de electrolito superiores a las mostradas en esta figura, también se obtiene este fenómeno de saturación [González Tovar et al., 2003]. Entonces la pregunta es la siguiente ¿por qué este modelo no es capaz de reproducir cuantitativamente el comportamiento de un sistema sobrecargado?. Aunque aún no existe una respuesta definitiva a esta pregunta, un indicio de lo que ocurre puede extraerse a partir de los trabajos de Dinámica Molecular llevados a cabo por M. Tanaka y colaboradores cuyas simulaciones predicen este efecto de saturación en la movilidad electroforética usando un electrolito 3:1 [Tanaka et al., 2001 y 2002]. Según estos autores los coiones se ven atraídos fuertemente por los contraiones de manera que cuando éstos últimos son atraídos por la superficie de la partícula, arrastran a los iones de menor carga en su movimiento. Este fenómeno de arrastre no está considerado dentro del formalismo de las ecuaciones HNC/MSA y quizá por ello pueda explicarse las discrepancias con los resultados obtenidos a partir de esta teoría integral. Otro aspecto a considerar sería los fenómenos de agregación entre iones y que surgen como consecuencia de la asimetría en tamaño de los mismo [Romero Enrique et al., 2000]. En este sentido, no hay que olvidar que en todo momento se está considerando el mismo tamaño para las dos especies iónicas (MPR) y dado que en general los aniones tienden a hidratarse menos que los cationes esta igualdad no tiene por qué cumplirse. Por lo tanto, esta asimetría en tamaño tampoco ha sido considerada en la teoría aquí empleada lo cual hace que bajo determinadas circunstancias pueda ser una fuente de error a tener en cuenta.

Con relación a las teorías alternativas sobre el fenómeno de sobrecarga expuestas al final del capítulo 2, éstas también predicen que este fenómeno se acentúa a medida que crece la concentración de electrolito y en consecuencia, no contempla la aparición de un efecto de sobrecarga. Así pues, a día de hoy no se conoce ningún modelo teórico que sea capaz de describir completamente el comportamiento de un sistema sobrecargado. En este sentido el campo de la simulación por ordenador puede suponer una herramienta muy útil para el estudio de este tipo de problemas. Por este motivo en el siguiente capítulo se mostrarán algunos de los resultados obtenidos a partir de simulaciones MC de sistemas bajo condiciones óptimas de sobrecarga. Estos resultados serán comparados con las predicciones correspondientes al MP de DCE con el fin de obtener información acerca de cual es el motivo por el cual la teoría no es capaz de reproducir el comportamiento experimental de la movilidad electroforética. Antes, con objeto de completar esta sección dedicada al efecto la concentración salina en la movilidad electroforética, se dedicará un apartado a mostrar algunos resultados correspondientes a mezclas de electrolito.

5.2.3.- Mezclas de Electrolitos monovalentes y multivalentes

Como ya se comentó en el capítulo de introducción, las mezclas de electrolito compuesto por contraiones monovalentes y multivalentes pueden jugar un papel importante en fenómenos biológicos relacionados con la inversión de carga de moléculas de ADN. En particular, bajo condiciones fisiológicas (0.15 M de NaCl) se ha comprobado que una pequeña concentración de contraiones trivalentes o tetraivalentes (del tipo esperdimina y espermina, respectivamente) puede dar lugar a una atracción entre distintas partes de una molécula de ADN haciendo que ésta condense en sí misma en

forma de toroide a pesar de tener una elevada densidad de carga negativa. Otro ejemplo relacionado con el fenómeno de sobrecarga en sistemas biológicos es la formación de complejos constituidos por moléculas de ADN y partículas coloidales cargadas positivamente en condiciones fisiológicas. Lógicamente entre estos dos sistemas cabe esperar que haya una atracción de tipo electrostático que haga que se adsorba tantas moléculas de ADN como sea necesario para neutralizar la carga de la partícula, sin embargo, se ha observado que una vez neutralizada la carga positiva se siguen adsorbiendo moléculas de ADN hasta el extremo de que el sistema resultante puede llegar a tener una carga neta negativa que en valor absoluto es un 20% mayor que la correspondiente a la partícula desnuda [Gelbart et al., 2000; Gelbart, 2001].

Así pues, dada la importancia y el interés desarrollado en los últimos años por los fenómenos biológicos de sobrecarga en presencia de mezclas de electrolito, en esta sección se van a mostrar los resultados concernientes a medidas de movilidad electroforética del látex SN10 en presencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y NaNO_3 así como los ajustes teóricos obtenidos a partir de las ecuaciones HNC/MSA y EHS. En este caso no se ha comparado con las predicciones del MGC ya que a la vista de las gráficas anteriores y muy especialmente la figura 5.10, este modelo queda muy lejos de poder reproducir los resultados experimentales. Por otro lado, no se ha podido disponer de las curvas correspondientes al MPE ya que esta teoría de electroforesis aún no contempla la posibilidad de realizar cálculos de mezclas de electrolito.

En cuanto al tamaño iónico escogido para realizar los ajustes con el MP existe un aspecto que hay que considerar, en este caso se tienen dos tipos de contraiones con diferentes tamaños y dado que realmente se trata de un MPR donde todos los iones tiene el mismo tamaño y que el potencial difuso se define como el potencial electrostático a la distancia de máximo acercamiento de un ión hidratado: $\psi_d = \psi(x=a)$,

¿qué radio iónico ha de considerarse?. Para tratar de tener en cuenta este aspecto, en los ajustes se han escogido diferentes valores de a , según la proporción que haya entre contraiones, siendo en general el valor más próximo al del La^{3+} porque dada su carga, es de esperar que se sienta más fuertemente atraído por la superficie que los cationes monovalentes [Martín Molina et al., 2003d].

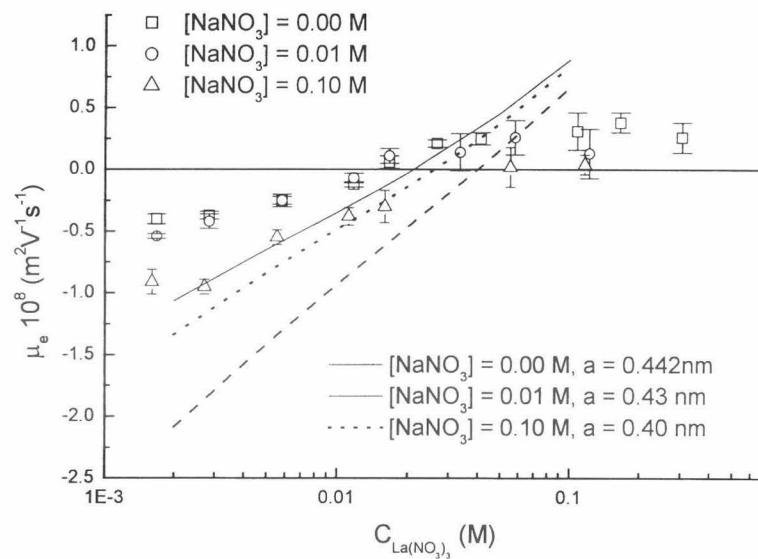


Figura 5.11.- Movilidad electroforética frente a concentración de electrolito $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ para el látex SN10 y diferentes concentraciones de NaNO_3 . Valores experimentales (símbolos) y ajustes teóricos según el MP (líneas).

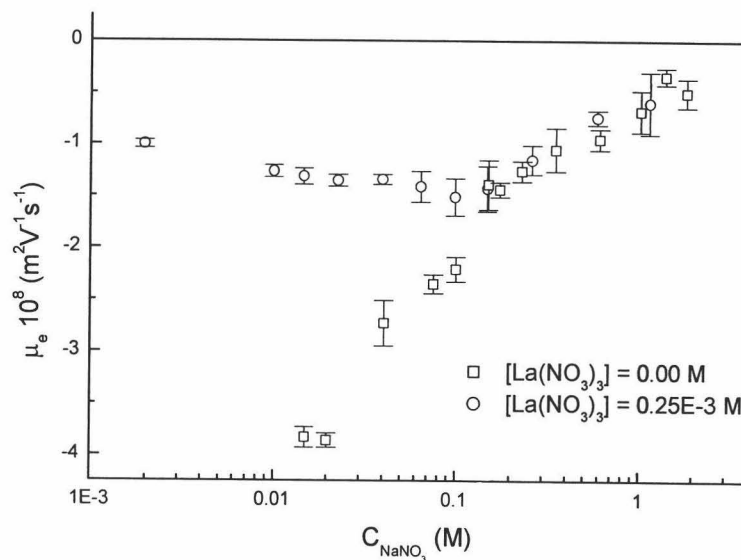


Figura 5.12.- Movilidad electroforética frente a concentración de electrolito NaNO_3 para el látex SN10 en presencia de la sal $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y sin ella.

Como puede verse figura 5.11, las tres experiencias tienen en común la existencia de una inversión en el signo de la movilidad, sin embargo existen claras diferencias en los datos experimentales según sea la concentración de electrolito monovalente presente en el medio. Para empezar este análisis se centrará en la región de baja concentración de sal donde ninguno de los tres sistemas ha invertido su movilidad. Lo primero que llama la atención es que al contrario de lo que cabe esperar desde un punto de vista clásico, los valores más elevados de $|\mu_e|$ se corresponden con aquellos donde la concentración de NaNO_3 es más alta. Es decir, aunque hay una mayor cantidad de contraiones de signo opuesto a σ_0 , la movilidad toma

valores absolutos más grandes. De acuerdo con los tratamientos basados en la EPB este resultado es contrario de lo que cabe esperar ya que dentro de este formalismo se espera que $|\mu_e|$ sea menor a medida que aumenta el valor de κ . Este efecto ya ha sido observado por otros autores [Elimelech et al., 1990] y pone de manifiesto como una pequeña cantidad de contraiones multivalentes es capaz de cambiar drásticamente el comportamiento electroforético (figura 5.12). Volviendo a la figura 5.11 y en lo que se refiere a la concentración de inversión experimental, conviene destacar que ésta experimenta un pequeño desplazamiento hacia valores más elevados conforme aumenta la cantidad de electrolito monovalente. Por otro lado, si bien en los tres casos se observa que por encima de este valor surge el efecto de saturación, en el caso con mayor presencia de iones Na^+ se aprecia como la movilidad (positiva) es más baja.

En lo que se refiere a los ajustes teóricos, en la zona con valores de κ más pequeños se aprecia como el MP reproduce cualitativamente bien los resultados aunque no es capaz de ajustarlos perfectamente. Esto último surge como consecuencia del uso de la EHS que como ya se vio en la figura 5.10, pierde validez en esta región de baja concentración de sal. A pesar de que estos ajustes no son capaces de reproducir cuantitativamente los datos experimentales, es muy significativo que el hecho de incluir el tamaño de los iones en este modelo de DCE permita predecir el aumento de $|\mu_e|$ con el incremento de sal en el medio. Como ya se anunció anteriormente, para llevar a cabo estos cálculos se han supuesto diferentes valores de a según la cantidad de sal monovalente. En particular se han tomado los radios 0.442, 0.43 y 0.40 nm para las concentraciones de electrolito monovalente 0.00, 0.01 y 0.10 M, respectivamente. Con relación a las concentraciones de inversión, los valores teóricos no sólo reproducen relativamente bien los experimentales sino que

además contemplan ese desplazamiento hacia densidades iónicas más altas. Por último, en cuanto a la región de movilidad invertida, una vez más se pone de manifiesto que la teoría predice el crecimiento de esta magnitud con la concentración de electrolito cuando lo que experimentalmente se observa es un efecto de saturación que se hace más patente cuanto mayor es la cantidad de sal monovalente. En este sentido conviene señalar que al menos, la teoría HNC/MSA da como resultados movilidades más pequeñas para el caso en el que la concentración de electrolito 1:1 es mayor. Este aspecto es contrario al que algunos autores defienden como Shklovskii y colaboradores quienes mantienen que el efecto de sobrecarga aumenta con la sal monovalente [Nguyen et al., 2001a; Grosberg et al., 2002]. En particular esta teoría no contempla el caso de mezclas de electrolito en donde la concentración de sal monovalente es del orden de la que aquí se trata. Por este motivo y con el fin de contrastar los resultados obtenidos con la teoría de ecuaciones integrales, a continuación se mostrarán algunos cálculos correspondientes al modelo desarrollado por Levin para el cálculo de la carga efectiva de un macroión ($Z_{efectiva}$) y que fue descrito brevemente al final del capítulo 2. Teóricamente, esta magnitud efectiva debe exhibir un comportamiento similar a la movilidad electroforética (y al potencial ζ) y por tanto su evolución debe ser cualitativamente igual a la de estos parámetros. De acuerdo con este modelo, cuando en el medio se tiene una partícula coloidal esférica de carga $-Ze$ y radio R con una mezcla de electrolito 1:1 + z:1 con $z > 1$, la energía libre del sistema puede aproximarse a la de un WC (ver apartado 2.4) y expresarse en términos de un potencial macrocanónico $\Omega(Z, n)$ que va a ser función del número de contraiones multivalentes de diámetro d que forman parte de la estructura cerca de la superficie del macroión (n) [Levin, 2002]:

$$\beta \Omega(Z, n) = \frac{(Z - zn)^2 l_B}{2d(1 + \kappa d)} - M \frac{z^2 l_B n^{3/2}}{2d} + n \ln \left(\frac{\rho_n}{c} \right) - n \quad (5.1)$$

donde l_B la longitud de Bjerrum (ecuación 1.29), M es la *constante de Madelung* cuyo valor es 1.106 para geometrías planas, ρ_n es la densidad de iones n y c es la concentración total de contraiones.

Así pues, el número de contraiones que forme parte de esta estructura en el equilibrio, n^* , puede obtenerse minimizando este potencial:

$$\left. \frac{\partial \Omega(Z, n)}{\partial n} \right|_{n^*} = 0 \quad (5.2)$$

A pesar de que n^* representa el número de contraiones cercanos a la superficie, el valor de la carga efectiva no puede obtenerse simplemente como la diferencia $Z - zn^*$ ya que (en palabras del propio autor) no todos estos contraiones se hallan *condensados electrostáticamente* en la superficie del macroión. Por tanto, el número real que sí lo están se debe calcular a partir de $n^* - n_0^*$, donde n_0^* es el número de contraiones condensados por interacciones no electrostáticas:

$$\left. \frac{\partial \Omega(0, n)}{\partial n} \right|_{n_0^*} = 0 \quad (5.3)$$

De acuerdo con esto, la carga efectiva del coloide se obtiene del siguiente modo:

$$Z_{efectiva} = Z - z(n^* - n_0^*) \quad (5.4)$$

Así pues, a continuación se muestran los resultados obtenidos con este modelo:

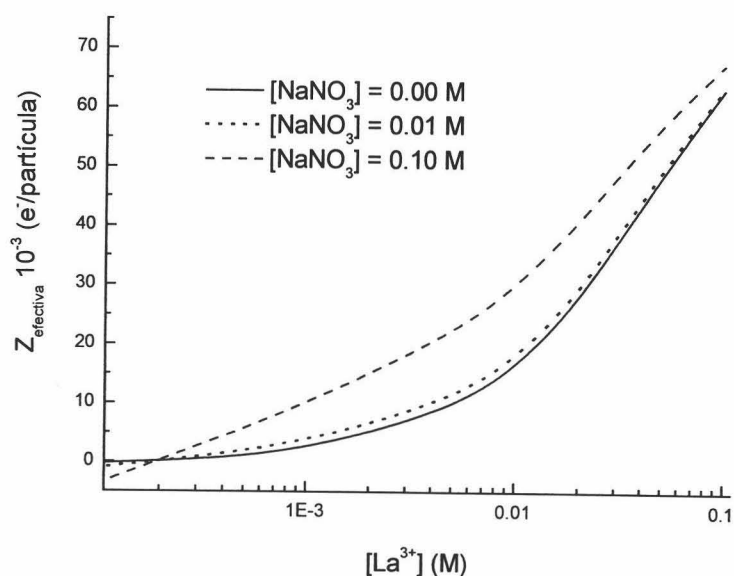


Figura 5.13.- Carga efectiva frente a concentración de contraiones La^{3+} para diferentes concentraciones de $NaNO_3$.

Como puede verse en la esquina inferior izquierda de esta figura, del mismo modo que ocurriera con el potencial difuso en la teoría HNC/MSA, para bajas concentraciones de La^{3+} este modelo predice un incremento del valor absoluto de $Z_{efectiva}$ cuando aumenta la cantidad de $NaNO_3$. Este comportamiento en la región previa a la inversión también se ha observado experimentalmente con la movilidad electroforética (figura 5.12). Por otro lado, a diferencia de

los que ocurre con las medidas de μ_e y los ajustes realizados con la teoría HNC/MSA, en el modelo de Levin la concentración de inversión correspondiente a $Z_{efectiva}=0$ es la misma en los tres casos ($0.2 \cdot 10^{-3}$ M aproximadamente). Esto significa que además de no depender de la densidad de iones monovalentes, este valor es más bajo de lo que cabría esperar a la vista de los resultados experimentales y de las curvas asociadas al MP mostradas con anterioridad.

Con relación a la región *invertida*, al igual que ocurre con la teoría SCL de Shklovskii y colaboradores, en el modelo de Levin se cumple que cuanto mayor es la concentración de contraiones monovalentes más elevada es la carga efectiva invertida. Por tanto, además de no predecir el efecto de saturación, estos modelos basados en la formación de estructuras de contraiones del tipo WC en las proximidades del macroión no reproducen cualitativamente los resultados aquí obtenidos. Así pues, una vez más se pone de manifiesto la importancia que el volumen de exclusión producido por el tamaño de los iones juega en este tipo de fenómenos.

5.3.- Efecto de la densidad de carga superficial en la movilidad electroforética

Como se ha podido comprobar en los resultados anteriores, la densidad de carga superficial de las partículas de látex juega un papel importante en el fenómeno de sobrecarga. De hecho la inversión de movilidad electroforética sólo se ha podido encontrar experimentalmente para el sistema más cargado y en presencia de electrolito 3:1. Así pues, el hecho de que el látex JL1 tenga el mismo tipo de grupo superficial que el SN10 (sulfonato) y que el tamaño de ambos sistemas sea similar, implica que el responsable de que no se

haya producido un cambio en el signo de μ_e por efecto de los iones se debe al reducido valor de σ_0 del primero.

Desde un punto de vista teórico, en el capítulo 2 se indicó que los MP predicen un comportamiento diferente del MGC clásico para la dependencia entre el potencial difuso y la densidad de carga superficial. La relación entre ambas magnitudes no es siempre monótona, en el caso de contraiones multivalentes se aprecia claramente como las curvas $|\psi_d|$ frente a $|\sigma_0|$ muestran un máximo (ver figuras 2.5 y 2.6). Suponiendo que existe una estrecha relación entre el potencial difuso y la movilidad electroforética (que es accesible mediante electroforesis), el objetivo de esta sección es tratar experimentalmente esta cuestión. Para ello se utilizará un látex donde la densidad superficial de carga es función del pH. De este modo conocida la relación σ_0 -pH (figuras 3.4 y 3.5), se puede obtener la dependencia anterior realizando medidas de μ_e frente al pH [Martín Molina et al., 2002].

Los látex empleados a tal efecto son el amino MH3 y el CC2 que es de tipo carboxilo. Conviene señalar que en el primero de éstos la carga superficial es positiva y por tanto se tendrá que los contraiones se corresponderán con los aniones procedentes del electrolito.

En la figura 5.14 se muestran los resultados experimentales y ajustes teóricos realizadas con el MGC y MP para el látex MH3, utilizando dos concentraciones distintas del electrolito MgSO_4 .

Como ya se ha comentado, en este caso el contraión es la molécula SO_4^{2-} cuyo tamaño no ha podido encontrarse en la bibliografía, sin embargo, se ha realizado una estimación de su valor a partir del tamaño de los átomos que componen la molécula así como del correspondiente al enlace que los mantiene unidos. En particular, de acuerdo con los datos que pueden encontrarse en [Israelchvili, 1992], se ha estimado que el tamaño del enlace S-O es 0.17 nm (0.104

y 0.066 nm del átomo sin hidratar de azufre y oxígeno, respectivamente). Como los átomos de oxígeno situados en torno al de azufre presentan un radio de 0.15 nm, el tamaño del ion SO_4^{2-} no hidratado resulta ser de 0.32 nm aproximadamente. Por otro lado, dado que los aniones tienden a hidratarse menos que los cationes y analizando de nuevo los valores encontrados en la citada referencia, se concluye que el aumento del radio debido a este efecto podría ser del orden de 0.1 nm. En consecuencia, el tamaño de esta molécula hidratada no debe presentar a priori demasiadas variaciones respecto al de un catión divalente en las mismas condiciones. Este es el motivo por el que se ha elegido el valor $a=0.43$ nm para realizar los ajustes con el MP.

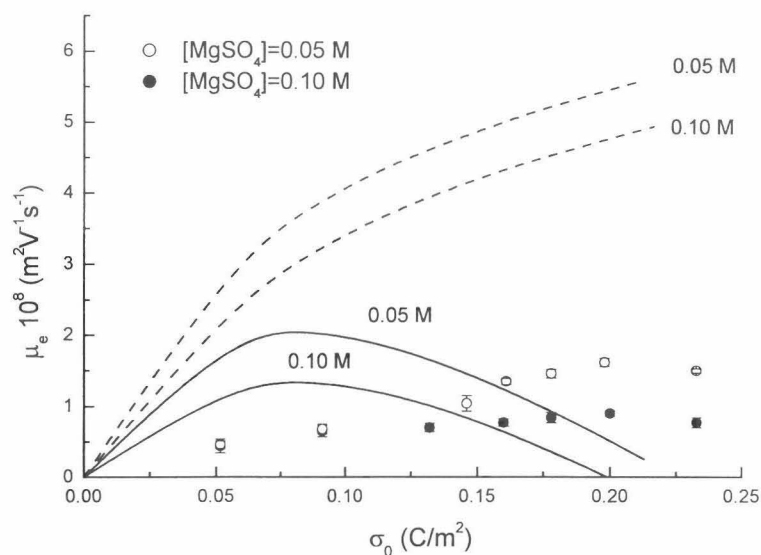


Figura 5.14.- Movilidad electroforética en función de σ_0 para el látex MH3. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según el MGC (líneas discontinuas) y el MP con $a=0.43$ nm (líneas continuas) para distintas concentraciones de electrolito MgSO_4 .

En relación con los datos experimentales, lo más característico es que no se observa cambio en el signo de la movilidad en ninguno de los dos casos. En ambos se aprecia como μ_e crece con σ_0 hasta alcanzar un valor máximo y después disminuye ligeramente sin llegar en ningún momento a tomar valores negativos. También se cumple que la movilidad es superior cuando la concentración de electrolito es más pequeña.

En cuanto a los ajustes teóricos, el MGC predice un comportamiento monótono creciente de la movilidad con la densidad de carga superficial similar al encontrado en el potencial difuso (figura 2.5) y en general, da lugar a valores muy alejados de los datos experimentales. Por otro lado, aunque las movilidades correspondientes al MP son del mismo orden que las experimentales, la teoría predice una tendencia a invertir el signo de μ_e que no se ha podido constatar empíricamente. Existen varias posibilidades para tratar de justificar estas discrepancias. En primer lugar hay que señalar que en los cálculos realizados con las ecuaciones HNC/MSA se ha utilizado un valor de a constante. En la sección anterior se comentó que si bien las funciones de correlación de corto alcance en las inmediaciones de la superficie pueden aproximarse por las correspondientes al seno de la disolución, puede darse el caso en el que los contraiones sufran un proceso de deshidratación originado por la carga superficial del macroión [Grygiel et al., 1995]. De acuerdo con esto, el uso de un valor constante en el radio de los iones puede suponer una fuente de error que propicie que el modelo no ajuste los datos experimentales. Con el fin de estudiar más a fondo este aspecto, se realizaron nuevos ajustes teóricos en los que el parámetro a es función de σ_0 . Los resultados pueden verse en la figura 5.15 donde se ha modificado la escala con objeto de apreciar mejor los nuevos ajustes.

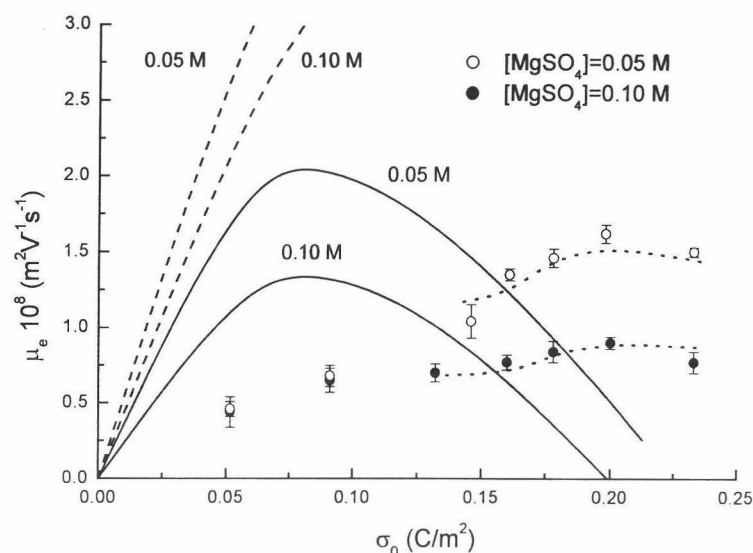


Figura 5.15.- Movilidad electroforética en función de σ_0 para el látex MH3. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según el MGC (líneas discontinuas); MP con $a=0.43$ nm (líneas continuas) y MP con a variable (líneas punteadas), para distintas concentraciones de electrolito $MgSO_4$.

Como puede apreciarse en esta figura, cuando se usa un radio iónico variable el MP puede reproducir bien los datos experimentales correspondientes a la región de alta densidad de carga superficial. Los valores de a escogidos pueden encontrarse en la figura 5.16 donde se ha representado el radio hidratado como una función de σ_0 . Llegado a este punto conviene subrayar que esta dependencia es puramente fenomenológica y aunque está basada en el efecto de deshidratación encontrada en iones como el Eu^{3+} , los resultados aquí obtenidos no obedecen a medidas de esta magnitud sino que son consecuencia de utilizar a como un parámetro de ajuste. Por otro lado, dado que no se



conoce con exactitud el tamaño de la molécula SO_4^{2-} hidratada, sólo se han seleccionado valores que guardan cierta coherencia con los encontrados dentro del margen de error de cationes divalentes [Martín Molina et al., 2002].

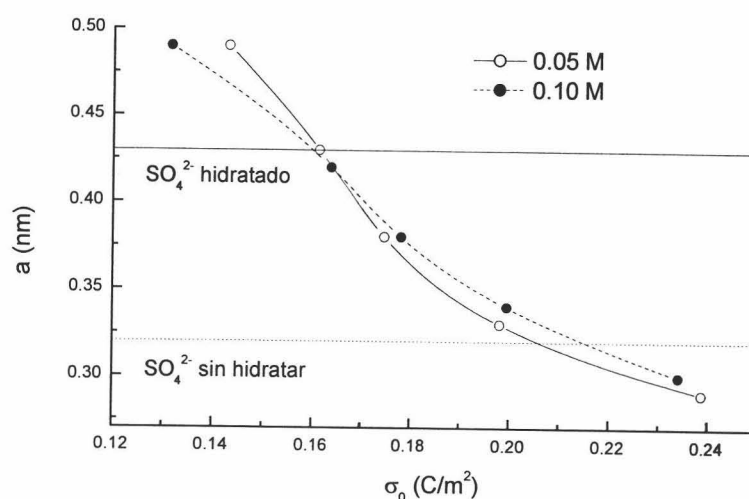


Figura 5.16.- Radio iónico en función de σ_0 para el látex MH3 en presencia de las concentraciones de MgSO_4 : 0.05 M (círculos huecos) y 0.10 M (círculos rellenos).

Esta supuesta dependencia del radio iónico con la carga del sistema no es la única opción para tratar de ajustar los resultados experimentales con los modelos propuestos. Otra posibilidad para justificar las discrepancias mostradas en 5.14 puede ser la adsorción de iones por interacciones no electrostáticas sobre la superficie de las partículas. En este sentido se ha observado que para algunos látex de carga variable, ésta es función de la concentración de electrolito [Behrens et al., 2000]. Así pues, es probable que el látex MH3

presente una densidad de carga difusa que sea muy inferior a los valores de σ_0 obtenidos por valoración mostrados en la figura 3.4. Por tanto, si se supone que existe una adsorción de origen químico entre los iones procedentes de la disolución con los grupos funcionales del látex, la figura 5.14 debería ser reformulada en términos de σ_d . De este modo, suponiendo para ambas concentraciones de MgSO_4 se cumple que $\sigma_d=0.4\sigma_0$, la gráfica anterior quedaría como puede verse en la figura 5.17.

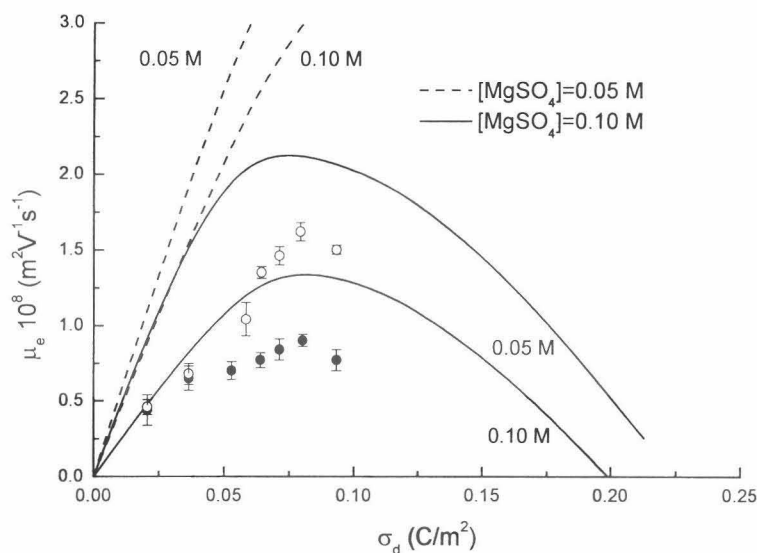


Figura 5.17.- Igual que 5.14 pero suponiendo que hay adsorción específica tal que $\sigma_d=0.4\sigma_0$.

En esta ilustración se aprecia como ahora el MP es capaz de reproducir, al menos cualitativamente, el comportamiento de la movilidad experimental así como el máximo que ésta alcanza cuando

aumenta la carga del sistema. Ahora bien, conviene señalar que la elección del valor de σ_d es puramente fenomenológica, es decir, se ha usado como parámetro de ajuste del mismo modo que en la figura 5.1a. Sin embargo, a diferencia de aquella experiencia, aquí se ha empleado un látex con propiedades distintas a la del sulfonato y sobre el cual puede haber un fenómeno de adsorción específica de contraiones.

Respecto al látex carboxilo, las medidas fueron llevadas a cabo utilizando $Mg(NO_3)_2$ como electrolito. En este caso los valores de densidad de carga superficial que se han alcanzado son más elevados que en el caso anterior. En la gráfica 3.5 se aprecia la variación de σ_0 con el pH y aunque en ella se muestran valores de carga de hasta $-1.75 C/m^2$, en las experiencias realizadas con el látex CC2 el valor máximo de σ_0 es $-0.40 C/m^2$ (que se corresponde con un pH=6 aproximadamente). La razón de por qué no se han empleado valores de pH más altos que dieran lugar a densidades de carga superiores, es que cuando la concentración de electrolito es elevada y el pH aumenta por adición de NaOH, se produce una reacción de hidrólisis que da lugar a la formación de hidróxidos $Mg(OH)_2$ que interfieren en las medidas de electroforesis. Por este motivo realizaron los cálculos oportunos a través de la constante de formación de este complejo y así elegir el intervalo de pH más adecuado para las concentraciones de sal empleadas. En particular se estimó que para una concentración de 0.05 M de este tipo de electrolito y un pH inferior a 6, la cantidad de hidróxidos formados era despreciable [Burriel Martí et al., 1985].

Así pues, a continuación se muestran los resultados correspondientes al látex CC2 en las condiciones que se acaban de indicar [Martín Molina et al., 2002]:

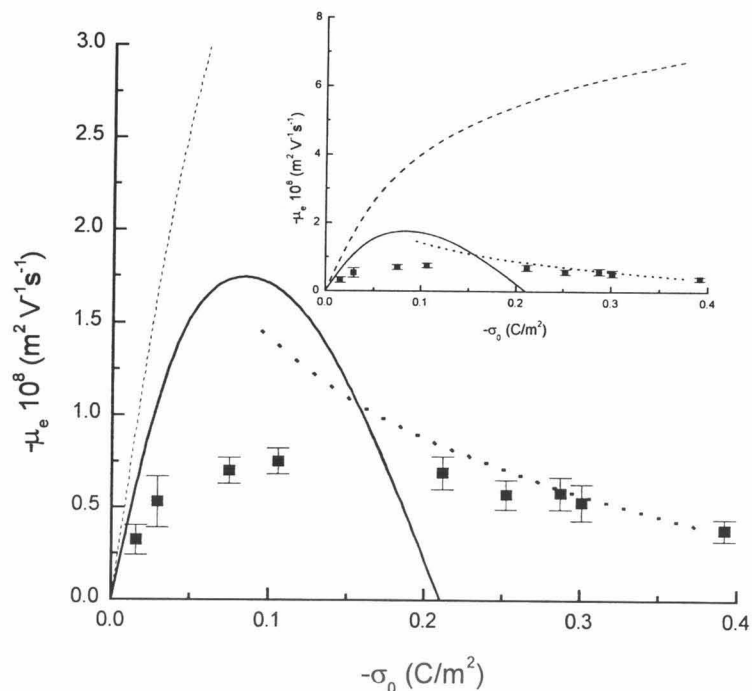


Figura 5.18.- Movilidad electroforética en función de $-\sigma_0$ para el látex CC2 para una concentración de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ de 0.05 M. Valores experimentales (símbolos); ajustes teóricos según el MGC (líneas discontinuas); MP con $a=0.43$ nm (líneas continuas) y MP con a variable (líneas punteadas).

Con relación a esta gráfica conviene destacar que al igual que en el caso anterior, los resultados experimentales muestran la existencia de un máximo en las curvas de $|\mu_e|$ frente a $|\sigma_0|$ sin que se aprecie un cambio en el signo de la movilidad. Nuevamente, el MGC predice un comportamiento monótono en la movilidad muy alejado del que se observa experimentalmente. En cuanto al MP, cuando se escoge un valor constante del radio iónico, (0.43 nm en este caso) la teoría

predice un máximo del valor absoluto de la movilidad más acentuado que el experimental, es más, según este modelo la μ_e invierte su signo para valores de $|\sigma_0|$ mayores a 0.22 C/m^2 . Ahora bien, si en lugar de usar un valor de a constante se supone una dependencia de esta magnitud con la densidad de carga superficial (figura 5.19) por el efecto de deshidratación comentado anteriormente, la curva teórica podría reproducir relativamente bien los datos experimentales para valores de $|\sigma_0| > 0.20 \text{ C/m}^2$. Supuesto este efecto de reducción de a y dado que en este caso los valores absolutos de densidad de carga superficial son superiores a los alcanzados con el látex MH3, el intervalo de valores del tamaño iónico empleado para ajustar las medidas es mayor que en este último caso.

Llegado a este punto conviene recordar que cuando se compararon los resultados de las ecuaciones HNC/MSA con los correspondientes a las expresiones AHNC para contraiones divalentes (figura 2.8), se puso de manifiesto que para concentraciones del orden a las empleadas en 5.18 y $|\sigma_0| < 0.30 \text{ C/m}^2$, no había grandes diferencias entre un tratamiento u otro. Es decir, bajo estas condiciones las funciones de correlación de corto alcance entre iones cerca de la superficie pueden aproximarse por aquellas que se tienen en el seno de la disolución (ver apartado 2.3.1.iii) y por tanto no cabría esperar grandes diferencias en el tamaño de los iones. Sin embargo, por encima de este valor de carga la HNC/MSA predice una reducción de $|\mu_e|$ más acentuada que el otro modelo. Estas discrepancias ponen de manifiesto que debe haber sensibles diferencias en las funciones de correlación de corto alcance según la distancia que las separe de la superficie cargada. Una manera de incluir este efecto en los resultados mostrados en 5.18 podría ser reduciendo el tamaño iónico lo cual estaría de acuerdo con el proceso de deshidratación de los iones por el efecto de la carga discutido en el caso anterior.

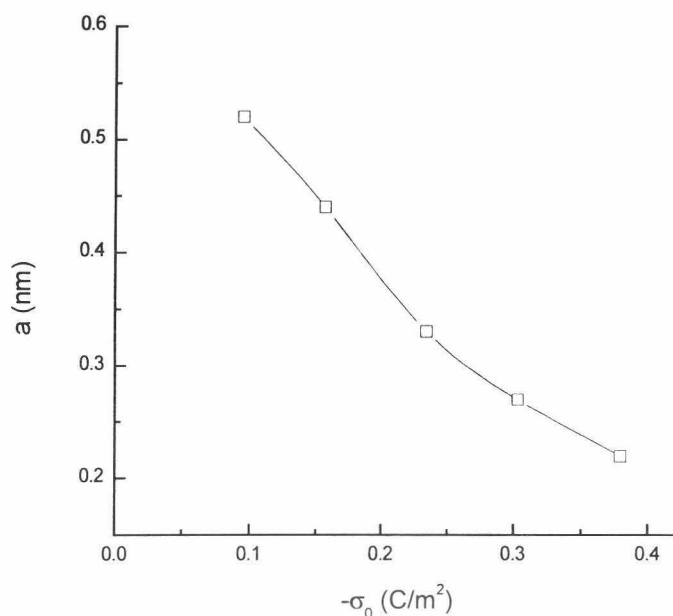


Figura 5.19.- Radio iónico en función de $-\sigma_0$ para el látex CC2 en presencia de 0.05 M de $Mg(NO_3)_2$.

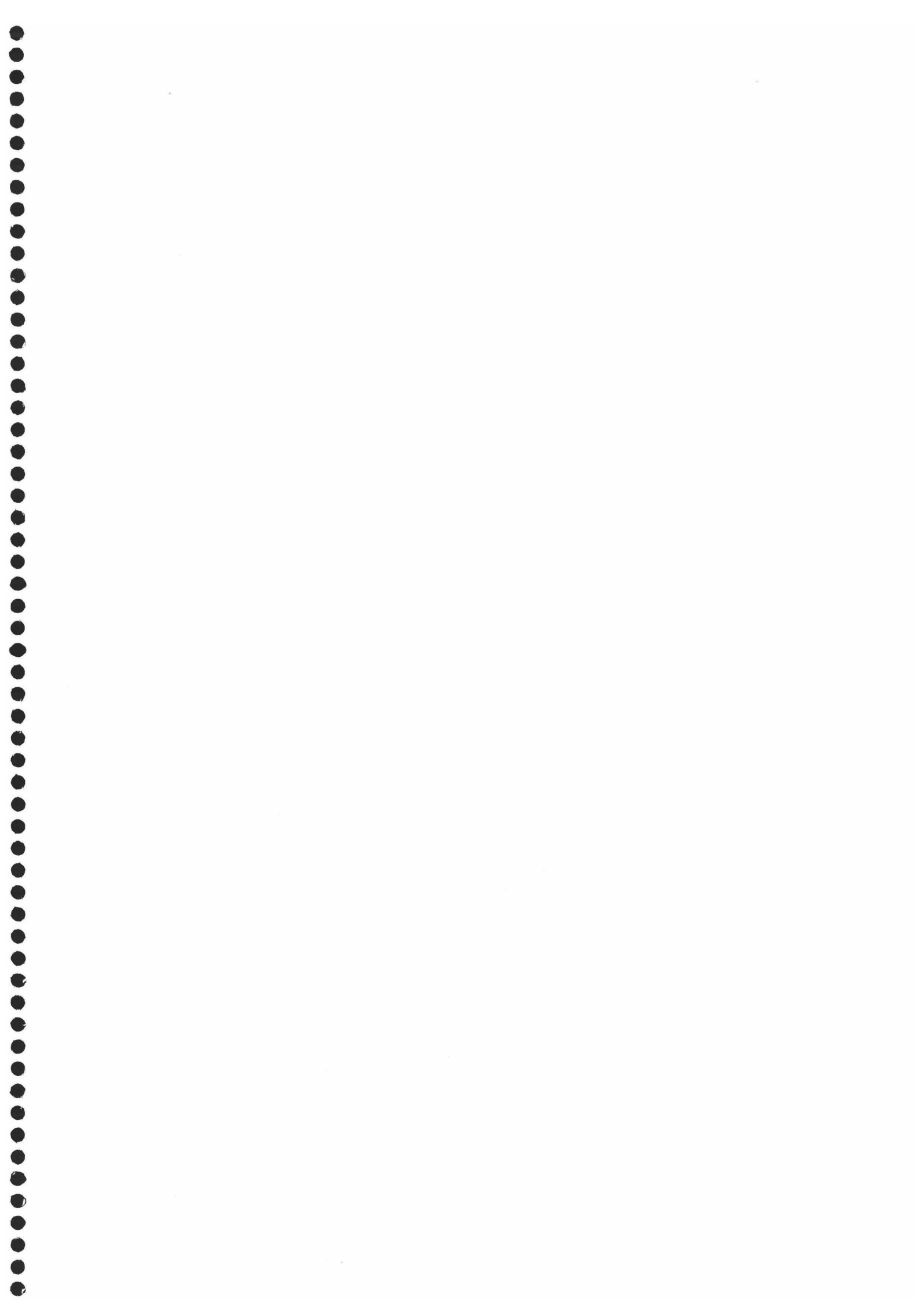
Respecto a la suposición de adsorción específica, aunque pudiera producirse este fenómeno en la superficie de las partículas del látex CC2, los modelos teóricos serían incapaces de ajustar los resultados experimentales. Si bien el MP de DCE seguiría exhibiendo mejores ajustes que el modelo clásico.

Independientemente de qué modelo ajusta mejor los resultados experimentales mostrados en estas gráficas, conviene señalar que la existencia del máximo en curvas del tipo $|\psi_d|$ frente a $|\sigma_0|$ también ha sido verificada con otros sistemas coloidales. En particular, D. A. Haydon y colaboradores observaron este fenómeno en su estudio de la

interfaz *n-decano/agua* en presencia de electrolito monovalente [Haydon, 1960; Brendan et al., 1975]. Según estos autores, aunque el tamaño de los iones puede influir en la aparición de dicho máximo, el hecho de que éste se aprecie a concentraciones de sal muy bajas hace pensar que debe haber otras causas adicionales que los justifiquen. Más recientemente, Q. R. Huang y colaboradores han observado que en determinados dendrímeros la movilidad electroforética decrece (en valor absoluto) conforme aumenta su grado de ionización por encima de un valor crítico [Huang et al., 2000]. Este efecto es equivalente a la aparición de un máximo en curvas $|\mu_e|$ frente a $|\sigma_0|$ que según sugieren los propios autores, puede deberse a un efecto de adsorción de contraiones. Con relación a estas últimas experiencias, Lozada Cassou y colaboradores mantienen que éste máximo surge como consecuencia del tamaño de los iones y no puede ser descrito correctamente mediante un MEC por encontrarse bajo condiciones de $\kappa R_0 < 3$ [Lozada Cassou et al, 2001]. En cualquier caso, a pesar de que el origen de este máximo en este tipo de experiencias sigue siendo objeto de debate, lo que sí parece claro es que su presencia no puede ser justificada mediante tratamientos clásicos de DCE.

Por último y antes de finalizar este capítulo, convendría resaltar brevemente aquellos resultados más significativos que se han alcanzado con relación a los ajustes teóricos de las distintas experiencias de electroforesis llevadas a cabo. En general la inclusión del tamaño iónico mejora las predicciones teóricas y en la mayor parte de los casos este factor es suficiente para que el MP de DCE basado en las ecuaciones integrales HNC/MSA sea capaz de ajustar relativamente bien los resultados experimentales. No obstante, en determinadas situaciones este modelo parece sobreestimar el tamaño iónico y predice un efecto de sobrecarga más notable que el encontrado mediante las medidas de movilidad. Tal es el caso de altas

concentraciones de electrolito 3:1 con látex cuya carga superficial no depende de las condiciones del medio. Aunque este caso se estudiará más a fondo en el capítulo de simulación, es conveniente señalar que a pesar de que el MPR es más complejo numéricamente que los modelos clásicos, este tratamiento de la DCE es bastante simple en el sentido de que parte de una serie de hipótesis que no se corresponden con la realidad, a saber, supone que el medio es un continuo cuya constante dieléctrica es constante y que el tamaño de los iones y contraiónes es exactamente el mismo. Por otro lado, se ha comentado que existen distintas suposiciones que en algunos casos podrían mejorar los ajustes teóricos. En particular, se ha señalado la posibilidad de que haya fenómenos de adsorción específica de iones en las superficies de las partículas y que el plano de cizalladura no tiene por qué coincidir con el PEH. Con relación a estas consideraciones, resulta lógico pensar que si han de ser incluidas en la teoría para mejorar sus predicciones, éstas deberían efectuarse en aquellos modelos que sean más completos y no en otros donde se desprecien aspectos tan importantes como es el tamaño de los iones. Téngase en cuenta que el MPR presentado en esta tesis tan sólo considera interacciones electrostáticas muy elementales (las que corresponden a esferas homogéneamente cargadas) y aquellas de tipo estérico derivadas de la existencia de un volumen de exclusión iónico. Así pues, un estudio más profundo de la DCE podría incluir interacciones más complejas que puedan dar lugar a fenómenos de adsorción de iones que pueden depender o no, de la naturaleza química de la superficie cargada y del ion.



Capítulo 6.- Simulación Monte Carlo

6.1.- Introducción

En el capítulo anterior se puso de manifiesto que en general la inclusión del tamaño de los iones en los modelos teóricos de DCE permite ajustar relativamente bien los resultados experimentales de movilidad electroforética. No obstante, bajo determinadas condiciones se observan discrepancias entre las medidas de μ_e y los resultados del MP basado en las ecuaciones integrales HNC/MSA. Este es el caso de concentraciones de electrolito 3:1 en las cuales la movilidad tiene signo opuesto a σ_0 ; mientras el MP predice un aumento en $|\mu_e|$ a medida que crece la densidad de iones multivalentes en el medio, experimentalmente se observa que la movilidad (en valor absoluto) alcanza un máximo a partir del cual permanece prácticamente constante (figura 5.10). Así pues, el presente capítulo tiene como objetivo estudiar este caso particular a través de simulaciones por ordenador basadas en el método MC (apartado 1.5). De esta manera se pretende justificar las discrepancias que se acaban de comentar o al menos, aportar más información acerca de cómo evoluciona el sistema bajo estas condiciones tan extremas. Si bien el acuerdo entre simulación MC y la teoría HNC/MSA ha sido corroborada en distintas ocasiones para electrolitos 1:1, 2:1 y 2:2, [Lozada Cassou et al., 1982; Degève et al., 1993 y 1995], en el caso de sales 3:1 aún no se ha realizado tal comprobación por lo que estos resultados suponen una interesante novedad.

De acuerdo con esto, el capítulo está estructurado como sigue: en primer lugar se presentarán los métodos más comunes para el cálculo de energía potencial del sistema con objeto de poder implementar el algoritmo de metrópolis en el caso que nos ocupa. En

particular, se hablará de las *técnicas de truncación* y de las *sumas de Ewald* y seguidamente se describirá con más detalle una modificación a las primeras conocida como *aproximación de la distribución continua de carga*. Una vez conocida la manera de calcular la energía del sistema, se hará una breve descripción del funcionamiento del programa de ordenador que se ha diseñado así como de los parámetros técnicos que determinan su correcto funcionamiento. Finalmente se presentarán los resultados obtenidos a través de la simulación y se compararán con aquellos calculados a partir de las ecuaciones HNC/MSA.

6.2.- Cálculo de la energía potencial de interacción. Aproximación de la distribución continua de carga

En los apartados 1.5.1 y 1.5.2 se describió la manera de obtener la función de distribución radial en el equilibrio a través del algoritmo de metrópolis. Básicamente, la estrategia a seguir consistía en generar aleatoriamente una configuración de partículas dentro de un cubo o caja con las dimensiones apropiadas, aplicar condiciones de contorno periódicas y crear nuevas configuraciones a partir de la primera moviendo las partículas de manera aleatoria. Un movimiento será aceptado o no, dependiendo de si el proceso es energéticamente favorable o en su defecto, si cumple cierto criterio estadístico. De esta manera, después de repetir el proceso un número de veces suficiente para que el sistema alcance una configuración representativa del equilibrio, el cálculo de la función $g(r)$ se realiza a partir de la ecuación 1.56 siguiendo las pesquisas expuestas en esa sección. Por tanto, la clave del procedimiento reside en el cálculo de la energía potencial de una determinada configuración. A priori ésta debería calcularse considerando todas las interacciones de cada una de las

partículas con el resto, que en general es un conjunto extremadamente grande de partículas. Sin embargo, en la práctica se suele hacer uso de dos tipos de aproximaciones: *técnicas de truncación de fuerzas intermoleculares* y *sumas de Ewald* [Sesé Sánchez et al., 1990a]. A continuación se hará una breve descripción de ellas y se ilustrará un ejemplo de aplicación de una de las técnicas pertenecientes al primer grupo.

6.2.1.- Técnicas de truncación de fuerzas intermoleculares

Estas aproximaciones consisten en definir una distancia determinada de manera que en la sumatoria de energía sólo se incluyan las interacciones entre partículas que disten menos de esa longitud. Esta aproximación se divide a su vez en dos clases: *radio de corte* en donde cada partícula de la caja central interactúa con todas aquellas que se encuentren dentro de una esfera de radio R_c centrada en la primera. Las partículas contenidas en la esfera pueden formar parte del cubo original o estar fuera de él. Respecto a la longitud de R_c , ésta se fija con antelación y normalmente se escoge un radio igual a la mitad de la arista de la caja. La segunda técnica de truncación se conoce como *método de mínima imagen* y con ella se consideran todas las interacciones de una partícula del cubo central con aquellas que estén dentro de un cubo homólogo al primero y centrado en esa partícula [Sesé Sánchez et al., 1990a; Torrie et al., 1980]. Por otro lado, una de las mayores dificultades que puede surgir cuando se simulan sistemas formados por partículas cargadas es el cálculo de la energía correspondiente a interacciones de largo alcance. En este caso el error cometido por los métodos de truncación puede ser considerable ya que en ellos no se tienen en cuenta las interacciones con partículas situadas más allá de un volumen finito centrado en cada una de las que se encuentra en el cubo original. Con objeto de paliar

este efecto uno podría hacer más grandes las dimensiones de simulación, sin embargo esto implicaría un aumento significativo en la duración de las simulaciones. Como alternativa a esta solución, en las últimas tres décadas se han venido desarrollado diversas modificaciones a esta técnicas entre las que cabe destacar la *aproximación de la distribución continua de carga* o simplemente *método del continuo*. Antes de describir en qué consiste dicha técnica, se ha realizado una experiencia que tiene como finalidad comprobar la validez de nuestro programa cuando se usan aproximaciones de truncación tradicionales para el caso de un fluido monoatómico. En este tipo de sistemas la energía potencial de interacción entre partículas puede calcularse a través de una expresión del tipo Lennard-Jones 12-6 (ecuación 1.17 y figura 1.3a).

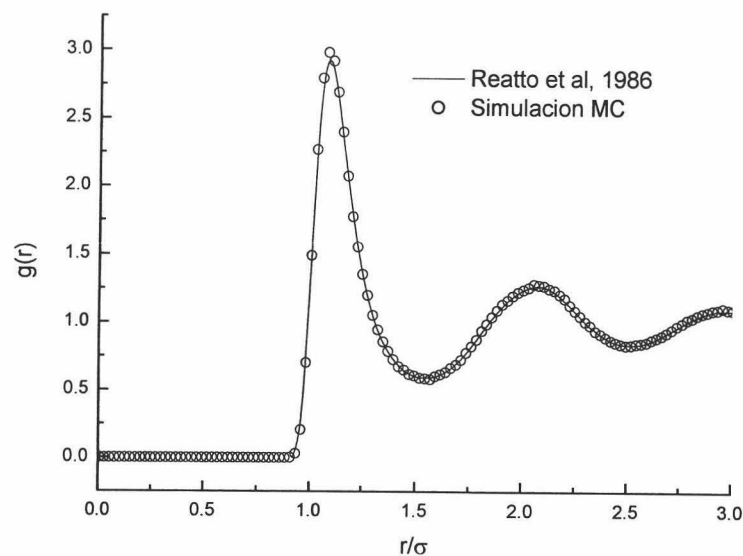


Figura 6.1.- Función $g(r)$ de un fluido monoatómico obtenida por simulación MC (símbolos) y según valores tabulados en la bibliografía (línea).

En la figura 6.1 se ha comparado la función de correlación radial de un líquido monoatómico obtenida mediante una simulación MC basada en el método de la mínima imagen, con los valores de esta función tabulados en la bibliografía [Reatto et al., 1986]. Como puede apreciarse el acuerdo entre los valores extraídos de nuestra simulación y aquellos pertenecientes a la citada referencia además de ser excelente, coincide con el aspecto mostrado en la figura 1.2 para un sistema de este tipo. En particular, las características de la simulación fueron las siguientes: 216 partículas en una caja cuadrada de 2.6072 nm de arista, 498690 configuraciones en total (de ellas 43200 de termalización) y un paso en el movimiento de partícula de 0.05 nm. El líquido en cuestión estaba formado por partículas esféricas de diámetro $\sigma=0.41$ nm que junto con el parámetro $\varepsilon=(0.75\beta)^{-1}$, definen la energía potencial de interacción a pares del tipo 1.17.

6.2.2.- Sumas de Ewald

Como alternativa a las aproximaciones de truncación de fuerzas intermoleculares, la técnica de Ewald consiste en sumar todas las interacciones posibles sobre todos las cajas que se han generado en torno al original para crear las condiciones periódicas. Debido a la periodicidad del sistema, esta segunda técnica pueda introducir correlaciones erróneas en los resultados finales. Por este motivo normalmente las aproximaciones de truncación se emplean con más frecuencia en la práctica [Sesé Sánchez et al., 1990a; Torrie et al., 1980]. No obstante, existen modificaciones a este método que consisten en dividir esa sumatoria en dos términos exponenciales, uno de corto alcance evaluado en el espacio real y otro de largo alcance cuya forma analítica puede ser evaluada en el espacio de Fourier. Esta es la base del *método de Lekner* [Lekner, 1990], que entre otros tiene como objetivo corregir los errores intrínsecos de las sumas de Ewald.

En cualquier caso, en nuestras simulaciones se ha optado por una modificación de la técnica de truncación de la mínima imagen para realizar el cálculo de la energía del sistema por lo que no se va a profundizar más sobre otras tácticas alternativas. Sin embargo, para un mayor conocimiento acerca de las sumas de Ewald así como de algunas de sus más recientes modificaciones, puede consultarse la referencia [Holm et al., 2001] así como las fuentes que en ella se citan.

6.2.3.- Aproximación de la distribución continua de carga

En el caso que nos ocupa, la situación es muy diferente a la de un fluido monocomponente ya que el sistema consta de una superficie plana, infinita e impenetrable con una distribución de carga homogénea σ_0 en presencia iones de radio a y valencias $z > 1$ y 1 , para contraiones y coiones respectivamente. En este caso las condiciones periódicas se aplican en las direcciones paralelas al plano y el método de la mínima imagen podría implicar errores significativos en el resultado final debido a que las interacciones entre los iones es de tipo coulombiano puro y podrían truncarse a distancias demasiado cortas. Así pues, es necesario hacer uso de una modificación que tenga en cuenta este aspecto. En nuestro caso se optó por utilizar el método del continuo que en su idea original consistía en suponer que todas las partículas que no están contenidas en el cubo central se aproximan a un medio continuo cuyo potencial, $V^{ext}(x)$, es función de la distancia perpendicular al plano cargado y ha de calcularse en cada caso [Torrie et al. 1979, 1980 y 1982]. En este sentido, W. van Megen y colaboradores estudiaron el efecto de las dimensiones de la caja en la simulación de una DCE plana con un MPR [Van Megen et al., 1980]. Según estos autores, en sistemas donde σ_0 toma los valores 0.0177 y 0.0439 C/m² y la concentración de electrolito monovalente es 0.1 y 1

M respectivamente, los resultados de aplicar la técnica de truncación del radio de corte para el cálculo de la energía de interacción dependían claramente de las dimensiones del cubo. En particular, en el mayor de los casos una caja de volumen 40×21.213^2 (en unidades del diámetro iónico $2a=0.425$ nm) seguía presentando discrepancias respecto a simulaciones con cubos de dimensiones más pequeñas. Así pues, estos autores concluyeron que en procesos de simulación donde tengan lugar interacciones de largo alcance había que modificar las técnicas de truncación tradicionales. Con este objetivo emplearon con éxito el método del continuo anteriormente descrito (ver figuras 4-7 de la citada referencia).

En nuestro caso, el método del continuo ha sido modificado con objeto de facilitar el cálculo de $V^{ext}(x)$. En concreto, se hará coincidir el plano cargado con una superficie paralela a las direcciones z e y , en segundo lugar se construirá la caja central con las dimensiones $L \times W \times W$ en las direcciones del espacio x , z e y ; por último, se supondrá que existe un cilindro de radio $W/2$ circunscrito en la caja, de manera que fuera de él se tendrá un continuo de carga. A diferencia del modelo original en donde el continuo viene delimitado por la caja central entera [Torrie et al., 1980], en nuestro caso los iones que pertenezcan al cubo original pero se hallen fuera del cilindro son considerados como parte del continuo. La razón de este cambio se debe a que aprovechando la simetría cilíndrica, la expresión resultante para el potencial externo es más sencilla que cuando se consideran dimensiones rectangulares.

Así pues, considerando el disolvente como un medio continuo con una permitividad dieléctrica constante (como en el MP), la energía total asociada a una configuración dada será suma de tres términos:

$$U_{total} = U_{ion-ion}(r) + U_{ion-plano}(x) + U_{ion-continuo}(x) \quad (6.1)$$

El primero, se corresponde con la energía de interacción coulombiana entre dos iones (denotados con los subíndices i y j) que se encuentran en el interior del cilindro y que están separados a una distancia r entre sus centros:

$$U_{ion-ion}(r) = \begin{cases} \sum_{i>j=1}^{N_{cc}} \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} & si \quad r > 2a \\ \infty & si \quad r \leq 2a \end{cases} \quad (6.2)$$

donde N_{cc} es el número de iones en el cilindro.

En segundo lugar estaría el término de energía correspondiente a la interacción entre un ion i del cilindro, y el plano cargado:

$$U_{ion-plano}(x) = -\frac{\sigma_0 z_i e^2 x}{2\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6.3)$$

Debido a la notación empleada, puede haber cierta confusión entre la dirección del espacio z con la valencia de un ion genérico i , z_i . Por ello se ha preferido usar la coordenada x como aquella transversal al plano.

Por último, para conocer la energía entre un ion i del cilindro y el continuo de carga externo, hay que calcular previamente el potencial $V^{ext}(x)$ que ejerce sobre él. Para ello se divide el espacio en rectángulos paralelos al plano cargado y con espesor dx' , y se calcula el potencial de estos elementos de volumen integrando en la región externa al anillo de radio $W/2$ y altura dx' . De este modo, teniendo en

cuenta que la carga dentro y fuera de este cilindro es la misma, el potencial externo sería igual a:

$$V^{ext}(x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int_0^L \int_0^{2\pi} \int_{w/2}^{\infty} \frac{\rho_{el}(x)}{r_c} r' dx' d\phi' dr' \quad (6.4)$$

donde $\rho_{el}(x)$ es la particularización para el caso lineal de la densidad de carga volúmica definida en (2.5) y r_c es la distancia entre el elemento de volumen $dV=(dx', r'd\phi', dr')$ exterior al cilindro (cuya carga es $\rho_{el}(x)r'dx'd\phi'dr'$), y un punto en el eje del cilindro situado a una distancia x del plano cargado.

Así pues, teniendo en cuenta que $r_c = \sqrt{r'^2 + (x-x')^2}$ y realizando la integración angular, se llega a que:

$$V^{ext}(x) = \frac{\rho_{el}(x)}{2\epsilon_0\epsilon_r} \int_0^L dx' \int_{w/2}^{\infty} \frac{r'}{\sqrt{r'^2 + (x-x')^2}} dr' \quad (6.5)$$

Ahora bien, si denotamos como r'_{max} al límite de integración en la dirección radial y realizamos dicha integral, el resultado es:

$$V_{max}^{ext}(x) = \frac{\rho_{el}(x)}{2\epsilon_0\epsilon_r} \int_0^L dx' \left[\sqrt{r'^2 + (x-x')^2} \right]_{w/2}^{r'_{max}} \quad (6.6)$$

Si ahora se desarrolla el integrando, la expresión anterior quedaría:

$$V_{max}^{ext}(x) = \frac{\rho_{el}(x)}{2\epsilon_0\epsilon_r} \int_0^L dx' \left[\sqrt{r'_{max}{}^2 + (x-x')^2} - \sqrt{\frac{W^2}{4} + (x-x')^2} \right] \quad (6.7)$$

Está claro que si $r'_{max} \rightarrow \infty$, la integral que aparece en (6.7) diverge, por este motivo lo que se suele hacer es restarle r'_{max} al primer término de corchete para evitar esta indeterminación. Esta operación no resta generalidad al problema y simplemente supone hacer un cambio en la referencia del potencial haciendo nulo este término cuando $r'_{max} \rightarrow \infty$.

$$V^{ext}(x) = -\frac{\rho_{el}(x)}{2\epsilon_0\epsilon_r} \int_0^L \sqrt{\frac{W^2}{4} + (x-x')^2} dx' \quad (6.8)$$

Dado que no se tiene información acerca de cual es la distribución de carga fuera del cilindro, la ecuación (6.8) hay que resolverla de manera iterativa.

Una vez calculado el potencial externo, resulta inmediato calcular la energía potencial de interacción entre un ion i del cilindro y el continuo de carga:

$$U_{ion-continuo}(x) = ez_i V^{ext}(x) \quad (6.9)$$

6.3.- Descripción de la simulación

Conocida entonces la variación de energía potencial de una configuración a otra, la simulación MC para calcular la función $g(x)$ de los iones en presencia de un plano cargado se lleva a cabo siguiendo la descripción dada en 1.5. Es decir, en primer lugar se crea una caja como la descrita en el apartado anterior, es decir, un prisma

rectangular de altura L cuya base mide $W \times W$ y está situada en la misma superficie que un plano de carga $\sigma_0 = -0.115 \text{ C/m}^2$. Si el sistema de referencias se sitúa en el centro de la caja, esta superficie coincidirá con las coordenadas $(-L/2, y, z)$. Tanto L como W estarán expresadas en unidades del diámetro iónico el cual se ha escogido de manera que sea el mismo que se utilizó para realizar los ajustes de movilidad con la HNC/MSA. En particular, para el ion La^{3+} se consideró $\alpha = 0.442 \text{ nm}$. En el interior de esta caja se distribuirán de manera aleatoria y sin que se solapen, un número de contraiones tal que teniendo en cuenta la carga del plano y la sal presente en el medio, haga que el sistema resulte eléctricamente neutro. El número total de partículas N , será menor que 1000 en todos los casos y dependerá de la concentración de electrolito y de las dimensiones de la caja. A continuación se aplicarán condiciones periódicas en las direcciones del espacio paralelas al plano cargado y se supondrá que en la superficie $(L/2, y, z)$ existe una pared impenetrable que hará que los iones reboten si intentan atravesarla. Siguiendo con las etapas descritas en 1.5, el siguiente paso será intentar mover aleatoriamente una partícula cualquiera una distancia δ . Este parámetro también se expresará en unidades de diámetro iónico y su valor dependerá del tipo de ion que se intente mover, de las dimensiones de la caja y de la concentración de electrolito. Una vez se establece la nueva posición del ion, se procede al cálculo del incremento de energía ΔU , entre la nueva configuración y la antigua. De este modo, si el proceso es energéticamente favorable ($\Delta U < 0$) o bien se cumple que $\exp[-\beta\Delta U]$ es menor que un número aleatorio entre 0 y 1, el movimiento se acepta. Debido al continuo cambio configuracional del sistema, el potencial externo se calculará cada cierto número de configuraciones con el fin de actualizarlo y no cometer errores en la estimación de la energía potencial de interacción. Este proceso se repite el número de veces que sea

necesario para que el sistema tenga la oportunidad de evolucionar (de manera estadística y no temporal) hacia una configuración estable y que represente el estado de equilibrio del sistema que se está simulando. El cálculo de la función $g(x)$ para cada especie iónica se llevará a cabo mediante la expresión 1.56 y siguiendo el proceso descrito en el apartado 1.5.2. En este caso, al tratarse de una superficie plana en lugar de una partícula esférica, en lugar de discretizar el espacio usando anillos de espesor Δr y contar el número de partículas contenidas en él, se emplearán planos paralelos a la superficie cargada con un espesor igual a $L/100$ en todos los casos.

El cálculo del potencial se describirá posteriormente y una vez se hayan mostrado los resultados correspondientes a la función de distribución $g(x)$ en cada uno de los casos objeto de estudio.

6.4.- Resultados

Como se acaba de indicar, en primer lugar se mostrarán las funciones $g(x)$ correspondientes a las simulaciones llevadas a cabo con electrolito 3:1 en las concentraciones 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 y 0.25 M. Estos resultados serán comparados en cada caso con los obtenidos mediante las ecuaciones integrales HNC/MSA. En segundo lugar se hará uso de estas funciones de distribución para calcular en cada uno de los casos anteriores, el potencial difuso y el valor de la carga a diferentes distancias de la superficie del plano.

6.4.1.- Función de distribución $g(x)$

En cada una de las figuras que se mostrarán a continuación se representarán con símbolos los valores de la función $g(x)$ extraídos mediante simulación y con líneas las curvas teóricas. Los datos

concernientes a cada experiencia se indicarán dentro de la gráfica correspondiente.

i) **Concentración: 0.05 M**

El estudio comienza analizando una concentración de electrolito 3:1 de 0.05 M. De acuerdo con la gráfica 2.6(b), para una concentración de este tipo de sal menor (concretamente 0.02 M), el potencial difuso correspondiente a valores de σ_0 y a como los aquí considerados es próximo a cero. Por tanto, cabe esperar que en este caso la teoría HNC/MSA prediga un potencial invertido.

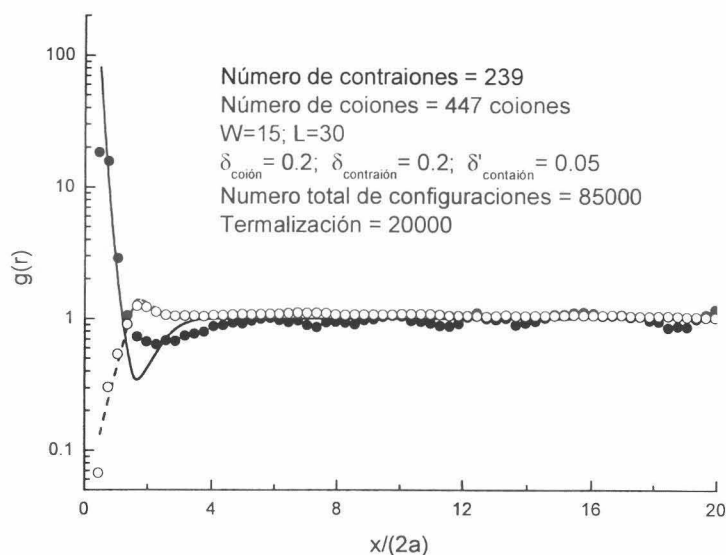


Figura 6.2.- Funciones $g(x)$ según simulación MC (símbolos rellenos para contraiones y huecos para coiones) y mediante ecuaciones HNC/MSA (línea continua para contraiones y discontinua para los coiones). DCE plana con 0.05 M de electrolito 3:1, $\sigma_0 = -0.115 \text{ C/m}^2$ y $a = 0.442 \text{ nm}$.

Antes de discutir los resultados presentados en la figura 6.2, conviene destacar varios aspectos relacionados con la simulación. En primer lugar se ha escogido una caja tal que la longitud de la arista perpendicular al plano es el doble las correspondientes a la superficie paralela al plano. Con esta elección se pretende reducir el efecto de la pared situada en $x=L/2$, ya que en esta dirección no se han aplicado condiciones de contorno periódicas. Por otro lado, dado que los contraiones se sienten más fuertemente atraídos por el plano que los coiones, el parámetro δ de estos últimos será siempre mayor. En el caso de los contraiones, ésta distancia variará según se hallen cerca o lejos del plano. En el primer caso se usará un valor δ' más pequeño ya que cuanto más próximos se encuentren de la superficie cargada, más difícil será que un nuevo movimiento se acepte.

Respecto a los resultados, cabe destacar que el comportamiento de los coiones predicho por la simulación MC es prácticamente idéntico al derivado de las ecuaciones HNC/MSA. Respecto a los contraiones, el acuerdo es excelente para distancias próximas al plano, sin embargo, la magnitud del mínimo que la teoría integral predice es mucho más pequeño en el caso de la simulación. Como ya se comentó en la figura 2.6, la presencia de este mínimo está relacionado con el efecto de sobrecarga en las inmediaciones del plano. Así pues, según los resultados de simulación, a distancias de la superficie donde este mínimo tiene lugar, la distribución de iones difiere en un caso y otro. Por otro lado, como ya se verá en el siguiente apartado, la aparición de ruido en los resultados correspondientes a la simulación creará cierta indeterminación en la estimación del potencial difuso. Por este motivo, es necesario repetir un gran número de veces las experiencias con objeto de reducir el error que ellas se cometan.

ii) **Concentración: 0.075 M**

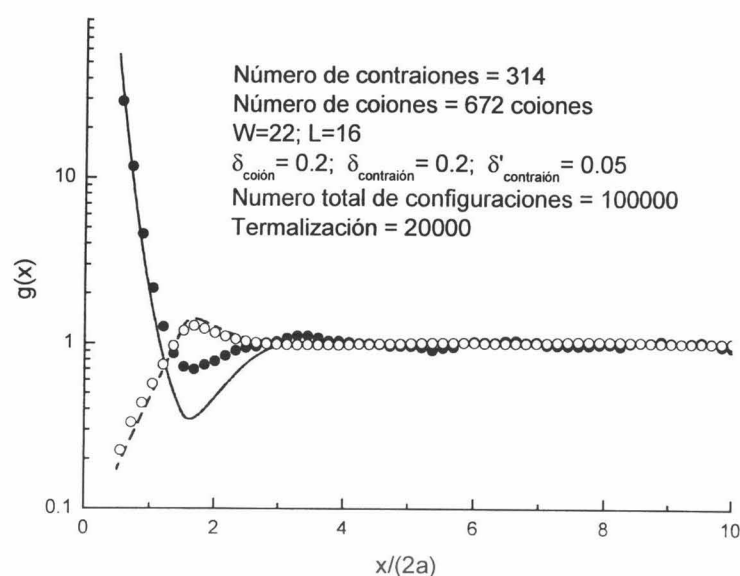


Figura 6.3.- Funciones $g(x)$ según simulación MC (símbolos rellenos para contraiones y huecos para coiones) y mediante ecuaciones HNC/MSA (línea continua para contraiones y discontinua para los coiones). DCE plana con 0.075 M de electrolito 3:1, $\sigma_0 = -0.115$ C/m² y $a=0.442$ nm.

En este caso, el tamaño de la caja varió porque se pudo comprobar que en este caso no era necesario una longitud de L tan elevada como en la experiencia anterior. Por lo demás, el único parámetro que se cambió fue el número de configuraciones el cual se aumentó para reducir el ruido en los resultados.

Con relación a los valores de $g(x)$, al igual que antes el comportamiento de los coiones el mismo en los dos casos mientras

que una vez más, el mínimo en la curva de contraiones según la teoría integral es más acentuado que en el método MC. Según esta última técnica, habría un máximo de contraiones a distancias próximas a cuatro veces el diámetro molecular se aprecia un pequeño máximo que tiende a compensar el defecto de contraiones a distancias menores. En cualquier caso, conviene destacar que una vez más, el acuerdo entre ambos métodos es muy grande en las inmediaciones del plano.

iii) Concentraciones: 0.1 y 0.15 M

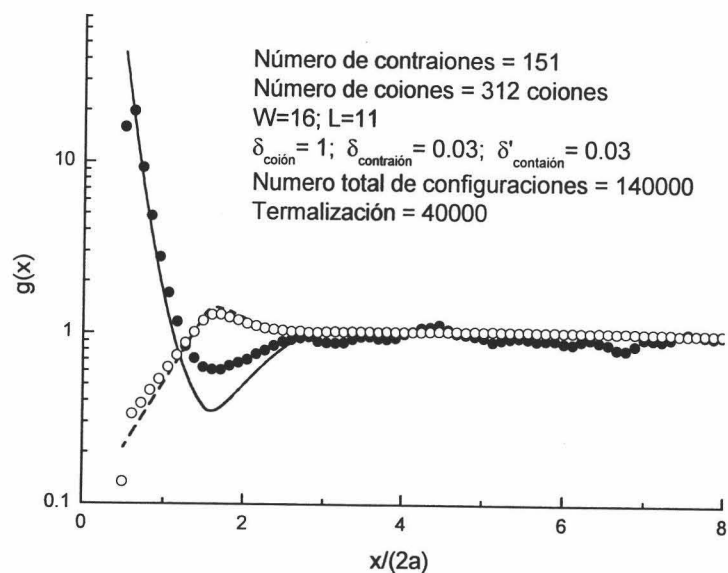


Figura 6.4.- Funciones $g(x)$ según simulación MC (símbolos rellenos para contraiones y huecos para coiones) y mediante ecuaciones HNC/MSA (línea continua para contraiones y discontinua para los coiones). DCE plana con 0.1 M de electrolito 3:1, $\sigma_0 = -0.115 \text{ C/m}^2$ y $a = 0.442 \text{ nm}$.

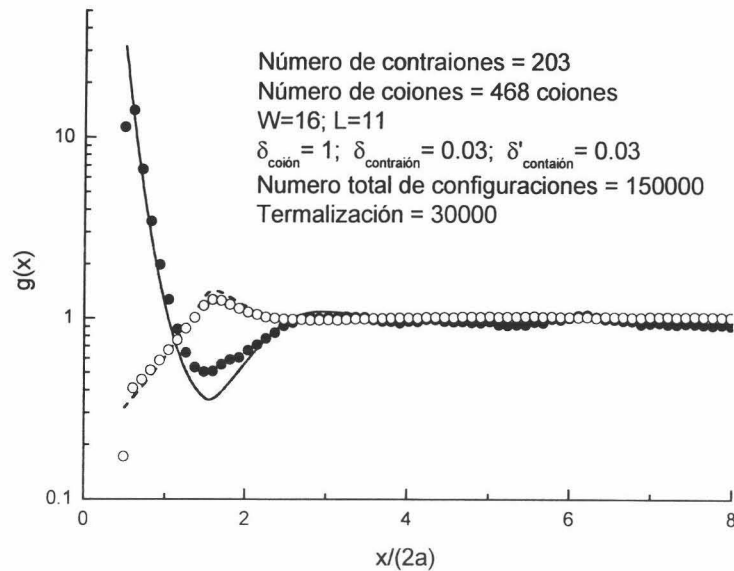


Figura 6.5.- Funciones $g(x)$ según simulación MC (símbolos rellenos para contraiones y huecos para coiones) y mediante ecuaciones HNC/MSA (línea continua para contraiones y discontinua para los coiones). DCE plana con 0.15 M de electrolito 3:1, $\sigma_0 = -0.115 \text{ C/m}^2$ y $a = 0.442 \text{ nm}$.

Como se observa en estas dos figuras, se han mantenido las dimensiones de la caja de la experiencia anterior y se ha aumentado considerablemente el valor del parámetro δ tanto para los coiones como para los contraiones, en este último caso se ha utilizado el mismo valor independientemente de la posición que éstos ocupen.

A excepción del mínimo, el análisis de estas dos experiencias es análogo al de casos anteriores, es decir, existe un buen acuerdo en los resultados concernientes a los coiones para todo el intervalo de distancias mientras que en el caso de contraiones, el acuerdo se

produce a distancias muy próximas a la superficie y a partir de una determinada separación de la misma. Aunque en estos casos la mínimo de la función $g(x)$ de los contraiones según la simulación se aprecia de manera más notable que a concentraciones más bajas. Siguen apareciendo ciertas discrepancias respecto a la profundidad del mismo con respecto a las predicciones de las ecuaciones HNC/MSA.

iv) **Concentraciones: 0.2 y 0.25 M**

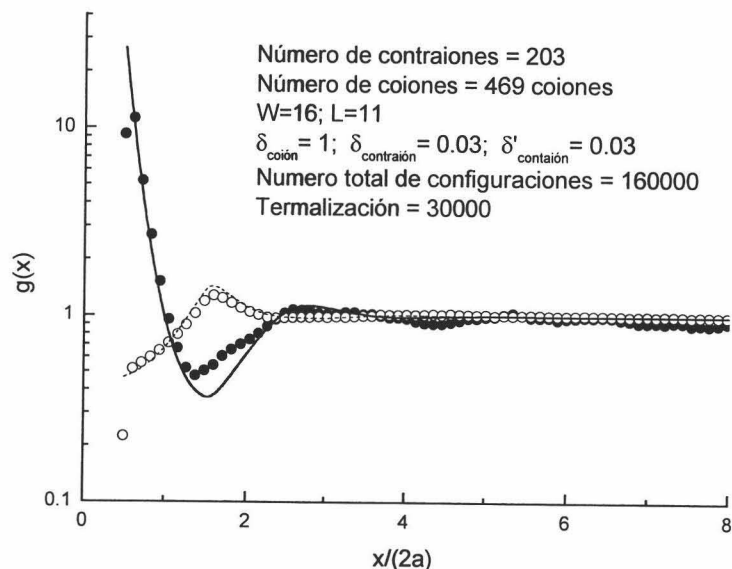


Figura 6.6.- Funciones $g(x)$ según simulación MC (símbolos rellenos para contraiones y huecos para coiones) y mediante ecuaciones HNC/MSA (línea continua para contraiones y discontinua para los coiones). DCE plana con 0.2 M de electrolito 3:1, $\sigma_0 = -0.115 \text{ C/m}^2$ y $a = 0.442 \text{ nm}$.

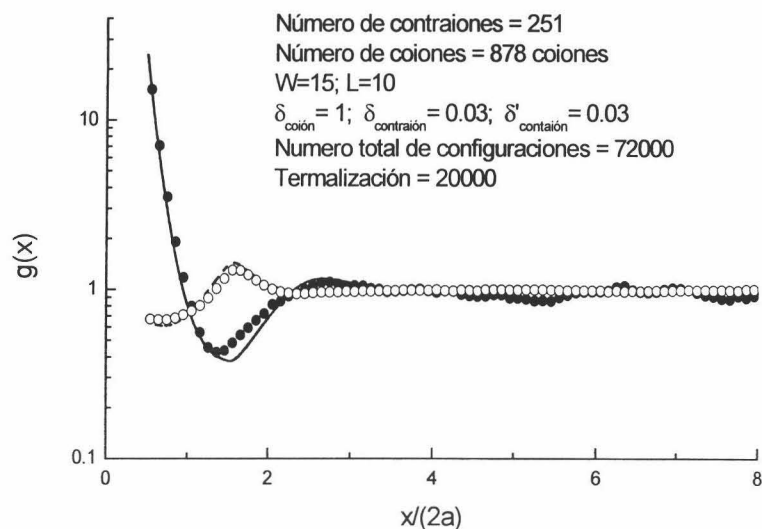


Figura 6.7.- Funciones $g(x)$ según simulación MC (símbolos rellenos para contraiones y huecos para coiones) y mediante ecuaciones HNC/MSA (línea continua para contraiones y discontinua para los coiones). DCE plana con 0.25 M de electrolito 3:1, $\sigma_0 = -0.115 \text{ C/m}^2$ y $a=0.442 \text{ nm}$.

En estas dos gráficas se observa que en general hay una gran concordancia entre teoría y simulación. A diferencia de los casos precedentes la magnitud del mínimo de la función de distribución de los contraiones según MC es comparable al del MP. No obstante, parece que hay cierto desplazamiento en cuanto a la distancia x en la cual éste tiene lugar. En concreto, en el caso de las simulaciones el mínimo se produce a separaciones más cortas del plano cargado. En cualquier caso, en el siguiente apartado se mostrarán los potenciales difusos correspondientes a cada una de estas simulaciones.

6.4.2.- Determinación del potencial difuso mediante simulación MC

De acuerdo con la expresión (2.47), el potencial electrostático puede calcularse a cualquier distancia de la superficie realizando una determinada integral donde aparecen las funciones de distribución total de ambas especies iónicas. Así pues, lo que se ha hecho es calcular este integrando con los resultados de la simulación de manera que para un valor de x dado, el área bajo la curva de esta función será el potencial correspondiente a esa distancia. En particular si se elige $x=a$, el se tendrá el valor de ψ_a . El problema que surge con este método es que el ruido asociado a los datos de simulación hace que el valor del integrando fluctúe de manera sensible. Por otro lado, dado el tamaño finito de la caja, esta integral ha de realizarse hasta valor determinado que no esté muy próximo a la pared opuesta al plano cargado para reducir el efecto de borde. En consecuencia, aunque el resultado final es producto de diversas simulaciones para cada una de las concentraciones de electrolito (además de las que ya se han expuesto), debe tenerse en cuenta que los resultados que se obtienen de esta manera son aproximados. De acuerdo con esto, debe quedar claro que el objetivo que se ha perseguido con estas simulaciones es hacer una análisis cualitativo de este tipo de experiencias con el fin de poder comparar los resultados del capítulo anterior, dejando para el futuro un estudio más exhaustivo de simulaciones de DCE.

Con objeto de ilustrar lo que se acaba de comentar, en la figura 6.8 se muestra a título de ejemplo, el valor de este integrando para el caso de una concentración de electrolito de: 0.075 M. Antes, recuérdese que de acuerdo con la notación empleada en el apartado 2.3, este integrando es igual a

$$I(x) = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i^2 \rho_i z_i h_{i0}(y)(x-y) dy \quad (6.10)$$

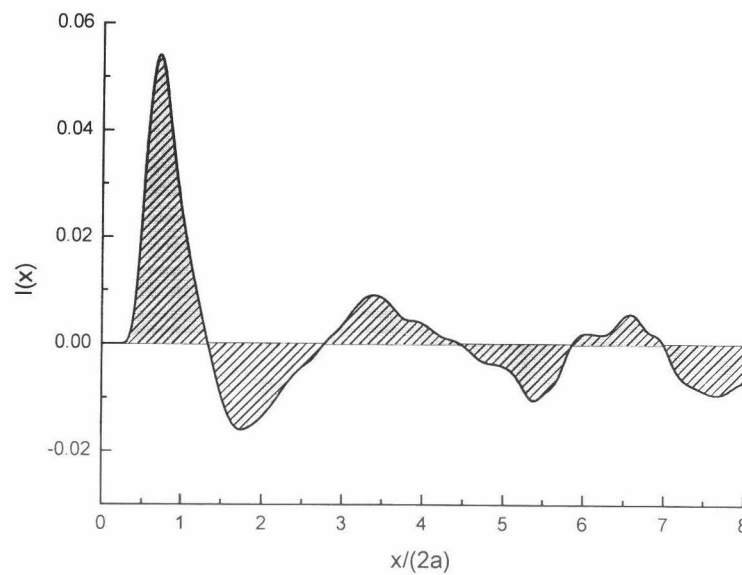
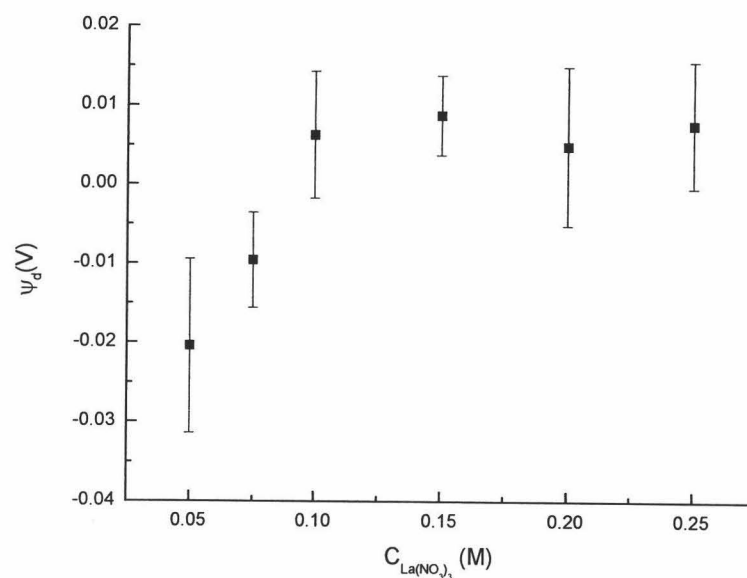


Figura 6.8.- Función $I(x)$ según simulación MC para DCE plana con 0.075 M de electrolito 3:1, $\sigma_0 = -0.115 \text{ C/m}^2$ y $a = 0.442 \text{ nm}$.

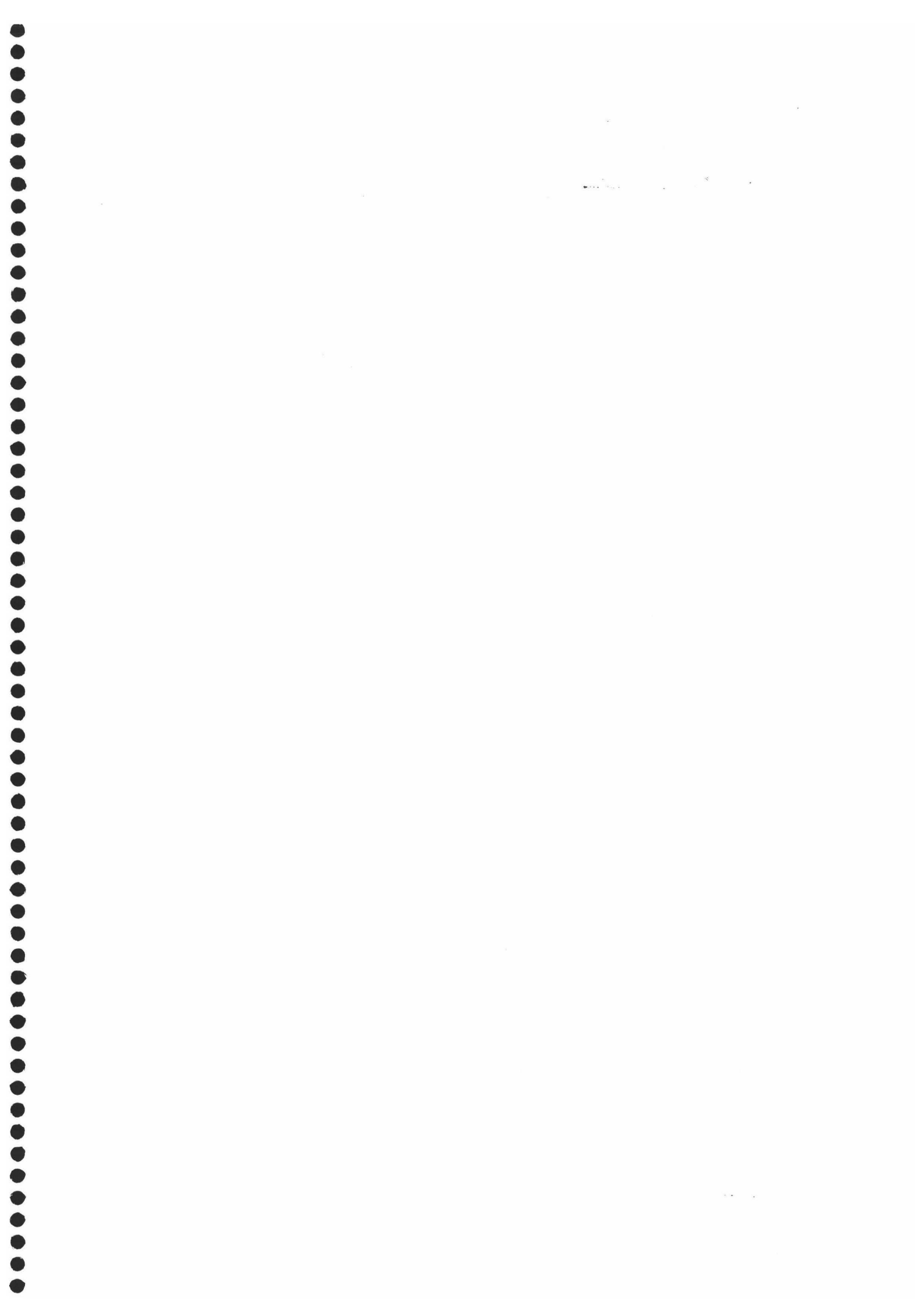
Así pues, después de realizar diversas gráficas como la 6.8 para cada concentración y hacer el correspondiente promedio estadístico, la dependencia del potencial difuso con la concentración de electrolito 3:1 mediante este estudio de simulación MC se muestra en la figura 6.9.



Con relación a estos resultados, existen dos aspectos que llaman la atención, el primero es que las barras de error son muy grandes. Esto se debe al efecto del ruido que se ha comentado antes. El segundo rasgo significativo es que al contrario de lo que predicen las teorías de sobrecarga, el potencial difuso sobrecargado experimenta un efecto de saturación como el observado en los resultados experimentales de movilidad (figuras 5.10). Mientras la HNC/MSA predice un crecimiento de μ_e con la cantidad de electrolito una vez se ha superado la concentración de inversión, las simulaciones demuestran que ésta magnitud alcanza un máximo a partir del cual permanece prácticamente constante aunque aumente la densidad de iones en el medio. Este resultado también ha sido corroborado por los estudios de electroforesis mediante Dinámica Molecular por parte de M. Tanaka y colaboradores [Tanaka et al., 2001 y 2002; Tanaka,

2003]. En nuestro caso, además de observar este efecto de saturación, los valores de potencial en la zona de saturación son del mismo orden que los extraídos a partir de las medidas de movilidad. Por otro lado, a pesar de este acuerdo experimento-simulación, en éste último caso se tiene que el fenómeno de inversión se ha desplazado hacia concentraciones de electrolito más altas; mientras experimentalmente se tiene que el punto de movilidad nula es de 0.015 M, en la simulación M este está comprendido entre 0.075 y 0.1 M. Así pues, aunque las simulaciones puedan reproducir cuantitativamente los valores de movilidad en la región de saturación, en general debemos considerar que el acuerdo es sólo cualitativo debido a la falta de precisión de las simulaciones.

Finalmente, si se hace un seguimiento a lo largo del proceso de simulación se puede comprobar que el movimiento de los coiones está íntimamente ligado al de los contraiones, es decir, es como si estos se movieran de manera conjunta. Este fenómeno de agregación iónica puede deberse a la asimetría en carga [Tanaka et al., 2001 y 2002] y asimetría en tamaño de los iones [Romero Enrique et al, 2000]. Dado que ésta segunda no está considerada en nuestras simulaciones puesto que se ha considerado un MPR de electrolito, todo parece indicar que el efecto de agregación entre los iones debido a su diferencia de carga puede ser uno de los motivos por los cuales la teoría HNC/MSA no reproduce adecuadamente el comportamiento de la movilidad electroforética una vez se ha invertido su signo.



Apéndice I.- Resolución Numérica de las Ecuaciones HNC/MSA

Este apéndice tiene como objetivo describir el programa de ordenador elaborado para resolver el sistema de ecuaciones HNC/MSA unidimensionales deducidas en el segundo capítulo (ecuaciones 2.27-2.29 y 2.48-2.49). De acuerdo con estas expresiones puede calcularse la función de distribución radial de los iones (de radio a) respecto a un plano cargado de densidad superficial σ_0 así como el potencial electrostático a cualquier distancia del mismo. En este sistema de ecuaciones se ha supuesto que sólo hay dos familias de iones y en consecuencia los subíndice i y j toman los valores 1 y 2 (para contraiones y coiones respectivamente). Sin embargo en el programa que se ha realizado se contempla la posibilidad de incluir hasta dos tipos de cada una de estas especies iónicas, por tanto se ha seguido la siguiente notación: los subíndices 1 y 3 para los contraiones mientras que los coiones vienen dados por los valores 2 y 4. De este modo las ecuaciones (2.44) y (2.45) quedan de la siguiente forma:

$$\psi(x) = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int \sum_{j=1}^4 \rho_j z_j h_j(y) (x-y) dy \quad (I.1)$$

y

$$\ln[g_{i0}(x)] = -\beta z_i e \psi(x) + \sum_{j=1}^4 \rho_j \int_{-\infty}^{+\infty} C_{ij}^0(|x-y|) h_{j0}(y) dy \quad (I.2)$$

Recuérdese que las funciones de correlación de corto alcance, $C_{ij}^0(|x-y|)$ son nulas para $|x-y| > a$ mientras que para $|x-y| \leq a$ estas funciones vienen dadas en términos de la expresión (2.49) donde ahora ha de tenerse en cuenta que los subíndices i y j toman valores desde 1 hasta 4. Esta indicación también ha de ser considerada en el cálculo del parámetro κ (ecuación 1.20).

Por otro lado, dado que $h_{i0}(x) = -1$ para $x < a$ el potencial superficial puede estimarse simplemente haciendo $x=0$ en la ecuación (I.2) y teniendo en cuenta que la integral que ahí aparece es nula para distancias menores al radio iónico:

$$\psi(0) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_a^\infty \sum_{j=1}^4 \rho_j z_j h_{j0}(y) y dy \quad (\text{I.3})$$

Escribiendo adecuadamente las ecuaciones anteriores utilizando las expresiones (2.49) para el caso de mezclas de electrolito se llega a la siguiente expresión [Lozada Cassou et al., 1982]:

$$\begin{aligned} \ln[g_{i0}(r)] = & \beta z_i e \psi(0) + \sum_{j=1}^4 \rho_j A(x) + \\ & + \int_a^\infty \sum_{j=1}^4 \rho_j h_{j0}(y) K(x, y) dy + \\ & + \frac{\beta z_i e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \int_a^\infty \sum_{j=1}^4 z_j \rho_j h_{j0}(y) L(x, y) dy \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

donde $A(x) = 0$ para $x > 3a$ mientras que para $x < 3a$ esta función vale:

$$\begin{aligned}
 A(x) = & -\left(\frac{1}{2}c_1 + \frac{1}{3}c_2 + \frac{1}{5}c_3\right) + (3a-x)(2a)^2 - \\
 & -\frac{c_1}{6}\left[(x-a)^3 - (2a)^3\right] - \frac{c_2}{24a}\left[(x-a)^4 - (2a)^4\right] - \\
 & -\frac{c_3}{30(2a)^3}\left[(x-a)^6 - (2a)^6\right]
 \end{aligned} \quad (1.5)$$

Por otro lado, para $x-2a < y < x+2a$, la función $K(x,y)$ puede calcularse mediante la expresión:

$$\begin{aligned}
 K(x,y) = & \frac{c_1}{2}\left[(2a)^2 - |x-y|^2\right] + \frac{c_2}{6a}\left[(2a)^3 - |x-y|^3\right] + \\
 & + \frac{c_3}{5(2a)^3}\left[(2a)^5 - |x-y|^5\right]
 \end{aligned} \quad (1.6)$$

siendo $K(x,y)=0$ en cualquier otro caso.

Finalmente $L(x,y)=-2y$ para $y < x-2a$, $L(x,y)=-2x$ cuando $y > x+2a$ mientras que para $x-2a < y < x+2a$ esta función puede calcularse del siguiente modo:

$$\begin{aligned}
 L(x,y) = & 2a - x - y - \frac{\Gamma}{1+\Gamma 2a}\left[(2a)^2 - |x-y|^2\right] + \\
 & + \frac{1}{3}\left(\frac{\Gamma}{1+\Gamma 2a}\right)^2\left[(2a)^3 - |x-y|^3\right]
 \end{aligned} \quad (1.7)$$

Respecto a la densidad de carga superficial, su cálculo se realiza con la expresión (2.4) como sigue:

$$\sigma_0 = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \left. \frac{d\psi(x)}{dx} \right|_{x=a} = e \int_a^\infty \sum_{j=1}^4 \rho_j z_j h_{j0}(y) dy \quad (I.8)$$

donde se ha supuesto que no hay acumulación de carga entre el plano en $x=0$ y el situado en $x=a$.

En resumen, en lugar de operar con las ecuaciones HNC/MSA unidimensionales expuestas en el capítulo 2, el procedimiento seguido consiste en resolver el sistema de ecuaciones (I.2-I.8) usando las definiciones (2.27-2.29). Con este fin se ha realizado un programa basado en un método iterativo y que consta de las siguientes etapas:

i) Proponer soluciones para $h_{i0}(x)$

El punto de partida es proponer soluciones para las funciones $h_{i0}(x)$. Una opción es utilizar el MGC para obtener una primera solución del sistema de modo que se propone un valor para $\psi(0)$ y se calculan las funciones $\psi(x)$ según (2.18). Teniendo en cuenta que según este modelo $\ln[g_{i0}(x)] = -\beta z_i e\psi(x)$, se pueden inicializar las cuatro funciones de correlación total a las que se denominará $h_{i0}^{entrada}(x)$.

ii) Calcular nuevas soluciones de $h_{i0}(x)$

Tanto $\psi(0)$ como las soluciones $h_{i0}^{entrada}(x)$ calculadas en el paso anterior se introducen en la expresión (I.4). Así pues, resolviendo el sistema de ecuaciones (I.4-I.7 y 2.27-2.29) se obtienen nuevas funciones de correlación $h_{i0}^{salida}(x)$.

iii) **Ecuación de mezcla**

Para obtener una solución del sistema es necesario repetir el proceso ii) introduciendo los valores de salida como datos de entrada hasta que $h_{i0}^{salida}(x) = h_{i0}^{entrada}(x)$. En la práctica es muy improbable que esta igualdad se cumpla exactamente por lo que se impone que la diferencia entre ambas funciones sea menor que un número muy pequeño. Por otro lado si la diferencia entre ambas es muy grande, es posible que la presencia de singularidades haga que el proceso pueda *saltarse* la solución real del sistema de manera que en lugar de acercarse a ella se aleje cada más y haga que el programa no finalice nunca. Una manera de evitar esto es crear una función que sea mezcla de ambas $h_{i0}^{mezcla}(x)$, y proponerla como una nueva solución. Para ello se define previamente un *parámetro de mezcla* $\lambda_{i,n}(x)$, que toma valores comprendidos entre 0 y 1 y dependerá tanto de la distancia al plano como de la iteración en la que se encuentre el proceso (n). Mediante esta magnitud se ajusta el peso de una determinada solución con objeto de que la nueva función de entrada no difiera en gran medida de la anterior:

$$h_{i0}^{mezcla}(x) = \lambda_{i,n}(x)h_{i0}^{salida}(x) + [1 - \lambda_{i,n}(x)]h_{i0}^{entrada}(x) \quad (I.9)$$

De este modo, el proceso ii) se repite de manera iterativa hasta que la función de mezcla introducida en (I.4) difiera muy poco de la solución obtenida a partir de ella.

iv) **Densidad de carga superficial**

Una vez se alcanzan las funciones de correlación que resuelven

el sistema de ecuaciones anteriormente planteado, éstas son utilizadas para calcular la densidad de carga superficial según la (I.8). Este valor es comparado con el que se ha medido de modo que si la diferencia entre ambos está dentro del intervalo de error experimental, las soluciones obtenidas en iii) se aceptan como válidas. En caso contrario se propone otro valor de $\psi(0)$ y se repite todo el proceso desde el principio hasta que se cumpla la condición anterior.

v) **Potencial difuso**

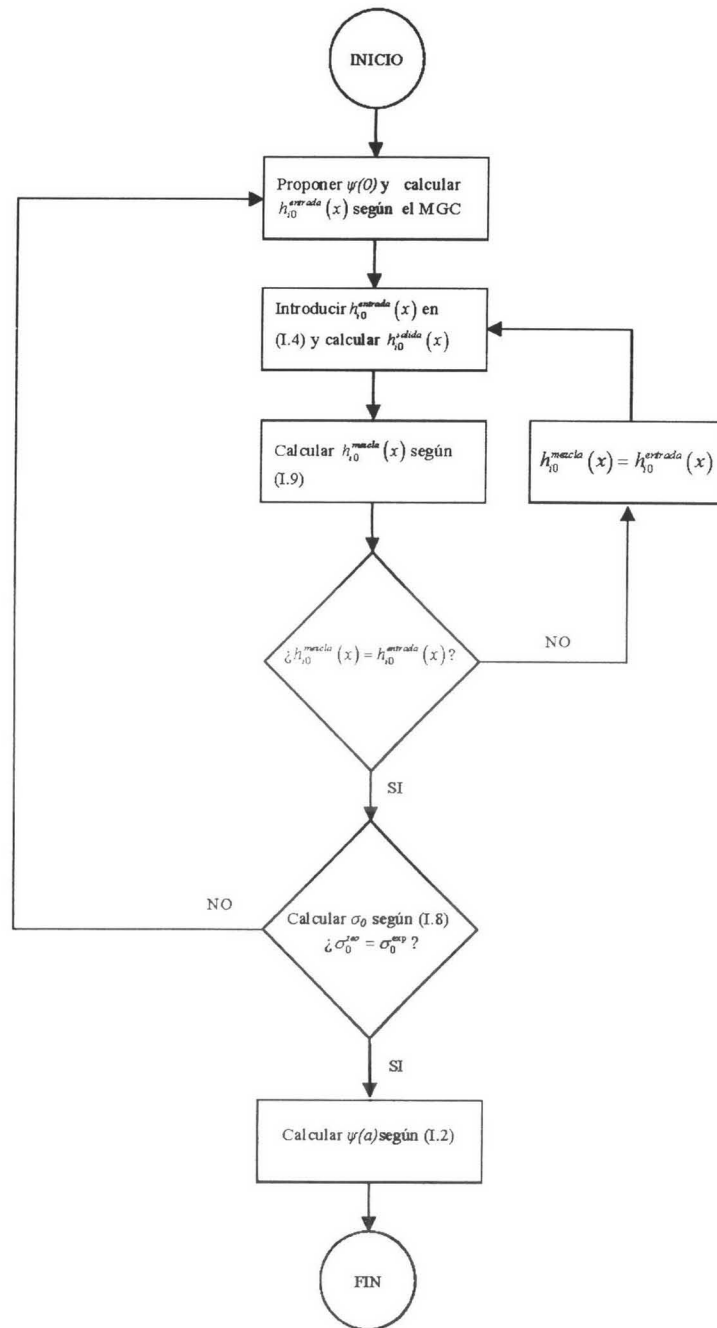
Finalmente, con las funciones de correlación que resuelven el sistema y ajustan el valor experimental de carga superficial se calcula el potencial difuso haciendo $x=a$ en la ecuación (I.2).

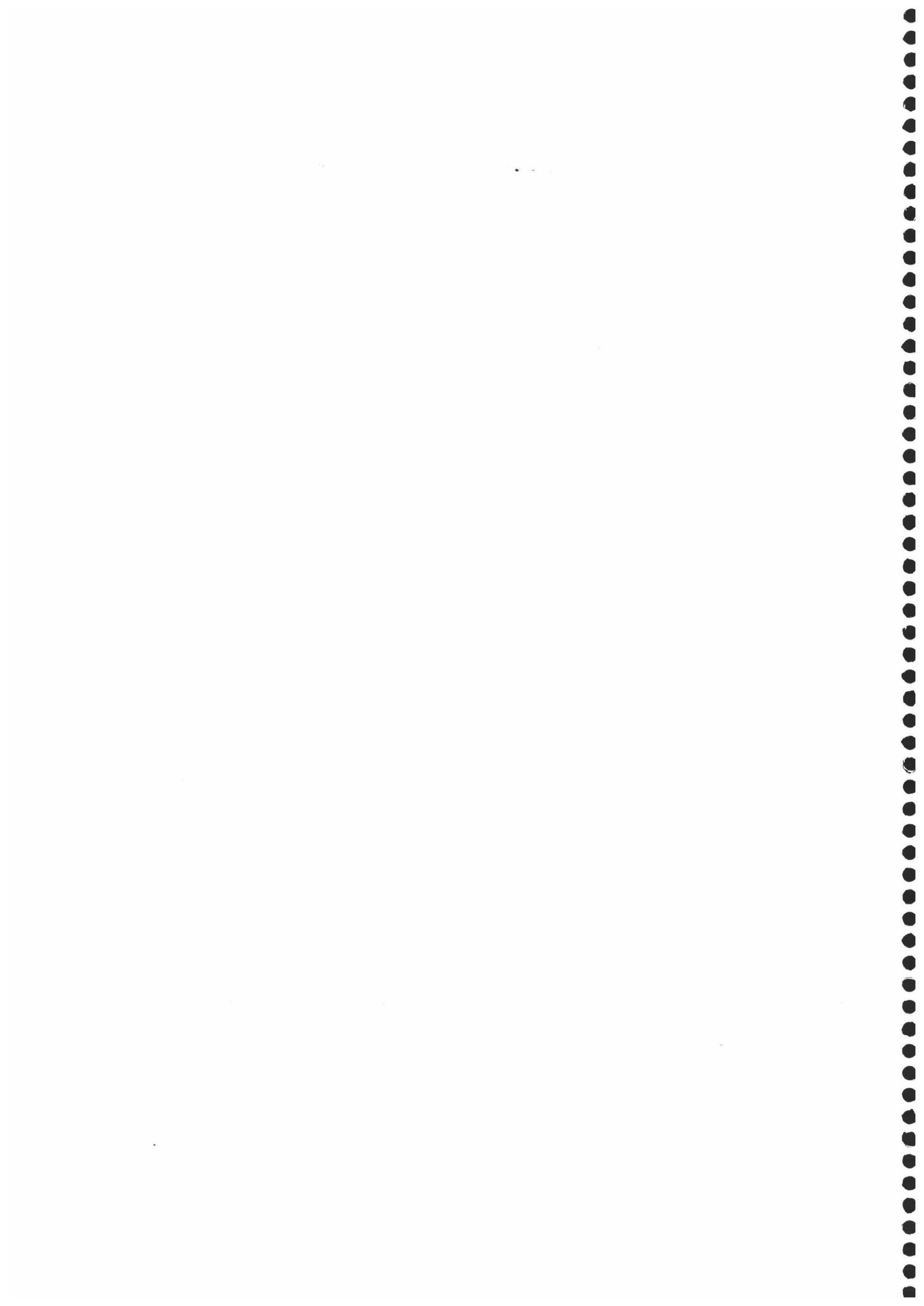
Para mayor detalle acerca del procedimiento aquí descrito puede consultarse la referencia [Lozada Cassou et al., 1982].

El programa se ha efectuado en lenguaje C y las integrales se han resuelto numéricamente utilizando para ello el *método de la parábola o de Simpson*. De acuerdo con este método, el intervalo finito de integración $[a,b]$ se divide en un número par (m) de subintervalos iguales en cuyos extremos se evaluará la función que se desea integrar [Spiegel et al., 1993]:

$$\int_a^b f(x) \approx \frac{b-a}{m} [f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + \dots \\ \dots + 2f(x_{m-2}) + 4f(x_{m-1}) + f(x_m)] \quad (I.10)$$

A continuación se muestra el diagrama de flujo donde se representa de manera esquemática como se ha implementado este proceso iterativo para la resolución de las ecuaciones HNC/MSA.





Apéndice II.- Técnicas de Dispersión de Luz. Determinación del Tamaño de Partícula y Movilidad Electroforética

En el presente apéndice se pretende describir el fundamento de los dispositivos de dispersión de luz empleados en esta tesis y que se han mostrado en el tercer capítulo. En primer lugar se presentará el método de los cumulantes en el cual se basa la técnica PCS para la determinación del tamaño de partícula e índice de polidispersidad de una muestra. En segundo lugar se describirá el principio de funcionamiento del equipo experimental usado para medir la movilidad electroforética, prestando un especial interés al desarrollo del *análisis en fase* de la señal dispersada. Como ya se mostrará en ese apartado, este método supone una innovación respecto a tratamientos clásicos basados en el análisis espectral o de correlación, en el sentido de que con él se puede medir valores de $|\mu_e|$ hasta tres órdenes de magnitud más pequeños que con dispositivos convencionales.

II.1.- Método de los cumulantes para la determinación del tamaño de partícula e índice de polidispersidad

En este primer apartado del apéndice se va a describir el denominado *método de los cumulantes* para calcular el tamaño de partícula e índice de polidispersidad a partir de medidas de dispersión de luz. Este método está basado en la determinación experimental de la *función de autocorrelación de intensidad dispersada* $G(\tau)$ definida como [Finsy, 1994]:

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \quad (\text{II.1})$$

donde $I(t)$ e $I(t + \tau)$ son la intensidad detectada en los instantes de tiempo t y $t + \tau$, respectivamente. Al parámetro τ se le conoce como *tiempo de decaimiento* y representa el intervalo de tiempo durante el cual las medidas de intensidad están correlacionadas. Su valor puede calcularse a partir de la expresión:

$$\tau = \frac{1}{2} D_0 q^2 = \frac{1}{2} D_0 \left[\frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \right]^2 \quad (\text{II.2})$$

donde D_0 es el *coeficiente de difusión libre* de las partículas y q es el módulo del *vector de dispersión* (diferencia entre el vector de onda de la radiación incidente y el correspondiente a la radiación dispersada). Como puede verse en (II.2), q puede obtenerse fácilmente conociendo el ángulo de dispersión y la longitud de onda de la radiación incidente.

En el caso de sistemas diluidos y monodispersos compuestos por partículas esféricas de radio a , la función de autocorrelación de intensidad viene dada por la expresión:

$$G(\tau) = A + B \exp(-2\Gamma \tau) \quad (\text{II.3})$$

donde los parámetros A y B están relacionados con la razón señal/ruido del dispositivo mientras que $\Gamma = D_0 q^2$. Por otro lado, el coeficiente de difusión puede calcularse a través de la *relación de Einstein-Stokes* [Chandler, 1987]:

$$D_0 = \frac{1}{6\pi\beta\eta a} \quad (\text{II.4})$$

donde η es la viscosidad del medio de dispersión y el resto de parámetros ya han sido presentados a lo largo de la tesis.

Por otro lado, si se rescribe la ecuación (II.3) de la forma:

$$\ln \sqrt{G(\tau) - A} = \ln \sqrt{B} - 2\Gamma \tau \quad (\text{II.5})$$

se observa que el coeficiente de difusión (y por tanto el radio de las partículas) puede obtenerse a partir de la pendiente de $\ln \sqrt{G(\tau) - A}$ frente a τ .

En el caso de que el sistema sea polidisperso, las ecuaciones (II.3) y (II.5) dejan de ser válidas y ha de usarse la siguiente expresión alternativa [Finsy, 1994]:

$$\ln \sqrt{G(\tau) - A} = \ln \sqrt{B} - \mu_1 \tau + \mu_2 \frac{\tau^2}{2!} + \mu_3 \frac{\tau^3}{3!} - \dots \quad (\text{II.6})$$

a los coeficientes μ_i se les denomina *cumulante de orden i* y en la práctica es muy difícil determinar coeficientes de orden mayor o igual a 3. Si embargo, para valores de τ suficientemente grandes se tiene que el primer cumulante de la distribución está relacionado con el valor promediado del coeficiente de difusión de la forma:

$$\mu_1 = q^2 \bar{D} \quad (\text{II.7})$$

donde:

$$\bar{D} = \frac{1}{6\pi\beta\eta\bar{a}} \quad (\text{II.8})$$

siendo \bar{a} el radio medio de las partículas.

Respecto al IP, éste puede obtenerse de manera directa realizando el cociente:

$$IP = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (\text{II.9})$$

Este cociente valdrá cero cuando se trate de un sistema monodisperso y tenderá a alejarse de este valor a medida que crezca la polidispersidad del sistema.

II.2.- Métodos LDE para la determinación de la movilidad electroforética

El LDE (del inglés, *laser-Doppler electrophoresis*) es uno de los métodos más empleados en el diseño de dispositivos comerciales que tienen como objetivo medir μ_e . Esta técnica de dispersión de luz está basada en el *desplazamiento Doppler* que sufre una radiación después de incidir en una muestra compuesta por partículas en movimiento. En su forma clásica, el LDE consiste en dividir la luz que proviene de una fuente monocromática y de longitud de onda λ en dos haces de igual intensidad que se cruzan en la célula de medida donde se encuentra la muestra. En consecuencia, en la región de medida aparecerá una serie de bandas de interferencia con distinta intensidad que serán paralelas a la bisectriz del ángulo θ que forman los dos haces y perpendiculares a la dirección de movimiento de las partículas y a la del campo aplicado (figura II.1).

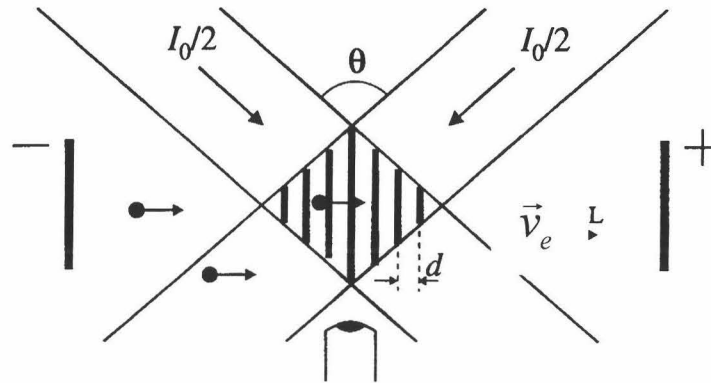


Figura II.1.- Franjas de interferencia en la técnica LDE clásica.

Como puede verse en esta figura, la distancia entre franjas d , es función del índice de refracción del medio dispersor n , así como de λ y θ :

$$d = \frac{\lambda}{2n \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (\text{II.10})$$

De este modo, si se centra la atención en una partícula j que atraviesa el patrón de franjas oscuras y luminosas, la intensidad de la radiación dispersada variará senoidalmente de la forma:

$$I_j(t) = A_j(t) \exp\left\{i\left[\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t) - \omega_0 t\right]\right\} = I_{0j}(t) \exp\left[i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)\right] \quad (\text{II.11})$$

donde ω_0 es la frecuencia de la onda incidente, $I_{0j}(t)$ es la amplitud de la radiación incidente, \vec{q} es el vector de dispersión y $\vec{r}_j(t)$ es el

vector de posición de la partícula j . Ahora bien, si se tiene en cuenta que el movimiento de la partícula puede descomponerse como suma de un término colectivo más otro difusivo (denotados con los índices c y d , respectivamente) y que la amplitud de la intensidad varía con el tiempo de manera más lenta que el término exponencial [Miller et al., 1991], la expresión anterior puede describirse de la siguiente manera:

$$I_j(t) = I_{0j} \exp\left\{i\left[\vec{q} \cdot \vec{r}_c(t) + \vec{q} \cdot \vec{r}_{d,j}(t)\right]\right\} \quad (\text{II.12})$$

De esta manera, la intensidad dispersada por un conjunto de N partículas que se encuentren en la región de interferencias puede escribirse como suma de las contribuciones debidas a cada una de las partículas:

$$I(t) = \sum_j^N I_j(t) = \exp\left[i\vec{q} \cdot \vec{r}_c(t)\right] \sum_j^N I_{0j}(t) \exp\left[i\vec{q} \cdot \vec{r}_{d,j}(t)\right] \quad (\text{II.13})$$

En el caso ideal en el que todas las partículas sean idénticas y no se consideren contribuciones térmicas ni *electro-osmóticas* (de estos efectos se hablará más adelante), el término correspondiente al movimiento colectivo está relacionado con la movilidad electroforética de la forma:

$$\frac{d\vec{r}_c(t)}{dt} = \mu_e \vec{E}(t) \quad (\text{II.14})$$

De este modo la ecuación (II.13) puede describirse de manera que en el movimiento de las partículas únicamente se considere la contribución electroforética y la difusiva:

$$I(t) = I_d(t) \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_c(t)] \quad (\text{II.15})$$

donde

$$I_d(t) = \sum_j^N I_{0j}(t) \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_{d,j}(t)] \quad (\text{II.16})$$

Así pues, μ_e puede ser determinada mediante un *análisis espectral*, es decir, analizando el espectro de frecuencias de la función (II.16) o bien haciendo uso la función de *autocorrelación de campo* definida en términos de la función $G(\tau)$ (ecuación II.1):

$$g(\tau) = \frac{G(\tau)}{G(0)} \quad (\text{II.17})$$

Para obtener el espectro de frecuencias es necesario calcular el módulo de la transformada de Fourier de la intensidad [Kralchevsky et al., 1997]:

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{\Gamma}{2\pi} \left[\frac{1}{(\omega + \Delta\omega_e)^2 + \Gamma^2} + \frac{1}{(\omega - \Delta\omega_e)^2 + \Gamma^2} \right] \quad (\text{II.18})$$

donde Γ se definió en (II.2) como el producto D_0q^2 y $\Delta\omega_e$ se conoce como *frecuencia Doppler* y representa el desplazamiento en frecuencia debido al movimiento de las partículas: $\Delta\omega_e = \vec{q} \cdot \vec{v}_e$.

En este caso, la función de autocorrelación es igual a [Kralchevsky et al., 1997]:

$$g(\tau) = \exp(-\Gamma \tau) \cos(\Delta\omega_e \tau) \quad (\text{II.19})$$

De acuerdo con estos resultados, \bar{v}_e puede obtenerse a partir de la frecuencia Doppler experimental de forma que conocido el campo eléctrico aplicado, el cálculo de la movilidad electroforética es inmediato.

El principal inconveniente de esta técnica es la aparición de un fenómeno de polarización de los electrodos que consiste en la acumulación de partículas en las inmediaciones de los mismos por efecto del campo eléctrico aplicado. Para evitar este efecto se hace uso de campos eléctricos alternos con lo que el espectro de frecuencias deja de ser continuo y pasa a ser un conjunto de picos armónicos espaciados según múltiplos ω_0 . En consecuencia este valor de frecuencia debe ser menor que $\Delta\omega_e$ lo que implica que durante un pulso el movimiento de las partículas tenga que cubrir distintas franjas de interferencia, es decir $|\Delta\omega_e| \geq 2\pi$ rad/s. El problema surge cuando $|\mu_e|$ es muy pequeño, en este caso la velocidad de las partículas es muy lenta y por lo tanto es muy difícil medir adecuadamente el desplazamiento Doppler. Una manera de solucionar este aspecto sería aumentando el campo eléctrico lo cual llevaría consigo otros efectos térmicos negativos como un exceso en el *calentamiento Joule* del sistema [Miller et al., 1991].

Otro problema que tiene esta técnica de medida es el denominado *efecto electro-osmótico*. Este fenómeno consiste en el flujo de los iones hacia las paredes de la célula como consecuencia del campo aplicado, dado que se trata un sistema cerrado, este desplazamiento da lugar a una diferencia de presión que origina otro flujo en el centro de la célula que contrarresta al anterior. Por este motivo el patrón de interferencia ha de situarse en una posición tal que ambos flujos se cancelen y que lógicamente dependerá de las

propiedades del medio.

Por último, hay que señalar que en principio el método que se ha descrito para estimar μ_e sólo permite obtener el valor absoluto de esa magnitud. Para determinar el sentido del movimiento que experimentan las partículas y por tanto el signo de la movilidad es necesario incorporar alguna modificación. Una mejora que permite obtener esta información sería el uso de una señal heterodina donde una de las radiaciones que la forman es modulada en fase antes de superponerla con el otro haz. Precisamente este es el fundamento de técnicas electroforéticas más avanzadas y que también están basadas en la determinación de la frecuencia Doppler. En particular, un principio de aplicación de este método consiste en superponer la luz dispersada con la que proviene directamente de la fuente (*haz de referencia*) y analizar directamente la señal resultante sin necesidad de estudiar la formación de franjas de interferencia. En este caso el haz que es dispersado por la muestra estará desplazado en frecuencia una cantidad $\Delta\omega_k$ respecto a la señal de referencia. De este modo la superposición de ambas señales tendrá como consecuencia la aparición de pulsos cuya frecuencia característica dependerá de la velocidad de las partículas. Para calcular el signo de μ_e , se aplica al haz de referencia una modulación en fase que introduce un nuevo desplazamiento en frecuencia $\omega_m > |\Delta\omega_k|$ que se superpone al anterior. De esta forma la señal detectada obedece a la siguiente expresión:

$$I(t) = I_d(t) \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_c(t)] \exp(i\omega_m t) \quad (\text{II.20})$$

Así pues, calculando el signo de $|\omega_m + \Delta\omega_k| - \omega_m$ puede conocerse el sentido del movimiento colectivo de las partículas.

Aunque este método supone una mejora respecto al anterior, también presenta el inconveniente de no poder medir movilidades

pequeñas ya que la intensidad medida por emisión fotoeléctrica se calcula como el promedio de esta magnitud durante un ciclo. De este modo, cuando la $|\mu_e|$ es próximo a cero se tendrá que la $|\Delta\omega_e| < 2\pi$ y por tanto la señal no podrá generar un ciclo completo con el que estimar la frecuencia Doppler mediante un análisis espectral o de correlación [McNeil Watson et al., 1997].

Como ha podido comprobarse hasta ahora con los métodos LDE tradicionales basados en técnicas espectrales o de correlación no es posible medir valores pequeños de movilidad. Para evitar esto, en los últimos años se ha desarrollado una técnica que tiene como objetivo hacer un análisis en fase (y no en frecuencia) de la radiación detectada. Igual que en el caso anterior, este método está basado en la superposición de un haz de referencia modulado en una frecuencia ω_m y uno dispersado. En consecuencia, si la movilidad de las partículas dispersoras es nula se tendrá que la frecuencia Doppler es igual a ω_m y la diferencia de fase entre la luz detectada y la de referencia será constante. Así pues, en lugar de calcular la velocidad de las partículas a partir de desplazamientos en frecuencia, ésta se obtendrá comparando la fase de la luz detectada con la correspondiente al haz de referencia. Este es el principio del *PALS* (del inglés, *phase analysis light scattering*).

En el caso de la luz dispersada por una partícula j en movimiento, su fase será una función del tiempo que dependerá de la posición y la fase inicial de la partícula:

$$\phi_j(t) = \phi_j(0) + \vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \quad (\text{II.21})$$

De acuerdo con esto la intensidad total correspondiente a la superposición del haz dispersado por N partículas con el haz de referencia obedece a la siguiente expresión:

$$I(t) = I_0(t) \exp[i\phi(t)] \exp(i\omega_m t) \quad (\text{II.22})$$

donde:

$$I_0(t) \exp[i\phi(t)] = \sum_j^N I_{0j}(t) \exp\{i\phi_j(0) + i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]\} \quad (\text{II.23})$$

De esta forma, haciendo uso de una descomposición de fase en términos colectivos y difusivos, $\phi(t) = \phi_c(t) + \phi_d(t)$ y teniendo en cuenta (II.14), se llega a la siguiente relación:

$$\frac{d\phi_c(t)}{dt} = \mu_c \vec{q} \cdot \vec{E}(t) \quad (\text{II.24})$$

Ahora bien, dadas las fluctuaciones en amplitud de la señal detectada ocasionadas por movimientos relativos entre partículas y/o gradientes de concentración de las mismas, en lugar de calcular la diferencia en la fase se determinará la función *AWPD* (del inglés *amplitude-weighted phase difference*) [Miller et al., 1991; Miller, 1992].

$$Q(t) - Q(0) = \int_0^t I_0(t') \frac{d\phi(t')}{dt'} dt' \quad (\text{II.25})$$

El uso de esta función tiene como finalidad mejorar la estadística de las medidas. Si ahora se aplica la descomposición en términos colectivos y difusivos se tendrá que:

$$Q(t) - Q(0) = [Q_c(t) - Q_c(0)] + [Q_d(t) - Q_d(0)] \quad (\text{II.26})$$

o lo que es lo mismo:

$$Q(t) - Q(0) = \mu_e \int_0^t I_o(t') \bar{q} \cdot \bar{E}(t') dt' + \int_0^t I_o(t') \frac{d\phi_d(t')}{dt} dt' \quad (\text{II.27})$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que la segunda integral puede aproximarse como una sumatoria de contribuciones Gaussianas estadísticamente independientes, el resultado será una distribución de Gauss centrada en el cero (por tratarse de un promedio de sucesos no correlacionados) [Miller et al., 1991]. De esta manera, si se efectúa un promedio en un gran número de ciclos del campo eléctrico aplicado resulta que el término difusivo se anula y queda:

$$\langle Q(t) - Q(0) \rangle \approx \mu_e \langle I_o \rangle \bar{q} \cdot \int_0^t \bar{E}(t') dt' \quad (\text{II.28})$$

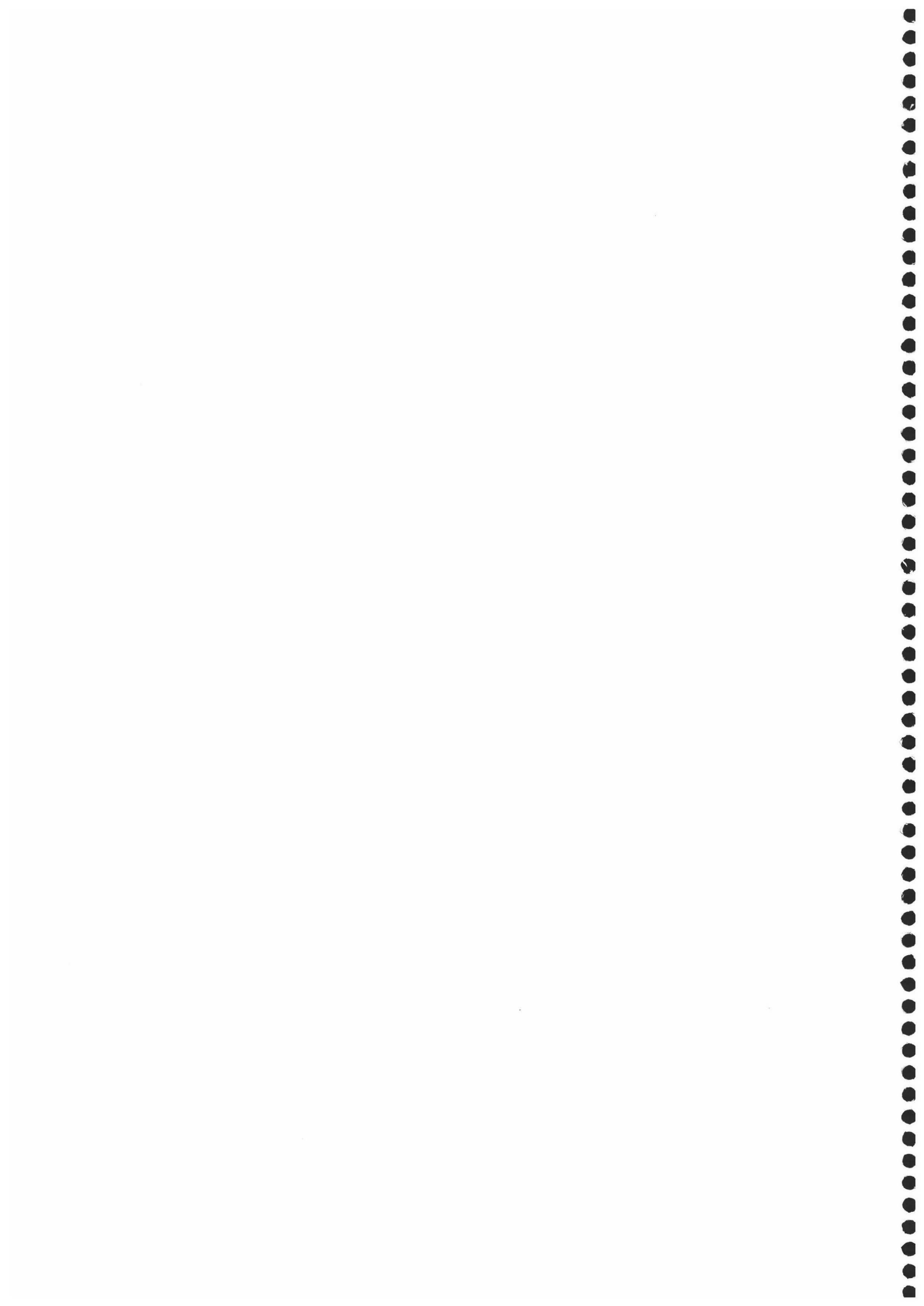
De esta forma, el análisis en fase conduce a un resultado que al contrario que en las técnicas anteriores no depende de la difusión. Por otro lado, dado que el campo aplicado es conocido y el promedio de la intensidad se obtiene directamente de la señal detectada, el valor de la movilidad electroforética y su signo podrá obtenerse a partir de medidas del promedio de la función AWPD. Además de las ventajas ya señaladas, este método considera otros efectos no incluidos en técnicas anteriores y que dan lugar a un movimiento colectivo de origen no electroforético y que surgen como consecuencia de fenómenos de convección térmica, sedimentación, gradientes de temperatura, etc.

Estos efectos pueden englobarse por medio de una velocidad colectiva \vec{v}_c en la ecuación (II.28):

$$\langle Q(t) - Q(0) \rangle \approx \langle I_o \rangle \left[\mu_c \vec{q} \cdot \int_0^t \vec{E}(t') dt' + \vec{q} \cdot \vec{v}_c \right] \quad (\text{II.29})$$

De este modo, si se ajusta la frecuencia del haz de referencia de manera adecuada para que se tenga en cuenta el desplazamiento debido a esta nueva velocidad colectiva de partículas, éste término puede desaparecer.

Finalmente, cuando la diferencia de fase se sincroniza con la amplitud del campo, el promedio puede hacerse sobre un limitado número de experiencias independientes que dan lugar a mejores resultados incluso cuando se tiene movibilidades muy pequeñas [McNeil Watson et al., 1997].



Conclusiones

- Se ha estudiado el fenómeno de sobrecarga en sistemas coloidales mediante medidas de movilidad electroforética de dispersiones de látex en condiciones que no habían sido estudiadas hasta ahora. En particular se han empleado altas concentraciones de diferentes electrolitos monovalentes y multivalentes.
- Los resultados experimentales han sido analizados mediante dos modelos de doble capa eléctrica diferentes, con objeto de analizar el efecto del tamaño de los iones. Para ello, se ha realizado un programa de ordenador con objeto de resolver numéricamente el modelo basado en las ecuaciones integrales HNC/MSA donde se considera el volumen de exclusión debido al tamaño iónico. Este programa contempla la posibilidad de usar mezclas de electrolito.
- Respecto al efecto de la concentración de electrolito en la movilidad electroforética, experimentalmente sólo se observa inversión en el signo de esta magnitud para el látex de mayor densidad de carga superficial en presencia de altas concentraciones de electrolito 3:1. En general, estos valores se ajustan mejor mediante un MP de DCE que haciendo uso de modelos clásicos. Por tanto, la inclusión del tamaño de los iones en la teoría permite predecir mejor el comportamiento electroforético de este tipo de sistemas.
- Una vez el sistema ha invertido el signo de la movilidad por efecto del electrolito, ésta magnitud alcanza un valor de saturación. Tal efecto no es predicho por el MP el cual supone que la movilidad

sigue aumentando conforme crece la concentración de sal en el medio.

- Las curvas de movilidad electroforética en función de la densidad de carga superficial (ambas magnitudes en valor absoluto), exhiben un máximo aunque no llega a cambiar de signo. El MGC no es capaz de reproducir tal fenómeno ya que predice un comportamiento monótono. Aunque el MP mejora los ajustes respecto al modelo anterior, no es capaz de ajustar correctamente los datos experimentales sin hacer uso de hipótesis adicionales. En particular, suponer una reducción en el tamaño iónico por efecto de la carga del macroión o bien, suponer un efecto de adsorción de iones en la superficie cargada por interacciones no electrostáticas.
- Las simulaciones MC corroboran el efecto de saturación encontrado en la movilidad electroforética de un sistema sobrecargado y en general reproducen cualitativamente los resultados experimentales obtenidos con altas concentraciones de electrolito 3:1.

Referencias y bibliografía

- 1.- Allahyarov E., D'Amico I., Löwen H., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1344 (1998).
- 2.- Attard P., Mitchell D. J., Ninham B. W., *J. Chem. Phys.*, **89**, 4350 (1988).
- 3.- Attard P., *Phys. Rev. E*, **48**, 3604 (1993).
- 4.- Attard P., *J. Chem. Phys.*, **99**, 14174 (1995).
- 5.- Attard P., *Adv. Chem. Phys.*, **92**, 1 (1996).
- 6.- Attard P., Antelmi D., Larson I., *Langmuir*, **16**, 1542 (2000).
- 7.- Bastos, D., De las Nieves F. J., *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 870 (1993).
- 8.- Bastos, D., Hidalgo Álvarez R., De las Nieves F. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 372 (1996).
- 9.- Belloni L., *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, R549 (2000).
- 10.- Behrens S. H., Christl D. I., Emmerzael R., Schrttenberger P., Borkovec M., *Langmuir*, **16**, 2566 (2000).
- 11.- Bhuiyan L. B., Outhwaite C. W., Levine S., *Mol. Phys.*, **42**, 105 (1981).
- 12.- Bijsterbosch B. H., *The effect of Polymers on Dispersion Properties (capítulo 4)*, Academic Press, Londres (1982).
- 13.- Blum L., Henderson D., *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids (capítulo 6)*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1992).
- 14.- Booth F., *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser A*, **203**, 514 (1950).
- 15.- Borkovec M., Behrens S. H., Semmler M., *Langmuir*, **16**, 5209 (2000a).
- 16.- Borukhov I., Andelman D., Orland H., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 435 (1997).
- 17.- Bratko D., Friedman H. L., Zhong E. C., *J. Chem. Phys.*, **85**, 377 (1986).

- 18.- Brendan B., Haydon D. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **71**, 361 (1975).
- 19.- Burriel Martí F., Arribas Jimeno S., Lucena Conde F., Hernández Méndez J., *Química Analítica Cualitativa*, Paraninfo, Madrid (1985).
- 20.- Carnie S. L., Chan, D. Y. C., Mitchell D. J., Ninham B. W., *J. Chem. Phys.*, **74**, 1472 (1981).
- 21.- Carnie S. L., Torrie G. M., *Adv. Chem. Phys.*, **56**, 141 (1984).
- 22.- Chandler D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- 23.- Chow R. S., Takamura K., *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, 1 (1988).
- 24.- De las Nieves F. J., Daniels E. S., El Aasser M.S., *Colloids Surf.*, **60**, 107 (1991).
- 25.- Degrève L., Lozada Cassou M., Sánchez E., González Tovar R., *J. Chem. Phys.*, **98**, 8905 (1993).
- 26.- Degrève L., Lozada Cassou M., *Mol. Phys.*, **86**, 759 (1995).
- 27.- Derjaguin B. V., Karasev V., Chromova E., *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 573 (1978).
- 28.- Deserno M., Jiménez Ángeles F., Holm C., Lozada Cassou M., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10983 (2001).
- 29.- Dhukin S. S., Semenikhin N. M., *Kolloid Zh.*, **32**, 360 (1970).
- 30.- Dhukin S. S., Derjaguin B. V., *Surface Colloid Sci.*, **7**, 274 (1974).
- 31.- Dijkstra M, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 372 (2001).
- 32.- Durvan S. A., *Diccionario Enciclopédico*, Durvan S. A. Bilbao (1972),
- 33.- Elimelech M., O'Melia C. R., *Colloids Surf.*, **44**, 165 (1990).

- 34.- Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R., *Particle Deposition & Aggregation. Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth Heinemann, Amsterdam (1995).
- 35.- Ennis J., Marčelja S., Kjellander R., *Electrochim. Acta*, **41**, 2115 (1996).
- 36.- Feller S. E., McQuarrie D. A., *J. Phys. Chem.*, **96**, 3454 (1992).
- 37.- Finsy R., *Adv. Colloid Interface Sci.* **52**, 79 (1994).
- 38.- Galisteo F., De Las Nieves F. J., Cabrerizo M., Hidalgo Álvarez R., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **82**, 313 (1990).
- 39.- González Tovar E., Lozada Cassou M., Henderson D., *J. Chem. Phys.*, **83**, 361 (1985).
- 40.- González Tovar E., Lozada Cassou M., *J. Phys. Chem.*, **93**, 3761 (1989).
- 41.- González Tovar E., Lozada Cassou M., *Comunicación personal*, (2003).
- 42.- Greberg H., Kjellander R., *Mol. Phys.*, **83**, 789 (1994).
- 43.- Greberg H., Kjellander R., Åkesson T., *Mol. Phys.*, **87**, 407 (1996).
- 44.- Greberg H., Kjellander R., Åkesson T., *Mol. Phys.*, **92**, 35 (1997).
- 45.- Greberg H., Kjellander R., *J. Chem. Phys.*, **108**, 2940 (1998).
- 46.- Gronbech Jensen N., Mashl R. J., Bruinsma R. F., Gelbart W. M., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2477 (1997).
- 47.- Grosberg A Y., Nguyen T. T., Shklovskii B. I., *Rev. Mod. Phys.*, **74**, 329 (2002).
- 48.- Grygiel W., Starzak M., *J. Lumin.*, **63**, 47 (1995).
- 49.- Ha B. Y., Liu A. J., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1289 (1997).
- 50.- Hang L., Shiqiang W., Qing C., Yang J., *J. Colloid Interface Sci.*, **258**, 40 (2003).
- 51.- Hansen J. P., Hayter J. B., *Mol. Phys.*, **46**, 651 (1982).

-
- 52.- Hansen J. P., MacDonald I. R., *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, Londres (1986).
- 53.- Hansen J. P., Löwen H., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 209 (2000).
- 54.- Haydon D. A. *Proc. R. Soc. A*, **258**, 319 (1960).
- 55.- Henderson D., Blum L., Smith W. R., *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 381 (1979).
- 56.- Henderson D., Blum L., *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 217 (1980).
- 57.- Henderson D., Lozada Cassou M., *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 180 (1983).
- 58.- Henry D. C., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 1021 (1948).
- 59.- Hidalgo Álvarez R., Moleón J. A., De las Nieves F. J., Bijsterbosch B. H., *J. Colloid Interface Sci.*, **149**, 23 (1992).
- 60.- Holm C., Kremer K., *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics (capítulo 5)*, Kluwer Academic Publishers. Vol 46. Londres (2001).
- 61.- Huang Q. R., Dubin P. L., Moorefield C. N., Newkome G. R., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 898 (2000).
- 62.- Hunter R. J., Leyendekkers J. V. *J. Chem. Soc. Faraday I*, **74**, 450 (1978).
- 63.- Hunter R. J., *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*, Academic Press, Londres (1981).
- 64.- Hunter R. J., *Foundations of Colloid Science (Vol. I)*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- 65.- Hunter R. J., *Foundations of Colloid Science (Vol. II)*, Oxford University Press, Oxford (1989).
- 66.- Israelachvili J., Adams G., *J. Chem. Soc. Faraday I*, **74**, 975 (1978). Israelachvili J., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Londres (1992).
- 67.- Jonsson M., Linse P., *J. Chem. Phys.*, **115**, 3406 (2001).
- 68.- Jonsson M., Linse P., *J. Chem. Phys.*, **115**, 10975 (2001).

-
- 69.- Jönsson B., Wennerstrom H., Haile B., *J. Phys. Chem.*, **84**, 2179 (1980).
- 70.- Kjellander R., Marčelja S., *J. Chem. Phys.*, **82**, 2122 (1985).
- 71.- Kjellander R., *J. Chem. Phys.*, **88**, 7129 (1988a).
- 72.- Kjellander R., *J. Chem. Phys.*, **89**, 7649 (1988b).
- 73.- Kjellander R., Mitchell, D. J., *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 76 (1992).
- 74.- Kjellander R., Mitchell, D. J., *J. Chem. Phys.*, **101**, 603 (1994).
- 75.- Kjellander R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 894 (1996).
- 76.- Kjellander R., Greberg H., *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 233 (1998).
- 77.- Kjellander R., *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics (capítulo 10)*, Kluwer Academic Publishers. Vol 46. Londres (2001).
- 78.- Kralchevsky P. A., Danov K. D., Denkov N. D., *Handbook of Surface and Colloid Chemistry (capítulo 11)*, CRC Press. Boca Raton (1997)
- 79.- Kralj Igljic V, Igljic A, *J. Phys. II (France)*, **6**, 477 (1996)
- 80.- Lekner J., *Physica A*, **176**, 485 (1991).
- 81.- Levin Y., *Rep. Prog. Phys.*, **65**, 1577 (2002).
- 82.- Levine S., Outhwaite C. W., Bhuiyan L. B., *J. Electroanal. Chem.*, **123**, 105 (1981).
- 83.- Lozada Cassou M., Saavedra Barrera R., Henderson D., *J. Chem. Phys.*, **77**, 5150 (1982).
- 84.- Lozada Cassou M., Henderson D., *J. Phys. Chem.*, **87**, 2821 (1983).
- 85.- Lozada Cassou, M., *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids (capítulo 8)*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1992).
- 86.- Lozada Cassou M., Yu J., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4019 (1999).
- 87.- Lozada Cassou M., González Tovar E., Olivares W., *Phys. Rev. E*, **60** R17 (1999).

-
- 88.- Lozada Cassou M., González Tovar E., *J. Colloid Interface Sci.*, **239**, 285 (2001).
 - 89.- Lozada Cassou M., Jiménez Ángeles F., arXiv:physics/0105043.
 - 90.- Lue L., Zoeller N., Blankschtein D., *Langmuir*, **15**, 3726 (1999).
 - 91.- Lyklema J., *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 242 (1977).
 - 92.- Lyklema J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science (Vol. I)*, Academic Press, Londres (1991a).
 - 93.- Lyklema J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science (Vol. II)*, Academic Press, Londres (1991b).
 - 94.- Martín Molina A., Quesada Pérez M., Galisteo González F., Hidalgo Álvarez R., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6881 (2002).
 - 95.- Martín Molina A., Quesada Pérez M., Galisteo González F., Hidalgo Álvarez R., *J. Chem. Phys.*, **118**, 4183 (2003a).
 - 96.- Martín Molina A., Quesada Pérez M., Galisteo González F., Hidalgo Álvarez R., aceptado en *Progr. Colloid Polym. Sci.*, (2003b).
 - 97.- Martín Molina A., Quesada Pérez M., Galisteo González F., Hidalgo Álvarez R., aceptado en *Colloids Surf. A*, (2003c).
 - 98.- Martín Molina A., Quesada Pérez M., Galisteo González F., Hidalgo Álvarez R., enviado a *Chem. Phys. Chem.*, (2003d).
 - 99.- Mateescu E. M., Jeppesen C., Pincus P., *Europhys. Lett.*, **46**, 493 (1999).
 - 100.- McNeil Watson F., Tscharnuter W. W., Miller J. F., *Colloids Surf. A*, **140**, 53 (1998)
 - 101.- McQuarrie D. A., *Statistical Mechanics*, Harper&Row, Nueva York (1976).
 - 102.- Messina R., Holm C., Kremer K., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 872 (2000).
 - 103.- Messina R, González Tovar E, Lozada Cassou M, Holm C., *Europhys. Lett.*, **60**, 383 (2002).

-
- 104.- Micronet S. A., *Enciclopedia Universal Multimedia*, Micronet S.A. Madrid (1997).
- 105.- Midmore B. R., Hunter R. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 521 (1988).
- 106.- Midmore B. R., Pratt G. V., Herrington T. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 170 (1996).
- 107.- Mier y Terán L., Díaz Herrera E., Lozada Cassou M., Saavedra Barrera R., *J. Comput. Phys.*, **84**, 326 (1989).
- 108.- Mier y Teran L., Suh S. H., White H. S., Davis H. T., *J. Chem. Phys.*, **92**, 5087 (1990).
- 109.- Miller J. F., Schätzel K., Vincent B., *J. Colloid Interface Sci.*, **143**, 532 (1991).
- 110.- Miller J. F., *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 266 (1992).
- 111.- Moncho A., Martínez López F., Hidalgo Álvarez R., *Colloids Surf. A*, **192**, 215 (2001).
- 112.- Moreira A. G., Netz R. R., *Euro. Phys. J. E*, **8**, 33 (2002).
- 114.- Myers D., *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, VCH Publishers, Inc., Nueva York (1991).
- 115.- Nägele G., *Soft Matter: Complex Materials on Mesoscopic Scale (capítulo B16)*, Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe
- 116.- *Materie und Material/Matter Materials Vol. 10*, Jülich (2002).
- 117.- Netz R. R., Joanny J. F., *Macromolecules*, **31**, 5123 (1999).
- 118.- Netz R. R., Joanny J. F., *Macromolecules*, **32**, 9026 (1999).
- 119.- Nguyen T. T., Grosberg A., Shklovskii B. I., *J. Chem. Phys.*, **113**, 1110 (2001a).
- 120.- Nguyen T. T., Grosberg A., Shklovskii B. I., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1568 (2001b).
- 121.- Nguyen T. T., Shklovskii B. I., *Physica A*, **239**, 324 (2001c).

-
- 122.- O'Brien R. W., White L. R., et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **274**, 1607 (1978).
- 123.- Ohshima, H., Healy T. W., White L. R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **279**, 1613 (1983).
- 124.- Ohshima, H., Furusawa, K., *Electrical Phenomena at Interfaces: Fundamentals, Measurements and Applications (capítulo 1)*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1998).
- 125.- Oosawa F., *Biopolymers*, **6**, 1633 (1968).
- 126.- Ortega M. R., *Lecciones de Física (Mecánica 3)*, Ed. M. R. Ortega, Córdoba (2000)
- 127.- Ortega Vinuesa J. L., Martín Rodríguez A., Hidalgo Álvarez R., *Colloids Surf. A*, **95**, 261 (1995).
- 128.- Ottewill R. H., Shaw J. N., *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 110 (1968).
- 129.- Outhwaite C. W., *Mol. Phys.*, **27**, 561 (1974).
- 130.- Overbeek J. T. G., *Colloid Science (Vol. I)*, Elsevier, Amsterdam (1952).
- 131.- Park S. Y., Bruinsma R. F., Gelbart W. M., *Europhys. Lett.*, **46**, 454 (1999).
- 132.- Patey G. N., *J. Chem. Phys.*, **72**, 5763 (1980).
- 133.- Patra C. N., Gosh S. K., *Phys. Rev. E*, **48**, 1154 (1993).
- 134.- Patra C. N., Gosh S. K., *J. Chem. Phys.*, **100**, 5219 (1994a).
- 135.- Patra C. N., Gosh S. K., *J. Chem. Phys.*, **101**, 4143 (1994b).
- 136.- Perel V. I., Shklovskii B. I., *Physica A*, **274**, 446 (1999)
- 137.- Quesada Pérez M., Callejas Fernández J., Hidalgo Álvarez R., *Colloids Surf. A*, **159**, 239 (1999).
- 138.- Quesada Pérez M., Martín Molina A., Galisteo González F., Hidalgo Álvarez R., *Mol. Phys.*, **100**, 3029 (2002).
- 139.- Quesada Pérez M., González Tovar E., Martín Molina A., Lozada Cassou M., Hidalgo Álvarez R., *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 234 (2003a). (Erratum) aceptado en *Mol. Phys.* (2003b)

-
- 140.- Quesada Pérez M., Martín Molina A., Galisteo González F., Hidalgo Álvarez R., *Mol. Phys.*, **100**, 3029 (2002). (Erratum) aceptado en *Mol. Phys.* (2003b)
- 141.- Ramos J., Martín Molina, A., Sanz Izquierdo M. P., Rus A., Borque L., Hidalgo Álvarez R., Galisteo González F., Forcada J., enviado a *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*
- 142.- Reatto L., Levesque D., Weiss J., *Phys. Rev. A*, **33**, 3451 (1986)
- 143.- Romero Enrique J. M., Orkoulas G., Panagiotopoulos A. Z., Fisher M. E., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4558 (2000).
- 144.- Rouzina I., Bloomfield V. A., *J. Phys. Chem.*, **100**, 9977 (1996).
- 145.- Rusell A. S., Scales P. J., Mangelsdorf C. S., Underwood S. M., *Langmuir*, **11**, 1112 (1995).
- 146.- Rusell W. B., Saville D. A., Schowalter W. R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- 147.- Sesé Sánchez L. M., Criado Sancho M., *Termodinámica Química Molecular (Vol. I)*, UNED, Madrid (1990a).
- 148.- Sesé Sánchez L. M., Criado Sancho M., *Termodinámica Química Molecular (Vol. II)*, UNED, Madrid (1990b).
- 149.- Shklovskii B. I., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3268 (1999).
- 150.- Stigter D., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 253 (1982).
- 151.- Smith A. L., *Dispersions of Powders in Liquids*, Applied Science, Londres (1973).
- 152.- Spiegel M. R., Avellanas L., *Fórmulas y Tablas de Matemática Aplicada*, McGraw Hill, Madrid (1993).
- 153.- Tanaka M., Grosberg A. Y., *J. Chem. Phys.*, **115**, 567 (2001).
- 154.- Tanaka M., Grosberg A. Y., *Eur. Phys. J. E*, **7**, 371 (2002).
- 155.- Tanaka M., arXiv:cond-mat/0303515 v1 (2003).
- 156.- Terao T., Nakayama T., *Phys. Rev. E*, **63**, 041401 (2001).
- 157.- Torrie G. M., Valleau J. P., *Chem. Phys. Lett.*, **65**, 343 (1979).
- 158.- Torrie G. M., Valleau J. P., *J. Chem. Phys.*, **73**, 5807 (1980).

-
- 159.- Torrie G. M., Valleau J. P., *J. Phys. Chem.*, **86**, 3251 (1982).
- 160.- Tscharnuter W. W., McNeil Watson F., Fairhurst D., *Particle Size Distribution III. Assessments and Characterization (capítulo 23)*, American Chemical Society, Washington, DC (1998).
- 161.- Van Megen W., Snook I., *J. Chem. Phys.*, **73**, 4656 (1980).
- 162.- Varela Cabo L. M., *Estudio Teórico del Equilibrio y del Transporte de Fluidos Cargados Complejos en la Aproximación de Campo Medio*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela (2000).
- 163.- Vlachy V., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 145 (1999).
- 164.- Vorwerg L., Antonietti M., Tauer K., *Colloids Surf. A*, **150**, 129 (1999).
- 165.- Widom B., *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge (2002).
- 166.- Wiersema P. H., Loeb A. L., Overbeek J. T. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 78 (1966).
- 167.- Yezeck L., Rowell R. L., *Langmuir*, **16**, 5365 (2000).
- 168.- Yizhak M., *Ion Solvation*, John Wiley&Sons, Nueva York (1985).