

T 9/115

~~Proc. 1~~
~~23/118~~

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613374977
N.º Copia 16308086



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 16-2-98
ENTRADA NUM. 600

PROPIEDADES DIELECTRICAS DE
SUSPENSIONES COLOIDALES. DATOS
EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEÓRICAS

TESIS DOCTORAL

FRANCISCO JOSÉ ARROYO ROLDÁN

Granada, Febrero 1998

UNIVERSIDAD DE GRANADA
10 FEB. 1998
COMISION DE DOCTORADO

Fernando González Caballero, Catedrático de Física Aplicada, y Ángel V. Delgado Mora, Profesor Titular de Física Aplicada, Universidad de Granada,

CERTIFICAN:

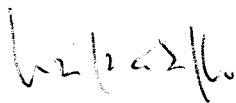
Que el trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria, titulado

**PROPIEDADES DIELECTRICAS DE SUSPENSIONES
COLOIDALES. DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES
TEÓRICAS**

ha sido realizado en este Departamento, bajo nuestra dirección, por el Licenciado D. Francisco José Arroyo Roldán, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Granada, seis de febrero de mil novecientos noventa y ocho




Fdo: Fernando González Caballero



Fdo: Ángel V. Delgado Mora

El Doctorando



Francisco José Arroyo Roldán



A Fátima
A mi familia

La mayor ilusión de quien inicia sus estudios universitarios es, por encima de todo, realizar un trabajo de investigación. Sin embargo, si se comienza a trabajar en el grupo adecuado, y con la orientación de los mejores directores, lo que era en principio una ilusión, se convierte en un sueño.

Pues bien, afortunadamente estoy viviendo ese sueño.

Agradezco a los Profesores D. Fernando González Caballero y D. Ángel Delgado Mora, por haberme dado la oportunidad de incorporarme a su grupo, y dirigirme sabiamente en la realización de este trabajo.

Nunca podré valorar suficientemente el camino abierto por Félix Carrique Fernández. Gracias a él todo ha sido más fácil.

Mención aparte merecen mis pacientes (y todavía amigos) compañeros de laboratorio. Aquellos que ya estaban cuando yo llegué (Juande, Alfonso, M^{ra} Carmen, Arturo, Gregorio, Pedro, Juan, Visi, Luis) me marcaron, con su ejemplo, el camino a seguir. Los que entraron después (David, Salvador, M^{ra} del Mar), me devolvieron la ilusión del que empieza algo nuevo. A todos ellos debo este trabajo.

Deseo mostrar mi agradecimiento también al Departamento de Física Aplicada y en especial a su Director, Dr. Pardo Sánchez, por permitirme la incorporación al mismo.

Finalmente, no debo olvidarme de mi familia, que siempre me orientó hacia el estudio, y a Fátima, mi mujer, por soportarme (sólo ella sabe cuánto) en los momentos difíciles que todo trabajo conlleva.

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT, Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto PB94-0812-CO2-1) y por la Junta de Andalucía. Agradezco a ambas instituciones su apoyo económico.




ÍNDICE

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CAPÍTULO I. Introducción | 1 |
| I.1.- Antecedentes | 3 |
| I.2.- Justificación | 4 |
| I.3.- Objetivos y plan de trabajo | 8 |
| I.4.- Bibliografía | 10 |
| | |
| CAPÍTULO II. Suspensiones diluidas: aspectos teóricos | 13 |
| II.1.- Introducción. La doble capa eléctrica | 15 |
| II.2.- Mecanismos de difusión superficial (MDS) | 21 |
| II.2.1.- Modelo de Schwarz | 21 |
| II.3.- Mecanismos de difusión de volumen (MDV) | 25 |
| II.3.1.- Modelo de Dukhin-Shilov | 25 |
| II.3.2.- Modelo de DeLacey-White | 44 |
| II.4.- Mecanismos mixtos | 54 |
| II.4.1.- Modelo de Mangelsdorf-White | 55 |
| II.5.- Otros modelos | 65 |
| II.5.1.- Sistemas ternarios | 65 |
| II.6.- Bibliografía | 73 |
| | |
| CAPÍTULO III. Suspensiones diluidas: datos experimentales | 77 |
| III.1.- Introducción | 79 |
| III.2.- Materiales y métodos | 79 |
| III.2.1.- Materiales | 79 |
| III.2.2.- Métodos experimentales | 83 |
| III.2.3.- Procedimientos de ajuste de los datos experimentales | 92 |
| III.3.- Efecto de la concentración de electrolito y del pH del medio sobre las propiedades dieléctricas | 96 |
| III.3.1.- Resultados | 96 |
| III.3.1.1.- Efecto de la concentración de KCl | 96 |
| III.3.1.2.- Efecto del pH | 106 |

| | | |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| III.3.2.- | Discusión. Comparación con modelos teóricos | 110 |
| III.3.2.1.- | Movilidad electroforética y potencial zeta | 110 |
| III.3.2.2.- | Consideración de los valores de baja frecuencia de $\Delta\epsilon_r'$ | 111 |
| III.3.2.3.- | Efecto de la concentración de KCl y posibles razones para los elevados incrementos dieléctricos . | 115 |
| III.3.2.4.- | Efecto del pH | 116 |
| III.4.- | Efecto del tamaño de partícula | 117 |
| III.5.- | Efecto de la temperatura | 131 |
| III.6.- | Bibliografía | 142 |
| | | |
| CAPÍTULO IV. | Suspensiones concentradas de partículas esféricas . . | 147 |
| IV.1.- | Introducción | 149 |
| IV.2.- | Aspectos teóricos | 153 |
| IV.2.1.- | Las bases físicas de la dispersión dieléctrica | 153 |
| IV.2.2.- | Dependencia de los parámetros dieléctricos de la suspensión con la fracción de volumen | 156 |
| IV.3.- | Material y métodos | 161 |
| IV.4.- | Resultados | 162 |
| IV.4.1.- | Comportamiento dieléctrico de las suspensiones | 162 |
| IV.4.2.- | Comparación con el modelo teórico | 168 |
| IV.5.- | Discusión | 172 |
| IV.6.- | Bibliografía | 178 |
| | | |
| CAPÍTULO V. | Propiedades dieléctricas y electroópticas en suspensiones de partículas esferoidales | 181 |
| V.1.- | Introducción | 183 |
| V.2.- | Electroóptica en suspensiones coloidales | 185 |
| V.3.- | Material y métodos | 189 |
| V.4.- | Resultados y discusión | 194 |
| V.4.1.- | Caracterización electrocinética de las partículas de Teflón | 194 |
| V.4.2.- | Constante Kerr de las suspensiones | 195 |

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| V.4.3.- | Dispersión dieléctrica de las suspensiones | 200 |
| V.4.4.- | Discusión: comparación entre birrefringencia y constante dieléctrica | 204 |
| V.5.- | Bibliografía | 208 |
| CAPÍTULO VI. Conclusiones | | 211 |
| APÉNDICE I. Modelo de Dukhin-Shilov: programa de cálculo | | 221 |
| APÉNDICE II. Modelo DSL: aspectos numéricos | | 229 |
| A.II.1.- | Ecuaciones de partida | 231 |
| A.II.2.- | Solución general. Cálculo del coeficiente dipolar | 235 |
| A.II.3.- | Programa | 236 |



CAPÍTULO I.
INTRODUCCIÓN



I.1.- ANTECEDENTES

Aunque mediante muy diversos mecanismos, en la gran mayoría de los casos las partículas coloidales en suspensión adquieren una carga eléctrica superficial al ponerse en contacto con un medio polar (agua). La existencia de esta carga superficial resulta ser fundamental para explicar casi cualquier propiedad macroscópica de la suspensión. La presencia de iones en el medio líquido provoca un apantallamiento parcial de la carga, debido al balance entre las fuerzas de atracción electrostática (que tienden a acercar a la interfase a los contraiones -de signo contrario a la superficie- y alejar a los coiones) y la agitación térmica; se produce así una distribución muy particular de iones en torno a la partícula, que se conoce como doble capa eléctrica (HUNTER, 1993). Dada su importancia, se han dedicado numerosos estudios a la estructura de la doble capa eléctrica en condiciones de equilibrio, pero en nuestro estudio nos centramos en su comportamiento y estructura cuando se le perturba mediante un campo externo. La separación del equilibrio provoca la aparición de procesos de relajación que tienden a devolver al sistema a su situación no perturbada, por lo que la explicación de las propiedades de la doble capa fuera del equilibrio exige conocer tanto su estructura de equilibrio como los procesos de relajación puestos en juego por la perturbación externa; de nuevo, el balance entre ambos será la clave para entender el estado estacionario al que se llega cuando, por ejemplo, se aplica un campo eléctrico externo a la suspensión.

Típicamente, como veremos con detalle en esta Memoria, los tiempos de relajación están en torno a los microsegundos, por lo que el estudio de la doble capa de no equilibrio ha de inferirse de modo indirecto a partir de tratamientos teóricos de fenómenos tales como la electroforesis (migración de las partículas en presencia de un campo eléctrico externo) o la conductividad eléctrica comparados con resultados experimentales. Hay, sin embargo, una alternativa en la que se accede directamente a los fenómenos de relajación de la doble capa: se trata de

su estudio en el dominio de la frecuencia, utilizando técnicas de espectroscopía dieléctrica de suspensiones coloidales. El objetivo en este caso es la medida de la respuesta dieléctrica de una dispersión en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

En efecto, la constante dieléctrica refleja tanto las contribuciones conductivas como capacitivas de la corriente eléctrica que fluye a través de la suspensión. Como se ha mencionado, el campo eléctrico distorsiona la atmósfera iónica que rodea a las partículas y la aparición de una polarización que se puede cuantificar por medio del momento dipolar inducido en cada partícula individual. A su vez, esta magnitud se relacionará con su correspondiente variable macroscópica, es decir la constante dieléctrica del sistema (DeLACEY y WHITE, 1981; DUKHIN y SHILOV, 1974). Dado que el momento dipolar inducido es muy sensible a los flujos iónicos que se producen alrededor de la doble capa eléctrica, se puede comprender que su valor dependa estrechamente de la estructura de la doble capa en el equilibrio. Por lo tanto, la espectroscopía dieléctrica nos permite estudiar los procesos de relajación en la doble capa (basta con utilizar frecuencias que cubran el intervalo típico de variación del tiempo de relajación de la doble capa), así como su estructura de equilibrio.

I.2.- JUSTIFICACIÓN

Todos los modelos que intentan describir la respuesta dieléctrica de un sistema coloidal, están basados en el mismo conjunto de ecuaciones fundamentales de la electrocinética, que sirven también para describir otros fenómenos relacionados, tales como la electroforesis. Para describirlos, se deben resolver las ecuaciones que gobiernan el flujo de iones y de disolvente alrededor de la partícula. Una vez hecho esto, se podría examinar la validez de las diferentes teorías realizando comparaciones entre los resultados obtenidos utilizando diferentes técnicas electrocinéticas. Usualmente, uno de los parámetros que caracterizan la estructura de la doble capa en el equilibrio es el valor del potencial

eléctrico en la zona próxima a la partícula en la que el líquido comienza a moverse (plano de deslizamiento). Este potencial es conocido como potencial zeta. En electroforesis esta magnitud se relaciona con la movilidad electroforética experimental a través de modelos teóricos, basados en las ecuaciones fundamentales. Lo mismo sucede con la respuesta dieléctrica experimental, que puede también utilizarse para encontrar el potencial zeta. De casi todos los experimentos realizados de espectroscopía dieléctrica (que no son demasiados, debido sobre todo a los grandes problemas experimentales que hay que solventar para su obtención), se puede derivar un potencial zeta que es mucho mayor que el obtenido por medidas electroforéticas. Este desacuerdo puede deberse, en parte, a que se está utilizando un modelo de doble capa eléctrica demasiado simplificado. En los modelos electrocinéticos clásicos no está permitido el movimiento de iones en la zona comprendida entre la superficie de la partícula y el plano de deslizamiento. Sin embargo, en trabajos en los que se ha modificado este modelo y sí se permite el movimiento dentro del plano de deslizamiento, los resultados obtenidos a partir de diferentes técnicas electrocinéticas concuerdan razonablemente bien (ROSEN, BAYGENTS y SAVILLE, 1993; ZUKOSKI IV y SAVILLE, 1986). MANGELSDORF y WHITE (1990) utilizaron este modelo de doble capa eléctrica y lo aplicaron al cálculo del potencial zeta en función de la movilidad electroforética, con resultados prometedores. Es necesario desarrollar un modelo para la constante dieléctrica en el que se tenga en cuenta este modelo de doble capa. Igualmente es necesario la obtención de numerosos resultados experimentales, conseguidos en diferentes condiciones experimentales, para examinar la validez de todas las teorías existentes hasta la fecha.

Pero el interés de la caracterización dieléctrica de una suspensión no se limita a la comparación entre teoría y experimento, y la búsqueda consiguiente de las fuentes de discrepancia: la espectroscopía dieléctrica es en sí misma una técnica insustituible en muchos casos para la caracterización de la doble capa eléctrica (DUKHIN, 1993). Como hemos mencionado, las conclusiones basadas en medidas de electroforesis (técnica por otro lado, muy útil y generalizada en el estudio de suspensiones coloidales) son estrictamente válidas cuando el llamado

modelo electrocinético estándar (que ignora cualquier contribución de los iones interiores al plano de deslizamiento sobre la dinámica de la doble capa). Es un hecho experimental, sin embargo, que la carga móvil total excede en la mayoría de los casos a la electrocinética (la existente en el plano de potencial zeta); en esta situación, las medidas de dispersión dieléctrica podrán ser más útiles. De hecho, las citadas medidas parecen ser mucho más sensibles que la electroforesis a las características superficiales de la partícula: así, mientras que la electroforesis es relativamente poco sensible a la concentración de electrolito en el medio, la constante dieléctrica puede cambiar hasta en orden de magnitud si se varía dicha concentración en un intervalo razonable (por ejemplo, 0.1 a 1 Mm). Otro tanto cabe decir del efecto de la geometría de la partícula -tamaño y forma- sobre ambas magnitudes.

En resumen, el hecho de que se puedan realizar medidas de constante dieléctrica en un intervalo amplio de frecuencias (en nuestro caso, entre 1 kHz y 1 MHz) supone sin duda una información más amplia que la obtenida mediante un sólo número como es la movilidad electroforética; esto es así porque distintas variables pueden afectar al mecanismo de polarización de la doble capa de modo distinto según sea la frecuencia: así, determinada propiedad se podría obtener del conocimiento de la constante dieléctrica en una banda de frecuencias determinada, mientras otra característica resultaría de los datos resultantes a otras frecuencias. Aún más, es posible, como veremos, obtener los espectros tanto de la parte real como de la imaginaria de la constante dieléctrica, y esto es útil en sí mismo, dado que los mecanismos de polarización y, por lo tanto, la información contenida en los espectros a baja y alta frecuencia difieren radicalmente. A frecuencias muy altas, el espectro dieléctrico es casi insensible a las propiedades eléctricas superficiales y el tamaño de las partículas, pero es en cambio muy dependiente de su forma y, por tanto, de la posible agregación de las partículas y formación de estructuras en sistemas concentrados. A medida que la frecuencia decrece, aparecen ya dependencias con la electroconductividad de volumen y de superficie del material disperso. A frecuencias aún menores, cambia radicalmente la información contenida en el espectro dieléctrico: sólo se observa ya el efecto de

las propiedades superficiales y del tamaño de partícula. En esta región, es muy posible obtener información sobre el tamaño a partir de la dependencia con la frecuencia, mientras que el valor de la constante dieléctrica a muy baja frecuencia vendrá determinado por las propiedades eléctricas superficiales.

Pero no sólo es interesante el estudio de la respuesta dieléctrica en cuestiones de tipo fundamental. Desde un punto de vista aplicado, la medida de espectros de relajación dieléctrica está encontrando cada vez mayor aplicación en la investigación de procesos de formación de estructuras en las interfases de separación entre los componentes de un sistema, así como de sus cambios estructurales bajo influencias externas. Así, por ejemplo, se ha demostrado que las técnicas dieléctricas constituyen una excelente herramienta para monitorizar, de manera prácticamente no invasiva, el crecimiento de células en cultivo (ASAMI y cols., 1980; ASAMI y YONEZAWA, 1995). El análisis de la dispersión dieléctrica suministra información sobre la concentración de células, la capacidad de su membrana, y la conductividad y permitividad citoplasmática. Las ventajas del método con respecto a las técnicas convencionales de estimación de la biomasa microbiana, estriban sobre todo en su aplicabilidad en tiempo real, incluso a sistemas turbios u opacos, y en su carácter no destructivo. Desde otro punto de vista, se han utilizado medidas de relajación dieléctrica en tejidos como paso previo al cálculo de la intensidad de los campos eléctricos internos que se generan después de exponer un organismo a los efectos de radiaciones electromagnéticas no ionizantes; el estudio puede ser importante en este contexto en conexión con el desarrollo de aplicaciones terapéuticas y de diagnóstico de este tipo de radiación. Desde un punto de vista más fundamental, el análisis de las propiedades dieléctricas de tejidos suministra, de acuerdo con FOSTER y SCHWAN (1986) información útil acerca de los efectos de los campos eléctricos en los organismos vivos, un tema de gran actualidad, como se sabe.

Pero no sólo en el campo de la biotecnología han encontrado aplicación los estudios dieléctricos. Se puede mencionar su uso en la ciencia y tecnología

farmacéutica (CRAIG, 1995): como técnica de control de calidad en la producción de fármacos, en la detección del nivel de incorporación de fármacos a liposomas, o en el análisis de geles y sistemas semisólidos (CRAIG y cols., 1994). Desde un punto de vista tecnológico, las técnicas dieléctricas han encontrado aplicación igualmente en la caracterización de fluidos electrorreológicos, capaces de sufrir cambios rápidos y reversibles de sus propiedades viscoelásticas en presencia de campos eléctricos (PLACKE y cols., 1995); estos sistemas se han aplicado al diseño de amortiguadores ajustables eléctricamente o de conexiones mecánicas (embragues).

En suma, la técnica de espectroscopía dieléctrica puede ser extremadamente útil en multitud de aspectos relacionados con la interfase sólido/líquido. Como en tantos otros campos de la ciencia, la información crecerá a medida que se sigan desarrollando tanto sus aspectos teóricos como experimentales. En este contexto, la Memoria que presentamos podría constituir una pequeña contribución.

I.3.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

En esta Memoria nos proponemos, en primer lugar, revisar algunos de los modelos teóricos mejor fundamentados y más ampliamente admitidos acerca de la respuesta dieléctrica de un sistema coloidal diluido, cada uno de ellos basado en diferentes mecanismos de polarización de la doble capa eléctrica. Además, estableceremos las bases para incorporar al modelo estándar la posibilidad de conducción y polarización en la parte interna de la doble capa. Asimismo, describiremos otro modelo 1 (analítico, pero sólo válido para dobles capas delgadas) realizado en el seno de nuestro grupo de investigación en colaboración con el del profesor Dukhin, para tener en cuenta la posible influencia del pH sobre el incremento dieléctrico. Esto se expondrá en el **Capítulo II**.

En el **Capítulo III**, expondremos nuestros resultados experimentales obtenidos con suspensiones diluidas de partículas esféricas, utilizando muy diversas condiciones experimentales. Se estudiará la influencia de la concentración de electrolito en disolución, el valor del pH del medio, el tamaño de partícula y la temperatura del sistema. El estudio de estas suspensiones diluidas no es tan importante desde un punto de vista aplicado como pueden serlo las concentradas, pero desde un punto de vista fundamental son imprescindibles. En efecto, casi todos los modelos teóricos existentes son válidos solamente para suspensiones diluidas (en las que no hay interacción entre partículas vecinas), por lo que para realizar la necesaria comparación entre teoría y experimento necesitamos este tipo de dispersiones. En este capítulo describiremos previamente el montaje experimental utilizado en todo el trabajo y discutiremos las diversas ecuaciones empíricas que se utilizan en la práctica (Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole, etc.) para caracterizar un curva de dispersión determinada (incremento dieléctrico, frecuencia característica, anchura de la dispersión, etc.).

El **Capítulo IV** se dedica al estudio de suspensiones concentradas (de más interés tecnológico). En esta parte de la Memoria describiremos un modelo, basado exclusivamente en términos geométricos, con el que se puede explicar la variación del incremento dieléctrico en función de la fracción de volumen, ϕ , de la suspensión. Como veremos, a partir del estudio del comportamiento dieléctrico de las suspensiones al cambiar ϕ , podremos diferenciar cuál de los diferentes mecanismos de polarización de la doble capa propuestos hasta la fecha (esencialmente, difusión iónica superficial y difusión de volumen) es el que predomina en nuestro sistema.

Por último, en el **Capítulo V**, nos proponemos llevar a cabo dos objetivos simultáneamente. Por un lado, estudiaremos suspensiones diluidas de partículas no esféricas (en nuestro caso utilizaremos partículas de Teflon de forma casi elipsoidal), y, al mismo tiempo, compararemos nuestros resultados con otros obtenidos con una técnica diferente, como es la birrefringencia eléctrica. Compararemos las curvas de dispersión obtenidas para las dos magnitudes, y

discutiremos las semejanzas y diferencias de ambos resultados, intentando encontrar un origen en común. Además, el estudio de partículas elipsoidales o con forma de bastón es interesante por sí mismo debido a su semejanza con las células biológicas.

I.4.- BIBLIOGRAFÍA

ASAMI, K.; HANAI, T. y KOIZUMI, N. (1980), *Jap. J. Appl. Phys.* **19**, 359.

ASAMI, K. y YONEZAWA, T. (1995), *Biochimica et Biophysica Acta* **1245**, 99.

CRAIG, D.Q.M. (1995), *S.T.P. Pharma. Sciences* **5**, 421.

CRAIG, D.Q.M.; TAMBURIC, S.; BUCKTON, G. y NEWTON, J.M. (1994), *J. Controlled Release* **30**, 213.

DeLACEY, E.H.B. y WHITE, L.R. (1981), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77**, 2007.

DUKHIN, S.S. (1993), *Adv. Colloid Interface Sci.* **44**, 1.

DUKHIN, S.S y SHILOV, V.N. (1974), *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley, New York.

FOSTER, K.R. y SCHWAN, H.P. (1986), *Dielectric Properties of Tissues*, en: *Handbook of Biological Effects of Electromagnetic Fields*, CRC Press, Boca Ratón, FLorida.

HUNTER, R.J. (1993), *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford Science Publ., Oxford.

MANGELSDORF, C.S. y WHITE, L.R. (1990), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2859.

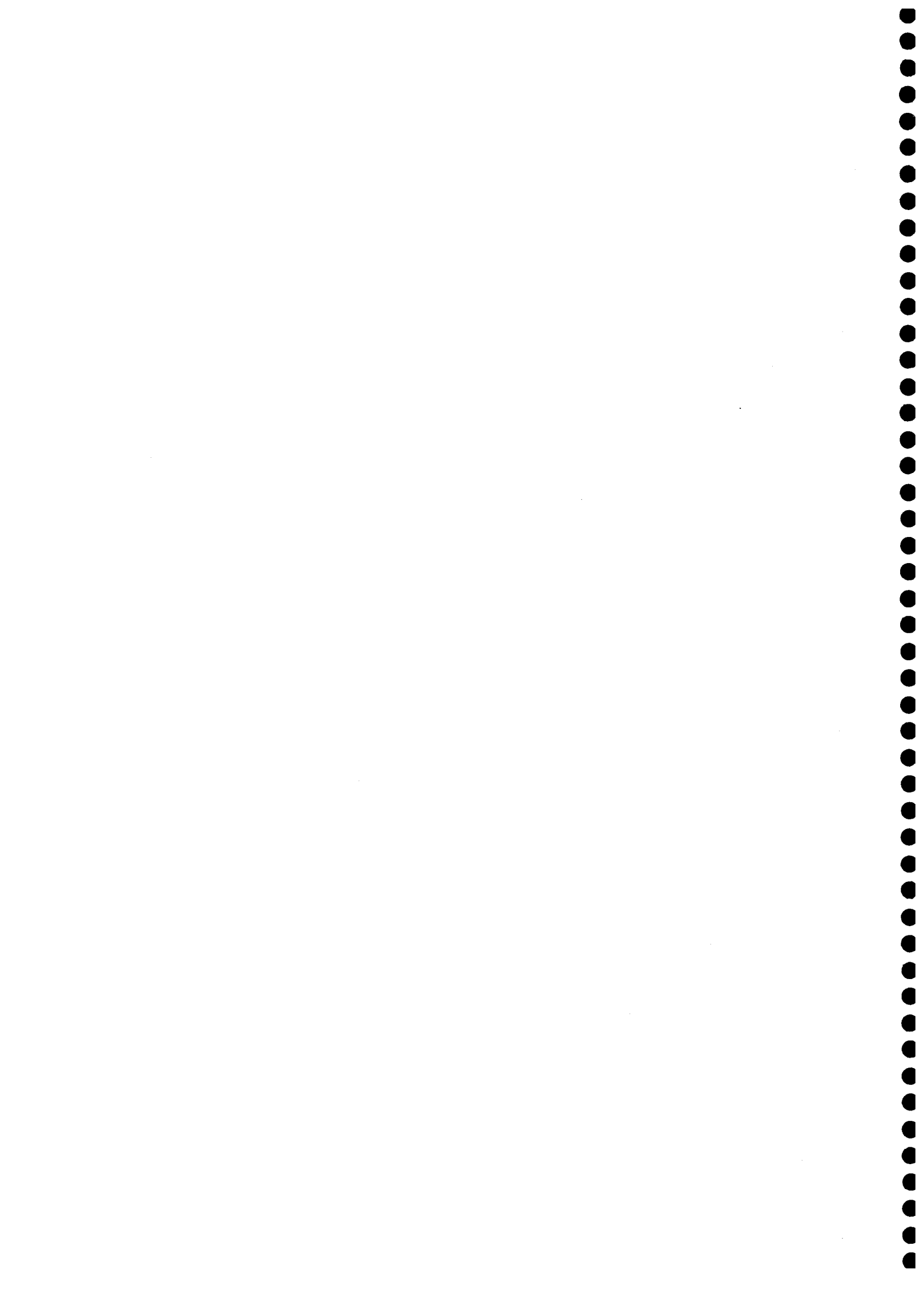
PLACKE, P.; RICHERT, R. y FISCHER, E.W. (1995), *Colloid & Polymer Sci.* **273**, 848.

ROSEN, L.A.; BAYGENTS, J.C. y SAVILLE, D.A. (1993), *J. Chem. Phys.* **98**, 4183.

ZUKOSKI IV, C.F. y SAVILLE, D.A. (1986), *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 32.



CAPÍTULO II.
SUSPENSIONES DILUIDAS:
ASPECTOS TEÓRICOS



II.1.- INTRODUCCIÓN. LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

La mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar. Posibles mecanismos de carga son (SHAW, 1970):

- 1- Ionización de grupos ionogénicos superficiales, lo que puede dar lugar a una carga neta sobre la superficie de la partícula.
- 2- Desigual adsorción de iones de carga opuesta, en disolución en el medio.
- 3- Las sustancias iónicas pueden adquirir una carga superficial en virtud de una desigual disolución de los iones de carga opuesta de los cuales están compuestas.

Estos procesos dan lugar a la creación de una distribución de potencial eléctrico en las interfases de separación. La distribución de carga que se establece se conoce con el nombre de "doble capa eléctrica"; esta estructura iónica se considera generalmente compuesta por dos regiones (Fig. 2.1): una interna que puede incluir iones adsorbidos sobre la superficie de la partícula, y una región difusa en la cual los iones se distribuyen bajo la influencia de fuerzas eléctricas y del movimiento Browniano. Debido al tamaño finito de los iones, existe una distancia de máxima aproximación a la superficie, del orden de un radio iónico hidratado ($\beta_1 + \beta_2$) para aquellos iones que no se adsorben específicamente sobre superficie, o de un radio iónico parcialmente deshidratado en la dirección de la superficie si se contempla la adsorción específica (β_1). Stern (STERN, 1924) propuso un modelo en el cual la doble capa está dividida en dos partes separadas por un plano (plano de Stern) localizado a una distancia de aproximadamente un radio de ion hidratado de la superficie, y también consideró la adsorción específica de iones.

Los iones específicamente adsorbidos son aquellos que están enlazados a la superficie por fuerzas electrostáticas y/o fuerzas suficientemente intensas como

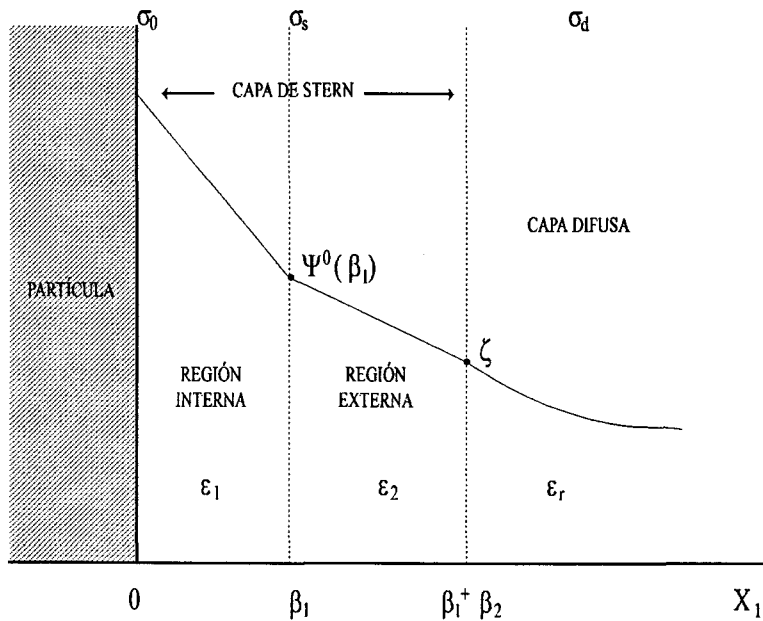


Figura 2.1.- Diagrama esquemático del perfil de potencial electrostático en la doble capa eléctrica.

para vencer la agitación térmica y a veces incluso un campo eléctrico contrario. Los centros de cualesquiera iones específicamente adsorbidos están localizados en la capa de Stern, i.e., entre la superficie y el plano de Stern. Esta capa de iones está representada en la teoría por una carga superficial concentrada en el plano de Stern a una distancia β_1 de la superficie. Los iones con centros localizados más allá de este plano forman la parte difusa de la doble capa, para la cual podemos utilizar un tratamiento de Gouy-Chapman, según el cual los iones se distribuyen en la capa difusa de acuerdo con una distribución de Boltzmann. El potencial cambiará desde el valor en la superficie hasta el potencial en la capa de Stern ($\Psi^0(\beta_1)$), y decae hasta cero a lo largo de la capa difusa hacia la disolución.

Stern supuso que podría usarse una isoterma de tipo Langmuir para describir el equilibrio entre los iones adsorbidos en la capa de Stern y los de la parte difusa de la doble capa. Como consecuencia, la densidad de carga σ_s en el plano de Stern depende de la energía de adsorción que a su vez posee diferentes

componentes: las más frecuentes son eléctrica y van der Waals, pero puede haber contribuciones intensas de tipo químico (formación de enlaces covalentes, o por puentes de Hidrógeno, interacciones tipo ácido-base,...).

El acceso experimental directo a las magnitudes (concentraciones iónicas, distribución de potencial) características de las distintas regiones de la doble capa es casi siempre imposible, con la excepción (en ciertos casos de generación de carga superficial, como la disociación de grupos cargados) de la determinación de la densidad de carga σ_o en la superficie de la partícula, mediante técnicas de valoración potenciométrica o conductimétrica. El balance de carga superficial total sólo nos permite escribir:

$$\sigma_o + \sigma(\beta_1) + \sigma(\beta_1 + \beta_2) = 0$$

Además, no hay posibilidad de encontrar una ecuación tan simple para los correspondientes potenciales. Por estas razones (véase el detallado estudio de LYKLEMA, 1995) ha de recurrirse en general a métodos indirectos para obtener una información razonable (en realidad, nunca será completa, y el uso de modelos teóricos se hace inevitable) sobre la estructura de la doble capa.

Entre estos métodos se encuentran las técnicas electrocinéticas: en ellas, se produce (o se provoca) movimiento relativo tangencial entre el sólido cargado y el medio electrolítico. La metodología más utilizada es, con mucho, la electroforesis, en la que la aplicación de un campo eléctrico externo provoca un movimiento estacionario de las partículas coloidales en suspensión; a partir de la medida (hay multitud de técnicas para ello, muchas de ellas disponibles comercialmente) de la velocidad de migración de la partícula se puede saber, sin lugar a dudas, el signo de la carga. Es, sin embargo, más problemático, cuantificar esta carga e incluso qué carga se está midiendo: suele hablarse de densidad de carga electrocinética, σ_s , pero su participación en el balance de densidades de carga escrito más arriba no es clara. Para superficies sencillas o ideales (lisas, homogéneas), es probable que se pueda identificar σ_s con $\sigma(\beta_1 + \beta_2)$ y, en tal caso, el potencial en el plano de separación entre la parte móvil y la

parte fija de la unidad coloidal (potencial electrocinético o potencial ζ) coincidiría con $\Psi(\beta_1 + \beta_2)$, pero en general esto no es cierto. De hecho, la localización del plano de corte, también llamado de cizalladura o deslizamiento, no se conoce con exactitud: además de los iones en la capa de Stern, una cierta cantidad de disolvente estará solidaria con la superficie cargada y formará parte de la unidad electrocinética completa. Es razonable suponer que el plano de corte pueda localizarse a una distancia algo mayor de la superficie que el plano (llamado plano exterior de Helmholtz) donde se admite el inicio de la capa difusa, de modo que ζ debe ser inferior en valor absoluto al potencial $\Psi(\beta_1 + \beta_2)$ (v. Fig. 2.1). Sólo en medios de muy baja constante dieléctrica, en los que la capa de Stern está ausente se da la igualdad sencilla $\sigma_s = \sigma(\beta_1 + \beta_2) = -\sigma_0$ con muy buena aproximación. En cualquier caso, las medidas electrocinéticas sólo son una herramienta más de caracterización de la estructura de la doble capa eléctrica y de la distribución de la carga eléctrica que compensa a la de la partícula para mantener la electroneutralidad. Además, hay situaciones en las que las partículas están tan mal definidas (esto ocurre sobre todo en muestras de origen comercial) que los mecanismos de generación de carga son totalmente desconocidos. En tales sistemas, las medidas electrocinéticas se convierten en el único instrumento disponible para obtener información de la carga superficial (en realidad, de parte de ella).

Uno de los métodos utilizados para conocer la estructura de la doble capa eléctrica es el estudio del comportamiento dieléctrico de suspensiones diluidas. En los últimos años han surgido modelos y teorías (CHEW y SEN, 1982; CHEW, 1984; DELACEY y WHITE, 1981; DUKHIN y SHILOV, 1974; FIXMAN, 1980; FIXMAN, 1983; MANGELSDORF y WHITE, 1990; O'BRIEN, 1982; SCHURR, 1964; SCHWARZ, 1962; ZUKOSKI IV y SAVILLE, 1985) aplicables a suspensiones diluidas, y basados en diferentes hipótesis sobre el comportamiento dieléctrico de la doble capa. Es necesario poner a prueba estos modelos mediante la obtención de datos experimentales obtenidos en muy diferentes condiciones para ver cuál de ellos predice de forma más correcta el comportamiento de un sistema real. El punto en común de todos ellos es que estudian los fenómenos que afectan

a una partícula aislada, y posteriormente extrapolan a toda la suspensión. Por tanto, son válidos solamente para suspensiones muy diluidas, es decir, dispersiones en los que la interacción entre partículas vecinas sea despreciable.

En cualquier caso, la interpretación cuantitativa de las medidas dieléctricas de suspensiones en el régimen de bajas frecuencias continúa siendo complicada. La gran dificultad de esta interpretación estriba, principalmente, en el modelo elegido para la superficie de la partícula y su doble capa eléctrica. Si la estructura de ésta es tal que se puede considerar que no existe carga móvil en su parte interna, sólo la polarización de la parte difusa contribuirá a la respuesta dieléctrica del conjunto. Se habla entonces de un "Mecanismo de Difusión de Volumen" (MDV) para explicar la dispersión dieléctrica de baja frecuencia (DUKHIN y SHILOV, 1974). En esta situación, las ecuaciones que describen los campos de difusión, eléctricos e hidrodinámicos existentes alrededor de una partícula ideal, y la teoría de la polarización de concentración en la doble capa así como su relajación son en principio correctas para analizar la dispersión dieléctrica en la zona de bajas frecuencias.

Por otra parte, la teoría de Schwarz (SCHWARZ, 1962) ignora la polarización de concentración de la doble capa y se basa en un mecanismo diferente (Mecanismo de Difusión Superficial, MDS). La principal diferencia entre el modelo de difusión de volumen y el de difusión superficial radica en la existencia o no de intercambio iónico entre el volumen de electrolito y la capa conductora superficial. Puede decirse que la comunidad científica se encuentra parcialmente dividida entre los partidarios de un modelo y los de otro. Hay que comentar que no son excluyentes, sino que uno u otro se puede manifestar en diferentes condiciones, e incluso pueden coexistir cuando hay una capa de iones adsorbidos que se polariza según el mecanismo de Schwarz, mientras que al mismo tiempo la parte difusa de la doble capa lo hace mediante un mecanismo MDV.

CAPÍTULO II

Como resumen, vamos a intentar realizar una clasificación de los diferentes modelos teóricos existentes hasta la fecha, según los mecanismos propuestos:

- * Polarización dominante de la parte interna de la doble capa (capa de Stern)(mecanismo de difusión superficial): GROSSE y FOSTER (1987); LYKLEMA, DUKHIN y SHILOV (1983); SCHURR (1964); SCHWARZ (1962).
- * Contribución debida exclusivamente a la parte difusa de la doble capa eléctrica (MDV): DELACEY y WHITE (1981); DUKHIN y SHILOV (1974); FIXMAN (1983); MANDEL y ODIJK (1984); O'BRIEN (1982).
- * Polarización conjunta de ambas partes de la doble capa: KIJLSTRA, VAN LEEUWEN y LYKLEMA (1992 y 1993); MANGELSDORF y WHITE (1990); RAZILOV, PENDZE y DUKHIN (1994a); RAZILOV y DUKHIN (1995); RAZILOV y cols. (1997); ROSEN, BAYGENTS y SAVILLE (1993); ZUKOSKI IV y SAVILLE (1985).

En este capítulo pasaremos a describir con detalle algunos de estos modelos, así como sus resultados y predicciones más significativos. Realizaremos una comparación entre ellos, y, posteriormente, en el siguiente, los discutiremos y compararemos con nuestros resultados experimentales, obtenidos en diversas condiciones.

II.2.- MECANISMOS DE DIFUSIÓN SUPERFICIAL (MDS)

II.2.1.- MODELO DE SCHWARZ

SCHWARZ (1962), para explicar la dispersión dieléctrica de suspensiones coloidales, consideró que los iones de la superficie de partículas coloidales con carga elevada, se encuentran fuertemente ligados por atracción electrostática. Para escapar de la superficie de la partícula al medio electrolítico estos iones tendrían que superar una gran barrera de potencial, pero pueden moverse a lo largo de la superficie de forma más favorable. Este movimiento tangencial se puede conseguir mediante la aplicación de un campo eléctrico, polarizando así la atmósfera de iones e induciendo un momento dipolar en la partícula. No está permitido, sin embargo, ningún tipo de movimiento normal, con lo que no puede existir intercambio iónico con la disolución.

Para el desarrollo del modelo, Schwarz trabaja con una doble capa infinitamente delgada (en comparación con el radio de la partícula). El resultado final que consigue el autor para el incremento dieléctrico complejo (a partir del cual, tomando la parte real, se puede obtener el incremento dieléctrico) es:

$$\Delta \varepsilon^* = \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty^*}{\phi} = \frac{\Delta \varepsilon_0}{1 + i\omega\tau} \quad (2.1)$$

donde τ es el inverso de la frecuencia crítica (coincide con el tiempo característico que tardan los iones en desplazarse por la superficie de la partícula) y viene definido por:

$$\tau = \frac{a^2}{2D_s} \quad (2.2)$$

D_s es el coeficiente de difusión de los iones ligados. $\Delta \varepsilon_0$ es el incremento dieléctrico estático que se puede calcular como:

$$\Delta \epsilon_0 = \frac{9}{4\left(1+\frac{\phi}{2}\right)^2} \frac{(ze)^2 a \sigma_0}{\epsilon_0 k_B T} \quad (2.3)$$

donde e es la carga del electrón, a es el radio de la partícula, σ_0 es la densidad superficial de contraiones, z la valencia del contraión, ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Un hecho a destacar es la no linealidad del incremento dieléctrico con ϕ . Sin embargo, la frecuencia crítica en este modelo es independiente de la fracción de volumen del sólido. En efecto, como el tiempo que tardan los iones en recorrer la superficie de la partícula sólo depende del radio de la misma y del coeficiente de difusión iónico, la frecuencia crítica no se ve afectada por la fracción de volumen de la suspensión, siempre que no sea tan elevada como para que se solapen las dobles capas eléctricas.

El modelo de dispersión que se obtiene es de tipo Debye, que no se ajusta demasiado bien a los resultados experimentales. El autor soluciona este problema considerando que las suspensiones son polidispersas y por tanto la dispersión real será más ancha que lo previsto teóricamente. Por otro lado, los resultados predichos por el modelo tienden a estar sobreestimados debido al hecho de que no tiene en cuenta el apantallamiento que producirían los iones de la capa difusa sobre los iones ligados, lo que daría lugar a un momento dipolar inducido más pequeño. El incremento dieléctrico medido no debe ser tan grande como el calculado.

SCHURR (1964) propuso algunas modificaciones al modelo de Schwarz. El autor distinguió entre dos tipos distintos de conductividad superficial: una parte dependiente de la frecuencia y debida a las cargas ligadas, y una contribución independiente de la frecuencia. Esta segunda contribución se parece al modelo de HENRY (1948) para la electroforesis. Sin embargo, no se tienen en cuenta tampoco los flujos iónicos en la parte difusa de la doble capa eléctrica.

Una generalización del modelo de Schwarz, pero que tiene en cuenta la distribución de iones en la parte difusa de la doble capa fue propuesta por LYKLEMA, DUKHIN y SHILOV (1983), para el caso $\kappa a \gg 1$. En este modelo, que tiene en cuenta la polarización de la parte difusa, se reduce el tiempo de relajación de los iones ligados, demostrando así que un mecanismo MDS puro (Schwarz) sobreestimaré el tiempo de relajación.

GROSSE y FOSTER (1987) generalizaron el mecanismo de difusión superficial de Schwarz para cualquier valor de κa , y estimaron que el incremento dieléctrico y la frecuencia crítica eran, respectivamente:

$$\Delta \epsilon_0 = \frac{9}{4 \left(1 + \frac{\phi}{2}\right)^2} \frac{\lambda a / \epsilon_0 D_s}{1 + \frac{\lambda a / \epsilon_0 D_s}{\epsilon_{rd} \kappa a}} \quad (2.4a)$$

$$\omega_{cr} = \frac{2D_s}{a^2} \left(1 + \frac{\lambda}{\epsilon_0 \epsilon_{rd} \kappa D_s}\right) \quad (2.4b)$$

donde λ es la conductividad superficial y κ es la inversa de la longitud de apantallamiento de Debye, que puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_{i=1}^N n_i^0 z_i^2}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_{rd}}} \quad (2.5)$$

donde n_i^0 es el número de iones de la especie i por unidad de volumen.

La ecuación (2.4b) se diferencia de la obtenida por Schwarz en el término entre paréntesis, pero reproduce la independencia entre ω_{cr} y la concentración de partículas en suspensión. La importancia del término entre paréntesis, comparado con la unidad, se puede estimar fácilmente: sea un sistema con radio de partícula 100 nm, $\kappa a = 10$ ($\kappa = 10^8 \text{ m}^{-1}$), $\lambda = 10^{-9} \text{ } \Omega^{-1}$, $D_s = 0.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Mientras que

CAPÍTULO II

el valor de la frecuencia crítica según el mecanismo de Schwarz es de 10^6 rad/s, el modelo de Grosse predice $\omega_{cr} = 2.4 \times 10^6$ rad/s. La diferencia entre ambas frecuencias será tanto mayor cuanto menor sea el valor de κ , es decir, ambos modelos coincidirán para valores de κ elevados.

II.3.- MECANISMOS DE DIFUSIÓN DE VOLUMEN (MDV)

II.3.1.- MODELO DE DUKHIN-SHILOV

El modelo teórico propuesto por DUKHIN y SHILOV (1974) está basado en el efecto que produce la aplicación de un campo eléctrico sobre la parte difusa de la doble capa eléctrica de una partícula que se encuentra en el seno de una disolución electrolítica. En contraposición con la teoría de Schwarz, este modelo no tiene en cuenta posibles movimientos de iones en la parte interna de la doble capa. El desarrollo propuesto por Dukhin y Shilov es en cierto modo punto de referencia de todos los tratamientos posteriores, por lo que es de interés revisarlo con algún detalle.

Supongamos una partícula esférica, cargada negativamente, en el interior de una disolución de electrolito binario, sometida a un campo eléctrico (Figura 2.2). El campo aplicado, E_0 , provoca la aparición de diversos flujos iónicos alrededor de la partícula. En un principio, dicho campo dará lugar a un flujo tangencial de contraiones, J_{se}^+ , ya que en las cercanías de la superficie de la partícula sólo los iones de la capa difusa que tengan carga contraria a la de la partícula podrán moverse con cierta facilidad en el interior de la doble capa eléctrica (tanto la movilidad de los iones adsorbidos como la concentración de coiones son muy pequeñas). Esto provocará la aparición de un exceso de contraiones en el lado derecho de la partícula y, al mismo tiempo, un déficit en el lado opuesto, lo que a su vez dará lugar a la aparición de una polarización eléctrica en la partícula, es decir, de un momento dipolar inducido.

Por otro lado, estos flujos tangenciales generan, a su vez, flujos normales de contraiones entrantes y salientes, J_{ne}^+ , desde y hacia el electrolito neutro, fuera de la doble capa. De modo similar, deben generarse flujos normales de coiones, J_{ne}^- , debido al hecho de que, en el exterior de la parte difusa de la doble capa, tanto los cationes como los aniones pueden ponerse en movimiento gracias al campo eléctrico E_0 . Como consecuencia, habrá una acumulación de iones de

ambos signos (cationes que llegan de forma tangencial desde la partícula, y aniones que son conducidos por el campo E_0) en la parte derecha de la partícula coloidal. De modo equivalente, habrá una disminución de concentración de electrolito neutro en el lado izquierdo de la esfera. Esto significa que el campo eléctrico, junto con la asimetría de las concentraciones de cationes y de aniones en el interior de la doble capa eléctrica (que será tanto más acusada cuanto mayor sea la carga de la partícula), provocará un gradiente de concentración de electrolito neutro fuera de la doble capa y situado a una distancia del orden del radio de la partícula, en la llamada capa de difusión. Esta es la llamada "*polarización de concentración*". Inmediatamente después de formarse este gradiente de electrolito neutro, se producirán flujos de tipo difusivo, tanto normales (J_{nd}^{\pm}) como tangenciales (J_{sd}^+), en la parte difusa de la doble capa.

Debido a que estas corrientes de difusión necesitan un tiempo finito para establecerse, si el campo eléctrico varía armónicamente con frecuencia ω , el momento dipolar inducido tendrá una componente retrasada con respecto al campo, y la constante dieléctrica de la suspensión mostrará fenómenos de relajación. Si la frecuencia es baja, todos los fenómenos difusivos descritos se podrán desarrollar, mientras que si la frecuencia es muy alta, los iones no podrán seguir las variaciones del campo. Los mecanismos físicos descritos dan lugar a la llamada dispersión de tipo α , o dispersión de volumen, de la constante dieléctrica ϵ_r' de la suspensión (DUKHIN y SHILOV, 1974).

La contribución de todos los flujos comentados anteriormente, que a su vez se encuentran distribuidos aleatoriamente en el seno de la dispersión coloidal, dará lugar a una corriente macroscópica en el sistema, que estará desfasada respecto del campo externo. En el caso de suspensiones diluidas, lo que le suceda a una partícula no se ve afectado por la presencia de otras, de tal forma que la contribución a la conductividad total, K^* , de la suspensión será la suma de las contribuciones de cada una de las partículas que tengamos en el medio. K^* será compleja, y dependerá de la conductividad compleja del electrolito, de la fracción de volumen del sólido en suspensión ϕ , y del momento dipolar inducido d^*

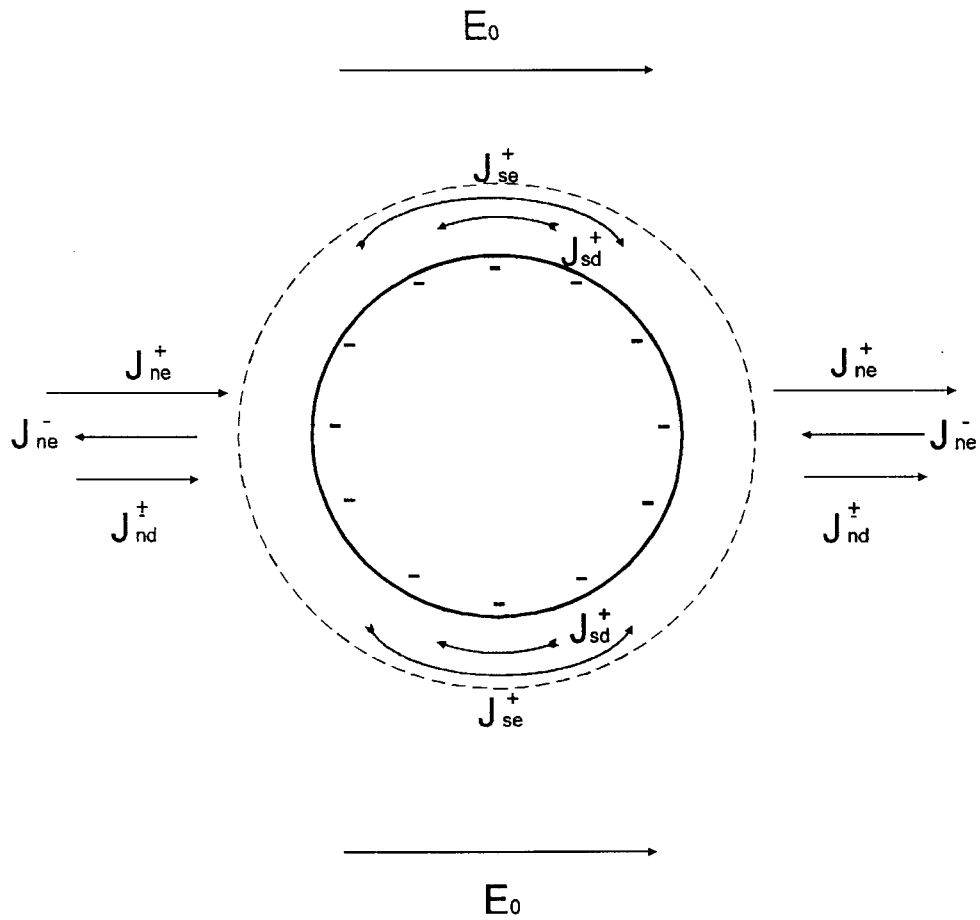


Figura 2.2.- Flujos iónicos alrededor de una partícula. Superíndices: + contracción, - coacción; Subíndices: n normal, s tangencial, e electromigratorio, d difusivo

(DeLACEY y WHITE, 1981; DUKHIN y DERJAGUIN, 1974; DUKHIN, 1993; O'BRIEN, 1980; O'BRIEN, 1982):

$$K^* = K_e^*(1 + 3\phi C_0^*) \quad (2.6)$$

donde C_0^* es el coeficiente dipolar, y su relación con el momento dipolar inducido es (ALBELLA y MARTÍNEZ, 1984):

$$C_0^* \equiv \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{rd}} \frac{d^*}{a^3 E_0} \quad (2.7)$$

siendo a igual al radio de la partícula, E_0 el campo aplicado y ϵ_{rd} la constante dieléctrica relativa del medio. K_e^* es la conductividad compleja del medio electrolítico y su valor es:

$$K_e^* = K^\infty + i\omega \epsilon_0 \epsilon_{rd} \quad (2.8)$$

siendo K^∞ la conductividad en continua del electrolito.

Como podemos hablar indistintamente de conductividad compleja K^* y de constante dieléctrica compleja ϵ^* , dada la relación (DUKHIN y SHILOV; 1974):

$$K^* = K_{DC} + i\omega \epsilon_0 \epsilon_r^* \quad (2.9)$$

(donde K_{DC} es la conductividad en continua de la suspensión) se puede obtener de forma sencilla que (GROSSE y FOSTER, 1987):

$$\Delta \epsilon_r' = \frac{\epsilon_r' - \epsilon_{rd}}{\phi} = 3\epsilon_{rd} \left[\text{Re}(C_0^*) + \frac{K^\infty}{\omega \epsilon_0 \epsilon_{rd}} \text{Im}(C_0^*) \right] \quad (2.10)$$

donde ϵ_r' es la parte real de la constante dieléctrica de la suspensión. Por tanto, si queremos calcular teóricamente $\Delta \epsilon_r'$, nuestro objetivo será encontrar el valor de C_0^* con la ayuda del modelo descrito al comienzo de este apartado.

Ecuaciones de partida

Se considera una partícula no conductora de radio a , con densidad de carga superficial σ , en una disolución de electrolito que se comporta como un fluido newtoniano, caracterizado por su viscosidad η , su permitividad relativa ϵ_{rd} , la valencia de sus iones z^\pm (electrolito binario), sus coeficientes de difusión D^\pm , y sus concentraciones lejos de la partícula $n^\pm(\infty)$ (iones/m³).

Por otro lado, se supone que el potencial en la capa difusa coincide con el potencial ζ , y que los iones de la parte interna de la doble capa son inmóviles (esto equivale a considerar la superficie de la partícula en la frontera entre la capa difusa y la parte interna de la doble capa, el potencial superficial como potencial en esa frontera, y a identificar la carga superficial con la carga en dicha superficie imaginaria de separación).

Para determinar las concentraciones iónicas en cualquier punto \mathbf{r} , $n^\pm(\mathbf{r})$, el potencial eléctrico $\Psi(\mathbf{r})$, la velocidad $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ y la presión $p(\mathbf{r})$ del fluido, vamos a utilizar las siguientes ecuaciones fundamentales:

- Ecuaciones para los flujos de iones (Nernst-Planck):

$$\vec{j}^\pm = -D^\pm \nabla n^\pm \mp \frac{n^\pm z^\pm D^\pm e}{k_B T} \nabla \Psi + n^\pm \vec{u} \quad (2.11)$$

donde en el segundo término se tienen en cuenta las contribuciones difusivas, conductivas, y convectivas al flujo total.

- Ecuaciones de continuidad:

$$\nabla \cdot \vec{j}^\pm = -\frac{\partial n^\pm}{\partial t} \quad (2.12)$$

- Ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{(z^+ n^+ - z^- n^-) e}{\epsilon_0 \epsilon_{rd}} \quad (2.13)$$

- Ecuación de Navier-Stokes:

$$\eta \nabla^2 \vec{u} - \nabla p = (z^+ n^+ - z^- n^-) e \nabla \Psi \quad (2.14)$$

En esta ecuación se han hecho dos aproximaciones: se ha despreciado el término no lineal que aparece en la ecuación completa de Navier-Stokes, debido al hecho

de que usualmente nos encontramos con bajos números de Reynolds. Además, nuestro objetivo es desarrollar una teoría lineal para la respuesta del sistema, en la cual no entrarían términos no-lineales. La segunda aproximación es despreciar el término $\rho_m(\partial \mathbf{u}/\partial t)$, donde ρ_m es la densidad del medio, debido a que este término tiene un efecto despreciable en los flujos en las proximidades de la partícula, y por tanto puede omitirse.

- Fluido incompresible:

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}} = 0 \quad (2.15)$$

En el equilibrio (situación que denotaremos con el subíndice 0), tanto los flujos de iones como los de fluido desaparecen, mientras que las concentraciones toman un valor:

$$n_0^\pm = n^\pm(\infty) \exp\left(\mp \frac{z^\pm e \Psi_0}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

donde hemos considerado que el potencial de equilibrio se anula lejos de la partícula. A partir de ahora, y para simplificar la notación, vamos a utilizar potenciales eléctricos adimensionales, definidos por:

$$\tilde{\Psi} = \frac{e\Psi}{k_B T} \quad (2.17)$$

Utilizando la ecuación de electroneutralidad

$$z^+ n^+(\infty) - z^- n^-(\infty) = 0 \quad (2.18)$$

es posible expresar las concentraciones de los iones por medio de una única magnitud, la concentración de sal lejos de la partícula:

$$C = \frac{n^+(\infty)}{z^-} = \frac{n^-(\infty)}{z^+} \quad (2.19)$$

Con esta notación, la ecuación de Poisson se puede escribir:

$$\nabla^2 \tilde{\Psi}_0 = -\frac{z^+ z^- C [\exp(-z^+ \tilde{\Psi}_0) - \exp(z^- \tilde{\Psi}_0)] e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{rd} k_B T} \quad (2.20)$$

Lejos de la partícula, donde $\tilde{\Psi} \ll 1$, esta ecuación puede ser linealizada, obteniéndose:

$$\tilde{\Psi}_0 = K_\phi \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (2.21)$$

donde K_ϕ es una constante y κ viene determinada por la ec.(2.5).

Cuando se aplica un campo eléctrico externo $E(t) = E e^{i\omega t}$, la ecuación (2.11) puede simplificarse utilizando el potencial electroquímico adimensional

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}^\pm &= \mu^\pm / (k_B T) \\ \tilde{\mu}^\pm &= \ln(n^\pm) \pm z^\pm \tilde{\Psi} \end{aligned} \quad (2.22)$$

de tal forma que la ecuación de Nernst-Planck queda como:

$$\vec{j}^\pm = -n^\pm D^\pm \nabla \tilde{\mu}^\pm + n^\pm \vec{u} \quad (2.23)$$

Suele ser habitual suponer variaciones pequeñas de las magnitudes respecto de su valor en el equilibrio, con lo que podemos escribir que:

$$\begin{aligned} n^\pm &= n_0^\pm + \delta n^\pm \\ \tilde{\Psi} &= \tilde{\Psi}_0 + \delta \tilde{\Psi} \\ \tilde{\mu}^\pm &= \tilde{\mu}_0^\pm + \delta \tilde{\mu}^\pm \end{aligned} \quad (2.24)$$

Si trabajamos con campos aplicados no muy elevados, y nos quedamos sólo con términos lineales en E,

$$\delta \tilde{\mu}^{\pm} = \frac{\delta n^{\pm}}{n_0^{\pm}} \pm z^{\pm} \delta \tilde{\Psi} \quad (2.25)$$

y, debido al hecho de que no existen flujos de iones ni de fluido sin la existencia de un campo externo aplicado, los flujos totales pueden expresarse en función de las variaciones del potencial electroquímico como sigue, si se mantienen exclusivamente términos lineales en cualquiera de las perturbaciones:

$$\vec{j}^{\pm} = -n_0^{\pm} D^{\pm} \nabla \delta \tilde{\mu}^{\pm} + n_0^{\pm} \vec{u} \quad (2.26)$$

El campo puede considerarse débil si los cambios producidos en la concentración de electrolito δn^{\pm} son muy pequeños comparados con los valores en el equilibrio, para cualquier posición del medio. Esta condición es equivalente a considerar que $E_{ea} \ll k_B T$, o, lo que es lo mismo, para partículas de tamaño próximo a $1 \mu\text{m}$, $E \ll 10^4 \text{ V/m}$.

Utilizando las ecuaciones (2.15), (2.16) y (2.25), las ecuaciones (2.11)-(2.13) se transforman en las siguientes expresiones:

$$\nabla^2 \delta \tilde{\mu}^{\pm} = \pm z^{\pm} \nabla \tilde{\Psi}_0 \cdot \nabla \delta \tilde{\mu}^{\pm} \mp \frac{z^{\pm} \nabla \tilde{\Psi}_0 \cdot \vec{u}}{D^{\pm}} + \frac{i \omega \delta \tilde{\mu}^{\pm}}{D^{\pm}} \mp \frac{i \omega z^{\pm} \delta \tilde{\Psi}}{D^{\pm}} \quad (2.27)$$

$$\nabla^2 \delta \tilde{\Psi} = \frac{[(z^{+2} n_0^{+} + z^{-2} n_0^{-}) \delta \tilde{\Psi} - z^{+} n_0^{+} \delta \tilde{\mu}^{+} + z^{-} n_0^{-} \delta \tilde{\mu}^{-}] e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{rd} k_B T} \quad (2.28)$$

que contienen cuatro variables desconocidas dependientes del campo: \vec{u} , $\delta \mu^{+}$, $\delta \mu^{-}$, y δ . Estas expresiones son muy difíciles de resolver ya que, excepto para el caso de un campo estático, las últimas tres incógnitas están acopladas. Si se considera un sistema virtual, es decir, un sistema en el que haya neutralidad en todas partes y que esté en equilibrio local con el sistema real, el problema puede simplificarse. Esta última condición quiere decir que los potenciales electroquímicos de ambos

sistemas tienen que tener el mismo valor en cualquier punto:

$$\ln(n^{\pm}) \pm z^{\pm} \tilde{\Psi} = \ln(z^{\mp} c) \pm z^{\pm} \tilde{\varphi} \quad (2.29)$$

donde c y φ son, respectivamente, la concentración de la sal y el potencial eléctrico que caracterizan al sistema virtual.

Las ecuaciones (2.16), (2.19) y (2.29) muestran que, si no existe campo aplicado, c coincide con C , mientras que φ se hace cero. Esto nos permite escribir

$$c = C(1 + \delta\tilde{c}) \quad (2.30)$$

Con un campo aplicado y quedándonos solamente con los términos lineales en E , las ecuaciones (2.24a), (2.24b), (2.29) y (2.30) conducen a las siguientes transformaciones:

$$\delta\tilde{c} = \frac{z^+ \delta n^- / n_0^- + z^- \delta n^+ / n_0^+}{z^+ + z^-} \quad (2.31)$$

$$\tilde{\varphi} = \delta\tilde{\Psi} + \frac{\delta n^+ / n_0^+ - \delta n^- / n_0^-}{z^+ + z^-} \quad (2.32)$$

o bien:

$$\delta n^{\pm} = n_0^{\pm} (\delta\tilde{c} \pm z^{\pm} \tilde{\varphi} \mp z^{\pm} \delta\tilde{\Psi}) \quad (2.33)$$

$$\delta\tilde{\mu}^{\pm} = \delta\tilde{c} \pm z^{\pm} \tilde{\varphi} \quad (2.34)$$

Utilizando esta última ecuación, las expresiones (2.27) y (2.28) se transforman en las siguientes:

$$\nabla^2 \delta \tilde{c} = z^+ z^- \nabla \tilde{\Psi}_0 \cdot \nabla \tilde{\phi} - z^+ z^- \frac{\Delta}{D_{ef}} \nabla \tilde{\Psi}_0 \tilde{u} + \frac{i\omega}{D_{ef}} [\delta \tilde{c} + \Delta z^+ z^- (\tilde{\phi} - \delta \tilde{\Psi})] \quad (2.35)$$

$$\nabla^2 \tilde{\phi} = \nabla \tilde{\Psi}_0 \cdot [\nabla \delta \tilde{c} + (z^+ - z^-) \nabla \tilde{\phi}] - \frac{Q}{D_{ef}} \nabla \tilde{\Psi}_0 \tilde{u} + \frac{i\omega}{D_{ef}} [\Delta \delta \tilde{c} + Q(\tilde{\phi} - \delta \tilde{\Psi})] \quad (2.36)$$

$$\nabla^2 \delta \tilde{\Psi} = \frac{[(z^{+2} n_0^+ + z^{-2} n_0^-) (\delta \tilde{\Psi} - \tilde{\phi}) - (z^+ n_0^+ - z^- n_0^-) \delta \tilde{c}] e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{rd} k_B T} \quad (2.37)$$

donde

$$\Delta = \frac{D^- - D^+}{D^+ z^+ + D^- z^-} \quad (2.38)$$

$$D_{ef} = \frac{D^+ D^- (z^+ + z^-)}{D^+ z^+ + D^- z^-} \quad (2.39)$$

$$Q = \frac{D^+ z^- + D^- z^+}{D^+ z^+ + D^- z^-} \quad (2.40)$$

Mientras que en las ecuaciones (2.35), (2.36) $\delta \tilde{c}$, $\tilde{\phi}$, y $\delta \tilde{\Psi}$ están acopladas incluso para un campo estático, se desacoplan fuera de la doble capa para cualquier valor de ω . Esto es así debido al hecho que dondequiera que el electrolito sea neutro en equilibrio, y permanezca neutro cuando un campo sea aplicado, el potencial de equilibrio debe hacerse cero (ecuaciones 2.16, 2.18), de tal manera que:

$$\nabla \tilde{\Psi}_0 = 0 \quad (2.41)$$

y, a partir de la ecuación (2.32):

$$\tilde{\phi} = \delta \tilde{\Psi} \quad (2.42)$$

Por lo tanto, podemos resolver las ecuaciones (2.35), (2.36) fuera de la doble

capa, con lo que tenemos la solución para $\delta\tilde{c}$ y $\tilde{\varphi}$:

$$\delta\tilde{c} = K_c \frac{\exp(-(1+i)W(r/a-1))}{r^2/a^2} \frac{1+(1+i)Wr/a}{1+W+iW} \frac{Eea}{k_B T} \cos\theta \quad (2.43)$$

$$\tilde{\varphi} = \left[\frac{C_0^* a^2}{r^2} - \frac{r}{a} \right] \frac{Eea}{k_B T} \cos\theta + \Delta \delta\tilde{c} \quad (2.44)$$

donde

$$W = \sqrt{\frac{\omega a^2}{2D_{ef}}} \quad (2.45)$$

mientras que K_c y C_0^* son coeficientes complejos de integración dependientes de la frecuencia. Nuestro próximo objetivo será calcularlos. K_c es proporcional a la variación de la concentración de electrolito neutro en la superficie de la partícula, mientras que C_0^* es proporcional a su momento dipolar inducido (en realidad, K_c es proporcional a la variación en la concentración de la sal calculada con la ayuda de ecuaciones válidas fuera de la doble capa y extrapoladas a la superficie de la partícula). Aquí es donde suponemos que estamos en condiciones de doble capa delgada, es decir, $\kappa a \gg 1$.

Los coeficientes K_c y C_0^* vienen determinados mediante la integración de las ecuaciones de continuidad escritas para la diferencia entre el flujo iónico total \mathbf{j}^\pm , y los flujos calculados con las expresiones válidas en las regiones externas a la doble capa; estos flujos los denotaremos como \mathbf{j}_l^\pm (flujos iónicos de larga distancia):

$$\int_a^\infty \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r [\vec{j}^\pm - \vec{j}_l^\pm]_r dr = - \int_a^\infty \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial r} \sin\theta [\vec{j}^\pm - \vec{j}_l^\pm]_\theta dr - \int_a^\infty \frac{\partial}{\partial t} (n^\pm - z^\mp c) dr \quad (2.46)$$

En esta expresión, los flujos de larga distancia son:

$$\vec{j}_1^\pm = -z^\mp CD^\pm \nabla \delta \tilde{\mu} + z^\mp C \vec{u} \quad (2.47)$$

con $\delta \tilde{\mu}$ dado por la ecuación (2.34).

Las integrales anteriores pueden ser evaluadas analíticamente en el caso de que la doble capa sea delgada comparada con el radio de la partícula:

$$ka > 1 \quad (2.48)$$

Las simplificaciones utilizadas en este problema son las siguientes (DUKHIN y SHILOV, 1974):

- a) La curvatura de la superficie sólo se tiene en cuenta para la solución de las ecuaciones correspondientes al electrolito neutro, mientras que las ecuaciones en el interior de la doble capa delgada se resuelven suponiendo una superficie localmente plana.
- b) Se considera que cada porción de la doble capa está en un estado de equilibrio local, lo cual significa que los potenciales electroquímicos, así como sus derivadas tangenciales, no cambian a través de la doble capa.

Utilizando estas simplificaciones, la ec. (2.46) se reduce a (SHILOV, ZHARKIH y BORKOVSKAYA, 1985):

$$z^\mp CD^\pm \nabla_r \delta \tilde{\mu}^\pm|_a = -\frac{1}{a \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta [D^\pm \Gamma_0^\pm \nabla_\theta \delta \tilde{\mu}^\pm|_a + \int_a^\infty (z^\mp C - n_0^\pm) \vec{u} dr] \right] \quad (2.49)$$

donde Γ_0^\pm son los coeficientes de adsorción para los dos tipos de iones:

$$\Gamma_0^\pm = \int_a^\infty [n_0^\pm - n_0^\pm(\infty)] dr \quad (2.50)$$

La ec. (2.49) expresa que los flujos iónicos que llegan a la doble capa se

extienden a lo largo de la superficie de la partícula. En todo el desarrollo que sigue vamos a considerar un electrolito simétrico ($z^+ = z^- = z$), ya que es la única situación en la que se obtienen resultados analíticos. En este caso, los coeficientes de adsorción tienen el siguiente valor (DUKHIN y SHILOV, 1974):

$$\Gamma_0^\pm = \frac{2zC}{\kappa} \left[\exp\left(\mp z \frac{\tilde{\zeta}}{2}\right) - 1 \right] \quad (2.51)$$

donde $\tilde{\zeta}$ es el potencial zeta adimensional ($\tilde{\zeta} = e\zeta/kT$). Con nuestras suposiciones de partida, este potencial coincide con el potencial en la "superficie" de la partícula.

Para la resolución de la ec. (2.49), sólo necesitamos calcular la velocidad de fluido \mathbf{u} en el interior de la doble capa, ya que el factor que multiplica a \mathbf{u} en esa expresión se hace cero fuera de ella. En el caso de doble capa delgada (ec. 2.48), la velocidad del fluido en el interior puede obtenerse resolviendo la ec. (2.14) para una interfase plana bajo la acción de los gradientes tangenciales tanto de potencial eléctrico como de concentración. La expresión para la distribución de velocidades del fluido debida a la componente tangencial del gradiente de potencial eléctrico, esto es, electroósmosis a lo largo de una superficie plana, es conocida (DUKHIN y DERJAGUIN, 1976):

$$\bar{\mathbf{u}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{rd} (\zeta - \Psi_0)}{\eta} \nabla_\theta \bar{\phi} \quad (2.52)$$

La expresión para las velocidades del fluido debida a la componente tangencial del gradiente de concentración de electrolito neutro, es más compleja (ósmosis capilar). Dukhin y Shilov demostraron que su valor es:

$$\bar{u} = \frac{4\varepsilon_0\varepsilon_{rd}}{\eta} \left[\frac{k_B T}{ze} \right]^2 \ln \left[\frac{\cosh \frac{z\tilde{\Psi}_0}{4}}{\cosh \frac{z\tilde{\zeta}}{4}} \right] \nabla_\theta \delta \tilde{c} \quad (2.53)$$

Como ya tenemos la expresión para la velocidad del fluido debida a las componentes electroosmótica (ec. 2.52) y por ósmosis capilar (ec. 2.53), podemos realizar la integración en la ec. (2.49) utilizando como velocidad del fluido la suma de ambas contribuciones. Esto conduce a:

$$\int_a^\infty (zC - n_0^\pm) \bar{u} dr = \frac{3m^\pm z^2 CD^\pm \nabla_\theta \delta \tilde{\varphi}}{\kappa} [\pm 2[\exp(\mp z\tilde{\zeta}/2) - 1] + z\tilde{\zeta}] + \frac{3m^\pm z CD^\pm \nabla_\theta \delta \tilde{c}}{\kappa} [2[\exp(\mp z\tilde{\zeta}/2) - 1] - 8 \ln [\cosh(z\tilde{\zeta}/4)] \pm z\tilde{\zeta}] \quad (2.54)$$

donde

$$m^\pm = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{rd}}{3\eta D^\pm} \left[\frac{k_B T}{ze} \right]^2 \quad (2.55)$$

es un parámetro adimensional que da idea de la contribución relativa de la electroósmosis a la conductancia (tangencial) superficial (LYKLEMA, 1995). Para disoluciones acuosas a temperatura ambiente $m^\pm \approx 0.15$.

Las ecuaciones (2.49), (2.51), (2.54), junto con las ecs. (2.43), (2.44), conducen a las siguientes expresiones, a partir de las cuales podemos obtener los coeficientes K_c y C_0^* que buscábamos:

$$K_c [(1+W)[(1+z\Delta)(R^\pm+2) - U^\pm] + iW(1+z\Delta)(R^\pm+2W+2) - U^\pm] \pm zC_0^*(R^\pm+2)(1+W+iW) = \pm z(R^\pm-1)(1+W+iW) \quad (2.56)$$

donde

$$R^{\pm} = \frac{2\Gamma_0^{\pm}}{zaC} + 6m^{\pm} \left[\frac{\Gamma_0^{\pm}}{zaC} \pm \frac{z\tilde{\zeta}}{\kappa a} \right] \quad (2.57)$$

$$U^{\pm} = \frac{48m^{\pm}}{\kappa a} \ln \left[\cosh \frac{z\tilde{\zeta}}{4} \right] \quad (2.58)$$

Los resultados que obtenemos son los siguientes:

$$K_c = \frac{3z(R^+ - R^-)}{2} \frac{1+W+iW}{iW^2A+(1+W+iW)B} \quad (2.59)$$

$$C_0^* = K_{d\infty} - K_c H \quad (2.60)$$

donde los coeficientes A, B, $K_{d\infty}$, y H son reales e independientes de la frecuencia, y vienen dados por las relaciones siguientes:

$$A = R^+ + R^- + 4 - z\Delta(R^+ - R^-) \quad (2.61)$$

$$B = (R^+ + 2)(R^- + 2) - U^+ - U^- - \frac{U^+R^- + U^-R^+}{2} \quad (2.62)$$

$$K_{d\infty} = \frac{R^+ + R^- - 2 - z\Delta(R^+ - R^-)}{R^+ + R^- + 4 - z\Delta(R^+ - R^-)} \quad (2.63)$$

$$H = \frac{(R^+ - R^-)(1 - z^2\Delta^2) - U^+ + U^- + z\Delta(U^+ + U^-)}{zA} \quad (2.64)$$

La ecuación que nos da el coeficiente dipolar C_0^* se escribe de tal forma que el primer sumando del segundo miembro de la ecuación (2.60) es proporcional a la parte rápida del momento dipolar, la cual siempre está en fase con el campo aplicado. El segundo sumando está relacionado con la parte lenta de este momento, que siempre está en fase con los cambios en la concentración

K_c alrededor de la partícula. Los términos rápido y lento los referimos al tiempo de relajación de los contraiones. A bajas frecuencias, cuando el periodo del campo es mucho mayor que este tiempo de relajación, la parte lenta del momento dipolar cambia en fase con el campo, mientras que su valor alcanza un valor máximo. Por el contrario, a altas frecuencias, pasa a tener un desfase de 90° , mientras que su amplitud tiende a cero. En esta situación, sólo contribuiría la parte rápida del momento dipolar.

Una vez encontrada la expresión para el coeficiente complejo C_0^* , basta utilizar la ecuación (2.10) para obtener el incremento dieléctrico predicho por este modelo, en función de parámetros de la doble capa, y de la frecuencia del campo aplicado.

El programa de cálculo realizado para obtener los valores del incremento dieléctrico de una suspensión (APÉNDICE I) nos permite discutir las predicciones de este modelo para distintas concentraciones y tipos de electrolito, distintos tamaños de partícula y diferentes potenciales zeta. En la figura 2.3, se representan las partes real e imaginaria del coeficiente dipolar C_0^* para condiciones dadas de potencial zeta y tamaño de la doble capa. Se puede observar que tanto a muy bajas frecuencias, como a muy altas, la parte imaginaria de C_0^* es pequeña, mientras que la parte real se mantiene prácticamente constante. La parte real del coeficiente dipolar decrece (en valor absoluto) al aumentar la frecuencia, debido al tiempo finito que la nube de carga requiere para establecer los flujos iónicos necesarios para la polarización. A altas frecuencias, $Re(C_0^*)$ tiende ya al valor de dieléctrico en dieléctrico (efecto Maxwell-Wagner).

Por lo que se refiere a la parte imaginaria de C_0^* , su variación con la frecuencia se relaciona con el hecho de que $Im(C_0^*)$ representa el desfase entre el momento dipolar de la partícula y el campo aplicado. A medida que aumenta ω , el retraso entre ambas magnitudes debe crecer; pero a frecuencias suficientemente elevadas, los procesos "lentos" de polarización (los procesos de establecimiento de los flujos iónicos) se bloquearán, con lo que sólo queda la contribución

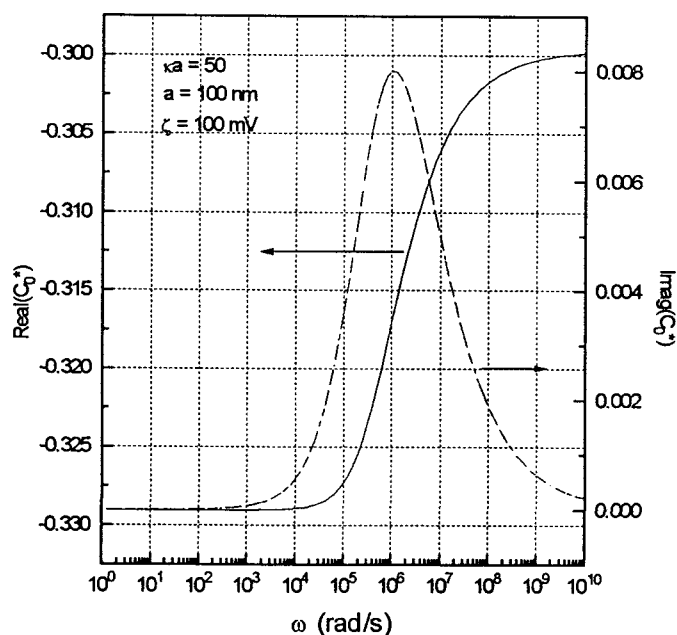


Figura 2.3.- Parte Real e Imaginaria de C_0^* , según el modelo de Dukhin-Shilov, para los valores de κa , tamaño y potencial ζ que se muestran en la figura.

Maxwell-Wagner, capaz de responder rápidamente a las oscilaciones del campo, con lo que $\text{Im}(C_0^*)$, y por tanto el desfase entre C_0^* y E tiende de nuevo a ser pequeño.

En la figura 2.4, hemos representado la parte real del incremento dieléctrico variando el potencial zeta de las partículas en suspensión, y manteniendo constante el valor de κa , mientras que en la figura 2.5, lo que se ha variado ha sido el valor de κa , para un valor dado de ζ . Podemos observar que a bajas frecuencias el incremento dieléctrico aumenta al aumentar tanto el potencial zeta, como el valor de κa . Como se puede ver en la figura 2.6, el modelo predice valores muy altos de la parte real de la constante dieléctrica para valores muy altos de κa . Sin embargo, para valores pequeños, el modelo deja de tener validez, como posteriormente veremos al comparar con la teoría de DeLacey-White, y como sería de esperar dadas las hipótesis de su elaboración.

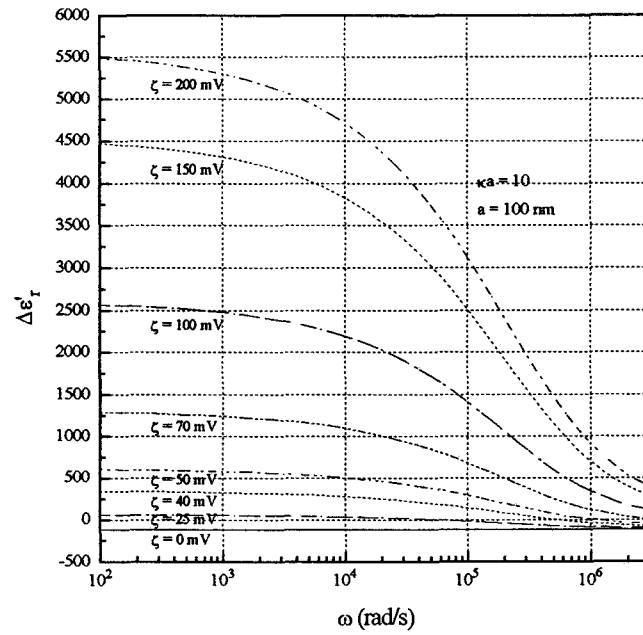


Figura 2.4.- Incremento Dieléctrico en función de la frecuencia según el modelo de Dukhin-Shilov, variando el potencial ζ , y manteniendo constante el tamaño y κa

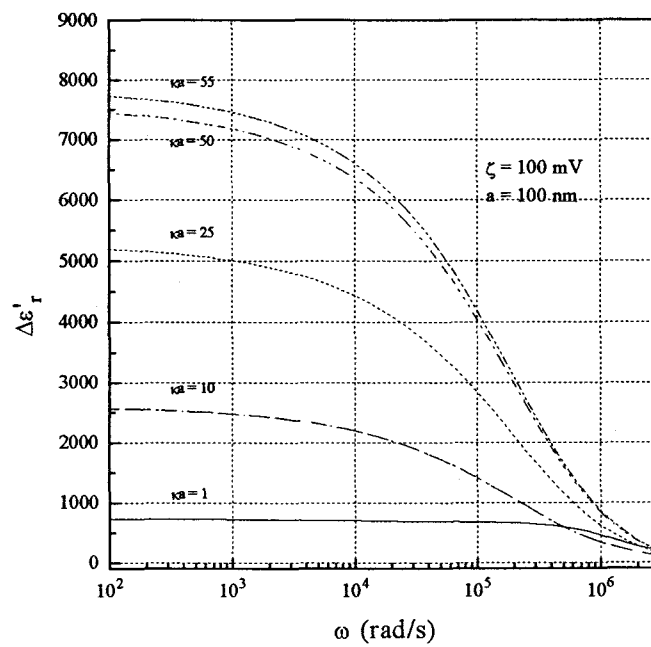


Figura 2.5.- Incremento Dieléctrico en función de la frecuencia según el modelo de Dukhin-Shilov, variando κa , y manteniendo constante el tamaño y el potencial ζ

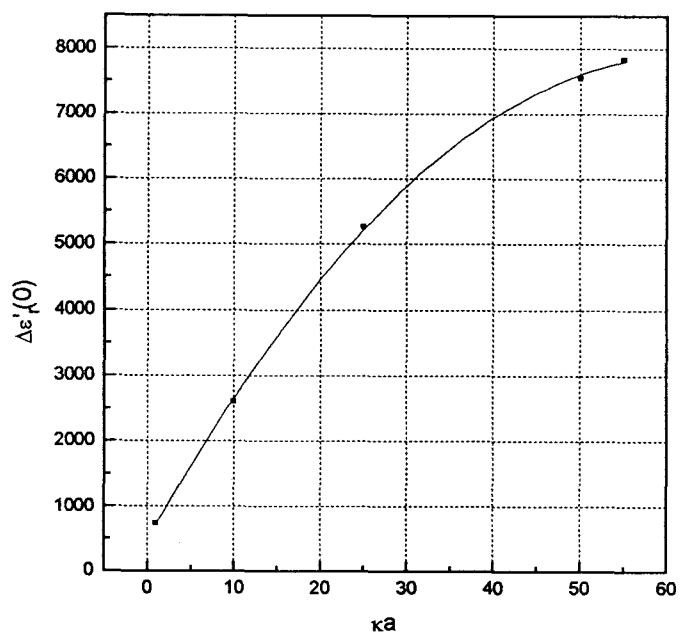


Figura 2.6.- $\Delta\epsilon_r'(0)$ frente a κa , para $\zeta=100\text{mV}$

II.3.2.- MODELO DE DELACEY-WHITE

La teoría de DeLacey y White (DeLACEY y WHITE, 1981) de la respuesta dieléctrica y de la conductividad de suspensiones de partículas coloidales sólidas, proporciona las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de éstas en un campo eléctrico oscilante. Esta teoría es válida para cualesquiera valores de κa y ζ , y características iónicas del medio de disolución, al contrario que la anterior teoría, válida sólo para $\kappa a \gg 1$. Por otra parte, su margen de aplicación se corresponde con la zona de frecuencias inferiores a las microondas ($\omega \ll 10^{10} \text{ s}^{-1}$). Su principal problema es que es esencialmente numérico, y la elaboración del programa que integra las ecuaciones diferenciales implicadas es muy complejo. Este modelo ya ha sido previamente estudiado por nuestro grupo de investigación (CARRIQUE, 1993). Nosotros nos limitaremos a expresar las ideas físicas principales y algunos resultados comparables con la teoría anteriormente descrita.

El modelo de DeLacey y White, al igual que el de Dukhin y Shilov, postula que el incremento dieléctrico de una suspensión se debe exclusivamente a la parte difusa de la doble capa; por tanto, supone que los iones que están situados entre la partícula y el plano de cizalladura están fijos, de modo que el radio hidrodinámico de la partícula se sitúa en el plano de deslizamiento.

Se considera como siempre una partícula en una disolución de electrolito que contiene N especies iónicas caracterizadas por:

- concentración: n_j^∞ ($j = 1 \dots N$) (iones / m^3)
- carga: $z_j e$ ($j = 1 \dots N$)
- conductividad límite equivalente: Λ_j^∞ ($j = 1 \dots N$) ($\text{S m}^2 / \text{mol}$); o coeficiente de arrastre: $\lambda_j = (N_A e^2 |z_j|) / \Lambda_j^\infty$ ($\text{C}^2 / \text{S m}^2$).

La descripción completa del sistema en el tiempo t necesita que se conozca el potencial eléctrico $\Psi(\mathbf{r}, t)$, las concentraciones de las especies iónicas $n_j(\mathbf{r}, t)$, sus velocidades $\mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t)$, la velocidad del fluido $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ y su presión $p(\mathbf{r}, t)$. Cuando el campo eléctrico está aplicado, todas las magnitudes se consideran como

la suma de sus valores de equilibrio más perturbaciones debidas al campo:

$$\bar{\mathbf{u}}(\vec{r}, t) = \bar{\mathbf{u}}(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.65)$$

$$p(\vec{r}, t) = p^{(0)}(\vec{r}) + p(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.66)$$

$$\vec{v}_j(\vec{r}, t) = \vec{v}_j(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.67)$$

$$n_j(\vec{r}, t) = n_j^{(0)}(\vec{r}) + \delta n_j(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.68)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi^{(0)}(\vec{r}) + \delta \Psi(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.69)$$

Las ecuaciones en las que intervienen estas magnitudes (Navier-Stokes, continuidad, Poisson-Boltzman, etc.) son (sólo se mantienen términos lineales en las perturbaciones):

$$\eta \nabla^2 \bar{\mathbf{u}} - \nabla p = \delta \rho \nabla \Psi^{(0)} + \rho^{(0)} \nabla \delta \Psi \quad (2.70)$$

$$-n_j^{(0)} \lambda_j (\vec{v}_j - \bar{\mathbf{u}}) - n_j^{(0)} z_j e \nabla \delta \Psi - \delta n_j z_j e \nabla \Psi^{(0)} - k_B T \nabla \delta n_j = 0 \quad (2.71)$$

$$\nabla \cdot (n_j^{(0)} \vec{v}_j) = i\omega \delta n_j \quad (2.72)$$

donde:

$$\rho^{(0)}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}(\vec{r}) z_j e \quad \delta \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \delta n_j(\vec{r}) z_j e \quad (2.73)$$

representan la densidad de carga en el equilibrio y su variación debida al campo eléctrico externo, respectivamente.

A continuación se introducen las magnitudes $\Phi_j(\mathbf{r})$ definidas previamente por O'BRIEN y WHITE (1978):

$$\delta n_j(\vec{r}) = -\left(\frac{z_j e}{k_B T}\right) n_j^{(0)}(\vec{r}) [\delta \Psi(\vec{r}) + \Phi_j(\vec{r}) + \vec{E} \cdot \vec{r}] \quad (2.74)$$

Se tiene entonces:

$$-\lambda_j n_j^{(0)}(\vec{v}_j - \vec{u}) + z_j e n_j^{(0)} \nabla \Phi_j + z_j e n_j^{(0)} \vec{E} = 0 \quad (2.75)$$

$$\nabla^2 \Phi_j + \frac{i\omega \lambda_j}{k_B T} (\delta \Psi + \Phi_j + \vec{E} \cdot \vec{r}) = \frac{z_j e}{k_B T} \nabla \Psi^{(0)} \cdot (\nabla \Phi_j + \frac{\lambda_j \vec{u}}{z_j e} + \vec{E}) \quad (2.76)$$

$$\nabla^2 \delta \Psi - \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{rd} k_B T} \sum_{j=1}^N z_j^2 n_j^{(0)} (\delta \Psi + \Phi_j + \vec{E} \cdot \vec{r}) = 0 \quad (2.77)$$

$$\nabla^2 (\nabla \times \vec{u}) = \frac{e^2}{\eta k_B T} \nabla \Psi^{(0)} \times \sum_{j=1}^N n_j^{(0)} z_j^2 (\nabla \Phi_j + \vec{E}) \quad (2.78)$$

No nos detendremos en las condiciones de frontera adecuadas a estas magnitudes. Como veremos, la respuesta dieléctrica de una suspensión diluida se puede expresar en términos exclusivamente del comportamiento, a gran distancia de la partícula, de las funciones $\delta \Psi$ y Φ_j . Ya que el potencial Ψ_0 decae exponencialmente con la distancia, vemos que los segundos miembros de las ecuaciones (2.76), (2.78) serán esencialmente cero fuera de la doble capa. Asintóticamente, por tanto:

$$\nabla^2 \vec{\chi} - \vec{A} \cdot \vec{\chi} = \vec{0} \quad (2.79)$$

siendo:

$$\vec{\chi} = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \\ \Phi_N \\ \delta\Psi + \vec{E}\vec{r} \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} \frac{-i\omega\lambda_1}{k_B T} & 0 & \dots & 0 & \frac{-i\omega\lambda_1}{k_B T} \\ 0 & \frac{-i\omega\lambda_2}{k_B T} & \dots & 0 & \frac{-i\omega\lambda_2}{k_B T} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{-i\omega\lambda_N}{k_B T} & \frac{-i\omega\lambda_N}{k_B T} \\ \beta_1 & \beta_2 & \dots & \beta_N & \kappa^2 \end{pmatrix} \quad (2.81)$$

donde los parámetros β_j vienen definidos por:

$$\beta_j = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{rd} k_B T} n_j^{\infty} z_j^2 \quad (2.82)$$

El acoplamiento entre las funciones Φ_j y $\delta\Psi$ (implicado por el hecho de que la matriz \tilde{A} es no diagonal) puede eliminarse eligiendo combinaciones lineales apropiadas. En concreto, elegimos un nuevo vector columna $\chi(\mathbf{r})$ tal que:

$$\vec{X} = \tilde{R}^{-1} \cdot \vec{\chi}(\vec{r}) \quad (2.83)$$

donde \tilde{R} es la matriz que diagonaliza a \tilde{A} :

$$\tilde{\mathbf{R}}^{-1} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \tilde{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \alpha_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \alpha_N \end{pmatrix} \quad (2.84)$$

Los $N+1$ parámetros $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_N$ serán los autovalores de $\tilde{\mathbf{A}}$. Con la transformación (2.83), la ecuación (2.79) se transforma en las $N+1$ ecuaciones:

$$\nabla^2 X_j - \alpha_j X_j = 0 \quad j = 0, 1, \dots, N \quad (2.85)$$

Es particularmente interesante el caso de partículas esféricas. Entonces las ecuaciones en derivadas parciales se transforman en ecuaciones diferenciales ordinarias. Se realiza la transformación:

$$\delta \Psi(\vec{r}) = [\psi(r) - r] \vec{\mathbf{E}} \hat{r} \quad (2.86)$$

$$\Phi_j(\vec{r}) = \phi_j(r) \vec{\mathbf{E}} \hat{r} \quad (2.87)$$

$$\vec{u}(\vec{r}) = -\mu \vec{\mathbf{E}} + \nabla_x \nabla_x [f(r) \vec{\mathbf{E}}] \quad (2.88)$$

Las ecuaciones (2.76)-(2.78) se transforman en:

$$\mathcal{L}\phi_j + \frac{i\omega\lambda_j}{k_B T} (\phi_j + \psi) = \frac{z_j e}{k_B T} \left(\frac{d\Psi^{(0)}}{dr} \right) \left[\frac{d\phi_j}{dr} - \frac{\lambda_j}{z_j e} \left(\mu + \frac{2}{r} F \right) + 1 \right] \quad (2.89)$$

$$\mathcal{L}\psi - \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{rd} k_B T} \sum_{j=1}^N z_j^2 n_j^\infty \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \Psi^{(0)}\right) (\phi_j + \psi) = 0 \quad (2.90)$$

$$\mathcal{L}^2 F = -\frac{e^2}{\eta k_B T} \left(\frac{d\Psi^{(0)}}{dr} \right) \sum_{j=1}^N z_j^2 n_j^\infty \exp\left(-\frac{z_j e}{k_B T} \Psi^{(0)}\right) \left(\frac{\phi_j}{r} + 1 \right) \quad (2.91)$$

Donde los operadores \mathcal{L} y \mathcal{L}^2 vienen dados por:

$$\mathcal{L}\phi = \frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} - \frac{2}{r^2} \phi \quad (2.92)$$

$$\mathcal{L}^2 F = \frac{d^4 F}{dr^4} + \frac{4}{r} \frac{d^3 F}{dr^3} - \frac{4}{r^2} \frac{d^2 F}{dr^2} \quad (2.93)$$

y la función $F(r)$ se define como:

$$F(r) = \frac{df(r)}{dr} \quad (2.94)$$

Las condiciones de contorno que se van a utilizar serán:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{r} F(r) \\ \frac{dF}{dr} \\ \psi(r) \\ \phi_j(r) \end{array} \right\} \rightarrow 0 \quad \text{si } r \rightarrow \infty \quad (2.95)$$

$$\begin{aligned} F(a) &= -\frac{\mu_e a}{2} \\ \left. \frac{dF}{dr} \right|_a &= -\frac{\mu_e}{2} \\ \left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_a &= -1 \\ \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_a - \frac{\epsilon_I}{\epsilon_{rd} a} \psi(a) &= \frac{\epsilon_{rd} - \epsilon_I}{\epsilon_{rd}} \end{aligned} \quad (2.96)$$

donde ϵ_I es la constante dieléctrica relativa de la partícula, y μ_e es la movilidad electroforética. Como veremos, estas serán las ecuaciones que se han de resolver

para encontrar la respuesta dieléctrica de la suspensión. En efecto, el comportamiento asintótico de las funciones $\phi_j(r)$ y $\psi(r)$ viene dado por:

$$\begin{pmatrix} \phi_1(r) \\ \phi_2(r) \\ \vdots \\ \phi_N(r) \\ \psi(r) \end{pmatrix} \cong \tilde{R} \begin{pmatrix} C_0 x_0(r) \\ C_1 x_1(r) \\ \vdots \\ C_N x_N(r) \end{pmatrix} \quad (2.97)$$

donde las $x_j(r)$ satisfacen:

$$\mathcal{L}x_j(r) - \alpha_j x_j(r) = 0 \quad (2.98)$$

con soluciones:

$$\begin{aligned} x_0(r) &= \frac{1}{r^2} \\ x_j(r) &= -\frac{d}{dr} \left(\frac{\exp[-\sqrt{\alpha_j}(r-a)]}{r} \right) \quad j = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (2.99)$$

Por lo que se refiere a $F(r)$, su forma asintótica es:

$$F(r) \sim C_{N+1} + \frac{C_{N+2}}{r^2} + O(e^{-\alpha r}) \quad (2.100)$$

Notemos que tanto ϕ_j como ψ y F son en general complejas, al igual que la movilidad electroforética y los coeficientes C :

$$\begin{aligned} \mu_e &= \mu_e' + i\mu_e'' \\ C_j &= c_{2j+1} + ic_{2j+2} \quad (j=0, \dots, N+2) \end{aligned} \quad (2.101)$$

Por tanto, tenemos dos ecuaciones diferenciales lineales, no homogéneas, de cuarto orden (2.91), y $2N+2$ de segundo orden (2.89-2.90), para las $2N+4$ funciones componentes. Existen así $2N+6$ soluciones linealmente independientes del sistema homogéneo (las $2N+4$ componentes de las C_j , más las dos

componentes de la movilidad electroforética (2.101)). Nuestro objetivo prioritario será calcular $C_0 = c_1 + ic_2$, relacionado con el coeficiente dipolar C_0^* definido en el apartado anterior mediante la relación $C_0^* = C_0 / a^3$. A partir de C_0 se obtendrá el incremento dieléctrico de la suspensión (ver apartado anterior). Los detalles del cálculo y del programa utilizado pueden encontrarse en CARRIQUE (1993).

Las Figuras 2.7 y 2.8 muestran la variación con la frecuencia de $\Delta\epsilon_r'$ (parte real del incremento dieléctrico) para las mismas condiciones (de potencial ζ y κa) usadas en el cálculo de Dukhin-Shilov (Figuras 2.4 y 2.5). Como era de esperar, el comportamiento de $\Delta\epsilon_r'$ es cualitativamente idéntico (existencia del fenómeno de relajación, aumento con ζ y κa) en ambos modelos: compárense las Figs. 2.4 y 2.7, y las Figuras 2.5 y 2.8. Pero una consideración más cuidadosa pone de manifiesto la principal limitación del modelo de Dukhin-Shilov, es decir, su validez restringida a la condición $\kappa a \gg 1$. En particular, las Figuras 2.4 y 2.7 muestran que para $\kappa a = 10$ los dos modelos coinciden en sus predicciones para

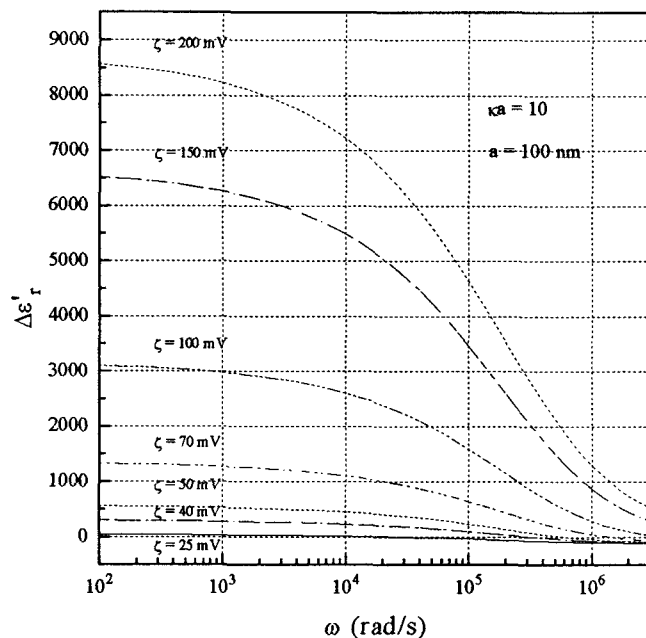


Figura 2.7.- $\Delta\epsilon_r'$ en función de la frecuencia según el modelo de Delacey-White, variando el potencial ζ , y manteniendo constante el tamaño y κa .

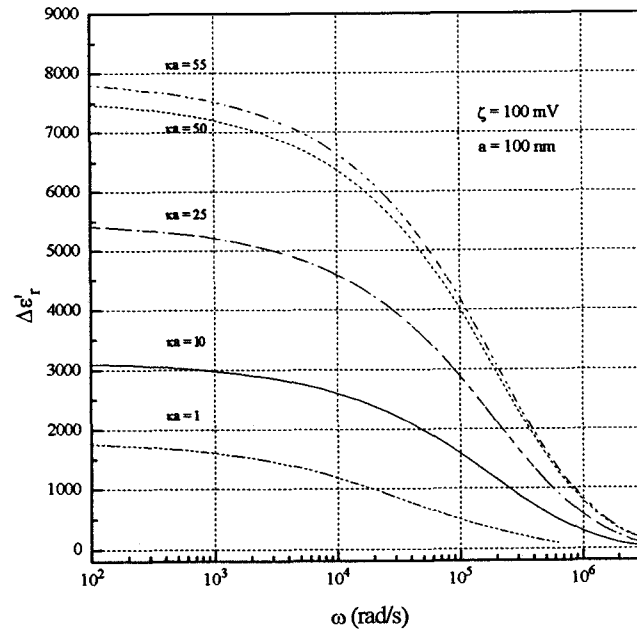


Figura 2.8.- $\Delta \epsilon'_r$ en función de la frecuencia según el modelo de Delacey-White, variando κa , para tamaño a , y potencial ζ constantes.

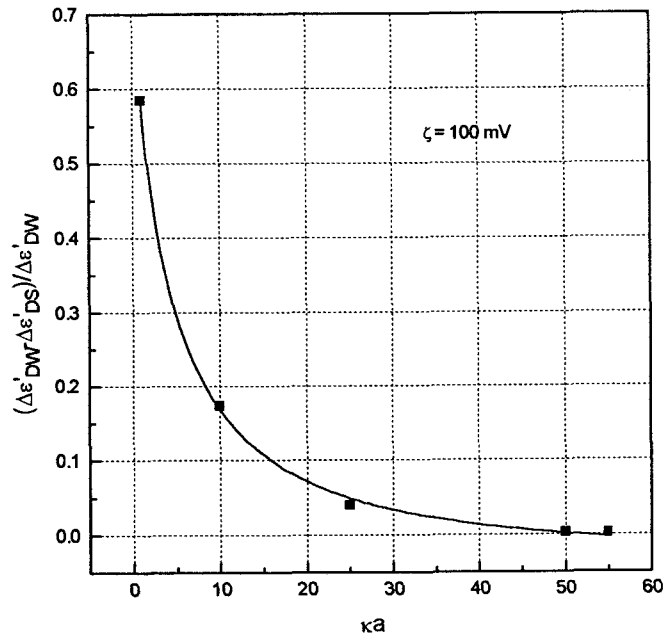


Figura 2.9.- Comparación entre las predicciones de D-W y D-S de $\Delta \epsilon'_r(0)$ en función de κa ($\zeta = 100$ mV)

$\Delta\epsilon_r'$ si el potencial ζ no es elevado ($\zeta < 100$ mV). Más clara puede ser la comparación entre las Figuras 2.5 y 2.8, en las que κa es el parámetro que se varía. Nótese que, incluso para $\zeta = 100$ mV (que no es un valor pequeño de potencial zeta), basta con que κa sea mayor que 10 para que el modelo (mucho más sencillo de usar, como hemos mencionado) de Dukhin-Shilov dé resultados razonables para $\Delta\epsilon_r'$. En la figura 2.9 se representa la diferencia entre los valores predichos para $\Delta\epsilon_r'$ según ambos modelos, y se puede apreciar la escasa diferencia entre sus predicciones para elevados valores de κa .

II.4.- MECANISMOS MIXTOS

Como se verá en el siguiente capítulo, el acuerdo entre teoría y experimento según los modelos descritos anteriormente es cualitativamente correcto, pero no lo es cuando se realiza la comparación en términos cuantitativos: el potencial zeta inferido de medidas dieléctricas es mucho mayor que el obtenido a partir de medidas basadas en electroforesis u otros fenómenos electrocinéticos. Por esta razón, se han propuesto nuevas teorías que contemplan la existencia de conductividad superficial en la zona interior de la capa de Stern. Esta conductividad adicional¹ provoca que la movilidad electroforética sea menor que la esperada según los modelos clásicos, con lo que el potencial zeta derivado de estas medidas será mayor mientras que, al mismo tiempo, la respuesta dieléctrica toma mayores valores que si sólo consideramos mecanismos de difusión de volumen. Así, con un solo potencial zeta se pueden explicar al mismo tiempo la movilidad electroforética y el incremento dieléctrico experimentales.

KIJLSTRA (1993), en su tesis doctoral, desarrolló un modelo simplificado de conductancia superficial adicional basado en la teoría lineal de FIXMAN (1980, 1983). Frente a la ventaja de su sencillez está el inconveniente de que sólo es válido para dobles capas delgadas. Por otro lado, Dukhin y su equipo (DUKHIN, 1995; RAZILOV y cols, 1994a; RAZILOV y cols, 1994b; RAZILOV y DUKHIN, 1995; ZHARKIKH y cols, 1994) añadieron la conductividad superficial en la capa de Stern por medio de la modificación del parámetro Rel. El nuevo Rel modificado (también conocido como Du) tendrá una parte debida a la conductividad superficial clásica, más un nuevo término dependiente de los coeficientes de adsorción iónica en la capa de Stern (RAZILOV y cols, 1994a). El problema de este modelo es que sólo es aplicable para valores de κa elevados (doble capa delgada). MANGELSDORF y WHITE (1990) estudiaron el efecto de

¹En algunos artículos se conoce como conductancia superficial anómala; sin embargo es preferible el nombre de adicional frente a anómala debido a que aparece en una gran cantidad de sistemas.

la conductancia en la capa de Stern sobre la movilidad electroforética dinámica y sobre el incremento de conductividad. Su método de trabajo fue el mismo que el seguido por O'BRIEN y WHITE (1978), con la única diferencia en las condiciones de contorno utilizadas. ROSEN y cols (1993) utilizaron un procedimiento similar pero utilizando un modelo diferente para la isoterma de adsorción iónica en la capa de Stern.

Siguiendo un procedimiento similar, hemos modificado el programa que realizó CARRIQUE (1993) en su tesis doctoral para obtener la respuesta dieléctrica según la teoría de DeLacey-White. Variando las condiciones de contorno según la propuesta de Mangelsdorf y White, hemos obtenido la movilidad electroforética y la respuesta dieléctrica admitiendo la hipótesis de que los iones de la capa de Stern pueden moverse tangencialmente a la superficie, al aplicar un campo eléctrico externo.

II.4.1.- MODELO DE MANGELSDORF-WHITE

El modelo de MANGELSDORF y WHITE (1990) para incluir el transporte lateral de iones dentro de la capa de Stern, se basa en las mismas ecuaciones utilizadas por O'BRIEN y WHITE (1978) para el cálculo de la movilidad electroforética. Al igual que ellos, dividieron el problema global en dos problemas por separado: en el primero se calcula la fuerza requerida para mantener la partícula fija en un flujo de fluido sin campo eléctrico aplicado, y en el segundo la partícula se mantiene en presencia de un campo eléctrico pero con el electrolito en reposo a larga distancia. Lo único que hicieron fue variar finalmente las condiciones de contorno. Nosotros haremos algo similar pero modificando las ecuaciones de frontera en el modelo de DeLACEY y WHITE (1981) donde se aborda el problema directamente. De esta manera podremos obtener el incremento dieléctrico y la movilidad electroforética con el formalismo de capa de Stern dinámica ("Dynamic Stern Layer", DSL).

En el trabajo de DeLacey y White se suponía que los iones de la capa de Stern estaban inmóviles (Figura 2.1). Ahora vamos a suponer que estos iones pueden moverse tangencialmente. De las ecuaciones fundamentales que describen el modelo de DeLacey-White, la única que se modifica es la ecuación de balance de fuerza para los iones. Aparte de las fuerzas viscosas, electrostáticas y termodinámicas que actúan sobre un ión i en una posición r , existen además fuerzas específicas superficiales en la capa de Stern. Estas fuerzas adicionales se incluyen en un término extra en la ecuación de balance de fuerzas, \vec{F}_i^{sup} , que desaparece fuera de la capa superficial:

$$\vec{F}_i^{\text{visc}} + \vec{F}_i^{\text{elec}} + \vec{F}_i^{\text{term}} + \vec{F}_i^{\text{sup}} = 0 \quad (2.102)$$

Supondremos de nuevo que la velocidad de fluido es nula dentro de la capa de Stern. El término viscoso y el electrostático permanecen inalterados salvo por el hecho de que el parámetro de arrastre y la constante dieléctrica pasan a ser tensores dependientes de la posición, que vuelven a tener el valor del medio fuera de la capa superficial.

La fuerza termodinámica puede escribirse como:

$$\vec{F}_i^{\text{term}} = -\nabla(k_B T \ln n_i + V_i^{\text{int}}) \quad (2.103)$$

donde V_i^{int} representa la influencia del tamaño no nulo de los iones dentro de la capa de Stern sobre la energía libre. Las interacciones específicas con la superficie se introducen por medio de una fuerza:

$$\vec{F}_i^{\text{sup}} = -\nabla V_i^{\text{sup}} \quad (2.104)$$

donde el potencial V_i^{sup} incluye la energía libre de interacción del ión i con la superficie. Este es el término que localiza los iones adsorbidos en $x=\beta_1$. Tanto V_i^{int} como V_i^{sup} deben ser cero fuera de la capa de deslizamiento así como independientes de cualquier campo externo.

Siguiendo un procedimiento similar al de DeLacey y White, utilizando la ecuación de continuidad de los flujos iónicos en la capa de Stern, se puede demostrar (MANGELSDORF y WHITE, 1990) que la condición de frontera modificada para el potencial Φ_i es en el caso general:

$$\tilde{n}_i (\nabla \Phi_i + \vec{E})|_{p.d.} = \frac{-\sigma_{si}^0}{z_i e n_i^0(\infty)} \frac{\lambda_i}{\lambda_i^t(\beta_i)} \exp\left(\frac{z_i e \zeta}{k_B T}\right) \nabla_t (\nabla \Phi_i + \vec{E})|_{p.d.} \quad (2.105)$$

donde σ_{si}^0 es la densidad de carga en la capa de Stern y $\lambda_i^t(\beta_i)$ es el coeficiente de arrastre del ión i a una distancia β_i de la superficie. En el caso de una partícula esférica, esta ecuación de contorno se puede escribir como:

$$\left. \frac{d\phi_i}{dr} \right|_{r=a} - \frac{2\delta_i}{a} \phi_i(a) = 2\delta_i - 1 \quad (2.106)$$

donde:

$$\delta_i = \frac{\sigma_{si}^0}{a z_i e n_i^0(\infty)} \frac{\lambda_i}{\lambda_i^t(\beta_i)} \exp\left(\frac{z_i e \zeta}{k_B T}\right) \quad (2.107)$$

El equivalente de la condición de frontera (2.106), según el formalismo de Delacey-White, es la tercera de las ecuaciones (2.96). El parámetro de conductividad superficial δ_i , es el que soporta el hecho de que el ión i puede moverse en la capa de Stern. Conviene destacar que si $\lambda_i^t(\beta_i) \rightarrow \infty$ (iones inmóviles), la condición de frontera se reduce a la condición 2.96c. Nos proponemos calcular la densidad de carga en la capa de Stern para conocer completamente δ_i . Para ello necesitamos elegir una isoterma de adsorción determinada que modele los procesos que ocurren en la capa de Stern. La adsorción de la especie iónica X_i sobre un sitio vacío, S_i , de la capa de Stern puede representarse como una reacción de disociación:



cuya ley de acción de masas toma la forma (HEALEY y WHITE, 1978):

$$\frac{[S_i]n_i^0(\infty)}{[SX_i]} = K_i \exp\left[\frac{z_i e}{k_B T} \Psi^0(\beta_1)\right] \quad (2.109)$$

donde K_i es la constante de disociación. Como la densidad de carga en la capa de Stern se puede calcular como:

$$\sigma_{Si}^0 = z_i e [SX_i] \quad (2.110)$$

podemos escribir que:

$$\sigma_{Si}^0 = z_i e n_i^0(\infty) \exp\left[\frac{-z_i e \Psi^0(\beta_1)}{k_B T}\right] \frac{[S_i]}{K_i} \quad (2.111)$$

Se puede demostrar que el potencial V_i^{int} y el V_i^{sup} están relacionados con la cantidad de sitios libres de la capa de Stern $[S_i]$ y con la constante de disociación K_i , respectivamente (MANGELSDORF y WHITE, 1990).

$[S_i]$ se puede calcular como:

$$[S_i] = \frac{A}{A_i} \quad (2.112)$$

donde A es el área libre disponible por unidad de superficie, mientras que A_i es la sección de un ión i en el plano de Stern. Es conveniente trabajar en término del número total de sitios disponibles en la capa de Stern por unidad de área, N_i :

$$N_i = \frac{1}{A_i} \quad (2.113)$$

Según esto, podemos escribir que:

$$[S_i] = N_i \left(1 - \sum_{j=1}^N \frac{[SX_j]}{N_j} \right) \quad (2.114)$$

con lo que sustituyendo (2.114) en (2.109) obtenemos:

$$[SX_i] = \frac{N_i n_i^0(\infty)}{K_i} \left(1 - \sum_{j=1}^N \frac{[SX_j]}{N_j} \right) \exp \left[\frac{-z_i e}{k_B T} \Psi^0(\beta_1) \right] \quad (2.115)$$

que puede despejarse para, utilizando la ec. (2.110), conseguir finalmente:

$$\sigma_{Si}^0 = \frac{z_i e N_i \frac{n_i^0(\infty)}{K_i} \exp \left[\frac{-z_i e}{k_B T} \Psi^0(\beta_1) \right]}{1 + \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{n_j^0(\infty)}{K_j} \exp \left[\frac{-z_j e}{k_B T} \Psi^0(\beta_1) \right] \right\}} \quad (2.116)$$

El potencial de la capa de Stern $\Psi^0(\beta_1)$ puede relacionarse con el potencial ζ según la relación:

$$\Psi^0(\beta_1) = \zeta - \frac{\sigma_d}{C_2} \quad (2.117)$$

donde σ_d es la densidad de carga por unidad de área en la parte difusa de la doble capa y C_2 es la capacidad de la capa externa de Stern (entre β_1 y $\beta_1 + \beta_2$, v. figura 2.1):

$$\sigma_d = \epsilon_0 \epsilon_{rd} \left. \frac{d\Psi^0}{dr} \right|_{r=a} \quad C_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\beta_2} \quad (2.118)$$

Finalmente, el parámetro de conductividad superficial puede expresarse como:

$$\delta_i = \frac{\frac{N_i}{K_i a} \frac{\lambda_i}{\lambda_i^i(\beta_1)} \exp\left(\frac{z_i e \sigma_d}{k_B T C_2}\right)}{1 + \sum_{j=1}^N \frac{n_j^0(\infty)}{K_j} \exp\left[\frac{-z_j e}{k_B T} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right]} \quad (2.119)$$

Los detalles del cálculo, así como el programa utilizado pueden encontrarse en el APÉNDICE II.

Los datos de entrada del programa serán, además de los que ya se utilizaban en la teoría de DeLacey-White (temperatura, viscosidad y constante dieléctrica relativa del medio, radio de la partícula, concentración de electrolito, conductancia límite equivalente de los iones, potencial zeta), los parámetros específicos de la capa de Stern:

- máxima carga debida a los iones i dentro de la capa de Stern, si se ocuparan todos los espacios libres disponibles: eN_i
- cociente entre los coeficientes de arrastre del ión i fuera y dentro de la capa de Stern: $\lambda_i/\lambda_i^i(\beta_1)$
- pK_i de la disociación
- Capacidad de la capa externa de Stern: C_2

En el programa se puede recuperar el modelo de DeLacey-White sin más que hacer $\lambda_i/\lambda_i^i(\beta_1) = 0$ (iones inmóviles en la capa de Stern).

A continuación pasamos a describir el efecto que tienen estos parámetros sobre las curvas de dispersión dieléctrica. Por pequeña que sea la movilidad de los iones en la capa de Stern, es razonable suponer que, debido al gran número de iones en esta capa (la mayor parte de la carga de la partícula se encuentra apantallada en muchos casos por la carga de la capa de Stern), su efecto sea el provocar una gran polarización, añadida a la de la capa difusa. Esto provocará un incremento dieléctrico más elevado que el modelo de DeLacey y White.

En la figura 2.10 variamos el cociente entre el coeficiente de arrastre de los contraiones fuera y dentro de la capa de Stern ($\lambda/\lambda'(\beta_1)$), manteniendo constantes el resto de los parámetros. Podemos observar que al aumentar la movilidad de los contraiones en la capa de Stern (lo que equivale a disminuir el coeficiente de arrastre) se produce un considerable aumento en la respuesta dieléctrica del sistema. El caso coincidente con DeLacey y White corresponde a un cociente igual a cero (el coeficiente de arrastre tiende a infinito).

En la figura 2.11, lo que se varía es N_s , número máximo de contraiones que pueden estar en la capa de Stern. Igual que en la figura anterior, el incremento dieléctrico es creciente con este parámetro, lo que es fácil de entender porque ha aumentado el número de portadores en la capa de Stern, y el momento dipolar generado será mayor.

Por último, en la figura 2.12 se presenta el efecto del valor de pK de los contraiones: se observa que al aumentar el pK , aumenta el incremento dieléctrico. La explicación de este hecho requiere el recordar la ecuación de disociación

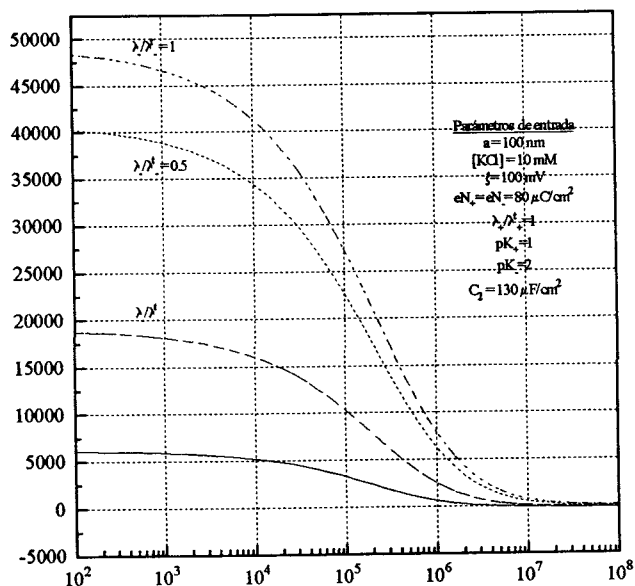


Figura 2.10.- Incremento Dieléctrico en función de la frecuencia para diversos valores del cociente de los coeficientes de arrastre, con el resto de parámetros fijos.

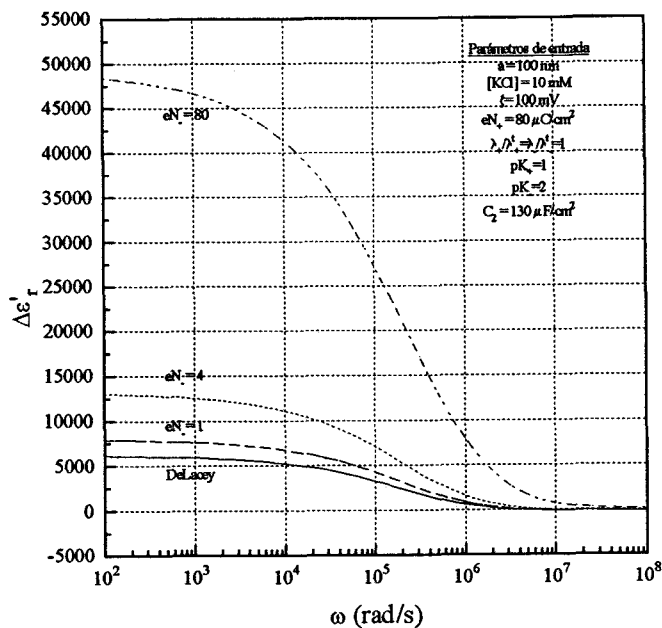


Figura 2.11.- Incremento Dieléctrico en función de la frecuencia variando la carga máxima de contraiones en la capa de Stern, con el resto de parámetros fijos.

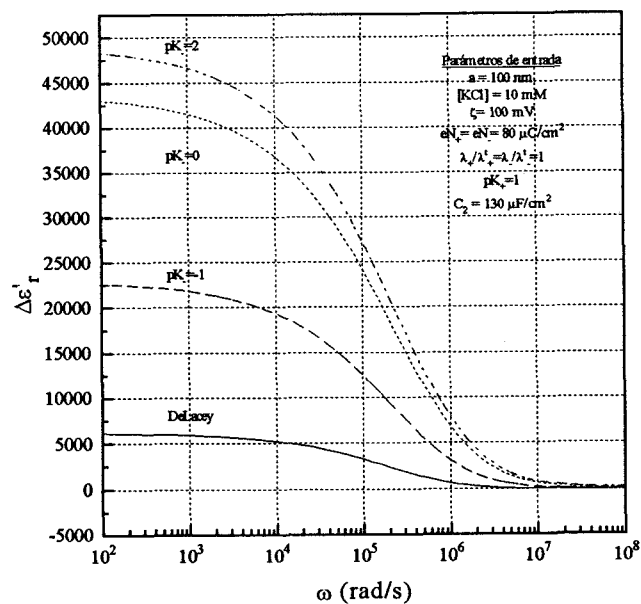


Figura 2.12.- Incremento Dieléctrico en función de la frecuencia variando el pK de la reacción de disociación de los iones, con el resto de parámetros fijos.

(2.108). Aumentar pK significa que la constante K de la disociación disminuye. El tener un valor de K menor implica que el número de iones dentro de la capa de Stern ($[SX_i]$) es mayor, con lo que volvemos a tener un número mayor de iones, que contribuyen a aumentar el momento dipolar.

Si en lugar de variar los parámetros correspondientes a los contraiones, variamos el de los coiones, los resultados indican que no hay casi ninguna variación de la respuesta dieléctrica, cualquiera que sea el valor del parámetro de los coiones. Esto es debido a que para potenciales zeta moderados o altos, el número de coiones en las proximidades de la partícula es muy pequeño, y su contribución a la respuesta dieléctrica es despreciable. Asimismo, hemos obtenido curvas para diferentes valores de la capacidad en la región externa de la capa de Stern, sin obtener cambios apreciables. Esto puede deberse a que este parámetro contribuye de forma similar en el numerador y en el denominador en la expresión (2.119) con la que se obtiene el parámetro de conductividad superficial.

Como conclusión se puede afirmar que, admitiendo la posibilidad de movimiento iónico dentro de la capa de Stern, se incrementa notablemente la respuesta dieléctrica del sistema. Sin embargo, para cualquier parámetro que variemos, aunque obtenemos diferentes curvas teóricas con distintos valores de $\Delta\epsilon_r'(0)$, todas ellas presentan la misma frecuencia crítica. Es decir, no podemos variar la frecuencia crítica de la dispersión si variamos parámetros de la capa de Stern; siempre obtenemos valores prácticamente coincidentes con los estimados mediante el modelo estándar de DeLacey y White. Este es un problema importante, porque uno de los fallos de los modelos clásicos es que no consiguen igualar las frecuencias críticas teórica y experimental (la experimental suele ser menor que la teórica). Esta discrepancia puede ser debida a la suposición de que la reacción de adsorción de los contraiones en los sitios libre se produce de manera instantánea. Si el tiempo característico para las reacciones superficiales es finito, y comparable al periodo de un campo oscilante, la cinética de adsorción afectará la frecuencia crítica de la dispersión. Pero hay aún otra posibilidad, que va asociada a la presencia en disolución de un tercer ión (muy especialmente H^+

CAPÍTULO II

u OH⁻) capaz de adsorberse en la parte interna de la doble capa. Discutimos esta posibilidad en el siguiente apartado.

II.5.- OTROS MODELOS

II.5.1.- SISTEMAS TERNARIOS

Hasta el momento, hemos supuesto sistemas binarios (disoluciones con sólo dos tipos de iones) en todos los modelos descritos anteriormente (bien por una suposición de partida del modelo, o bien por simplificar los métodos numéricos). Sin embargo, en determinados casos (como por ejemplo el estudio del efecto del pH), es necesario disponer de un tratamiento teórico que contemple la posible influencia de al menos otro ion en el medio, particularmente si se trata de H^+ u OH^- , dada su gran facilidad de adsorción en la doble capa.

La aproximación de electrolito binario se emplea, incluso, en suspensiones con medios de dispersión esencialmente no binarios (disoluciones acuosas, suspensiones de células biológicas, etc.). En estos y otros casos no está justificado el tratamiento con sólo un catión y un anión. Aunque la contribución de iones "adicionales" (con una concentración muy baja respecto a la de los iones "ordinarios") a la conductividad eléctrica de la muestra es despreciable, estos iones pueden presentar una gran facilidad de adsorción en la doble capa eléctrica (tanto en la parte difusa como en la capa de Stern). Si su movimiento da cuenta de una parte sustancial del transporte de carga neto dentro de la doble capa, o entre ésta y la disolución, no es válida la aproximación de electrolito binario, y el medio de dispersión debe considerarse multiiónico.

RAZILOV y cols. (1995) demostraron que puede producirse un reforzamiento mutuo entre la adsorción de iones "ordinarios" y la de iones "adicionales", con lo que se produce un aumento en el incremento dieléctrico de la suspensión. Además, ZHARKIKH y cols. (1996) encontraron que este reforzamiento modifica la frecuencia característica de la dispersión dieléctrica.

Como esta situación se encuentra en multitud de sistemas, conviene estudiarla con cierto detalle. Consideremos una disolución acuosa de electrolito, por ejemplo KCl. Además de los iones K^+ y Cl^- (iones "ordinarios") tenemos la presencia de iones H^+ y OH^- (iones "adicionales"). Al menos uno de estos iones debe tener una concentración extremadamente baja ($\leq 10^{-7}$ M), y, de hecho, en un amplio intervalo de pH ($4 \leq \text{pH} \leq 10$) y para concentraciones de electrolito 1-10 mM, los dos iones adicionales presentan una concentración relativa muy baja (RAZILOV y cols., 1996a, 1996b). Su contribución a la conductividad del medio es despreciable, pero pueden afectar de forma importante a los fenómenos electrocinéticos de no-equilibrio debido a su adsorción en la parte interna de la doble capa. Bajo la acción de un campo eléctrico externo, la capa de Stern podrá polarizarse como consecuencia del movimiento tangencial de estos iones adsorbidos, paralelamente a la superficie de la partícula; pero, además, los iones adicionales pueden también intercambiarse (perpendicularmente a la superficie) con otros iones de la parte difusa de la doble capa.

Las explicaciones clásicas para la dispersión dieléctrica de baja frecuencia recurren al fenómeno de la polarización de concentración (ya introducido en este capítulo), mediante el cual los flujos difusivos de los contraiones limitan los flujos electromigratorios iniciados con el campo eléctrico externo aplicado. Cuanto mayores son estos flujos difusivos, menor era la amplitud de la dispersión dieléctrica. Sin embargo, la acción de un campo sinusoidal dará lugar a oscilaciones en la cantidad de contraiones adsorbidos tanto en la parte difusa como en la capa de Stern. Si admitimos la existencia de electroneutralidad local, las oscilaciones debidas al escaso número de coiones deben compensarse con oscilaciones de un pequeño número de contraiones. Sin embargo, otra manera de compensarlo sería que si existen dos tipos de contraiones diferentes, las oscilaciones en la adsorción de cada uno de ellos se realizaran en sentido opuesto. De esta manera, podrían ser grandes para cada uno de los contraiones, pero su contribución neta sería comparable a la de los coiones. Esto provoca que el flujo difusivo de uno de los contraiones disminuya, mientras que el del otro aumentará (no exactamente en igual medida dado que sus coeficientes de difusión son, en

general, distintos). Como consecuencia, la contribución de los flujos de contraiones a la difusión total será menor, y, por tanto, el incremento dieléctrico de la suspensión será mayor.

RAZILOV y cols. (1997) han realizado un tratamiento general de este fenómeno desarrollando la polarización de concentración de la doble capa en un electrolito no binario. En particular, supusieron una disolución electrolítica con tres especies univalentes, dos de las cuales con coeficientes de difusión similares:

$$z_1 = z_2 = -z_3 = \pm 1 \quad , \quad D_2 \approx D_3 = D \quad (2.133)$$

Este es el caso de una partícula cargada negativamente en el seno de una disolución electrolítica de KCl, con el ión H⁺ como contraión adicional (subíndice 1). Si suponemos pequeñas perturbaciones a las concentraciones iónicas en el equilibrio, y debido a la condición de electroneutralidad, se cumplirá que:

$$\delta c_3 = \delta c_1 + \delta c_2 \quad (2.134)$$

Consideraremos, asimismo, que trabajamos con una doble capa delgada, y que el potencial de Stern es lo suficientemente elevado como para que podamos despreciar tanto los flujos tangenciales como la adsorción de los coiones.

RAZILOV y cols. (1997) encontraron una expresión analítica del incremento dieléctrico a frecuencia nula para un sistema ternario, bajo las suposiciones descritas anteriormente:

$$\Delta \epsilon'_i(0) = \frac{9}{16} \epsilon'_{rd} (\kappa a)^2 \left[\left(\frac{c_2^0 R_2}{c_3^0 (1+R_2)} + \frac{c_1^0 R_1}{c_3^0 (1+R_1)} \right)^2 + 2 \frac{c_1^0 c_2^0 (R_1 - R_2)^2 (1+R_1)}{(c_3^0)^2 (1+R_1)^2 (1+R_2)^2} \right] \quad (2.135)$$

En esta ecuación los parámetros fundamentales son:

c_i^0 : concentración de equilibrio de la especie iónica i lejos de la partícula

R_i : parámetro de relajación generalizado del ión i

R_T : parámetro proporcional a las oscilaciones temporales de adsorción de contraiones.

Dada su importancia, describiremos brevemente el significado de estos parámetros adimensionales de relajación. R_i nos informa sobre la densidad de adsorción de equilibrio de los iones i ; tiene tres contribuciones (adsorción en la capa difusa, R_i^d ; en la capa de Stern, R_i^s ; transporte electroosmótico en el plano de cizalladura, R_i^v), cuyas expresiones son:

$$\begin{aligned}
 R_i &= R_i^d + R_i^s + R_i^v \\
 R_i^d &= \frac{\Gamma_{di}^o}{ac_i^o} \\
 R_i^s &= \frac{D_i^s \Gamma_{si}^o}{aD_i c_i^o} \\
 R_i^v &= \frac{6m_i}{\kappa a} \left[e^{\zeta/2} - 1 - 2 \ln \left(\frac{1 + e^{\zeta/2}}{2} \right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.136}$$

El significado de estos coeficientes se puede entender si se considera que Γ_{di}^o es la densidad de adsorción de equilibrio para el contraión i en la parte difusa de la doble capa, y Γ_{si}^o es la magnitud correspondiente a adsorción en la capa de Stern. Además, D_i^s es el coeficiente de difusión lateral (o superficial) del contraión i en esta capa. La importancia de los parámetros está en que la variación de la densidad de adsorción de cualquiera de los iones tiene, además de una contribución asociada al flujo iónico normal a la interfase desde la disolución hacia la doble capa, otra relacionada con los flujos tangenciales, y cuyo valor es proporcional a R_i (RAZILOV y cols., 1997).

La otra magnitud esencial en este enfoque es R_T : es igualmente interesante considerar su significado físico. Se puede demostrar que R_T es elevado si los dos

contraiones se adsorben con facilidad en la parte interna de la doble capa, y dado que la derivada temporal de la densidad de adsorción de cualquiera de los contraiones es proporcional a este parámetro adimensional,

$$\frac{d\Gamma_j}{dt} = i\omega(-1)^j \frac{aR_\Gamma}{c_3^0} (c_1^0 \delta c_2 - c_2^0 \delta c_1)_{r=a}, \quad j=1,2 \quad (2.137)$$

valores elevados de R_Γ suponen un gran efecto de las oscilaciones de adsorción (si $c_1^0 \delta c_2 - c_2^0 \delta c_1$ es distinto de cero). Es importante notar que mientras que para un electrolito binario las condiciones de electroneutralidad local hacen siempre cero esta diferencia, el tercer ion puede permitir que esto no ocurra.

Considerando la dependencia de $\Delta\epsilon'_r(0)$ con c_i^0 y R_i , se pueden esquematizar las condiciones en las que sería de esperar un efecto significativo del fenómeno descrito, del siguiente modo:

- 1) Si $c_1^0 c_2^0 = 0$ o bien los iones 1 y 2 (contraiones) tienen idénticas valencias, coeficientes de difusión, etc, la disolución es binaria a todos los efectos, y no se producirán las oscilaciones de adsorción.
- 2) Si $c_1^0 c_2^0 \neq 0$, y $R_1 \approx R_2$, $\Delta\epsilon'_r(0)$ se verá poco afectado por las oscilaciones.
- 3) Si $c_1^0 c_2^0 \neq 0$, y $R_1 \neq R_2$, el incremento dieléctrico debido a oscilaciones es posible, y será tanto más importante cuanto mayor sea la diferencia ($R_1 - R_2$)

Con objeto de estimar la importancia del fenómeno que estamos analizando, téngase en cuenta que, según la ec. (2.135), en el caso de un electrolito binario ($c_1^0 = 0$), el máximo valor teórico para el incremento dieléctrico (que se produciría cuando tengamos una densidad de carga superficial $\rightarrow \infty$, o, lo que es lo mismo, cuando $R_2 \rightarrow \infty$) es:

$$(\Delta \varepsilon_r')_{\text{máx}} = \frac{9}{16} \varepsilon_{\text{rd}}' (\kappa a)^2 \quad (2.138)$$

Sin embargo, la misma ecuación muestra que, si se tiene en cuenta un sistema ternario, $\Delta \varepsilon_r'(0)$ puede ser mucho mayor que este $(\Delta \varepsilon_r')_{\text{máx}}$. Así, aunque la concentración de uno de los contraiones sea muy pequeña ($c_1^0 \ll c_2^0$), su adsorción no tiene por qué serlo ($R_r \uparrow \uparrow$), dando lugar a un $\Delta \varepsilon_r'(0)$ comparable a los encontrados experimentalmente (DELGADO y cols., 1997). Asimismo se puede encontrar numéricamente que la frecuencia crítica también se ve afectada al considerar sistemas ternarios, hecho importante porque es el único modelo que en realidad predice frecuencias cr'íticas no ligadas de manera unívoca a la geometría de la partícula.

El problema en este tratamiento teórico es de nuevo la imposibilidad de acceder experimentalmente a los valores de los parámetros de interés para un sistema dado, por lo que se habría de recurrir, en general, a un procedimiento de ajuste, siempre dudoso, dado el número de variables implicadas. Por ello, no nos detendremos en exceso a considerar en detalle sus predicciones. Sí parece de interés mostrar algunos de los resultados basados en él; se supondrá la situación de interés práctico en que una pequeña cantidad de iones H^+ (ion tipo1) se añade a una disolución de KCl (K^+ : ion 2; Cl^- : ion 3; $c_1^0 \ll c_2^0 = c_3^0$). Para comparar con el modelo estándar, se introducen las siguientes variables adimensionales:

$$X \equiv \frac{\Delta \varepsilon_r'(0)}{\Delta \varepsilon_r'|_{c_1^0=0}} - 1$$

$$Z \equiv \frac{\omega_{cr}}{\omega_{cr}|_{c_1^0=0}}$$

La concentración c_3^0 se supondrá constante, y se considerarán las variaciones de estas magnitudes con R_1 y R_r para R_2 fijo. De acuerdo con RAZILOV y cols. (1997), X y Z constituyen una medida precisa del efecto de oscilaciones de

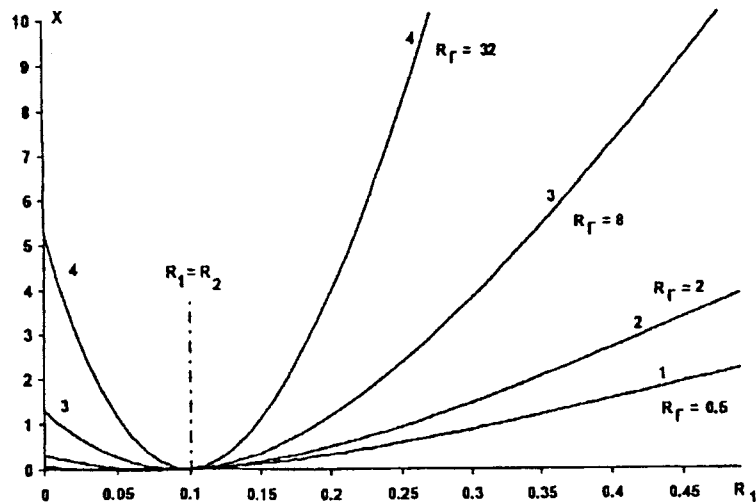


Figura 2.13.- Contribución relativa de los contraiones adicionales (tipo 1) al límite de baja frecuencia del incremento dieléctrico, representada en función del parámetro de relajación R_1 para $R_2=0.1$, $c_1^0/c_2^0=0.1$, y diferentes valores de R_r . Curva 1: $R_r=0.5$; curva 2: $R_r=2$; curva 3: $R_r=8$; curva 4: $R_r=32$

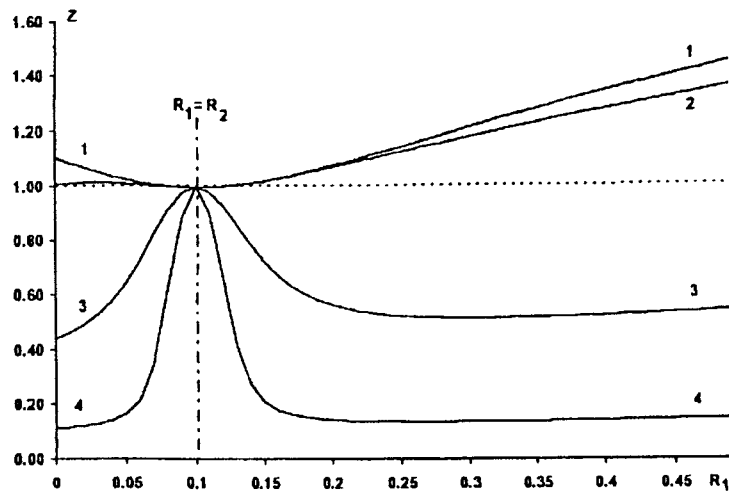


Figura 2.14.- Frecuencia característica relativa en función de R_1 para $R_2=0.1$, $c_1^0/c_2^0=0.1$, y R_r como parámetro. $D_1=D$ Curva 1: $R_r=0.5$; curva 2: $R_r=2$; curva 3: $R_r=8$; curva 4: $R_r=32$

adsorción sobre el comportamiento dieléctrico de suspensiones. Notemos que $X > 0$ significa aumento de la amplitud de la dispersión dieléctrica (respecto al comportamiento de disoluciones binarias) y $Z+1$ significa igualmente variación en la frecuencia crítica o de relajación del sistema. Los resultados más relevantes se muestran en las figuras 2.13 y 2.14. La primera corresponde al comportamiento de la variable X con R_1 usando R_T como parámetro; como se ve, salvo cuando $R_1=R_2$, el efecto de las oscilaciones de adsorción es siempre positivo, es decir, el incremento dieléctrico estará siempre por encima del que se obtendría en la disolución binaria ($c_1^0 = 0$). Además, como mencionábamos, el efecto es más importante mientras más elevado es R_T . Por lo que se refiere a la frecuencia crítica, la figura 2.14 demuestra que esta puede ser muy distinta de la correspondiente al modelo estándar y, además, puede ser menor o mayor, según sea el valor de R_T .

En conclusión, la presencia del tercer ion añadido a una disolución binaria puede tener efectos muy significativos sobre el comportamiento dieléctrico de una suspensión de partículas en esa disolución; a pesar de la presumiblemente pequeña concentración de dicho ion, tanto la amplitud dieléctrica como el valor de la frecuencia de relajación pueden verse modificados de modo sustancial. El análisis del efecto del pH sobre la dispersión dieléctrica podría clarificar la validez y utilidad del modelo. Consideraremos estos aspectos en el capítulo que sigue.

II.6.- BIBLIOGRAFÍA

ALBELLA, J.M. y MARTÍNEZ, J.M. (1984), *Física de dieléctricos*, Marcombo, S.A., Barcelona.

CARRIQUE, F. (1993), Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

CHEW, W.C. y SEN, P.N. (1982), *J. Chem. Phys.* **77**, 4683.

CHEW, W.C. (1984), *J. Chem. Phys.* **80**, 4541.

DELGADO, A.V.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; ARROYO, F.J.; CARRIQUE, F.; DUKHIN, S.S. y RAZILOV, I.A. (1997) *Colloids & Surfaces A*, En prensa.

DeLACEY, E.H.B. y WHITE, L.R. (1981), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77**, 2007.

DUKHIN, S.S. (1993), *Adv. Colloid Interface Sci.* **44**, 1

DUKHIN, S.S. (1995), *Adv. Colloid Interface Sci.* **61**, 17.

DUKHIN, S.S. y DERJAGUIN, B.V. (1974), *Surface Colloid Sci.* **7**, 49.

DUKHIN, S.S. y DERJAGUIN, B.V. (1976), *Electrophoresis*, Nauka; Moscow.

DUKHIN, S.S y SHILOV, V.N. (1974), *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley; New York.

FIXMAN, M. (1980), *J. Chem. Phys.* **72**, 5177.

CAPÍTULO II

FIXMAN, M. (1983), *J. Chem. Phys.* **78**, 1483.

GROSSE, C. y FOSTER, K.R. (1987), *J. Phys. Chem.* **91**, 6415.

HEALEY, T.W. y WHITE, L.R. (1978), *Adv. Colloid Interface Sci.* **9**, 303.

HENRY, D.C. (1948), *Trans. Faraday Soc.* **44**, 955.

KIJLSTRA, J.; VAN LEEUWEN, H.P. y LYKLEMA, J. (1992), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 3441.

KIJLSTRA, J. (1993), Tesis Doctoral, Universidad de Wageningen, Holanda.

KIJLSTRA, J.; VAN LEEUWEN, H.P. y LYKLEMA, J. (1993), *Langmuir* **9**, 1625.

LYKLEMA, J. (1995), *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Vol. II: Solid-Liquid Interfaces.* Academic Press; London.

O'BRIEN, R.W. (1980), *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 234.

LYKLEMA, J.; DUKHIN, S.S. y SHILOV, V.N. (1983), *J. Electroanal. Chem.* **143**, 1.

MANDEL, M. y ODIJK, T. (1984), *Am. Rev. Phys. Chem.* **35**, 75.

MANGELSDORF, C.S. y WHITE, L.R. (1990), *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **86**, 2859.

O'BRIEN, R.W. (1982), *Adv. Colloid Interface Sci.* **16**, 281.

O'BRIEN, R.W. y WHITE, L.R. (1978), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74**, 1607.

RAZILOV, I.A.; PENDZE, G. y DUKHIN, S.S. (1994a), *Colloid J.* **56**, 612.

RAZILOV, I.A.; PENDZE, H.; LYKLEMA, J. y DUKHIN, S.S. (1994b), *Colloid J.* **56**, 736.

RAZILOV, I.A. y DUKHIN, S.S. (1995), *Colloid J.* **57**, 364.

RAZILOV, I.A.; ZHARKIKH, N.J. y DUKHIN, S.S. (1995), *Colloid J.* **57**, 678.

RAZILOV, I.A.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F. y DUKHIN, S.S. (1996a), *Colloid J.* **58**, 78.

RAZILOV, I.A., GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; DELGADO, A.V. y DUKHIN, S.S. (1996b), *Colloid J.* **58**, 222.

RAZILOV, I.A.; ZHARKIKH, N.J.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; DELGADO, A.V. y DUKHIN, S.S. (1997), *Colloids & Surfaces A* **121**, 173.

ROSEN, L.A.; BAYGENTS, J.C. y SAVILLE, D.A. (1993), *J. Chem. Phys.* **98**, 4183.

SCHURR, J.M. (1964), *J. Phys. Chem.* **68**, 2407.

SCHWARZ, G. (1962), *J. Phys. Chem.* **66**, 2636.

SHAW, D.J. (1970), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London.

CAPÍTULO II

SHILOV, V.N; ZHARKIH, N.I. y BORKOVSKAJA, J.B. (1985), *Kolloid Zh.* 47, 927.

STERN, O. (1924), *Z. Elektrochem.* 30, 508.

ZHARKIKH, N.I.; PENDZE, H. y DUKHIN, S.S. (1994), *Colloid J.* 56, 573.

ZHARKIKH, N.I.; RAZILOV, I.A. y DUKHIN, S.S. (1996), *Kolloidn. Zh.* 58, 193.

ZUKOSKI, C.F. y SAVILLE, D.A. (1985), *J. Colloid Interface Sci.* 114, 32.

CAPÍTULO III.
SUSPENSIONES DILUIDAS:
DATOS EXPERIMENTALES



III.1.- INTRODUCCIÓN

Dedicamos este Capítulo a la descripción exhaustiva de la metodología que hemos empleado para la determinación de las propiedades dieléctricas de suspensiones coloidales. Mostraremos tanto las técnicas experimentales propiamente dichas como los procedimientos seguidos para el tratamiento y ajuste de los datos obtenidos. Todos los resultados que se muestran en el Capítulo se han obtenido en suspensiones diluidas (fracciones de volumen, ϕ , siempre por debajo del 5 %) de partículas esféricas, considerando el efecto que sobre la constante dieléctrica o la conductividad tienen la fuerza iónica, el pH, el tamaño de partícula o la temperatura. El conjunto de datos experimentales se discutirá a la luz de los diferentes modelos teóricos descritos en el Capítulo II.

III.2.- MATERIALES Y MÉTODOS

III.2.1.- MATERIALES

Para este estudio se utilizaron suspensiones diluidas de partículas esféricas de dos polímeros diferentes: etilcelulosa y poliestireno. El primero de ellos (y el más frecuentemente utilizado en los diversos experimentos) es el látex de etilcelulosa conocido comercialmente como Aquacoat[®], que es una marca registrada de FMC Corp., U.S.A., y nos fue suministrado por Foret, S.A., España. Se encuentra estabilizado con un 1.3% de dodecil sulfato sódico y con un 2.5% de alcohol cetílico (STEUERNAGEL, 1989). Las propiedades superficiales de este látex (más exactamente es un pseudolátex, debido a su proceso de preparación) ya han sido descritas en otros trabajos de nuestro grupo (GALLARDO y cols, 1993; VERA, 1994).

Para tener un mejor control de la composición del medio de dispersión es necesario llevar a cabo una exhaustiva limpieza de la suspensión, con objeto,

sobre todo, de eliminar la mayor cantidad posible de tensioactivo. El látex se centrifugó a 27000 x g en una centrífuga de alta velocidad Kontron T-124 y se redispersó en agua doblemente deionizada Milli-Q. Este tratamiento se realizó en repetidas ocasiones, hasta que la conductividad del sobrenadante se redujo por debajo de 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Después de este proceso de limpieza, se determinó la carga superficial mediante valoración conductimétrica; se encontró que el polímero contenía tanto grupos ácidos fuertes como débiles ($2.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $5.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente). El origen de los grupos fuertes son las cabezas polares sulfato de las moléculas

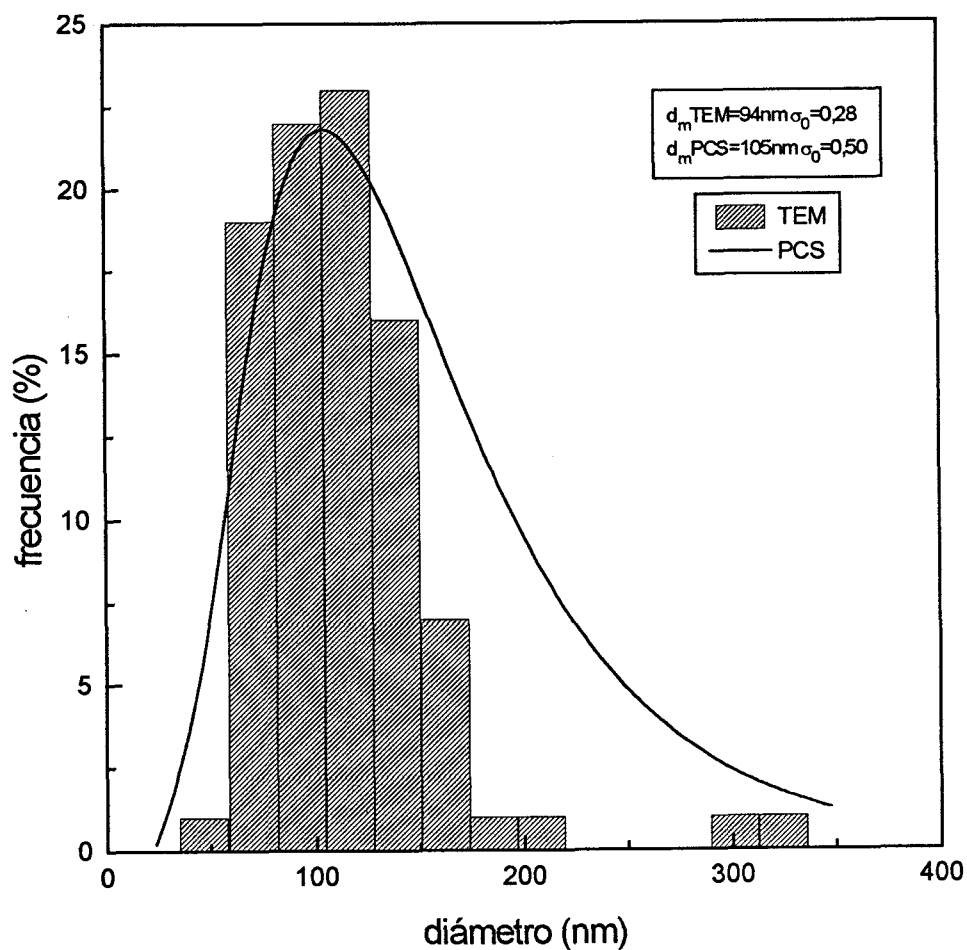


Figura 3.1.- Distribución de tamaños de las suspensiones de Aquacoat

de dodecil sulfato sódico que permanecen en la superficie del látex después del proceso de limpieza descrito. Los grupos ácidos son carboxílicos, como se demuestra por el espectro de infrarrojos del polímero desecado (VERA, 1994).

El tamaño de partícula del Aquacoat se determinó a partir de fotografías de un microscopio electrónico de transmisión (Zeiss EM 902), y por medio de la técnica conocida por espectroscopía de correlación de fotones (Malvern PCS 4700, Malvern Instruments, U.K.). La Figura 3.1 muestra la distribución de tamaños; a partir de la distribución logarítmica ajustada, el diámetro medio de las partículas resulta ser $\bar{d} = 110 \pm 20$ nm. En la Figura se incluyen los valores de los dos parámetros de la distribución logarítmica de diámetros,

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma_0} \exp\left(-\frac{\left(\ln \frac{d}{d_M}\right)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (3.1)$$

en la que d_M representa el diámetro modal, y σ_0 es una medida de la anchura de la distribución.

Las suspensiones a analizar se prepararon con la técnica "serum replacement" en la cual se reemplaza el agua de la suspensión con disoluciones de KCl o de NaCl de la fuerza iónica deseada, en una célula de filtración; el proceso continuó durante varios días hasta que la conductividad del filtrado era igual a la de la disolución de entrada. La dispersión obtenida se diluía hasta alcanzar la fracción de volumen deseada, utilizando la misma disolución. Finalmente, si era necesario, se procedía a ajustar el pH en los casos en los que nos interesara estudiar su influencia.

Se midió la movilidad electroforética de las partículas suspendidas con un Malvern Zetasizer 2c. El error estándar en la movilidad se estimó a partir de al menos 10 medidas independientes. A partir de la movilidad experimental, se obtuvo el potencial ζ siguiendo la teoría de O'BRIEN y WHITE (1978). En los casos en los que la movilidad experimental estaba por encima del máximo

predicho por esta teoría, el potencial zeta se obtuvo utilizando la teoría de Henry (HENRY, 1931; HUNTER, 1981).

Para estudiar el efecto del tamaño de partícula se utilizaron dos látex de poliestireno diferentes. El primero de ellos tenía un diámetro medio de 23 ± 3 nm, y lo designaremos a partir de ahora L-23. El diámetro del segundo era de 530 ± 27 nm, y lo denotaremos por L-530. Ambos látex fueron suministrados por Interfacial Dynamics Corporation, Portland, Oregon; en la Tabla III.1 se muestran algunas de sus características.

Tabla III.1: Algunas propiedades de los dos látex de poliestireno utilizados para observar el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades dieléctricas de la suspensión.

| | L-23 | L-530 |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Diámetro medio | 23 ± 3 nm | 530 ± 27 nm |
| Superficie específica | 2.5×10^6 cm ² /g | 1.1×10^5 cm ² /g |
| Densidad a 20 °C | 1.055 g/cm ³ | 1.055 g/cm ³ |
| Carga medida por valoración | 31.1 µeq/g | 4.3 µeq/g |
| Densidad de carga superficial | 1.2 µC/cm ² | 3.9 µC/cm ² |

Hay que destacar que ambos látex están cargados negativamente gracias a la existencia de grupos sulfatos en la superficie. Además, para mantener estable el L-23, se requiere que en la superficie esté presente un tensioactivo. El L-530, por el contrario, no lo contiene.

El procedimiento seguido para obtener las suspensiones de este látex ha sido el mismo descrito anteriormente para el polímero Aquacoat.

III.2.2.- MÉTODOS EXPERIMENTALES

La célula de conductividad utilizada para la medida de la conductividad compleja de la suspensión consta de dos electrodos. La distancia entre los mismos es variable, para corregir, en lo posible, la contribución de la polarización de los electrodos a la admitancia medida. Esta técnica, propuesta por primera vez por FRICKE y CURTIS (1937), ha sido ampliamente utilizada (GROSSE y cols., 1989; LIM y FRANCES, 1986; MANDEL, 1956, 1965; ROSEN y cols., 1969; SPRINGER, 1979; VAN der TOW y MANDEL, 1971; VAN der TOW y cols., 1975; YOUNG y GRANT, 1968; etc.). En nuestro caso, se ha utilizado esta técnica junto con electrodos de platino platinizado. Los detalles del diseño y características de la célula pueden encontrarse en CARRIQUE (1993), mientras que en la Figura 3.2 mostramos un esquema de la misma.

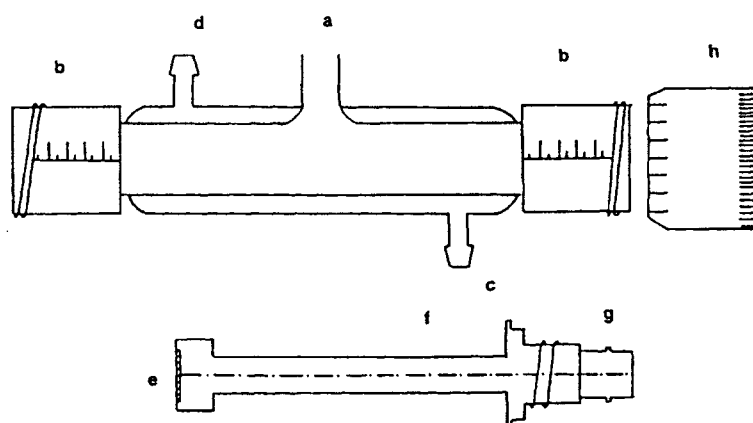


Figura 3.2.- Esquema de la célula de conductividad utilizada.
a) Orificio de llenado
b) Piezas de fijación de electrodos (acero inoxidable)
c) y d) Entrada y salida del líquido de termostatación
e) Electrodo de platino platinizado
f) Soporte de electrodo (teflón)
g) Terminal de conexión BNC
h) Pieza de posicionamiento micrométrico del electrodo.

Dado que es fundamental conocer la constante de célula para cada una de las distancias de separación utilizadas, ésta ha sido directamente obtenida, a partir de medidas de conductividad de soluciones electrolíticas de conductividad conocida (en nuestro caso una disolución de KCl 1 mM), mediante un conductímetro de CRISON INSTRUMENTS 525. Podemos observar en la Figura 3.3 la curva de constantes de célula en función de la distancia de separación de electrodos.

Para llevar a cabo las medidas se utilizó, en un principio, un medidor de impedancias HP-4192A. El problema con este aparato era que a bajas frecuencias (en torno a 1 kHz) su resolución (1 nS) era comparable al valor de la parte imaginaria de la admitancia para la mayoría de las suspensiones. Posteriormente, pudimos trabajar con otro medidor de impedancias (HP-4284A) que daba una

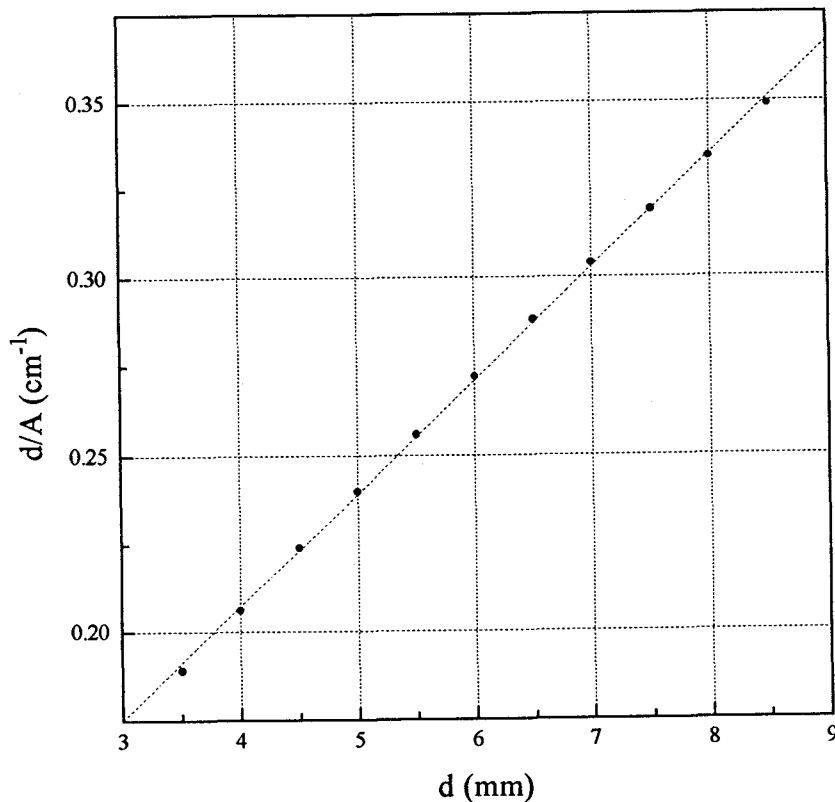
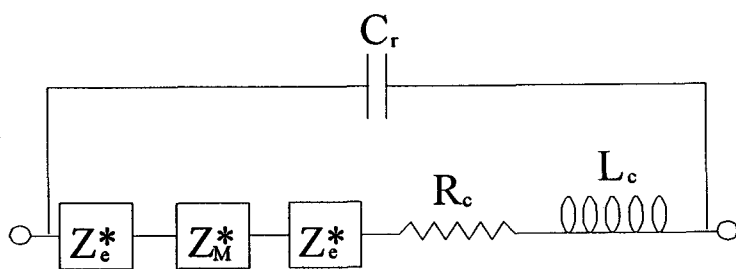


Figura 3.3.- Curva de constantes de célula en función de la distancia de separación entre electrodos.

resolución de 0.01 nS, con lo que las medidas mejoraron considerablemente. A la hora de mostrar los resultados experimentales, se notará claramente cuáles se obtuvieron con uno u otro aparato.

A continuación describiremos el método de medida y el procedimiento de cálculo de los parámetros dieléctricos de las suspensiones. Una vez llena la célula con la suspensión que se desea estudiar, se hace pasar agua de termostatización procedente de un termostato KAAKE F3-K, por la camisa de termostatización que rodea a la célula, durante al menos 60 minutos antes de medir. Para comprobar si la suspensión ha llegado a una temperatura estable, se mide continuamente la admitancia de la muestra (muy sensible a la temperatura) hasta obtener un valor constante. Una vez alcanzada la temperatura seleccionada, se procede a separar los electrodos a la primera distancia de medida, y se obtienen las partes real (Y') e imaginaria (Y'') de la admitancia compleja de la célula llena de suspensión, para un amplio espectro de frecuencias. El procedimiento se repite para cada distancia de separación entre electrodos (entre 1.5 y 4.5 mm, a intervalos de 0.5 mm). Sobre cada suspensión se realizan varias series de medidas y finalmente se utilizan como valores de Y' e Y'' los promedios de los datos obtenidos en estas series.

El método de cálculo seguido para eliminar, o minimizar, la polarización de los electrodos, mediante la técnica de separación variable de la distancia entre los mismos se basa, como dijimos, en la suposición de que las impedancias localizadas en los electrodos no dependen de dicha distancia. Utilizaremos el método seguido por SPRINGER (1979) adecuadamente modificado para obtener las funciones de salida que nos interesan. Para ello se simula la célula completa, con la suspensión a medir mediante un circuito, asignando los diversos componentes a las posibles contribuciones que puedan existir en la admitancia global. El circuito que modela al sistema anterior podemos verlo en la Figura 3.3. Aunque no es el único, básicamente da la misma respuesta que otros muchos en la zona de baja frecuencia (< 10 MHz) (McDONALD y FRANCESCHETTI, 1987; VAN LEEUWEN, 1978). Vamos a analizar la admitancia compleja de este



Z_e^* : Impedancia compleja del electrodo

Z_M^* : Impedancia compleja de la muestra

R_c : Contribución resistiva debida a cables de conexión

L_c : Contribución inductiva debida a cables de conexión

C_r : Capacidad residual

Figura 3.4.- Circuito equivalente de la célula cargada con suspensión.

circuito y obtener los parámetros dieléctricos asignables a la muestra.

La admitancia compleja total, Y_T^* , de nuestro sistema puede expresarse como (ver Figura 3.4 para el significado de los subíndices):

$$Y_T^* = Y_T' + iY_T'' = \frac{1}{Z^*} + i\omega C_r \quad (3.2)$$

donde Z^* es la impedancia de la rama inferior:

$$Z^* = Z_M^* + Z_{Te}^* + R_c + i\omega L_c \quad (3.3)$$

siendo Z_{Te}^* la impedancia total de los electodos. A partir de aquí, y separando partes real e imaginaria nos queda:

$$\frac{Y_T'}{Y_T'^2 + (Y_T'' - \omega C_r)^2} = Z_M' + Z_{Te}' + R_c \quad (3.4)$$

$$-\frac{(Y_T'' - \omega C_r)}{Y_T'^2 + (Y_T'' - \omega C_r)^2} = Z_M'' + Z_{Te}'' + \omega L_c \quad (3.5)$$

Para disoluciones acuosas y para una frecuencia inferior a unos pocos MHz, $R_c \ll Z_M'$ (SPRINGER, 1979), lo que junto con el calibrado de cables ("zero open" y "zero short" realizados en el medidor de impedancias), nos permite despreciar la contribución R_c . Por otra parte, C_r depende de la naturaleza de la disolución en la célula y de la distancia de separación entre electrodos d . Para diseños similares y distancias inferiores a 2 cm, la contribución ωC_r del miembro de la izquierda de la ecuación (3.5) puede despreciarse (BLOM, 1979), y con mucho más motivo en nuestro caso ya que no se ha sobrepasado el centímetro de separación. Con todo ello las ecuaciones quedan:

$$\frac{Y_T'}{Y_T'^2 + Y_T''^2} = Z_M' + Z_{Te}' \quad (3.6)$$

$$\frac{Y_T''}{\omega(Y_T'^2 + Y_T''^2)} = -\frac{Z_M''}{\omega} - \frac{Z_{Te}''}{\omega} - L_c + \frac{C_r}{Y_T'^2 + Y_T''^2} \quad (3.7)$$

En función de admitancias, estas ecuaciones quedan:

$$\frac{Y_T'}{Y_T'^2 + Y_T''^2} = \frac{Y_M'}{Y_M'^2 + Y_M''^2} + \frac{Y_{Te}'}{Y_{Te}'^2 + Y_{Te}''^2} \quad (3.8)$$

$$\frac{Y_T''}{\omega(Y_T'^2 + Y_T''^2)} = \frac{Y_M''}{\omega(Y_M'^2 + Y_M''^2)} + \frac{Y_{Te}''}{\omega(Y_{Te}'^2 + Y_{Te}''^2)} - L_c + \frac{C_r}{Y_T'^2 + Y_T''^2} \quad (3.9)$$

Para valores pequeños de d/A , donde A es el área del electrodo, podemos realizar los siguientes desarrollos:

$$\frac{Y_T'}{Y_T'^2 + Y_T''^2} = A_1 + B_1 \frac{d}{A} + \vartheta(d^2) \quad (3.10)$$

$$\frac{Y_T''}{\omega(Y_T'^2 + Y_T''^2)} = A_2 + B_2 \frac{d}{A} + \vartheta(d^2) \quad (3.11)$$

ya que los términos:

$$\frac{Y_{Te}'}{Y_{Te}'^2 + Y_{Te}''^2} \quad \text{y} \quad \frac{Y_{Te}''}{\omega(Y_{Te}'^2 + Y_{Te}''^2)} - L_c$$

son independientes de d/A , y el término:

$$\frac{C_r}{Y_T'^2 + Y_T''^2}$$

es $\vartheta(d^2)$ (SPRINGER, 1979). Para cada frecuencia, si d es pequeño, se minimizan las contribuciones $\vartheta(d^2)$, y en primera aproximación podemos expresar para la contribución debida a la propia muestra, teniendo en cuenta las ecuaciones (3.8)-(3.11):

$$\frac{Y_M'}{Y_M'^2 + Y_M''^2} = B_1 \frac{d}{A} \quad (3.12)$$

$$\frac{Y_M''}{\omega(Y_M'^2 + Y_M''^2)} = B_2 \frac{d}{A} \quad (3.13)$$

pues los primeros miembros tienden a cero al hacerlo d/A . A partir de estas ecuaciones y las pendientes de los ajustes lineales de las ecuaciones (3.10)-(3.11)

podríamos obtener las componentes de la admitancia compleja de la muestra Y_M^* como:

$$Y_M' = \frac{B_1}{B_1^2 + \omega^2 B_2^2} \frac{A}{d} \quad (3.14)$$

$$Y_M'' = \frac{B_2 \omega}{B_1^2 + \omega^2 B_2^2} \frac{A}{d} \quad (3.15)$$

Como sabemos, la relación entre la conductividad compleja de la muestra K_M^* y la correspondiente admitancia compleja Y_M^* , es, usando la constante de célula d/A :

$$K_M^* = \frac{d}{A} Y_M^* = \frac{d}{A} Y_M' + i \frac{d}{A} Y_M'' \quad (3.16)$$

donde la conductividad compleja de la muestra $K_M^*(\omega)$ se expresa como:

$$K_M^*(\omega) = K_M'(\omega) + i \omega \epsilon_0 \epsilon_r'(\omega) \quad (3.17)$$

Por tanto, a partir de las ecuaciones (3.14)-(3.17), tenemos para la "conductividad" de la suspensión ($K_M'(\omega)$) y la constante dieléctrica ($\epsilon_r'(\omega)$), las expresiones siguientes:

$$K_M'(\omega) = \frac{B_1(\omega)}{[B_1(\omega)]^2 + \omega^2 [B_2(\omega)]^2} \quad (3.18)$$

$$\epsilon_r'(\omega) = \frac{B_2(\omega)}{\epsilon_0 ([B_1(\omega)]^2 + \omega^2 [B_2(\omega)]^2)} \quad (3.19)$$

A partir de la relación válida para suspensiones diluidas:

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_{rd} + \phi \Delta \epsilon_r'(\omega) \quad (3.20)$$

podemos obtener el valor del incremento dieléctrico experimental que utilizaremos para comparar nuestras medidas con los modelos teóricos del capítulo anterior. A título de ejemplo, podemos comprobar la validez de las relaciones lineales descritas por las ecuaciones (3.10)-(3.11) con alguna de nuestras suspensiones, como se muestra con la Figura 3.5. Como puede observarse, a medida que aumenta la frecuencia, disminuye la dispersión en los datos. Como resultado de estas relaciones, se puede obtener la parte real de la conductividad de la muestra (ec. 3.18), así como la parte real de la constante dieléctrica de la suspensión (ec. 3.19); un ejemplo de estas magnitudes se presenta en las Figuras 3.6 y 3.7. Las barras de error se obtienen a partir de la determinación de los errores en la pendiente de las relaciones lineales (3.10) y (3.11). Como puede observarse, el

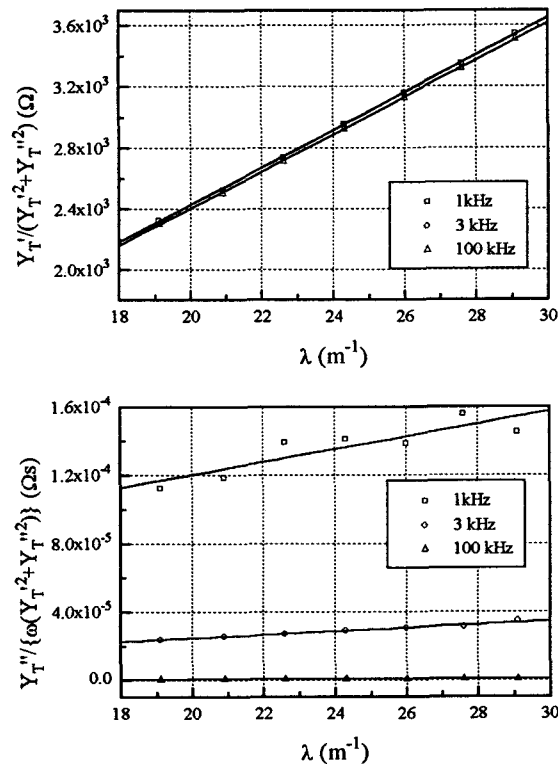


Figura 3.5.- Relaciones lineales propuestas en las ecuaciones (3.10)-(3.11) para una suspensión de Aquacoat: $\phi = 1\%$; $[KCl] = 5 \times 10^{-4} M$; $pH = 5$.

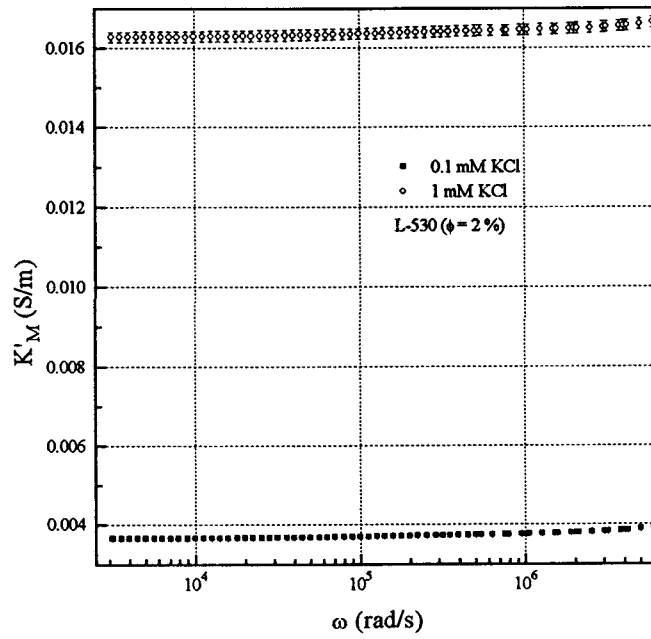


Figura 3.6.- Conductividad de una suspensión de látex L-530 al 2%, para las concentraciones iónicas indicadas

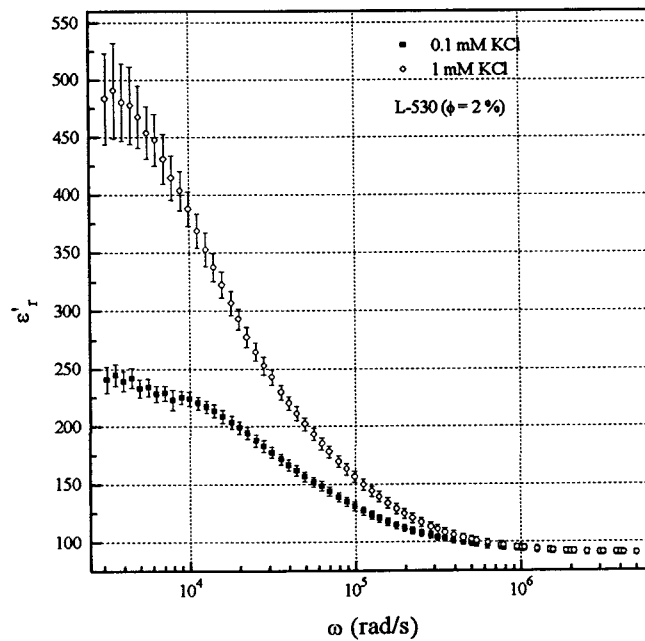


Figura 3.7.- Constante Dieléctrica de una suspensión de látex L-530 al 2%, para las concentraciones iónicas indicadas

error en los datos de baja frecuencia es mucho mayor que el de altas, lo cual puede entenderse observando el comportamiento de la Figura 3.5.

En el resto del trabajo, utilizaremos las gráficas sin barras de error, buscando, principalmente, que las figuras (en algunos casos representaremos hasta cinco curvas diferentes) queden lo más claras posible. Los errores en la determinación serán siempre comparables a los representados en las Figs. 3.6 y 3.7.

III.2.3.- PROCEDIMIENTOS DE AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

A la hora de obtener los parámetros importantes que rigen un proceso de relajación dieléctrica (diferencia entre los valores de baja y alta frecuencia, frecuencia crítica, anchura de la dispersión, etc.), a partir de un conjunto de puntos experimentales, es conveniente realizar un ajuste de estos datos con alguna de las expresiones obtenidas a partir de modelos eléctricos análogos, los cuales presentan una respuesta similar a los procesos físicos bajo estudio.

Uno de los modelos más simples utilizados es el propuesto por DEBYE (1929). La relación de dispersión según este modelo es de la siguiente forma:

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\infty) + \frac{\epsilon_r'(0) - \epsilon_r'(\infty)}{1 - i\omega\tau} \quad (3.21)$$

donde la frecuencia crítica o de relajación, ω_{cr} , coincide con la inversa de τ , y gráficamente se puede determinar buscando el máximo en la curva de dispersión de la parte imaginaria de la constante dieléctrica. Este modelo, aunque tiene la ventaja de su simplicidad, no ajusta demasiado bien las curvas de dispersión dieléctrica de los sistemas coloidales, debido, en parte, a que sólo admite un tiempo de relajación determinado, y en los sistemas reales existe una distribución de tiempos de relajación (CARRIQUE, QUIRANTES y DELGADO, 1995), lo

que da como resultado que las curvas de dispersión se ensanchan. Se necesitan, por tanto, otros modelos que tengan algún parámetro que nos permita variar la anchura en la dispersión. Uno de los más ampliamente utilizados es el modelo de COLE y COLE (1941):

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\infty) + \frac{\epsilon_r'(0) - \epsilon_r'(\infty)}{1 - (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.22)$$

que se reduce al modelo de Debye haciendo $\alpha = 0$. Cuanto mayor sea el parámetro α , mayor será la anchura de la dispersión, pero siempre se puede encontrar la frecuencia crítica calculando la inversa de τ , o bien buscando el máximo en ϵ_r'' . Esto no sucede, sin embargo, al utilizar el de DAVIDSON y COLE (1951):

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\infty) + \frac{\epsilon_r'(0) - \epsilon_r'(\infty)}{(1 - i\omega\tau)^\beta} \quad (3.23)$$

donde β da idea de la existencia de no-linealidades en la zona de altas frecuencias. El principal hecho a tener en cuenta es que la posición del máximo en la curva de ϵ_r'' depende, para un τ dado, del valor de β . Por esta razón, no podemos llegar a conclusiones sobre los tiempos característicos obtenidos a partir de datos experimentales ajustados mediante esta ecuación, si tienen diferentes valores de β .

Finalmente, otro modelo de dispersión dieléctrica ampliamente utilizado, obtenido a partir de una teoría "semifenomenológica" para la respuesta de una suspensión coloidal ante un campo eléctrico externo, es el propuesto por VOGEL y PAULY (1988):

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_r'(\infty) + \frac{\epsilon_r'(0) - \epsilon_r'(\infty)}{(1 + \omega\tau)(1 + \sqrt{\omega\tau})} \quad (3.24)$$

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{\sqrt{\omega\tau}(\epsilon_r'(0) - \epsilon_r'(\infty))}{(1 + \omega\tau)(1 + \sqrt{\omega\tau})}$$

Este modelo, aunque no presenta ningún parámetro que haga variar la anchura de la dispersión, se ajusta razonablemente bien a las curvas experimentales. Además, como está basado en un modelo fenomenológico (que no empírico), permite interpretar de un modo más "físico" el significado del parámetro τ . En las Figuras 3.8 y 3.9 se han representado las diversas ecuaciones que han sido comentadas, para idénticos valores de $\Delta\epsilon_r'(0)$ y de τ .

Pueden comentarse varios aspectos de estas Figuras. El primero es que, independientemente del modelo utilizado, siempre obtenemos el mismo valor de incremento dieléctrico. Esto no sucede, sin embargo, para el tiempo característico

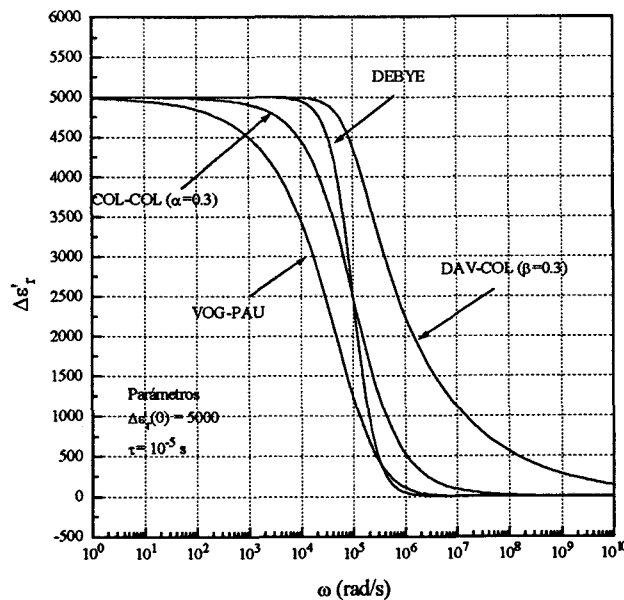


Figura 3.8.- Parte real de la constante dieléctrica utilizando las diversas ecuaciones de ajuste para el valor de los parámetros utilizados

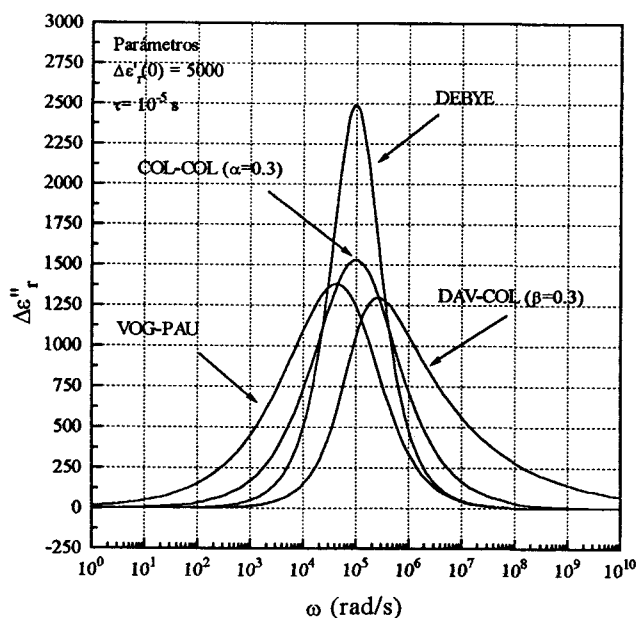


Figura 3.9.- Como Figura 3.8, para la parte imaginaria

(o su inversa, la frecuencia crítica). Si para unos resultados experimentales dados utilizamos un modelo Vogel-Pauly, obtendremos un tiempo característico menor (una ω_{cr} mayor) que si utilizamos un Davidson-Cole. Además, en ninguno de los dos casos, la frecuencia característica obtenida a partir de esos modelos, se corresponde con el máximo en la curva de ϵ''_r .

En definitiva, si lo que se busca al hacer un estudio es la variación de la frecuencia crítica al modificar algunas de las condiciones del sistema (pH, temperatura, fracción de volumen, ...), tendremos que elegir un modelo de ajuste y utilizar para todos los datos experimentales la misma ecuación. Incluso, si lo que queremos es comparar valores experimentales con valores teóricos (Delacey-White, Dukhin-Shilov, etc.), estos últimos también habrán de ser ajustados con el mismo modelo, aun cuando no haya estrictamente razones físicas para ello (CARRIQUE, QUIRANTES y DELGADO, 1995), para tener parámetros que sean comparables entre sí.

III.3.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO Y DEL pH DEL MEDIO SOBRE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS

III.3.1.- Resultados

III.3.1.1.- Efecto de la concentración de KCl

En las Figuras 3.10-3.12 representamos nuestras determinaciones de conductividad para las suspensiones de Aquacoat ($a = 55 \text{ nm}$) en presencia de disoluciones de KCl como medio de dispersión, para diversas fracciones de volumen ϕ . Cada una de las Figuras se refiere a una concentración de electrolito diferente, e incluye los diferentes valores de ϕ . Es de destacar el hecho de que al aumentar la fracción de volumen, aumenta la conductividad de la muestra, debido al mayor número de dobles capas polarizadas que entran en juego. Como cabría esperar, al aumentar la concentración de electrolito, aumenta también la

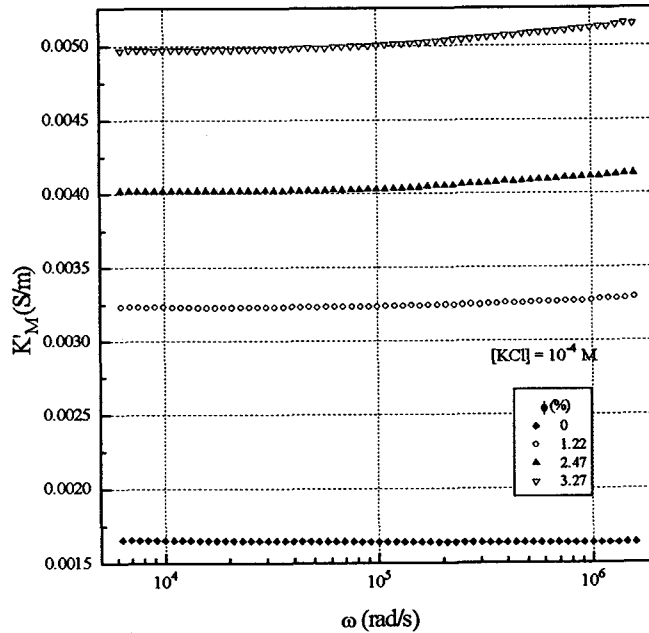


Figura 3.10.- Conductividad de la muestra, en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de [KCl] indicados

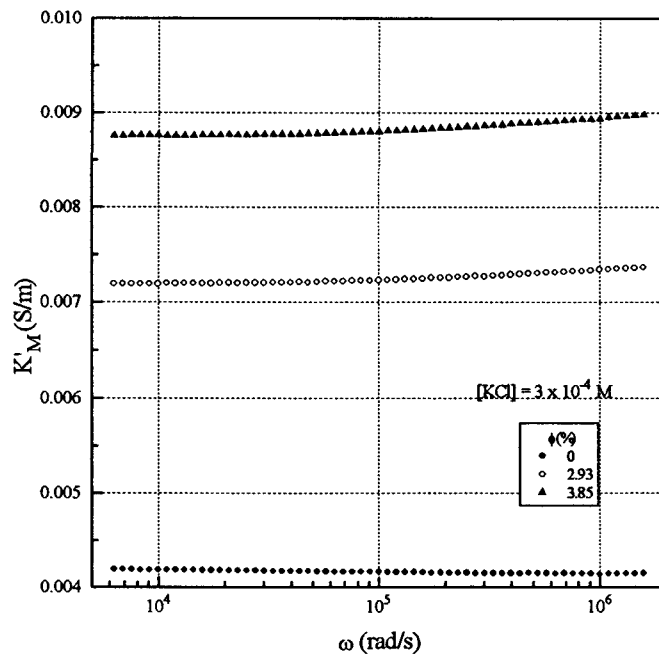


Figura 3.11.- Conductividad de la muestra, en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de $[KCl]$ indicados

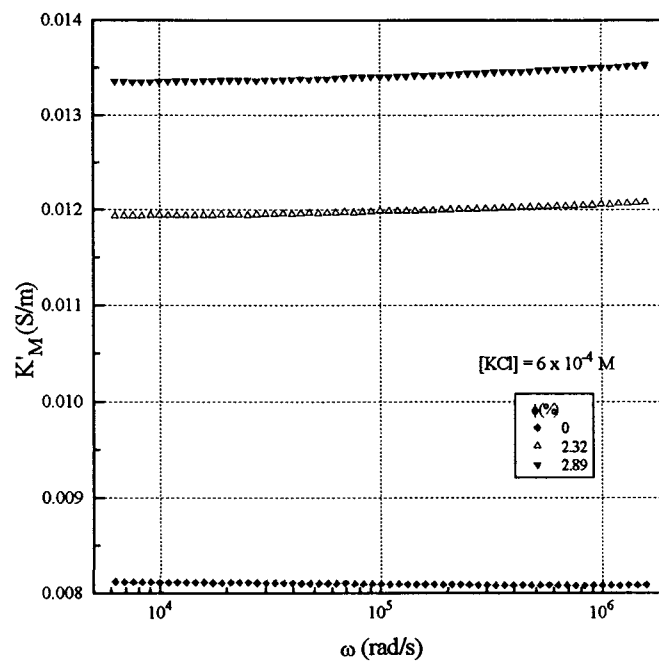


Figura 3.12.- Conductividad de la muestra, en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de $[KCl]$ indicados

conductividad.

Para poder valorar la contribución de las partículas con sus dobles capas a la conductividad de la muestra, es frecuente utilizar la magnitud conocida como Incremento de Conductividad Específico (SCI), que se define como:

$$SCI = \frac{K'_M(\omega) - K'_M(0)}{\phi} \quad (3.25)$$

Esta magnitud debe ser independiente de la fracción de volumen, para suspensiones diluidas, debido a la no interacción entre partículas vecinas. La independencia puede en efecto observarse en las Figuras 3.13-3.15.

En la Figura 3.16 podemos observar la variación de la magnitud SCI con la frecuencia, para las distintas concentraciones de electrolito utilizadas. Se ve con claridad que el incremento SCI es una función creciente de la frecuencia y de la concentración de electrolito. Este último efecto es fácil de entender, ya que un incremento en la concentración de iones en el medio, debe conducir a una concentración mayor en la doble capa. Como consecuencia, cada partícula tendrá una mayor contribución a la conductividad de la muestra, como se observa en la Figura 3.16. Sin embargo, debemos notar que si existe conductividad superficial, un aumento en la fuerza iónica dará lugar a un descenso en el número adimensional Rel ($Rel = \kappa^s / K^\infty a$; κ^s es la conductividad superficial). Esto debería provocar una disminución en SCI; la dependencia resultante entre fuerza iónica y SCI podría ser una función decreciente, si este último efecto predominara sobre el de aumento del número de iones en la doble capa.

Con respecto al efecto de la frecuencia sobre SCI, puede explicarse considerando que cuanto mayor es la frecuencia menores son las corrientes de difusión dirigidas en dirección contraria a la de la corriente debida a electromigración de iones (Figura 2.2): cuanto más alta es la frecuencia, menos importante es el obstáculo que la partícula supone para el paso de corriente.

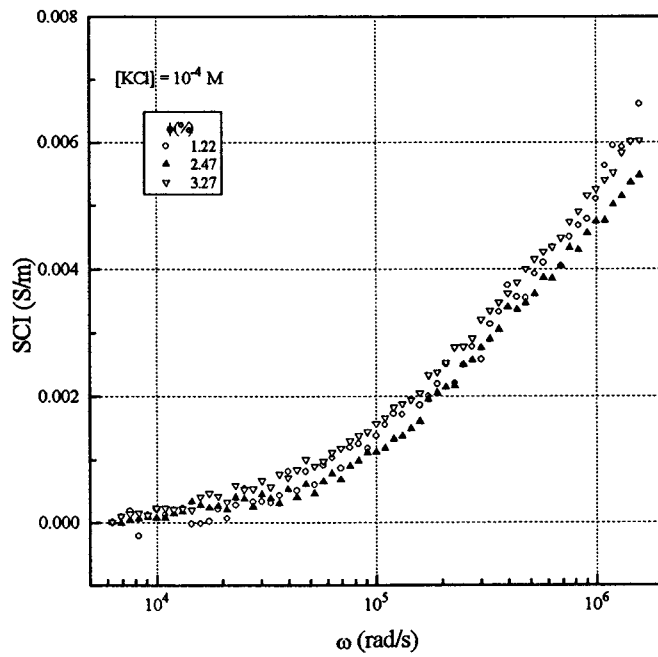


Figura 3.13.- SCI en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de [KCl] indicados

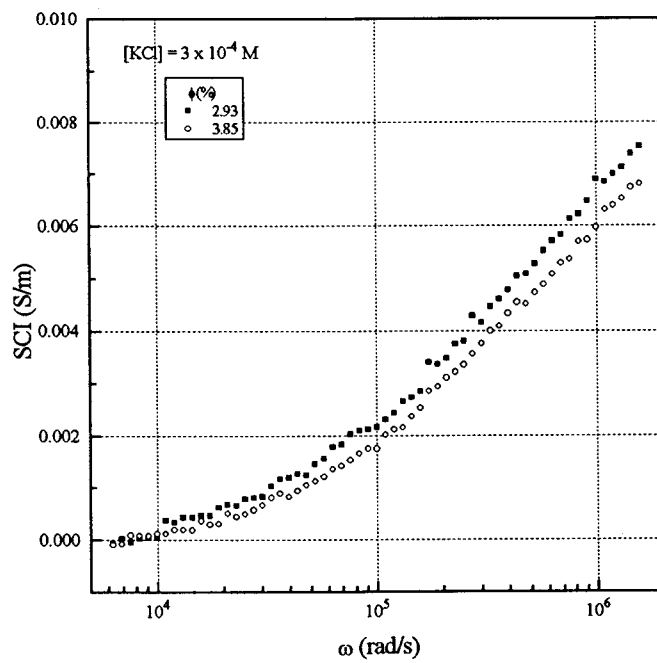


Figura 3.14.- SCI en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de [KCl] indicados

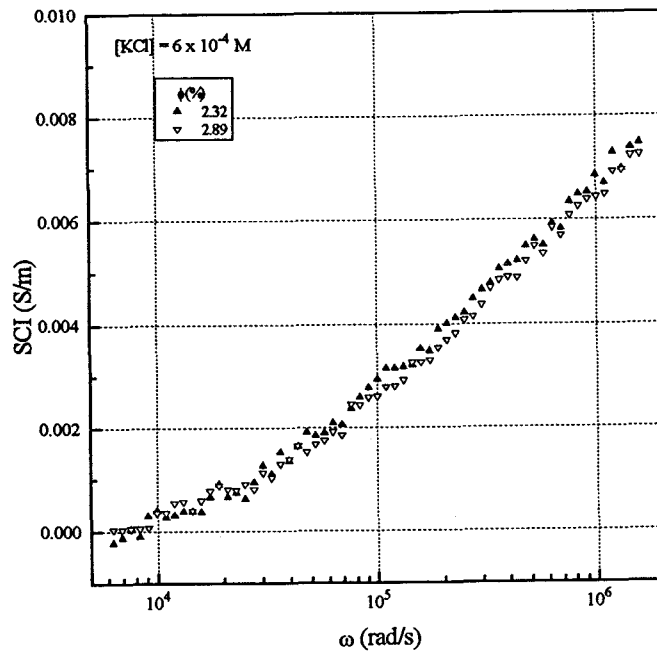


Figura 3.15.- SCI en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de $[KCl]$ indicados

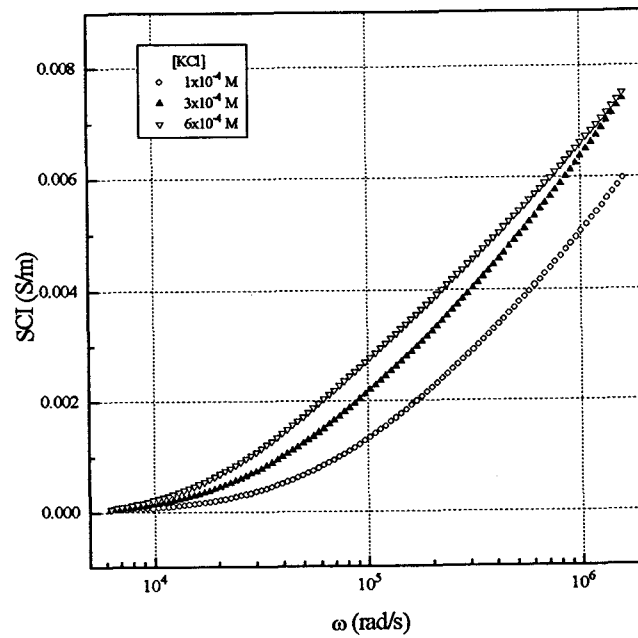


Figura 3.16.- SCI en función de la frecuencia, para los valores de $[KCl]$ indicados.

En las Figuras 3.17-3.19 se representa la parte real de la constante dieléctrica del Aquacoat para diferentes fracciones de volumen, y para distintas concentraciones de KCl. Se pueden destacar los siguientes aspectos de estas Figuras:

- Se observa claramente la dispersión dieléctrica: los valores de ϵ_r' pueden llegar a ser tan altos como 300 para bajas frecuencias, y a altas tienden al valor del electrolito.
- A fracciones de volumen constante, la concentración de KCl también afecta a la constante dieléctrica (tanto a través de la anchura de su doble capa como de otros parámetros de la misma).

Debe observarse que se verifican las relaciones lineales predichas por las ecuaciones (3.10)-(3.11). Como se puede ver en las Figuras 3.20-3.22, el valor del incremento dieléctrico es independiente de ϕ , para las fracciones de volumen bajas que hemos analizado. En la Figura 3.23 se observa el efecto de la concentración de KCl sobre la dispersión dieléctrica de baja frecuencia. Para el

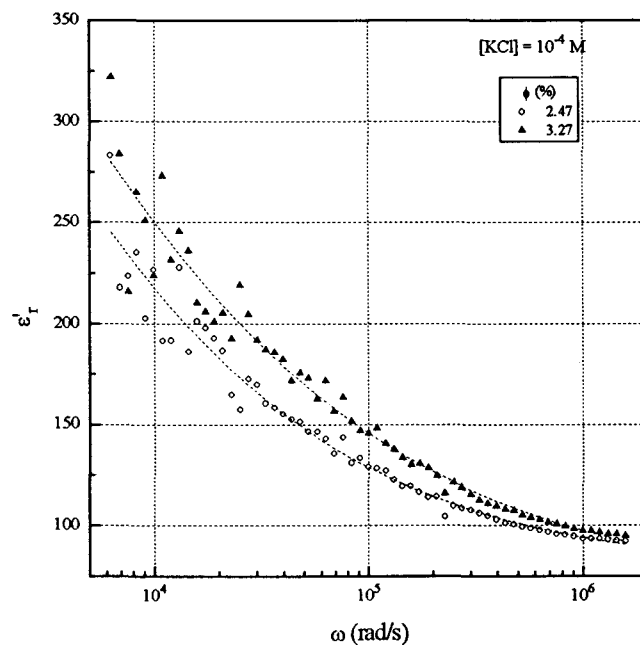


Figura 3.17.- Parte real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de [KCl] indicados



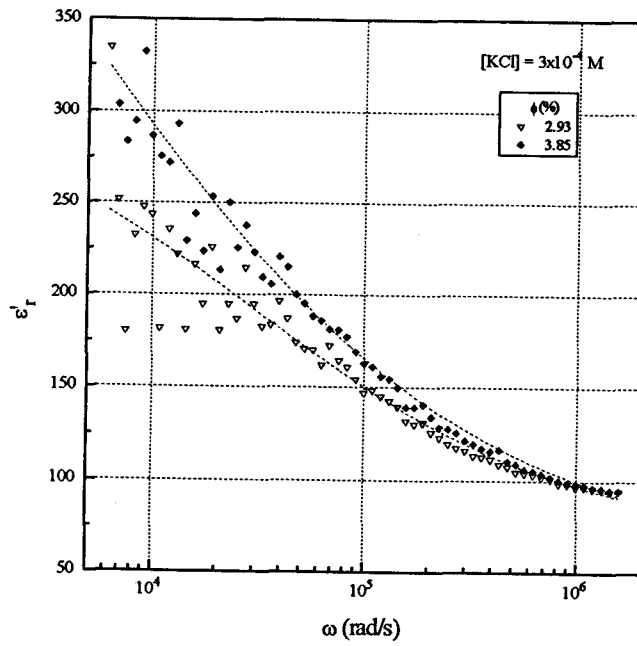


Figura 3.18.- Parte real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de $[KCl]$ indicados

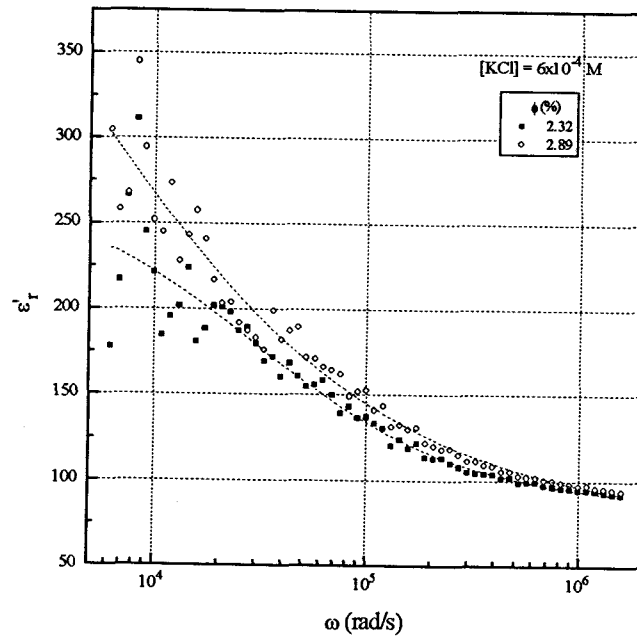


Figura 3.19.- Parte real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de $[KCl]$ indicados

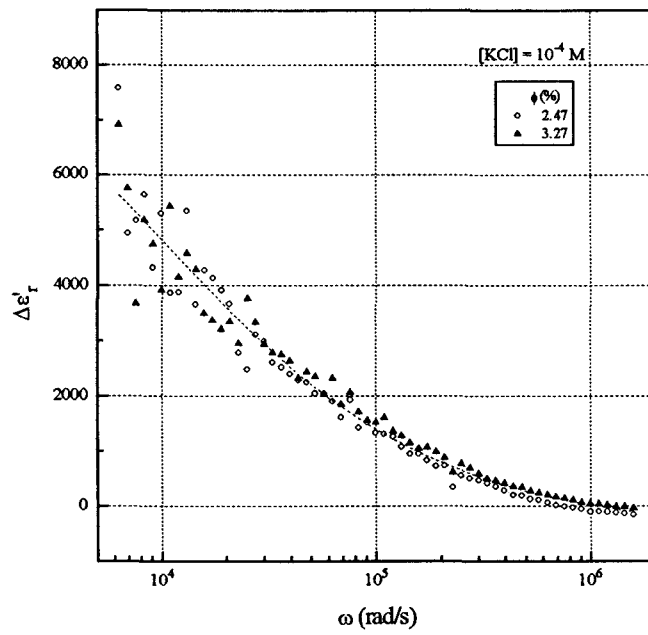


Figura 3.20.- Incremento dieléctrico en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de $[KCl]$ indicados

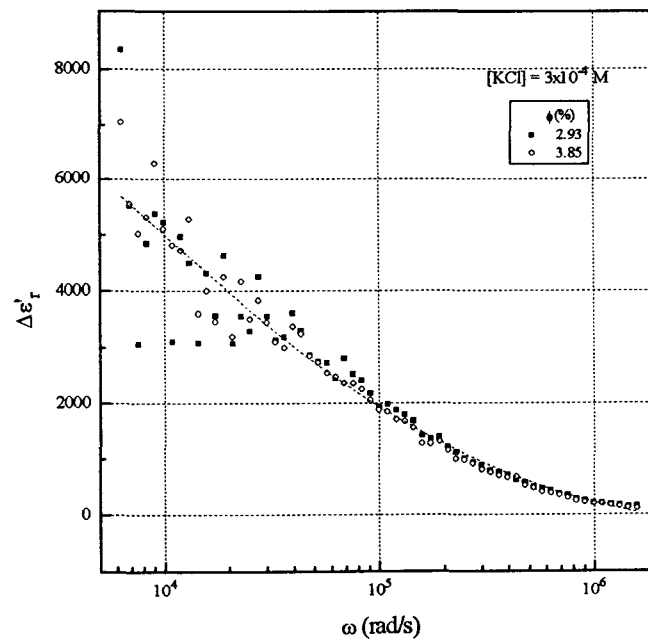


Figura 3.21.- Incremento dieléctrico en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de $[KCl]$ indicados

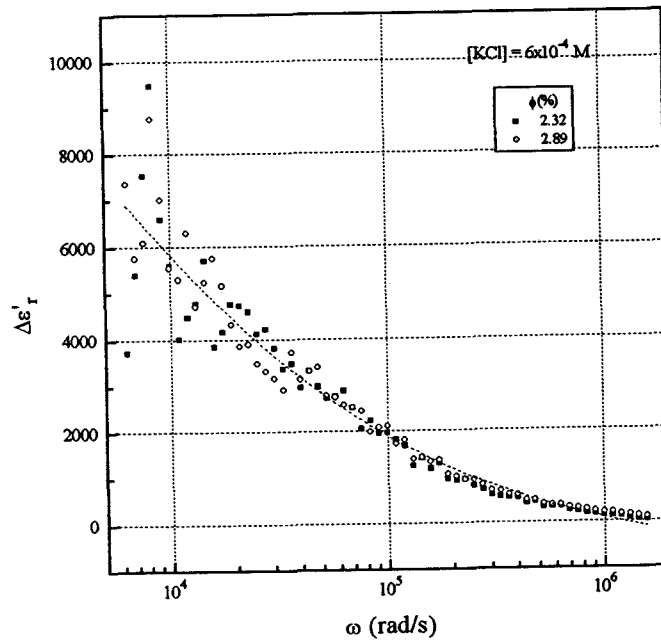


Figura 3.22.- Incremento dieléctrico en función de la frecuencia, para los valores de ϕ y de $[KCl]$ indicados

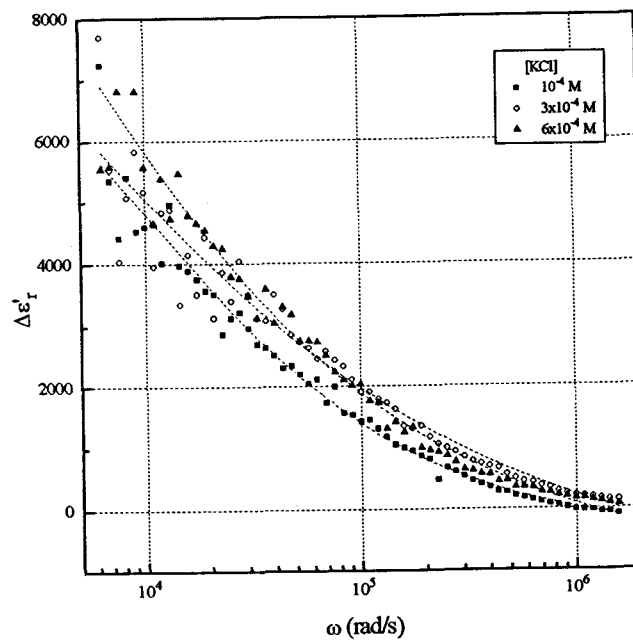


Figura 3.23.- Incremento dieléctrico en función de la frecuencia, para los valores de $[KCl]$ indicados

intervalo de concentraciones estudiado, $\Delta\epsilon_r'$ aumenta en todas las frecuencias con la concentración de electrolito, y sólo para frecuencias altas, las curvas coinciden y tienden hacia el valor de electrolito puro. Este comportamiento puede entenderse bien en términos cualitativos: al aumentar la densidad iónica en el medio (y, por tanto, en la doble capa), el momento dipolar que se genera al perturbar la doble capa eléctrica es también mayor, lo que da lugar a un incremento dieléctrico creciente con la fuerza iónica.

También es interesante considerar el comportamiento de la parte imaginaria del incremento dieléctrico, $\Delta\epsilon_r''$, aunque hemos de recordar que no aporta ninguna información esencialmente nueva, ya que está relacionado con la parte real a través de las relaciones de Kramers-Krönig. La parte imaginaria puede calcularse a través del valor de SCI:

$$\Delta\epsilon_r''(\omega) = \frac{SCI(\omega)}{\omega\epsilon_0} \quad (3.26)$$

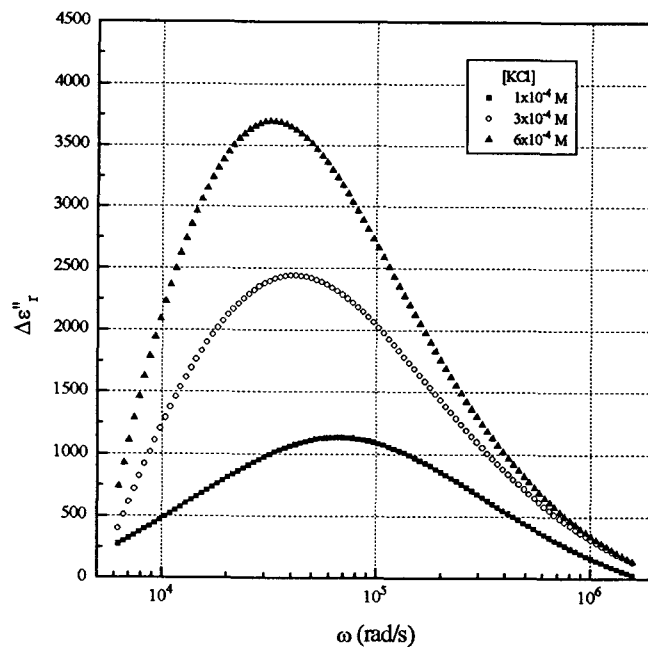


Figura 3.24.- Parte imaginaria del incremento dieléctrico en función de la frecuencia, para los valores de [KCl] indicados

La Figura 3.24 nos muestra la parte imaginaria del incremento dieléctrico en función de la frecuencia, para distintas concentraciones de electrolito. Se puede observar que la frecuencia crítica experimental (frecuencia a la que se produce el máximo de la parte imaginaria) está en torno a $28-90 \times 10^3$ rad/s, dependiendo de la concentración de KCl en el medio. Este es un resultado muy significativo, como veremos. De hecho, las frecuencias críticas predichas por las teorías clásicas deberían estar en torno a $150-300 \times 10^3$ rad/s para nuestras condiciones experimentales.

III.3.1.2.- Efecto del pH

Debido al hecho de que el pH del medio tiene una influencia importante sobre las propiedades de las suspensiones, parece interesante estudiar su efecto en las propiedades dieléctricas de nuestras suspensiones. Manteniendo una fuerza iónica igual a 5×10^{-4} M de KCl, variaremos el pH desde 5 a 8. Los experimentos se realizaron con dos fracciones de volumen diferentes ($\phi = 0.25$ y 1 %). Si bien se observó de nuevo la existencia de la linealidad con ϕ , hay que destacar que los resultados con 0.25 % eran mucho peores que los obtenidos con el 1 %, debido a la baja relación señal-ruido existente para fracciones de volumen demasiado bajas.

En la Figura 3.25 representamos la conductividad de la muestra en función de la frecuencia y del valor de pH. Se puede observar que al aumentar el pH aumenta la conductividad. Los datos elegidos para la representación corresponden a las suspensiones del 1 %. Igual que K_M' , el incremento específico de conductividad SCI aumenta con el pH del medio (Fig. 3.26).

En las Figuras 3.27 y 3.28 se representa la constante dieléctrica de la suspensión y su incremento dieléctrico, respectivamente, en función de la frecuencia y del pH. Se observa que el incremento dieléctrico crece de forma bastante clara al aumentar el pH. Este comportamiento puede explicarse

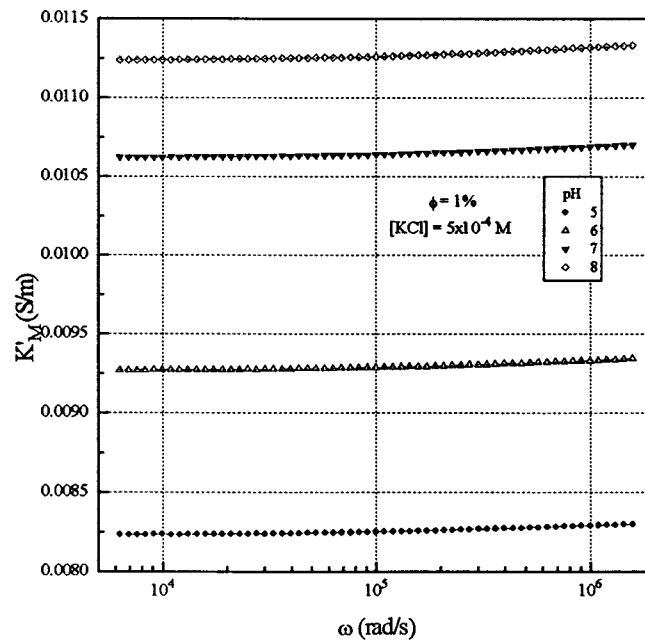


Figura 3.25.- Conductividad de la muestra, en función de la frecuencia, para los valores de pH indicados

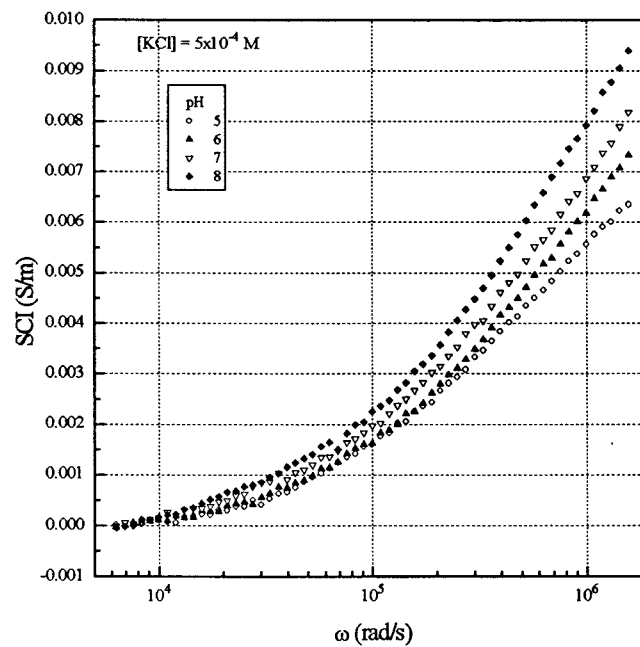


Figura 3.26.- SCI de la muestra, en función de la frecuencia, para los valores de pH indicados

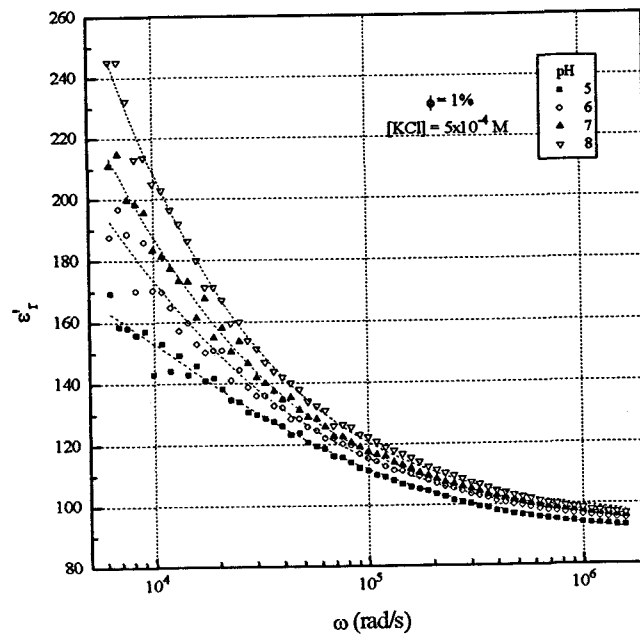


Figura 3.27.- Parte real de la constante dieléctrica de la muestra, en función de la frecuencia, para los valores de pH indicados

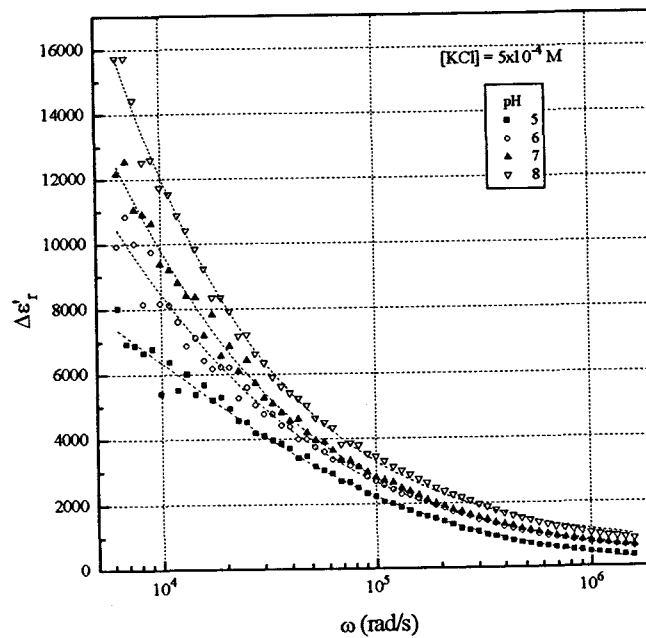


Figura 3.28.- Parte real del incremento dieléctrico de la muestra, en función de la frecuencia, para los valores de pH indicados

SUSPENSIONES DILUIDAS: DATOS EXPERIMENTALES

qualitativamente considerando el hecho de que el potencial zeta de las partículas aumenta, como veremos, con el pH. Sin embargo, una comprensión en términos cuantitativos requerirá utilizar modelos teóricos adecuados, como veremos en los siguientes apartados.

III.3.2.- Discusión. Comparación con modelos teóricos.

III.3.2.1.- Movilidad electroforética y potencial zeta

Para poder comparar nuestros resultados obtenidos con las teorías descritas en el capítulo precedente, necesitamos conocer el potencial zeta de las partículas; su cálculo se realizará a partir de datos experimentales de movilidad electroforética. Dado que se trata de partículas esféricas, se intentó primero calcular ζ utilizando la teoría de O'BRIEN y WHITE (1978); sin embargo, en algunos casos, el valor de la movilidad estaba por encima del máximo teórico predicho por esta teoría rigurosa, lo cual es un problema no resuelto por la teoría electrocinética. Por esta razón, se han estimado los potenciales utilizando la teoría de HENRY (1931); los resultados se resumen en la Tabla III.2. La tendencia en la movilidad electroforética apunta hacia un máximo en torno a 6×10^{-4} M de KCl. Este comportamiento de μ_e con [KCl] (anómalo si únicamente se considera la compresión de la doble capa debida al aumento de la fuerza iónica) ha sido encontrado por otros autores en diferentes coloides poliméricos (CHOW y TAKAMURA, 1988; GALLARDO y cols., 1993; HIDALGO-ÁLVAREZ, 1991;

Tabla III.2: Movilidad electroforética, κa , y potencial zeta de las suspensiones de Aquacoat.

| [KCl](M) | pH | κa | μ_e ($\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$) | ζ (Henry) | ζ (O-W) |
|--------------------|-----|------------|-------------------------------------------------|-----------------|---------------|
| 10^{-4} | 5.2 | 1.6 | -3.02 ± 0.26 | -55.2 | -62.7 |
| 3×10^{-4} | 5.2 | 2.9 | -3.97 ± 0.08 | -69.8 | -100.2 |
| 6×10^{-4} | 5.2 | 4.0 | -4.69 ± 0.09 | -79.5 | ----- |
| 5×10^{-4} | 5 | 4.1 | -4.18 ± 0.04 | -68.9 | -104.6 |
| 5×10^{-4} | 6 | 4.0 | -4.85 ± 0.05 | -79.9 | ----- |
| 5×10^{-4} | 7 | 4.0 | -4.98 ± 0.04 | -82.1 | ----- |
| 5×10^{-4} | 8 | 4.0 | -4.93 ± 0.05 | -81.2 | ----- |

MIDMORE y HUNTER, 1988; ZUKOSKI IV y SAVILLE, 1986). Las explicaciones que se han propuesto van desde la existencia de una superficie rugosa en las partículas (CHOW y TAKAMURA, 1988), hasta la adsorción de coiones en la parte interna de la doble capa (ZUKOSKI IV y SAVILLE, 1986), aunque modelos más recientes sugieren que este aumento de la movilidad electroforética con la concentración de electrolito indiferente está relacionado con la existencia de conductividad superficial en la capa de Stern. De hecho, cuando se utilizan modelos que permiten este tipo de movimiento iónico, se hace desaparecer el máximo en el potencial zeta en algunos casos (MANGELSDORF y WHITE, 1990).

III.3.2.2.- *Consideración de los valores de baja frecuencia de $\Delta\epsilon_r'$*

A partir del modelo de GROSSE y FOSTER (1987), se puede demostrar que el máximo valor teórico para el incremento dieléctrico, $(\Delta\epsilon_r')_{\text{máx}}$, es:

$$(\Delta\epsilon_r')_{\text{máx}} = (\Delta\epsilon_r'(0))_{\sigma_r \rightarrow \infty} \leq \frac{9}{16} \epsilon_{\text{rd}} (\kappa a)^2 \left(1 + \frac{1}{1 + \kappa a}\right) \quad (3.27)$$

Tabla III.3.- $\Delta\epsilon_r'(0)/(\Delta\epsilon_r')_{\text{máx}}$ y ω_{cr} (ver texto) en función de la concentración de KCl y del pH

| [KCl] (M) | pH | ω_{cr} (10^3 s^{-1}) | $\Delta\epsilon_r'(0)/(\Delta\epsilon_r')_{\text{máx}}$ |
|--------------------|-----|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 10^{-4} | 5.2 | 90 | 22 |
| 3×10^{-4} | 5.2 | 20 ^a | 10 |
| 6×10^{-4} | 5.2 | 27 | 7.5 |
| 5×10^{-4} | 5 | 24 | 5.9 |
| 5×10^{-4} | 6 | 26 | 8.7 |
| 5×10^{-4} | 7 | 24 | 10 |
| 5×10^{-4} | 8 | 25 | 13 |

^aEste valor puede ser erróneo, debido a que el máximo no puede detectarse con claridad en este caso

que se obtiene suponiendo que la carga superficial es infinita. Esta expresión coincide con la obtenida por DUKHIN y SHILOV (1974) utilizando un modelo de difusión de volumen, en el caso de tener valores de κa elevados. En nuestros resultados, el incremento dieléctrico experimental es mayor que este límite teórico. En la Tabla III.3 se resumen los datos, para cada concentración de electrolito y pH, de la frecuencia crítica (según la posición del máximo en la curva $\Delta \epsilon_r'' - \omega$), y el cociente P , definido como:

$$P \equiv \frac{\Delta \epsilon_r'(0)}{(\Delta \epsilon_r')_{\text{máx}}} \quad (3.28)$$

obtenido mediante la ecuación (3.27).

Es evidente que no se cumple la inecuación (3.27). Se pueden dar tres razones para explicar esta falta de acuerdo con el modelo clásico:

- i) Dado que esta ecuación es válida bajo la suposición de que sólo la capa interna de la doble capa contribuye al incremento dieléctrico, debe utilizarse una teoría basada en un modelo electrocinético clásico, y válida para cualquier valor de κa ;
- ii) Puede ocurrir una ligera agregación en el sistema (LYKLEMA y cols., 1986);
- iii) En el marco del modelo de incremento mutuo de las oscilaciones en la adsorción descrito en el capítulo anterior (RAZILOV y cols., 1995, 1997), pequeñas cantidades de iones adicionales (H^+ y OH^- en nuestro caso) podrían dar lugar a un gran incremento en $\Delta \epsilon_r'$, así como a cambios en la frecuencia crítica. (Estos tres factores podrían actuar simultáneamente).

Para comprobar la validez de la primera de las hipótesis mencionada, hemos calculado el incremento dieléctrico de nuestras suspensiones utilizando el método numérico propuesto por DeLACEY y WHITE (1981). Los resultados se muestran en la Figura 3.30, que corresponde al efecto de $[KCl]$ sobre $\Delta \epsilon_r'$ en suspensiones de Aquacoat. Ya que el potencial ζ se obtuvo mediante la teoría de Henry, y para las dobles capas de nuestro sistema esta teoría subestima el

verdadero valor de ζ (HUNTER, 1981) valor esta infraestimado, hemos incluido las predicciones del modelo para un potencial muy elevado, -250 mV. La comparación entre la Fig. 3.29 y la Fig. 3.23 muestra que a baja frecuencia los valores medidos son casi un orden de magnitud superiores a los teóricos, e incluso el valor encontrado para $\zeta = -250$ mV es menor que cualquiera de los experimentales. Sin embargo, debemos mencionar que cualitativamente ambas gráficas presentan un comportamiento similar. Otros autores han encontrado resultados parecidos analizando sistemas muy diferentes (CARRIQUE, ZURITA y DELGADO, 1994; DUNSTAN, 1993; MYERS y SAVILLE, 1989; ROSEN y SAVILLE, 1989; SAVILLE, 1995).

Estos resultados nos llevan a examinar la validez de las otras dos hipótesis (esto es, agregación de partículas y oscilaciones de la adsorción) para justificar los elevados incrementos dieléctricos encontrados en nuestras suspensiones. En este análisis vamos a describir qué características debería tener la dispersión dieléctrica según cada una de las dos hipótesis.

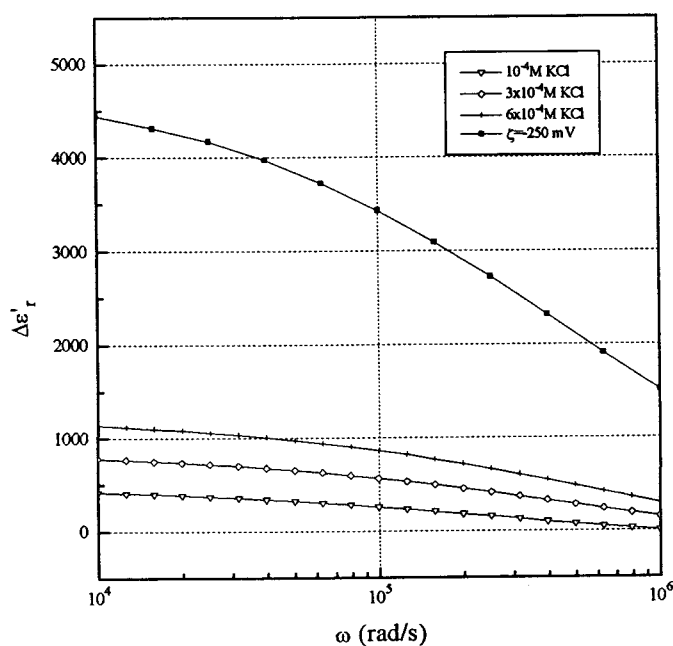


Figura 3.29.- Predicción teórica de DeLacey y White para las suspensiones de Aquacoat

La hipótesis de ligera agregación de partículas fue mencionada por LYKLEMA y cols. (1986) para explicar los resultados de SPRINGER, KORTEWEG y LYKLEMA (1983). Estos autores propusieron que incluso una pequeña coagulación del látex estudiado por Springer, y la consiguiente presencia en la suspensión de dobles, tripletes o multipletes, daría lugar a un aumento en el tamaño de partícula efectivo. Como consecuencia, aumentará el valor del incremento dieléctrico máximo (ec. 3.27); por tanto, si se puede aplicar esta hipótesis, se podría justificar el aumento en $\Delta\epsilon_r'(0)$ observado experimentalmente. Pero, simultáneamente, la frecuencia característica debería decrecer. De la misma manera, las suspensiones más estables deberían mostrar menores valores del cociente P , y mayores valores de ω_{cr} . Demostraremos más adelante que esto no se confirma en nuestros experimentos con Aquacoat, y por tanto no podremos aplicar esta hipótesis a nuestros datos.

Respecto de la siguiente hipótesis, RAZILOV y cols. (1995, 1997) demostraron que el papel de las oscilaciones de la adsorción de contraiones "adicionales" en suspensiones reales, puede ser importante. En el caso que nosotros consideramos, los contraiones adicionales podrían ser los H^+ , que se encuentran adsorbidos en la parte interna de la doble capa. El reforzamiento mutuo en las oscilaciones de la adsorción entre K^+ y H^+ puede conducir a la violación de la desigualdad 3.26 si se satisfacen una serie de condiciones simultáneamente:

- Libre intercambio iónico entre la capa de Stern y la difusa (esto es, el tiempo de residencia de los iones en el estado adsorbido es pequeño, o, al menos, comparable con el periodo del campo externo);
- La adsorción de K^+ y H^+ es suficientemente alta;
- La efectividad en el transporte tangencial de los contraiones "ordinarios" y "adicionales" a lo largo de la doble capa eléctrica es diferente.

En el marco de esta teoría, la violación de la ec. 3.27 puede estar acompañada por un cambio (tanto aumento como disminución) en la frecuencia crítica, cuya ocurrencia estará relacionada con magnitudes tales como el potencial superficial o las movibilidades iónicas (RAZILOV y cols., 1997).

III.3.2.3.- *Efecto de la concentración de KCl y posibles razones para los elevados incrementos dieléctricos*

Para $\text{pH} = 5.2$, tanto el cociente P como ω_{cr} decrecen al aumentar $[\text{KCl}]$ (Tabla III.3). Pretendemos a continuación analizar cuál (o cuáles) de las hipótesis mencionadas explican este comportamiento con la concentración de electrolito.

En el supuesto de agregación débil entre partículas, para un potencial constante en la capa de Stern, la agregación de partículas aumentaría al aumentar la concentración de KCl, debido al creciente apantallamiento de la carga superficial. Sin embargo, en las suspensiones de Aquacoat el potencial crece con $[\text{KCl}]$ (Tabla III.2); como consecuencia, debe ocurrir un aumento similar (o incluso mayor) en el potencial de Stern. Podríamos establecer por tanto la siguiente relación: aumento en la concentración de electrolito \rightarrow aumento en el potencial \rightarrow aumento en la repulsión entre partículas \rightarrow disminución en el número de agregados y de su tamaño \rightarrow disminución en el cociente P . Sin embargo, según esta hipótesis la disminución de P debe estar acompañada con un aumento en ω_{cr} . En nuestro caso, se observa una dependencia más compleja y, algunas veces, en un sentido opuesto (Tabla III.3).

En el marco de reforzamiento de las oscilaciones de adsorción, al aumentar la concentración del electrolito, la influencia de una cantidad fija de iones H^+ ($\text{pH} = \text{const}$) será menor. Por tanto, si la violación de la inecuación (3.27) estuviera relacionada con la influencia de los contraiones "adicionales", P debería decrecer al aumentar $[\text{KCl}]$. Este es el efecto que nosotros hemos encontrado en nuestros experimentos.

Es imposible discernir entre las dos hipótesis estudiando sólo la influencia de $[\text{KCl}]$, puesto que ambas permitirían explicar el comportamiento de P con $[\text{KCl}]$. Por tanto, debemos estudiar la influencia del pH para intentar discernir entre ambas.

III.3.2.4.- *Efecto del pH*

Según la hipótesis de la agregación, dado que para una concentración fija de KCl ($\kappa a = \text{cte}$), el aumento de pH en el intervalo 5-6 da lugar a un aumento en el potencial eléctrico superficial (Tabla III.2), el valor de P debería disminuir con el pH. Esto va en contra de lo encontrado experimentalmente (Tabla III.3), ya que el cociente aumenta con el pH para todo el intervalo estudiado, incluyendo el intervalo 6-8, en el que tanto κa como ζ permanecen constantes. Además, el aumento significativo en P no se corresponde con un decrecimiento en ω_{cr} (prácticamente permanece constante en este intervalo). Este hecho contradice la hipótesis de la coagulación de partículas para explicar los resultados de dispersión dieléctrica de nuestro sistema.

Dentro del modelo de las oscilaciones de adsorción, la disminución en la concentración de iones H^+ en el medio, provocará un descenso en la adsorción de equilibrio de estos iones en la capa de Stern. Podemos esperar que el efecto de reforzamiento de la adsorción sobre $\Delta\epsilon_r'(0)$ debería decrecer también. De nuevo, los resultados experimentales se comportan de una manera opuesta. Sin embargo, esta teoría ofrece la posibilidad de explicar cualitativamente estos resultados si se admite un aumento de la diferencia entre la efectividad de los flujos tangenciales de K^+ y H^+ , a medida que el pH crece (RAZILOV y cols., 1995; 1997). Dado que ζ es aproximadamente constante entre pH 6 y pH 8, tal diferencia no puede estar relacionada con cambios en el transporte electroosmótico de iones, sino en variaciones en el transporte lateral de contraiones a lo largo de la capa de Stern. En suma, existe también la posibilidad, según este modelo, de explicar la constancia de ω_{cr} entre pH 6 y 8, aunque se encuentre un aumento simultáneo en $\Delta\epsilon_r'(0)$.

Con todo esto podemos decir que la explicación más razonable para los valores extremadamente grandes que hemos encontrado en el incremento dieléctrico en las suspensiones de Aquacoat, es el reforzamiento mutuo de las oscilaciones de adsorción de los iones K^+ y H^+ en la capa de Stern. No obstante,

SUSPENSIONES DILUIDAS: DATOS EXPERIMENTALES

cuando se trabaje con concentraciones de electrolito mayores, el mecanismo de agregación tendrá sin duda una contribución creciente.

III.4.- EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

A la vista de cualquiera de los modelos descritos en el capítulo anterior, es esperable que el tamaño de la partícula coloidal sea un parámetro significativamente importante, con gran efecto sobre el comportamiento dieléctrico de la suspensión. Sin embargo, no hemos encontrado ningún trabajo en el que se realice un estudio cuidadoso de la variación de las magnitudes dieléctricas con el radio de las partículas coloidales dispersas.

Pretendemos en esta parte del capítulo una aproximación al problema, usando látex de poliestireno de dos tamaños muy diferentes (L-23 y L-530). Las suspensiones preparadas con el primero de los látex tenían un 1% de fracción de volumen, mientras que para el segundo se trabajó con un 2%, dado que la relación señal/ruido decrece mucho cuando lo hace el radio de partícula.

En las Figuras 3.30 y 3.31 se muestra la conductividad de las suspensiones de cada uno de los dos látex en función de la frecuencia y la concentración de electrolito. Se puede observar que el látex más pequeño presenta una conductividad más alta que el grande. Debido a que el látex más pequeño necesita tener adsorbido un tensioactivo en su superficie para mantener la suspensión estable, pueden quedar restos del mismo en la dispersión dando lugar a una conductividad eléctrica mayor.

En las Figuras 3.32 y 3.33 se representa la parte real de la constante dieléctrica de las suspensiones de L-23 y L-530, respectivamente. Debemos destacar que en las primeras suspensiones, el intervalo de frecuencias que se pudo utilizar es mucho más estrecho que el habitual: debido a que los valores de la constante dieléctrica en estas suspensiones eran muy parecidos a los del medio electrolítico, cualquier perturbación debida, por ejemplo, a la polarización de los electrodos, enmascara la curva en su parte de baja frecuencia. Esto no sucede de forma tan acusada en las suspensiones de partículas más grandes (L-530) porque

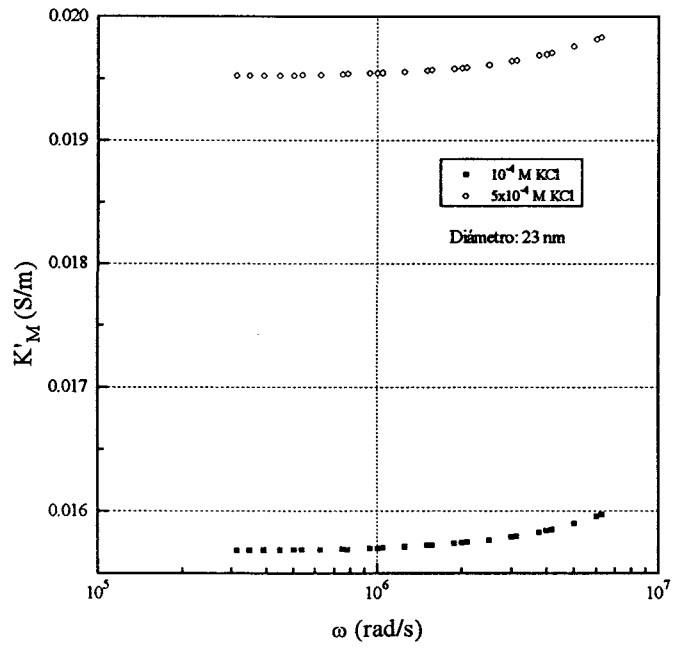


Figura 3.30.- Conductividad de la muestra L-23, en función de la frecuencia, para los valores de [KCl] indicados.

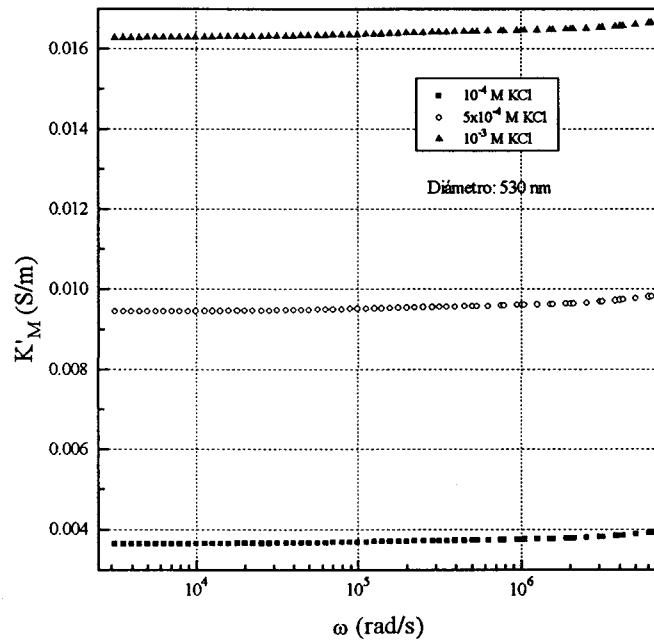


Figura 3.31.- Conductividad de la muestra L-530, en función de la frecuencia, para los valores de [KCl] indicados.

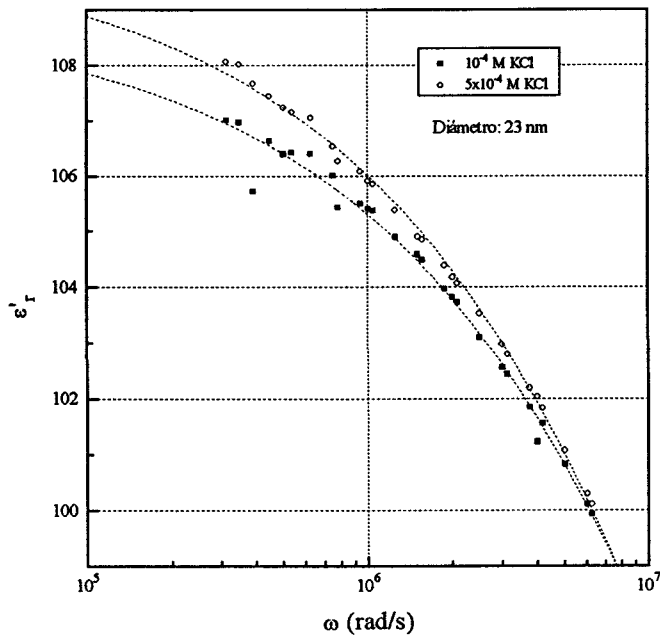


Figura 3.32.- Parte real de la constante dieléctrica de la muestra L-23, en función de la frecuencia, para los valores de [KCl] indicados.

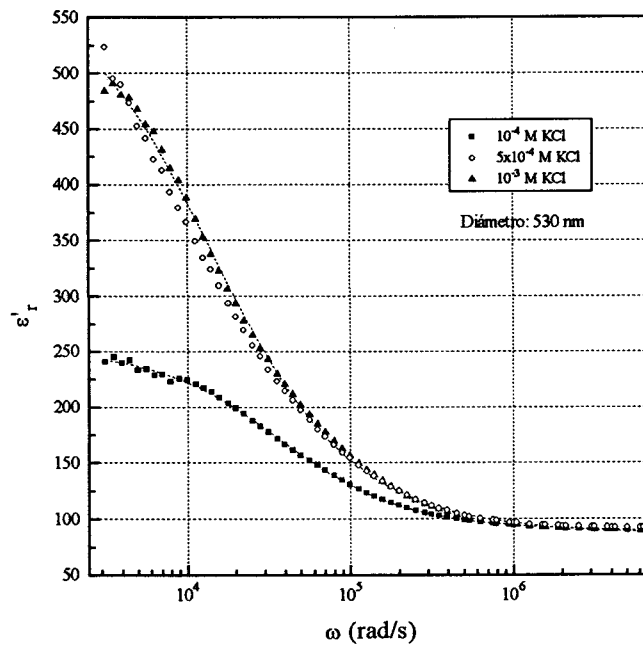


Figura 3.33.- Parte real de la constante dieléctrica de la muestra L-530, en función de la frecuencia, para las concentraciones de KCl indicadas.

el valor medido experimentalmente de la constante dieléctrica es mucho mayor, y cualquier pequeña perturbación puede pasar desapercibida. Además, como el L-23 es de muy pequeño radio, la frecuencia característica se sale de los límites de medida de nuestro medidor de impedancias HP-4284A (frecuencia máxima: 1MHz) y no podemos obtener la curva de dispersión completa.

En las Figuras 3.34 y 3.35 mostramos el incremento de conductividad específico. Se observa que en la zona de baja frecuencia, las partículas más grandes (L-530) son las que presentan una mayor contribución a la conductividad de la muestra, debido a que su frecuencia característica está en este intervalo. Por otra parte, al acercarnos a la frecuencia correspondiente a la ω_{cr} del látex L-23, las partículas más pequeñas comienzan a tener un incremento de conductividad específico más elevado (obsérvese la rápida subida que experimenta la magnitud SCI al acercarnos a 4 Mrad/s).

En las Figuras 3.36 y 3.37 representamos el incremento dieléctrico de

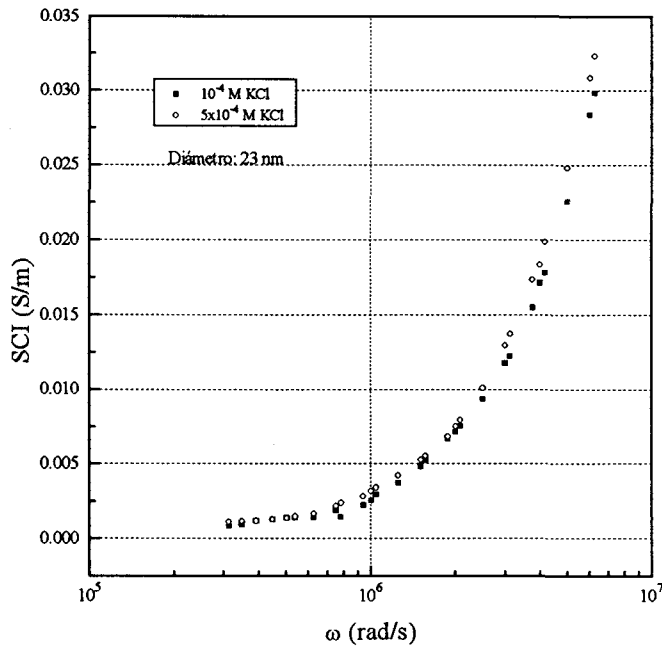


Figura 3.34.- SCI del sistema L-23, en función de la frecuencia, para los valores de [KCl] indicados.

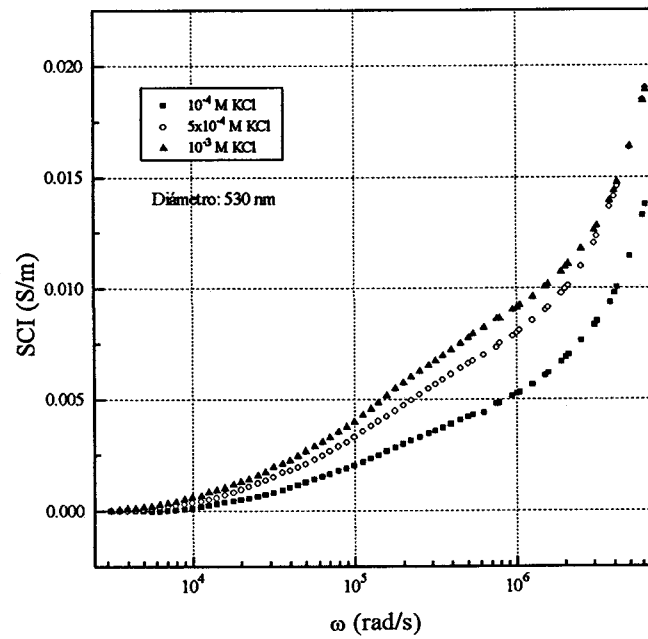


Figura 3.35.- SCI de las suspensiones L-530, en función de la frecuencia, para las concentraciones de KCl indicadas.

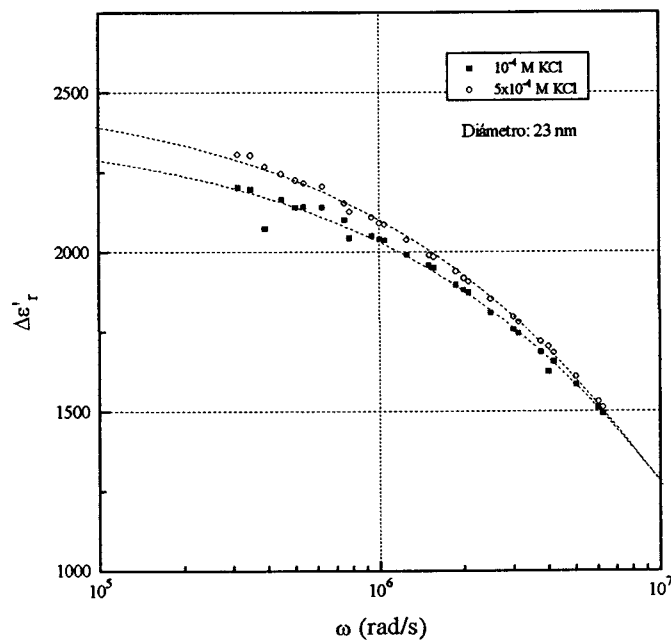


Figura 3.36.- Incremento dieléctrico del L-23, en función de la frecuencia, [KCl] indicado en la figura.

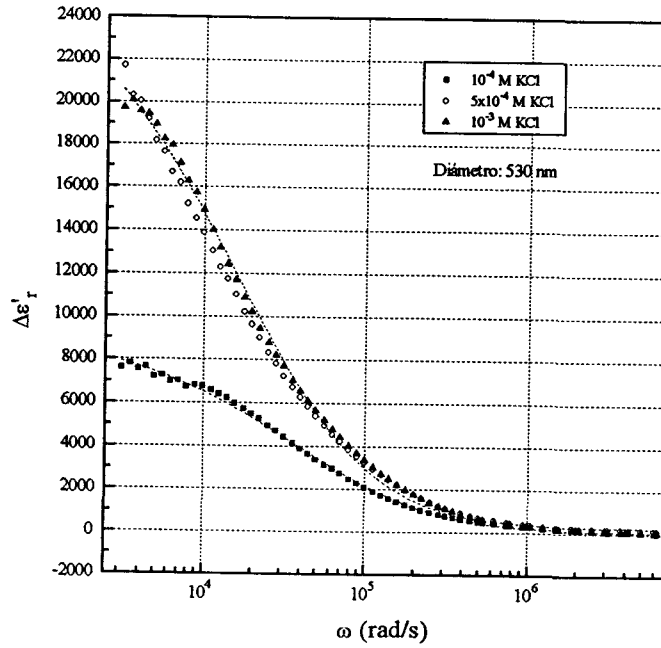


Figura 3.37.- Incremento dieléctrico del L-530, en función de la frecuencia, para los valores de [KCl] indicados.

ambas suspensiones. Los puntos experimentales se han ajustado a un modelo de relajación Vogel-Pauly. Los valores de los parámetros de ajuste a nuestros datos experimentales se presentan en la Tabla III.4

TABLA III.4: Parámetros de ajuste de la función de Vogel-Pauly para los datos experimentales de las Figuras 3.36 y 3.37.

| | L-23 | | L-530 | | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| [KCl] (M) | 10 ⁻⁴ | 5x10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁴ | 5x10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ |
| $\Delta\epsilon'_r(0)$ | 2400 | 2520 | 8300 | 31000 | 25000 |
| τ (s) | 1.96x10 ⁻⁸ | 2.69x10 ⁻⁸ | 1.21x10 ⁻⁵ | 3.60x10 ⁻⁵ | 2.95x10 ⁻⁵ |

De la observación de estos datos destaca, en primer lugar, el hecho de que los tiempos característicos de relajación en las partículas más pequeñas son mucho menores que para las partículas de 530 nm de diámetro. En términos cualitativos, esto era de esperar debido a que en el sistema L-23 los iones tienen que recorrer (entre dos oscilaciones completas del campo aplicado) una distancia mucho más corta que en el L-530, por lo que -para el mismo campo aplicado- el tiempo que tarda el sistema en polarizarse es menor. La frecuencia crítica (inversa del tiempo característico) es por tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de partícula; además, como ya hemos mencionado en este trabajo, ω_{cr} es extremadamente sensible a variaciones de tamaño; de aquí que la técnica de dispersión dieléctrica que estudiamos pueda ser adecuada para el control de la agregación en el sistema. Esta posibilidad ha sido, que sepamos, poco explorada. Por otra parte, el incremento dieléctrico de las partículas más grandes es mucho mayor que el correspondiente a las de menor diámetro. También en este caso se puede dar una explicación cualitativa: cuanto mayor es el tamaño de las partículas, más elevada es la distancia entre la densidad de carga positiva y negativa, dando lugar a un momento dipolar mayor con lo que la constante dieléctrica será también más elevada.

La explicación, en términos cuantitativos, del comportamiento observado requiere desde luego el uso de alguno de los modelos teóricos analizados en el Cap. II, y, por tanto, hace conveniente disponer de una caracterización independiente de las propiedades eléctricas superficiales de las partículas. En nuestro caso, la técnica usada con este fin ha sido la electroforesis. A partir de las medidas de movilidad electroforética, hemos calculado el potencial ζ . Sin embargo, debido a las limitaciones de nuestro montaje experimental para la medida de movilidad (según el fabricante, Malvern Instruments, el tamaño límite de partícula por debajo del cual no se puede medir la movilidad electroforética, debido al movimiento difusivo de las partículas está en torno a 50 nm), sólo hemos calculado el potencial zeta (utilizando la teoría de O'Brien y White) en el caso de las partículas mayores (L-530). Los resultados se presentan en la Tabla III.5.

Tabla III.5: Movilidad electroforética y potencial zeta de las suspensiones del sistema L-530

| [KCl] (M) | μ_e ($\mu\text{m/s/V/cm}$) | ζ (mV)(OB-W) |
|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| 10^{-4} | -3.23 ± 0.07 | -56.3 |
| 5×10^{-4} | -5.26 ± 0.05 | -100.9 |
| 10^{-3} | -4.65 ± 0.06 | -72.75 |

Los datos de la Tabla demuestran que, como en el caso del látex de Aquacoat, el potencial zeta de las partículas L-530 presenta un máximo en su dependencia con la concentración de electrolito. las razones podrían coincidir con las apuntadas allí, dada la similitud que cabe esperar entre las características de las dos superficies poliméricas. En este punto, lo que interesa es considerar al potencial ζ calculado como el único (y, hasta el momento, el mejor) parámetro característico de la distribución de carga iónica en la interfase. Además, junto con la composición iónica del medio de suspensión, nos permite de inmediato calcular la respuesta dieléctrica de las suspensiones L-530 usando el modelo electrocinético estándar de DeLacey y White o de Dukhin-Shilov (ambos coinciden prácticamente para los elevados valores de κa de nuestras suspensiones: entre 9 y 27.5). Los resultados se muestran en la Fig. 3.38, junto con los experimentales, para facilitar la comparación. Como se ve, las teorías electrocinéticas clásicas vuelven a subestimar hasta casi un orden de magnitud el valor experimental de $\Delta\epsilon'_r(0)$. Por otro lado, puesto que en las suspensiones L-530 no se modificó el pH para llevar a cabo los experimentos, no parece de interés intentar analizar estos resultados con el modelo de oscilaciones de adsorción de RAZILOV y cols. (1997).

Nos inclinamos, por estas razones, a utilizar la teoría basada en el mecanismo DSL (existencia de flujo de iones en la parte interna de la doble capa, v. Cap. II y Apéndice II) de Mangelsdorf y White para explicar de manera

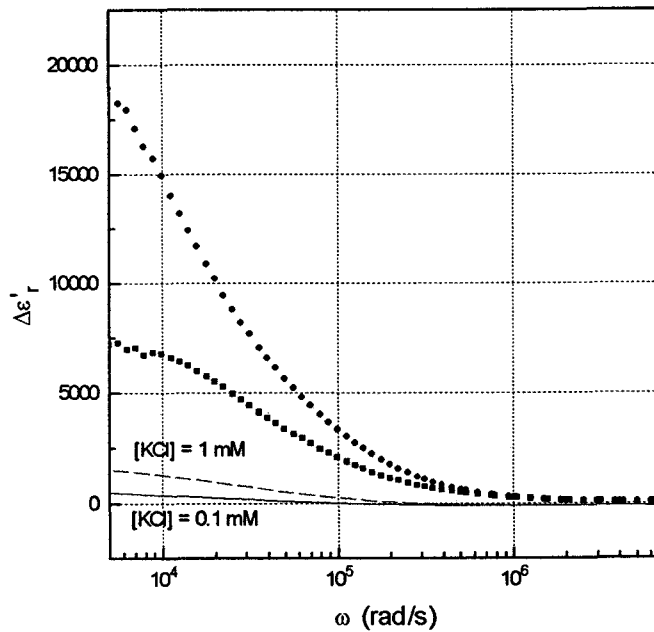


Figura 3.38.- Incremento Dieléctrico teórico para el L-530 según el modelo de DeLacey y White. Se representan además los puntos experimentales

coherente toda la información disponible sobre el comportamiento electrocinético de estos sistemas, es decir, la movilidad electroforética y el espectro dieléctrico completo. El procedimiento que se siguió fue el siguiente: partiendo de los valores dados de μ_e y $\Delta\epsilon'_r(0)$ experimentales, se variaron los parámetros del modelo de Mangelsdorf y White hasta encontrar los valores que mejor ajustaban simultáneamente ambas magnitudes. El ajuste requirió probar más de 100 combinaciones de los parámetros esenciales, por lo que el estudio se restringió a las dos concentraciones extremas de KCl, es decir, 0.1 y 1 mM. Dado el escaso efecto que es de esperar (a la vista de nuestra estimación previa de potenciales ζ) para los coiones Cl^- , sólo mostraremos, como ejemplo (Tabla III.6), algunos resultados correspondientes a la variación de los siguientes parámetros:

- *Potencial zeta
- *Densidad de carga de sitios de adsorción de contraiones (eN_+)
- *Cociente entre coeficientes de arrastre de contraiones en el exterior y el interior de la capa de Stern, λ_+/λ_+^t

SUSPENSIONES DILUIDAS: DATOS EXPERIMENTALES

*Constante de ionización de sitios superficiales de contraiones, pK_+ .

El parámetro que usamos para detectar el mejor ajuste simultáneo de datos de movilidad e incremento dieléctrico es:

$$ERR = \left| \frac{\Delta \epsilon_r'(\text{exp}) - \Delta \epsilon_r'}{\Delta \epsilon_r'(\text{exp})} \right| + \left| \frac{\mu_e(\text{exp}) - \mu_e}{\mu_e(\text{exp})} \right|$$

Tabla III.6: Ejemplo de alguno de los conjuntos de parámetros de conductividad superficial en la capa de Stern utilizados para ajustar las curvas experimentales, según el modelo de Mangelsdorf y White. Parámetros comunes: $eN_s = 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; $\lambda/\lambda' = 0.5$; $pK_+ = 2$; $C_2 = 130 \mu\text{F}$.

| [KCl] = 10^{-4} M | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------|--------|--------|
| ζ (mV) | eN_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | λ_+/λ_+' | pK_+ | ERR |
| -120 | 4 | 0.6 | 2 | 0.4175 |
| -120 | 12 | 0.2 | 1 | 0.7452 |
| -120 | 8 | 0.6 | 1 | 0.6203 |
| -130 | 4 | 0.6 | 2 | 0.3892 |
| -130 | 8 | 0.2 | 0 | 0.8408 |
| -130 | 12 | 0.6 | 2 | 0.1970 |
| -130 | 8 | 1 | 2 | 0.1832 |
| -140 | 8 | 0.6 | 2 | 0.2493 |
| -140 | 12 | 1 | 1 | 0.2896 |
| -150 | 4 | 0.6 | 0 | 0.6621 |
| [KCl] = 10^{-3} M | | | | |
| -120 | 4 | 0.6 | 2 | 0.3583 |
| -120 | 12 | 0.2 | 1 | 0.4955 |
| -120 | 8 | 0.6 | 1 | 0.2182 |
| -130 | 4 | 0.6 | 2 | 0.3116 |
| -130 | 8 | 0.2 | 0 | 0.7065 |
| -130 | 12 | 0.6 | 2 | 0.1910 |
| -130 | 8 | 1 | 2 | 0.2439 |
| -140 | 8 | 0.6 | 2 | 0.0234 |
| -140 | 12 | 1 | 1 | 0.3783 |
| -150 | 4 | 0.6 | 0 | 0.3468 |

CAPÍTULO III

La Tabla III.6 muestra que es posible encontrar un conjunto de valores de los parámetros de la teoría que posibilitan explicar simultáneamente el dato experimental de movilidad y el de amplitud de la dispersión dieléctrica. La Tabla III.7 muestra, por su parte, el conjunto completo de magnitudes de mejor ajuste, y la Figura 3.39 muestra el espectro dieléctrico calculado, junto con el experimental. El acuerdo es, como se ve, excelente.

Tabla III.7.- Parámetros de conductividad superficial en la capa de Stern elegidos para ajustar las curvas experimentales, según el modelo de Mangelsdorf y White. μ ($\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$); ζ (mV); eN_{\pm} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$); C_2 (μF)

| | | | | |
|---------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| [KCl] = 0.1mM | | $\mu_{\text{exp}} = -3.23$ | $\Delta\epsilon_r'(0)_{\text{exp}} = 8300$ | |
| $\zeta = -130$ | $eN_{+} = 8$ | $eN_{-} = 4$ | $\lambda_{+}/\lambda_{+}^t = 1$ | $\lambda_{-}/\lambda_{-}^t = 0.5$ |
| $\text{pK}_{+} = 2$ | $\text{pK}_{-} = 2$ | $C_2 = 130$ | $\mu_{\text{DSL}} = -3.38$ | $\Delta\epsilon_r'(0)_{\text{DSL}} = 7200$ |
| [KCl] = 1 mM | | $\mu_{\text{exp}} = -4.65$ | $\Delta\epsilon_r'(0)_{\text{exp}} = 25000$ | |
| $\zeta = -140$ | $eN_{+} = 8$ | $eN_{-} = 4$ | $\lambda_{+}/\lambda_{+}^t = 0.6$ | $\lambda_{-}/\lambda_{-}^t = 0.5$ |
| $\text{pK}_{+} = 2$ | $\text{pK}_{-} = 2$ | $C_2 = 130$ | $\mu_{\text{DSL}} = -4.62$ | $\Delta\epsilon_r'(0)_{\text{DSL}} = 25400$ |

El proceso de selección de los mejores parámetros es algo que merece ser comentado. Cuando se trata de encontrar los que mejor ajustan una única condición experimental, múltiples conjuntos de parámetros dan como resultado los mismos valores de dispersión dieléctrica y de movilidad electroforética. Por tanto, no podríamos encontrar los "verdaderos" valores de las magnitudes de la capa de Stern porque no tendríamos argumentos para elegir un conjunto y no otro. Sin embargo, si preparamos un mismo sistema en dos o más condiciones experimentales diferentes, el conjunto que deberíamos elegir como razonable, será aquel que se presente simultáneamente en esas situaciones estudiadas, siempre que la diferencia entre los distintos experimentos no implique un cambio en la estructura de la doble capa eléctrica (cambios de temperatura, electrolitos diferentes, ...). Esto es lo que se refleja en nuestros resultados. Tanto para ajustar

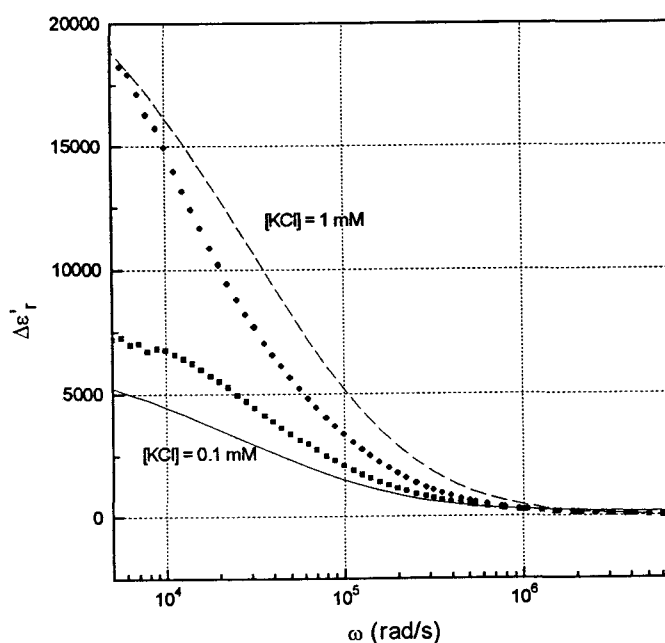


Figura 3.39.- Incremento Dieléctrico teórico para el L-530 según el modelo de Mangelsdorf y White. En la Tabla III.7 se encuentran los parámetros utilizados

los datos correspondientes a una concentración de electrolito 0.1 mM de KCl, como para la de 1 mM, obtuvimos varios conjuntos de parámetros que ajustaban razonablemente bien nuestros datos, tanto de incremento dieléctrico como de movilidad. Sin embargo, sólo existía un conjunto de parámetros similares que ajustaban ambas situaciones al mismo tiempo (ver Tablas III.6 y III.7). Se puede observar que todos los parámetros coinciden salvo el potencial zeta, y el cociente entre los coeficientes de arrastre de los contraiones. La variación del potencial zeta es esperable, dado que el cambio de concentración de electrolito modifica la atmosfera iónica que rodea al látex, mientras que la diferencia en el coeficiente de arrastre da idea de una mayor facilidad de los iones para moverse cuando su concentración en la doble capa es menor, algo también razonable. El resto de los parámetros permanecen inalterados. Hay que hacer notar que no se ha podido encontrar ningún conjunto de parámetros que ajuste los datos experimentales para $[KCl] = 0.5 \text{ mM}$ ($\mu_{exp} = -5.26 \text{ } (\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1})$). Esto puede deberse al enorme valor de la movilidad, por encima del máximo teórico para esta concentración

CAPÍTULO III

iónica. Para concluir, mencionemos que todo este proceso se intentó repetir con las partículas más pequeñas (L-23), pero debido al bajo valor de κa el programa de cálculo descrito en el APÉNDICE II, tenía problemas numéricos, aparte del problema, ya mencionado, de la imposibilidad de estimar el potencial zeta a partir de medidas de movilidad por los métodos clásicos, porque el tamaño de estas partículas era menor que el límite inferior de aplicación del dispositivo Malvern Zetasizer.

III.5.- EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para estudiar el efecto (que se presumía importante, pero del cual no había datos en la bibliografía) que la temperatura puede tener en la respuesta dieléctrica de suspensiones coloidales, se prepararon dispersiones con una fracción de volumen de sólido del 2 % del polímero de etilcelulosa Aquacoat, utilizando como medio electrolítico disoluciones de NaCl con una concentración 5×10^{-5} y 10^{-4} M.

Las Figuras 3.40 y 3.41 muestran la parte real de la conductividad de la muestra en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, para las distintas temperaturas utilizadas en este estudio (desde 10 hasta 50 °C) y para las dos concentraciones de NaCl utilizadas. El comportamiento observado era el esperado: la conductividad de la muestra aumenta a medida que la temperatura de la suspensión se eleva, clara consecuencia del hecho de que los iones tienen más

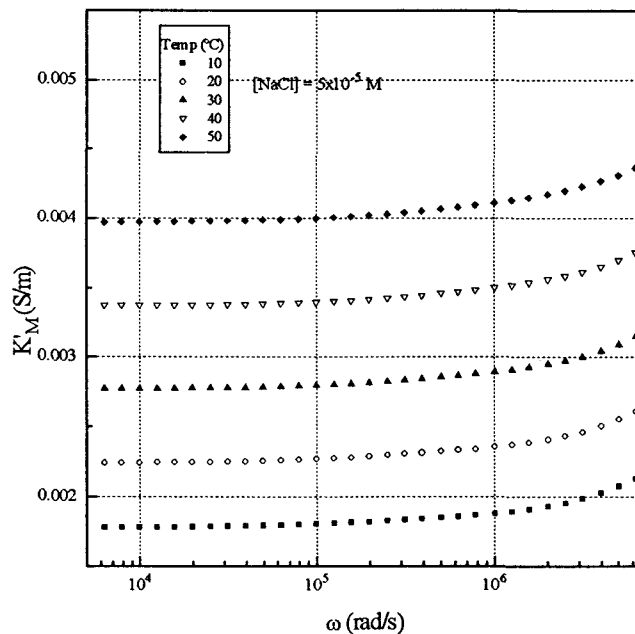


Figura 3.40.- Conductividad de la suspensión de Aquacoat al 2%, en función de la frecuencia, para las temperaturas indicadas ($[NaCl] = 5 \times 10^{-5}$ M)

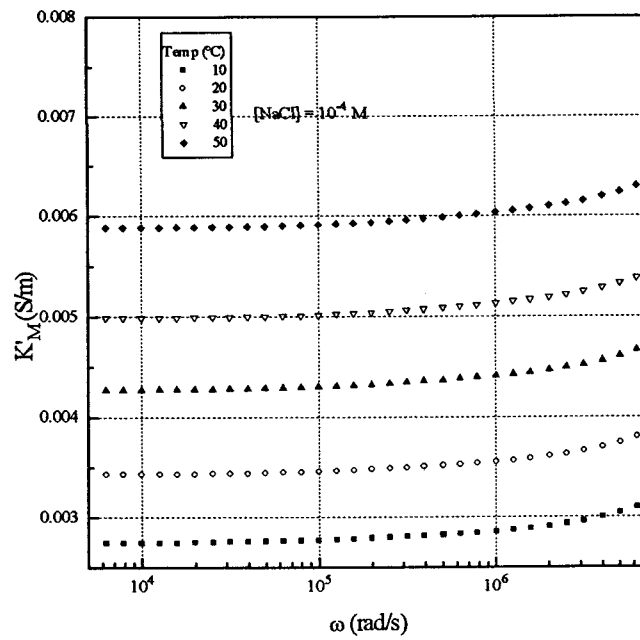


Figura 3.41.- Conductividad de la suspensión del 2% de Aquacoat, en función de la frecuencia, para las temperaturas indicadas ($[NaCl] = 10^{-4}$ M)

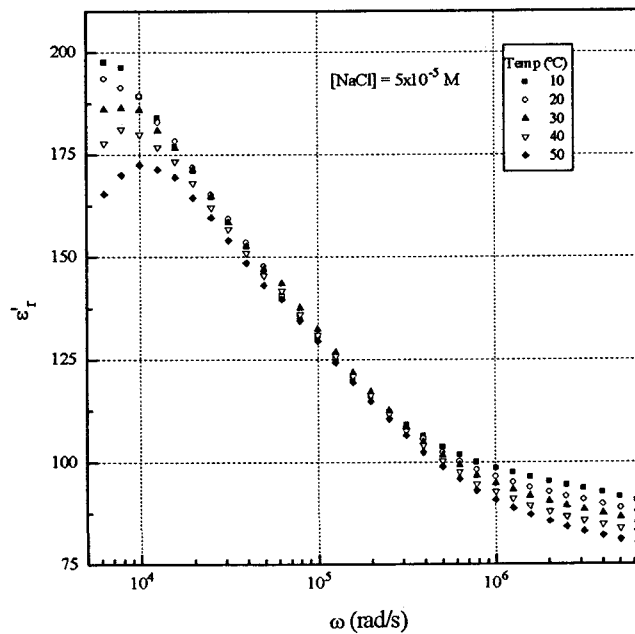


Figura 3.42.- Parte real constante dieléctrica de la suspensión del 2% de Aquacoat, en función de la frecuencia, para las temperaturas indicadas ($[NaCl] = 0.05$ mM)

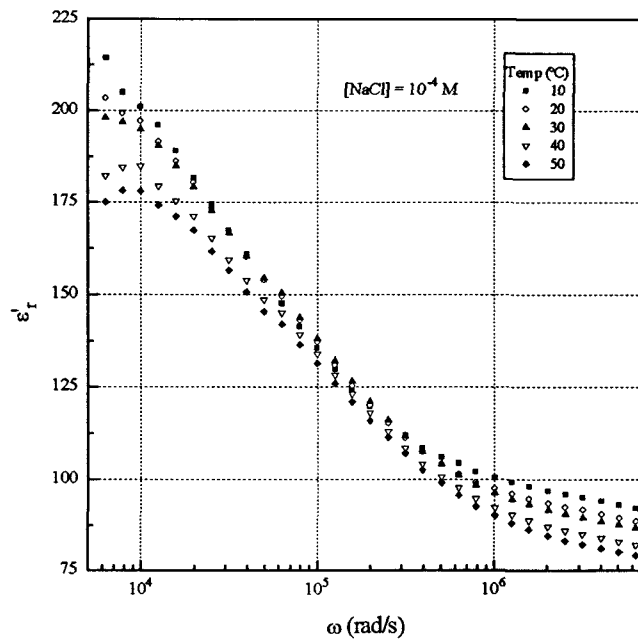


Figura 3.43.- Constante dieléctrica de la suspensión del 2% de Aquacoat, en función de la frecuencia, para las temperaturas indicadas ($[NaCl] = 0.1 \text{ mM}$)

facilidad para moverse debido a la disminución del valor de la viscosidad del agua.

En las Figuras 3.42 y 3.43 se representa la dispersión de la parte real de la constante dieléctrica de las suspensiones. Podemos observar que, para cada temperatura, la constante dieléctrica se relaja con la frecuencia hasta alcanzar, aproximadamente, el mismo valor que el del medio electrolítico. Nótese, además, que este valor depende de la temperatura a la que se ha termostatizado la muestra. La constante dieléctrica del agua disminuye al aumentar la temperatura, justo como se observa en la zona de alta frecuencia de las figuras descritas. Pero esto no sólo pasa en ese intervalo, sino que también sucede en la zona de bajas frecuencias: la constante dieléctrica de la suspensión disminuye al aumentar la temperatura.

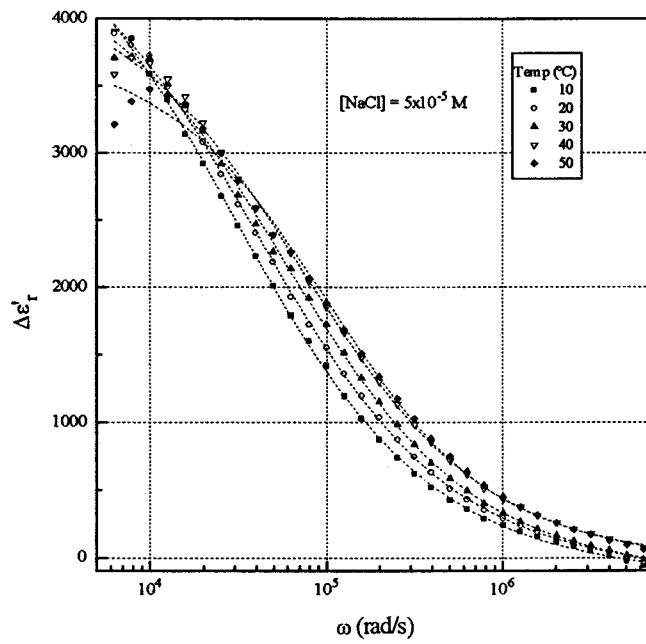


Figura 3.44.- Incremento dieléctrico de la suspensión de Aquacoat al 2%, en función de ω , para las temperaturas indicadas $[\text{NaCl}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$

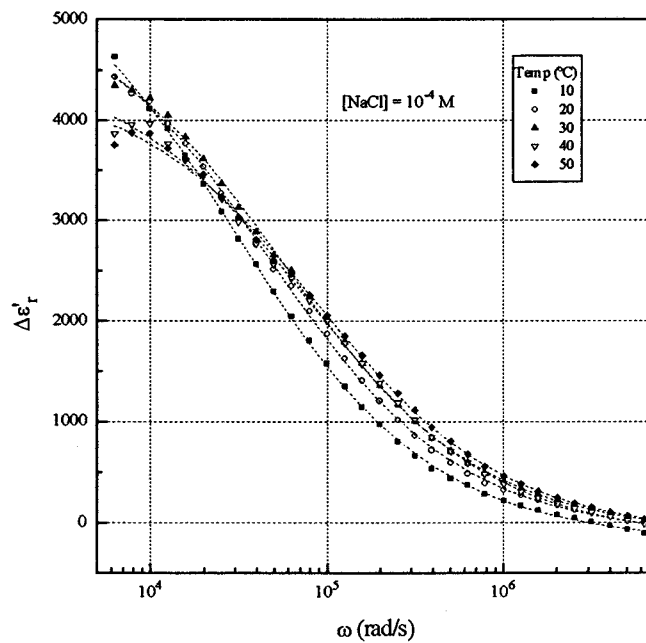


Figura 3.45.- Incremento dieléctrico de la suspensión del 2% de Aquacoat, en función de ω , para las temperaturas indicadas ($[\text{NaCl}] = 10^{-4} \text{ M}$)

Para poder valorar el efecto de la temperatura sobre la contribución de las partículas y sus dobles capas eléctricas, debemos estudiar el incremento dieléctrico, como se observa en las Figuras 3.44 y 3.45. Las líneas corresponden a un ajuste de tipo Cole-Cole, a partir del cual se puede obtener el valor de la frecuencia característica de la relajación, así como los valores del incremento dieléctrico en continua (frecuencia cero) (Figuras 3.46 y 3.47).

La Figura 3.46 muestra que la frecuencia crítica del sistema aumenta considerablemente al aumentar la temperatura: la disminución de viscosidad facilita los mecanismos de transporte iónico, de modo que se necesitarán frecuencias cada vez más elevadas para que los iones empiecen a ser incapaces de seguir las rápidas oscilaciones del campo. La relajación de ϵ_r' debe ocurrir, como en efecto se observa, a frecuencias crecientes cuando se eleva la temperatura de la suspensión.

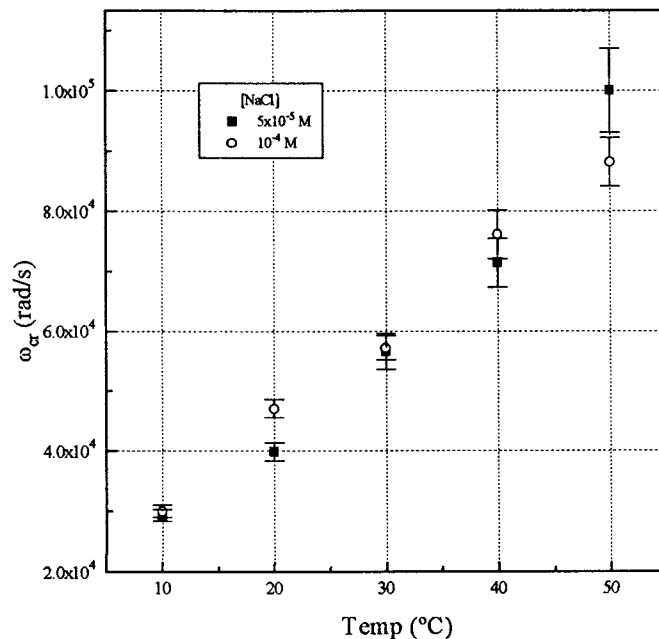


Figura 3.46.- Frecuencia crítica de las suspensiones de Aquacoat, en función de la temperatura, para las concentraciones de NaCl indicadas

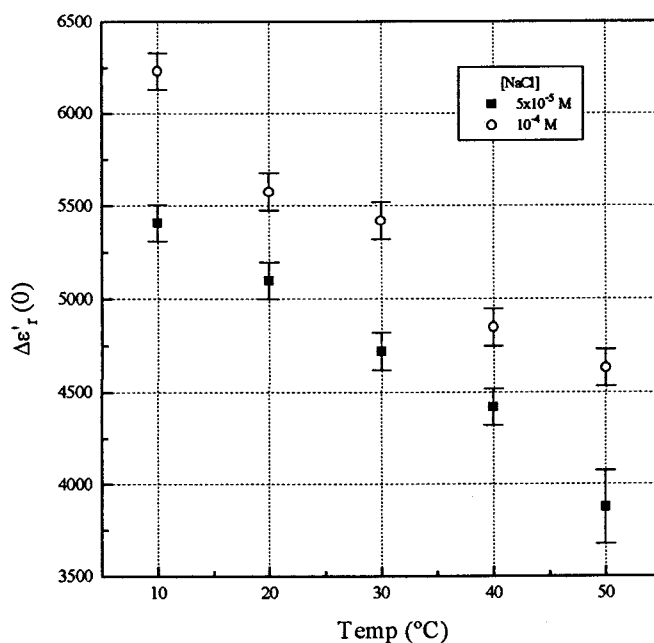


Figura 3.47.- Incremento dieléctrico de las suspensiones de Aquacoat, en función de la temperatura, para las concentraciones de NaCl indicadas

Por otro lado, el valor de baja frecuencia del incremento dieléctrico de la suspensión, decrece monótonamente al aumentar la temperatura de la misma (al menos en el intervalo de temperaturas estudiado). Este comportamiento podría tener su origen en la desorción, por agitación térmica, de parte de los iones que determinan la carga superficial de las partículas. Si ésta fuera la causa, el potencial zeta de las partículas debería disminuir al aumentar la temperatura; para verificar esta posibilidad, se realizaron medidas de movilidad electroforética en función de la temperatura. La Figura 3.48 muestra los resultados; nótese el aumento de $|\mu_c|$ con T. Sin acudir a otros argumentos, el hecho de que la viscosidad η del medio disminuye con la temperatura (y que ϵ_{rd}' se comporte de la misma forma) ya podría justificar las observaciones de la Fig. 3.48. Usando el modelo de O'Brien y White, calculamos los valores de ζ correspondientes, y los resultados se presentan en la Tabla III.8.

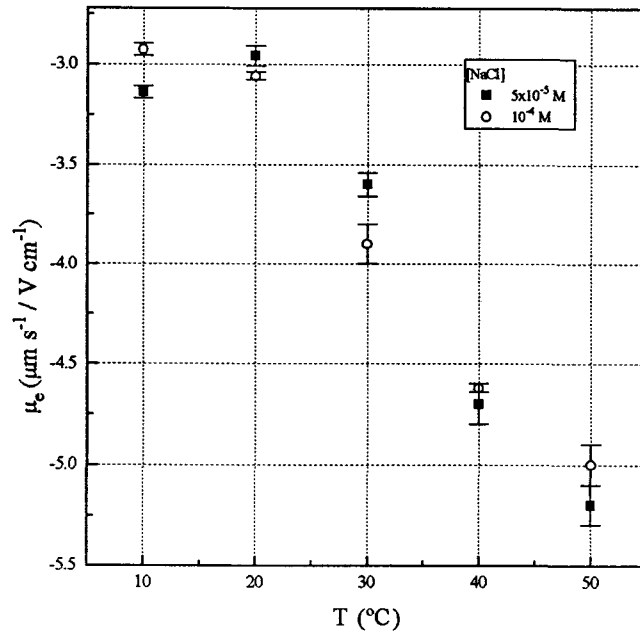


Figura 3.48.- Movilidad electroforética de las suspensiones de Aquacoat en función de la temperatura

Tabla III.8: Potencial zeta de las suspensiones de Aquacoat para las distintas temperaturas y concentraciones de electrolito estudiadas

| Temp (°C) | [NaCl] = 5×10^{-5} M - ζ (mV) | [NaCl] = 10^{-4} M - ζ (mV) |
|-----------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 10 | 110.60 | 99.00 |
| 20 | 71.41 | 76.12 |
| 30 | 71.50 | 82.14 |
| 40 | 83.31 | 82.10 |
| 50 | 78.30 | 74.50 |

Es claro que ζ es prácticamente insensible a las variaciones de temperatura en el intervalo estudiado. Esto, sin embargo, no parece ser cierto para la temperatura de 10 °C, probablemente debido a que la medida de movilidad a esta temperatura no es del todo fiable por problemas de termostatación a tan baja temperatura con el dispositivo Malvern Zetasizer. Además, para confirmar que esta no era la causa de la disminución en el incremento dieléctrico, hemos calculado las curvas teóricas según el modelo de DeLacey-White, para las dos concentraciones iónicas y las cinco temperaturas estudiadas. Los resultados se muestran en las Figuras 3.49 y 3.50. Como se observa, se produce el mismo comportamiento, y como se ha utilizado el mismo potencial zeta para todas las temperaturas, el hecho de que el incremento dieléctrico disminuya con la temperatura debe ser intrínseco al fenómeno. En efecto, al aumentar la temperatura, el número de iones que hay en las proximidades de la partícula se hace menor, debido a que la distribución iónica sigue una ley exponencial (ec. 2.16 y 2.21) como se puede observar en la Figura 3.51. Según esta gráfica, podemos decir que al disminuir el número de iones en las proximidades de la

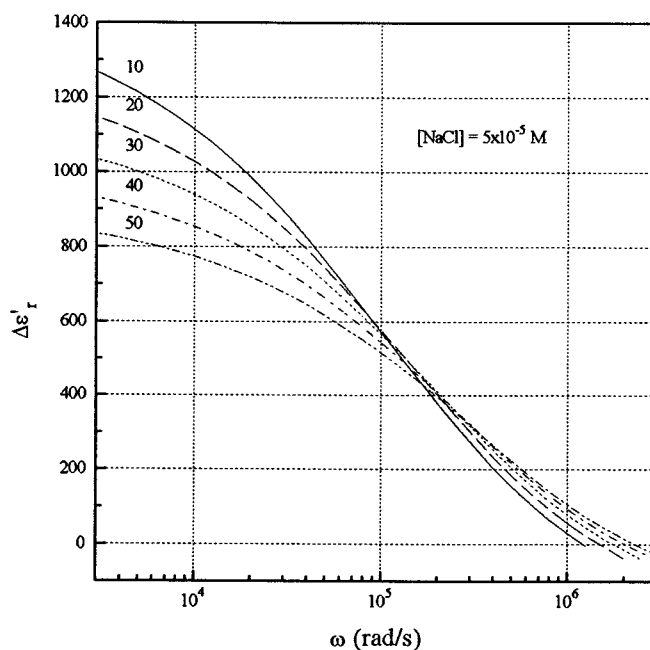


Figura 3.49.- Incremento dieléctrico del Aquacoat, para las temperaturas indicadas según el modelo de DeLacey-White ($[NaCl] = 5 \times 10^{-5} M$)

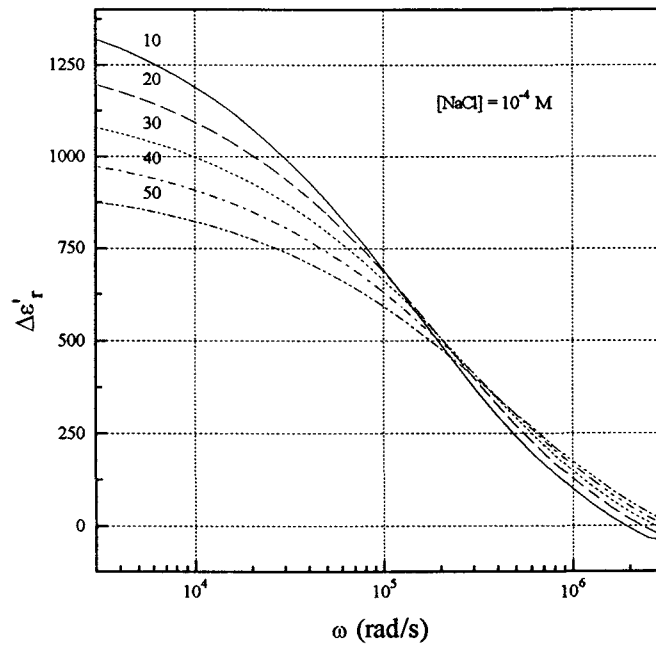


Figura 3.50.- Incremento dieléctrico del Aquacoat, para las temperaturas indicadas según el modelo de DeLacey-White ($[\text{NaCl}] = 10^{-4} \text{ M}$)

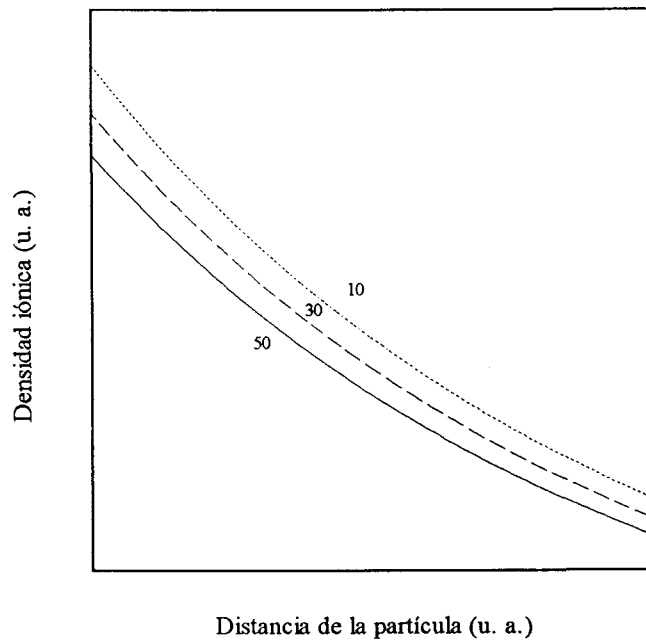


Figura 3.51.- Distribución de contraiones en las proximidades de una partícula para diversas temperaturas.

doble capa eléctrica, el momento dipolar inducido será menor, y como consecuencia el incremento dieléctrico disminuirá.

El estudio de la dependencia con la temperatura de la dispersión dieléctrica de suspensiones presenta el interés añadido de contribuir a discernir entre los dos mecanismos de polarización estudiados en el capítulo anterior (Difusión superficial y Difusión de Volumen). Se trataría de intentar predecir cómo se comportaría cada mecanismo al variar la temperatura. El aumento de la difusividad iónica y, como consecuencia, el aumento en la frecuencia crítica con la temperatura, es un rasgo común a ambos mecanismos. Sin embargo, para el caso de un mecanismo de difusión de volumen, y, particularmente para sistemas con dobles capas eléctricas grandes, la longitud efectiva de difusión es $a + \kappa^{-1}$ (DeLACEY y WHITE, 1981). El valor de la longitud de Debye (κ^{-1}) es proporcional a $T^{1/2}$, de tal forma que en el caso de un VDM, la longitud de difusión aumenta con la temperatura, con lo que se reduciría la frecuencia de relajación y (al menos parcialmente) se compensaría su aumento producido por la mayor difusividad iónica. Sin embargo, como la longitud característica para el mecanismo de difusión superficial es simplemente el radio de partícula a , la frecuencia característica variaría con la temperatura de una manera más acusada, puesto que no existiría ningún otro efecto que compensara su aumento.

La diferencia entre ambos modelos de dispersión será tanto más acusada cuanto mayor sea el tamaño de la doble capa eléctrica. En estas condiciones, si el mecanismo de polarización fuera un mecanismo SDM, la variación observada de ω_{cr} con la temperatura será considerable y casi insensible a los cambios en la fuerza iónica. Sin embargo, si el mecanismo responsable es la Difusión de Volumen, el cambio de ω_{cr} con T dependerá de la concentración de electrolito; en este caso, la frecuencia característica apenas cambiará con la temperatura para las concentraciones de electrolito más bajas (dobles capas mayores), mientras que al ir aumentando la concentración de electrolito se deberían ir encontrando

SUSENSIONES DILUIDAS: DATOS EXPERIMENTALES

dependencias con la temperatura cada vez mayores. Nos parece este un interesante problema de caracterización de los mecanismos de polarización de la doble capa eléctrica, aún abierto a futuras investigaciones.

III.6.- BIBLIOGRAFÍA

- BARCHINI, R. y SAVILLE, D.A. (1995), *J. Colloid Interface Sci.* **173**, 86.
- BLOM, J. (1979), *J. Phys. E* **12**, 889.
- CARRIQUE, F. (1993), Tesis doctoral, Universidad de Granada.
- CARRIQUE, F.; ZURITA, L. y DELGADO, A.V. (1994), *Colloids & Surfaces A* **92**, 9.
- CARRIQUE, F.; QUIRANTES, A. y DELGADO, A.V. (1995), *Colloids & Surfaces A* **97**, 141.
- CHOW, R.S. y TAKAMURA, K. (1988), *J. Colloid Interface Sci.* **125**, 226.
- COLE, K.S. y COLE, R.H. (1941), *J. Chem. Phys.* **9**, 341.
- DAVIDSON, D.W. y COLE, R.H. (1951), *J. Chem. Phys.* **19**, 1484.
- DEBYE, P. (1929), *Polar Molecules*. Chemical Catalogue Company, New York, p. 94.
- DeLACEY, E.H.B. y WHITE, L.R. (1981), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **77**, 2007.
- DUKHIN, S.S. y SHILOV, V.N. (1974), *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley; New York.
- DUNSTAN, D.E. (1993), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 521.

- FRICKE, H. y CURTIS, H.J. (1937), *J. Phys. Chem.* **41**, 729.
- GALLARDO, V.; SALCEDO, J.; VERA, P. y DELGADO, A.V. (1993), *Colloid and Polymer Sci.* **271**, 967.
- GROSSE, C. y FOSTER, K.R. (1987), *J. Phys. Chem.* **91**, 6415.
- GROSSE, C.; HILL, A.J. y FOSTER, K.R. (1989), *J. Colloid Interface Sci.* **127**, 167.
- HENRY, D.C. (1931), *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **133**, 106.
- HIDALGO-ÁLVAREZ, R. (1991), *Adv. Colloid Interface Sci.* **34**, 217.
- HUNTER, R.J. (1981), *Zeta potential in colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press Inc. (London) LTD.
- LIM, K. y FRANSES, E.I. (1986), *J. Colloid Interface Sci.* **110**, 201.
- LYKLEMA, J.; SPRINGER, M.M.; SHILOV, V.N. y DUKHIN, S.S. (1986), *J. Electroanal. Chem.* **198**, 19.
- MANDEL, M. (1956), *Bull. Soc. Chim. Belg.* **65**, 308.
- MANDEL, M. (1965), *Protides Biol. Fluids* **13**, 415.
- MANGELSDORF, C.S. y WHITE, L.R. (1990), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2859.

McDONALD, J.R. y FRANCESCHETTI, D.R. (1987), *Physical and Electrochemical Models*. En: McDONALD, J.R. ed.: *Impedance Spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. New York, John Wiley & Sons, pp. 84-127.

MIDMORE, R.R. y HUNTER, R.J. (1988), *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 521.

MYERS, D.G. y SAVILLE, D.A. (1989), *J. Coll. Interface Sci.* **131**, 448.

O'BRIEN, R.W. y WHITE, L.R. (1978), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **74**, 1607.

RAZILOV, I.A.; ZHARKIKH, N.I. y DUKHIN, S.S. (1995), *Colloid J.* **57**, 678.

RAZILOV, I.A.; ZHARKIKH, N.I.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; DELGADO, A.V. y DUKHIN, S.S. (1997), *Colloids & Surfaces A* **121**, 173.

ROSEN, D.; BIGNALL, R.; WISSE, J.D.M. y VAN der DRIFT, A.C.M. (1969), *J. Phys. E* **2**, 22.

ROSEN, L.A. y SAVILLE, D.A. (1991), *Langmuir* **7**, 36.

SAVILLE, D.A. (1995), *Langmuir* **11**, 798.

SPRINGER, M.M. (1979), Ph. D. Thesis. Wageningen University.

STEUERNAGEL, C.R. (1989), *Latex emulsions for controlled drug delivery*. En: MCGINITY, J.V. ed: *Aqueous polymeric coating for pharmaceutical dosage forms*. New York: Marcel Dekker, pp. 1-62.

VAN der TOW, F. y MANDEL, M. (1971), *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1336.

VAN LEEUWEN, H.P. (1978), *Electrochim. Acta* **23**, 207.

VAN der TOW, F.; SELIER, G. y MANDEL, M. (1975), *J. Phys. E* **8**, 844.

VERA, P. (1994), Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

VOGEL, E. y PAULY, H. (1988), *J. Chem. Phys.* **89**, 3823.

YOUNG, S.E. y GRANT, E.H. (1968), *J. Phys. E* **1**, 429.

ZUKOSKI IV, C.F. y SAVILLE, D.A. (1986), *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 32.



CAPÍTULO IV.
SUSPENSIONES CONCENTRADAS
DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS



IV.1.- INTRODUCCIÓN

Como hemos visto en los capítulos anteriores, se han sugerido diversos mecanismos para explicar los elevados valores encontrados experimentalmente para el incremento de la parte real de la constante dieléctrica. En particular, hemos hablado de dos mecanismos de polarización esencialmente diferentes: el *Mecanismo de Schwarz* (o *mecanismo de difusión superficial*), y el *Mecanismo de Difusión de Volumen*.

En el primero de ellos (SCHWARZ, 1962), la polarización de la doble capa eléctrica tiene su origen en el movimiento (tangencial a la superficie) de los iones pertenecientes a la capa de Stern. El tiempo que tardan los iones en recorrer la superficie de la partícula hasta que se forma el momento dipolar (ec. 2.2), determinará la frecuencia característica del proceso de relajación de la constante dieléctrica, que será proporcional a:

$$\omega_{cr} \sim \frac{D}{a^2} \quad (4.1)$$

Debe recordarse que, en este marco, la frecuencia crítica será independiente de la fracción de volumen de la suspensión (siempre que ésta no sea tan alta como para que se solapen las dobles capas eléctricas de partículas vecinas).

Por otro lado, en el segundo de los mecanismos mencionados (mecanismo de difusión de volumen, MDV), sí está permitido el movimiento de los iones perpendicularmente a la superficie de la partícula. Como ya vimos, el mecanismo responsable para los procesos de relajación observados en la permitividad dieléctrica de la suspensión es de tipo difusivo, con una determinada longitud característica comparable al radio de la partícula coloidal. La existencia de este mecanismo fue demostrada por Overbeek al estudiar la movilidad electroforética de suspensiones coloidales (OVERBEEK, 1943). Este autor demostró que la polarización de la doble capa eléctrica era un rasgo esencial en la electroforesis, y que dicha polarización estaba acompañada de un gradiente de concentración de

electrolito neutro en la parte externa de la doble capa eléctrica, y situada a una distancia L_D respecto de la superficie. Esta distancia es del orden del radio de la partícula, y por lo tanto, la zona en la que aparece este gradiente de concentración de electrolito neutro se encuentra, normalmente, fuera de la doble capa. Debido a los procesos de difusión, el tiempo necesario para la formación de esta "polarización de concentración" es del orden de L_D^2/D . El mecanismo de difusión de volumen (MDV) asociado a la formación de este gradiente de concentración iónica alrededor de la partícula es el responsable de la relajación de ϵ'_r . Este mecanismo fue mencionado por primera vez por S.S. Dukhin y V.N. Shilov para el caso de partículas con dobles capas delgadas, o lo que es lo mismo, cuando $\kappa a \gg 1$, (DUKHIN y SHILOV, 1974; SHILOV y DUKHIN, 1970). Posteriormente, el MDV (también llamado modelo clásico) fue extendido para suspensiones coloidales con valores arbitrarios de κa (DeLACEY y WHITE, 1981; FIXMAN, 1980, 1983; O'BRIEN, 1982), pero siempre utilizando fracciones de volumen pequeñas ($\phi \ll 1$); con esta suposición, la contribución de las partículas a la conductividad o a la constante dieléctrica de la suspensión, puede calcularse resolviendo el problema de la polarización de la doble capa de una partícula aislada inmersa en una disolución infinita de electrolito, para, posteriormente, sumar la contribución de todas las partículas. De esta manera, la constante dieléctrica puede considerarse lineal en la fracción de volumen, como se ha supuesto en el capítulo anterior al tratar suspensiones diluidas:

$$\epsilon'_r = \epsilon'_{rs} + \delta \epsilon'_r = \epsilon'_{rs} + \phi \Delta \epsilon'_r \quad (4.2)$$

Dentro del contexto de la aproximación lineal, el incremento dieléctrico específico de la suspensión, $\Delta \epsilon'_r$, es independiente de la fracción de volumen debido al hecho de que se supone despreciable la interacción de los campos de polarización de diferentes partículas, como se dedujo en el Capítulo II de este trabajo. Esta influencia mutua debe aumentar a medida que decrece la distancia entre las partículas, de tal forma que el incremento dieléctrico específico debería depender de la fracción de volumen para suspensiones concentradas.

Uno de los principales problemas con el que se encuentran los diversos modelos que intentan explicar la permitividad dieléctrica de suspensiones coloidales, es la determinación de la dependencia de $\Delta\epsilon'$, con la fracción de volumen. Hay una serie de trabajos relacionados con este tema (por ejemplo: GUNTER y HEINRICH, 1965; VOGEL y PAULY, 1988). Un rasgo común a todos esos trabajos es la consideración de que la interacción (o influencia mutua) entre las partículas polarizadas se produce a través de un potencial eléctrico de largo alcance y de gradientes de concentración de electrolito. Debido a que el último de estos factores es la principal contribución a la dispersión dieléctrica a bajas frecuencias, según el MDV, es necesario tener en cuenta la interferencia mutua de los gradientes de concentración de electrolito de partículas vecinas.

El primer trabajo que estudia la teoría de dispersión dieléctrica a bajas frecuencias para suspensiones concentradas fue publicado por VOGEL y PAULY (1988). Estos autores supusieron que la respuesta dieléctrica global del sistema era dependiente de la polarizabilidad eléctrica de una partícula individual, sin tener en cuenta cualquier efecto de los gradientes de concentración de partículas vecinas sobre la polarizabilidad de una partícula. Sin embargo, parece razonable suponer que la aplicación del mecanismo de difusión de volumen a suspensiones concentradas debería incluir la posibilidad de que la existencia de otras partículas cercanas a una dada afecten a su polarizabilidad, debido a que la longitud característica del MDV varía. Esto daría lugar a una dependencia de la frecuencia crítica con la fracción de volumen: la longitud característica de la difusión, L_D , debe decrecer al aumentar la concentración de partículas. Como consecuencia, la frecuencia crítica,

$$\omega_{cr} \propto \frac{D}{L_D^2} \quad (4.3)$$

debería aumentar al crecer la concentración de partículas.

Es importante insistir en el hecho de que la independencia entre la frecuencia crítica y la fracción de volumen en el modelo de difusión superficial

no es una consecuencia trivial de la linealización de las ecuaciones que gobiernan el proceso, sino que es un resultado fundamental intrínseco al modelo de Schwarz. Por tanto, debe ser posible distinguir entre los dos mecanismos de difusión, superficial y de volumen, examinando las determinaciones experimentales de $\Delta\epsilon'_r(\omega)$ para diferentes fracciones de volumen, y analizar cuál de ellos predomina en unas determinadas condiciones particulares.

BORKOVSKAJA y SHILOV (1992) y SHILOV y BORKOVSKAJA (1994) aplicaron el modelo clásico (MDV) al estudio de la dispersión dieléctrica de baja frecuencia en suspensiones concentradas, utilizando un procedimiento muy tedioso con el fin de obtener la solución directa del problema clásico de la doble capa con el modelo de celda. Estos autores encontraron que se produce un aumento de la frecuencia crítica y una disminución del incremento específico de constante dieléctrica, $\Delta\epsilon'_r$, con la fracción de volumen.

En este capítulo nos disponemos a presentar un modelo basado en el mecanismo de difusión de volumen para obtener la dependencia con la fracción de volumen de la dispersión dieléctrica de suspensiones coloidales, e intentando que esté libre, en lo posible, de las restricciones del modelo de celda. Se examinarán las predicciones del modelo, en relación a la amplitud de la dispersión y a su frecuencia crítica, comparándolas con resultados experimentales obtenidos con suspensiones de Aquacoat® (látex de etilcelulosa descrito en el capítulo anterior) a diferentes fracciones de volumen (hasta $\phi=0.16$). También se analizarán los resultados experimentales obtenidos por otros autores (BARCHINI y SAVILLE, 1995) que utilizaron suspensiones de poliestireno con fracciones de volumen que llegaban hasta el 30%.

IV.2.-ASPECTOS TEÓRICOS

IV.2.1.- *Las bases físicas de la dispersión dieléctrica*

En el capítulo II hemos analizado en profundidad el mecanismo de polarización de la doble capa eléctrica (dentro del marco del MDV) así como los diversos flujos que se generan al aplicar un campo eléctrico a una suspensión de partículas coloidales (Apartado II.3.1). La suma de todas estas corrientes alrededor de las partículas, distribuidas aleatoriamente en la solución de electrolito, dará lugar a una corriente macroscópica en el sistema, desfasada respecto del campo externo. Esto quiere decir que la conductividad de la suspensión será una magnitud compleja (la denotaremos con asteriscos de aquí en adelante):

$$K^*(\omega) = K_{es}^* + \delta K^*(\omega) \quad (4.4)$$

donde K_{es}^* es la conductividad compleja de la disolución de electrolito:

$$K_{es}^* = K^\infty + i\omega \epsilon_0 \epsilon'_{rs} \quad (4.5)$$

y $\delta K^*(\omega)$ es la contribución de las partículas dispersas a la conductividad compleja total. En la ecuación (4.5), K^∞ se refiere a la conductividad en continua (DC) de la disolución.

La ecuación (4.4) puede escribirse en términos de la constante dieléctrica compleja de la suspensión, ϵ_r^* :

$$K^*(\omega) = K_{DC} + i\omega \epsilon_0 \epsilon_r^* \quad (4.6)$$

donde K_{DC} es la conductividad DC de la suspensión, y:

$$\begin{aligned} \epsilon_r^* &= \epsilon_r' + i\epsilon_r'' = \\ &= \epsilon_{rs}' + \delta\epsilon_r' + i\delta\epsilon_r'' \end{aligned} \quad (4.7)$$

después de utilizar la ecuación (4.2) y teniendo en cuenta que $\epsilon_r'' = \delta\epsilon_r''$, ya que la parte imaginaria de la constante dieléctrica de la disolución es cero para el intervalo de frecuencias de interés.

Escribiendo K_{DC} como:

$$K_{DC} = K^{\infty} + \delta K_{DC} \quad (4.8)$$

donde δK_{DC} es la contribución de las partículas a la conductividad DC de la suspensión, encontramos que:

$$K^*(\omega) = K_{es}^* + \delta K_{DC} + i\omega\epsilon_0\delta\epsilon_r' - \omega\epsilon_0\delta\epsilon_r'' \quad (4.9)$$

y comparando la ec. (4.9) con la ec. (4.4):

$$\delta\epsilon_r' = \frac{\text{Im}(\delta K^*)}{\omega\epsilon_0} \quad (4.10)$$

Por otra parte, las frecuencias de interés en los mecanismos de dispersión dieléctrica descritos (dispersión α) son significativamente menores que la frecuencia de relajación de Maxwell-Wagner, ω_{MW} , de la disolución conductora de electrolito (RUSSEL y cols., 1989),

$$\omega_{MW} = \frac{K^{\infty}}{\epsilon_{rs}'\epsilon_0} \quad (4.11)$$

(por ejemplo, la frecuencia de relajación $\omega_{MW} \approx 1.2 \times 10^8$ rad/s, para una disolución de electrolito 1 mM de KCl a 25 °C; este valor es mucho más alto que las frecuencias críticas observadas para la relajación en la dispersión alfa, las cuales normalmente se encuentran en la región de los kHz (BARCHINI y SAVILLE, 1995; CARRIQUE y cols., 1995; RUSSEL y cols., 1989; v. también nuestros resultados del capítulo III).

Utilizando la ec. (4.11), la (4.10) puede escribirse como:

$$\delta \varepsilon_r' = \varepsilon_{rs}' \frac{\omega_{MW}}{\omega} \frac{\text{Im}(\delta K^*)}{K^\infty} \quad (4.12)$$

y a partir de esta expresión puede deducirse que la existencia de un mecanismo de relajación de tipo alfa ($\omega \ll \omega_{MW}$) debe dar lugar a un gran incremento dieléctrico de la suspensión.

Supongamos que el incremento de conductividad complejo, δK^* , depende de ω de la siguiente manera:

$$\delta K^* = \text{Re}[\delta K^*(0)] + \frac{\text{Re}[\delta K^*(\infty) - \delta K^*(0)]}{(1 - i\omega\tau_\alpha)^\beta} \quad (4.13)$$

donde τ_α es el tiempo característico de la relajación alfa ($\omega_{cr}^\alpha = 1/\tau_\alpha$) y β es un parámetro que tiene en cuenta determinados rasgos específicos de la dependencia de δK^* con ω . La ec. (4.13) corresponde al modelo de Davidson-Cole y es una generalización del modelo de Debye. Aunque es un modelo de carácter empírico, ajusta suficientemente bien los datos experimentales (CARRIQUE y cols., 1995; CUTRONI y cols., 1995; DAVIDSON y COLE, 1951; GERHARDT, 1994; RAISTRICK, 1987; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ y cols., 1992).

En el límite de baja frecuencia,

$$\text{Im}(\delta K^*)|_{\omega \rightarrow 0} \approx \text{Re}[\delta K^*(\infty) - \delta K^*(0)]\beta\omega\tau_\alpha \quad (4.14)$$

y utilizando la ecuación (4.12):

$$\delta \varepsilon_r'(0) = \frac{\beta \varepsilon_{rs}' \omega_{MW} \tau_\alpha (K_\infty - K_0)}{K^\infty} \quad (4.15)$$

con:

$$\begin{aligned} K_{\infty} &\equiv \operatorname{Re}[\delta K^*(\infty)] \\ K_0 &\equiv \operatorname{Re}[\delta K^*(0)] \end{aligned} \quad (4.16)$$

En el siguiente punto vamos a analizar la dependencia de los principales parámetros de la dispersión alfa ($\Delta \varepsilon_r'(0)$, ω_{cr}^{α}) con la fracción de volumen (DELGADO y cols., 1997).

IV.2.2.- Dependencia de los parámetros dieléctricos de la suspensión con la fracción de volumen.

Se puede suponer que los flujos tangenciales J_{sd}^+ (Fig. 2.1), provocados por la perturbación en la concentración δc , debida a la polarización de concentración, son proporcionales al valor de δc en la frontera externa de la doble capa eléctrica, Σ :

$$J_{sd}^+ \propto \delta c|_{\Sigma} \quad (4.17)$$

El coeficiente de proporcionalidad en la ec. (4.17) depende de las propiedades de la doble capa, pero no de la fracción de volumen ϕ (vamos a suponer que no es tan grande como para que se solapen las dobles capas de partículas vecinas). La diferencia entre los incrementos de conductividad a altas y bajas frecuencias será el resultado de la suma de los flujos de difusión alrededor de todas las partículas:

$$(K_{\infty} - K_0) \propto \phi J_{sd}^+ \propto \phi \delta c|_{\Sigma} \quad (4.18)$$

donde se ha supuesto que la amplitud del campo eléctrico alterno es constante, y que pueden sumarse las corrientes (descritas en la ecuación (4.17)) de todas las partículas. Nuestro siguiente objetivo debe ser la estimación de $\delta c|_{\Sigma}$.

A partir de la Fig. 2.2, puede observarse que, debido a la contribución de los flujos iónicos de difusión normales a la superficie, el flujo normal total está formado casi en su totalidad por contraiones, al igual que los flujos tangenciales

de los que deriva. Por tanto, la componente normal del gradiente de electrolito neutro en la frontera externa de la doble capa, Σ , debe ser proporcional a la corriente tangencial dentro de la misma:

$$(\nabla_n \delta c)_\Sigma \propto J_s^+ = J_{se}^+ + J_{sd}^+ \quad (4.19)$$

En esta ecuación todos los términos se han de calcular en el límite de la doble capa eléctrica, Σ . Por otro lado, J_s^+ será proporcional al gradiente del potencial electroquímico de los contraiones,

$$J_s^+ \propto \nabla \mu^+ |_\Sigma \quad (4.20)$$

El gradiente $\nabla \mu^+ |_\Sigma$ puede considerarse independiente de la fracción de volumen, con lo que J_s^+ y también $(\nabla_n \delta c)_\Sigma$ serán, esencialmente, independientes de ϕ :

$$\delta c \sim (\nabla_n \delta c)_\Sigma L_D \sim \nabla \mu^+ |_\Sigma L_D \quad (4.21)$$

donde L_D es la distancia característica sobre la que, para frecuencias $\omega \ll \omega_{cr}^\alpha$, el valor de δc cambia desde cero hasta alcanzar su valor máximo.

Por tanto, a partir de las ecuaciones (4.15, 4.18, 4.19-4.21):

$$\frac{\delta \epsilon_r'(0)}{\phi} \sim F(\zeta, a, \kappa, \dots) \epsilon_{rs}' \beta \omega_{MW} \tau_\alpha L_D \nabla \mu^+ |_\Sigma \quad (4.22)$$

Utilizando la notación:

$$\Delta \epsilon_{rd}'(0) = \left(\frac{\delta \epsilon_r'(0)}{\phi} \right)_{\phi \rightarrow 0} \quad (4.23)$$

para el incremento dieléctrico específico de una suspensión diluida, podemos escribir:

$$\delta \varepsilon_r'(0) = \Delta \varepsilon_{rd}'(0) \phi \frac{\tau_\alpha}{\tau_{\alpha d}} \frac{L_D}{L_{Dd}} \frac{\nabla \mu^+ |_\Sigma}{(\nabla \mu^+ |_\Sigma)_d} \frac{\beta}{\beta_d} \quad (4.24)$$

donde el subíndice "d" se va a referir de aquí en adelante a una suspensión diluida.

Teniendo en cuenta la ecuación (4.3) y la relación entre τ_α y ω_{cr}^α , y despreciando la dependencia con ϕ de β y de $\nabla \mu^+ |_\Sigma$, se obtiene la siguiente expresión, fácilmente comprobable:

$$\delta \varepsilon_r'(0) = \left(\frac{L_D}{L_{Dd}} \right)^3 \phi \Delta \varepsilon_{rd}'(0) \quad (4.25)$$

o bien, escrita de otra manera:

$$\Delta \varepsilon_r'(0) = \left(\frac{L_D}{L_{Dd}} \right)^3 \Delta \varepsilon_{rd}'(0) \quad (4.26)$$

siendo L_{Dd} la longitud característica de difusión para suspensiones diluidas.

Utilizando esta ecuación, junto con la ecuación (4.3), y denominando por sencillez $\Delta \varepsilon \equiv \Delta \varepsilon_r'(0)$, podemos obtener fácilmente:

$$\frac{\Delta \varepsilon(\phi_1)}{\Delta \varepsilon(\phi_2)} = \left[\frac{\omega_{cr}(\phi_2)}{\omega_{cr}(\phi_1)} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (4.27)$$

Todavía nos queda por hacer una estimación de la dependencia de la longitud característica de difusión, L_D , con la fracción de volumen. Suponiendo que las partículas son de forma esférica con radio a , los valores extremos para la longitud de difusión serán a para suspensiones muy diluidas, y $(b-a)$ para suspensiones muy concentradas, donde b es la mitad de la distancia media entre los centros de dos partículas vecinas (como puede observarse en la Figura 4.1):

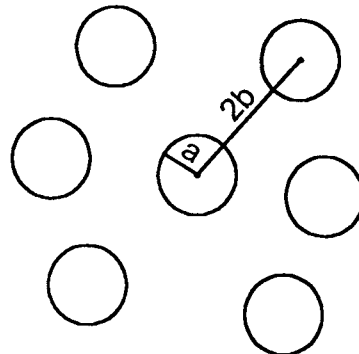


Figura 4.1.- Representación esquemática de los parámetros geométricos de la suspensión.

En términos de fracción de volumen, b y a se relacionan como:

$$\phi = \left(\frac{a}{b}\right)^3 \quad (4.28)$$

Para una suspensión diluida ($L_D = a$) la frecuencia crítica cumplirá la ecuación (4.1)

$$\omega_{cr} \sim \frac{D}{a^2} \quad (4.1)$$

mientras que para una suspensión muy concentrada:

$$\omega_{cr} \sim \frac{D}{(b-a)^2} \quad (4.29)$$

Una definición razonable para L_D en el caso de suspensiones moderadamente concentradas podría ser:

$$L_D = \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{(b-a)^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.30)$$

y utilizando la ecuación (4.28):

$$L_D = a \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.31)$$

Así, a partir de la ecuación (4.26):

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon'_{rd}(0) \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (4.32)$$

y la sustitución de la ec. (4.31) en la (4.3) conduce a que:

$$\omega_{cr} = \omega_{crd} \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right) \quad (4.33)$$

donde ω_{crd} (dada por la ec. (4.1)) se refiere a la frecuencia crítica de una suspensión diluida.

De este modo, después de una serie de suposiciones razonables, es posible predecir la dependencia con la fracción de volumen de los principales parámetros de la dispersión alfa (su amplitud $\Delta \varepsilon$, y su frecuencia crítica ω_{cr}), utilizando las sencillas expresiones (4.27), (4.32) y (4.33). A continuación vamos a examinar la validez de estas expresiones a través del análisis de los resultados experimentales obtenidos.

IV.3.- MATERIAL Y MÉTODOS

Para esta parte del trabajo, se han utilizado suspensiones de Aquacoat, cuyas fracciones de volumen oscilaban entre un 3 % (para la suspensión más diluida) y un 16 % para la más concentrada. La concentración de electrolito utilizada para todas las muestras fue 1 mM de KCl. Se eligió esta concentración de electrolito para conseguir el máximo κ posible en unas condiciones en las que fuera posible eliminar la polarización de los electrodos (nuestro sistema de medida funciona razonablemente bien para concentraciones de electrolito de hasta 1 mM, inclusive; por encima de esta concentración, la polarización en los electrodos es demasiado grande como para que pueda ser eliminada completamente). La preparación de las suspensiones se realizó como se describe en el anterior capítulo

Para medir la conductividad compleja de la muestra se utilizó la célula de dos electrodos descrita igualmente en el capítulo anterior con más detalle. Se utilizó igualmente la técnica de SPRINGER (1979) para eliminar la polarización de los electrodos. El aparato de medida utilizado fue el analizador de impedancias Hewlett-Packard HP-4284 A, y la temperatura se mantuvo a 25.0 ± 0.1 °C utilizando un Haake F3K.

IV.4.- RESULTADOS

IV.4.1.- Comportamiento dieléctrico de las suspensiones

En las Figuras 4.2 y 4.3 representamos la constante dieléctrica, ϵ_r' , de las suspensiones estudiadas como función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Se puede observar claramente el fenómeno de la dispersión dieléctrica para cada una de las fracciones de volumen. Se encuentra asimismo que la constante dieléctrica medida es mayor cuanto más alta es la fracción de volumen, resultado que muestra un buen acuerdo con los obtenidos por otros autores (BARCHINI y SAVILLE, 1995) trabajando con suspensiones concentradas de un látex diferente. Debe tenerse en cuenta que las líneas corresponden al ajuste de los datos experimentales mediante la ecuación de Davidson-Cole (DAVIDSON y COLE, 1951):

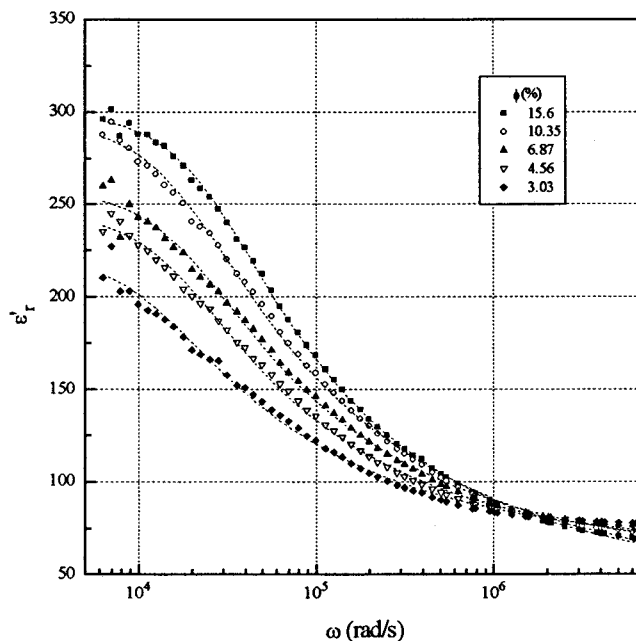


Figura 4.2.- Parte real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las fracciones de volumen indicadas ([KCl] = 1mM)

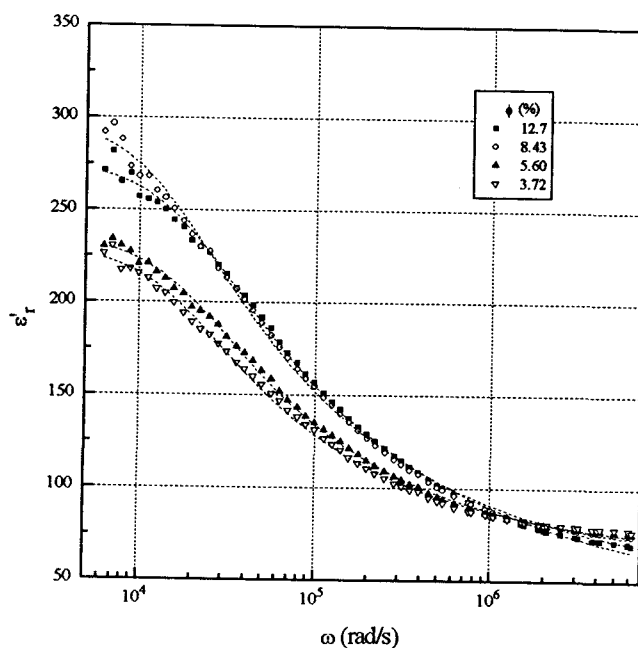


Figura 4.3.- Parte real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las fracciones de volumen indicadas ([KCl] = 1mM)

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{(1 - i\omega\tau_0)^{\beta}} \quad (4.34)$$

A partir del ajuste se pueden obtener los diversos parámetros de este modelo para las suspensiones analizadas, tal como se presentan en la Tabla IV.1.

Usando estos datos, podemos calcular el incremento dieléctrico específico, $\Delta\epsilon_r'$ (recuérdese que es el incremento dieléctrico total, $\delta\epsilon_r'$, por unidad de fracción de volumen); los resultados se representan en las Figuras 4.4 y 4.5. Cabe reseñar que el efecto de la fracción de volumen es justamente el inverso que el encontrado anteriormente, es decir, al aumentar la fracción de volumen disminuye el incremento específico.

Tabla IV.1: Parámetros del ajuste de Davidson-Cole para la dispersión dieléctrica de las suspensiones de Aquacoat.

| Fracción de volumen (%) | ϵ_0 | ϵ_∞ | τ_0 (10^{-5} s) | β |
|-------------------------|--------------|-------------------|-------------------------|-----------------|
| 15.6 | 299 ± 1 | 48 ± 1 | 3.9 ± 0.1 | 0.43 ± 0.01 |
| 12.7 | 275 ± 2 | 42 ± 3 | 5.1 ± 0.3 | 0.36 ± 0.01 |
| 10.4 | 294 ± 2 | 46 ± 2 | 5.7 ± 0.3 | 0.38 ± 0.01 |
| 8.43 | 298 ± 2 | 50 ± 3 | 6.8 ± 0.4 | 0.38 ± 0.01 |
| 6.87 | 258 ± 2 | 56 ± 3 | 5.5 ± 0.5 | 0.39 ± 0.01 |
| 5.60 | 236 ± 1 | 61 ± 1 | 5.3 ± 0.2 | 0.42 ± 0.01 |
| 4.56 | 245 ± 2 | 61 ± 2 | 6.0 ± 0.3 | 0.42 ± 0.01 |
| 3.72 | 230 ± 2 | 64 ± 2 | 5.9 ± 0.3 | 0.42 ± 0.01 |
| 3.03 | 221 ± 3 | 64 ± 2 | 7.9 ± 0.7 | 0.41 ± 0.02 |

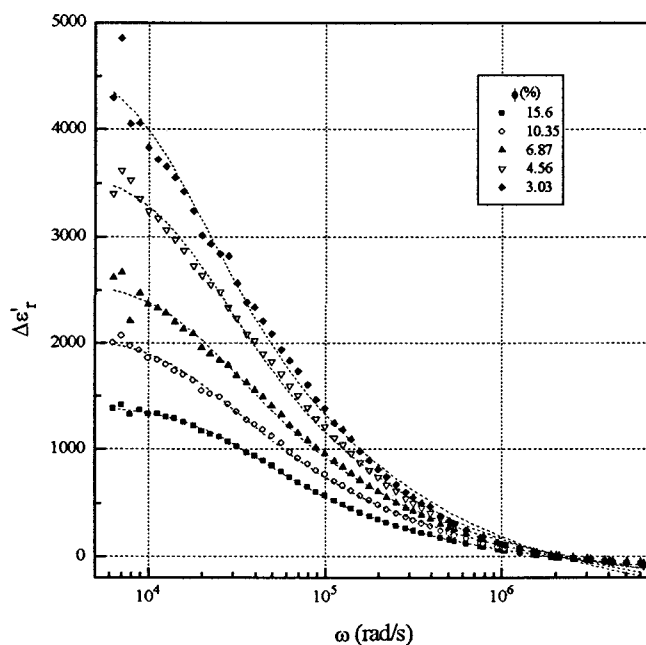


Figura 4.4.- Parte real del incremento dieléctrico específico en función de la frecuencia para las fracciones de volumen indicadas ([KCl] = 1mM)

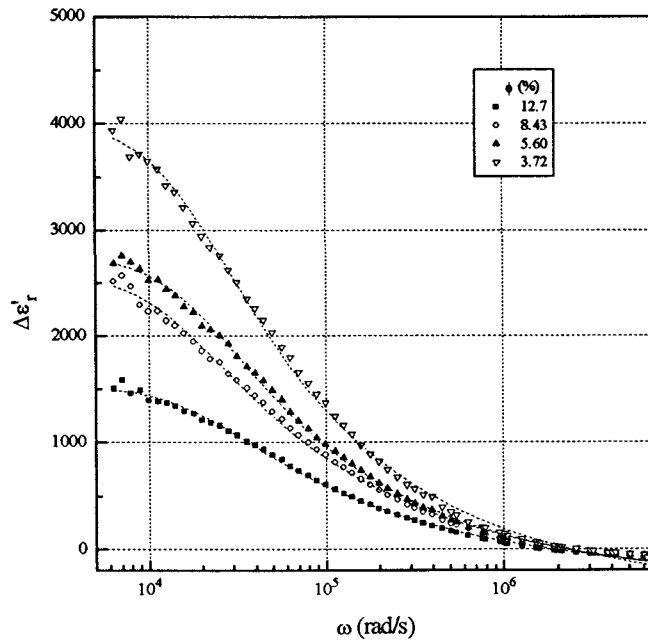


Figura 4.5.- Parte real del incremento dieléctrico específico en función de la frecuencia para las fracciones de volumen indicadas ($[KCl] = 1mM$)

En las Figuras 4.6 y 4.7 presentamos el incremento de conductividad específico (SCI), a partir del cual vamos a obtener el incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica (Figuras 4.8 y 4.9). Estas curvas son muy útiles para encontrar la frecuencia crítica de la dispersión (localizando el máximo de la gráfica), pero este método de estimación de ω_{cr} debe considerarse con precaución porque se utilizan diferencias de cantidades muy pequeñas (parte real de la conductividad de la suspensión) (CARRIQUE y cols., 1994). Puede observarse, sin embargo, que el efecto de la fracción de volumen es similar al encontrado en las Figuras 4.4 y 4.5, es decir, la parte imaginaria del incremento específico decrece con ϕ .

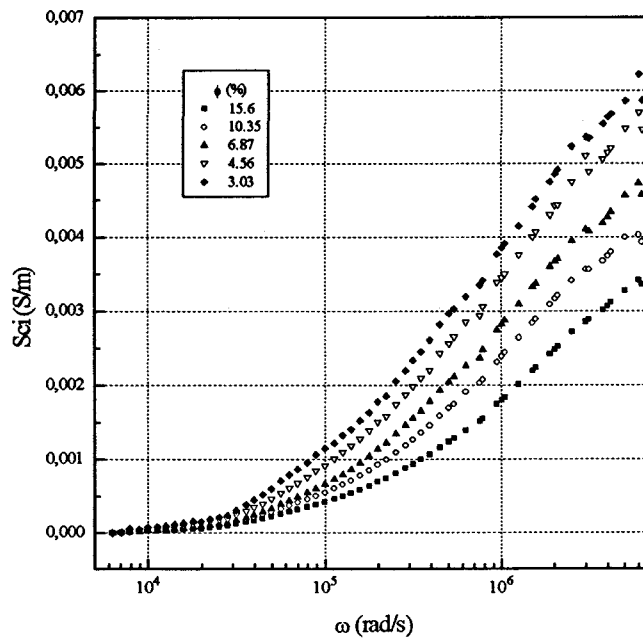


Figura 4.6.- Incremento de conductividad específico en función de la frecuencia del campo aplicado para las fracciones de volumen indicadas ([KCl] = 1mM)

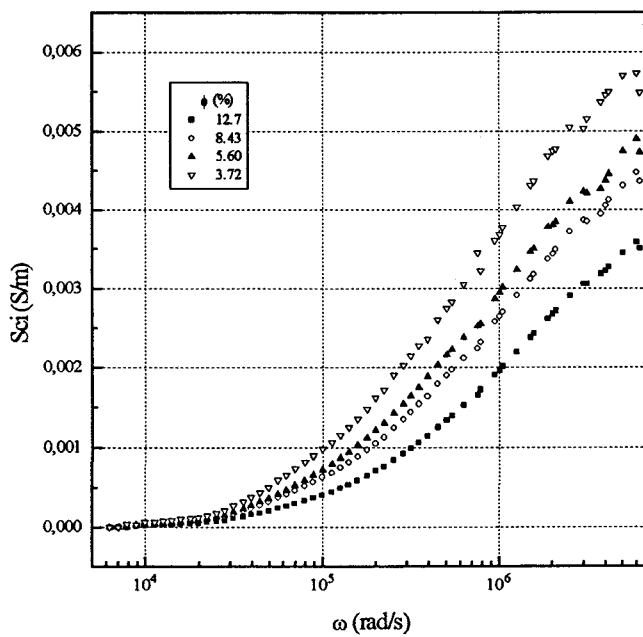


Figura 4.7.- Incremento de conductividad específico en función de la frecuencia del campo aplicado para las fracciones de volumen indicadas ([KCl] = 1mM)

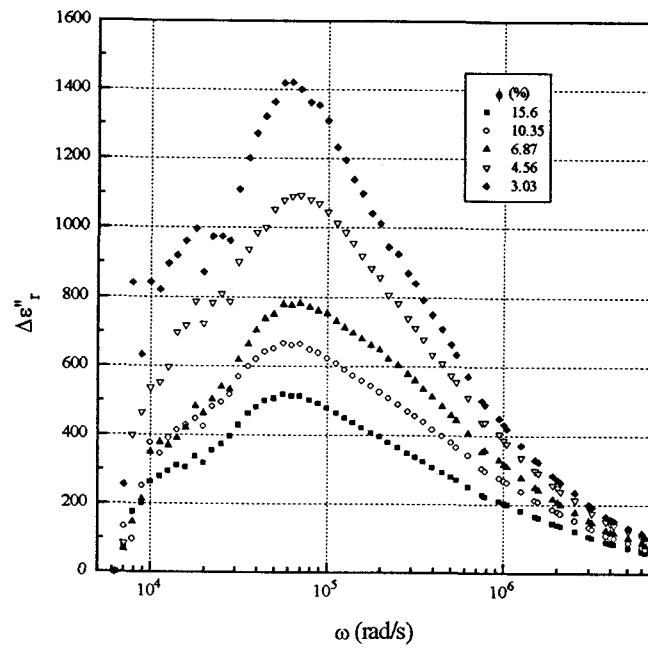


Figura 4.8.- Incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las fracciones de volumen indicadas ([KCl] = 1mM)

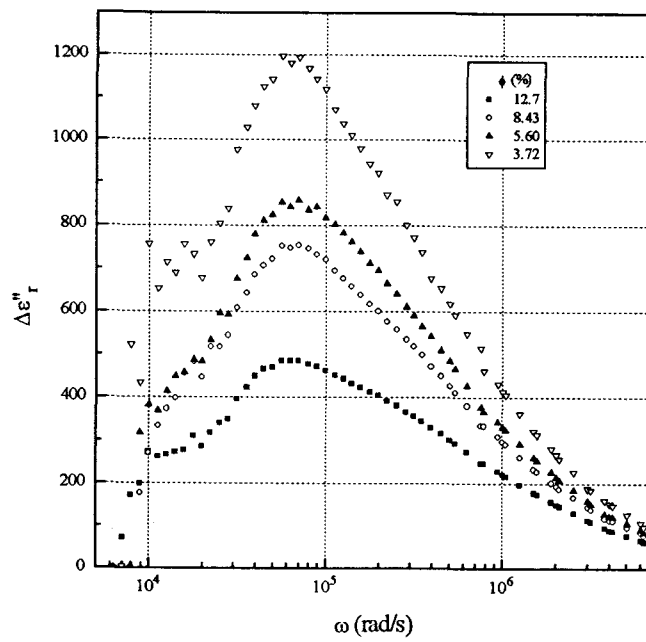


Figura 4.9.- Incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para las fracciones de volumen indicadas ([KCl] = 1mM)

IV.4.2.- *Comparación con el modelo teórico*

Antes de comenzar, debemos tener presente que el modelo descrito en este capítulo concierne sólo al límite de baja frecuencia del incremento dieléctrico y a la frecuencia crítica, no al intervalo completo de frecuencias del proceso de relajación dieléctrica. Por tanto, a partir de los datos obtenidos en las Figuras 4.2-4.5, hemos extraído la información que se muestra en la Tabla IV.2.

Para llevar a cabo la comparación, tenemos tres posibilidades: i) examinar la validez de la ecuación (4.27) comparando los incrementos dieléctricos y las frecuencias críticas de diferentes fracciones de volumen; ii) comparar la dependencia de $\Delta\varepsilon-\phi$, con las predicciones de la ecuación (4.32); y iii) comprobar la ec. (4.33) considerando la relación experimental entre ω_{cr} y la fracción de volumen.

De esta forma, según la ec. (4.27), una representación logarítmica de $\Delta\varepsilon(\phi)/\Delta\varepsilon(\phi_{m\acute{a}x})$ frente a $\omega_{cr}(\phi_{m\acute{a}x})/\omega_{cr}(\phi)$, donde $\phi_{m\acute{a}x}$ es la máxima fracción de volumen considerada (16 %), debería dar una línea recta con una pendiente de 1.5. La Fig. 4.10 muestra esta representación para todos los sistemas estudiados; a pesar de la existencia de dispersión en los datos como consecuencia de las

Tabla IV.2: $\Delta\varepsilon$ y ω_{cr} en función de la fracción de volumen de las suspensiones

| ϕ (%) | $\Delta\varepsilon$ | ω_{cr} (rad/s) |
|------------|---------------------|-----------------------|
| 3.03 | 5200 | 12500 |
| 3.72 | 4500 | 16900 |
| 4.56 | 4000 | 16600 |
| 5.60 | 3100 | 18900 |
| 6.87 | 2930 | 18400 |
| 8.43 | 2950 | 14600 |
| 10.4 | 2400 | 17700 |
| 12.7 | 1800 | 19500 |
| 15.6 | 1600 | 26000 |

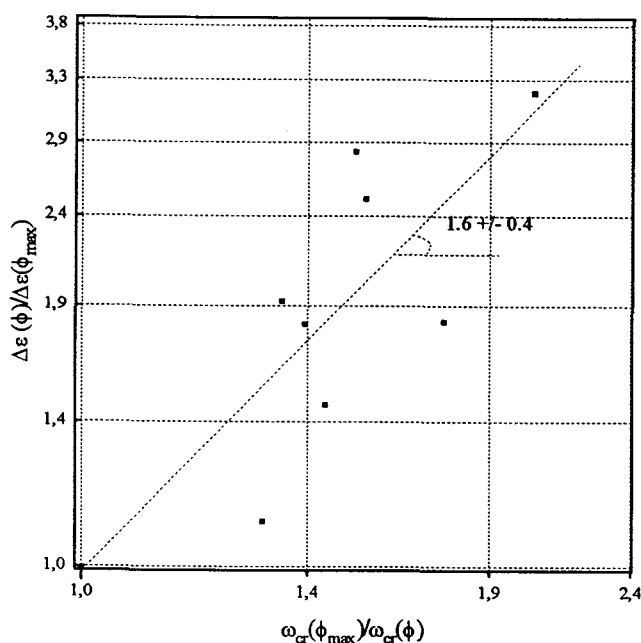


Figura 4.10.- Representación logarítmica del incremento dieléctrico específico frente a la inversa de la frecuencia crítica

dificultades en encontrar la frecuencia crítica, se obtiene una línea recta de pendiente 1.6 ± 0.4 (intervalo de confianza 95 %). Esto es una indicación de que el modelo propuesto concuerda razonablemente bien con nuestros datos experimentales.

En la Figura 4.11 hemos representado la diferencia entre la constante dieléctrica de la suspensión y la del electrolito. Podemos observar que al aumentar la fracción de volumen, esta diferencia se hace cada vez mayor hasta llegar a la existencia de un *plateau*. A partir de esta gráfica podemos construir la Fig. 4.12 para intentar verificar la ecuación (4.32), es decir, tenemos que representar $\Delta\epsilon$ como función de la fracción de volumen; la línea es el resultado de ajustar la ec. (4.32) a los datos utilizando $\Delta\epsilon_{rd}'(0)$ como parámetro; como se puede observar, los resultados experimentales se pueden describir razonablemente bien con este modelo, usando un valor de 6000 ± 200 para $\Delta\epsilon_{rd}'(0)$.

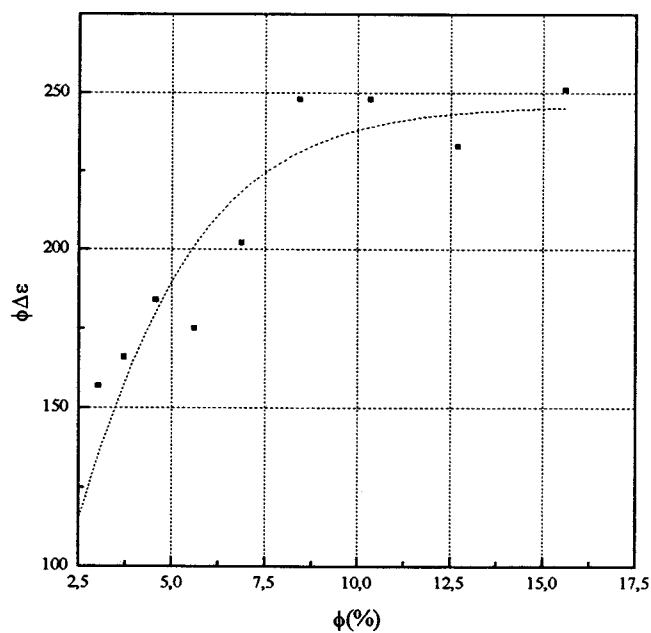


Figura 4.11.- Diferencia entre la constante dieléctrica de la suspensión y del electrolito a baja frecuencia frente a la fracción de volumen

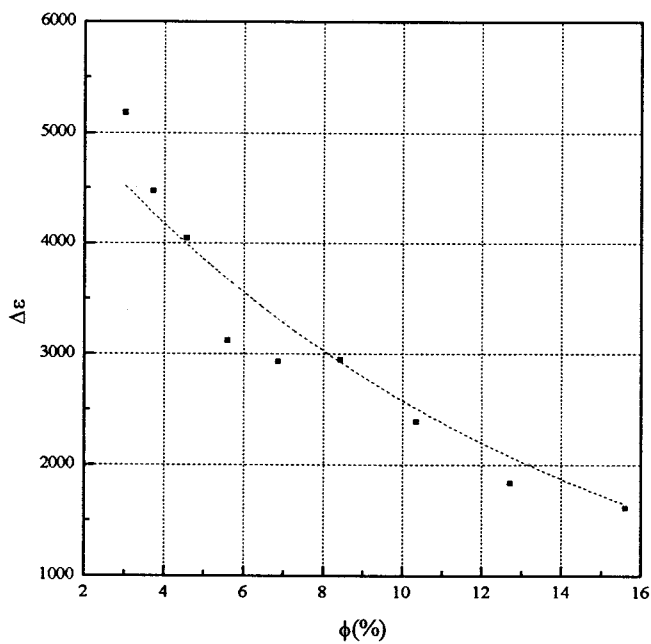


Figura 4.12.- Incremento dieléctrico específico en función de ϕ . La línea corresponde a la ec. (4.32) con $\Delta\epsilon'_{rd}(0) = 6000 \pm 200$.

Finalmente, la Figura 4.13 corresponde a la representación de la frecuencia crítica de las suspensiones frente a la fracción de volumen. Los datos experimentales están bien ajustados por la ec (4.33), utilizando $\omega_{\text{crd}} = 11000$ rad/s.

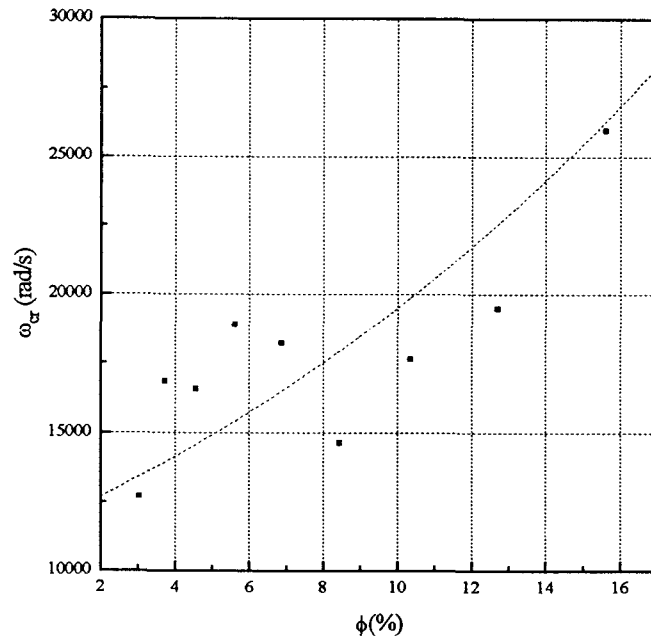


Figura 4.13.- Frecuencia crítica frente a la fracción de volumen. La línea corresponde a la ec. (4.33) con $\omega_{\text{crd}} = 11000$ rad/s

IV.5.- DISCUSIÓN

La comparación llevada a cabo entre las dependencias teóricas y experimentales del incremento dieléctrico específico, $\Delta\epsilon$, con la fracción de volumen, ϕ , en las suspensiones concentradas de látex, sugiere que el mecanismo de difusión de volumen (MDV) es el responsable de la relajación dieléctrica observada en nuestro sistema. Como ya se ha mencionado, el mecanismo de difusión superficial (o mecanismo de Schwarz) predice que tanto $\Delta\epsilon$ como ω_{cr} deben ser independientes de la fracción de volumen: la razón para esto es que, dentro del contexto del modelo de Schwarz, la magnitud que determina la velocidad del proceso de relajación es la difusividad de los iones a lo largo de la superficie de la partícula; por tanto, la longitud de difusión característica es el radio de la partícula, sin importar el valor de la concentración de partículas.

Por otra parte, si el mecanismo predominante es el MDV, la difusión de los iones en el electrolito que rodea a las partículas debe ser el mecanismo principal que gobierna la dispersión dieléctrica. En este caso, la longitud de difusión debe decrecer cuando la fracción de volumen aumenta. Por consiguiente, es de esperar que aparezcan diferencias altamente significativas entre las predicciones de ambos modelos con relación a las magnitudes experimentalmente medibles, tales como la amplitud y la frecuencia crítica de la dispersión dieléctrica de baja frecuencia.

Sin embargo, debemos insistir en que nuestra conclusión de considerar la predominancia del mecanismo MDV en nuestro sistema no debe esperarse que sea universal. La importancia relativa de MDV y MDS depende de las características superficiales del sistema específico considerado. Por ejemplo, BARCHINI y SAVILLE (1995) encontraron resultados experimentales aparentemente distintos a los que nosotros hemos obtenido. En la Fig. 4.14 se reproduce la número 5 del artículo mencionado. Podemos observar varias cosas:

- i) La constante dieléctrica de la suspensión aumenta conforme se incrementa la fracción de volumen.
- ii) A fracciones de volumen intermedias o bajas observamos una única frecuencia crítica.
- iii) Sin embargo, al aumentar suficientemente ϕ aparecen dos tiempos de relajación claramente separados.

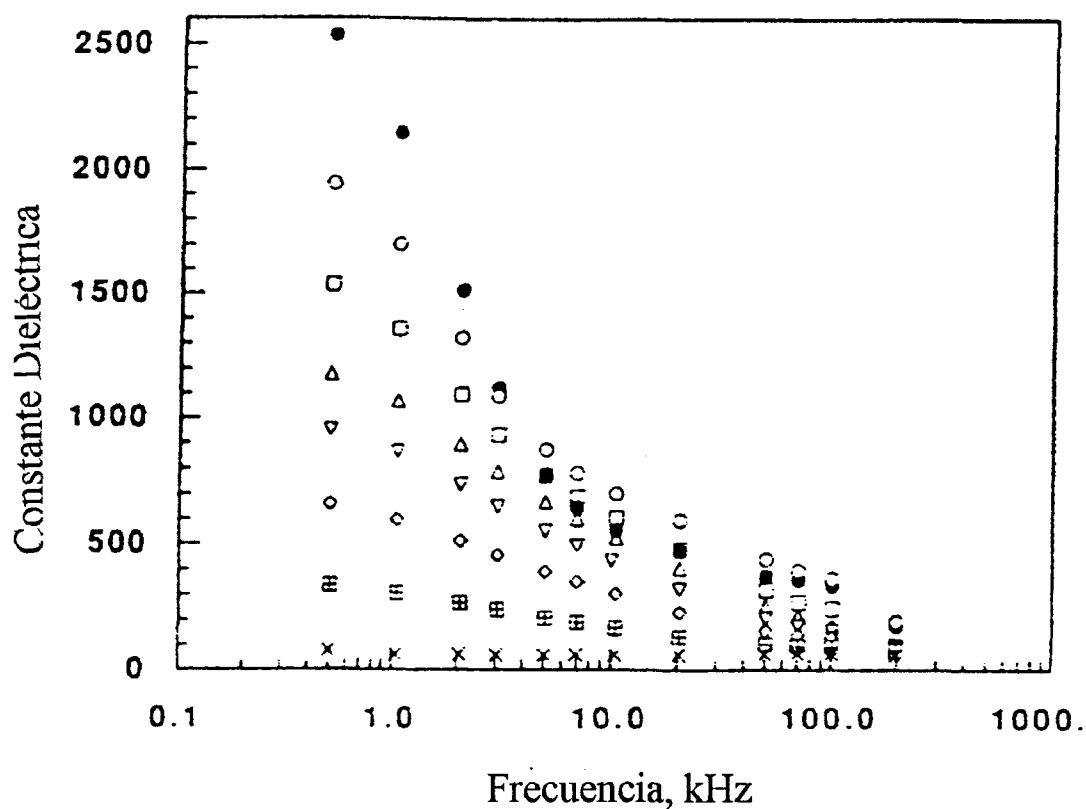


Figura 4.14.- Constante dieléctrica de poliestireno en 1mM KCl. Se representan las siguientes ϕ en orden decreciente: 30.7, 20.7, 15.7, 10.5, 7.1, 3.6, 1.4, 0. (%)

A partir de esta gráfica, y ajustando los datos a una curva tipo Cole-Cole, estos autores encontraron que la frecuencia crítica de su sistema era independiente de ϕ hasta llegar al 10 %; por encima de este valor, observaron que la frecuencia crítica disminuía significativamente. Además, calculando el incremento dieléctrico específico, $\Delta\epsilon$, se ve que es aproximadamente constante para suspensiones de poliestireno con una fracción de volumen que va desde 1.4 % hasta 17.6 % . . Tanto $\Delta\epsilon$ como ω_{cr} deberían haber sido constantes para todo el intervalo de fracciones de volumen estudiado si el mecanismo predominante fuera el MDS. Ya que este no es el caso, es bastante probable que ambos mecanismos tengan una influencia simultánea en las suspensiones de poliestireno utilizadas.

En efecto, los resultados de BARCHINI y SAVILLE (1995) pueden explicarse como una superposición de la difusión iónica tanto de volumen como de superficie. Supongamos que para suspensiones muy diluidas ω_{cr} es menor en el mecanismo MDS que en el MDV, por ejemplo, debido a que el coeficiente de difusión efectivo de los contraiones ligados es más pequeño que el de los iones libres en la disolución. Además, vamos a hacer la hipótesis de que $\Delta\epsilon$ ($\phi \rightarrow 0$) es más pequeño para MDS que para MDV. Bajo estas suposiciones, la dispersión dieléctrica estaría determinada principalmente por MDV. Sin embargo, de acuerdo con este modelo, $\Delta\epsilon$ debería decrecer rápidamente, mientras que la frecuencia crítica debería aumentar, al ir elevando la concentración de partículas; por consiguiente, a fracciones de volumen moderadas, el mecanismo MDS debería prevalecer, ya que (según el modelo MDV) la amplitud de la dispersión decrece. En estas condiciones de valores de ϕ moderados, aunque las frecuencias críticas de ambos mecanismos son diferentes ($\omega_{cr}(\text{MDS}) < \omega_{cr}(\text{MDV})$), no es posible separarlas experimentalmente, y los resultados pueden ser explicados correctamente con un único tiempo de relajación. Cuando la fracción de volumen se eleva aún más, los dos mecanismos pueden aparecer como dos relajaciones separadas en el espectro dieléctrico, y de hecho así se sugiere en BARCHINI y SAVILLE (1995) para las suspensiones más concentradas. Como estos autores señalan, el análisis en frecuencia de la respuesta dieléctrica de suspensiones

coloidales debe extenderse a frecuencias más altas para poder observar así la presencia de los dos mecanismos de dispersión.

Nos proponemos a continuación comprobar esta última hipótesis del párrafo anterior realizando una simulación de los resultados de BARCHINI y SAVILLE (1995) con la presencia simultánea de los dos mecanismos de relajación descritos en este trabajo.

Supongamos un mecanismo de difusión superficial con las siguientes características: $\Delta\epsilon = 5500$ y $\omega_{cr} = 5000$ rad/s, ambos constantes para todo valor de ϕ . Supongamos la existencia simultánea de un mecanismo de difusión de volumen en el que $\Delta\epsilon_{rd} = 6000$ y $\omega_{crd} = 10000$ rad/s (Fig. 4.15a,b), con los que mediante las ecuaciones (4.32) y (4.33) podemos obtener $\Delta\epsilon$ y ω_{cr} para cualquier fracción de volumen. A partir de estos valores es posible encontrar la diferencia entre la constante dieléctrica de la suspensión y la del electrolito para cada uno de los dos mecanismos; para ambos basta multiplicar $\Delta\epsilon$ por la fracción de volumen. Con la diferencia de $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ y con el tiempo característico (inversa de la frecuencia crítica) podemos simular cada una de las dos curvas de dispersión en función de la frecuencia utilizando una dispersión tipo Debye. Superpondremos ambas curvas y realizaremos este proceso para cada una de las fracciones de volumen bajo estudio (Figura 4.15).

Se observa que somos capaces de reproducir cualitativamente los resultados de BARCHINI y SAVILLE (1995) con la suposición de partida. Además, la explicación de por qué obtenían tiempos de relajación crecientes puede ser la siguiente: si a las gráficas obtenidas de la simulación se le realiza un ajuste de Davidson-Cole con un único tiempo de relajación se obtiene que los tiempos de relajación aumentan con la fracción de volumen cuando ϕ es mayor que el 10 %, aproximadamente. Esto es debido a que conforme aumenta la fracción de volumen, la importancia relativa del mecanismo MDS aumenta (Fig. 4.15a), y por tanto será más significativa la influencia de la menor frecuencia crítica asociada a este mecanismo.

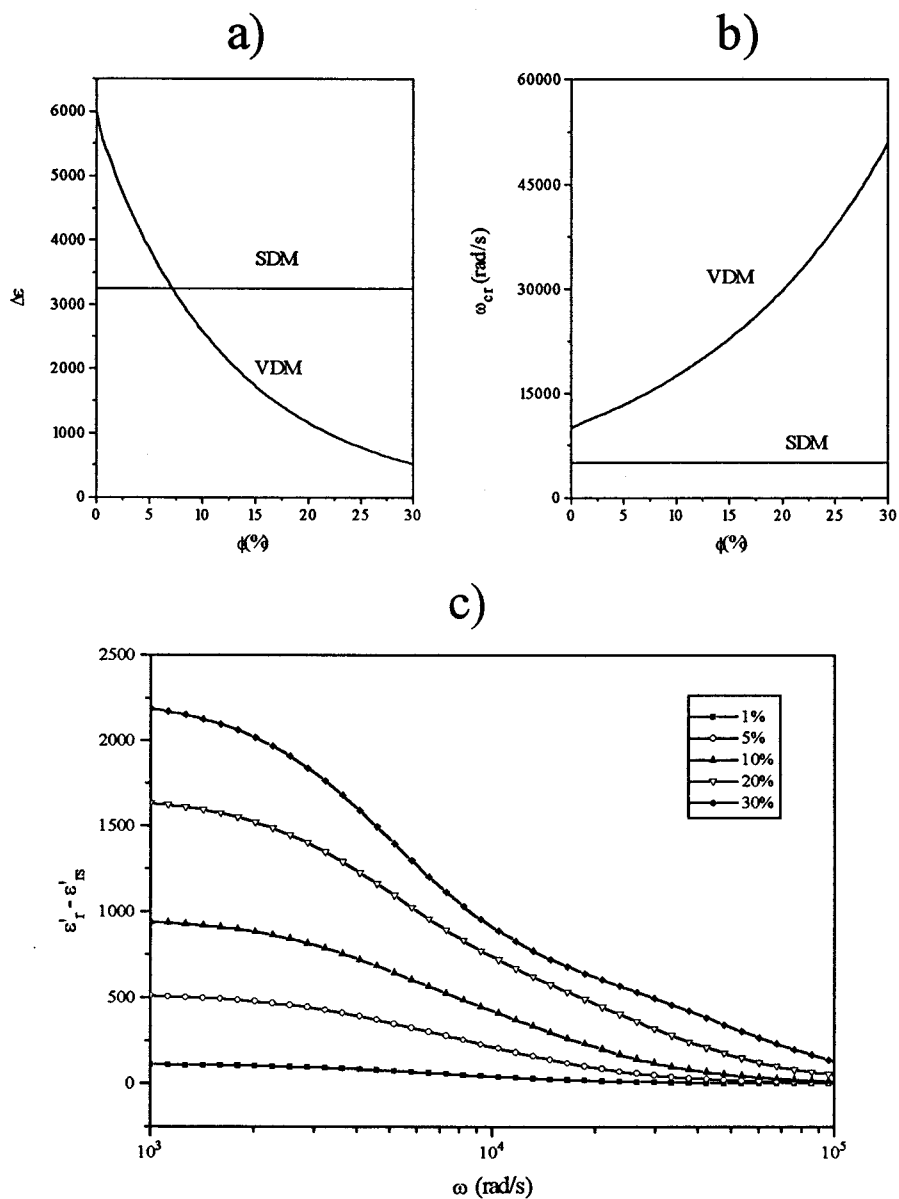


Figura 4.15.- a) y b) Parámetros utilizados en la simulación de los resultados de Barchini y Saville. c) Resultados obtenidos con la simulación.

En conclusión, en este trabajo aportamos una nueva técnica de estudio para suspensiones concentradas, gracias a la cual podemos indagar cuál o cuales son los mecanismos responsables de la relajación dieléctrica para un sistema determinado. Conociendo esto, podemos tener una imagen (aunque sea cualitativa) de la estructura de la atmósfera iónica que rodea a una partícula coloidal en un medio electrolítico, considerando tanto la parte interna de la doble capa eléctrica, como su parte difusa.

IV.6.- BIBLIOGRAFÍA

BORKOVSKAJA, Yu.B. y SHILOV, V.N. (1992), *Kolloidn. Zh.* **54**, 43.

BARCHINI, R. y SAVILLE, D.A. (1995), *J. Colloid Interface Sci.* **173**, 86.

CARRIQUE, F.; ZURITA, L. y DELGADO, A.V. (1994), *Colloids & Surfaces A* **92**, 9.

CARRIQUE, F.; QUIRANTES, A. y DELGADO, A.V. (1995), *Colloids and Surfaces* **97**, 141.

CUTRONI, M.; MANDANICI, A. y PICCOLO, A. (1995), *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 6781.

DAVIDSON, D.W. y COLE, R.H. (1951), *J. Chem. Phys.* **9**, 1484.

DeLACEY, E.H.B. y WHITE, L.R. (1981), *J. Chem. Soc. Far. Trans. 2* **77**, 2007.

DELGADO, A.V.; ARROYO, F.J.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; SHILOV, V.N. y BORKOVSKAYA, Y.B. (1997), *Colloids & Surfaces A*, en prensa.

DUKHIN, S.S. y SHILOV, V.N. (1974), *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*. Wiley. New York.

FIXMAN, M. (1980), *J. Chem. Phys.* **72**, 5177.

FIXMAN, M. (1983), *J. Chem. Phys.* **78**, 1488.

GERHARDT, R. (1994), *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 1491.

GUNTER, R. y HEINRICH, D. (1965), *Z. Physik* **185**, 345.

O'BRIEN, R.W.(1982), *Adv. Colloid Interface Sci.* **16**, 281.

OVERBEEK, J.Th.G. (1943), *Koll. Z. Beih.* **54**, 287.

RAISTRICK, I.D. (1987), *The Electrical Analogs of Physical and Chemical Processes*. En "Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems". John Wiley & Sons. New York.

RUSSEL, W.B.; SAVILLE, D.A. y SCHOWALTER, W.R. (1989), *Colloidal Dispersions*. University Press. Cambridge.

SÁNCHEZ MARTÍNEZ, E.; DÍAZ CALLEJA, R. y GUNBER, W. (1992), *Colloid Polym. Sci.* **270**, 146.

SCHWARZ, G. (1962), *J. Phys. Chem.* **60**, 2636.

SHILOV, V.N. y DUKHIN, S.S. (1970), *Colloid J.* **32**, 293.

SHILOV, V.N. y BORKOVSKAJA, Yu.B. (1994), *Kolloidn. Zh.* **56**, 647.

SPRINGER, M.M. (1979), Ph. D. Thesis, Universidad de Wageningen, Holanda.

VOGEL, E. y PAULY, H. (1988), *J. Chem. Phys.* **89**, 3830.



CAPÍTULO V.
PROPIEDADES DIELÉCTRICAS
Y ELECTRO-ÓPTICAS
EN SUSPENSIONES DE
PARTÍCULAS ESFEROIDALES



V.1.- INTRODUCCIÓN¹

Todo el trabajo descrito hasta este punto de la Memoria, se ha fundamentado en el análisis teórico y experimental de las propiedades dieléctricas de suspensiones de partículas esféricas. Este estudio tiene, en nuestra opinión, indudable interés desde el punto de vista fundamental, e incluso hemos citado algunas aplicaciones en el campo de la caracterización de materiales complejos. Sin embargo, como ya hemos mencionado en otra parte del trabajo, la mayoría de las suspensiones obtenidas a partir de materiales de origen natural, e incluso muchas de las que se usan en diversos procesos tecnológicos, están formadas por partículas no esféricas y muestran polidispersión en diferente grado.

Parece, pues, que sería un paso lógico en nuestro estudio el aplicar la metodología que hemos descrito a suspensiones de partículas cuya forma no es esférica. El problema teórico que se introduce es enormemente complejo, y probablemente irresoluble: *¿cuál es el comportamiento dieléctrico de una suspensión de partículas de forma arbitraria (admitamos que todas idénticas)?*. Dado que no existe en este momento respuesta a esta pregunta, nos planteamos un problema menos ambicioso, a saber, el análisis dieléctrico de suspensiones de partículas esferoidales (de nuevo, todas idénticas); desafortunadamente, tampoco hay solución rigurosa a este problema, afrontado de hecho por pocos autores. Así, DUKHIN y SHILOV (1974) obtuvieron el valor de baja frecuencia del incremento dieléctrico para suspensiones de partículas alargadas (en realidad, cilíndricas) con la limitación adicional de que la longitud es mucho mayor que el radio, y, recientemente, GROSSE y SHILOV (1997) consideran esferoides paralelos al campo con cualquier relación de semiejes, pero utilizando la aproximación de Schwarz, es decir, sustituyendo la partícula con su doble capa por una partícula imaginaria cuya doble capa (supuesta delgada) se sustituye por una capa superficial de cierta conductividad.

¹Agradezco a los profesores Degiorgio, Bellini y Mantegazza su autorización para utilizar los datos de birrefringencia obtenidos en su laboratorio de la Universidad de Pavía, Italia.

Dada la ausencia real de un tratamiento teórico que nos permita explicar la relajación dieléctrica en suspensiones de partículas coloidales esféricas, nuestro estudio debe limitarse necesariamente a una caracterización cualitativa del fenómeno: cuáles son sus aspectos generales y qué variables le afectan. Pero en este Capítulo nos proponemos completar el análisis teniendo en cuenta que la forma no esférica de las partículas permite que sean orientadas por un campo externo (eléctrico, de flujo, etc), y que son de esperar algunas correlaciones entre la orientación de las partículas (por la acción de un campo eléctrico en nuestro caso) y su relajación dieléctrica. Esto debe ser así porque ambos tipos de propiedades tienen su origen en el dipolo eléctrico que se genera cuando, como hemos descrito pormenorizadamente en capítulos anteriores, el campo eléctrico externo polariza la doble capa eléctrica.

Se realizó esta investigación, como hemos mencionado, en colaboración con el laboratorio de Electrónica Cuántica del Departamento de Electrónica de la Universidad de Pavía, Italia, donde se realizó el análisis de las propiedades asociadas a los efectos de orientación de las partículas. La muestra fue una suspensión de partículas de Teflón de forma aproximadamente esférica, y se analizaron los comportamientos dieléctrico y de orientación en idénticas condiciones experimentales en los dos laboratorios. Nuestro objetivo era (como en el presente Capítulo) encontrar explícitamente las relaciones que se preveían entre los dos fenómenos, y sugerir razones cualitativas para tales relaciones. Tampoco existe un tratamiento teórico riguroso de los procesos de orientación provocados por un campo eléctrico; sólo BELLINI y cols. (1998) han realizado un intento de aproximación a este problema, pero su trabajo más bien plantea nuevas incógnitas.

Así pues, este Capítulo se plantea como sigue: después de una breve revisión de los fenómenos ópticos asociados a la orientación de las partículas (en particular, la birrefringencia eléctrica), describiremos las características de esta, y la metodología que se usa para el análisis de la birrefringencia. Posteriormente,

describiremos los resultados obtenidos en ambos resultados paralelos y discutiremos sus similitudes y diferencias.

V.2.- ELECTROÓPTICA EN SUSPENSIONES COLOIDALES

La electroóptica es una rama relativamente nueva de la óptica. Su objetivo es el estudio de los cambios que se producen en las propiedades ópticas de un material al aplicarle un campo eléctrico. El estudio se basa en el de la interacción de un campo electromagnético con los electrones de la muestra. Esta interacción puede ser esencialmente de dos tipos: resonante o no-resonante. El que se produzca una u otra depende de las características de la dispersión óptica del material, y de la frecuencia de la luz incidente. En las interacciones resonantes, hay transformación de energía electromagnética en otras formas, generalmente calor. El fenómeno óptico asociado con este tipo de interacción es la absorción de luz. En una transformación no-resonante, no se produce ninguna transformación de energía, pero conlleva asociados fenómenos como reflexión, refracción, y dispersión de luz. En la electroóptica, la alteración de la interacción de la luz con el sistema material al aplicar un campo eléctrico da lugar a cambios en el índice de refracción, la absorbancia, la intensidad de la luz dispersada, la fluorescencia, rotación óptica, etc.

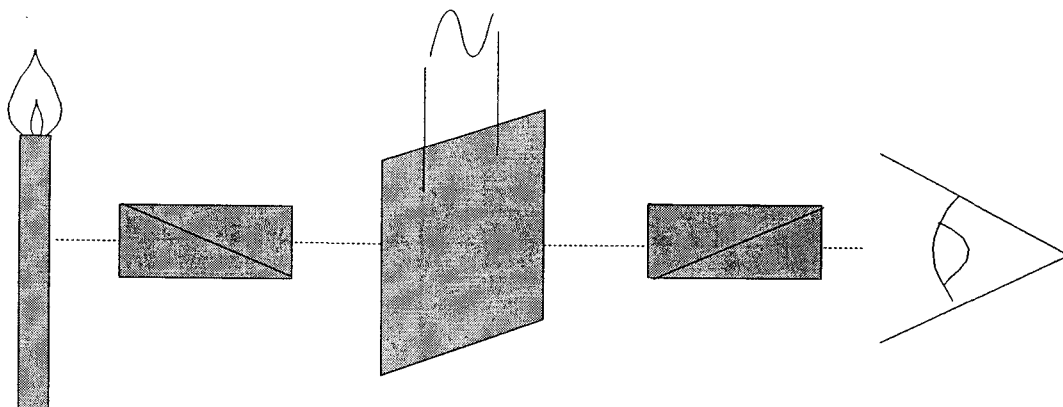


Figura 5.1.- Esquema del dispositivo experimental utilizado por Kerr para medir el primer efecto electroóptico

La investigación de los efectos electroópticos empezó con Faraday (WOOD, 1967). Descubrió en 1846 un fenómeno magneto-óptico aunque buscó en vano su análogo electroóptico. Sin embargo, el primer efecto electroóptico fue observado en 1875 por Kerr. Este investigador advirtió la aparición de doble refracción (birrefringencia) en una placa de vidrio cuando ésta se conectaba a una bobina de inducción. En la Figura 5.1 mostramos un esquema del dispositivo utilizado por Kerr. La observación era visual y la fuente de luz fue una vela. A continuación hay un polarizador, la placa de vidrio, y posteriormente un analizador (polarizador que se encuentra cruzado con respecto al primero). El campo eléctrico estaba a 45° con respecto a ambos polarizadores. Con este sencillo dispositivo, Kerr estudió la birrefringencia eléctrica de numerosos sólidos y de más de 100 líquidos (STOYLOV, 1991).

Como mencionamos en la introducción de este capítulo, nos centraremos en los efectos que un campo eléctrico tiene sobre las propiedades ópticas de una suspensión coloidal de partículas anisótropas. Este fenómeno es consecuencia de la anisotropía de la polarizabilidad eléctrica de las partículas coloidales más sus

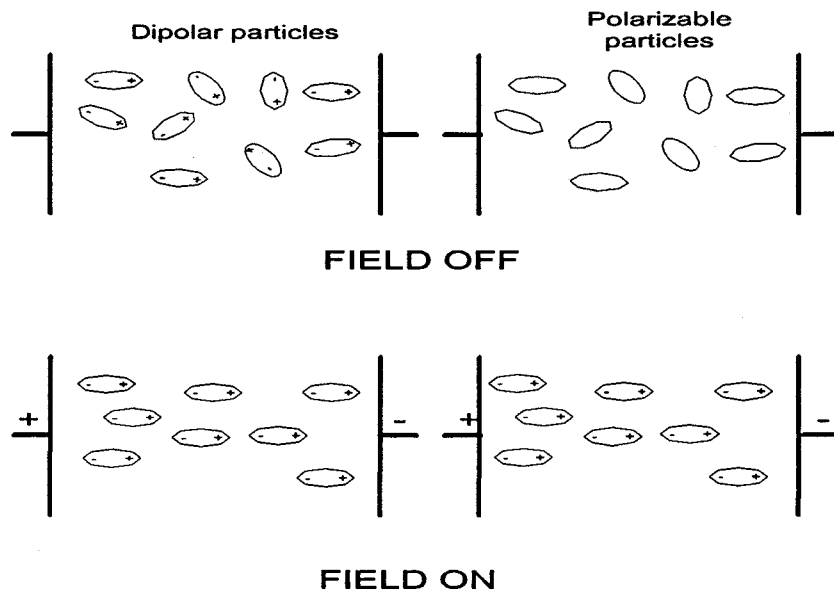


Figura 5.2.- Orientación de partículas dispersas dipolares y polarizables cuando el sistema se somete a un campo eléctrico externo.

nubes de contraiones (doble capa eléctrica). Se produce debido al hecho de que el campo eléctrico ejerce un momento que tiende a orientar las partículas; como consecuencia de esta orientación parcial, la suspensión presenta un índice de refracción que depende del ángulo entre el plano de polarización de la luz incidente y el campo aplicado (Fig. 5.2).

Llamaremos Δn a la birrefringencia inducida, que puede calcularse como:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (5.1)$$

donde n_{\parallel} (n_{\perp}) es el índice de refracción para polarización paralela (perpendicular) al campo aplicado. En un primer orden de aproximación, la birrefringencia inducida es proporcional al cuadrado del campo, por lo que suele definirse la constante de Kerr como sigue:

$$B = \frac{\Delta n}{\lambda E_0^2} \quad (5.2)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz incidente y E_0 es la amplitud del campo eléctrico aplicado.

La birrefringencia eléctrica (BE) es una técnica que se ha utilizado desde hace más de dos décadas para caracterizar suspensiones coloidales (FREDERICQ y HOUSIER, 1973; O'KONSKI, 1976; STOYLOV, 1991). En particular varios autores han presentado resultados sobre medidas de BE en suspensiones acuosas de polielectrolitos rígidos (KRAMER y cols., 1994; PEIKOV y cols., 1996) pero, incluso para el caso de polielectrolitos que no interactúen entre sí, no se ha obtenido todavía una expresión teórica para la constante de Kerr. Recientes experimentos realizados con dispersiones diluidas de polielectrolitos modelo con una ligera forma alargada han demostrado que existe una estrecha relación entre la constante de Kerr y las propiedades electrocinéticas de las partículas en suspensión (DEGIORGIO y cols., 1993). Además, la dispersión de B frente a la frecuencia tiene muchas semejanzas con las encontradas para la parte real de la constante dieléctrica ϵ_r' en espectroscopía dieléctrica (ED) de partículas esféricas

cargadas (DEGIORGIO y cols., 1993): ambas dispersiones tienen un comportamiento que no es de tipo Debye, sino que se puede describir relativamente bien con una expresión derivada por Fixman en el marco del modelo electrocinético estándar (FIXMAN, 1980). Cualitativamente, esta relación entre ambas técnicas debe basarse en que, en ambos casos, el tiempo característico de relajación es el tiempo que se tarda en polarizar la doble capa, es decir, el tiempo que tardan los iones en difundirse una distancia del orden del radio de la partícula. Además, tanto la constante de Kerr como la constante dieléctrica, toman valores mayores a bajas frecuencias que a altas (MANTEGAZZA y cols., 1992).

Debemos recordar que el modelo electrocinético clásico aplicado a suspensiones diluidas de partículas esféricas permite calcular la constante dieléctrica compleja ϵ_r^* de la suspensión, que resulta ser proporcional a la polarizabilidad de las partículas esféricas (ver Capítulo II) (RUSSELL y cols., 1989; HUNTER, 1989). Sin embargo, al tratar partículas no-esféricas el estudio de dispersión dieléctrica debe considerar polarizabilidad de la partícula promediada sobre todas las orientaciones posibles. Por otra parte, la birrefringencia eléctrica es una técnica intrínsecamente diferencial que mide la anisotropía de la polarizabilidad de la partícula.

V.3.- MATERIAL Y MÉTODOS

El sistema coloidal que hemos utilizado en este capítulo es una suspensión acuosa de partículas de cristales de politetrafluoretileno (PTFE o Teflón). Las partículas se han producido mediante polimerización de monómeros fluorados a una elevada presión en presencia de un tensioactivo fluorado, utilizando un iniciador de radical libre. Las partículas fueron suministradas por Ausimont, Milán, Italia.

Las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, muestran que las partículas las partículas tienen forma alargada con una polidispersidad en la dimensión lineal de un 15%. Suponiendo que son esferoides hemos encontrado un semieje mayor $a = 265$ nm, y un semieje menor $b = 80$ nm. A partir de los valores de a y b , se puede calcular el volumen V_c y el área superficial A_c de la partícula coloidal, encontrándose $V_c = 7.4 \times 10^{-21}$ m³, y $A_c = 2.6 \times 10^{-13}$ m².

Estas partículas tienen una estructura cristalina interna que las hace ser birrefringentes, con su eje rápido paralelo al eje de simetría (DEGIORGIO y cols., 1994; PIAZZA y cols., 1990). Estudiando la intensidad dispersada en función del índice de refracción del disolvente, es posible medir el índice de refracción promedio, $n_p = (n_{\parallel} + 2n_{\perp})/3$, y la anisotropía intrínseca $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, donde $n_{\parallel}(n_{\perp})$ es el índice de refracción para luz polarizada paralelamente (perpendicularmente) al eje óptico. Los valores encontrados para este sistema son: $n_p = 1.37$ y $\Delta n = 0.04$ (BELLINI y cols., 1995). Conviene destacar que el índice de refracción medio es muy cercano al del agua, lo que permite estudiar suspensiones bastante concentradas por medios ópticos. La birrefringencia eléctrica de estas partículas está dominada por la anisotropía intrínseca y puede alcanzar valores muy grandes (BELLINI y cols., 1988).

Las partículas de látex poseen una carga superficial negativa que se debe en parte al tensioactivo aniónico adsorbido (carboxilato fluorado) y, en parte a los grupos finales de cadenas poliméricas (iones carboxilos fluorados) generados por la descomposición del iniciador (DEGIORGIO y cols., 1994). Por tanto, si llamamos Z_i al número de sitios ionizables presentes en la superficie de las partículas, N_c el número de grupos finales, N_p el número de moléculas de tensioactivo aniónico adsorbidas, tendremos que $Z_i = N_c + N_p$. En este caso, el tensioactivo aniónico es el perfluorooctanoato (PFOA) en su forma ácida. Mientras que N_c es una propiedad estructural de las partículas, N_p puede modificarse por dilución o por adsorción competitiva de un tensioactivo no iónico, como veremos a continuación. En nuestro caso se ha utilizado el tensioactivo no iónico anfifílico Triton X-100 (Rohm & Haas).

Debido a interacciones de tipo hidrofóbico tanto el tensioactivo iónico como el no iónico tienden a adsorberse sobre la superficie hidrofóbica de las partículas. Partiendo de una situación inicial en que tengamos una suspensión de partículas con tensioactivo iónico adsorbido, si añadimos uno no iónico (como el Triton X-100) induciremos una adsorción competitiva entre ellos, por la que parte del tensioactivo iónico se desorbe. Como consecuencia, la carga eléctrica de las partículas dependerá de la concentración añadida de Triton (BELLINI y cols., 1995). El número final de moléculas de tensioactivo iónico adsorbido, que determina parte de la carga eléctrica de la partícula, es función del cociente entre la concentración c_T del tensioactivo no iónico en disolución y la fracción de volumen ϕ de las partículas (BELLINI y cols., 1995; DELGADO y cols., 1997).

Todas las medidas se realizaron a 25.0 ± 0.5 °C. La fracción de volumen utilizada para medidas ópticas fue 5×10^{-3} y para las medidas de dispersión dieléctrica 1.5×10^{-2} .

Los experimentos de birrefringencia eléctrica consisten en la aplicación de un pulso de voltaje a los electrodos de la célula Kerr, con una duración lo suficientemente larga como para alcanzar un valor estacionario para la anisotropía

inducida, y posteriormente, la observación del pulso de birrefringencia inducido utilizando un haz láser y dos polarizadores cruzados. El esquema del dispositivo utilizado se muestra en la Fig. 5.3.

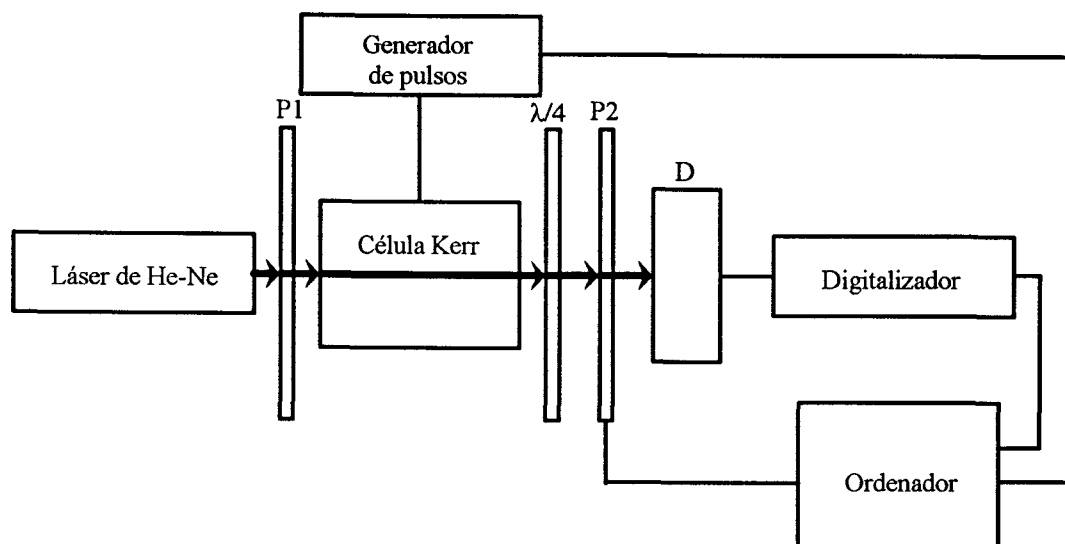


Figura 5.3.- Diagrama esquemático del dispositivo experimental utilizado para las medidas de birrefringencia. D=detector, P=polarizador, $\lambda/4$ =lámina de cuarto de onda.

La célula Kerr está situada entre dos polarizadores cruzados P1 y P2. El campo eléctrico está desfasado 45° con respecto al eje de polarización de P1. Se coloca además una lámina de cuarto de onda, $\lambda/4$, entre la célula Kerr y P2, con el eje rápido orientado con P1. Esta lámina provoca que la dependencia de la intensidad transmitida debida a la birrefringencia sea lineal con Δn , en lugar de cuadrática (PIAZZA y cols., 1986a; 1986b). Además, permite compensar cierta birrefringencia residual de las paredes de la célula Kerr (PIAZZA y cols., 1986b).

Se aplican a la célula Kerr pulsos sinusoidales de media cero y con una frecuencia que variaba entre 0.3 kHz y 3MHz, con una duración del pulso de entre 20 y 50 ms. En la Fig. 5.4 se muestra un conjunto típico de pulsos de birrefringencia inducida $\Delta n(t)$ medidos a tres frecuencias del campo eléctrico aplicado diferentes, para una suspensión de PTFE al 0.5%, una fuerza iónica de 0.2 mM de NaCl, y sin añadir Tritón X-100. Cada curva es el resultado de

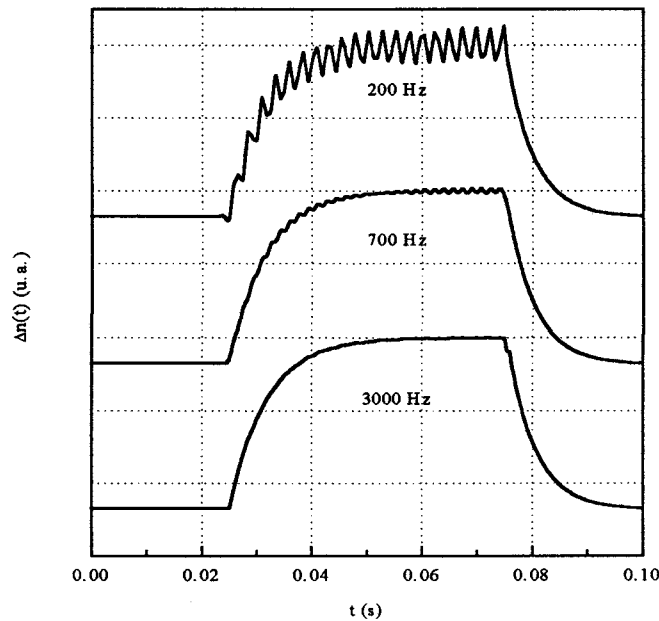


Figura 5.4.- Birrefringencia eléctrica inducida por un pulso sinusoidal de 50 ms de duración, y tres frecuencias distintas.

promediar unos 200 pulsos. Podemos destacar varias cosas a partir de esta figura:

- i) Se observa un transitorio al conectar y al desconectar el campo. El tiempo de decaimiento (así como el de subida) viene dado por: $\tau_R = (6D_R)^{-1}$, donde D_R es el coeficiente de difusión rotacional de las partículas (STOYLOV, 1991).
- ii) La componente oscilatoria del estado estacionario se hace menor al aumentar la frecuencia. La frecuencia de corte de esta componente oscilante es τ_R^{-1} (WATANABE y MORITA, 1984; THURSTON y BOWLING, 1969).
- iii) Existe una componente DC de la birrefringencia en el estado estacionario. Esta componente es también dependiente de la frecuencia y la vamos a llamar de aquí en adelante $\Delta n_{dc}(\omega)$. Definiremos la componente estacionaria dc de la constante de Kerr $B(\omega)$ como:

$$B(\omega) = \frac{\Delta n_{dc}(\omega)}{\lambda(E_0^2)_{dc}} \quad (5.3)$$

donde $(E_0^2)_{dc}$ es la amplitud cuadrática media del campo eléctrico aplicado.

En la Fig. 5.5 se representa Δn_{dc} frente a E_0^2 , para dos frecuencias diferentes. Las gráficas muestran que existe una relación lineal entre Δn_{dc} y E_0^2 , para el intervalo de amplitudes estudiado, esto es, el experimento se realiza dentro del régimen de Kerr donde el acoplamiento de energía entre la partícula y el campo es menor que la energía térmica $k_B T$ (FREDERICQ y HOUSIER, 1973; O'KONSKI, 1976; STOYLOV, 1991). Todos los resultados que se han obtenido en este trabajo están dentro de este régimen.

Las medidas de dispersión dieléctrica se realizaron de la manera ya descrita en otros capítulos, utilizando un medidor HP 4284A, mientras que las medidas de movilidad electroforética fueron realizadas con un Malvern Zetasizer 2c.

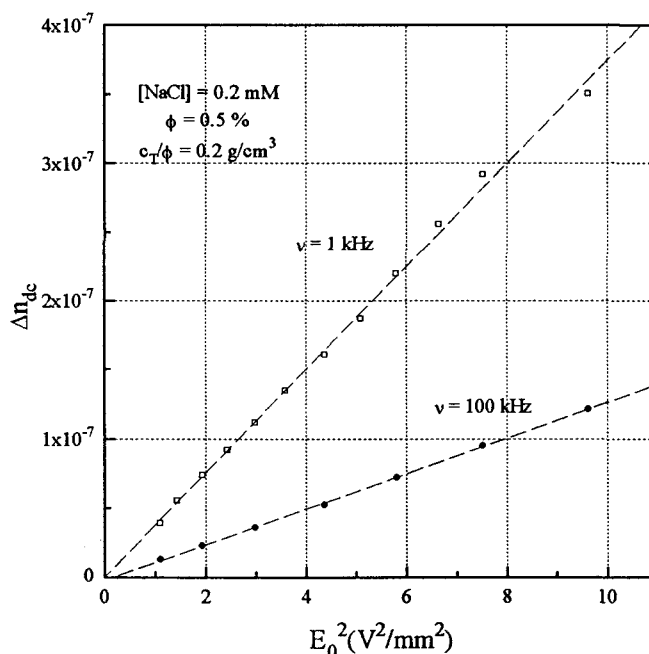


Figura 5.5.- Birrefringencia eléctrica en función del cuadrado del campo aplicado para dos frecuencias diferentes del pulso sinusoidal.

V.4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.4.1.- Caracterización electrocinética de las partículas de Teflón

La movilidad electroforética de las partículas de PTFE se ha medido para diferentes concentraciones de electrolito NaCl y con distintas cantidades de tensioactivo no iónico c_T . A partir de los datos de movilidad, se ha calculado el potencial zeta, tratando las partículas como esferas con un radio equivalente $R = 0.135 \mu\text{m}$ (BELLINI y cols., 1995). En particular, se ha utilizado el modelo numérico de O'BRIEN y WHITE (1978). Los resultados para el potencial zeta en las distintas condiciones ensayadas, se muestran en la Fig. 5.6. De acuerdo con los resultados obtenidos en condiciones similares por BELLINI y cols. (1995), para una fuerza iónica dada, la carga de las partículas está principalmente determinada por la cantidad de Triton X-100 adsorbido en la superficie de la partícula, que a su vez depende de la concentración de tensioactivo mediante el

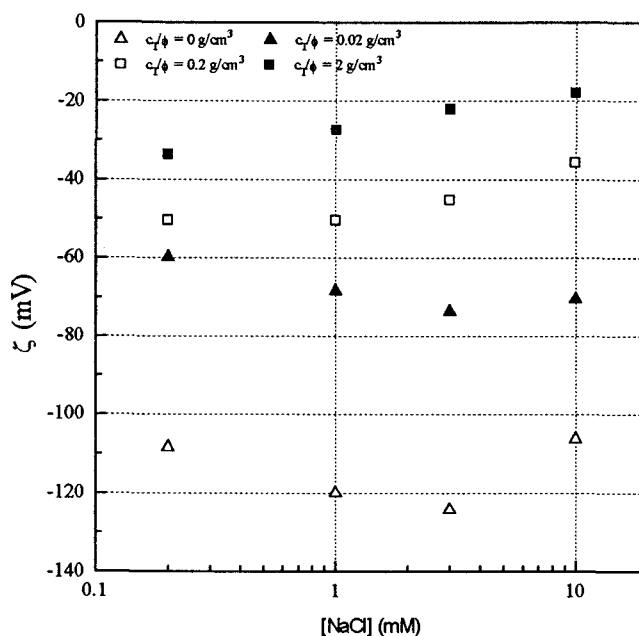


Figura 5.6.- Potencial zeta de las partículas de PTFE en función de la concentración de NaCl, para diferentes cantidades de Tritón X-100 (c_T)

cociente c_T/ϕ (concentración de Triton X-100 por unidad de fracción de volumen de la suspensión).

Cabe destacar los siguientes aspectos de esta figura:

- i) El potencial zeta, en valor absoluto, decrece significativamente cuando se aumenta la concentración de Triton X-100 entre 0 y 0.2 g/cm³. Esto es consecuencia de la adsorción competitiva entre los dos tipos de tensioactivos: el tensioactivo aniónico, que inicialmente estaba adsorbido en la superficie, va siendo retirado de la misma al aumentar la concentración de Triton.
- ii) El valor absoluto del potencial zeta muestra un máximo, al representarlo en función de la fuerza iónica, para las partículas con mayor carga superficial, esto es, cuando tenemos las concentraciones más bajas de Triton X-100. La existencia de este máximo ha sido encontrada por otros autores en otras suspensiones de látex, y puede ser debida, como, se ha descrito en otros capítulos, a la existencia de una capa de fibras de polímero ("hairy layer"), o de conductividad superficial adicional en la parte interna de la doble capa eléctrica (CHOW y TAKAMURA, 1988; HIDALGO-ÁLVAREZ, 1991; MIDMORE y HUNTER, 1988; ZUKOVSKI IV y SAVILLE, 1986).

V.4.2.- Constante Kerr de las suspensiones

En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestra la dispersión en frecuencia de la constante de Kerr específica $B(\omega)/\phi$, para diferentes valores de fuerza iónica y concentración de Triton X-100. A la hora de comparar estas medidas con las de dispersión dieléctrica, es conveniente definir el incremento normalizado de la constante de Kerr, como se indica a continuación:

$$X_B = \frac{B(\omega) - B_\infty}{B_0 - B_\infty} \quad (5.4)$$

donde $B_0 = B(\omega \rightarrow 0)$ y $B_\infty = B(\omega \rightarrow \infty)$. En las figuras 5.9 y 5.10, representamos X_B en función de la frecuencia para altas concentraciones de Triton ($c_T/\phi = 0.2$ y 2 g/cm³).

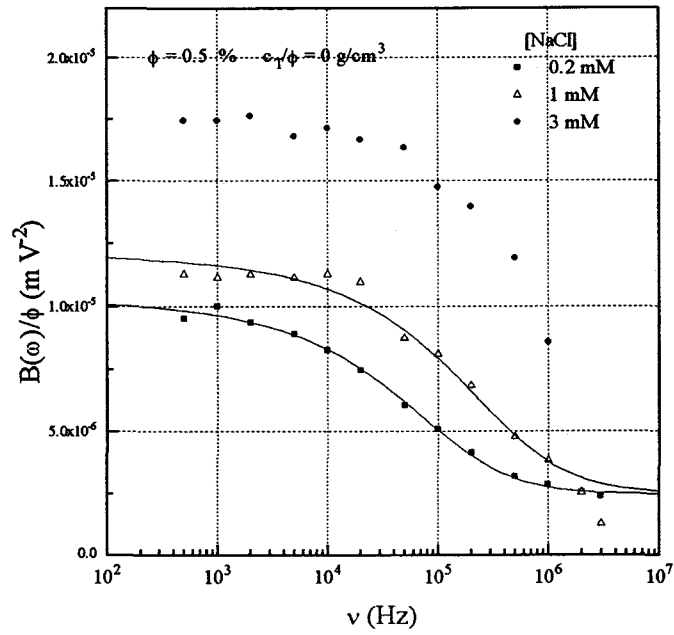


Figura 5.7.- Constante de Kerr específica en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, para diferentes concentraciones de electrolito.

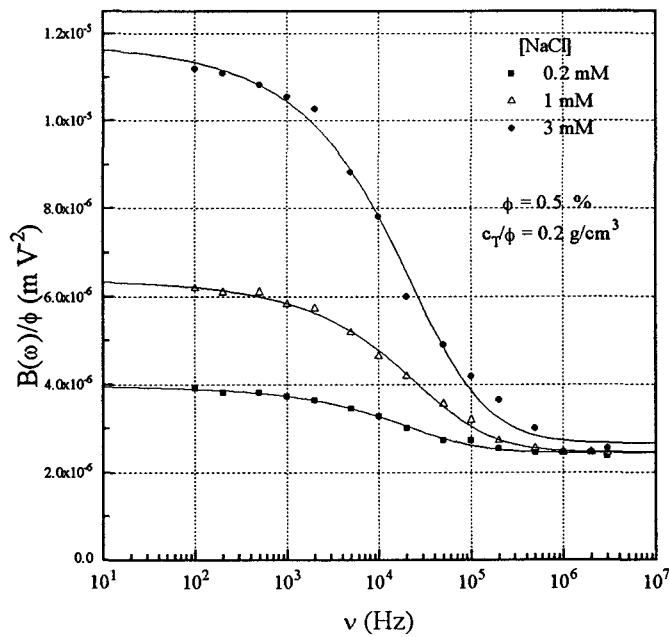


Figura 5.8.- Constante de Kerr específica en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, para diferentes concentraciones de electrolito.

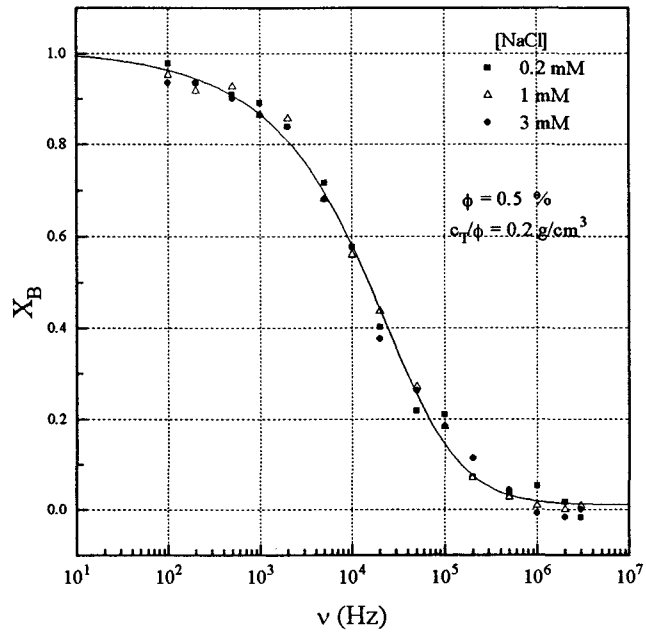


Figura 5.9.- Incremento normalizado de la constante de Kerr en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, para diferentes concentraciones de electrolito.

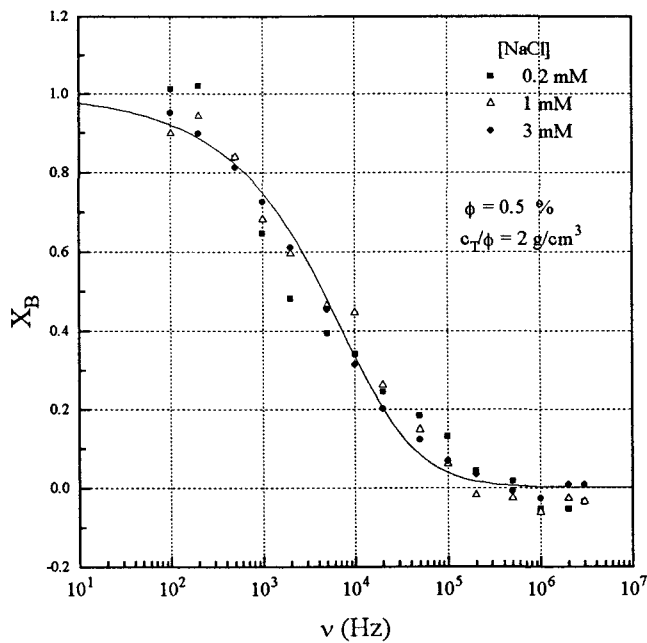


Figura 5.10.- Incremento normalizado de la constante de Kerr en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, para diferentes concentraciones de electrolito.

Los datos presentados en las Figuras 5.7-5.10 demuestran que la constante de Kerr depende fuertemente de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, decreciendo desde un valor máximo a baja frecuencia hacia otro menor (pero distinto de cero) a alta frecuencia. Además, el valor asintótico de alta frecuencia B_{∞} de la constante de Kerr es el esperado para una partícula dieléctrica alargada en un medio dieléctrico (FREDERICQ y HOUSIER, 1973; O'KONSKI, 1976; STOYLOV, 1991). Para su cálculo, es necesario conocer la birrefringencia intrínseca de las partículas, que puede medirse independientemente por dispersión de luz (DEGIORGIO y cols., 1994).

Por otro lado, la curva de dispersión de la constante de Kerr no es de tipo Debye, sino que puede describirse mediante la siguiente ecuación (FIXMAN, 1980):

$$B(\omega) - B_{\infty} = (B_0 - B_{\infty})F(\omega) = \frac{B_0 - B_{\infty}}{(1 + \sqrt{\omega \tau_s})(1 + \omega \tau_s)} \quad (5.5)$$

que ya ha sido descrita en el Capítulo III.

Las líneas continuas de las Fig. 5.7-5.10 representan el ajuste con la ec. (5.5) a los datos experimentales. En las situaciones en las que tanto la fuerza iónica como la concentración de tensioactivo añadido son pequeñas, la respuesta en frecuencia está desplazada hacia el límite experimental por la parte de alta frecuencia, con lo que para estos casos no es posible determinar con total seguridad la curva correcta que ajuste los datos experimentales.

Recordemos que la función $F(\omega)$ fue derivada por Fixman para calcular la dispersión de la parte real de la constante dieléctrica en suspensiones de polielectrolitos esféricos. Según el modelo de Fixman, el tiempo τ_s que aparece en la expresión de $F(\omega)$ viene dado por la siguiente expresión:

$$\tau_s = \frac{R^2}{2D} \quad (5.6)$$

donde, como ya vimos, D es el coeficiente de difusión de los contraiones y R el radio de las partículas esféricas.

Dado que tanto la dispersión dieléctrica como la constante de Kerr están relacionadas con la polarización de la doble capa eléctrica que rodea las partículas, no es sorprendente que ambas dispersiones estén descritas por la misma función $F(\omega)$. Para partículas que tienen simetría no esférica, tanto la polarizabilidad intrínseca, como la de la doble capa, son tensoriales, y el campo ejerce un momento sobre la partícula. La dispersión de tanto el incremento en la constante de Kerr y la constante dieléctrica está relacionada con el tiempo que tarda la doble capa eléctrica en polarizarse bajo la acción del campo aplicado, o bien relajar hacia su configuración de equilibrio cuando el campo se desconecta. Es fácil aceptar esta descripción cualitativa pero, como mencionábamos, es muy complicado describir cuantitativamente el proceso para partículas no esféricas.

Si comparamos las Figs. 5.7 y 5.8 observamos que la frecuencia de corte de $B(\omega)$ depende de la concentración de Triton X-100: la frecuencia característica disminuye al aumentar la concentración de tensioactivo. Este fenómeno no puede explicarse únicamente en términos del aumento de viscosidad debido a la presencia del tensioactivo. De hecho la viscosidad de una disolución de Triton en agua al 1% es sólo un 10% mayor que la viscosidad del agua pura.

Podemos señalar también que a altas concentraciones de tensioactivo no iónico, esto es, a bajos valores de $|\zeta|$, la forma de la dispersión es independiente de la fuerza iónica, como se puede ver en las Fig. 5.9 y 5.10. Por último, el valor de la constante de Kerr de la suspensión decrece tanto al aumentar la fuerza iónica a una concentración fija de Triton como al aumentar la cantidad de tensioactivo a una fuerza iónica constante.

V.4.3.- *Dispersión dieléctrica de las suspensiones*

En las Figuras 5.11-5.13 representamos el incremento dieléctrico específico $\Delta\epsilon_r'$ en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, para diferentes valores de la fuerza iónica y tensioactivo añadido. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales con la ecuación de Fixman (5.5).

Para comprobar si la forma de las curvas depende de la fuerza iónica, las normalizaremos al igual que se ha hecho en el apartado anterior. Utilizaremos la parte real del incremento dieléctrico normalizado definido como sigue:

$$X_e = \frac{\Delta\epsilon_r'(\omega)}{\Delta\epsilon_r'(\omega \rightarrow 0)} \quad (5.7)$$

donde $\Delta\epsilon_r'(\omega \rightarrow 0)$ es el valor de baja frecuencia del incremento dieléctrico,

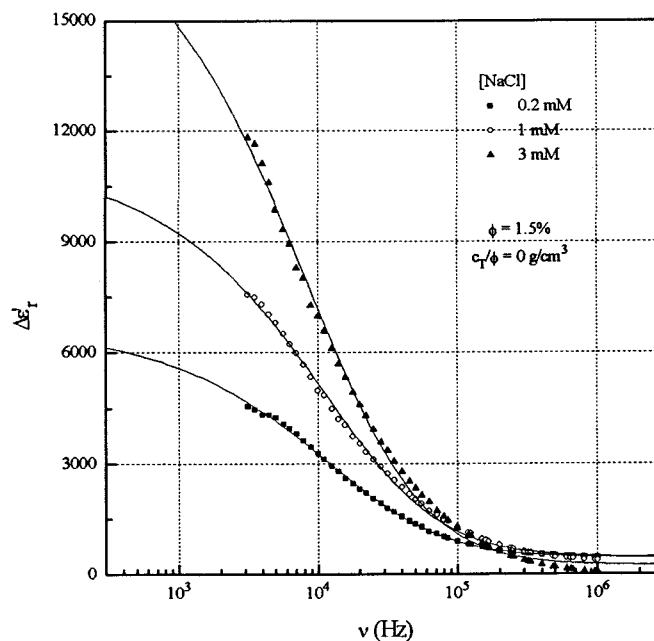


Figura 5.11.- Incremento dieléctrico de las suspensiones de PTFE en función de la frecuencia, para las condiciones indicadas.

SUSPENSIONES DE PARTÍCULAS ESFEROIDALES

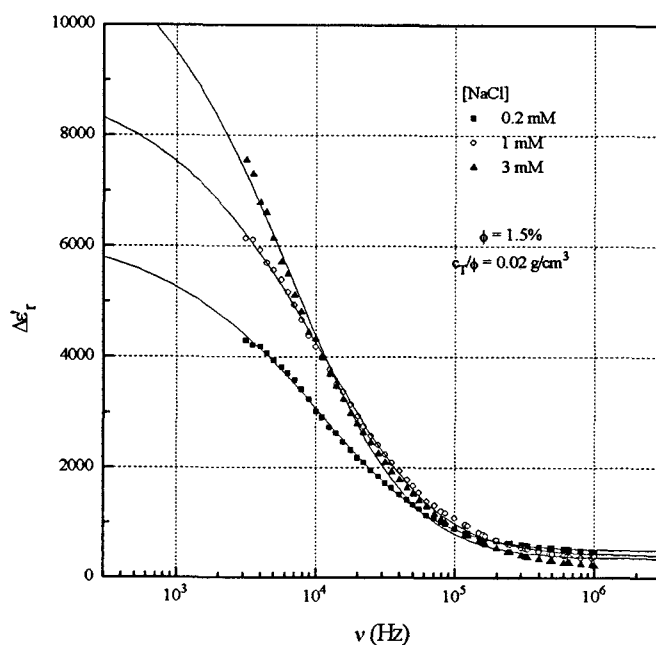


Figura 5.12.- Incremento dieléctrico de las suspensiones de PTFE en función de la frecuencia, para las condiciones indicadas.

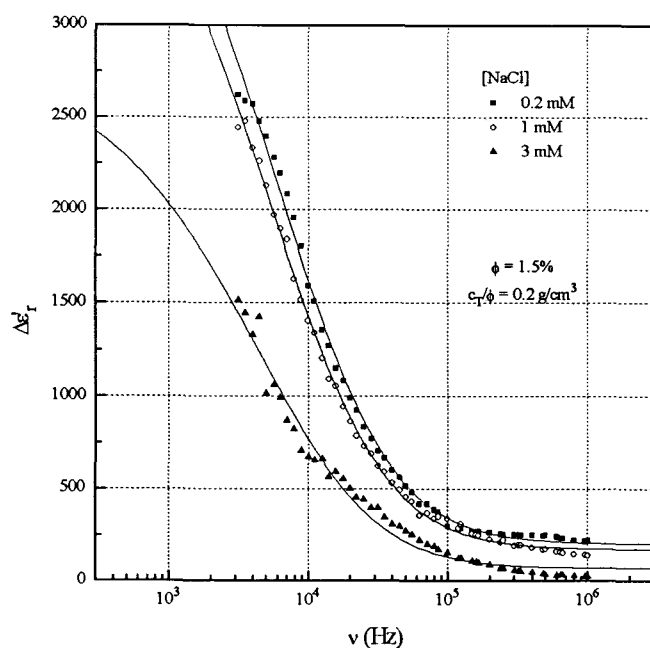


Figura 5.13.- Incremento dieléctrico de las suspensiones de PTFE en función de la frecuencia, para las condiciones indicadas.

calculado a partir de los parámetros del ajuste de Fixman. Los resultados de esta normalización se representan en las Figuras 5.14-5.16, de las que podemos destacar varios aspectos. En primer lugar, observamos que a altas frecuencias todas las curvas tienden a un valor nulo del incremento dieléctrico (es decir, la constante dieléctrica de la suspensión tiende al valor del electrolito), hecho que ya hemos destacado en los capítulos anteriores.

Por otro lado, se observa que la parte real del incremento dieléctrico se ajusta razonablemente bien a la función $F(\omega)$, excepto para el caso de la concentración de electrolito 3 mM, sobre todo para bajas concentraciones de tensioactivo no-iónico. Esto puede ser debido a que en estas condiciones experimentales nos hallamos en el límite de lo que puede conseguirse con nuestra metodología experimental.

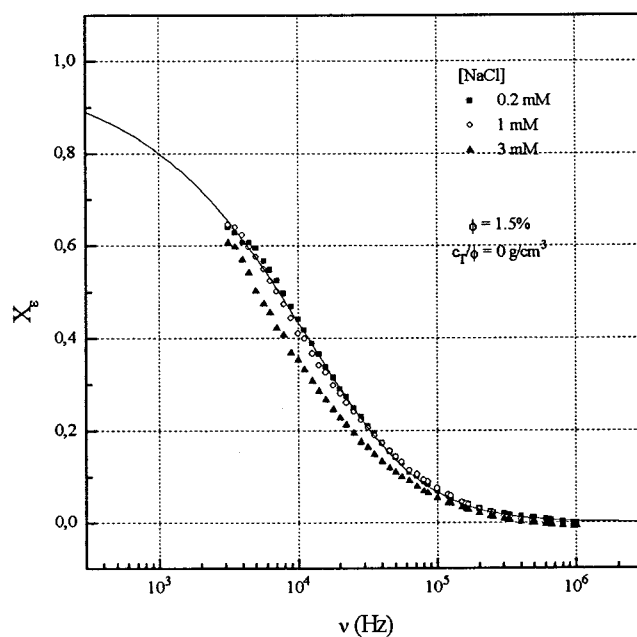


Figura 5.14.- Incremento dieléctrico normalizado de las suspensiones de PTFE en función de la frecuencia, para las condiciones indicadas.

SUSPENSIONES DE PARTÍCULAS ESFEROIDALES

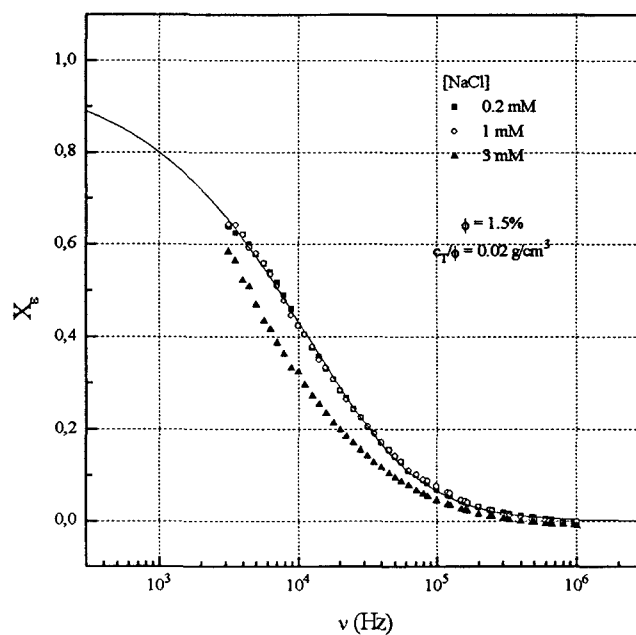


Figura 5.15.- Incremento dieléctrico normalizado de las suspensiones de PTFE en función de la frecuencia, para las condiciones indicadas.

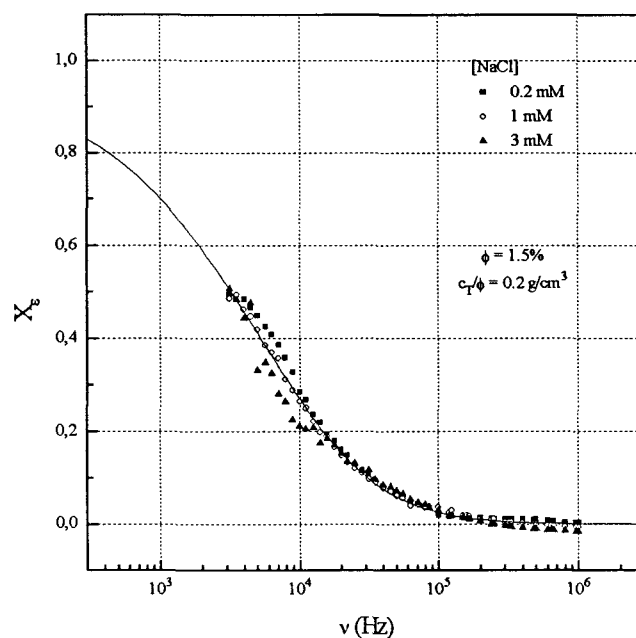


Figura 5.16.- Incremento dieléctrico normalizado de las suspensiones de PTFE en función de la frecuencia, para las condiciones indicadas.

V.4.4.- *Discusión: comparación entre birrefringencia y constante dieléctrica*

Las dependencias de $B(\omega)$ y $\Delta\epsilon_r'(\omega)$ con el potencial zeta son cualitativamente similares (compárense las Figuras 5.7-5.8 con las 5.11-5.13), y téngase en cuenta que el aumento de c_T/ϕ provoca sistemáticamente una disminución de $|\zeta|$: mientras mayor sea el potencial zeta mayor es la concentración de contraiones (y menor la de coiones) en la doble capa en equilibrio, y por tanto mayor será el momento dipolar inducido.

A la vista de estos resultados, cabría pensar que la otra variable de interés, la fuerza iónica, afectaría de igual modo a ambas variables. Sin embargo, las Figuras 5.7-5.8 y 5.9-5.13 demuestran que esto no es así: mientras que $B(\omega)$ decrece con la concentración de cloruro sódico (para todas las frecuencias analizadas) el incremento dieléctrico muestra un comportamiento contrario, es decir, un aumento con la fuerza iónica. En capítulos anteriores hemos discutido en detalle este comportamiento de $\Delta\epsilon_r'(\omega)$, por lo cabe ahora centrarse en el origen físico de la diferente tendencia de B con la fuerza iónica.

A falta de un tratamiento teórico válido para todo el intervalo de frecuencias estudiado limitaremos nuestra discusión a los valores de baja frecuencia de B y $\Delta\epsilon_r'$. MANTEGAZZA y cols (1998) han propuesto que la constante de Kerr de una suspensión de partículas esféricas es proporcional a la diferencia entre los coeficientes dipolares $C_0^{\parallel} - C_0^{\perp}$ (correspondientes a los momentos dipolares inducidos por el campo en un esferoide orientado, respectivamente, paralela y perpendicularmente al mismo, mientras que el incremento dieléctrico sería proporcional al valor medio $\langle C_0 \rangle = (C_0^{\parallel} + 2C_0^{\perp})/3$. Como sabemos, la teoría de DeLacey y White sólo proporciona información sobre este valor medio, pero O'BRIEN y WARD (1988) propusieron un tratamiento de la conductividad y movilidad electroforética de suspensiones de partículas esféricas (en presencia en todo caso de un campo eléctrico constante), a partir de la cual se pueden estimar los coeficientes dipolares C_0^{\parallel} y C_0^{\perp} a frecuencia cero. Las claves del distinto comportamiento de B y $\Delta\epsilon_r'$ estarían por tanto en

que B depende de la anisotropía del coeficiente dipolar inducido, mientras que el incremento dieléctrico depende de su valor medio; aunque este crezca con la fuerza iónica, la anisotropía disminuye (MANTEGAZZA y cols., 1998).

Por lo que se refiere a la respuesta en frecuencia de ambas magnitudes, las Figuras 5.7-5.10 y 5.11-5.16 muestra claramente que la función $F(\omega)$ de Fixman describe los dos fenómenos razonablemente bien. Se podrá hablar de acuerdo cuantitativo si los tiempos característicos τ_s , obtenidos a partir de los ajustes de $B(\omega)$ y $\Delta\epsilon_r'(\omega)$ dan resultados comparables. En la Figura 5.17 hemos representado τ_{sB} (tiempos deducidos del ajuste de la constante de Kerr) y $\tau_{s\epsilon}$ (correspondientes a relajación dieléctrica) en función del potencial zeta obtenido mediante medida de movilidad electroforética. Aunque existen incertidumbres experimentales evidentes, encontramos que τ_{sB} es sistemáticamente menor que $\tau_{s\epsilon}$, y además depende de ζ : mientras mayor es éste en valor absoluto, menor es τ_{sB} , aproximándose a $\tau_{s\epsilon}$ (por su parte, prácticamente independiente de ζ) sólo para los valores más pequeños de potencial electrocinético. A efectos de comparación,

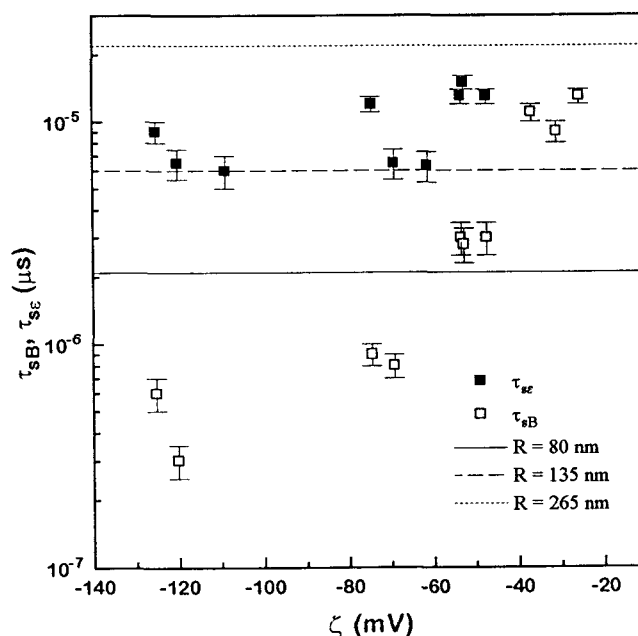


Figura 5.17.- Tiempos característicos en función del potencial zeta para las medidas dieléctricas y de birrefringencia

hemos incluido en esta Figura los valores del tiempo característico de relajación de la doble capa eléctrica ($\tau=2D/R^2$, siendo R el radio de la partícula, supuesta esférica), para esferas cuyo radio coincide con el valor medio de los esferoides de teflón ($R=135$ nm) o con sus semiejes mayor ($R=265$ nm) y menor ($R=80$ nm). Vemos que, en esencia, todos los valores de τ_{sB} y τ_{sc} se encuentran, para $|\zeta| < 80$ mV, en el intervalo de tiempos de relajación limitado por estos cálculos.

Puede darse una explicación cualitativa razonable para este hecho: para partículas casi esféricas es razonable pensar que las componentes de la diagonal del tensor de polarizabilidad tengan un mismo comportamiento frente a la frecuencia, de tal forma que la constante dieléctrica (proporcional a la polarizabilidad media) y la constante de Kerr (proporcional a la anisotropía de la polarizabilidad) deberían presentar la misma frecuencia de corte. Sin embargo, si la partícula presenta una fuerte anisotropía en su forma, las diferentes componentes diagonales del tensor de polarizabilidad tendrán frecuencias de

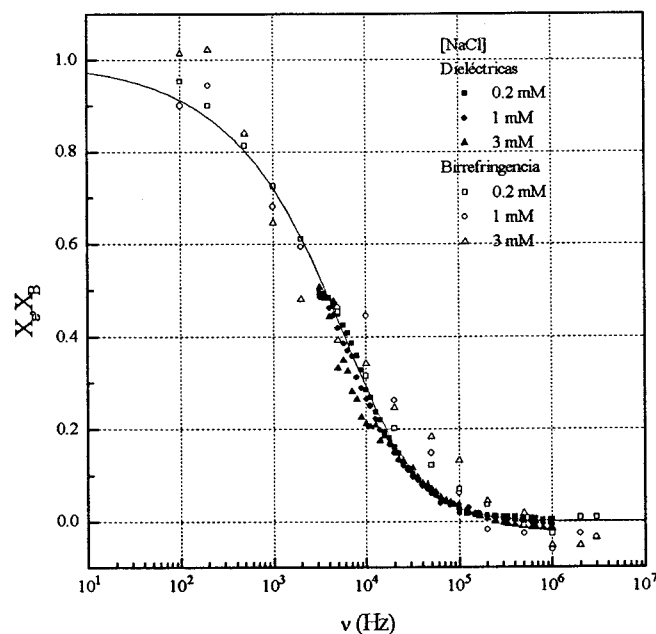


Figura 5.18.- Incrementos normalizados de constante dieléctrica y de Kerr, en función de la frecuencia, para la concentración mayor de tensioactivo

relajación distintas, por lo que no se debería esperar el mismo comportamiento para $\Delta\epsilon_r'(\omega)$ y $B(\omega)$.

En el límite de bajos potenciales zeta, vemos que ambas magnitudes se comportan de forma muy similar. Los resultados de la Figura 5.18 confirman el paralelismo entre las respuestas en frecuencia de $\Delta\epsilon_r'(\omega)$ y $B(\omega)$ para los potenciales zeta menores, es decir, para la mayor concentración de Triton estudiada en ambos experimentos. Debe recordarse que una disminución del potencial zeta no sólo disminuye el valor medio del momento dipolar inducido, sino también su anisotropía, con lo cuál las partículas se aproximan en su comportamiento a esferas, y en esta situación sólo tendrá sentido un único tiempo de relajación.

V.5.- BIBLIOGRAFÍA

BELLINI, T.; PIAZZA, R.; SOZZI, C. y DEGIORGIO, V. (1988), *Europhysics Letters* **7**, 561.

BELLINI, T.; DEGIORGIO, V.; MANTEGAZZA, F.; AJMONE-MARSAN F. y SCARNECCHIA, C. (1995), *J. Chem. Phys.* **103**, 8228.

CHOW, R.S. y TAKAMURA, K. (1988) *J. Colloid Interface Sci.* **125**, 226.

DEGIORGIO, V.; MANTEGAZZA, F.; GIARDINI, M.; PIAZZA, R. y BELLINI, T. (1993), *J. Physique IV* **3**, 129.

DEGIORGIO, V.; PIAZZA, R.; BELLINI, T. y VISCA, M. (1994), *Adv. Colloid Interface Sci.* **48**, 61.

DELGADO, A.V.; CARRIQUE, F.; ARROYO, F.J.; BELLINI, T.; MANTEGAZZA, F.; GIARDINI, M.E. y DEGIORGIO, V. (1997), *Colloids & Surfaces A*, En prensa.

DUKHIN, S.S y SHILOV, V.N. (1974), *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley; New York.

FIXMAN, M. (1980), *J. Chem. Phys.* **72**, 5177.

FREDERICQ, E. y HOUSIER, C. (1973), *Electric dichroism and electric birefringence*, Clarendon Press, Oxford.

GROSSE, C. y SHILOV, V.N. (1997), *J. Colloid Interface Sci.* **193**, 178.

HIDALGO-ÁLVAREZ, R. (1991), *Adv. Coll. Interface Sci.* **34**, 217.

HUNTER, R.J. (1989), *Foundations of Colloid Science, Vol. II*, Clarendon Press, Oxford.

KIELICH, S. (1981), *Molecular Unlinear Optics*, Nauka, Moscú.

KRAMER, H.; GRAF, C.; HAGENBÜCHLE, M.; JOHNER, C.; MARTIN, C.; SCHWIND, P. y WEBER, R. (1994), *J. Phys. II France* 4, 1061.

MANTEGAZZA, F.; GIARDINI, M.; PIAZZA, R. y DEGIORGIO, V. (1992), *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 8683.

MANTEGAZZA, F.; BELLINI, T.; DEGIORGIO, V.; ARROYO, F.J. y DELGADO, A.V. (1998), *J. Chem. Phys.*, Enviado.

MIDMORE, R.R. y HUNTER, R.J. (1988), *J. Colloid Interface Sci.* 122, 521.

O'BRIEN, R.W. y WARD, D.N. (1987), *J. Colloid Interface Sci.* 121, 402.

O'BRIEN, R.W. y WHITE, L.R. (1978), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 74, 1607.

O'KONSKI, C.T. y BERGMANN, K. (1962), *J. Phys. Chem.* 37, 1573.

O'KONSKI, C.T. (1976), *Molecular electro-optics*, Marcel Dekker, New York.

PEIKOV, V.; RADEVA, T.; STOYLOV, S.P. y HOFFMANN, H. (1996), *Progr. Colloid Polym. Sci.* 100, 64.

PIAZZA, R.; DEGIORGIO, V. y BELLINI, T. (1986a), *J. Opt. Soc. Amer. B* 3, 1642.

PIAZZA, R.; DEGIORGIO, V. y BELLINI, T. (1986b), *Opt. Comm.* 58, 400.

CAPÍTULO V

PIAZZA, R.; STAVANS, J.; BELLINI, T.; LENTI, D.; VISCA, M. y DEGIORGIO, V. (1990), *Progr. Colloid Polym. Sci.* **91**, 89.

POCKELS, F. (1906), *Zehrbuch der Kristaloptik*, Leipzig.

RUSSELL, W.B.; SAVILLE, D.A. y SCHOWALTER, W.R. (1989), *Colloidal Dispersions*, University Press, Cambridge.

STARK, J. (1914), *Elektrische spectralanalyse*, Leipzig.


STOYLOV, S.P. (1991), *Colloid electro-optics: theory, techniques, applications*, Academic Press Limited, Londres.

THURSTON, G.B. y BOWLING, D.I. (1969), *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 34.

WATANABE, H. y MORITA, A. (1984), *Adv. Chem. Phys.* **56**, 255.

WOOD, R.W. (1967), *Physical Optics*, Dover, New York.

ZUKOVSKI IV, C.F. y SAVILLE, D.A. (1986), *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 32.



CAPÍTULO VI.
CONCLUSIONES



Se describe en esta Memoria un análisis pormenorizado de las propiedades dieléctricas de suspensiones coloidales, con especial énfasis en los aspectos menos estudiados de este campo de la ciencia de coloides e interfases. Muchos autores consideran que este tipo de estudios es fructífero, tanto desde el punto de vista fundamental, por la amplia información que pueden suministrar sobre las características dinámicas y de equilibrio de la doble capa eléctrica que rodea a las partículas, como por sus posibles aplicaciones en tecnologías basadas en el empleo de suspensiones.

Del estudio realizado, se derivan las siguientes conclusiones y aportaciones originales:

A. Sobre los mecanismos responsables del comportamiento dieléctrico.

1. Se han analizado diversos modelos de la dinámica de la doble capa eléctrica en presencia de campos eléctricos externos, comparando sus predicciones y atendiendo igualmente a sus limitaciones. Este aspecto es importante, por cuanto sigue habiendo discrepancias entre determinaciones experimentales en muy diversos sistemas y cálculos teóricos.
2. Se ha generalizado la teoría de la dispersión dieléctrica para incluir mecanismos asociados a la existencia de flujos en la parte interna (capa de Stern) de la doble capa eléctrica (modelo DSL).
3. Se han integrado numéricamente las ecuaciones de este modelo general, analizando la magnitud y el sentido de los efectos que los parámetros del modelo (densidad y constante de disociación de sitios de adsorción en la capa de Stern, movilidad de los iones en la capa de Stern, capacidad de esta) tienen sobre el incremento dieléctrico de las suspensiones.

4. Igualmente, hemos considerado un modelo reciente, en cuya elaboración hemos participado, en el que se considera el efecto de un ión adicional (como H^+ u OH^-) tanto sobre la amplitud del incremento dieléctrico como sobre la frecuencia característica de la relajación dieléctrica. Se prevé aplicabilidad de este enfoque en sistemas para los cuales se analiza el efecto del pH del medio.

B. Sobre la respuesta dieléctrica de suspensiones diluidas.

1. Se ha puesto a punto el método de medida, basado en la determinación de la admitancia compleja de una célula calibrada llena de suspensión, en función de la frecuencia en el intervalo 1kHz-1MHz. Hemos usado la técnica de separación variable entre electrodos para corregir la admitancia medida del efecto de polarización de electrodos. Los resultados son muy reproducibles y de precisión comparable a los publicados hasta la fecha.
2. Las medidas se llevaron a cabo con suspensiones diluidas (fracción de volumen inferior al 4%) de un látex comercial de etilcelulosa, purificado en el desarrollo de este trabajo, y formado por partículas esféricas de radio próximo a 50 nm y escasa polidispersión.
3. Se ha analizado el efecto de la concentración del electrolito KCl y el pH sobre la constante dieléctrica de las suspensiones, encontrándose que:
 - a) Las suspensiones presentan un elevado incremento dieléctrico, con frecuencias de relajación características situadas en torno a $20-90 \times 10^3$ rad/s.
 - b) En todas ellas se observa el fenómeno de la dispersión, alcanzando un valor de constante dieléctrica próximo al del agua cuando la frecuencia alcanza valores de Mrad/s.

- c) El incremento dieléctrico, $\Delta\epsilon'$, crece, para todas las frecuencias con la concentración de electrolito. Se justifica este hecho cualitativamente considerando que la mayor densidad iónica en la doble capa provocará la aparición de momentos dipolares mayores al actuar el campo externo.
- d) $\Delta\epsilon'$, aumenta igualmente al elevarse el pH del medio. Las medidas de movilidad electroforética confirman una elevación del potencial zeta con el pH, lo cual puede igualmente justificar, en términos cualitativos, el efecto del pH.
4. Estas explicaciones cualitativas se cuantifican comparando los resultados con las predicciones de los modelos que se han propuesto para explicar el comportamiento dieléctrico de sistemas dispersos. El análisis basado en el modelo de DeLacey y White (en el que se considera que sólo los iones de la doble capa situados más allá del plano de deslizamiento participan en la polarización) indica que, si bien las tendencias experimentales de variación con la frecuencia, la concentración de KCl, y el pH son idénticas a las calculadas, la teoría subestima, hasta en un orden de magnitud, la respuesta dieléctrica del sistema.
5. Este hecho sugiere que el modelo DW no incluye todos los mecanismos de polarización de la doble capa eléctrica. Se propone por ello en la memoria utilizar la teoría del ión adicional de Razilov y cols. para explicar los resultados; nuestros resultados sugieren que la explicación más razonable para los elevados incrementos dieléctricos encontrados en suspensiones del látex de etilcelulosa es el reforzamiento mutuo de las oscilaciones de adsorción de los contraiones K^+ y H^+ en la capa de Stern.
6. Utilizando suspensiones de esferas de poliestireno de dos tamaños muy diferentes (diámetro 530 nm para la muestra L-530 y 23 nm para la L-23), se ha investigado igualmente el efecto del tamaño de partícula sobre la dispersión dieléctrica, encontrándose que:

a) Los tiempos característicos de relajación de las partículas más pequeñas son mucho mayores que los de la muestra L-530. Este hecho es explicable si se tiene en cuenta que en el sistema L-23 los iones han de recorrer, entre dos oscilaciones del campo, una distancia mucho más corta que en el L-530. La dispersión dieléctrica aparece así como una técnica extremadamente sensible a las variaciones de tamaño, y podría ser útil para detectar agregación en el sistema.

b) Se ha encontrado también que el incremento dieléctrico de L-530 es mucho más acentuado que el de las partículas de menor diámetro, debido a la mayor distancia de separación entre las perturbaciones de la densidad de carga positiva y negativa en ese caso.

7. Como en el caso del látex de etilcelulosa, la teoría DW subestima considerablemente el incremento dieléctrico observado para las partículas L-530 (las únicas en las que se pudo medir la movilidad electroforética y estimar por tanto el potencial zeta, parámetro de entrada de la teoría). Se llevó a cabo el análisis utilizando el modelo DSL desarrollado en este trabajo; se ha podido encontrar un ajuste satisfactorio de los datos experimentales de $\Delta\epsilon'$, y movilidad electroforética para dos concentraciones de electrolito. Estos resultados parecen confirmar que un modelo basado en capa de Stern dinámica es capaz de describir adecuadamente la respuesta dieléctrica de una suspensión de partículas con elevada carga superficial.
8. Se ha analizado el efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica de suspensiones diluidas de látex de etilcelulosa. Es este un campo en el que son particularmente escasos los datos experimentales, y en la investigación realizada se han detectado efectos importantes, algunos de los cuales no tienen explicación sencilla, basada exclusivamente -como pudiera pensarse- en los cambios del coeficiente de difusión de los iones con la temperatura. Específicamente:

a) Las suspensiones presentan una relajación con la frecuencia de su constante dieléctrica, tendiendo esta magnitud hacia el valor de la disolución de electrolito soporte, dependiente a su vez de la temperatura. Pero también a bajas frecuencias se observa una constante dieléctrica que disminuye al aumentar la temperatura, tal como en definitiva le ocurre al incremento dieléctrico a frecuencia cero. A la hora de abordar la comparación de estos resultados con las predicciones teóricas DW, se empezó por determinar la variación del potencial zeta con la temperatura, en un intento de explicar la disminución de $\Delta\epsilon'_r(0)$ sobre la base de desorción de carga superficial por efecto de la agitación térmica. Sin embargo, los datos de movilidad electroforética en función de la temperatura resultaron compatibles con un potencial ζ constante.

b) Del análisis teórico de la dependencia con la temperatura de $\Delta\epsilon'_r$, se deduce que tal disminución del incremento dieléctrico es en realidad intrínseca al fenómeno de la relajación dieléctrica, y puede relacionarse con la disminución de la concentración de iones en la doble capa de equilibrio (no en la superficie de la partícula) como consecuencia de la agitación térmica: a todos los efectos, la atmósfera iónica se hace más ancha.

c) La temperatura de la suspensión tiene también un importante efecto sobre su frecuencia característica de relajación, que aumenta desde 30 000 hasta 100 000 rad/s al pasar de 10 a 50 °C. Este fenómeno puede explicarse perfectamente teniendo en cuenta la mayor facilidad de movimiento de los iones al disminuir la viscosidad del medio acuoso.

C. Sobre el comportamiento dieléctrico de suspensiones concentradas

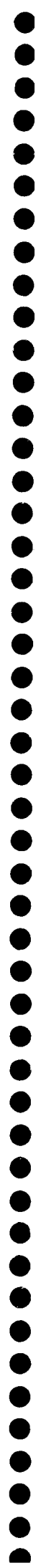
1. Se ha elaborado un modelo sencillo, basado en la teoría de Dukhin y Shilov, para explicar el comportamiento dieléctrico de suspensiones concentradas.

2. Se han comparado las predicciones del modelo con resultados experimentales obtenidos con suspensiones de esferas de etilcelulosa cuyas fracciones de volumen se variaron entre un 3 y un 16 %, en presencia de 1 mM KCl. Usando los datos de frecuencia crítica y amplitud del incremento dieléctrico medidos experimentalmente, se observó una dependencia de ambas magnitudes en excelente acuerdo con las predicciones del modelo. Los parámetros de ajuste calculados (correspondientes al incremento dieléctrico y la frecuencia crítica de suspensiones diluidas) son perfectamente razonables.
3. Dado que el modelo teórico está basado en la suposición de que el mecanismo responsable de la relajación dieléctrica es la difusión de volumen de los iones de la parte externa de la doble capa, se plantea el problema de predecir el comportamiento de suspensiones concentradas en el caso de que el mecanismo predominante sea la difusión superficial de iones (tangencialmente a la superficie de las partículas), encontrándose que estudios basados en dispersiones concentradas pueden ayudar a distinguir cuál de los dos mecanismos (si no ambos) estarán presentes. El análisis realizado en nuestras suspensiones confirma la validez del primer mecanismo, pero se simulan en la Memoria resultados de otros autores que podrían explicarse perfectamente en la suposición más general de que ambos mecanismos pueden actuar simultáneamente.

D. Partículas no esféricas: comportamiento dieléctrico y birrefringencia

1. En un intento de aproximación al problema de la relajación dieléctrica de partículas de geometría no esférica, con mayores posibilidades, en principio, de aplicación práctica, se han considerado partículas esferoidales de teflón en la última parte de este trabajo. La colaboración con el grupo del Profesor Degiorgio, de la Universidad de Pavía, Italia, permitió, en este caso, llevar a cabo estudios paralelos de birrefringencia eléctrica.

2. Se han realizado determinaciones del incremento dieléctrico y de la constante de Kerr (proporcional a la birrefringencia) en función de la concentración de cloruro sódico y del tensioactivo no iónico Triton X-100. Este último es capaz de reducir considerablemente la carga superficial de las partículas debido a la desorción de tensioactivo aniónico que provoca al adsorberse.
3. Ambos fenómenos dependen de igual manera de la concentración de Triton, lo que demuestra que la existencia del potencial eléctrico superficial subyace al origen de ambos: la disminución de carga superficial da lugar a una doble capa de equilibrio con menor concentración iónica, y por tanto, menores dipolos inducidos. Esto es cierto para partículas orientadas paralela o perpendicularmente al campo aplicado.
4. Sin embargo, el efecto de la fuerza iónica es opuesto en ambos fenómenos: mientras un aumento de la concentración de NaCl supone mayor incremento dieléctrico, la constante de Kerr disminuye en las mismas condiciones. No existe una teoría rigurosa de la dispersión dieléctrica o la birrefringencia para geometría esferoidal, por lo que la discusión ha de ser necesariamente cualitativa. Se sugiere en este trabajo que la diferencia entre los momentos dipolares inducidos en partículas paralelas (C_{\parallel}) y perpendiculares (C_{\perp}) decrece (la polarización es menos anisótropa), aunque ambos aumentan con la fuerza iónica. Se explican así las diferentes tendencias de la constante de Kerr y el incremento dieléctrico con la fuerza iónica.



APÉNDICE I

MODELO DE DUKHIN-SHILOV
Programa de cálculo



PROGRAMA DE CÁLCULO PARA OBTENER LA PREDICCIÓN DEL
INCREMENTO DIELECTRICO SEGÚN EL MODELO
DE DUKHIN-SHILOV

INSTRUCCIONES DE USO DEL PROGRAMA DUKHIN
(DISPONIBLE EN VELETA)

El programa cuyo listado presentamos a continuación permite calcular el INCREMENTO DE LA PARTE REAL DE LA CONSTANTE DIELECTRICA para suspensiones diluidas, dobles capas delgadas, campos aplicados pequeños, y frecuencias por debajo de la Maxwell-Wagner, utilizando el modelo de DUKHIN-SHILOV (1974).

El programa está preparado para trabajar a una temperatura de 25 °C. Si se desea trabajar a otra temperatura, habrá que entrar en el listado original y cambiar la temperatura y la viscosidad del agua a la temperatura elegida. Además, entre los datos de entrada, habrá que calcular previamente los valores de las conductividades límites equivalentes a dicha temperatura.

Los datos de entrada que el programa requiere son:

- Nombre del sistema
- Radio de la partícula en nm
- Valencia del coión (en valor absoluto)
- Valencia del contraión (en valor absoluto)
- Concentración molar del coión
- Concentración molar del contraión
- Conductividad límite equivalente del coión (unidades $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S eq}^{-1}$)
- Conductividad límite equivalente del contraión (unidades $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S eq}^{-1}$)
- Potencial zeta en mV

El programa llamará con el sufijo "-mas" a los coiones, y con el sufijo "-menos" a los contraiones.

APÉNDICE I

Los datos de salida del programa serán:

- Nombre del sistema
- κ
- κa
- Valor absoluto del potencial zeta en mV
- Concentración molar del coión y del contraión
- Frecuencia en rad/s e Incremento de la parte real de la constante Dieléctrica

Para compilar el programa se usa >F77 DUKHIN.FOR -O DUKHIN

LISTADO DEL PROGRAMA

```
C Programa de calculo de DELTA EPS segun teoria de Dukhin+Volojdia
C Ultima modificacion 23-06-97.
C
C*****
C DECLARACION DE VARIABLES *
C*****
C
DOUBLE PRECISION DELTAEPS(100),DIFUMENOS,DELTA,MMAS
DOUBLE PRECISION MMENOS,CONDMAS,CONDMENOS,DIFUMAS,GAMMAMAS
DOUBLE PRECISION EPS,EPS0,ETA,E,KB,TEMP,RMAS,RMENOS
DOUBLE PRECISION W(100),F(100)
DOUBLE PRECISION CONCMAS,CONCMENOS,ZETA,RZETA,RADIO,PI,AVOGAD
DOUBLE PRECISION DIFUEFEC,KDINF,GAMMAMENOS
DOUBLE PRECISION A,H,UMAS,UMENOS,B,KINF,CCERO,KAPPA,PHI

DOUBLE COMPLEX KC(100),KD(100)

INTEGER ZETAMAS,ZETAMENOS,T
CHARACTER*50 NOMBRE

C *****
C DATOS DE ENTRADA
C*****

WRITE (*,*) 'NOMBRE DEL SISTEMA'
READ (*,*) NOMBRE
WRITE (*,*) 'RADIO DE PARTICULA EN nm'
READ (*,*) RADIO
RADIO=RADIO*1D-9
C WRITE (*,*) 'Temperatura (°C)'
C READ (*,*) TEMP
TEMP=25.0D0
TEMP=TEMP+273.15D0
PHI=1.0D0
```



```

EPS=78.54D0
EPS0=8.8542D-12
E=1.6021892D-19
ETA=0.8904D-3
PI=3.141592D0
AVOGAD=6.022045D23
KB=1.380662D-23

```

```

WRITE (*,*) 'Valencia del coion (Valor Absoluto)'
READ (*,*) ZETAMAS
WRITE (*,*) 'Valencia del contraion (Valor Absoluto)'
READ (*,*) ZETAMENOS
WRITE (*,*) 'Concentracion molar del coion'
READ (*,*) CONCMAS
WRITE (*,*) 'Concentracion molar del contraion'
READ (*,*) CONCMENOS
CCERO=CONCMAS*1.0D3/ZETAMENOS

```

```

WRITE (*,*) 'COND. LIM. EQUIVALENTE DEL COION (u. prac)'
READ (*,*) CONDMAS
WRITE (*,*) 'COND. LIM. EQUIVALENTE DEL CONTRAION (u.prac)'
READ (*,*) CONDMENOS
DIFUMAS=CONDMAS*1.0D-4*KB*TEMP/(E**2*AVOGAD)
DIFUMENOS=CONDMENOS*1.0D-4*KB*TEMP/(E**2*AVOGAD)

```

```

KINF=CONCMAS*ZETAMAS**2*(CONDMAS*1D-4)*1D3 +
* CONCMENOS*ZETAMENOS**2*(CONDMENOS*1D-4)*1D3

```

```

CONCMAS=CONCMAS*AVOGAD*1000.0D0
CONCMENOS=CONCMENOS*AVOGAD*1000.0D0

```

```

WRITE (*,*) 'POTENCIAL ZETA (mV)'
READ (*,*) ZETA
ZETA=DABS(ZETA)
ZETA=ZETA*1.0D-3
RZETA=E*ZETA/(KB*TEMP)

```

```

C *****

```

```

C CALCULO

```

```

C *****

```

```

DELTA=(DIFUMENOS-DIFUMAS)/(DIFUMAS*ZETAMAS + DIFUMENOS*ZETAMENOS)
DIFUEFEC=DIFUMAS*DIFUMENOS*(ZETAMAS + ZETAMENOS)/(DIFUMAS*ZETAMAS
* + DIFUMENOS*ZETAMENOS)

```

```

C *****CALCULO DE KAPPA*****

```

```

KAPPA=0.0D0
KAPPA=KAPPA + CONCMAS*ZETAMAS**2
KAPPA=KAPPA + CONCMENOS*ZETAMENOS**2
KAPPA=KAPPA*E**2
KAPPA=KAPPA/(EPS*EPS0*KB*TEMP)
KAPPA=DSQRT(KAPPA)

```

```

C*****

```

APÉNDICE I

```

GAMMAMAS=(2*ZETAMAS*CCERO/KAPPA)*(DEXP(-ZETAMAS*RZETA/2)-1)

GAMMAMENOS=(2*ZETAMAS*CCERO/KAPPA)*(DEXP(ZETAMAS*RZETA/2)-1)
MMAS=(2*EPS*EPS0/(3*ETA*DIFUMAS))*(KB*TEMP/(ZETAMAS*E))**2

MMENOS=(2*EPS*EPS0/(3*ETA*DIFUMENOS))
MMENOS=MMENOS*(KB*TEMP/(ZETAMENOS*E))**2
RMAS=2*GAMMAMAS/(ZETAMAS*RADIO*CCERO)
RMAS=RMAS+6*MMAS*(GAMMAMAS/(ZETAMAS*RADIO*CCERO))
RMAS=RMAS+6*MMAS*(ZETAMAS*RZETA/(KAPPA*RADIO))

RMENOS=2*GAMMAMENOS/(ZETAMENOS*RADIO*CCERO)
RMENOS=RMENOS+6*MMENOS*(GAMMAMENOS/(ZETAMENOS*RADIO*CCERO))
RMENOS=RMENOS-6*MMENOS*(ZETAMENOS*RZETA/(KAPPA*RADIO))

A=4+RMAS+RMENOS-ZETAMAS*DELTA*(RMAS-RMENOS)

UMAS=(48*MMAS/(KAPPA*RADIO))*DLOG(DCOSH(ZETAMAS*RZETA/4))

UMENOS=(48*MMENOS/(KAPPA*RADIO))*DLOG(DCOSH(ZETAMAS*RZETA/4))

H=((RMAS-RMENOS)*(1-ZETAMAS**2*DELTA**2)-UMAS+UMENOS+ZETAMAS*
* DELTA*(UMAS+UMENOS))/(ZETAMAS*A)

B=(RMAS+2)*(RMENOS+2)-UMAS-UMENOS-(UMAS*RMENOS+UMENOS*RMAS)/2

KDINF=(RMAS+RMENOS-2-ZETAMAS*DELTA*(RMAS-RMENOS))/
* (RMAS+RMENOS+4-ZETAMAS*DELTA*(RMAS-RMENOS))

DO T=1,100
F(T)=10.0D0**(T/10.0D0)
W(T)=DSQRT((F(T)*RADIO**2)/(2*DIFUEFEC))
KC(T)=((3*ZETAMAS*(RMAS-RMENOS))/2)*(1+W(T)+(0.0D0,1.0D0)*W(T))/
* (((0.0D0,1.0D0)*W(T)**2*A)+(1+W(T)+(0.0D0,1.0D0)*W(T))*B)
KD(T)=KDINF-KC(T)*H

DELTAEPS(T)=DREAL(KD(T))+(KINF/(F(T)*EPS*EPS0))*DIMAG(KD(T))
DELTAEPS(T)=DELTAEPS(T)*3.0D0*EPS*PHI


WRITE (*,*) F(T),DELTAEPS(T)
END DO

C*****
C ABRIMOS FICHERO DE SALIDA
C*****
OPEN(1,FILE='SALIDA.DAT')
WRITE (1,*) NOMBRE
WRITE (1,*) 'KAPPA=',KAPPA
WRITE (1,*) 'KAPPA*A', KAPPA*RADIO
WRITE (1,*) 'POTENCIAL ZETA (valor absoluto) = ', ZETA*1000
WRITE (1,*) 'CONCENTRACION COION ', ' CONTRAION'

```

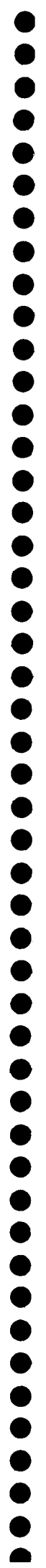
```
CONCMAS=CONCMAS*1.0D-3/AVOGAD
CONCMENOS=CONCMENOS*1.0D-3/AVOGAD
WRITE (1,*) CONCMAS,CONCMENOS
WRITE (1,*) '*****'
WRITE (1,*) 'FREQUENCIA(RAD/S)', 'DELTAEPSILON'
DO T=1,100
    WRITE (1,*) F(T),DELTAEPS(T)
END DO
CLOSE(1)
END
```





APÉNDICE II

MODELO DSL
Aspectos numéricos



A.II.1.- ECUACIONES DE PARTIDA

Recuérdese que nuestro objetivo es la resolución del sistema de ecuaciones (2.89)-(2.94), con las condiciones de contorno expresadas por (2.95)-(2.96) a excepción de la correspondiente a ϕ_j , que ha de modificarse según expresa la ec. (2.106), si se ha de tener en cuenta la conductancia superficial. Nuestro primer paso será considerar separadamente las ecuaciones correspondientes a las partes real e imaginaria de las magnitudes implicadas (ejemplo: $F(r) = F'(r) + iF''(r)$). La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales resultante puede suponer importantes problemas numéricos debido a la gran diferencia en órdenes de magnitud que existe entre algunos términos de dichas ecuaciones, o que puede aparecer al variar la frecuencia en el intervalo deseado. Por ello, se ha realizado en primer lugar un conjunto de cambios de variable que nos permitirá trabajar sólo con formas adimensionales. Los cambios han sido los siguientes:

$$\begin{aligned}
 x &= \kappa r \\
 \tilde{\phi}'_j &= \kappa \phi'_j, & \tilde{\phi}''_j &= \kappa \phi''_j & (j=1,2,\dots,N) \\
 \tilde{\psi}' &= \kappa \psi', & \tilde{\psi}'' &= \kappa \psi'' \\
 \tilde{\Psi}^{(0)} &= \frac{e}{k_B T} \Psi^{(0)} \\
 \tilde{\mu}' &= \frac{\eta e}{\epsilon_{rd} \epsilon_0 k_B T} \mu', & \tilde{\mu}'' &= \frac{\eta e}{\epsilon_{rd} \epsilon_0 k_B T} \mu'' \\
 \tilde{\Lambda}_j &= \frac{\epsilon_{rd} \epsilon_0 k_B T}{z_j e^2 \eta} \lambda_j & (j=1,2,\dots,N) \\
 \tilde{F}' &= \frac{\kappa \eta e}{\epsilon_{rd} \epsilon_0 k_B T} F', & \tilde{F}'' &= \frac{\kappa \eta e}{\epsilon_{rd} \epsilon_0 k_B T} F'' \\
 \tilde{c}_j &= \frac{c_j}{\sum_{j=1}^N c_j z_j^2} = \frac{n_j^\infty}{\sum_{j=1}^N n_j^\infty z_j^2} & (j=1,2,\dots,N)
 \end{aligned}
 \tag{A.II.1}$$

Con ello, y desarrollando los operadores diferenciales se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones en las nuevas variables:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\tilde{\phi}'_j}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\tilde{\phi}'_j}{dx} - \frac{2}{x^2} \tilde{\phi}'_j - \frac{\omega\lambda_j}{k_B T \kappa^2} \tilde{\phi}''_j - \frac{\omega\lambda_j}{k_B T \kappa^2} \tilde{\psi}'' &= z_j \left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(0)}}{dx} \right) \left[\frac{d\tilde{\phi}'_j}{dx} - \tilde{\Lambda}_j \tilde{\mu}' - \frac{2}{x} \tilde{\Lambda}_j \tilde{F}' + 1 \right] \\ \frac{d^2\tilde{\phi}''_j}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\tilde{\phi}''_j}{dx} - \frac{2}{x^2} \tilde{\phi}''_j - \frac{\omega\lambda_j}{k_B T \kappa^2} \tilde{\phi}'_j - \frac{\omega\lambda_j}{k_B T \kappa^2} \tilde{\psi}' &= z_j \left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(0)}}{dx} \right) \left[\frac{d\tilde{\phi}''_j}{dx} - \tilde{\Lambda}_j \tilde{\mu}'' - \frac{2}{x} \tilde{\Lambda}_j \tilde{F}'' \right] \\ \frac{d^2\tilde{\psi}'}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\tilde{\psi}'}{dx} - \frac{2}{x^2} \tilde{\psi}' - \sum_{j=1}^N z_j^2 \tilde{c}_j \exp[-z_j \tilde{\Psi}^{(0)}] (\tilde{\phi}'_j + \tilde{\psi}') &= 0 \\ \frac{d^2\tilde{\psi}''}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\tilde{\psi}''}{dx} - \frac{2}{x^2} \tilde{\psi}'' - \sum_{j=1}^N z_j^2 \tilde{c}_j \exp[-z_j \tilde{\Psi}^{(0)}] (\tilde{\phi}''_j + \tilde{\psi}'') &= 0 \\ \frac{d^4\tilde{F}'}{dx^4} + \frac{4}{x} \frac{d^3\tilde{F}'}{dx^3} - \frac{4}{x^2} \frac{d^2\tilde{F}'}{dx^2} &= - \left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(0)}}{dx} \right) \sum_{j=1}^N z_j^2 \tilde{c}_j \exp[-z_j \tilde{\Psi}^{(0)}] \left(\frac{\tilde{\phi}'_j}{x} + 1 \right) \\ \frac{d^4\tilde{F}''}{dx^4} + \frac{4}{x} \frac{d^3\tilde{F}''}{dx^3} - \frac{4}{x^2} \frac{d^2\tilde{F}''}{dx^2} &= - \left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(0)}}{dx} \right) \sum_{j=1}^N z_j^2 \tilde{c}_j \exp[-z_j \tilde{\Psi}^{(0)}] \left(\frac{\tilde{\phi}''_j}{x} + 1 \right) \end{aligned} \quad (\text{A.II.2})$$

con condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \tilde{F}'(\kappa a) &= -\frac{\tilde{\mu}'}{2} \kappa a, & \tilde{F}''(\kappa a) &= -\frac{\tilde{\mu}''}{2} \kappa a \\ \frac{d\tilde{F}'}{dx}(\kappa a) &= -\frac{\tilde{\mu}'}{2}, & \frac{d\tilde{F}''}{dx}(\kappa a) &= -\frac{\tilde{\mu}''}{2} \\ \frac{d\tilde{\phi}'_j}{dx}(\kappa a) - \frac{2\delta_j}{\kappa a} \tilde{\phi}'_j(\kappa a) &= 2\delta_j - 1, & \frac{d\tilde{\phi}''_j}{dx}(\kappa a) - \frac{2\delta_j}{\kappa a} \tilde{\phi}''_j(\kappa a) &= 0 \\ \frac{d\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a) - \frac{\epsilon_I}{\epsilon_{rd} \kappa a} \tilde{\psi}'(\kappa a) &= \frac{\epsilon_{rd} - \epsilon_I}{\epsilon_{rd}}, & \frac{d\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a) - \frac{\epsilon_I}{\epsilon_{rd} \kappa a} \tilde{\psi}''(\kappa a) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.II.3})$$

Como vemos se trata de un sistema de dos ecuaciones diferenciales lineales no homogéneas de cuarto orden, y $2N+2$ de segundo orden para las $2N+4$

funciones incógnita. Existen por tanto $2N+6$ soluciones linealmente independientes del sistema homogéneo. Tendremos en cuenta, en primer lugar, que el comportamiento asintótico de las funciones $\tilde{\phi}_j(x)$ y $\tilde{\psi}(x)$ viene dado por:

$$\begin{pmatrix} \tilde{\phi}_1 \\ \tilde{\phi}_2 \\ \dots \\ \tilde{\phi}_N \\ \tilde{\psi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{00} & R_{01} & \dots & R_{0N-1} & R_{0N} \\ R_{10} & R_{11} & \dots & R_{1N-1} & R_{1N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ R_{N-10} & R_{N-11} & \dots & R_{N-1N-1} & R_{N-1N} \\ R_{N0} & R_{N1} & \dots & R_{NN-1} & R_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{C}_0 \tilde{x}_0 \\ \tilde{C}_1 \tilde{x}_1 \\ \dots \\ \tilde{C}_{N-1} \tilde{x}_{N-1} \\ \tilde{C}_N \tilde{x}_N \end{pmatrix} \quad (\text{A.II.4})$$

donde:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_j &= \kappa^3 C_j \\ \tilde{x}_j &= \frac{x_j}{\kappa^2} \end{aligned} \quad (\text{A.II.5})$$

estando C_j y X_j definidos por las ecuaciones (2.97) y (2.99), respectivamente. Por otro lado, la forma asintótica de $\tilde{F}(x)$ es:

$$\tilde{F}(x) = \tilde{C}_{N+1} + \frac{\tilde{C}_{N+2}}{x^2} \quad (\text{A.II.6})$$

donde las nuevas constantes \tilde{C}_{N+1} y \tilde{C}_{N+2} vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{N+1} &= \frac{\kappa \eta e}{\epsilon_{rd} \epsilon_0 k_B T} C_{N+1} \\ \tilde{C}_{N+2} &= \frac{\kappa^3 \eta e}{\epsilon_{rd} \epsilon_0 k_B T} C_{N+2} \end{aligned} \quad (\text{A.II.7})$$

Para encontrar las soluciones linealmente independientes del sistema homogéneo se procede de la siguiente manera: para cada valor del índice k ($k=1,2,\dots,2N+6$), que designa las posibles soluciones, supondremos que los

coeficientes asintóticos son:

$${}^k c_j = \delta_{jk}, \quad (j=1,2,\dots,2N+6) \quad (\text{A.II.8})$$

y se resuelve el sistema comenzando la integración a distancias suficientemente grandes como para que sean válidas las formas asintóticas propuestas. De este modo se obtiene el conjunto de funciones complejas solución del sistema homogéneo, a partir de las cuales se obtiene como solución general del sistema homogéneo el siguiente conjunto de combinaciones lineales:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_{jh} &= \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k \tilde{\phi}_j \\ \tilde{\psi}_h &= \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k \tilde{\psi} \\ \tilde{F}_h &= \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k \tilde{F} \end{aligned} \quad (\text{A.II.9})$$

donde los coeficientes \tilde{c}_k ($k=1,2,\dots,2N+6$) se relacionan con las constantes complejas \tilde{C}_k mediante:

$$\tilde{C}_k = \tilde{c}_{2k+1} + i\tilde{c}_{2k+2}, \quad (k=0,1,\dots,N+2) \quad (\text{A.II.10})$$

El siguiente paso es encontrar la solución particular del sistema completo que puede expresarse como (DeLACEY, E.H.B. y WHITE, L.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 77 (1981) 2007):

$$\begin{pmatrix} \{\tilde{\phi}_{jp}\} \\ \tilde{\psi}_p \\ \tilde{F}_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{ {}^0 \tilde{\phi}_j \} \\ {}^0 \tilde{\psi} \\ {}^0 \tilde{F} \end{pmatrix} + \tilde{\mu}' \begin{pmatrix} \{ {}^R \tilde{\phi}_j \} \\ {}^R \tilde{\psi} \\ {}^R \tilde{F} \end{pmatrix} + \tilde{\mu}'' \begin{pmatrix} \{ {}^I \tilde{\phi}_j \} \\ {}^I \tilde{\psi} \\ {}^I \tilde{F} \end{pmatrix} \quad (\text{A.II.11})$$

En esta ecuación $\tilde{\mu}'$ y $\tilde{\mu}''$ no se conocen todavía, por lo que tendremos que calcular las tres soluciones particulares independientes de esta ecuación. Obtendremos $\{ {}^0 \tilde{\phi}_j \}$, ${}^0 \tilde{\psi}$, ${}^0 \tilde{F}$ haciendo $\tilde{\mu}'$ y $\tilde{\mu}''$ cero en la ecuación (2.89) y resolviendo el sistema no homogéneo desde $x=x_0$ hasta $x=\kappa a$; el procedimiento

se repite haciendo $\tilde{\mu}' = 1$ para obtener las funciones $\{\tilde{\phi}_j\}$, ${}^R\tilde{\psi}$, ${}^R\tilde{F}$, y haciendo $\tilde{\mu}'' = 1$ se tendrán las funciones $\{{}^I\tilde{\phi}_j\}$, ${}^I\tilde{\psi}$, ${}^I\tilde{F}$.

A.II.2.- SOLUCIÓN GENERAL. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DIPOLAR

La solución general se obtendrá como suma de la solución particular más la general del sistema homogéneo:

$$\begin{pmatrix} \{\tilde{\phi}'_j+i\tilde{\phi}''_j\} \\ \tilde{\psi}'_i+i\tilde{\psi}''_i \\ \tilde{F}'_i+i\tilde{F}''_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{ {}^0\tilde{\phi}'_j+i {}^0\tilde{\phi}''_j \} \\ {}^0\tilde{\psi}'_i+i {}^0\tilde{\psi}''_i \\ {}^0\tilde{F}'_i+i {}^0\tilde{F}''_i \end{pmatrix} + \tilde{\mu}' \begin{pmatrix} \{ {}^R\tilde{\phi}'_j+i {}^R\tilde{\phi}''_j \} \\ {}^R\tilde{\psi}'_i+i {}^R\tilde{\psi}''_i \\ {}^R\tilde{F}'_i+i {}^R\tilde{F}''_i \end{pmatrix} + \tilde{\mu}'' \begin{pmatrix} \{ {}^I\tilde{\phi}'_j+i {}^I\tilde{\phi}''_j \} \\ {}^I\tilde{\psi}'_i+i {}^I\tilde{\psi}''_i \\ {}^I\tilde{F}'_i+i {}^I\tilde{F}''_i \end{pmatrix} + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k \begin{pmatrix} \{ {}^k\tilde{\phi}'_j+i {}^k\tilde{\phi}''_j \} \\ {}^k\tilde{\psi}'_i+i {}^k\tilde{\psi}''_i \\ {}^k\tilde{F}'_i+i {}^k\tilde{F}''_i \end{pmatrix} \quad (\text{A.II.12})$$

que sustituida en las ecuaciones (A.II.3) nos permite escribir el siguiente sistema algebraico de $2N+6$ ecuaciones lineales con $2N+6$ incógnitas ($\tilde{\mu}'$, $\tilde{\mu}''$, \tilde{c}_0 , \tilde{c}_{2N+2}) (la forma asintótica de la función F exige que \tilde{c}_{2N+3} y \tilde{c}_{2N+4} sean cero):

$$\begin{aligned} {}^0\tilde{F}'_i(\kappa a) + \tilde{\mu}' {}^R\tilde{F}'_i(\kappa a) + \tilde{\mu}'' {}^I\tilde{F}'_i(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k\tilde{F}'_i(\kappa a) &= -\frac{\tilde{\mu}'}{2}\kappa a \\ {}^0\tilde{F}''_i(\kappa a) + \tilde{\mu}' {}^R\tilde{F}''_i(\kappa a) + \tilde{\mu}'' {}^I\tilde{F}''_i(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k\tilde{F}''_i(\kappa a) &= -\frac{\tilde{\mu}''}{2}\kappa a \\ \frac{d {}^0\tilde{F}'_i}{dx}(\kappa a) + \tilde{\mu}' \frac{d {}^R\tilde{F}'_i}{dx}(\kappa a) + \tilde{\mu}'' \frac{d {}^I\tilde{F}'_i}{dx}(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k \frac{d {}^k\tilde{F}'_i}{dx}(\kappa a) &= -\frac{\tilde{\mu}'}{2} \\ \frac{d {}^0\tilde{F}''_i}{dx}(\kappa a) + \tilde{\mu}' \frac{d {}^R\tilde{F}''_i}{dx}(\kappa a) + \tilde{\mu}'' \frac{d {}^I\tilde{F}''_i}{dx}(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k \frac{d {}^k\tilde{F}''_i}{dx}(\kappa a) &= -\frac{\tilde{\mu}''}{2} \\ \frac{d {}^0\tilde{\phi}'_j}{dx}(\kappa a) + \tilde{\mu}' \frac{d {}^R\tilde{\phi}'_j}{dx}(\kappa a) + \tilde{\mu}'' \frac{d {}^I\tilde{\phi}'_j}{dx}(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k \frac{d {}^k\tilde{\phi}'_j}{dx}(\kappa a) - \\ -\frac{2\delta_j}{\kappa a} \left[{}^0\tilde{\phi}'_j(\kappa a) + \tilde{\mu}' {}^R\tilde{\phi}'_j(\kappa a) + \tilde{\mu}'' {}^I\tilde{\phi}'_j(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k\tilde{\phi}'_j(\kappa a) \right] &= 2\delta_j - 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{d}{dx} {}^0\tilde{\phi}_j''(\kappa a) + \tilde{\mu}' \frac{d}{dx} {}^R\tilde{\phi}_j''(\kappa a) + \tilde{\mu}'' \frac{d}{dx} {}^I\tilde{\phi}_j''(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k \frac{d}{dx} {}^k\tilde{\phi}_j''(\kappa a) - \\
 & - \frac{2\delta_j}{\kappa a} \left[{}^0\tilde{\phi}_j''(\kappa a) + \tilde{\mu}' {}^R\tilde{\phi}_j''(\kappa a) + \tilde{\mu}'' {}^I\tilde{\phi}_j''(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k\tilde{\phi}_j''(\kappa a) \right] = 0 \\
 & \frac{d}{dx} {}^0\tilde{\psi}'(\kappa a) + \tilde{\mu}' \frac{d}{dx} {}^R\tilde{\psi}'(\kappa a) + \tilde{\mu}'' \frac{d}{dx} {}^I\tilde{\psi}'(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k \frac{d}{dx} {}^k\tilde{\psi}'(\kappa a) - \\
 & - \frac{\epsilon_I}{\epsilon_{rd}\kappa a} \left[{}^0\tilde{\psi}'(\kappa a) + \tilde{\mu}' {}^R\tilde{\psi}'(\kappa a) + \tilde{\mu}'' {}^I\tilde{\psi}'(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k\tilde{\psi}'(\kappa a) \right] = \frac{\epsilon_{rd} - \epsilon_I}{\epsilon_{rd}} \\
 & \frac{d}{dx} {}^0\tilde{\psi}''(\kappa a) + \tilde{\mu}' \frac{d}{dx} {}^R\tilde{\psi}''(\kappa a) + \tilde{\mu}'' \frac{d}{dx} {}^I\tilde{\psi}''(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k \frac{d}{dx} {}^k\tilde{\psi}''(\kappa a) - \\
 & - \frac{\epsilon_I}{\epsilon_{rd}\kappa a} \left[{}^0\tilde{\psi}''(\kappa a) + \tilde{\mu}' {}^R\tilde{\psi}''(\kappa a) + \tilde{\mu}'' {}^I\tilde{\psi}''(\kappa a) + \sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k {}^k\tilde{\psi}''(\kappa a) \right] = 0
 \end{aligned}
 \tag{A.II.13}$$

En este trabajo, de la resolución del sistema sólo estamos interesados en los parámetros \tilde{c}_1 y \tilde{c}_2 , relacionados con c_1 y c_2 por las expresiones:

$$c_1 = \frac{1}{\kappa^3} \tilde{c}_1, \quad c_2 = \frac{1}{\kappa^3} \tilde{c}_2
 \tag{A.II.14}$$

ya que se puede demostrar que el incremento dieléctrico viene dado por:

$$\Delta \epsilon_r'(\omega) = \frac{3\epsilon_{rd}}{a^3} \left[c_1(\omega) - \frac{K^\infty}{\omega \epsilon_0 \epsilon_{rd}} c_2(\omega) \right]
 \tag{A.II.15}$$

A.II.3.- PROGRAMA

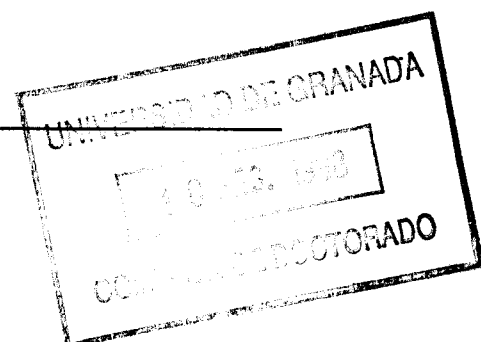
El programa ha sido realizado en FORTRAN 77 para VAX/VMS. Para la integración numérica de las ecuaciones diferenciales se han seguido técnicas basadas en un algoritmo propuesto por Nordsieck (NORDSIECK, A., *Math. Comp.* 6, (1962) 22). Con objeto de minimizar el proceso de cálculo se han

supuesto suspensiones en presencia de electrolitos simples con sólo dos especies iónicas ($N=2$), evitando de este modo una de las principales fuentes de problemas, asociada al tratamiento de matrices complejas de órdenes altos con elementos que pueden diferir en muchos órdenes de magnitud.

El algoritmo exige la transformación del sistema de ecuaciones (2 ecuaciones de cuarto orden y 6 de segundo orden) en un sistema de ecuaciones de primer orden. Además han de conocerse en $x \gg \kappa a$ los valores de las funciones y sus derivadas, hasta un orden inferior en uno al orden de la ecuación diferencial. Estas funciones y derivadas constituyen un conjunto de 22 funciones para $\omega \neq 0$, y 12 funciones para $\omega = 0$. Estos valores se obtienen de las subrutinas YINIC, YINICW0, PSYINIC, PSYINICW0.

Las sucesivas derivadas de estas funciones en x_0 se calculan en las subrutinas DERIV o DERIW0 (la terminación W0 corresponde al cálculo a frecuencias nulas). Finalmente, se entra en la subrutina ARNOLD en la que realmente se resuelve el problema, pues proporciona en su salida los valores de las incógnitas en $x+h$, a partir del conocimiento de las funciones y sus derivadas en x , siendo h el tamaño de paso.

Posteriormente se entra en estas subrutinas el número de veces necesario, controlando el tamaño de paso de forma automática mientras nos acercamos a la superficie de la partícula desde el punto de partida x_0 lejos de ésta. Una vez llegados a la superficie, la comprobación definitiva se hace exigiendo que el potencial de Poisson-Boltzmann coincida con el potencial zeta introducido en el programa como dato de entrada. Si el test es favorable, la subrutina DIELEC calcula los valores de las magnitudes dieléctricas; si no es así, se modifican los tamaños de paso, valores iniciales de las funciones y sus derivadas, o valores de la constante YASMP correspondiente a la solución asintótica de la ecuación de Poisson-Boltzmann, y se repite el proceso hasta que se verifique el test.



APÉNDICE II

```

C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C      Programa teoría DW con conductividad superficial
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX D W M W C S XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C  Programa de calculo (F77) de la conductividad compleja de sus-
C  pensiones y de la respuesta dielectrica. E.H. DELACEY & L.R.
C  WHITE. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1981, 77, 2007-2039.
C  @F.Carrique & F.J. Arroyo , 1997.
C  Se le han modificado las condiciones de contorno para tener en
C  cuenta la posibilidad de conductancia superficial, seg:n:
C  Ch.S. MANGELSDORF & L.R. WHITE. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990,
C  86, 2859-2870.
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C  Programa principal: DWMWCS
C  Subrutinas: DIELEC
C      YINICW0
C      PSYINICW0
C      AUTOW0
C      DERIVW0
C      ARNOLDW0
C      DLINRG
C      YINIC
C      PSYINIC
C      DLINCG
C      AUTO
C      DERIV
C      ARNOLD
C
C  Llamada para compilacion: FORTRAN DWMWCS
C  Llamada para LINK: LINK DWMWCS,IMSL/LIBRARY
C  Llamada para ejecucion: SUBMIT NOMBRE FICHERO.COM/QUE=NOMBRE COLA
C  /LOG=NOMBRE FICHERO.LOG/NOPRINTER/CPU=0/KEEP
C
C
C  NPRECIS=12 y X0=ACAP+1.0D1
C
C  DOUBLE PRECISION CONC(2),COND(2),RADIO,TEMP,EPSP,ALAM(2),BLAM(2)
C  INTEGER Z(2)
C  CHARACTER*50 NOMBRE
C  COMMON/BOT/TEMP,Z,ALAM,BLAM
C  OPEN(6,FILE='DSLINPUT.DAT',STATUS='OLD')
C  WRITE(*,*) 'Deme nombre del sistema'
C  READ(6,'(A50)') NOMBRE
C  WRITE(*,*) NOMBRE
C  WRITE(*,*) 'Deme radio de la particula en nm'
C  READ(6,*) RADIO
C  WRITE(*,*) RADIO
C  WRITE(*,*) 'Temperatura'
C  READ(6,*) TEMP

```

```

C  WRITE(*,*) TEMP
C  WRITE(*,*) 'Cte. dielectrica de la partucula; se sugiere 2'
  READ(6,*) EPSP
C  WRITE(*,*) EPSP
C  WRITE(*,*) 'Valencias de los dos iones'
  DO 1 I=1,2
    READ(6,*) Z(I)
  C  WRITE(*,*) Z(I)
  1  CONTINUE
C  WRITE(*,*) 'Concentraciones molares de los iones'
  DO 2 I=1,2
    READ(6,*) CONC(I)
  C  WRITE(*,*) CONC(I)
  2  CONTINUE
C  WRITE(*,*) 'Conductividades limites (mho cm**2)'
  DO 3 I=1,2
    READ(6,*) COND(I)
  C  WRITE(*,*) COND(I)
  3  CONTINUE
C  WRITE(*,*) 'Parametros adimen. coeficientes arrastre ALAM, BLAM'
  DO 4 I=1,2
    READ(6,*) ALAM(I)
    READ(6,*) BLAM(I)
  C  WRITE(*,*) ALAM(I),BLAM(I)
  4  CONTINUE
C
C  En DIELEC se resuelve el problema
C
  CALL DIELEC(NOMBRE,RADIO,EPSP,CONC,COND)
C
  STOP
  END
C
C
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX D I E L E C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C  Subrutina DIELEC que calcula los coeficientes C1 y C2 de Dela-
C  cey y White para partucula coloidal esferica en funcion de las
C  caracteristicas del medio y del potencial zeta y la frecuencia
C
  SUBROUTINE DIELEC(NOMBRE,RADIO,EPSP,CONC,COND)
  DOUBLE PRECISION RADIO,EPSP,CONC(2),COND(2),TEMP,ZETA,ELEC,BOLTZ
  CHARACTER*50 NOMBRE
  INTEGER Z(2)
  DOUBLE PRECISION EPS0,EPS,VISC,PI,RZETA,SUM,SUMC,RCONC(2),BETA(2)
  *      ,CAPPA,ACAP,AVOGAD,LAMDA(2),RLAMDA(2),CONDINF,
  *      ESPE,YASMP0,PASO,YASMP,W,WW,COEF(13),X0,Y(22),A1
  *      ,A2,A3,A4,A(22),B(22),C(22),D(22),H,DYDX(22),
  *      CORTE,XSTOP,X,DIF,DD,DH,BET,M(10,10),B0(10),
  *      BR(10),BI(10),C0(10),CR(10),CI(10),MOV,RMOV,
  *      IMOV,DELTA1,DELTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS,RDLTAKEF,

```

APÉNDICE II

```
*      C1,C2,TEP,ALFAW0(3),RW0(3,3),COEFW0(7),YW0(12),
*      AW0(12),BW0(12),CW0(12),DW0(12),DYDXW0(12),
*      MW0(5,5),B0W0(5),BRW0(5),C0W0(5),CRW0(5),MOVW0,
*      CFW0(5),KW0,TX,DELTAKW0,S(3),DS(2,3),MZ0W0(3,3),
*      RDLTAKW0,BZ0W0(3),CZ0W0(3),ALAM(2),BLAM(2),ENS(2),
*      LAMDRTS(2),PK(2),CARGA,DDLD,CPOST,DTD(2),DTSUM,
*      DTA(2),MODMOV,PHASMOV
C
COMPLEX*16 ALFA(3),ECB,ECC,AXT(2),BXT(2),CXT(2),R(3,3),CS(3),
*      DCS(2,3),MZ0(3,3),BZ0(3),CZ0(3)
C
C
C
COMMON/BOT/TEMP,Z,ALAM,BLAM
COMMON/FIS/R,CAPPA,ALFA,COEF,LAMDA,W,BOLTZ,BETA
COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
C
C ENTRADA DE NUEVOS DATOS
C
C
C WRITE(*,*) 'Potencial Zeta en mV'
READ(6,*) ZETA
PRINT *, 'ZETA(mV)=',ZETA
ZETA=ZETA*1.0D-3
C WRITE(*,*) 'Ionic Stern-layer charge in microC/cm2'
DO 1 I=1,2
READ(6,*) ENS(I)
C WRITE(*,*) ENS(I)
ENS(I)=ENS(I)*1.0D-2
1 CONTINUE
C WRITE(*,*) 'Ionic drag coefficient ratios'
DO 2 I=1,2
READ(6,*) LAMDRTS(I)
C WRITE(*,*) LAMDRTS(I)
2 CONTINUE
C WRITE(*,*) 'pk of ionic dissociation constants'
DO 3 I=1,2
READ(6,*) PK(I)
C WRITE(*,*) PK(I)
3 CONTINUE
C WRITE(*,*) 'Outer Stern layer capacitance in microF/cm2'
READ(6,*) CPOST
C WRITE(*,*) CPOST
CPOST=CPOST*1.0D-2
AVOGAD=6.022045D23
ELEC=1.6021892D-19
BOLTZ=1.380662D-23
EPS0=8.8542D-12
EPS=7.854D1
VISC=0.8904D-3
PI=3.1415926535897D0
C
```



```

RZETA=ELEC*ZETA/(BOLTZ*TEMP)
C PRINT *,'RZETA=',RZETA
C RZETA: Potencial Zeta adimensional: e*zeta/kT
C
C COMPROBACION ELECTRONEUTRALIDAD Y CONCENTRACIONES REDUCIDAS
C
SUM=0.0D0
SUMC=0.0D0
DO 4 I=1,2
SUM=SUM+CONC(I)*Z(I)
SUMC=SUMC+CONC(I)*Z(I)**2
4 CONTINUE
C PRINT *,'SUMC=',SUMC
IF (DABS(SUM).LT.1.0D-7) GO TO 5
WRITE(*,*) 'ERROR: NO ELECTRONEUTRALIDAD'
STOP
5 CONTINUE
DO 6 I=1,2
RCONC(I)=CONC(I)/SUMC
6 CONTINUE
C PRINT *,'RCONC(1)=' ,RCONC(1)
C PRINT *,'RCONC(2)=' ,RCONC(2)
C
C CALCULO DE CAPP, CAPP*RADIO Y BETAS(MATRIZ A)
C
DO 7 I=1,2
BETA(I)=ELEC**2*Z(I)**2*1.0D3*AVOGAD*CONC(I)
BETA(I)=BETA(I)/(EPS*EPS0*BOLTZ*TEMP)
7 CONTINUE
C PRINT *,'BETA(1)=' ,BETA(1)
C PRINT *,'BETA(2)=' ,BETA(2)
CAPP=0.0D0
DO 8 I=1,2
CAPP=CAPP+BETA(I)
8 CONTINUE
CAPP=DSQRT(CAPP)
C PRINT *,'CAPP=' ,CAPP
RADIO=RADIO*1.0D-9
ACAP=CAPP*RADIO
C PRINT *,'RADIO=' ,RADIO
PRINT *,'CAPP*RADIO=' ,ACAP
C
C LAMDAS, LAMDAS REDUCIDAS
C
DO 9 I=1,2
LAMDA(I)=AVOGAD*ELEC**2*ABS(Z(I))/(COND(I)*1.0D-4)
RLAMDA(I)=LAMDA(I)*EPS*EPS0
RLAMDA(I)=RLAMDA(I)/(Z(I)*VISC*ELEC)
RLAMDA(I)=RLAMDA(I)*BOLTZ*TEMP/ELEC
9 CONTINUE
C PRINT *,'LAMDA(1)=' ,LAMDA(1)
C PRINT *,'LAMDA(2)=' ,LAMDA(2)
C PRINT *,'RLAMDA(1)=' ,RLAMDA(1)

```

APÉNDICE II

```
C PRINT *, 'RLAMDA(2)=', RLAMDA(2)
CLOSE(6)
K=1
IF (ZETA.EQ.0.0D0) GO TO 4445
IF (K.EQ.1) GO TO 4444
4445 CONTINUE
C
C CALCULO DE LOS PARAMETROS DTA DE CONDUCTIVIDAD SUPERFICIAL
C
DO 603 I=1,2
DTD(I)=DEXP(-Z(I)*RZETA+(Z(I)*ELEC*DDLD)/(BOLTZ*TEMP*CPOST))
DTD(I)=DTD(I)*1.0D3*AVOGAD*CONC(I)/10**(-PK(I))
603 CONTINUE
DTSUM=0.0D0
DO 604 I=1,2
DTSUM=DTSUM+DTD(I)
604 CONTINUE
DTSUM=1.0D3*AVOGAD+DTSUM
DO 605 I=1,2
DTA(I)=ENS(I)*LAMDRTS(I)*DEXP(Z(I)*ELEC*DDLD)/(BOLTZ*TEMP*CPOST))
DTA(I)=DTA(I)/(RADIO*ELEC*10**(-PK(I)))
605 CONTINUE
DO 606 I=1,2
DTA(I)=DTA(I)/DTSUM
606 CONTINUE
C
C *****
C
C APERTURA DE FICHEROS DE SALIDA
C
OPEN(7,FILE='VRESDWDSL',STATUS='NEW')
OPEN(8,FILE='RDWDSL DIE',STATUS='NEW')
OPEN(9,FILE='RDWDSL MOV',STATUS='NEW')
WRITE(7,600)
WRITE(8,600)
WRITE(9,600)
600 FORMAT(5X,'NOMBRE DEL SISTEMA',//)
WRITE(7,610) NOMBRE
WRITE(8,610) NOMBRE
WRITE(9,610) NOMBRE
610 FORMAT(5X,'SISTEMA:',1X,A50,/)
WRITE(7,620)
WRITE(8,620)
WRITE(9,620)
620 FORMAT(10X,'DATOS DE ENTRADA',//)
RADIO=RADIO*1.0D9
WRITE(7,621) RADIO
WRITE(8,621) RADIO
WRITE(9,621) RADIO
621 FORMAT(13X,'RADIO PARTICULA(nm)',D15.5)
RADIO=RADIO*1.0D-9
WRITE(7,622) TEMP
WRITE(8,622) TEMP
```

```

WRITE(9,622) TEMP
622  FORMAT(/,13X,'TEMPERATURA (K)',D15.5)
      WRITE(7,623) EPS
      WRITE(8,623) EPS
      WRITE(9,623) EPS
C    WRITE(*,623) EPS
623  FORMAT(/,13X,'CTE DIELECTRICA MEDIO',D15.5)
      WRITE(7,624) EPSP
      WRITE(8,624) EPSP
      WRITE(9,624) EPSP
C    WRITE(*,624) EPSP
624  FORMAT(/,13X,'CTE DIELECTRICA PARTICULA',D15.5)
      WRITE(7,625) VISC
      WRITE(8,625) VISC
      WRITE(9,625) VISC
C    WRITE(*,625) VISC
625  FORMAT(/,13X,'VISCOSIDAD(S.I.)',D15.5)
      WRITE(7,626) ZETA
      WRITE(8,626) ZETA
      WRITE(9,626) ZETA
626  FORMAT(/,13X,'POTENCIAL ZETA(V)',D15.5)
      WRITE(7,627)
      WRITE(8,627)
      WRITE(9,627)
627  FORMAT(///,5X,'DATOS DEL ELECTROLITO')
      WRITE(7,628)
      WRITE(8,628)
      WRITE(9,628)
628  FORMAT(///,13X,'CONCENTRACIONES (M)')
      DO 650 I=1,2
        WRITE(7,629) I,CONC(I)
        WRITE(8,629) I,CONC(I)
        WRITE(9,629) I,CONC(I)
650  CONTINUE
629  FORMAT(/,20X,'CON(' ,I1,')=' ,D12.3)
      WRITE(7,630)
      WRITE(8,630)
      WRITE(9,630)
630  FORMAT(///,13X,'VALENCIAS')
      DO 660 I=1,2
        WRITE(7,631) I,Z(I)
        WRITE(8,631) I,Z(I)
        WRITE(9,631) I,Z(I)
660  CONTINUE
631  FORMAT(/,20X,'Z(' ,I1,')=' ,I2)
      WRITE(7,632)
      WRITE(8,632)
      WRITE(9,632)
632  FORMAT(///,13X,'COND. LIM. (S cm**2)')
      DO 670 I=1,2
        WRITE(7,633) I,COND(I)
        WRITE(8,633) I,COND(I)
        WRITE(9,633) I,COND(I)

```

APÉNDICE II

```
670 CONTINUE
633 FORMAT(/,20X,'COND(' ,I1,')=' ,D15.5)
    WRITE(7,672)
    WRITE(8,672)
    WRITE(9,672)
672 FORMAT(///,13X,'PARAM. ADIM. ARRASTRE')
    DO 675 I=1,2
    WRITE(7,677) I,ALAM(I)
    WRITE(8,677) I,ALAM(I)
    WRITE(9,677) I,ALAM(I)
    WRITE(7,678) I,BLAM(I)
    WRITE(8,678) I,BLAM(I)
    WRITE(9,678) I,BLAM(I)
675 CONTINUE
677 FORMAT(/,20X,'ALAM(' ,I1,')=' ,D15.5)
678 FORMAT(/,20X,'BLAM(' ,I1,')=' ,D15.5)
    CONDINF=0.0D0
    DO 680 I=1,2
    CONDINF=CONDINF+1.0D3*AVOGAD*CONC(I)*Z(I)**2/ELEC**2/LAMDA(I)
680 CONTINUE
C   PRINT *,'CONDINF=',CONDINF
    CONDINF=1.0D4*CONDINF
    WRITE(7,634) CONDINF
    WRITE(8,634) CONDINF
    WRITE(9,634) CONDINF
634 FORMAT(///,13X,'CONDUCTIVIDAD ELECTROLITO (microS/cm)',D15.5)
    CONDINF=1.0D-4*CONDINF
C   WRITE(7,657) DDL
C   WRITE(8,657) DDL
C   657 FORMAT(///,13X,'DENSIDAD DE CARGA DOBLE CAPA DIFUSA (C/m2)',D15.5)
C
C   ESCRITURA DE DATOS CAPA DE STERN
C
    WRITE(7,656)
    WRITE(8,656)
    WRITE(9,656)
C   WRITE(*,656)
656 FORMAT(///,5X,'DATOS CAPA DE STERN')
C
    WRITE(7,641)
    WRITE(8,641)
    WRITE(9,641)
C
641 FORMAT(///,13X,'STERN LAYER CHARGE')
    WRITE(7,643) ENS(1)
    WRITE(8,643) ENS(1)
    WRITE(9,643) ENS(1)
    WRITE(7,644) ENS(2)
    WRITE(8,644) ENS(2)
    WRITE(9,644) ENS(2)

643 FORMAT(/,20X,'ENS ion(+) (C/m2)=' ,D15.5)
644 FORMAT(/,20X,'ENS ion(-) (C/m2)=' ,D15.5)
```

```

WRITE(7,645)
WRITE(8,645)
WRITE(9,645)
645  FORMAT(///,13X,'IONIC DRAG COEFFICIENT RATIOS')

WRITE(7,647) LAMDRTS(1)
WRITE(8,647) LAMDRTS(1)
WRITE(9,647) LAMDRTS(1)
WRITE(7,648) LAMDRTS(2)
WRITE(8,648) LAMDRTS(2)
WRITE(9,648) LAMDRTS(2)

647  FORMAT(/,20X,'LAMDRTS ion(+)=',D15.5)
648  FORMAT(/,20X,'LAMDRTS ion(-)=',D15.5)

WRITE(7,651)
WRITE(8,651)
WRITE(9,651)

651  FORMAT(///,13X,'pk OF IONIC DISSOCIATION CONSTANT')

WRITE(7,653) PK(1)
WRITE(8,653) PK(1)
WRITE(9,653) PK(1)
WRITE(7,654) PK(2)
WRITE(8,654) PK(2)
WRITE(9,654) PK(2)
653  FORMAT(/,20X,'pk ion(+)=',D15.5)
654  FORMAT(/,20X,'pk ion(-)=',D15.5)

WRITE(7,611) CPOST
WRITE(8,611) CPOST
WRITE(9,611) CPOST
611  FORMAT(///,13X,'OUTER STERN LAYER CAPACITANCE (F/m2)',D15.5)
C
C  ESCRITURA DE DATOS DE SALIDA
C
WRITE(7,635)
WRITE(8,635)
WRITE(9,635)
C  WRITE(*,635)
635  FORMAT(////,5X,'DATOS DE SALIDA')
ESPE=1.0D9/CAPPA
WRITE(7,636) ESPE
WRITE(8,636) ESPE
WRITE(9,636) ESPE
C  WRITE(*,636) ESPE
636  FORMAT(///,13X,'ESPESOR DE LA DOBLE CAPA (nm)',D15.5)
WRITE(7,637) ACAP
WRITE(8,637) ACAP
WRITE(9,637) ACAP
C  WRITE(*,637) ACAP
637  FORMAT(///,13X,'CAPPA*RADIO',D15.5,/)

```

APÉNDICE II

```
WRITE(7,4446) DDL
WRITE(8,4446) DDL
WRITE(9,4446) DDL
4446 FORMAT(///,5X,'DIFFUSE DOUBLE-LAYER CHARGE DENSITY (C/m2)',D15.8)
C
WRITE(7,638)
WRITE(8,638)
WRITE(9,638)
638 FORMAT(///,13X,'PARAMETROS DE CONDUCTANCIA SUPERFICIAL')
DO 639 I=1,2
WRITE(7,662) I,DTA(I)
WRITE(8,662) I,DTA(I)
WRITE(9,662) I,DTA(I)
639 CONTINUE
662 FORMAT(/,20X,'DTA(',I1,')=' ,D15.5)
C
4444 CONTINUE
C
C
C NZETA=Signo(+1,-1) del potencial zeta
C
IF (ZETA.LT.0.0D0) THEN
NZETA=-1
ELSE
NZETA=1
END IF
C
C Se variara el parametro YASMP que determina la solucion asintoti
C ca de la ec. de Poisson:
C  $Y(X)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X)/X$ 
C Para peque±os valores de Zeta y peque±os valores de ACAP, YASMP
C es aproximadamente igual a Zeta. Para valores grandes, YASMP pue
C de ser significativamente distinto de Zeta. Daremos a YASMP valo
C res entre 0.25 y 10 (0.1 Y 10) en 40 (100) pasos en la primera
C llamada. En posteriores llamadas pueden obtenerse valores en el
C intervalo deseado introduciendo PASO y YASMP0. El programa re-
C chaza los valores de YASMP que den RZETA > 10.
C
C INICIO DEL LAZO PARA ZETA
C
C FRECUENCIA W=0.0D0
C
C El numero de coeficientes N+3=5
C Los coeficientes C6 y C7 corresponden a la parte no homogenea.
C
C C6 y C7 se anulan para el sistema homogeneo.
C
C SOLUCION PARTICULAR 0: C6=1, C7=0
C SOLUCION PARTICULAR R: C6=0, C7=1
C
W=0.0D0
PRINT *, 'W=', W
YASMP0=0.0D0
```

```

IF (DABS(RZETA).GE.7.0D0) THEN
PASO=0.1D0
ELSE IF (ABS(Z(1)).GT.1.OR.ABS(Z(2)).GT.1) THEN
PASO=0.1D0
ELSE
PASO=0.25D0
END IF
C
C   AUTOVALORES
C
ALFAW0(1)=0.0D0
ALFAW0(2)=0.0D0
ALFAW0(3)=CAPPA**2.0D0
C
C   MATRIZ RW0
C
RW0(1,1)=1.0D0
RW0(1,2)=1.0D0
RW0(1,3)=0.0D0
RW0(2,1)=1.0D0
RW0(2,2)=0.0D0
RW0(2,3)=0.0D0
RW0(3,1)=-1.0D0
RW0(3,2)=-BETA(1)/CAPPA**2.0D0
RW0(3,3)=1.0D0
C
IF (ZETA.EQ.0.0D0) GO TO 971
249  CONTINUE
C   WRITE(*,*) 'VUELTA AL BUCLE 100'
DO 100 NW=1,1000
YASMP=YASMP0+PASO*NZETA*NW
C   PRINT *, 'NW=', NW
C   PRINT *, 'YASMP=', YASMP
C
C   Valores de los coeficientes.
C
DO 110 J=1,5
DO 120 I=1,7
COEFW0(I)=0.0D0
IF (I.EQ.J) THEN
COEFW0(I)=1.0D0
WRITE(*,119) I,COEFW0(I)
END IF
120  CONTINUE
119  FORMAT(2X, 'COEFW0(', I2, ') = ', D15.5)
C
C   USO DE LAS FORMAS ASINTOTICAS
C
C   WRITE(*,*) 'ENTRADA EN YINICW0'
CALL YINICW0(YASMP,X0,YW0)
C   PRINT *, 'SALIDA DE YINICW0'
C   PRINT *, 'X0=', X0
C

```

APÉNDICE II

```
H=-1.0D0
DO 170 I=1,12
AW0(I)=0.0D0
BW0(I)=0.0D0
CW0(I)=0.0D0
DW0(I)=0.0D0
170 CONTINUE
NTOT=12
CALL AUTOW0(NTOT,H,X0,YW0,DYDXW0,AW0,BW0,CW0,DW0)
C PRINT *,'SALIDA DE AUTOW0'
C
C Hemos calculado valores iniciales para las derivadas de las 12
C YW0(estas derivadas estan en DYDXW0), y para las 2as-5as deriva-
C das de las YW0 (estan en AW0,BW0,CW0,DW0).
C
C RESOLUCION DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS HASTA LLEGAR A LA SUPERFI
C CIE EN X=ACAP.
C
CORTE=1.0D1
X=X0
XSTOP=ACAP
C PRINT *,'XSTOP=',XSTOP
180 CONTINUE
C PRINT *,'ENTRADA EN ARNOLDW0 DESDE DIELEC'
CALL ARNOLDW0(NTOT,H,X,YW0,DYDXW0,AW0,BW0,CW0,DW0,2,NERR)
C PRINT *,'REGRESO DE ARNOLDW0 A DIELEC'
C
C Tenemos el limite en Potenciales reducidos < 10 (ZETA < 250 mV).
C Para valores mas altos de Zeta, incrementar CORTE.
C
C PRINT *,'DABS(YW0(1))=',DABS(YW0(1))
C PRINT *,'X=',X
C PRINT *,'H=',H
IF (DABS(YW0(1)).GT.CORTE) GO TO 250
DIF=XSTOP-X
C PRINT *,'DIF=',DIF
DD=DABS(DIF)
DH=DABS(H)
TEP=DD/XSTOP
C PRINT *,'DD/XSTOP=',TEP
IF (DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 310
C PRINT *,'DD/XSTOP MAYOR O IGUAL QUE 1.0D-10'
IF (DH.LT.DD) GO TO 180
C PRINT *,'DH MAYOR O IGUAL QUE DD'
BET=DD/DH
H=DIF
DO 190 I=1,12
AW0(I)=AW0(I)*BET
BW0(I)=BW0(I)*BET**2
CW0(I)=CW0(I)*BET**3
DW0(I)=DW0(I)*BET**4
190 CONTINUE
GO TO 180
```


MODELO DSL: ASPECTOS NUMÉRICOS

```

C
C   Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
C   frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
C
310  CONTINUE
C   PRINT *,'DD/XSTOP MENOR QUE 1.0D-10'
      IF (DABS(YW0(1)).GE.DABS(RZETA)) GO TO 222
C   PRINT *,'DABS(YW0(1)) MENOR O IGUAL QUE DABS(RZETA)'
C   PRINT *,'NOS VAMOS A 450'
      GO TO 450
250  CONTINUE
C   PRINT *,'ESTAMOS EN LA 250'
C   PRINT *,'NW=',NW
C   PRINT *,'SI NW MAYOR QUE 15 NOS IREMOS A 8888'
      IF (NW.GT.15) GO TO 8888
C   PRINT *,'SI NW MENOR O IGUAL QUE 15 ECHAMOS UN PASO ATRAS EN
C   *     YASMP Y DIVIDIMOS POR 15'
      PASO=(DABS(YASMP)-PASO)/1.5D1
C   PRINT *,'PASO=',PASO
C   PRINT *,'VOLVEMOS A 249'
      GO TO 249
222  CONTINUE
C   PRINT *,'DABS(YW0(1)) MAYOR QUE DABS(RZETA)'
      IF (DABS(RZETA-YW0(1))/(DABS(RZETA)).LE.1.0D-4) GO TO 345
C   PRINT *,'DABS(RZETA-YW0(1))/(DABS(RZETA)) MAYOR O IGUAL
C   *     QUE 1.0D-4'
      YASMP0=NZETA*PASO*(NW-1)+YASMP0
      PASO=PASO/10.0D0
C   PRINT *,'YASMP0=',YASMP0
C   PRINT *,'PASO=',PASO
C   PRINT *,'VOLVEMOS A 249'
      GO TO 249
C
345  CONTINUE
C   PRINT *,'DABS(RZETA-YW0(1))/(DABS(RZETA)) MENOR QUE 1.0D-4'
C   WRITE(*,346) J
C   346  FORMAT(2X,'J=',I2,2X,'HA DE SER MENOR O IGUAL QUE 5')
      IF (J.EQ.1.AND.K.EQ.1) THEN
        CARGA=-4*PI*EPS0*EPS*CAPPA*RADIO**2*BOLTZ*TEMP*YW0(2)/ELEC
        DDLD=-CARGA/(4*PI*RADIO**2)
        END IF
        K=K+1
        IF (K.EQ.2) GOTO 4445
        MW0(1,J)=YW0(10)-2*DTA(1)*YW0(9)/ACAP
        MW0(2,J)=YW0(12)-2*DTA(2)*YW0(11)/ACAP
        MW0(3,J)=YW0(3)
        MW0(4,J)=YW0(4)
        MW0(5,J)=YW0(8)-EPSP*YW0(7)/(EPS*ACAP)
C
C   PRINT *,'VOLVEMOS A 110 A POR UNA NUEVA ELECCION DE
C   *     COEFICIENTES'
110  CONTINUE
C   PRINT *,'SE HAN ACABADO LAS 5 ELECCIONES DE COEFICIENTES'

```

APÉNDICE II

```
C PRINT *, 'PARA LA RESOLUCION DEL SISTEMA HOMOGENEO'
GO TO 475
450 CONTINUE
C PRINT *, 'VOLVEMOS AL BUCLE DO 100 A INCREMENTAR NW'
100 CONTINUE
PRINT *, 'SE HAN AGOTADO LOS 1000 PASOS DEL BUCLE DO 100'
C
475 CONTINUE
DO 495 I=1,5
DO 495 J=1,5
WRITE(*,496) I,J,MW0(I,J)
495 CONTINUE
496 FORMAT(2X,'MW0(',I2,',',I2,')=',D15.5)
C
C
C SOLUCION PARTICULAR
C
YASMP0=0.0D0
IF (DABS(RZETA).GE.7.0D0) THEN
PASO=0.1D0
ELSE IF (ABS(Z(1)).GT.1.OR.ABS(Z(2)).GT.1) THEN
PASO=0.1D0
ELSE
PASO=0.25D0
END IF
549 CONTINUE
C WRITE(*,*) 'VUELTA AL BUCLE 700'
DO 700 NZ=1,1000
YASMP=YASMP0+PASO*NZETA*NZ
C PRINT *, 'NZ=',NZ
C PRINT *, 'YASMP=',YASMP
C
C Valores de los coeficientes.
C
DO 710 J=6,7
DO 720 I=1,7
COEFW0(I)=0.0D0
IF (I.EQ.J) THEN
COEFW0(I)=1.0D0
WRITE(*,721) I,COEFW0(I)
END IF
720 CONTINUE
721 FORMAT(2X,'COEFW0(',I2,')=',D15.5)
C
C USO DE LAS FORMAS ASINTOTICAS
C
CALL PSYINICW0(YASMP,X0,YW0)
C
H=-1.0D0
DO 770 I=1,12
AW0(I)=0.0D0
BW0(I)=0.0D0
CW0(I)=0.0D0
```

MODELO DSL: ASPECTOS NUMÉRICOS

```

DW0(I)=0.0D0
770 CONTINUE
NTOT=12
CALL AUTOW0(NTOT,H,X0,YW0,DYDXW0,AW0,BW0,CW0,DW0)
C PRINT *, 'SALIDA DE AUTOW0'
C
C Hemos calculado valores iniciales para las derivadas de las 12
C YW0 (estas derivadas estan en DYDXW0), y para las 2as-5as deriva-
C das de las YW0 (estan en AW0,BW0,CW0,DW0).
C
C RESOLUCION DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS HASTA LLEGAR A LA SUPERFI
C CIE EN X=ACAP.
C
CORTE=1.0D1
X=X0
XSTOP=ACAP
C PRINT *, 'XSTOP=', XSTOP
780 CONTINUE
C PRINT *, 'ENTRADA EN ARNOLDW0 DESDE DIELEC'
CALL ARNOLDW0(NTOT,H,X,YW0,DYDXW0,AW0,BW0,CW0,DW0,2,NERR)
C PRINT *, 'REGRESO DE ARNOLDW0 A DIELEC'
C
C Tenemos el limite en Potenciales reducidos < 10 (ZETA < 250 mV).
C Para valores mas altos de Zeta, incrementar CORTE.
C
C PRINT *, 'DABS(YW0(1))=', DABS(YW0(1))
C PRINT *, 'X=', X
C PRINT *, 'H=', H
IF (DABS(YW0(1)).GT.CORTE) GO TO 750
DIF=XSTOP-X
C PRINT *, 'DIF=', DIF
DD=DABS(DIF)
DH=DABS(H)
TEP=DD/XSTOP
C PRINT *, 'DD/XSTOP=', TEP
IF (DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 810
C PRINT *, 'DD/XSTOP MAYOR O IGUAL QUE 1.0D-10'
IF (DH.LT.DD) GO TO 780
C PRINT *, 'DH MAYOR O IGUAL QUE DD'
BET=DD/DH
H=DIF
DO 790 I=1,12
AW0(I)=AW0(I)*BET
BW0(I)=BW0(I)*BET**2
CW0(I)=CW0(I)*BET**3
DW0(I)=DW0(I)*BET**4
790 CONTINUE
GO TO 780
C
C Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
C frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
C
810 CONTINUE

```

APÉNDICE II

```
C PRINT *, 'DD/XSTOP MENOR QUE 1.0D-10'
IF (DABS(YW0(1)).GE.DABS(RZETA)) GO TO 820
C PRINT *, 'DABS(YW0(1)) MENOR O IGUAL QUE DABS(RZETA)'
C PRINT *, 'NOS VAMOS A 950'
GO TO 950
750 CONTINUE
C PRINT *, 'ESTAMOS EN LA 750'
C PRINT *, 'NZ=', NZ
C PRINT *, 'SI NZ MAYOR QUE 15 NOS IREMOS A 8888'
IF (NZ.GT.15) GO TO 8888
C PRINT *, 'SI NZ MENOR O IGUAL QUE 15 ECHAMOS UN PASO ATRAS EN
C * YASMP Y DIVIDIMOS POR 15'
PASO=(DABS(YASMP)-PASO)/1.5D1
C PRINT *, 'PASO=', PASO
C PRINT *, 'VOLVEMOS A 549'
GO TO 549
820 CONTINUE
C PRINT *, 'DABS(YW0(1)) MAYOR QUE DABS(RZETA)'
IF (DABS(RZETA-YW0(1))/(DABS(RZETA)).LE.1.0D-4) GO TO 830
C PRINT *, 'DABS(RZETA-YW0(1))/(DABS(RZETA)) MAYOR O IGUAL
C * QUE 1.0D-4'
YASMP0=NZETA*PASO*(NZ-1)+YASMP0
PASO=PASO/10.0D0
C PRINT *, 'YASMP0=', YASMP0
C PRINT *, 'PASO=', PASO
C PRINT *, 'VOLVEMOS A 549'
GO TO 549
C
830 CONTINUE
C PRINT *, 'DABS(RZETA-YW0(1))/(DABS(RZETA)) MENOR QUE 1.0D-4'
IF (J.EQ.7) GO TO 850
B0W0(1)=(2*DTA(1)-1.0D0)-YW0(10)+2*DTA(1)*YW0(9)/ACAP
B0W0(2)=(2*DTA(2)-1.0D0)-YW0(12)+2*DTA(2)*YW0(11)/ACAP
B0W0(3)=-YW0(3)
B0W0(4)=-YW0(4)
B0W0(5)=(EPS-EPSP)/EPS-(YW0(8)-EPSP*YW0(7))/(ACAP*EPS)
DO 841 I=1,5
WRITE(*,842) I,B0W0(I)
841 CONTINUE
842 FORMAT(2X,'B0W0(',I2,')=',D15.5)
GO TO 900
850 BRW0(1)=-YW0(10)+2*DTA(1)*YW0(9)/ACAP
BRW0(2)=-YW0(12)+2*DTA(2)*YW0(11)/ACAP
BRW0(3)=-ACAP/2.0D0-YW0(3)
BRW0(4)=-0.5D0-YW0(4)
BRW0(5)=-YW0(8)-EPSP*YW0(7)/(ACAP*EPS)
DO 851 I=1,5
WRITE(*,852) I,BRW0(I)
851 CONTINUE
852 FORMAT(2X,'BRW0(',I2,')=',D15.5)
900 CONTINUE
C PRINT *, 'VOLVEMOS AL BUCLE DO 710 A POR UNA NUEVA ELECCION DE
C *COEFICIENTES'
```

```

710 CONTINUE
C PRINT *, 'SE HAN ACABADO LAS ELECCIONES DE COEFICIENTES'
GO TO 960
950 CONTINUE
C PRINT *, 'VOLVEMOS AL BUCLE DO 700 A INCREMENTAR NZ'
700 CONTINUE
PRINT *, 'SE HAN AGOTADO LOS 1000 PASOS DEL BUCLE DO 700'
C
960 CONTINUE
C
C
C Hemos calculado las matrices MW0 y BW0.
C Invertimos MW0, con la subrutina DLINRG de la Libreria IMSL.
C A la salida MW0 esta invertida y se llamara de la misma forma.
C
PRINT *, 'PASAMOS A INVERTIR LA MATRIZ MW0'
NORD=5
CALL DLINRG(NORD,MW0,NORD,MW0,NORD)
C
DO 962 I=1,5
C0W0(I)=0.0D0
CRW0(I)=0.0D0
DO 963 J=1,5
C0W0(I)=C0W0(I)+MW0(I,J)*B0W0(J)
CRW0(I)=CRW0(I)+MW0(I,J)*BRW0(J)
963 CONTINUE
962 CONTINUE
C
C CALCULO DE LA MOVILIDAD
C
MOVW0=-C0W0(4)/CRW0(4)
C
C SALIDA DE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA
C
WRITE(7,992) W
WRITE(8,992) W
WRITE(9,992) W
992 FORMAT(///,20X,'FRECUENCIA(rad/s)=',D12.4)
WRITE(7,993)
C WRITE(8,993)
WRITE(9,993)
993 FORMAT(/,17X,'MOVILIDADW0(um.cm/V.s)')
MOVW0=MOVW0*(EPS*EPS0*BOLTZ*TEMP)/(VISC*ELEC)
MOVW0=MOVW0*1.0D8
WRITE(7,994) MOVW0
C WRITE(8,994) MOVW0
WRITE(9,994) MOVW0
994 FORMAT(20X,D15.8,/)
MOVW0=-C0W0(4)/CRW0(4)
C
C Calculo de los coeficientes CFW0(1),...,CFW0(5).
C
DO 965 I=1,5

```

APÉNDICE II

```
CFW0(I)=C0W0(I)+MOVW0*CRW0(I)
965 CONTINUE
C
GO TO 979
971 CONTINUE
DO 972 I=1,2
S(I)=1.0D0/ACAP**2
972 CONTINUE
S(3)=(1.0D0+ACAP)/ACAP**2
C
DO 973 I=1,2
DO 973 J=1,3
IF (J.EQ.3) THEN
DS(I,J)=1.0D0/ACAP**2-S(3)*(2.0D0/ACAP+1.0D0)
DS(I,J)=DS(I,J)-2.0D0*DTA(I)*S(3)/ACAP
ELSE
DS(I,J)=-2.0D0*S(J)/ACAP-2.0D0*DTA(I)*S(J)/ACAP
END IF
973 CONTINUE
C
DO 974 I=1,2
DO 974 J=1,3
MZ0W0(I,J)=RW0(I,J)*DS(I,J)
974 CONTINUE
DO 976 J=1,2
MZ0W0(3,J)=RW0(3,J)*-2.0D0*S(J)/ACAP
MZ0W0(3,J)=MZ0W0(3,J)-EPSP/(ACAP*EPS)*RW0(3,J)*S(J)
976 CONTINUE
MZ0W0(3,3)=1.0D0/ACAP**2-S(3)*(2.0D0/ACAP+1.0D0)
MZ0W0(3,3)=MZ0W0(3,3)-EPSP/(ACAP*EPS)*RW0(3,J)*S(3)
BZ0W0(1)=2*DTA(1)-1.0D0
BZ0W0(2)=2*DTA(2)-1.0D0
BZ0W0(3)=(EPS-EPSP)/EPS
C
NORD=3
CALL DLINRG(NORD,MZ0W0,NORD,MZ0W0,NORD)
C
DO 977 I=1,3
CZ0W0(I)=0.0D0
DO 977 J=1,3
CZ0W0(I)=CZ0W0(I)+MZ0W0(I,J)*BZ0W0(J)
CFW0(I)=CZ0W0(I)
977 CONTINUE
CFW0(4)=0.0D0
CFW0(5)=0.0D0
C
979 CONTINUE
C Para el caso N=2, los coeficientes CFW0(1) y CFW0(2) marcan el
C comportamiento asintótico según una ley del tipo  $\sim 1/r^{**2}$ .
C
CFW0(1)=CFW0(1)/CAPPA**3.0D0
CFW0(2)=CFW0(2)/CAPPA**3.0D0
C
```

```

C   Calculo del incremento de la conductividad DELTAKW0:
C
KW0=0.0D0
DO 966 J=1,2
TX=0.0D0
DO 967 K=1,2
TX=TX+RW0(J,K)*CFW0(K)
967 CONTINUE
KW0=KW0+(1.0D3*AVOGAD*CONC(J)*Z(J)**2*ELEC**2/LAMDA(J))*TX
966 CONTINUE
DELTAKW0=-3.0D0*KW0/RADIO**3
PRINT *,'DELTAKW0=',DELTAKW0
RDLTAKW0=DELTAKW0/CONDINF
C
C   SALIDA DE LAS MAGNITUDES TEORICAS DELTAKW0 Y RDLTAKW0
C
C   WRITE(7,970) W
WRITE(*,970) W
970 FORMAT(/,20X,'FRECUENCIA(rad/s)=' ,D12.4)
C   WRITE(7,975)
WRITE(*,975)
975 FORMAT(/,11X,'CFW0(1)',13X,'CFW0(2)')
C   WRITE(7,980) CFW0(1),CFW0(2)
WRITE(*,980) CFW0(1),CFW0(2)
980 FORMAT(2(5X,D15.5))
WRITE(7,985)
WRITE(8,985)
WRITE(9,985)
WRITE(*,985)
985 FORMAT(/,21X,'DELTAKW0(S/m)')
WRITE(7,990) DELTAKW0
WRITE(8,990) DELTAKW0
WRITE(9,990) DELTAKW0
WRITE(*,990) DELTAKW0
990 FORMAT(20X,D15.8,/)
C
WRITE(7,988)
WRITE(9,988)
WRITE(*,988)
988 FORMAT(/,21X,'RDLTAKW0')
WRITE(7,989) RDLTAKW0
WRITE(9,989) RDLTAKW0
WRITE(*,989) RDLTAKW0
989 FORMAT(20X,D15.8,/)

WRITE(8,995)
995 FORMAT(/,5X,'W (rad/s)',7X,'DELTAKEF(S/m)',8X,'RDLTAEPS',10X,
*   'IDLTAEPS')

WRITE(9,997)
997 FORMAT(/,2X,'W (rad/s)',2X,'RMOV(um.cm/V.s)',2X,'IMOV(um.cm/V.s)',

```

APÉNDICE II

```
*      2X,'MODMOV(um.cm/V.s)',2X,'PHASMOV(rad)'
```

C
C PROBLEMA DE LAS FRECUENCIAS NO NULAS
C
C INICIO DEL LAZO PARA ZETA
C
C El numero de coeficientes $2N+6=10$
C Los coeficientes C11, C12, y C13 corresponden a la parte no homogenea.
C C11, C12 y C13 se anulan para el sistema homogeneo.
C SOLUCION PARTICULAR 0: C11=1, C12=0, C13=0
C SOLUCION PARTICULAR R: C11=0, C12=1, C13=0
C SOLUCION PARTICULAR I: C11=0, C12=0, C13=1
C

```
DO 10000 WW=0.0D0,8.02D0,0.05  
IF (WW.GT.0.0D0) GO TO 10  
GO TO 11  
10 IF (WW.LT.2.0D0) GO TO 10000  
11 CONTINUE  
W=10.0D0**WW  
PRINT *, 'W=', W  
YASMP0=0.0D0  
IF (DABS(RZETA).GE.7.0D0) THEN  
PASO=0.1D0  
ELSE IF (ABS(Z(1)).GT.1.OR.ABS(Z(2)).GT.1) THEN  
PASO=0.1D0  
ELSE  
PASO=0.25D0  
END IF  
ALFA(1)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)  
A1=BETA(1)+BETA(2)  
C PRINT *, 'A1=', A1  
A2=-W*(LAMDA(1)+LAMDA(2))/(BOLTZ*TEMP)  
C PRINT *, 'A2=', A2  
A3=W**2*LAMDA(1)*LAMDA(2)/(BOLTZ*TEMP)  
C PRINT *, 'A31=', A3  
A3=A3/(BOLTZ*TEMP)  
C PRINT *, 'A32=', A3  
A4=(LAMDA(1)*BETA(2)+LAMDA(2)*BETA(1))*W  
C PRINT *, 'A41=', A4  
A4=A4/(BOLTZ*TEMP)  
C PRINT *, 'A42=', A4  
ECB=-DCMPLX(A1,A2)  
C PRINT *, 'ECB=', ECB  
ECC=-DCMPLX(A3,A4)  
C PRINT *, 'ECC=', ECC  
DO 12 I=2,3  
ALFA(I)=-ECB+(-1.0D0)**I*CDSQRT(ECB**2.0D0-4.0D0*ECC)  
ALFA(I)=ALFA(I)/2.0D0  
12 CONTINUE  
PRINT *, 'ALFA(1)=', ALFA(1)
```



```

PRINT *, 'ALFA(2)=', ALFA(2)
PRINT *, 'ALFA(3)=', ALFA(3)
DO 13 I=1,2
R(I,1)=DCMPLX(-1.0D0,0.0D0)
13 CONTINUE
R(3,1)=DCMPLX(1.0D0,0.0D0)
DO 14 J=2,3
CXT(J)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
DO 15 I=1,2
AXT(I)=DCMPLX(0.0D0,W*LAMDA(I)/(BOLTZ*TEMP))
BXT(I)=-AXT(I)/(AXT(I)+ALFA(J))
CXT(J)=CXT(J)+BXT(I)*DCMPLX(DREAL(BXT(I)),-DIMAG(BXT(I)))
15 CONTINUE
R(3,J)=1.0D0/(CXT(J)+1.0D0)
R(3,J)=CDSQRT(R(3,J))
14 CONTINUE
DO 16 I=2,3
DO 16 J=1,2
R(J,I)=DCMPLX(0.0D0,W*LAMDA(J)/(BOLTZ*TEMP))
R(J,I)=-R(J,I)*R(3,I)
R(J,I)=R(J,I)/(ALFA(I)+DCMPLX(0.0D0,W*LAMDA(J)/(BOLTZ*TEMP)))
16 CONTINUE
C PRINT *, 'R(1,1)=', R(1,1)
C PRINT *, 'R(1,2)=', R(1,2)
C PRINT *, 'R(1,3)=', R(1,3)
C PRINT *, 'R(2,1)=', R(2,1)
C PRINT *, 'R(2,2)=', R(2,2)
C PRINT *, 'R(2,3)=', R(2,3)
C PRINT *, 'R(3,1)=', R(3,1)
C PRINT *, 'R(3,2)=', R(3,2)
C PRINT *, 'R(3,3)=', R(3,3)
C
IF (ZETA.EQ.0.0D0) GO TO 9640
2490 CONTINUE
C WRITE(*,*) 'VUELTA AL BUCLE 1000'
DO 1000 NY=1,1000
YASMP=YASMP0+PASO*NZETA*NY
C PRINT *, 'NY=', NY
C PRINT *, 'YASMP=', YASMP
C
C Valores de los coeficientes ec.(2.78) junto con comentarios pre-
C vios sobre C11, C12 y C13.
C
DO 1010 J=1,10
DO 1020 I=1,13
COEF(I)=0.0D0
IF (I.EQ.J) THEN
COEF(I)=1.0D0
WRITE(*,1019) I,COEF(I)
END IF
1020 CONTINUE
1019 FORMAT(2X, 'COEF(', I2, ')=' , D15.5)
C

```

APÉNDICE II

```
C  USO DE LAS FORMAS ASINTOTICAS
C
C  WRITE(*,*) 'ENTRADA EN YINIC'
CALL YINIC(YASMP,X0,Y)
C  PRINT *, 'SALIDA DE YINIC'
C  PRINT *, 'X0=',X0
C
C  H=-1.0D0
DO 1070 I=1,22
A(I)=0.0D0
B(I)=0.0D0
C(I)=0.0D0
D(I)=0.0D0
1070 CONTINUE
NTOT=22
CALL AUTO(NTOT,H,X0,Y,DYDX,A,B,C,D)
C  PRINT *, 'SALIDA DE AUTO'
C
C  Hemos calculado valores iniciales para las derivadas de las 22 Y
C  (estas derivadas estan en DYDX), y para las 2as-5as derivadas de
C  las Y (estan en A, B, C, D).
C
C  RESOLUCION DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS HASTA LLEGAR A LA SUPERFI
C  CIE EN X=ACAP.
C
C  CORTE=1.0D1
X=X0
XSTOP=ACAP
C  PRINT *, 'XSTOP=',XSTOP
1080 CONTINUE
C  PRINT *, 'ENTRADA EN ARNOLD DESDE DIELEC'
CALL ARNOLD(NTOT,H,X,Y,DYDX,A,B,C,D,2,NERR)
C  PRINT *, 'REGRESO DE ARNOLD A DIELEC'
C
C  Tenemos el limite en Potenciales reducidos <10 (ZETA < 250 mV).
C  Para valores mas altos de Zeta, incrementar CORTE.
C
C  PRINT *, 'DABS(Y(1))=',DABS(Y(1))
C  PRINT *, 'X=',X
C  PRINT *, 'H=',H
IF (DABS(Y(1)).GT.CORTE) GO TO 2500
DIF=XSTOP-X
C  PRINT *, 'DIF=',DIF
DD=DABS(DIF)
DH=DABS(H)
TEP=DD/XSTOP
C  PRINT *, 'DD/XSTOP=',TEP
IF (DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 3100
C  PRINT *, 'DD/XSTOP MAYOR O IGUAL QUE 1.0D-10'
IF (DH.LT.DD) GO TO 1080
C  PRINT *, 'DH MAYOR O IGUAL QUE DD'
BET=DD/DH
H=DIF
```

```

DO 1090 I=1,22
A(I)=A(I)*BET
B(I)=B(I)*BET**2
C(I)=C(I)*BET**3
D(I)=D(I)*BET**4
1090 CONTINUE
GO TO 1080

C
C Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
C frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
C
3100 CONTINUE
C PRINT *, 'DD/XSTOP MENOR QUE 1.0D-10'
IF (DABS(Y(1)).GE.DABS(RZETA)) GO TO 2220
C PRINT *, 'DABS(Y(1)) MENOR O IGUAL QUE DABS(RZETA)'
C PRINT *, 'NOS VAMOS A 4150'
GO TO 4150

2500 CONTINUE
C PRINT *, 'ESTAMOS EN LA 2500'
C PRINT *, 'NY=', NY
C PRINT *, 'SI NY MAYOR QUE 15 NOS IREMOS A 8888'
IF (NY.GT.15) GO TO 8888
C PRINT *, 'SI NY MENOR O IGUAL QUE 15 ECHAMOS UN PASO ATRAS EN
C * YASMP Y DIVIDIMOS POR 15'
PASO=(DABS(YASMP)-PASO)/1.5D1
C PRINT *, 'PASO=', PASO
C PRINT *, 'VOLVEMOS A 2490'
GO TO 2490

2220 CONTINUE
C PRINT *, 'DABS(Y(1)) MAYOR QUE DABS(RZETA)'
IF (DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)).LE.1.0D-4) GO TO 3450
C PRINT *, 'DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)) MAYOR O IGUAL
C * QUE 1.0D-4'
YASMP0=NZETA*PASO*(NY-1)+YASMP0
PASO=PASO/10.0D0
C PRINT *, 'YASMP0=', YASMP0
C PRINT *, 'PASO=', PASO
C PRINT *, 'VOLVEMOS A 2490'
GO TO 2490

C
3450 CONTINUE
C PRINT *, 'DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)) MENOR QUE 1.0D-4'
C WRITE(*,3451) J
C 3451 FORMAT(2X, 'J=', I2, 2X, 'HA DE SER MENOR O IGUAL QUE 10')
M(1,J)=Y(16)-2*DTA(1)*Y(15)/ACAP
M(2,J)=Y(18)-2*DTA(2)*Y(17)/ACAP
M(3,J)=Y(20)-2*DTA(1)*Y(19)/ACAP
M(4,J)=Y(22)-2*DTA(2)*Y(21)/ACAP
M(5,J)=Y(3)
M(6,J)=Y(7)
M(7,J)=Y(4)
M(8,J)=Y(8)
M(9,J)=Y(12)-EPSP*Y(11)/(EPS*ACAP)

```

APÉNDICE II

```
M(10,J)=Y(14)-EPSP*Y(13)/(EPS*ACAP)
C
C   PRINT *, 'VOLVEMOS A 1010 A POR UNA NUEVA ELECCION DE
C   *   COEFICIENTES'
1010 CONTINUE
C   PRINT *, 'SE HAN ACABADO LAS 10 ELECCIONES DE COEFICIENTES'
C   PRINT *, 'PARA LA RESOLUCION DEL SISTEMA HOMOGENEO'
      GO TO 4175
4150 CONTINUE
C   PRINT *, 'VOLVEMOS AL BUCLE DO 1000 A INCREMENTAR NY'
1000 CONTINUE
      PRINT *, 'SE HAN AGOTADO LOS 1000 PASOS DEL BUCLE DO 1000'
C
4175 CONTINUE
      DO 4195 I=1,10
      DO 4195 J=1,10
      WRITE(*,4196) I,J,M(I,J)
4195 CONTINUE
4196 FORMAT(2X,'M(',I2,',',I2,')=',D15.5)
C
C
C   SOLUCION PARTICULAR
C
      YASMP0=0.0D0
      IF (DABS(RZETA).GE.7.0D0) THEN
      PASO=0.1D0
      ELSE IF (ABS(Z(1)).GT.1.OR.ABS(Z(2)).GT.1) THEN
      PASO=0.1D0
      ELSE
      PASO=0.25D0
      END IF
5490 CONTINUE
C   WRITE(*,*) 'VUELTA AL BUCLE 7100'
      DO 7100 NZ=1,1000
      YASMP=YASMP0+PASO*NZETA*NZ
C   PRINT *, 'NZ=',NZ
C   PRINT *, 'YASMP=',YASMP
C
C   Valores de los coeficientes ec.(2.78) junto con comentarios pre-
C   vios sobre C11, C12 y C13.
C
      DO 7110 J=11,13
      DO 7120 I=1,13
      COEF(I)=0.0D0
      IF (I.EQ.J) THEN
      COEF(I)=1.0D0
      WRITE(*,7121) I,COEF(I)
      END IF
7120 CONTINUE
7121 FORMAT(2X,'COEF(',I2,')=',D15.5)
C
C   USO DE LAS FORMAS ASINTOTICAS
C
```

```

CALL PSYINIC(YASMP,X0,Y)
C
H=-1.0D0
DO 7170 I=1,22
A(I)=0.0D0
B(I)=0.0D0
C(I)=0.0D0
D(I)=0.0D0
7170 CONTINUE
NTOT=22
CALL AUTO(NTOT,H,X0,Y,DYDX,A,B,C,D)
C PRINT *,'SALIDA DE AUTO'
C
C Hemos calculado valores iniciales para las derivadas de las 22 Y
C (estas derivadas estan en DYDX), y para las 2as-5as derivadas de
C las Y (estan en A, B, C, D).
C
C RESOLUCION DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS HASTA LLEGAR A LA SUPERFI
C CIE EN X=ACAP.
C
CORTE=1.0D1
X=X0
XSTOP=ACAP
C PRINT *,'XSTOP=',XSTOP
7180 CONTINUE
C PRINT *,'ENTRADA EN ARNOLD DESDE DIELEC'
CALL ARNOLD(NTOT,H,X,Y,DYDX,A,B,C,D,2,NERR)
C PRINT *,'REGRESO DE ARNOLD A DIELEC'
C
C Tenemos el limite en Potenciales reducidos < 10 (ZETA < 250 mV).
C Para valores mas altos de Zeta, incrementar CORTE.
C
C PRINT *,'DABS(Y(1))=',DABS(Y(1))
C PRINT *,'X=',X
C PRINT *,'H=',H
IF (DABS(Y(1)).GT.CORTE) GO TO 7500
DIF=XSTOP-X
C PRINT *,'DIF=',DIF
DD=DABS(DIF)
DH=DABS(H)
TEP=DD/XSTOP
C PRINT *,'DD/XSTOP=',TEP
IF (DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 8100
C PRINT *,'DD/XSTOP MAYOR O IGUAL QUE 1.0D-10'
IF (DH.LT.DD) GO TO 7180
C PRINT *,'DH MAYOR O IGUAL QUE DD'
BET=DD/DH
H=DIF
DO 7190 I=1,22
A(I)=A(I)*BET
B(I)=B(I)*BET**2
C(I)=C(I)*BET**3
D(I)=D(I)*BET**4

```

APÉNDICE II

```
7190 CONTINUE
      GO TO 7180
C
C   Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
C   frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
C
8100 CONTINUE
C   PRINT *, 'DD/XSTOP MENOR QUE 1.0D-10'
      IF (DABS(Y(1)).GE.DABS(RZETA)) GO TO 8200
C   PRINT *, 'DABS(Y(1)) MENOR O IGUAL QUE DABS(RZETA)'
C   PRINT *, 'NOS VAMOS A 9500'
      GO TO 9500
7500 CONTINUE
C   PRINT *, 'ESTAMOS EN LA 7500'
C   PRINT *, 'NZ=', NZ
C   PRINT *, 'SI NZ MAYOR QUE 15 NOS IREMOS A 8888'
      IF (NZ.GT.15) GO TO 8888
C   PRINT *, 'SI NZ MENOR O IGUAL QUE 15 ECHAMOS UN PASO ATRAS EN
C   *   YASMP Y DIVIDIMOS POR 15'
      PASO=(DABS(YASMP)-PASO)/1.5D1
C   PRINT *, 'PASO=', PASO
C   PRINT *, 'VOLVEMOS A 5490'
      GO TO 5490
8200 CONTINUE
C   PRINT *, 'DABS(Y(1)) MAYOR QUE DABS(RZETA)'
      IF (DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)).LE.1.0D-4) GO TO 8300
C   PRINT *, 'DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)) MAYOR O IGUAL
C   *   QUE 1.0D-4'
      YASMP0=NZETA*PASO*(NZ-1)+YASMP0
      PASO=PASO/10.0D0
C   PRINT *, 'YASMP0=', YASMP0
C   PRINT *, 'PASO=', PASO
C   PRINT *, 'VOLVEMOS A 5490'
      GO TO 5490
C
8300 CONTINUE
C   PRINT *, 'DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)) MENOR QUE 1.0D-4'
      IF (J-12) 8400,8500,8600
8400 B0(1)=2*DTA(1)-1.0D0-Y(16)+2*DTA(1)*Y(15)/ACAP
      B0(2)=2*DTA(2)-1.0D0-Y(18)+2*DTA(2)*Y(17)/ACAP
      B0(3)=-Y(20)+2*DTA(1)*Y(19)/ACAP
      B0(4)=-Y(22)+2*DTA(2)*Y(21)/ACAP
      B0(5)=-Y(3)
      B0(6)=-Y(7)
      B0(7)=-Y(4)
      B0(8)=-Y(8)
      B0(9)=(EPS-EPSP)/EPS-(Y(12)-EPSP*Y(11))/(ACAP*EPS)
      B0(10)=-Y(14)-(EPSP/(ACAP*EPS))*Y(13)
      DO 8410 I=1,10
      WRITE(*,8420) I,B0(I)
8410 CONTINUE
8420 FORMAT(2X,'B0(',I2,')=',D15.5)
      GO TO 9000
```

```

8500 BR(1)=-Y(16)+2*DTA(1)*Y(15)/ACAP
      BR(2)=-Y(18)+2*DTA(2)*Y(17)/ACAP
      BR(3)=-Y(20)+2*DTA(1)*Y(19)/ACAP
      BR(4)=-Y(22)+2*DTA(2)*Y(21)/ACAP
      BR(5)=- (ACAP/2.0D0)-Y(3)
      BR(6)=-Y(7)
      BR(7)=-0.5D0-Y(4)
      BR(8)=-Y(8)
      BR(9)=- (Y(12)-EPSP*Y(11))/(ACAP*EPS)
      BR(10)=- (Y(14)-(EPSP/(ACAP*EPS))*Y(13))
      DO 8510 I=1,10
      WRITE(*,8520) I,BR(I)
8510 CONTINUE
8520 FORMAT(2X,'BR(',I2,')=' ,D15.5)
      GO TO 9000
8600 BI(1)=-Y(16)+2*DTA(1)*Y(15)/ACAP
      BI(2)=-Y(18)+2*DTA(2)*Y(17)/ACAP
      BI(3)=-Y(20)+2*DTA(1)*Y(19)/ACAP
      BI(4)=-Y(22)+2*DTA(2)*Y(21)/ACAP
      BI(5)=-Y(3)
      BI(6)=-ACAP/2.0D0-Y(7)
      BI(7)=-Y(4)
      BI(8)=-0.5D0-Y(8)
      BI(9)=- (Y(12)-EPSP*Y(11))/(ACAP*EPS)
      BI(10)=- (Y(14)-(EPSP/(ACAP*EPS))*Y(13))
      DO 8610 I=1,10
      WRITE(*,8620) I,BI(I)
8610 CONTINUE
8620 FORMAT(2X,'BI(',I2,')=' ,D15.5)
9000 CONTINUE
C   PRINT *, 'VOLVEMOS AL BUCLE DO 7110 A POR UNA NUEVA ELECCION DE
C   *COEFICIENTES'
7110 CONTINUE
C   PRINT *, 'SE HAN ACABADO LAS ELECCIONES DE COEFICIENTES'
      GO TO 9600
9500 CONTINUE
C   PRINT *, 'VOLVEMOS AL BUCLE DO 7100 A INCREMENTAR NZ'
7100 CONTINUE
      PRINT *, 'SE HAN AGOTADO LOS 1000 PASOS DEL BUCLE DO 7100'
C
9600 CONTINUE
C
C
C   Hemos calculado las matrices M y B.
C   Invertimos M, con la subrutina DLINRG de la Libreria FORTRAN.
C   A la salida M esta invertida y se llamara de la misma forma.
C
      PRINT *, 'PASAMOS A INVERTIR LA MATRIZ M'
      NORD=10
      CALL DLINRG(NORD,M,NORD,M,NORD)
C
      DO 9620 I=1,10
      C0(I)=0.0D0

```

APÉNDICE II

```

CR(I)=0.0D0
CI(I)=0.0D0
DO 9630 J=1,10
C0(I)=C0(I)+M(I,J)*B0(J)
CR(I)=CR(I)+M(I,J)*BR(J)
CI(I)=CI(I)+M(I,J)*BI(J)
9630 CONTINUE
9620 CONTINUE
C
C   Interesan los coeficientes C0(7), CR(7), CI(7) y C0(8), CR(8),
C   CI(8) para el calculo de la movilidad compleja (RMOV,IMOV).
C
MOV=CR(7)*CI(8)-CI(7)*CR(8)
RMOV=-((C0(7)*CI(8)-CI(7)*C0(8))/MOV)
IMOV=-((CR(7)*C0(8)-C0(7)*CR(8))/MOV)
C
C
C   SALIDA DE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA TEORICA
C
WRITE(7,9621) W
C WRITE(8,9621) W
9621 FORMAT(/,20X,'FRECUENCIA(rad/s)=' ,D12.4)
RMOV=RMOV*(EPS*EPS0*BOLTZ*TEMP)/(VISC*ELEC)
RMOV=RMOV*1.0D8
IMOV=IMOV*(EPS*EPS0*BOLTZ*TEMP)/(VISC*ELEC)
IMOV=IMOV*1.0D8
MODMOV=DSQRT(RMOV**2+IMOV**2)
PHASMOV=DATAN(IMOV/RMOV)
WRITE(7,9623)
C WRITE(8,9623)
9623 FORMAT(/,2X,'RMOV(um.cm/V.s)',3X,'IMOV(um.cm/V.s)',
* 3X,'MODMOV(um.cm/V.s)',3X,'PHASMOV(rad)')
WRITE(7,9625) RMOV,IMOV,MODMOV,PHASMOV
C WRITE(8,9625) RMOV,IMOV,MODMOV,PHASMOV
WRITE(9,9628) W,RMOV,IMOV,MODMOV,PHASMOV
9625 FORMAT(2X,D15.8,3(3X,D15.8))
9628 FORMAT(D15.8,4(X,D15.8))
RMOV=-((C0(7)*CI(8)-CI(7)*C0(8))/MOV)
IMOV=-((CR(7)*C0(8)-C0(7)*CR(8))/MOV)
C
C
C   Calculo de los coeficientes (C1,C2) necesarios para el estudio
C   de la respuesta dielectrica y de la conductividad de suspensio
C   nes diluidas de particulas esfericas coloidales.
C
C1=C0(1)+RMOV*CR(1)+IMOV*CI(1)
C2=C0(2)+RMOV*CR(2)+IMOV*CI(2)
GO TO 9695
9640 CONTINUE
CS(1)=DCMPLX(1.0D0/ACAP**2,0.0D0)
DO 9650 I=2,3
CS(I)=1.0D0+ACAP*CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I))
CS(I)=CS(I)/ACAP**2.0D0

```



```

9650 CONTINUE
C
  DO 9651 I=1,2
  DO 9651 J=2,3
  DCS(I,1)=-2.0D0*CS(1)/ACAP-2*DTA(I)*CS(1)/ACAP
  DCS(I,J)=CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(J))/ACAP**2.0D0
  DCS(I,J)=-CS(J)*(2.0D0/ACAP+CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(J)))
  *      +DCS(I,J)
  DCS(I,J)=-2*DTA(I)*CS(J)/ACAP+DCS(I,J)
9651 CONTINUE
C
  DO 9770 I=1,2
  DO 9770 J=1,3
  MZ0(I,J)=R(I,J)*DCS(I,J)
9770 CONTINUE
  MZ0(3,1)=R(3,1)*-2.0D0*CS(1)/ACAP
  MZ0(3,1)=MZ0(3,1)-EPSP/(ACAP*EPS)*R(3,1)*CS(1)
  DO 9780 J=2,3
  MZ0(3,J)=CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(J))/ACAP**2.0D0
  MZ0(3,J)=MZ0(3,J)+(-CS(J)*(2.0D0/ACAP+CAPPA**(-1.0D0)*
  *      CDSQRT(ALFA(J))))
  MZ0(3,J)=MZ0(3,J)*R(3,J)
  MZ0(3,J)=MZ0(3,J)-EPSP/(ACAP*EPS)*R(3,J)*CS(J)
9780 CONTINUE
  BZ0(1)=DCMPLX(2*DTA(1)-1.0D0,0.0D0)
  BZ0(2)=DCMPLX(2*DTA(2)-1.0D0,0.0D0)
  BZ0(3)=DCMPLX((EPS-EPSP)/EPS,0.0D0)
C
  NORDC=3
  CALL DLINCG(NORDC,MZ0,NORDC,MZ0,NORDC)
C
  DO 9790 I=1,3
  CZ0(I)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
  DO 9790 J=1,3
  CZ0(I)=CZ0(I)+MZ0(I,J)*BZ0(J)
9790 CONTINUE
  C1=DREAL(CZ0(1))
  C2=DIMAG(CZ0(1))
9695 CONTINUE
  C1=C1/CAPPA**3.0D0
  C2=C2/CAPPA**3.0D0
C
C  CALCULO DE LAS MAGNITUDES TEORICAS:
C  DELTAKEF, RDLTAKEF, RDLTAEPS, IDLTAEPS
C
  DELTAKEF=3.0D0/(RADIO**3.0D0)*(CONDINF*C1+W*EPS*EPS0*C2)
  RDLTAKEF=DELTAKEF/CONDINF
  RDLTAEPS=3.0D0/(RADIO**3.0D0)*(EPS*C1-CONDINF*C2/(W*EPS0))
  IF (ZETA.EQ.0.0D0) GO TO 9698
  IF (WW.EQ.0.0D0) THEN
  DELTA1=DELTAKEF
  PRINT *,'DELTA1=',DELTA1
  END IF

```

APÉNDICE II

```

        IDLTAEPS=(DELTAKEF-DELTA1)/(W*EPS0)
        GO TO 9699
9698 CONTINUE
        IDLTAEPS=(DELTAKEF-DELTAKW0)/(W*EPS0)
9699 CONTINUE
C
C   SALIDA DE LAS MAGNITUDES TEORICAS
C
C   WRITE(7,9700) W
C   WRITE(*,9700) W
C   9700 FORMAT(/,20X,'FRECUENCIA(rad/s)=',D12.4)
        WRITE(7,9750)
        WRITE(*,9750)
9750 FORMAT(/,13X,'C1',18X,'C2')
        WRITE(7,9800) C1,C2
        WRITE(*,9800) C1,C2
9800 FORMAT(2(5X,D15.5))
        WRITE(7,9850)
        WRITE(*,9850)
9850 FORMAT(/,3X,'DELTAKEF(S/m)',8X,'RDLTAKEF',10X,'RDLTAEPS',10X,
*   'IDLTAEPS')
        WRITE(7,9990) DELTAKEF,RDLTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS
        WRITE(8,9994) W,DELTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS
        WRITE(*,9990) DELTAKEF,RDLTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS
9990 FORMAT(2X,D15.8,3(3X,D15.8),/)
9994 FORMAT(2X,D15.8,3(3X,D15.8))
C
10000 CONTINUE
        GO TO 9999
8888 WRITE(*,*) 'ERROR:DESBORDE'
        WRITE(*,*) 'INCORRECTA ELECCION DE PARAMETROS INICIALES'
9999 CONTINUE
        RETURN
        END
C
C
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXX Y I N I C W 0 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C   Esta Subrutina YINICW0 calcula los valores iniciales de todas las
C   variables dependientes en el punto X0 donde se suponen validas
C   las formas asintoticas.
C
SUBROUTINE YINICW0(YASMP,X0,Y)
C   Y(1): Potencial de Poisson-Boltzmann
C   Y(2): Su derivada
C   Y(3), Y(4), Y(5), Y(6): Funcion F y sus tres primeras derivadas
C   Y(7), Y(8): Funcion PSI y su primera derivada
C   Y(9), Y(10): Funcion PHI(ion 1) y su primera derivada
C   Y(11), Y(12): Funcion PHI(ion 2) y su primera derivada
C
C

```

```

DOUBLE PRECISION Y(12),YASMP,X0,ACAP,S(3),COEFW0(7),SS(3),
*      SY(3),RW0(3,3),DS(3),DSS(3),DSY(3),RLAMDA(2),
*      RCONC(2)
COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
X0=ACAP+1.0D1
C  PRINT *,'X0=',X0
DO 1 I=1,2
S(I)=1.0D0/X0**2
1  CONTINUE
S(3)=(1.0D0+X0)/X0**2
S(3)=S(3)*DEXP(-(X0-ACAP))
DO 2 I=1,3
SS(I)=COEFW0(I)*S(I)
2  CONTINUE
DO 3 I=1,3
SY(I)=0.0D0
DO 3 J=1,3
SY(I)=SY(I)+RW0(I,J)*SS(J)
3  CONTINUE
Y(7)=SY(3)
Y(9)=SY(1)
Y(11)=SY(2)
DO 4 I=1,2
DS(I)=-2.0D0*S(I)/X0
4  CONTINUE
DS(3)=1.0D0/X0**2*DEXP(-(X0-ACAP))
DS(3)=DS(3)-S(3)*(2.0D0/X0+1.0D0)
DO 5 I=1,3
DSS(I)=COEFW0(I)*DS(I)
5  CONTINUE
DO 6 I=1,3
DSY(I)=0.0D0
DO 6 J=1,3
DSY(I)=DSY(I)+RW0(I,J)*DSS(J)
6  CONTINUE
Y(8)=DSY(3)
Y(10)=DSY(1)
Y(12)=DSY(2)
C
Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)/X0
Y(2)=-Y(1)*(1.0D0+1.0D0/X0)
Y(3)=COEFW0(4)+COEFW0(5)/X0**2.0D0
Y(4)=-2.0D0*COEFW0(5)/X0**3.0D0
Y(5)=6.0D0*COEFW0(5)/X0**4.0D0
Y(6)=-24.0D0*COEFW0(5)/X0**5.0D0
C
RETURN
END
C
C
C

```

APÉNDICE II

```

C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C  XXXXXXXXXXXXX  P S Y I N I C W 0  XXXXXXXXXXXXX
C  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C  Esta Subrutina PSYINICW0 calcula los valores iniciales de todas
C  las variables dependientes en el punto X0 donde se suponen vali-
C  das las formas asintoticas.
C
C  SUBROUTINE PSYINICW0(YASMP,X0,Y)
C  Y(1): Potencial de Poisson-Boltzmann
C  Y(2): Su derivada
C  Y(3), Y(4), Y(5), Y(6): Funcion F y sus tres primeras derivadas
C  Y(7), Y(8): Funcion PSI y su primera derivada
C  Y(9), Y(10): Funcion PHI(ion 1) y su primera derivada
C  Y(11), Y(12): Funcion PHI(ion 2) y su primera derivada
C
C
C  DOUBLE PRECISION Y(12),YASMP,X0,ACAP,KPT(2),SUM,COEFW0(7),S(2),
*      T(2),RW0(3,3),DT(2),RLAMDA(2),RCONC(2),TEMP,
*      ALAM(2),BLAM(2)
C  INTEGER Z(2)
C  COMMON/BOT/TEMP,Z,ALAM,BLAM
C  COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
C  X0=ACAP+1.0D1
C  PRINT *, 'X0=',X0
C  DO 1 I=1,2
C  KPT(I)=Z(I)*YASMP*ACAP*DEXP(ACAP)
C  KPT(I)=KPT(I)*(1.0D0-RLAMDA(I)*COEFW0(7))
1  CONTINUE
C  SUM=0.0D0
C  DO 2 I=1,2
C  S(I)=RCONC(I)*Z(I)**2*KPT(I)
C  SUM=SUM+S(I)
2  CONTINUE
C  SUM=SUM*DEXP(-X0)*0.5D0
C  Y(7)=SUM
C  Y(8)=-Y(7)
C  DO 3 I=1,2
C  T(I)=-KPT(I)*DEXP(-X0)*(1.0D0/X0+1.0D0/X0**2)
C  DT(I)=KPT(I)*DEXP(-X0)*(1.0D0/X0+2.0D0/X0**2+2.0D0/X0**3)
3  CONTINUE
C  Y(9)=T(1)
C  Y(10)=DT(1)
C  Y(11)=T(2)
C  Y(12)=DT(2)
C
C  Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)/X0
C  Y(2)=-Y(1)*(1.0D0+1.0D0/X0)
C  Y(3)=COEFW0(4)+COEFW0(5)/X0**2.0D0
C  Y(4)=-2.0D0*COEFW0(5)/X0**3.0D0
C  Y(5)=6.0D0*COEFW0(5)/X0**4.0D0
C  Y(6)=-24.0D0*COEFW0(5)/X0**5.0D0

```

```

C
  RETURN
  END
C
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX D E R I V W 0 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

C
  SUBROUTINE DERIVW0(X,Y,F)
C
  C Calcula las derivadas DYDX=F(X,Y) y las almacena en la matriz F
C
  DOUBLE PRECISION X,Y(12),F(12),COEFW0(7),ACAP,RCONC(2),
  * RCONCX,RCONCY,RCONCY1,SUM1,SUM2,RW0(3,3),
  * RCONCS,RCONCS1,RLAMDA(2),SUM4,
  * TER(2),TEMP,ALAM(2),BLAM(2)
  INTEGER Z(2)
  COMMON/BOT/TEMP,Z,ALAM,BLAM
  COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
C
  F(1)=Y(2)
C PRINT *, 'F(1)=',F(1)
  SUM1=0.0D0
  SUM2=0.0D0
  DO 1 I=1,2
  RCONCX=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)
C PRINT *, 'RCONCX=',RCONCX
  SUM1=SUM1+RCONCX
1 CONTINUE
C PRINT *, 'SUM1=',SUM1
  F(2)=-SUM1-2.0D0/X*Y(2)
C PRINT *, 'F(2)=',F(2)
  DO 2 I=1,2
  I1=2*I+7
  RCONCY=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)**2.0D0
C PRINT *, 'RCONCY=',RCONCY
  RCONCY1=RCONCY*(COEFW0(6)+Y(I1)/X)
C PRINT *, 'RCONCY1=',RCONCY1
  SUM2=SUM2+RCONCY1
2 CONTINUE
C PRINT *, 'SUM2=',SUM2
  F(3)=Y(4)
C PRINT *, 'F(3)=',F(3)
  F(4)=Y(5)
C PRINT *, 'F(4)=',F(4)
  F(5)=Y(6)
C PRINT *, 'F(5)=',F(5)
  F(6)=-Y(2)*SUM2+4.0D0/X**2.0D0*Y(5)-4.0D0/X*Y(6)
C PRINT *, 'F(6)=',F(6)
  F(7)=Y(8)
C PRINT *, 'F(7)=',F(7)

```

APÉNDICE II

```

SUM4=0.0D0
DO 3 I=1,2
I3=2*I+7
RCONCS=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)**2.0D0
C PRINT *,'RCONCS=',RCONCS
RCONCS1=RCONCS*(Y(I3)+Y(7))
C PRINT *,'RCONCS1=',RCONCS1
SUM4=SUM4+RCONCS1
3 CONTINUE
C PRINT *,'SUM4=',SUM4
F(8)=SUM4+2.0D0/X**2.0D0*Y(7)-2.0D0/X*Y(8)
C PRINT *,'F(8)=' ,F(8)
F(9)=Y(10)
C PRINT *,'F(9)=' ,F(9)
DO 4 I=1,2
I5=2*I+8
I6=2*I+7
TER(I)=COEFW0(6)-2.0D0/X*RLAMDA(I)*Y(3)
C PRINT *,'TER(' ,I,')=' ,TER(I)
TER(I)=TER(I)+Y(I5)-COEFW0(7)*RLAMDA(I)
C PRINT *,'TER(' ,I,')=' ,TER(I)
TER(I)=Z(I)*Y(2)*TER(I)
C PRINT *,'TER(' ,I,')=' ,TER(I)
TER(I)=TER(I)-2.0D0/X*Y(I5)+2.0D0/X**2.0D0*Y(I6)
C PRINT *,'TER(' ,I,')=' ,TER(I)
4 CONTINUE
F(10)=TER(1)
C PRINT *,'F(10)=' ,F(10)
F(11)=Y(12)
C PRINT *,'F(11)=' ,F(11)
F(12)=TER(2)
C PRINT *,'F(12)=' ,F(12)
RETURN
END

C
C
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX A U T O W 0 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
SUBROUTINE AUTOW0(N,H0,X0,Y0,DYDX0,A,B,C,D)
DOUBLE PRECISION Y(12),Y0(12),DYDX(12),DYDX0(12),A(12),B(12),
* C(12),D(12),H0,X0,X
C
C PROCEDIMIENTO DE COMIENZO AUTOMATICO PARA INICIALIZAR LA RUTINA
C ARNOLDW0 DANDO VALORES INICIALES A LAS MATRICES DYDX0, A, B, C,
C D Y UN TAMAÑO DE PASO OPTIMIZADO.
C
C SON DATOS DE ENTRADA:
C N-Numero de variables dependientes Y
C X0-Valor inicial de la variable independiente
C Y0-Valores de Y en X=X0
C A,B,C,D-Valores iniciales de las derivadas superiores

```

MODELO DSL: ASPECTOS NUMÉRICOS

```
C          (puede ser algun valor aproximado o cero)
C
C  DYDX0 se calcula a partir de (X0,Y0)
C
C  DATOS DE SALIDA:
C  Valores iniciales de DYDX0,A,B,C,D en (X0,Y0), y H0
C
C
C  WRITE(*,*) 'ENTRADA EN AUTOW0'
C  NOPT=1
C  NN=0
C  WRITE(*,*) 'ENTRADA EN DERIVW0 DESDE AUTOW0'
C  CALL DERIVW0(X0,Y0,DYDX0)
C  WRITE(*,*) 'SALIDA DE DERIVW0 EN AUTOW0'
3  X=X0
   NN=NN+1
   DO 5 I=1,N
     Y(I)=Y0(I)
     DYDX(I)=DYDX0(I)
5  CONTINUE
C
C  PRIMER PASO H0 SE REDUCE A LA MITAD HASTA QUE SE PASA EL TEST 1
C
C  PRINT *, 'PRIMERA LLAMADA A ARNOLDW0 DESDE AUTOW0'
C  CALL ARNOLDW0(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR)
C  PRINT *, 'PRIMER REGRESO DE ARNOLDW0 A AUTOW0'
C
C  LOS SIGUIENTES TRES PASOS SON CON H0 FIJO
C
C  DO 10 J=1,3
C  PRINT *, 'LLAMADA A ARNOLDW0 DESDE AUTOW0 SEGUN EL BUCLE DO 10'
C  CALL ARNOLDW0(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
C  PRINT *, 'REGRESO DE ARNOLDW0 A AUTOW0 SEGUN EL BUCLE DO 10'
10 CONTINUE
C
C  SE INVIERTE LA DIRECCION Y SE AJUSTAN LAS DERIVADAS
C
C  H0=-H0
C  DO 15 I=1,N
C  A(I)=-A(I)
C  C(I)=-C(I)
15 CONTINUE
C
C  4 PASOS HASTA X=X0 CON H0 DADO
C
C  DO 16 J=1,4
C  PRINT *, 'LLAMADA A ARNOLDW0 DESDE AUTOW0 SEGUN EL BUCLE DO 16'
C  CALL ARNOLDW0(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
C  PRINT *, 'REGRESO DE ARNOLDW0 A AUTOW0 SEGUN EL BUCLE DO 16'
16 CONTINUE
C  H0=-H0
C  DO 17 I=1,N
C  A(I)=-A(I)
```

APÉNDICE II

```
C(I)=-C(I)
17 CONTINUE
   IF (NN.EQ.2) GO TO 30
C
C   SE HACEN 4 PASOS HACIA ADELANTE Y CUATRO HACIA ATRAS CON EL
C   MISMO H0
C
   NOPT=0
C   WRITE(*,*) 'NOS VAMOS A 3'
   GO TO 3
C
C   UNA VEZ COMPLETADOS 16 PASOS SE INTENTA EL TEST 2
C
C   PRINT *, 'NN ES IGUAL A 2'
30  IF (NERR.EQ.0) GO TO 20
C
C   NO SE HA PASADO EL TEST 2
C
C   H0 SE DIVIDE POR 2 Y SE EMPIEZA DE NUEVO
C
C   PRINT *, 'NERR NO ES IGUAL A 0'
   H0=H0/2.0D0
   DO 18 I=1,N
   A(I)=A(I)/2.0D0
   B(I)=B(I)/4.0D0
   C(I)=C(I)/8.0D0
   D(I)=D(I)/1.6D1
18  CONTINUE
   NOPT=1
   NN=0
   GO TO 3
C
C   SE HAN PASADO TODOS LOS TESTS. PASAMOS AL PROCEDIMIENTO DE
C   AUMENTO DE PRECISION
C
C   PRINT *, 'NERR ES IGUAL A 0'
20  H0=H0/2.0D0
   DO 19 I=1,N
   A(I)=A(I)/2.0D0
   B(I)=B(I)/4.0D0
   C(I)=C(I)/8.0D0
   D(I)=D(I)/1.6D1
   Y(I)=Y0(I)
   DYDX(I)=DYDX0(I)
19  CONTINUE
   DO 21 J=1,4
C   PRINT *, 'LLAMADA A ARNOLDW0 DESDE AUTOW0 SEGUN EL BUCLE DO 21'
   CALL ARNOLDW0(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
C   PRINT *, 'REGRESO DE ARNOLDW0 A AUTOW0 SEGUN EL BUCLE DO 21'
21  CONTINUE
   H0=-H0
   DO 22 I=1,N
   A(I)=-A(I)
```



```

C(I)=-C(I)
22  CONTINUE
DO 23 J=1,4
C   PRINT *, 'LLAMADA A ARNOLDW0 DESDE AUTOW0 SEGUN EL BUCLE DO 23'
CALL ARNOLDW0(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
C   PRINT *, 'REGRESO DE ARNOLDW0 A AUTO SEGUN EL BUCLE DO 23'
23  CONTINUE
H0=-H0*2.0D0
DO 24 I=1,N
A(I)=-A(I)*2.0D0
B(I)=B(I)*4.0D0
C(I)=-C(I)*8.0D0
D(I)=D(I)*1.6D1
24  CONTINUE
RETURN
END

C
C
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX A R N O L D W 0 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
SUBROUTINE ARNOLDW0(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR)
C
C   ESTA RUTINA CALCULA LA SOLUCION Y(X+H) DE UN SISTEMA DE N ECUA-
C   CIONES DIFERENCIALES (12) ACOPLADAS DE PRIMER ORDEN:
C       DY/DX=F(X,Y)
C   DADOS Y(X), DYDX(X), A(X), B(X), C(X), D(X) USANDO EL ALGORITMO
C   DE 5 GRADO DE NORDSIECK. EL TAMADO DEL PASO H SE ELIGE AUTOMATI-
C   CAMENTE USANDO H0 COMO VALOR DE PARTIDA, DE MANERA QUE SE MAXI-
C   MICEN LA PRECISION Y ESTABILIDAD SI NOPT=2. NO HAY ESTA POSIBI-
C   LIDAD SI NOPT=0.
C
C   LOS DATOS DE ENTRADA SON:
C       N-Numero de variables dependientes Y
C       X-Valor de la variable independiente
C       Y-Matriz de valores de las variables dependientes
C       DYDX-Matriz de valores de DYDX
C       A-Matriz de valores de (D2Y/DX2)*H0/2
C       B-Matriz de valores de (D3Y/DX3)*H0**2/3
C       C-Matriz de valores de (D4Y/DX4)*H0**3/4
C       D-Matriz de valores de (D5Y/DX5)*H0**4/5
C       NOPT-Opcion de incremento del tama±o de paso (0,1,2)
C
C
C   LOS SUCESIVOS VALORES DE DYDX SE CALCULAN MEDIANTE LA RUTINA
C   DERIVW0(X,Y,F)
C
C   LAS SALIDAS EN X, Y, A, B, C, D SON LOS VALORES EN X+H
C
C   NERR SE USA EN EL PROCEDIMIENTO DE COMIENZO AUTOMATICO. SI EL
C   TEST 2 FALLA NERR=1; SI NO, NERR=0
C

```

APÉNDICE II

```
C
C
DOUBLE PRECISION Y(12),DYDX(12),A(12),B(12),C(12),
*      D(12),Y1(12),Y2(12),Y3(12),DEL(12),F(12),
*      FP(12),H0,X,FY,FA,FB,FC,FD,BET,PRECIS,XNUEVA,
*      DH,ADEL,YMAX12,YMAX23,FMAX,DL,FDIF,H,DELF,ADL
C
C   PARAMETROS DE CONTROL
C
C   FACTORES CORRECTORES OPTIMIZADOS
C
FY=95.0D0/288.0D0
FA=25.0D0/24.0D0
FB=35.0D0/72.0D0
FC=5.0D0/48.0D0
FD=1.0D0/120.0D0
C
C   BET ES EL PARAMETRO MODIFICADOR DEL TAMADO DEL PASO
C
BET=2.0D0
C
C   NITN ES EL NUMERO DE CAMBIOS DE TAMADO DE PASO PERMITIDOS
C
NITN=10
C
C   NOPT=0-> H NO CAMBIA, H=H0 SIEMPRE
C   NOPT=1-> H SE DIVIDE POR 2 HASTA QUE SE PASA EL TEST 1; A CONTI-
C           NUACION SE REALIZA EL TEST 2 Y SE ANOTA EL VALOR DE NERR
C           SIN MODIFICAR YA H
C   NOPT=2-> H TOMA EL VALOR OPTIMO
C
C   NPRECIS-> PARAMETRO DE PRECISION=NUMERO DE CIFRAS SIGNIFICATIVAS
C           DE Y DESPUES DE LA APLICACION DE ARNOLD
C
NPRECIS=12
PRECIS=10.0D0**(-NPRECIS)
C
C   ETAPA DE CORRECCION-PREDICCION
C
NINC=0
NIT=0
NERR=0
H=H0
70  XNUEVA=X+H
    DH=DABS(H)
    NIT=NIT+1
C
C   VALOR PREDICHO PARA  $Y(X+H)=Y1$  Y  $DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H, Y)=FP$ 
C
DO 75 I=1,N
Y1(I)=Y(I)+H*(DYDX(I)+A(I)+B(I)+C(I)+D(I))
FP(I)=DYDX(I)+2.0D0*A(I)+3.0D0*B(I)+4.0D0*C(I)+5.0D0*D(I)
```

```

75  CONTINUE
C
C  PRIMERA CORRECCION DE  $Y(X+H)=Y2$  Y  $DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y1)=F$ 
C
YMAX12=0.0D0
C  WRITE(*,*) 'PRIMERA LLAMADA A DERIVW0 DESDE ARNOLDW0'
CALL DERIVW0(XNUEVA,Y1,F)
C  WRITE(*,*) 'PRIMER REGRESO DE DERIVW0 A ARNOLDW0'
DO 80 I=1,N
DEL(I)=F(I)-FP(I)
ADEL=DABS(DEL(I))
IF (ADEL.GT.YMAX12) THEN
YMAX12=ADEL
END IF
Y2(I)=Y1(I)+DEL(I)*FY*H
80  CONTINUE
C
C  SEGUNDA CORRECCION DE  $Y(X+H)=Y3$  Y  $DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y2)=F$ 
C
YMAX23=0.0D0
C  WRITE(*,*) 'SEGUNDA LLAMADA DE DERIVW0 DESDE ARNOLDW0'
CALL DERIVW0(XNUEVA,Y2,F)
C  WRITE(*,*) 'SEGUNDO REGRESO DE DERIVW0 A ARNOLDW0'
FMAX=0.0D0
DO 85 I=1,N
DL=F(I)-FP(I)
ADL=DABS(DL-DEL(I))
DEL(I)=DL
FDIF=DABS(DL)
IF (ADL.GT.YMAX23) THEN
YMAX23=ADL
END IF
IF (FDIF.GT.FMAX) THEN
FMAX=FDIF
END IF
Y3(I)=Y1(I)+FY*DL*H
85  CONTINUE
IF (NOPT.EQ.0) GO TO 95
C
C  TESTS PARA LA OPTIMIZACION DEL TAMADO DEL PASO
C
C  TEST 1-> ESTABILIDAD
C
IF (YMAX23.LE.YMAX12/8.0D0) GO TO 95
C  WRITE(*,*) 'FALLA EL TEST 1'
C
C  FALLA EL TEST 1. DEBEMOS (1) DISMINUIR H, (2) REAJUSTAR TODAS
C  LAS DERIVADAS A,B,C,D, (3) EMPEZAR DE NUEVO EL TEST
C
NT=1
89  H=H/BET
DO 90 I=1,N
A(I)=A(I)/BET

```

APÉNDICE II

```

B(I)=B(I)/BET**2
C(I)=C(I)/BET**3
D(I)=D(I)/BET**4
90  CONTINUE
    IF (NIT.LT.NITN) GO TO 70
    WRITE(*,*) 'NIT ES MAYOR O IGUAL QUE NITN'
    WRITE(*,*) 'SALIMOS DE ARNOLDW0'
    RETURN
95  CONTINUE
C
C   TEST 2-> PRECISION
C
    IF (FMAX*DH.LE.PRECIS) GO TO 101
    NERR=1
    IF (NOPT.LE.1) GO TO 101
C
C   FALLA EL TEST 2. DEBEMOS (1) DISMINUIR H, (2) REAJUSTAR TODAS
C   LAS DERIVADAS A,B,C,D, (3) EMPEZAR DE NUEVO
C
C   WRITE(*,*) 'FALLA EL TEST 2'
    NT=2
    GO TO 89
C
C
C   AMBOS TESTS SE HAN PASADO
C
C   PRINT *,'AMBOS TESTS SE HAN PASADO'
101 CONTINUE
    DO 105 I=1,N
    Y(I)=Y3(I)
    DYDX(I)=F(I)
    DELF=DEL(I)
    A(I)=A(I)+3.0D0*B(I)+6.0D0*C(I)+10.0D0*D(I)+FA*DELF
    B(I)=B(I)+4.0D0*C(I)+10.0D0*D(I)+FB*DELF
    C(I)=C(I)+5.0D0*D(I)+FC*DELF
    D(I)=D(I)+FD*DELF
105 CONTINUE
    X=XNUEVA
C   PRINT *,'X=',X
    H0=H
C   PRINT *,'H0=',H0
C   WRITE(*,*) 'SALIMOS DE ARNOLDW0'
    RETURN
    END
C
C
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX Y I N I C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C   Esta Subrutina YINIC calcula los valores iniciales de todas las
C   variables dependientes en el punto X0 donde se suponen validas
C   las formas asintoticas.

```

```

C
SUBROUTINE YINIC(YASMP,X0,Y)
C   Y(1): Potencial de Poisson-Boltzmann
C   Y(2): Su derivada
C   Y(3), Y(4), Y(5), Y(6): Parte real de la funcion F y sus tres pri
C                       meras derivadas
C   Y(7), Y(8), Y(9), Y(10): Parte imaginaria de la funcion F y sus
C                       tres primeras derivadas
C   Y(11), Y(12): Parte real de la funcion PSI y su primera derivada
C   Y(13), Y(14): Parte imaginaria de la funcion PSI y su primera de
C                       rivada
C   Y(15), Y(16): Parte real de la funcion PHI(ion 1) y su primera
C                       derivada
C   Y(17), Y(18): Parte real de la funcion PHI(ion 2) y su primera
C                       derivada
C   Y(19), Y(20): Parte imaginaria de la funcion PHI(ion 1) y su pri
C                       mera derivada
C   Y(21), Y(22): Parte imaginaria de la funcion PHI(ion 2) y su pri
C                       mera derivada
C
DOUBLE PRECISION Y(22),YASMP,X0,CAPPA,COEF(13),ACAP,LAMDA(2),W,
*   RLAMDA(2),BOLTZ,RCONC(2),COEFW0(7),RW0(3,3),BETA(2)
COMPLEX*16 ALFA(3),R(3,3),X(3),XX(3),XY(3),DX(3),DXX(3),DXY(3)
COMMON/FIS/R,CAPPA,ALFA,COEF,LAMDA,W,BOLTZ,BETA
COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
X0=ACAP+1.0D1
C   PRINT *, 'X0=',X0
X(1)=DCMPLX(1.0D0/X0**2,0.0D0)
C   PRINT *, 'X(1)=' ,X(1)
DO 1 I=2,3
X(I)=1.0D0+X0*CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I))
C   PRINT *, 'X(' ,I,')=' ,X(I)
X(I)=X(I)/X0**2
C   PRINT *, 'X(' ,I,')=' ,X(I)
X(I)=X(I)*CDEXP(-CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I))*(X0-ACAP))
C   PRINT *, 'X(' ,I,')=' ,X(I)
1  CONTINUE
DO 2 I=1,3
K=2*I-1
L=2*I
XX(I)=DCMPLX(COEF(K),COEF(L))*X(I)
2  CONTINUE
C   PRINT *, 'XX(1)=' ,XX(1)
C   PRINT *, 'XX(2)=' ,XX(2)
C   PRINT *, 'XX(3)=' ,XX(3)
DO 3 I=1,3
XY(I)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
DO 3 J=1,3
XY(I)=XY(I)+R(I,J)*XX(J)
3  CONTINUE
C   PRINT *, 'XY(1)=' ,XY(1)
C   PRINT *, 'XY(2)=' ,XY(2)

```

APÉNDICE II

```

C   PRINT *, 'XY(3)=', XY(3)
    Y(11)=DREAL(XY(3))
    Y(13)=DIMAG(XY(3))
    Y(15)=DREAL(XY(1))
    Y(19)=DIMAG(XY(1))
    Y(17)=DREAL(XY(2))
    Y(21)=DIMAG(XY(2))
    DX(1)=-2.0D0*X(1)/X0
C   PRINT *, 'DX(1)=', DX(1)
    DO 4 I=2,3
      DX(I)=CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I))*CDEXP(-CAPPA**(-1.0D0)*CDS
*QRT(ALFA(I))*(X0-ACAP))/X0**2.0D0
C   PRINT *, 'DX(' , I, ')=' , DX(I)
      DX(I)=-X(I)*(2.0D0/X0+CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I)))+DX(I)
C   PRINT *, 'DX(' , I, ')=' , DX(I)
4   CONTINUE
    DO 5 I=1,3
      K=2*I-1
      L=2*I
      DXX(I)=DCMPLX(COEF(K),COEF(L))*DX(I)
5   CONTINUE
C   PRINT *, 'DXX(1)=', DXX(1)
C   PRINT *, 'DXX(2)=', DXX(2)
C   PRINT *, 'DXX(3)=', DXX(3)
    DO 6 I=1,3
      DXY(I)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
      DO 6 J=1,3
        DXY(I)=DXY(I)+R(I,J)*DXX(J)
6   CONTINUE
C   PRINT *, 'DXY(1)=', DXY(1)
C   PRINT *, 'DXY(2)=', DXY(2)
C   PRINT *, 'DXY(3)=', DXY(3)
C
    Y(12)=DREAL(DXY(3))
    Y(14)=DIMAG(DXY(3))
    Y(16)=DREAL(DXY(1))
    Y(20)=DIMAG(DXY(1))
    Y(18)=DREAL(DXY(2))
    Y(22)=DIMAG(DXY(2))
C
    Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)/X0
    Y(2)=-Y(1)*(1.0D0+1.0D0/X0)
    Y(3)=COEF(7)+COEF(9)/X0**2.0D0
    Y(4)=-2.0D0*COEF(9)/X0**3.0D0
    Y(5)=6.0D0*COEF(9)/X0**4.0D0
    Y(6)=-24.0D0*COEF(9)/X0**5.0D0
    Y(7)=COEF(8)+COEF(10)/X0**2.0D0
    Y(8)=-2.0D0*COEF(10)/X0**3.0D0
    Y(9)=6.0D0*COEF(10)/X0**4.0D0
    Y(10)=-24.0D0*COEF(10)/X0**5.0D0
C
    RETURN
    END

```

```

C
C
C
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX P S Y I N I C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C Esta Subrutina PSYINIC calcula los valores iniciales de todas las
C variables dependientes en el punto X0 donde se suponen validas
C las formas asintoticas.
C
C SUBROUTINE PSYINIC(YASMP,X0,Y)
C Y(1): Potencial de Poisson-Boltzmann
C Y(2): Su derivada
C Y(3), Y(4), Y(5), Y(6): Parte real de la funcion F y sus tres pri
C meras derivadas
C Y(7), Y(8), Y(9), Y(10): Parte imaginaria de la funcion F y sus
C tres primeras derivadas
C Y(11), Y(12): Parte real de la funcion PSI y su primera derivada
C Y(13), Y(14): Parte imaginaria de la funcion PSI y su primera de
C rivada
C Y(15), Y(16): Parte real de la funcion PHI(ion 1) y su primera
C derivada
C Y(17), Y(18): Parte real de la funcion PHI(ion 2) y su primera
C derivada
C Y(19), Y(20): Parte imaginaria de la funcion PHI(ion 1) y su pri
C mera derivada
C Y(21), Y(22): Parte imaginaria de la funcion PHI(ion 2) y su pri
C mera derivada
C
C DOUBLE PRECISION Y(22),YASMP,X0,CAPPA,COEF(13),ACAP,LAMDA(2),W,
* RLAMDA(2),BOLTZ,RCONC(2),TEMP,ASP(2),BETA(2),
* COEFW0(7),RW0(3,3),ALAM(2),BLAM(2)
C INTEGER Z(2)
C COMPLEX*16 ALFA(3),R(3,3),AST(2),ASQ(2),SPT(3,3),MSP,KPT(3),
* MOT(3),DMOT(3)
C COMMON/BOT/TEMP,Z,ALAM,BLAM
C COMMON/FIS/R,CAPPA,ALFA,COEF,LAMDA,W,BOLTZ,BETA
C COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
C X0=ACAP+1.0D1
C PRINT *, 'X0=',X0
C Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)/X0
C Y(2)=-Y(1)*(1.0D0+1.0D0/X0)
C Y(3)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)*(1.0D0/X0+1.0D0/X0**2.0D0)
C Y(4)=-YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)*(1.0D0/X0+2.0D0/X0**2+2.0D0/X0**3)
C Y(5)=1.0D0/X0+3.0D0/X0**2+6.0D0/X0**3.0D0+6.0D0/X0**4
C Y(5)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)*Y(5)
C Y(6)=1.0D0/X0+4.0D0/X0**2+12.0D0/X0**3+24.0D0/X0**4+24.0D0/X0**5
C Y(6)=-YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)*Y(6)
C DO 1 I=7,10
C Y(I)=0.0D0
1 CONTINUE

```

APÉNDICE II

```

DO 2 I=1,2
ASP(I)=W*LAMDA(I)/(BOLTZ*TEMP)
AST(I)=DCMPLX(0.0D0,ASP(I))
ASQ(I)=CAPPA**2.0D0+AST(I)
2  CONTINUE
SPT(1,1)=ASQ(1)
SPT(1,2)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
SPT(1,3)=AST(1)
SPT(2,1)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
SPT(2,2)=ASQ(2)
SPT(2,3)=AST(2)
SPT(3,1)=DCMPLX(-BETA(1),0.0D0)
SPT(3,2)=DCMPLX(-BETA(2),0.0D0)
SPT(3,3)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
C
MSP=DCMPLX(COEF(12),COEF(13))
DO 3 I=1,2
KPT(I)=DCMPLX(Z(I)*YASMP*ACAP*(CAPPA)**(-1.0D0)*DEXP(ACAP),0.0D0)
KPT(I)=KPT(I)*(1.0D0-RLAMDA(I)*MSP)
3  CONTINUE
KPT(3)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
C
C  Invertimos la matriz (SPT)=((CAPPA)**2*I-A). A la salida se
C  llamara de la misma forma
C
NORDC=3
CALL DLINCG(NORDC,SPT,NORDC,SPT,NORDC)
C
DO 4 I=1,3
MOT(I)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
DO 4 J=1,3
MOT(I)=MOT(I)+SPT(I,J)*KPT(J)
4  CONTINUE
DO 5 I=1,3
MOT(I)=-MOT(I)*CAPPA**3*DEXP(-X0)
DMOT(I)=-MOT(I)
MOT(I)=MOT(I)*(1.0D0/X0+1.0D0/X0**2)
DMOT(I)=DMOT(I)*(1.0D0/X0+2.0D0/X0**2+2.0D0/X0**3)
5  CONTINUE
Y(11)=DREAL(MOT(3))
Y(13)=DIMAG(MOT(3))
Y(15)=DREAL(MOT(1))
Y(19)=DIMAG(MOT(1))
Y(17)=DREAL(MOT(2))
Y(21)=DIMAG(MOT(2))
C
Y(12)=DREAL(DMOT(3))
Y(14)=DIMAG(DMOT(3))
Y(16)=DREAL(DMOT(1))
Y(20)=DIMAG(DMOT(1))
Y(18)=DREAL(DMOT(2))
Y(22)=DIMAG(DMOT(2))
RETURN

```



```

END
C
C
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX D E R I V XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

C
C   SUBROUTINE DERIV(X,Y,F)
C
C   Calcula las derivadas DYDX=F(X,Y) y las almacena en la matriz F
C
C   DOUBLE PRECISION X,Y(22),F(22),CAPPA,COEF(13),ACAP,RCONC(2),
*   RCONCX,RCONCY,RCONCY1,SUM1,SUM2,SUM3,RCONCY2,W,
*   RCONCS,RCONCS1,RCONCS2,LAMDA(2),RLAMDA(2),SUM4,BETA(2),
*   SUM5,TER(2),FER(2),BOLTZ,TEMP,COEFW0(7),RW0(3,3),
*   ALAM(2),BLAM(2),NFUNC(2),VRLAMDA(2)
C   COMPLEX*16 ALFA(3),R(3,3)
C   INTEGER Z(2)
C   COMMON/BOT/TEMP,Z,ALAM,BLAM
C   COMMON/FIS/R,CAPPA,ALFA,COEF,LAMDA,W,BOLTZ,BETA
C   COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
C
C   F(1)=Y(2)
C   PRINT *,'F(1)=',F(1)
C   SUM1=0.0D0
C   SUM2=0.0D0
C   SUM3=0.0D0
C   DO 1 I=1,2
C   RCONCX=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)
C   PRINT *,'RCONCX=',RCONCX
C   SUM1=SUM1+RCONCX
1   CONTINUE
C   PRINT *,'SUM1=',SUM1
C   F(2)=-SUM1-2.0D0/X*Y(2)
C   PRINT *,'F(2)=',F(2)
C   DO 2 I=1,2
C   I1=2*I+13
C   I2=2*I+17
C   RCONCY=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)**2.0D0
C   PRINT *,'RCONCY=',RCONCY
C   RCONCY1=RCONCY*(COEF(11)+Y(I1)/X)
C   PRINT *,'RCONCY1=',RCONCY1
C   RCONCY2=RCONCY*Y(I2)/X
C   PRINT *,'RCONCY2=',RCONCY2
C   SUM2=SUM2+RCONCY1
C   SUM3=SUM3+RCONCY2
2   CONTINUE
C   PRINT *,'SUM2=',SUM2
C   PRINT *,'SUM3=',SUM3
C   F(3)=Y(4)
C   PRINT *,'F(3)=',F(3)

```

APÉNDICE II

```

F(4)=Y(5)
C PRINT *,'F(4)=' ,F(4)
F(5)=Y(6)
C PRINT *,'F(5)=' ,F(5)
F(6)=-Y(2)*SUM2+4.0D0/X**2.0D0*Y(5)-4.0D0/X*Y(6)
C PRINT *,'F(6)=' ,F(6)
F(7)=Y(8)
C PRINT *,'F(7)=' ,F(7)
F(8)=Y(9)
C PRINT *,'F(8)=' ,F(8)
F(9)=Y(10)
C PRINT *,'F(9)=' ,F(9)
F(10)=-Y(2)*SUM3+4.0D0/X**2.0D0*Y(9)-4.0D0/X*Y(10)
C PRINT *,'F(10)=' ,F(10)
F(11)=Y(12)
C PRINT *,'F(11)=' ,F(11)
SUM4=0.0D0
SUM5=0.0D0
DO 3 I=1,2
I3=2*I+13
I4=2*I+17
RCONCS=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)**2.0D0
C PRINT *,'RCONCS=' ,RCONCS
RCONCS1=RCONCS*(Y(I3)+Y(11))
C PRINT *,'RCONCS1=' ,RCONCS1
RCONCS2=RCONCS*(Y(I4)+Y(13))
C PRINT *,'RCONCS2=' ,RCONCS2
SUM4=SUM4+RCONCS1
SUM5=SUM5+RCONCS2
3 CONTINUE
C PRINT *,'SUM4=' ,SUM4
C PRINT *,'SUM5=' ,SUM5
F(12)=SUM4+2.0D0/X**2.0D0*Y(11)-2.0D0/X*Y(12)
C PRINT *,'F(12)=' ,F(12)
F(13)=Y(14)
C PRINT *,'F(13)=' ,F(13)
F(14)=SUM5+2.0D0/X**2.0D0*Y(13)-2.0D0/X*Y(14)
C PRINT *,'F(14)=' ,F(14)
F(15)=Y(16)
C PRINT *,'F(15)=' ,F(15)
DO 4 I=1,2
VRLAMDA(I)=RLAMDA(I)*(1+ALAM(I)*DEXP(-BLAM(I)*(X-ACAP)))
NFUNC(I)=RLAMDA(I)*ALAM(I)*BLAM(I)*DEXP(-BLAM(I)*(X-ACAP))
NFUNC(I)=NFUNC(I)/VRLAMDA(I)
I5=2*I+14
I6=2*I+13
I7=2*I+17
TER(I)=COEF(11)-2.0D0/X*VRLAMDA(I)*Y(3)
C PRINT *,'TER(',I,')=' ,TER(I)
TER(I)=TER(I)+Y(I5)-COEF(12)*VRLAMDA(I)
C PRINT *,'TER(',I,')=' ,TER(I)
TER(I)=Z(I)*Y(2)*TER(I)
C PRINT *,'TER(',I,')=' ,TER(I)

```

MODELO DSL: ASPECTOS NUMÉRICOS

```

TER(I)=TER(I)-2.0D0/X*Y(I5)+2.0D0/X**2.0D0*Y(I6)
C PRINT *,'TER(' ,I,')=' ,TER(I)
TER(I)=TER(I)+W*LAMDA(I)*(VRLAMDA(I)/RLAMDA(I))*(Y(I7)+Y(13))/
* (BOLTZ*TEMP*(CAPPA)**2.0D0)
TER(I)=TER(I)-NFUNC(I)*(Y(I5)+COEF(11))
C PRINT *,'TER(' ,I,')=' ,TER(I)
4 CONTINUE
F(16)=TER(1)
C PRINT *,'F(16)=' ,F(16)
F(17)=Y(18)
C PRINT *,'F(17)=' ,F(17)
F(18)=TER(2)
C PRINT *,'F(18)=' ,F(18)
F(19)=Y(20)
C PRINT *,'F(20)=' ,F(20)
DO 5 I=1,2
I8=2*I+18
I9=2*I+17
I10=2*I+13
FER(I)=-2.0D0/X*VRLAMDA(I)*Y(7)
C PRINT *,'FER(' ,I,')=' ,FER(I)
FER(I)=FER(I)+Y(I8)-COEF(13)*VRLAMDA(I)
C PRINT *,'FER(' ,I,')=' ,FER(I)
FER(I)=Z(I)*Y(2)*FER(I)
C PRINT *,'FER(' ,I,')=' ,FER(I)
FER(I)=FER(I)-2.0D0/X*Y(I8)+2.0D0/X**2.0D0*Y(I9)
C PRINT *,'FER(' ,I,')=' ,FER(I)
FER(I)=FER(I)-W*LAMDA(I)*(VRLAMDA(I)/RLAMDA(I))*(Y(I10)+Y(11))/
* (BOLTZ*TEMP*(CAPPA)**2.0D0)
FER(I)=FER(I)-NFUNC(I)*Y(I8)
C PRINT *,'FER(' ,I,')=' ,FER(I)
5 CONTINUE
F(20)=FER(1)
C PRINT *,'F(20)=' ,F(20)
F(21)=Y(22)
C PRINT *,'F(21)=' ,F(21)
F(22)=FER(2)
C PRINT *,'F(22)=' ,F(22)
RETURN
END

C
C
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX A U T O XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C SUBROUTINE AUTO(N,H0,X0,Y0,DYDX0,A,B,C,D)
DOUBLE PRECISION Y(22),Y0(22),DYDX(22),DYDX0(22),A(22),B(22),
* C(22),D(22),H0,X0,X
C
C PROCEDIMIENTO DE COMIENZO AUTOMATICO PARA INICIALIZAR LA RUTINA
C ARNOLD DANDO VALORES INICIALES A LAS MATRICES DYDX0,A,B,C,D Y
C UN TAMADO DE PASO OPTIMIZADO.

```

APÉNDICE II

```
C
C SON DATOS DE ENTRADA:
C     N-Numero de variables dependientes Y
C     X0-Valor inicial de la variable independiente
C     Y0-Valores de Y en X=X0
C     A,B,C,D-Valores iniciales de las derivadas superiores (puede
C         ser algun valor aproximado o cero)
C
C DYDX0 se calcula a partir de (X0,Y0)
C
C DATOS DE SALIDA:
C     Valores iniciales de DYDX0,A,B,C,D en (X0,Y0), y H0
C
C WRITE(*,*) 'ENTRADA EN AUTO'
C NOPT=1
C NN=0
C WRITE(*,*) 'ENTRADA EN DERIV DESDE AUTO'
C CALL DERIV(X0,Y0,DYDX0)
C WRITE(*,*) 'SALIDA DE DERIV EN AUTO'
3 X=X0
  NN=NN+1
  DO 5 I=1,N
    Y(I)=Y0(I)
    DYDX(I)=DYDX0(I)
5 CONTINUE
C
C PRIMER PASO H0 SE REDUCE A LA MITAD HASTA QUE SE PASA EL TEST 1
C
C PRINT *, 'PRIMERA LLAMADA A ARNOLD DESDE AUTO'
C CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR)
C PRINT *, 'PRIMER REGRESO DE ARNOLD A AUTO'
C
C LOS SIGUIENTES TRES PASOS SON CON H0 FIJO
C
C DO 10 J=1,3
C PRINT *, 'LLAMADA A ARNOLD DESDE AUTO SEGUN EL BUCLE DO 10'
C CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
C PRINT *, 'REGRESO DE ARNOLD A AUTO SEGUN EL BUCLE DO 10'
10 CONTINUE
C
C SE INVIERTE LA DIRECCION Y SE AJUSTAN LAS DERIVADAS
C
C H0=-H0
C DO 15 I=1,N
C A(I)=-A(I)
C C(I)=-C(I)
15 CONTINUE
C
C 4 PASOS HASTA X=X0 CON H0 DADO
C
C DO 16 J=1,4
C PRINT *, 'LLAMADA A ARNOLD DESDE AUTO SEGUN EL BUCLE DO 16'
```

MODELO DSL: ASPECTOS NUMÉRICOS

```
CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
C PRINT *,'REGRESO DE ARNOLD A AUTO SEGUN EL BUCLE DO 16'
16 CONTINUE
H0=-H0
DO 17 I=1,N
A(I)=-A(I)
C(I)=-C(I)
17 CONTINUE
IF (NN.EQ.2) GO TO 30
C
C SE HACEN 4 PASOS HACIA ADELANTE Y CUATRO HACIA ATRAS CON EL
C MISMO H0
C
NOPT=0
C WRITE(*,*) 'NOS VAMOS A 3'
GO TO 3
C
C UNA VEZ COMPLETADOS 16 PASOS SE INTENTA EL TEST 2
C
C PRINT *,'NN ES IGUAL A 2'
30 IF (NERR.EQ.0) GO TO 20
C
C NO SE HA PASADO EL TEST 2
C
C H0 SE DIVIDE POR 2 Y SE EMPIEZA DE NUEVO
C
C PRINT *,'NERR NO ES IGUAL A 0'
H0=H0/2.0D0
DO 18 I=1,N
A(I)=A(I)/2.0D0
B(I)=B(I)/4.0D0
C(I)=C(I)/8.0D0
D(I)=D(I)/1.6D1
18 CONTINUE
NOPT=1
NN=0
GO TO 3
C
C SE HAN PASADO TODOS LOS TESTS. PASAMOS AL PROCEDIMIENTO DE
C AUMENTO DE PRECISION
C
C PRINT *,'NERR ES IGUAL A 0'
20 H0=H0/2.0D0
DO 19 I=1,N
A(I)=A(I)/2.0D0
B(I)=B(I)/4.0D0
C(I)=C(I)/8.0D0
D(I)=D(I)/1.6D1
Y(I)=Y0(I)
DYDX(I)=DYDX0(I)
19 CONTINUE
DO 21 J=1,4
C PRINT *,'LLAMADA A ARNOLD DESDE AUTO SEGUN EL BUCLE DO 21'
```

APÉNDICE II

```

CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
C PRINT *,'REGRESO DE ARNOLD A AUTO SEGUN EL BUCLE DO 21'
21 CONTINUE
H0=-H0
DO 22 I=1,N
A(I)=-A(I)
C(I)=-C(I)
22 CONTINUE
DO 23 J=1,4
C PRINT *,'LLAMADA A ARNOLD DESDE AUTO SEGUN EL BUCLE DO 23'
CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
C PRINT *,'REGRESO DE ARNOLD A AUTO SEGUN EL BUCLE DO 23'
23 CONTINUE
H0=-H0*2.0D0
DO 24 I=1,N
A(I)=-A(I)*2.0D0
B(I)=B(I)*4.0D0
C(I)=-C(I)*8.0D0
D(I)=D(I)*1.6D1
24 CONTINUE
RETURN
END

C
C
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX A R N O L D XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C SUBROUTINE ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR)
C
C ESTA RUTINA CALCULA LA SOLUCION Y(X+H) DE UN SISTEMA DE N ECUA-
C CIONES DIFERENCIALES (22) ACOPLADAS DE PRIMER ORDEN:
C DY/DX=F(X,Y)
C DADOS Y(X), DYDX(X), A(X), B(X), C(X), D(X) USANDO EL ALGORITMO
C DE 5 GRADO DE NORDSIECK. EL TAMADO DEL PASO H SE ELIGE AUTOMATI-
C CAMENTE USANDO H0 COMO VALOR DE PARTIDA, DE MANERA QUE SE MAXI-
C MICEN LA PRECISION Y ESTABILIDAD SI NOPT=2. NO HAY ESTA POSIBI-
C LIDAD SI NOPT=0.
C
C LOS DATOS DE ENTRADA SON:
C N-Numero de variables dependientes Y
C X-Valor de la variable independiente
C Y-Matriz de valores de las variables dependientes
C DYDX-Matriz de valores de DYDX
C A-Matriz de valores de (D2Y/DX2)*H0/2
C B-Matriz de valores de (D3Y/DX3)*H0**2/3
C C-Matriz de valores de (D4Y/DX4)*H0**3/4
C D-Matriz de valores de (D5Y/DX5)*H0**4/5
C NOPT-Opcion de incremento del tama±o de paso (0,1,2)
C
C
C LOS SUCESIVOS VALORES DE DYDX SE CALCULAN MEDIANTE LA RUTINA
C DERIV(X,Y,F)

```

MODELO DSL: ASPECTOS NUMÉRICOS

C
C LAS SALIDAS EN X,Y,A,B,C,D SON LOS VALORES EN X+H
C
C NERR SE USA EN EL PROCEDIMIENTO DE COMIENZO AUTOMATICO. SI EL
C TEST 2 FALLA NERR=1; SI NO, NERR=0
C
C
C
C DOUBLE PRECISION Y(22),DYDX(22),A(22),B(22),C(22),D(22),Y1(22),
* Y2(22),Y3(22),DEL(22),F(22),FP(22),H0,X,FY,FA,
* FB,FC,FD,BET,PRECIS,XNUEVA,DH,ADEL,YMAX12,
* YMAX23,FMAX,DL,FDIF,H,DELF,ADL
C
C PARAMETROS DE CONTROL
C
C
C FACTORES CORRECTORES OPTIMIZADOS
C
C FY=95.0D0/288.0D0
C FA=25.0D0/24.0D0
C FB=35.0D0/72.0D0
C FC=5.0D0/48.0D0
C FD=1.0D0/120.0D0
C
C BET ES EL PARAMETRO MODIFICADOR DEL TAMADO DEL PASO
C
C BET=2.0D0
C
C NITN ES EL NUMERO DE CAMBIOS DE TAMADO DE PASO PERMITIDOS
C
C NITN=10
C
C NOPT=0-> H NO CAMBIA, H=H0 SIEMPRE
C NOPT=1-> H SE DIVIDE POR 2 HASTA QUE SE PASA EL TEST 1; A CONTI-
C NUACION SE REALIZA EL TEST 2 Y SE ANOTA EL VALOR DE NERR
C SIN MODIFICAR YA H
C NOPT=2-> H TOMA EL VALOR OPTIMO
C
C NPRECIS-> PARAMETRO DE PRECISION=NUMERO DE CIFRAS SIGNIFICATIVAS
C DE Y DESPUES DE LA APLICACION DE ARNOLD
C
C NPRECIS=12
C PRECIS=10.0D0**(-NPRECIS)
C
C ETAPA DE CORRECCION-PREDICCIÓN
C
C NINC=0
C NIT=0
C NERR=0
C H=H0
70 XNUEVA=X+H
C DH=DABS(H)
C NIT=NIT+1

APÉNDICE II

```
C
C VALOR PREDICHO PARA  $Y(X+H)=Y1$  Y  $DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y)=FP$ 
C
DO 75 I=1,N
Y1(I)=Y(I)+H*(DYDX(I)+A(I)+B(I)+C(I)+D(I))
FP(I)=DYDX(I)+2.0D0*A(I)+3.0D0*B(I)+4.0D0*C(I)+5.0D0*D(I)
75 CONTINUE
C
C PRIMERA CORRECCION DE  $Y(X+H)=Y2$  Y  $DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y1)=F$ 
C
YMAX12=0.0D0
C WRITE(*,*) 'PRIMERA LLAMADA A DERIV DESDE ARNOLD'
CALL DERIV(XNUEVA,Y1,F)
C WRITE(*,*) 'PRIMER REGRESO DE DERIV A ARNOLD'
DO 80 I=1,N
DEL(I)=F(I)-FP(I)
ADEL=DABS(DEL(I))
IF (ADEL.GT.YMAX12) THEN
YMAX12=ADEL
END IF
Y2(I)=Y1(I)+DEL(I)*FY*H
80 CONTINUE
C
C SEGUNDA CORRECCION DE  $Y(X+H)=Y3$  Y  $DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y2)=F$ 
C
YMAX23=0.0D0
C WRITE(*,*) 'SEGUNDA LLAMADA DE DERIV DESDE ARNOLD'
CALL DERIV(XNUEVA,Y2,F)
C WRITE(*,*) 'SEGUNDO REGRESO DE DERIV A ARNOLD'
FMAX=0.0D0
DO 85 I=1,N
DL=F(I)-FP(I)
ADL=DABS(DL-DEL(I))
DEL(I)=DL
FDIF=DABS(DL)
IF (ADL.GT.YMAX23) THEN
YMAX23=ADL
END IF
IF (FDIF.GT.FMAX) THEN
FMAX=FDIF
END IF
Y3(I)=Y1(I)+FY*DL*H
85 CONTINUE
IF (NOPT.EQ.0) GO TO 95
C
C TESTS PARA LA OPTIMIZACION DEL TAMADO DEL PASO
C
C TEST 1-> ESTABILIDAD
C
IF (YMAX23.LE.YMAX12/8.0D0) GO TO 95
C WRITE(*,*) 'FALLA EL TEST 1'
C
C FALLA EL TEST 1 POR LO QUE DEBEMOS (1) DISMINUIR H, (2) REAJUS-
```



```

C   TAR TODAS LAS DERIVADAS A,B,C,D, (3) EMPEZAR DE NUEVO EL TEST
C
    NT=1
89  H=H/BET
    DO 90 I=1,N
    A(I)=A(I)/BET
    B(I)=B(I)/BET**2
    C(I)=C(I)/BET**3
    D(I)=D(I)/BET**4
90  CONTINUE
    IF (NIT.LT.NITN) GO TO 70
    WRITE(*,*) 'NIT ES MAYOR O IGUAL QUE NITN'
    WRITE(*,*) 'SALIMOS DE ARNOLD'
    RETURN
95  CONTINUE
C
C   TEST 2-> PRECISION
C
    IF (FMAX*DH.LE.PRECIS) GO TO 101
    NERR=1
    IF (NOPT.LE.1) GO TO 101
C
C   FALLA EL TEST 2. DEBEMOS (1) DISMINUIR H, (2) REAJUSTAR TODAS
C   LAS DERIVADAS A,B,C,D, (3) EMPEZAR DE NUEVO
C
C   WRITE(*,*) 'FALLA EL TEST 2'
    NT=2
    GO TO 89
C
C
C   AMBOS TESTS SE HAN PASADO
C
C   PRINT *, 'AMBOS TESTS SE HAN PASADO'
101 CONTINUE
    DO 105 I=1,N
    Y(I)=Y3(I)
    DYDX(I)=F(I)
    DELF=DEL(I)
    A(I)=A(I)+3.0D0*B(I)+6.0D0*C(I)+10.0D0*D(I)+FA*DELF
    B(I)=B(I)+4.0D0*C(I)+10.0D0*D(I)+FB*DELF
    C(I)=C(I)+5.0D0*D(I)+FC*DELF
    D(I)=D(I)+FD*DELF
105 CONTINUE
    X=XNUEVA
C   PRINT *, 'X=',X
    H0=H
C   PRINT *, 'H0=',H0
C   WRITE(*,*) 'SALIMOS DE ARNOLD'
    RETURN
    END

```