

~~T. Prov. 23/165~~  
T 10/67

Universidad de Granada  
Departamento de Física Aplicada



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Facultad de Ciencias  
Fecha ..... 8/5/00 .....  
ENTRADA NUM. 1679 .....

Tesis Doctoral

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
N.º Documento 613377607  
N.º Copia 16375361

Estructuras Poliméricas Entrecruzadas  
de Dimensión Mesoscópica

Alberto Fernández de las Nieves

Granada, 2000

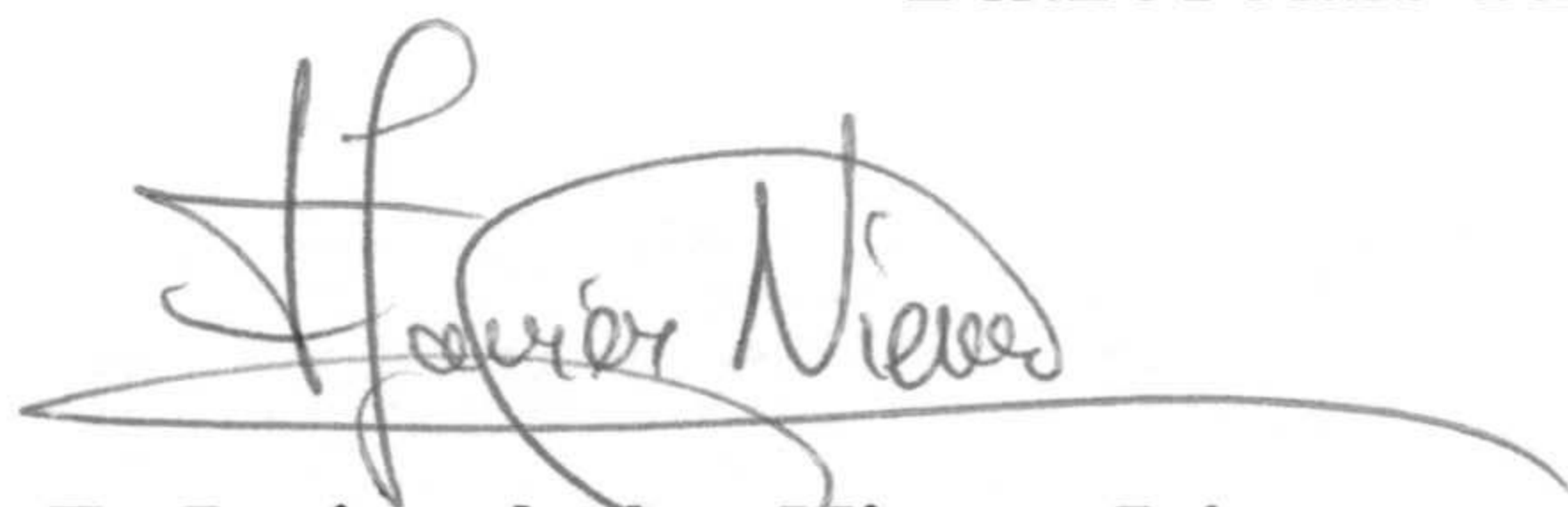
UNIVERSIDAD DE GRANADA  
02 MAYO 2000  
COMISION DE DOCTORADO

ESTRUCTURAS POLIMÉRICAS ENTRECruzADAS  
DE DIMENSIÓN MESOSCÓPICA

por

*Alberto Fernández de las Nieves*

DIRECTORES DE LA TESIS



**Dr. F. Javier de las Nieves López**

Catedrático Dpto. Física Aplicada  
Universidad de Almería

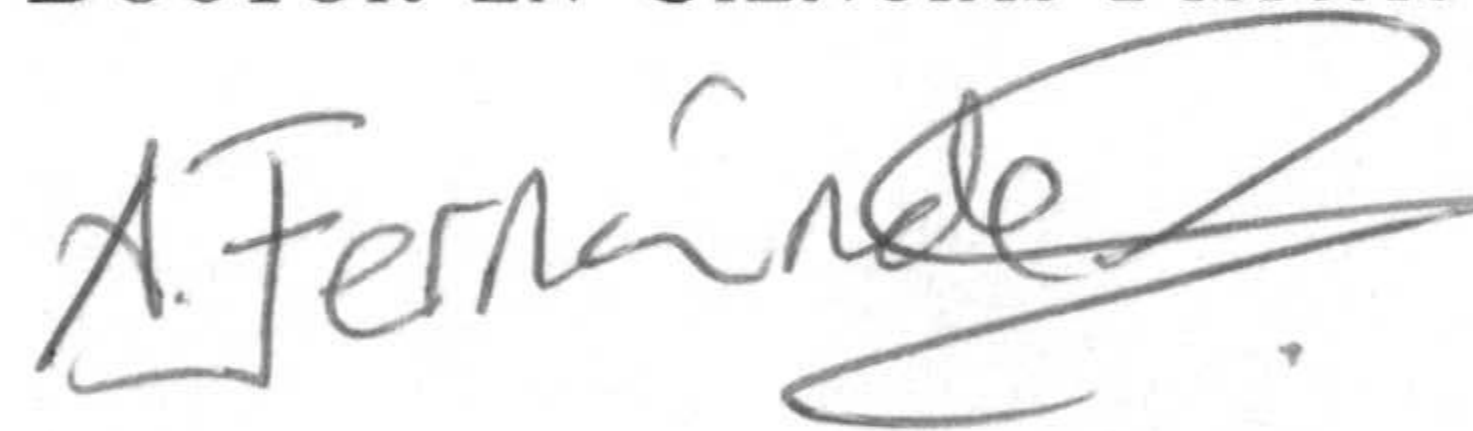


**Dr. Antonio Fernández Barbero**

Prof. Titular Dpto. Física Aplicada  
Universidad de Almería

Trabajo presentado para aspirar al

GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS



**Alberto Fernández de las Nieves**

Granada, Junio de 2000

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los dos directores de esta Tesis Doctoral: D. Francisco Javier de las Nieves López y D. Antonio Fernández Barbero. El primero me brindó la oportunidad de dar el salto desde el campo de la aplicación, a la ciencia básica. El segundo me introdujo al apasionante mundo de los geles coloidales. Su forma de ver las cosas, tan distintas y complementarias, ha contribuido notablemente al contenido y forma de este trabajo de investigación.

Mención especial quisiera hacer de D. Francisco Javier de las Nieves López, a quien estoy agradecido a nivel personal desde incluso antes de mi entrada en el mundo de la Física. Gracias.

Agradezco al Profesor Brian Vincent de la Universidad de Bristol su labor de dirección durante mis dos estancias en su grupo de investigación. Su experiencia en el campo de los fluidos complejos ha aportado ideas y discusión a este trabajo.

Quiero también agradecer a mis compañeros del Grupo de Investigación de Física de Fluidos Complejos. A Manuel Servado Romero Cano, fundamentalmente por su ayuda en el laboratorio. Sin tus explicaciones, posiblemente prepararía las disoluciones en vasos de precipitados. A Antonio Puertas, su disposición para revisar los programas de ordenador y discutir resultados. También, por ahorrarme las peleas con *el Windows*, al introducirme y ayudarme con *el Latex*. Siempre tendré presente vuestra ayuda desde mi incorporación al grupo. A María José García Salinas le agradezco su ayuda en las medidas de viscosidad realizadas en esta Memoria y sus *arrebatos de ingenio*; y a Pilar Fernández Ibañez le doy las gracias por su alegría y por mantenernos en contacto con el difícil campo de la aplicación. Gracias a todos por las muchas horas que hemos pasado discutiendo resultados, midiendo o simplemente charlando.

Así mismo, quiero expresar mi agradecimiento al Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides, y en su nombre al Profesor D. Roque Hidalgo Álvarez, por permitirme utilizar su infraestructura para valorar las partículas de gel. En especial, gracias a Jose Antonio Molina Bolívar y a Francisco Galisteo González por su atención y comentarios al respecto.

A los miembros del Grupo *Polymers and Colloids Research Group* de la Universidad de Bristol les doy las gracias por hacer que el tiempo pasado con ellos fuese agradable, en todos los sentidos. ¡Que sean muchas más pintas! Quiero mencionar a Matt Hearn por su disposición siempre que la necesité; a éste y a Phillippe Bouilliot por su ayuda con la síntesis de las partículas; a Nygel Wright por la síntesis del polímero 2-vinilpiridina y a Jeroen van Duijneveldt por permitirme hacer uso del bajo ángulo. También agradezco a Andrew Cox, James Weeks, Adrian Horgan y Gerrit Vliegthart por su ayuda en la complicada adaptación en un grupo extranjero.

En el ámbito personal quiero mencionar especialmente a mi familia. Os doy sinceramente las gracias por vuestro ánimo e insistencia siempre que me he desviado del mundo

del estudio. Este empuje me ha servido de mucho. Gracias también por aguantar mis cambios de humor, por ayudarme con la casa y por estar siempre conmigo.

También en el marco personal quiero agradecer a varias personas. A Gádor Manzano Vázquez le doy las gracias por su comprensión, su cercanía y como no, por sus succulentas cenas. Pablo y Jose Antonio Arraez Monllor siempre han estado conmigo, oyéndome hablar de *particulillas*. Gracias. También agradezco a Jorge Rodríguez Morata, Antonio López Molina y Arturo Márquez Bailón su amistad. Somos pocos, pero de los *guenos*. A Jose Luis Alonso y María del Mar Zamora les agradeceré su cercanía durante mis comienzos en Almería. De los *españoles de Bristol* quiero mencionar a Juan Aybar, Aina Martorell, Haritz Olaeta y Dulce Muñoz Subtil. Gracias por hacer que me sintiera como en casa.

Deseo expresar también mi agradecimiento a los compañeros del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Almería, por permitirme realizar esta Tesis. Además, quiero expresar mi gratitud al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, por las facilidades que me han prestado para presentarla.

Por último deseo dar las gracias al Ministerio de Educación y Cultura por la beca de investigación que he disfrutado en los últimos tres años y disfruto actualmente. También quiero dar las gracias a esta misma institución por la ayuda económica que me ha permitido realizar una estancia de cuatro meses en la Universidad de Bristol. Finalmente, agradezco la financiación del proyecto *MAT96-1035-C03-03* y de la Acción Integrada Hispano-Británica *HB1998-0225*, en cuyo marco realicé una segunda estancia de un mes en dicha Universidad extranjera.

## INDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: INFLADO DE PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL CONTROLADO POR CARGA	
1. Introducción	11
2. Teoría termodinámica clásica del inflado de geles	12
3. Sistema experimental y métodos	16
3.1. Sistema experimental	16
3.2. Métodos experimentales	17
<i>Determinación de la carga</i>	17
<i>Determinación del tamaño de partícula</i>	18
4. Carga superficial y de la estructura interna de las partículas	20
5. Inflado de partículas iónicas de gel	23
5.1. Efecto de la carga interna	23
<i>Predicción teórica: diagrama de fase</i>	23
<i>Resultados experimentales: tamaño de partícula</i>	24
<i>Inflado controlado por carga</i>	27
5.2. Influencia de la sal	28
<i>Teoría de Donnan</i>	28
<i>Resultados y discusión</i>	32
6. Apéndice	34
CAPÍTULO 2: CONTROL DEL INFLADO DE MICROGELES IÓNICOS MEDIANTE ESFUERZO EXTERNO	
1. Introducción	41

2. Partículas iónicas de gel bajo la acción de esfuerzos externos: diagrama de fase	42
3. Floculación por Deplexión	45
3.1. Concepto de floculación por deplexión	45
3.2. Método turbidimétrico para la detección de floculación	47
4. Detalles experimentales	49
4.1. Métodos experimentales	49
4.2. Agente responsable del esfuerzo externo	50
<i>Descripción general</i>	50
<i>Viscosidad</i>	51
<i>Presión osmótica</i>	52
4.3. Medidas preliminares	52
<i>Impermeabilidad de las partículas de gel al agente responsable</i>	
4.4. del esfuerzo externo	53
5. Estabilidad coloidal de partículas de gel en presencia del agente responsable del esfuerzo externo	54
6. Desinflado de microgeles mediante esfuerzo externo	58
CAPÍTULO 3: MANIFESTACIÓN DE LA ESTRUCTURA INTERNA DE LOS MICROGELES. ESTUDIO MEDIANTE DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ	
1. Introducción	67
2. Dispersión estática de luz	68
2.1. Dispersión de una onda electromagnética plana	68
2.2. Factor de forma y factor de estructura	72

2.3. Casos particulares	76
<i>Factor de forma para partículas esféricas, isotrópicas y homogéneas</i>	76
<i>Factor de estructura de agregados fractales</i>	77
3. Consideraciones experimentales	78
3.1. Dispositivo experimental	78
3.2. Alineamiento y condiciones de medida	80
4. Intensidad dispersada por partículas de gel	83
4.1. Resultados experimentales	83
4.2. ¿Son las partículas de gel ópticamente homogéneas?	84
<i>Ecuaciones de Mie</i>	84
<i>Medidas preliminares</i>	86
<i>Aplicación de la teoría de Mie a partículas de gel</i>	87
4.3. Imposibilidad de utilizar la transformación de Fourier para obtener información de la estructura interna de las partículas de gel	88
5. Modelado de las curvas $I = I(q)$ : modelo de permitividad dieléctrica variable	91
CAPÍTULO 4: DINÁMICA DE MICROGELES IÓNICOS EN RÉGIMEN DILUIDO. ESTUDIO MEDIANTE DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ	
1. Introducción	99
2. Dinámica de polímeros en régimen diluido	101
2.1. Interacción hidrodinámica	101
2.2. Ecuación de Smoluchowski	104
3. Modelo de Rouse	106
4. Modelo de Zimm	111
5. Dispersión dinámica de luz: regímenes dinámicos	114

6. Detalles experimentales	117
6.1. Descripción del correlador y análisis de datos	117
6.2. Condiciones de medida	123
7. Frecuencia de relajación de partículas iónicas de gel	124

#### CAPÍTULO 5: MOVIMIENTO DE PARTÍCULAS DE GEL EN EL SENO DE UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO

1. Introducción	133
2. Movilidad electroforética de partículas núcleo-corteza	134
2.1. Planteamiento general del problema	134
2.2. Movilidad electroforética de partículas iónicas de gel poco entrecruzadas	138
3. Consideraciones experimentales	140
3.1. Dispositivo experimental y técnica de medida	140
3.2. Condiciones de medida	147
4. Microgeles iónicos en el seno de un campo eléctrico externo	148
4.1. Inflado del microgel: densidad de carga	148
4.2. Hidrodinámica	149
4.3. Comportamiento electrocinético	152
<i>Efecto de la carga fija</i>	152
<i>Efecto de la sal</i>	155
5. En busca de un acuerdo cuantitativo: condensación de iones	159
5.1. Fundamentos de la condensación de iones	159



5.2. Condensación de iones en partículas rígidas de poliestireno	164
<i>Motivación</i>	164
<i>Determinación experimental de la fracción de iones condensados</i>	166
<i>Verificación de las predicciones teóricas</i>	168
5.3. Condensación de iones en partículas iónicas de gel desinfladas	170

## CAPÍTULO 6: AGREGACIÓN DE PARTÍCULAS BLANDAS: CINÉTICA Y ESTRUCTURA A TIEMPOS LARGOS

1. Introducción	175
2. Fundamentos de agregación coloidal	175
2.1. Cinética de agregación en sistemas diluidos: ecuación de Smoluchowski	175
2.2. Morfología de los agregados: estructura fractal	178
3. Interacción entre partículas	181
4. Métodos experimentales	188
4.1. Determinación experimental de la dimensión fractal y exponente cinético	188
4.2. Dispersión estática ( $q > 0.002 \text{ nm}^{-1}$ ) y dinámica de luz: experiencias preliminares y condiciones de medida	190
4.3. Dispersión estática de luz a bajo ángulo ( $q < 0.002 \text{ nm}^{-1}$ )	191
<i>Dispositivo experimental</i>	191
<i>Experiencias preliminares: escalado dinámico en dispersiones diluidas de esferas duras</i>	193
5. Estabilidad coloidal de un microgel	195
5.1. Resultados experimentales	195
5.2. Condensación de iones	197

5.3. Potenciales de interacción entre partículas de gel	200
6. Agregación de partículas de gel	202
6.1. Estructura de los agregados	202
<i>Dependencia angular <math>I = I(q)</math> (<math>q &gt; 0.002 \text{ nm}^{-1}</math>)</i>	202
<i>Dispersión estática de luz a bajo ángulo (<math>q &lt; 0.002 \text{ nm}^{-1}</math>)</i>	206
6.2. Cinética de agregación	208
7. Interpretación de resultados	215
7.1. Modelo de crecimiento reversible	215
7.2. Test a los potenciales de interacción: reversibilidad de la agregación	222
CONCLUSIONES	225
BIBLIOGRAFÍA	229

# Introducción

La presente Tesis Doctoral se encuadra en el campo de los fluidos complejos. Su desarrollo se ha llevado a cabo en el seno del Grupo de Física de Fluidos Complejos del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Almería.

El término *fluido complejo* engloba una gran variedad de sistemas físicos. Entre otros, las dispersiones sólido-líquido, las emulsiones, las espumas ..... Y en general, cualquier mezcla de fases. En este trabajo de investigación, la fase mayoritaria es líquida y la fase dispersa está constituida por entidades de dimensión mesoscópica ( $10^{-9} - 10^{-5} m$ ). En particular, se trata de microgeles: estructuras poliméricas entrecruzadas. Básicamente, son polímeros lineales entrecruzados por moléculas simétricas (figura 1).

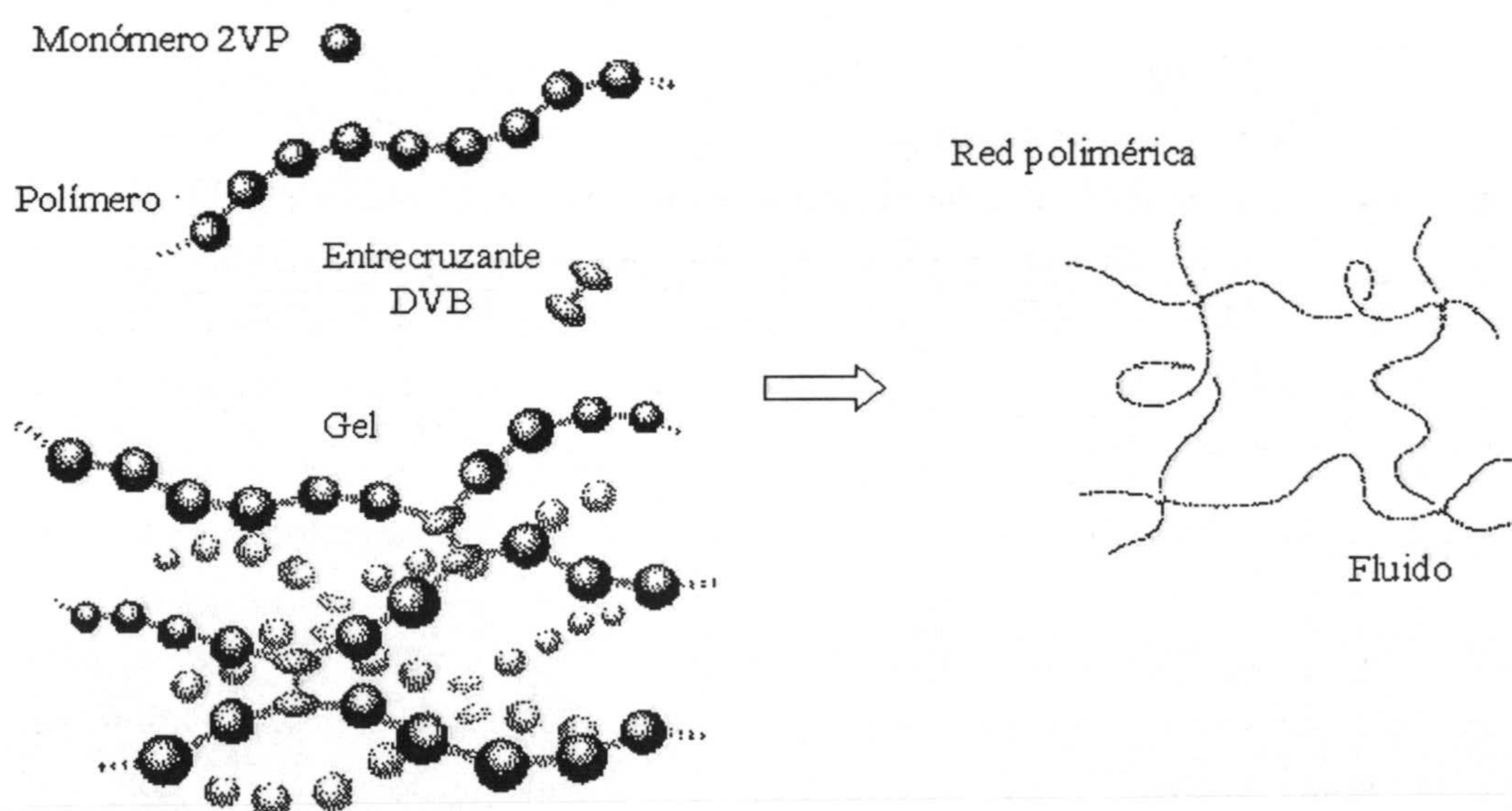


Figura 1: Representación esquemática de un gel, formado por monómeros 2-vinilpiridina (2VP) y divinilbenceno (DVB)

El gran tamaño de estas estructuras tridimensionales, en relación al de las moléculas del medio en el que se encuentran, permite describir este último como un medio continuo. En consecuencia, la interacción de las partículas con el fluido se manifiesta a través del movimiento browniano de las mismas, que ocurre en una escala de tiempos que asegura que el momento de las partículas está relajado a cero. Con estas consideraciones la descripción mecano-estadística del sistema involucra sólo a las coordenadas de posición. Este formalismo es aplicable también cuando se estudia la dinámica de una sola partícula de gel. En este caso, la estructura polimérica se modela mediante un conjunto de centros de resistencia separados entre sí por un número elevado de monómeros. Entonces, la información necesaria para caracterizar el estado microscópico del sistema la constituyen las posiciones de dichos centros de resistencia. En este trabajo, se prestará atención a procesos dinámicos relacionados con una sola partícula de gel y a aquellos que involucran al conjunto de ellas.

La incorporación de agente entrecruzante a la red polimérica confiere entidad propia al sistema resultante, dotándolo a su vez de propiedades características de los polímeros y de las partículas rígidas. A diferencia de las últimas, los microgeles presentan un cierto grado de flexibilidad. La partícula puede cambiar de estructura al reaccionar ante estímulos externos. En este sentido, los microgeles son partículas *blandas*. Por otra parte y a diferencia de los polímeros, los geles coloidales poseen propiedades elásticas. Como consecuencia, aparecen otras contribuciones a la presión osmótica total: aquellas que son consecuencia de la elasticidad y cuando las cadenas poliméricas están cargadas, las debidas a la presencia de contraiones. Estas aportaciones gobiernan el cambio de tamaño del sistema a alto inflado.

El reciente interés por estas estructuras poliméricas entrecruzadas tiene su origen en la aparición de diversas aplicaciones tecnológicas e industriales. Son destacables la liberación de drogas, peptidas y proteínas [1, 2, 3]; el confinamiento de sustancias en la malla polimérica [4]; la eliminación de iones pesados del agua [5]; su utilidad como sensores optoelectrónicos [6] y el control reológico que proporcionan en la industria alimentaria [7] y de recubrimientos superficiales [8].

Desde otra perspectiva, las propiedades de los geles se han utilizado para ahondar en los mecanismos que rigen el comportamiento de sistemas reales, cuya complejidad imposibilitan su manipulación. En concreto, la reacción de un gel ante variables externas constituye un modelo experimental adecuado con el que simular las contracciones y fenómenos de relajación de los músculos [9]. En este mismo sentido, la interacción entre los constituyentes de un gel y la de éstos con el medio en el que está inmerso, se utiliza actualmente para esclarecer qué procesos dieron lugar al origen de la vida. La búsqueda de nuevas estructuras poliméricas entrecruzadas, con propiedades similares a las proteínas, constituye el punto de partida en estos proyectos [10].

El microgel empleado en este trabajo es esférico y está constituido por 2-vinilpiridina y divinilbenceno como agente entrecruzante. Se trata de un gel coloidal poco entrecruzado, de síntesis reciente [11]. En este sentido, se trata de un sistema experimental nuevo. El estudio básico de sus propiedades presenta un interés especial, en base a la esperada analogía con los polímeros en solución y con las partículas coloidales rígidas. El grado de inflado del microgel y la propiedad física evaluada, determinan que su comportamiento sea análogo a uno u otro sistema. Esta particularidad posibilita abordar situaciones muy diferentes con un mismo sistema experimental.

Son diversos los aspectos de un microgel que han llamado, y continúan llamando la atención desde un punto de vista científico. En primer lugar, su síntesis [12, 13, 14]. La distribución del agente entrecruzante en la partícula, su cantidad y la distribución de carga, son ejemplos de variables que se pueden *controlar* en la síntesis del sistema y que determinan posteriormente sus propiedades físicas. Estos aspectos posibilitan el diseño de sistemas experimentales *a medida*, que permiten inducir comportamientos deseados o verificar ciertas leyes físicas.

Las transiciones de fase (en volumen) que se producen en estos sistemas es probablemente una de las propiedades más relevantes. La temperatura, la carga de la red polimérica, la presión hidrostática, la naturaleza del solvente, el esfuerzo externo, la concentración salina, la luz, la adsorción de polímero ..... son algunas de las variables que pueden provocar cambios de fase inflado/desinflado. Estas variaciones de volumen ocurren de forma abrupta o continua, dependiendo de la naturaleza del gel. En la literatura sobre geles se suele emplear el término *cambio de fase* para describir no sólo la transición discontinua de fase de primer orden, sino el cambio continuo de un estado a otro [15]. En este trabajo se empleará esta terminología. Un aspecto interesante que aparece durante estos cambios de volumen consiste en la formación de patrones geométricos en la superficie de los geles macroscópicos [17, 16]. Adicionalmente, la estructura interna del sistema también experimenta cambios notables en términos de distancias de correlación y distribución del agente entrecruzante [18].

El inflado/desinflado de las partículas de gel conlleva cambios importantes en el volumen de las mismas. Sin embargo, la importancia del cambio de fase se refleja en su influencia sobre otras propiedades de interés. En particular, sobre la hidrodinámica interior y distribución de carga superficial e interna. Estos cambios se manifiestan en la difusión de las partículas y en general sobre su movimiento en el seno de campos de fuerza externos. En este sentido, la aplicación de un campo eléctrico presenta un aliciente especial, pues se ponen de manifiesto tanto las variaciones hidrodinámicas como las dependientes de la distribución de carga. Ambos puntos de vista se abordan en esta Tesis Doctoral. En ellos, la dimensión del gel juega un papel importante, posibilitando o no la fácil accesibilidad

experimental. Los geles de dimensión mesoscópica son un modelo experimental idóneo que permite estudiar este tipo de fenómenos.

Desde otra perspectiva, el tamaño coloidal de estos sistemas posibilita estudiar la interacción entre los mismos, y en consecuencia los procesos dinámicos asociados a su agregación y formación de estructuras. El carácter de partícula *blanda* proporciona la novedad en este campo, que por su analogía con los fluidos atómicos tiene una importancia especial en la Ciencia de Coloides. Esta similitud es sorprendente, en tanto en cuanto un coloide es, típicamente, unas  $10^4$  veces mayor que un átomo y difunde unas  $10^9$  veces más lento que éste. Sin embargo, el potencial total de campo medio entre partículas coloidales juega el mismo papel que el potencial de interacción en sistemas atómicos. La consecuencia es una fenomenología similar, que es de fácil acceso para el caso de los sistemas coloidales. Además, en este caso se dispone de la posibilidad de manipular las interacciones entre partículas, lo que equivale a variar la dinámica de los procesos. En este trabajo, se estudian la cinética de agregación y estructura de los agregados, en régimen diluido. Las interacciones de corto alcance entre partículas de gel conducen a una fenomenología que escapa del ámbito de los regímenes universales de agregación (*DLCA* y *RLCA*). Los trabajos previos desarrollados por miembros del Grupo de Investigación de Física de Fluidos Complejos (Universidad de Almería) [19, 20] y del Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides (Universidad de Granada) [21, 22] han sido de gran ayuda en esta parte del trabajo.

Para finalizar, es importante introducir la idea de renormalización de la carga. La aparición del concepto de renormalización se debe al hecho de que en determinadas situaciones físicas, la carga superficial de las partículas coloidales que se pone de manifiesto, es mucho menor que la carga estructural, obtenida, por ejemplo, mediante valoración. En estos casos se introduce una *carga efectiva*, que da cuenta de las diferencias. El objetivo consiste en encontrar el sentido físico de esta carga. En este trabajo, los estudios de electroforesis y estabilidad coloidal con partículas de gel demandan esta renormalización. La base física que se plantea para dar sentido al fenómeno se basa en la condensación de iones.

La presente Tesis Doctoral se ha estructurado en seis capítulos, independientes entre sí en tanto en cuanto contienen una descripción teórica del problema que abordan, de los métodos experimentales que se emplean para su estudio y exponen e interpretan los resultados experimentales. A continuación, se detalla cada una de las unidades de la Tesis:

- **Introducción**

- **Capítulo 1: Inflado de partículas iónicas de gel controlado por carga**

En este capítulo se verifican algunas predicciones de la teoría termodinámica clásica del inflado de geles. En particular, las dependencias  $d \sim Q_{int}^{0.5}$  y  $d \sim n^{-0.2}$ , con  $d$  el tamaño del microgel,  $Q_{int}$  su carga interna y  $n$  la concentración iónica del medio. Para ello se introduce en primer lugar la teoría de Flory para el inflado de geles. La influencia de la carga fija de la red polimérica en el inflado/desinflado del sistema se manifiesta a través de los contraiones del medio. A continuación, se describen los métodos experimentales y el sistema experimental que se va a utilizar a lo largo de la Tesis. Se determinan la carga superficial e interna del microgel, así como el tamaño de partícula para estados de carga y concentraciones iónicas diferentes. Finalmente, se describe el inflado ubicándolo en el diagrama de fase del sistema y se verifican las predicciones teóricas.

- **Capítulo 2: Control del inflado de microgeles iónicos mediante esfuerzo externo**

El inflado de microgeles se puede controlar mediante esfuerzo externo. La adición de polímero libre al medio, dextrina en este caso, proporciona una presión osmótica externa que permite modificar el estado inflado/desinflado de las partículas de gel. Adicionalmente y a concentración de dextrina suficiente, se produce la floculación por depleción del sistema. El objetivo del capítulo consiste en seguir el cambio de tamaño con la presión osmótica, comparando los resultados con las predicciones de la teoría termodinámica para el inflado de geles. En primer lugar se extiende la teoría de Flory incorporando una variable que permite modificar el estado del gel: la presión osmótica. A continuación, se expone un método que permite establecer la frontera en concentración de polímero libre entre la región estable para la dispersión coloidal y aquella en la que se produce floculación por depleción. El bloque intermedio del capítulo se dedica a la descripción del agente que origina el esfuerzo externo, asegurando la impermeabilidad de las partículas al mismo. Finalmente, se presentan los resultados experimentales y las predicciones teóricas que los explican.

- **Capítulo 3: Manifestación de la estructura interna de los microgeles. Estudio mediante dispersión estática de luz**

Este capítulo aborda cómo se manifiestan los cambios estructurales de las partículas como consecuencia de su inflado, en una escala espacial característica de la luz visible. La técnica experimental utilizada para ello es la dispersión estática de luz. En primer lugar, se exponen brevemente algunos fundamentos de dispersión de luz, prestando especial

atención a los conceptos de factor de forma y factor de estructura. A continuación, se describe detalladamente el dispositivo experimental, poniendo de manifiesto su correcto funcionamiento. Posteriormente, se presentan los resultados experimentales para grados de inflado de partícula diferentes y se interpretan en términos de un modelo de permitividad dieléctrica variable.

- **Capítulo 4: Dinámica de microgeles iónicos en régimen diluido. Estudio mediante dispersión dinámica de luz**

El capítulo comienza planteando cómo se modela un polímero en solución. La descripción se hace en términos de centros de resistencia separados por un número elevado de monómeros. Se introduce la descripción de la interacción hidrodinámica entre los mismos y se plantea el problema en el ámbito de la mecánica estadística en la escala temporal difusiva. A continuación, se presentan los modelos de Rouse y Zimm que rigen la dinámica de los polímeros en régimen diluido, atendiendo a determinadas predicciones de interés, fundamentalmente para la frecuencia de relajación asociada a la difusión de los mismos. Este es el observable que se determinará experimentalmente mediante dispersión dinámica de luz. Previamente se detalla el análisis de las funciones de autocorrelación en intensidad y se establecen las condiciones de medida. Los resultados muestran que el microgel se comporta con una partícula rígida en estado desinflado, presentando una hidrodinámica característica de un polímero cuando está inflado.

- **Capítulo 5: Movimiento de partículas de gel en el seno de un campo eléctrico externo**

La influencia del inflado en el movimiento uniforme de partículas de gel en presencia de un campo eléctrico externo, refleja los cambios del microgel en la densidad de carga y en su hidrodinámica. El capítulo puede dividirse en dos grandes bloques. El primero de ellos centra el problema en cuestión introduciendo en primer lugar una teoría general para la movilidad electroforética de partículas núcleo-corteza. Esta teoría se particulariza después para el microgel objeto de estudio. A continuación, se describe el dispositivo experimental, que se basa en la técnica denominada electroforesis doppler. Posteriormente, se presenta la influencia que sobre las densidades de carga superficial e interior tiene el inflado provocado por variaciones en la carga fija de la red polimérica y concentración iónica del medio. También se describe como se modela la hidrodinámica del microgel. Finalmente, se presentan los resultados experimentales y las predicciones del modelo teórico. El acuerdo es excelente, aunque cualitativo.



El segundo bloque plantea la necesidad de renormalizar la carga para lograr el acuerdo cuantitativo entre la teoría y el experimento. Para ello se introduce el fenómeno de condensación de iones. A continuación se presenta un estudio con partículas rígidas que demuestra la importancia y validez de este efecto en la electroforesis. Para finalizar, se aplican los conceptos de condensación al microgel.

- **Capítulo 6: Agregación de partículas de gel: cinética y estructura a tiempos largos**

En primer lugar, se presenta la teoría necesaria para la descripción de los procesos de agregación en régimen diluido a tiempos largos. A continuación se describe la interacción entre partículas, incluyendo las contribuciones al potencial total de interacción que son características de partículas rígidas y aquellas que tienen en cuenta las interacciones de corto alcance en partículas blandas. Posteriormente se presentan los dispositivos experimentales que se van a emplear para seguir la cinética de agregación y obtener información estructural de los agregados. La optimización de ambos equipos se lleva a cabo con un conjunto de experiencias preliminares con partículas rígidas. En el bloque de resultados, podemos distinguir dos partes. En la primera se describe la estabilidad coloidal de la dispersión de partículas de gel frente a la concentración iónica del medio, demostrando que la carga superficial que contribuye a la misma es la renormalizada con el fenómeno de condensación de iones. La segunda parte se refiere a los resultados experimentales para la cinética y estructura de los agregados a tiempos largos, en el régimen de alta sal. El efecto de esta variable provoca cambios en la partícula que conducen a cinéticas y estructuras que salen fuera del ámbito de los regímenes universales de agregación. La interpretación de los resultados se lleva a cabo en el marco del crecimiento reversible de los agregados. Finalmente, se presenta una experiencia puntual que asegura la reversibilidad de la agregación.

- **Conclusiones**

En este apartado, se exponen los resultados y conclusiones más relevantes, destacando los aspectos más novedosos de la descripción teórica y estudio experimental realizado.



## Capítulo 1

# INFLADO DE PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL CONTROLADO POR CARGA

1. INTRODUCCIÓN
2. TEORÍA TERMODINÁMICA CLÁSICA DEL INFLADO DE GELES
3. SISTEMA EXPERIMENTAL Y MÉTODOS
  - 3.1. Sistema Experimental
  - 3.2. Métodos Experimentales
    - Determinación de la Carga*
    - Determinación del Tamaño de Partícula*
4. CARGA SUPERFICIAL Y DE LA ESTRUCTURA INTERNA DE LAS PARTÍCULAS
5. INFLADO DE PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL
  - 5.1. Efecto de la Carga Interna
    - Predicción Teórica: Diagrama de Fase*
    - Resultados Experimentales: Tamaño de Partícula*
    - Inflado Controlado por la Carga*

5.2. Influencia de la Sal

*Teoría de Donnan*

*Resultados y Discusión*

6. APÉNDICE

## 1. INTRODUCCIÓN

Los geles son estructuras poliméricas entrecruzadas inmersas en un fluido. Sus propiedades dependen, en gran medida, de la interacción entre estos dos componentes, dando lugar a una amplia variedad de situaciones físicas de interés, que pueden entenderse en el contexto de las transiciones de fase. De igual forma que muchas sustancias pueden existir en forma líquida o gaseosa dependiendo de las circunstancias, un gel puede presentarse también en dos fases, inflado o desinflado, que se distinguen por la configuración de la estructura polimérica (figura 1.1). El cambio de fase puede ocurrir de manera continua o discontinua, dependiendo de las peculiaridades de la red de polímero y de su interacción con el medio en el que se encuentra.

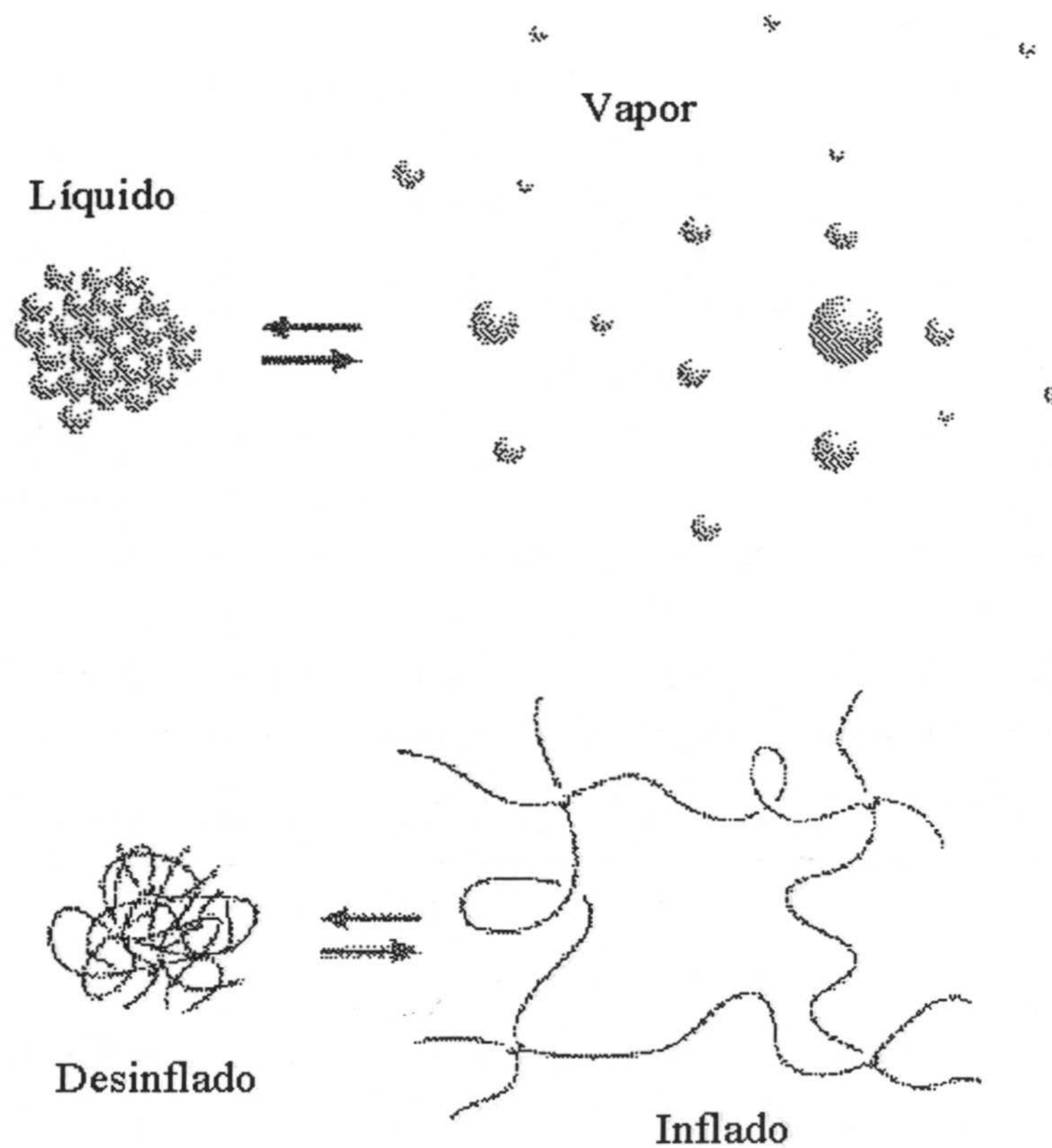


Figura 1.1: Representación esquemática del cambio de fase líquido-vapor e inflado-desinflado

Los cambios de fase para un gel se pueden provocar mediante la variación de prácticamente cualquier variable externa: composición del medio,  $pH$ , concentración iónica, temperatura, luz, esfuerzo externo, carga de la red polimérica ..... [23]. Esta amplia capacidad de respuesta a cualquier estímulo externo permite estudiar situaciones físicas muy diferentes,

con un mismo sistema experimental; aspecto que desde el punto de vista básico resulta muy interesante.

El tamaño del gel no modifica la ocurrencia de los cambios de fase; sin embargo, resulta ser un factor determinante en la cinética del proceso. En general, el tiempo asociado al inflado o desinflado del sistema es proporcional al cuadrado de una dimensión característica del mismo; su diámetro si la forma del gel es esférica [24]. Esta característica es un requisito esencial en aplicaciones donde se requiere que el cambio de fase sea rápido.

Los microgeles son geles de dimensiones mesoscópicas. Por su propia naturaleza, reaccionan ante variaciones del ambiente de forma similar a como lo haría un gel, pero mucho más rápidamente. Desde el punto de vista experimental, el tamaño coloidal de los microgeles posibilita el estudio de fenómenos relacionados con su movimiento, que serían difíciles de conseguir con sistemas de dimensiones mayores. Además, variables como la carga fija de la red polimérica o la carga superficial del gel, son más fácilmente medibles y controlables si el tamaño del mismo se encuentra en el intervalo coloidal. En este sentido, los microgeles son sistemas idóneos con los que verificar determinadas predicciones teóricas.

En este capítulo, se aborda el inflado o desinflado de un microgel iónico ante cambios en la carga de la red polimérica y concentración iónica del medio. Para ello se describe inicialmente la teoría termodinámica clásica debida a Flory, incorporando la contribución de las contracciones a la presión osmótica total. El sistema experimental y los métodos utilizados para determinar la carga superficial e interior de las partículas, así como su tamaño se describen en la sección siguiente. Finalmente, se presentan los resultados de inflado y desinflado frente a las variaciones de carga interior y concentración salina del medio, verificando explícitamente las predicciones teóricas:  $d \sim Q_{int}^{0.5}$  y  $d \sim n^{-0.2}$ , con  $d$  el diámetro del microgel,  $Q_{int}$  su carga interior y  $n$  la concentración iónica del medio.

## 2. TEORÍA TERMODINÁMICA CLÁSICA DEL INFLADO DE GELES

El estado macroscópico de un gel homogéneo y neutro, puede describirse mediante la presión osmótica total, que es suma de dos contribuciones: una debida a la mezcla polímero-solvente y otra de origen elástico. Las expresiones de ambas vienen dadas por la teoría de Flory [25]:

$$\pi_m = - \frac{N_A k T}{v_s} \left[ \phi + \ln(1 - \phi) + \chi \phi^2 \right] \quad (1.1)$$

$$\pi_e = \frac{N_C kT}{V_o} \left[ \left( \frac{\phi}{2\phi_o} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_o} \right)^{1/3} \right] \quad (1.2)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $v_s$  el volumen molar del solvente y  $\phi$  la fracción de polímero (en volumen) del gel.  $V_o$  y  $\phi_o$  son el volumen espacial del gel y la fracción de polímero (en volumen), respectivamente, para un estado de referencia.  $N_C$  representa el número efectivo de cadenas y  $\chi$  es el parámetro de interacción polímero-solvente de Flory.

En el caso de geles iónicos aparece una contribución adicional a la presión osmótica del sistema y que tiene en cuenta la repulsión entre cadenas. Por un lado se debe considerar el efecto de la carga fija de la red polimérica. Estas cargas interactúan a través de una repulsión coulombica que tiende a expandir el sistema. Por otro lado se ha de tener en cuenta la influencia de los contraiones que, a través del efecto Donnan, dan lugar a una presión osmótica adicional que también trata de incrementar el volumen de la red polimérica. En el régimen de apantallamiento débil ( $\kappa b < 1$ , con  $b$  el tamaño de las cadenas que constituyen el gel), la primera de las contribuciones es despreciable frente a la segunda. Por tanto, la contribución iónica a la presión osmótica que gobierna el inflado de un gel cargado, se debe fundamentalmente al efecto de los contraiones [26]. Esta contribución se expresa en el límite de baja sal (concentración iónica del medio menor que la carga fija del gel) mediante la siguiente ecuación [25, 27]:

$$\pi_i = \frac{kT}{V_o} \frac{\phi}{\phi_o} f N_C \quad (1.3)$$

donde  $f$  es el número de contraiones por cadena polimérica.

La presión osmótica total se obtiene como suma de las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3:

$$\pi_{total} = \pi_m + \pi_e + \pi_i = \frac{kT N_A}{v_s} \left\{ \frac{v_s N_C}{V_o N_A} \left[ \left( f + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\phi}{\phi_o} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_o} \right)^{1/3} \right] - \phi - \ln(1 - \phi) - \chi \phi^2 \right\} \quad (1.4)$$

La figura 1.2 representa la presión osmótica total frente a la variable  $v = \frac{v_s}{N_A \phi}$ , que es proporcional al volumen del gel. Existe una gran similitud entre las curvas  $\pi_{total} - v$  y las correspondientes  $P - V$  para un fluido de van der Waals. Las fases gas y líquido corresponden a las fases inflado y desinflado, respectivamente, y el papel de la temperatura lo desempeña el parámetro de Flory  $\chi$ . En general,  $\chi$  depende de cualquier variable externa que modifique la solvencia del polímero en el solvente. Considérese la curva  $\chi = \chi_o$  (figura

1.2). Para presiones osmóticas menores que  $\pi_o$ , el gel se encuentra en un estado inflado. Por el contrario, si  $\pi > \pi_o$  el gel estará desinflado. Para  $\pi = \pi_o$  las fases inflada y desinflada coexisten con volúmenes  $v_{o,inflada}$  y  $v_{o,desinflada}$ , respectivamente. Como puede observarse, el valor de  $\chi$  controla la aparición de la transición de fase. Si  $\chi < \chi_c$ , el gel pasa de un estado inflado a uno desinflado, o viceversa, de una forma continua. Por el contrario, si  $\chi > \chi_c$  el sistema experimentará un cambio de fase de primer orden. Nótese, que a diferencia de los fluidos de van der Waals,  $\pi_{total}$  puede tomar valores negativos.

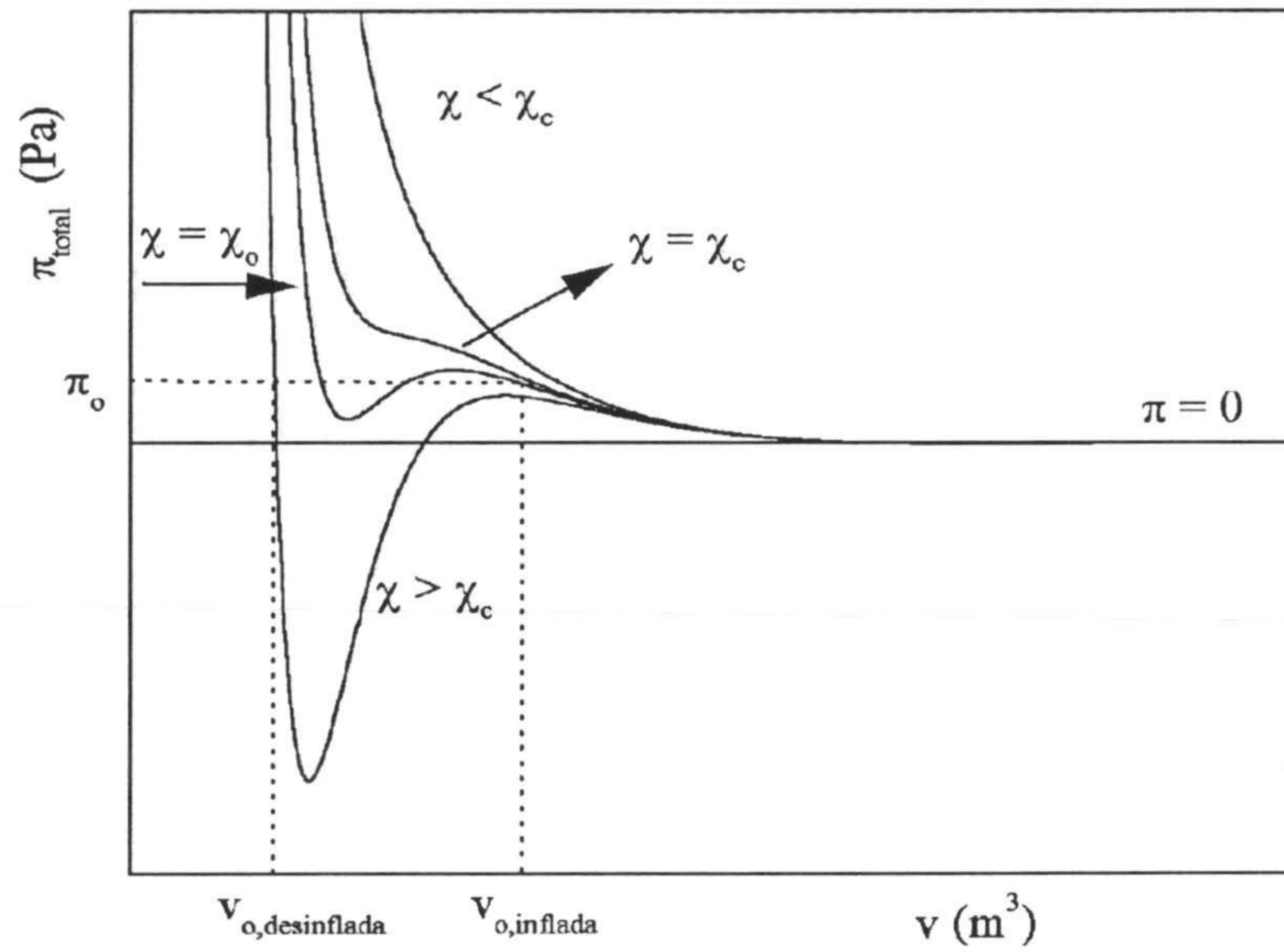


Figura 1.2: Diagrama de fase para un gel. En la analogía con los fluidos de van der Waals, el plano  $\pi_{total}-v$  corresponde al plano  $P - V$

A fracciones de volumen pequeñas ( $\phi \ll 1$ ), el término logarítmico de la ecuación 1.4 puede desarrollarse en serie, de manera que:

$$\pi_{total} = \frac{kTN_A}{v_s} \left\{ \frac{v_s N_C}{V_o N_A} \left[ \left( f + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\phi}{\phi_o} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_o} \right)^{1/3} \right] + \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \phi^2 + \frac{\phi^3}{3} + \frac{\phi^4}{4} + \dots \right\} \quad (1.5)$$

El parámetro de Flory expresa el cambio de energía libre por molécula de solvente  $\Delta f$ , que se induce cuando un contacto solvente-solvente se sustituye por un contacto solvente-polímero. El parámetro de solvencia se expresa entonces como:



$$\chi = \frac{\Delta f}{kT} = \frac{\Delta h - T\Delta s}{kT} \quad (1.6)$$

donde  $\Delta h$  y  $\Delta s$  representan los cambios correspondientes en entalpía y entropía, respectivamente. Introduciendo esta expresión en la ecuación 1.5 y definiendo la fracción de volumen reducida como  $\rho = \frac{\phi}{\phi_0}$ , se llega a una ecuación del virial para geles:

$$\begin{aligned} \pi_{total} = \frac{kTN_A}{v_s} \left\{ - \left( \frac{v_s N_C}{V_0 N_A} \rho^{1/3} \right) + \left( \frac{v_s N_C}{V_0 N_A} \right) \left( f + \frac{1}{2} \right) \rho + \right. \\ \left. + A\phi_0^2 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) \rho^2 + \frac{\phi_0^3}{3} \rho^3 + \dots \right\} \quad (1.7) \end{aligned}$$

donde

$$A = \frac{k + 2\Delta s}{2k} \quad (1.8)$$

y

$$\theta = \frac{2\Delta h}{k + 2\Delta s} \quad (1.9)$$

Esta ecuación es análoga al desarrollo del virial de la ecuación de van der Waals para un fluido real:  $P_r = T_r \left\{ \rho_r + \rho_r^2 \left[ 1 - \left( \frac{1}{T_r} \right) \right] + \rho_r^3 + \rho_r^4 + \dots \right\}$ , con  $P_r$ ,  $T_r$  y  $\rho_r$  la presión, temperatura y densidad reducidas del fluido, respectivamente. En esta analogía, la temperatura de Boyle del fluido corresponde a la denominada temperatura  $\theta$  del gel. Para  $T = \theta$  (gel) o  $T_r = 1$  (fluido de van der Waals), el segundo coeficiente del virial se anula y las interacciones a dos entre constituyentes desaparecen, de manera que los sistemas se comportan como ideales, en el límite de  $\rho$  (gel) o  $\rho_r$  (fluido de van der Waals) suficientemente pequeñas.

Para un gel en un *buen solvente*, el tercer término del miembro derecho de la ecuación 1.7 es positivo, originando por tanto una presión osmótica positiva que hace que el gel se infle. Este efecto ocurre hasta que el término  $\rho^{1/3}$  se hace lo suficientemente grande como para contrarrestar al resto de los términos positivos. Esta es una de las diferencias con un fluido de van der Waals. Para éste último, el gas no puede mantener su propio volumen (el término  $\rho^{1/3}$  no aparece en la ecuación de estado). En el caso del gel, la elasticidad de la red polimérica (que proporciona el término  $\rho^{1/3}$ ) restringe el tamaño del sistema.

### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL Y MÉTODOS

#### 3.1. SISTEMA EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha empleado un microgel de carga positiva. La síntesis del sistema está descrita en [11] y fue llevada a cabo por los autores de este trabajo en la Universidad de Bristol. Se trata de partículas de gel constituidas por 2-vinilpiridina (2VP) y entrecruzadas con divinilbenceno (DVB, 0.25% en peso). El iniciador empleado en la síntesis fue dihidrocloruro de 2-2'-Azobis(2-amidinopropano).

Dos grupos químicos confieren carga a las partículas coloidales: (i) grupos amidina procedentes del iniciador, localizados fundamentalmente en la periferia de las partículas, y (ii) el monómero constituyente 2VP, de  $pK_a$  igual a 5 [28]. Tanto los grupos 2VP como los DVB se encuentran uniformemente distribuidos en las partículas de gel. En consecuencia, un modelo de partícula tipo polielectrolito es candidato para describir la estructura polimérica, al menos para valores moderados de las variables externas (concentración iónica, temperatura, ...) y cantidad de agente entrecruzante por partícula.

El número efectivo de cadenas en la ecuación 1.2 se estima a partir de la cantidad de agente entrecruzante añadida en la síntesis del sistema. Para un polímero entrecruzado compuesto por monómeros  $A$  y  $B$ , estando  $A$  en menor concentración que  $B$ ,  $N_C$  puede calcularse mediante la siguiente expresión [29, 25]:

$$N_C = 2N_A X = 2N_A \frac{V_o \rho_B}{M_A + \left(\frac{1}{x_A} - 1\right) M_B} \quad (1.10)$$

donde  $X$  representa los moles de agente entrecruzante.  $\rho_B$ ,  $M_A$ ,  $M_B$  y  $x_A$  son la densidad, peso molecular y fracción molar del monómero  $A$  o  $B$ , según se indique.

Por otra parte, la fracción de polímero (en volumen) se relaciona con el tamaño de partícula, asumiendo que el inflado es isótropo, mediante [27]:

$$\frac{\phi}{\phi_o} = \frac{V_o}{V} = \left(\frac{d_o}{d}\right)^3 \quad (1.11)$$

siendo  $d_o$  y  $d$  los diámetros de partícula asociados al estado de referencia y a un estado de inflado concreto, respectivamente.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para determinar, de forma precisa, el tamaño de partícula, así como para corroborar la monodispersidad de la muestra. La figura 1.3 muestra dos fotografías del microgel objeto de estudio. En ella se

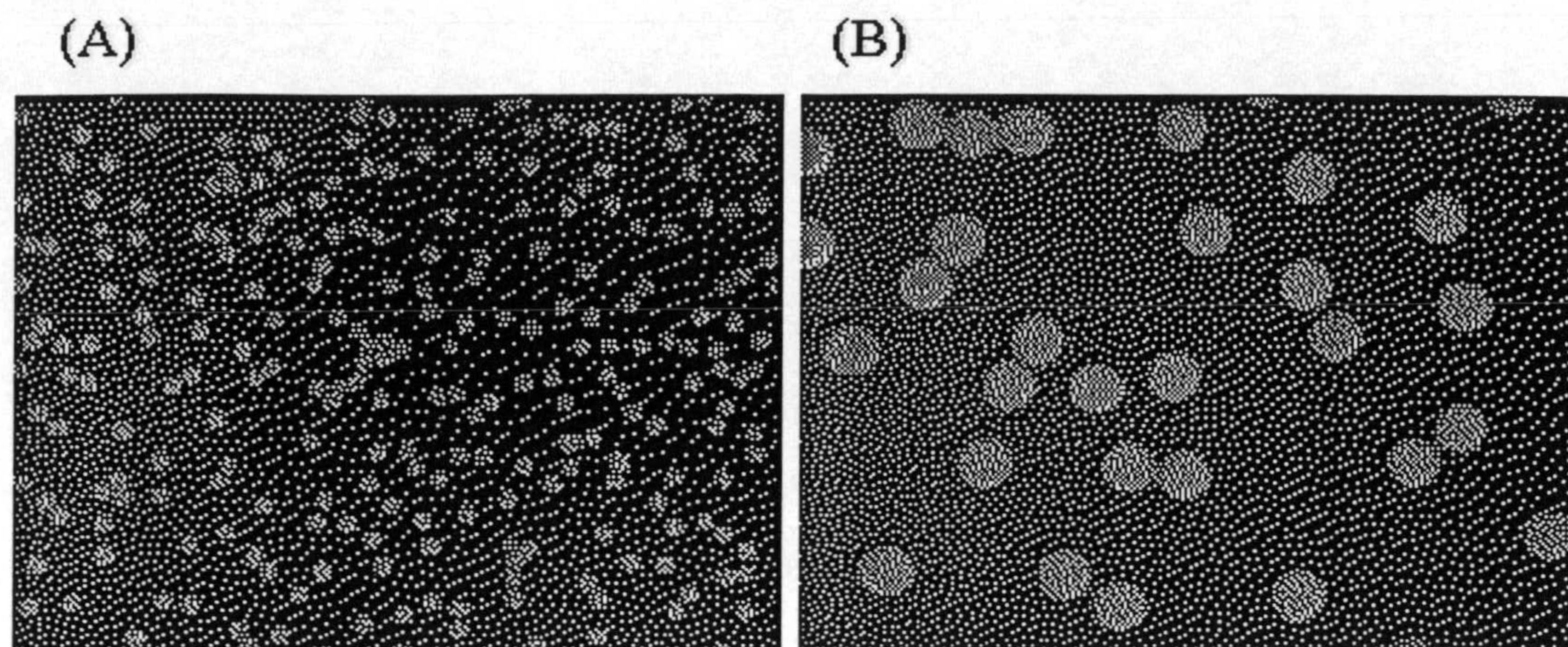


Figura 1.3: Fotografías de las partículas de gel

observa que las partículas de gel son esféricas y el conjunto de las mismas monodisperso. El tamaño de partícula que se deduce a partir del estudio realizado en [11] es igual a  $(205 \pm 8) \text{ nm}$ . A este tamaño se le asocia una fracción de polímero igual a la unidad, estableciendo así el estado de referencia  $(\phi_o, d_o)$ .

### 3.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### DETERMINACIÓN DE LA CARGA

La carga por partícula de gel se determinó mediante valoraciones conductimétricas y potenciométricas. Estos experimentos se llevaron a cabo en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, con el equipo que se esquematiza en la figura 1.4. La suspensión coloidal se introduce en una célula a la que se incorpora posteriormente un electrodo de conductividad (Crison, modelo 2001) o  $pH$  (Crison, modelo 2002), un tubo de entrada de  $N_2$  y otro para la adición de  $NaOH$  o  $HCl$ . La adición de agente valorante se controla mediante un dosificador (Dosimat 665 de la casa Metrohm) de sensibilidad  $\pm 1 \mu l$ . La dispersión coloidal se agita durante la adición de agente valorante, permaneciendo en reposo durante el tiempo de medida. El control del dispositivo, así como el almacenamiento de los datos, se llevaba a cabo con ayuda de un ordenador personal [30, 31].

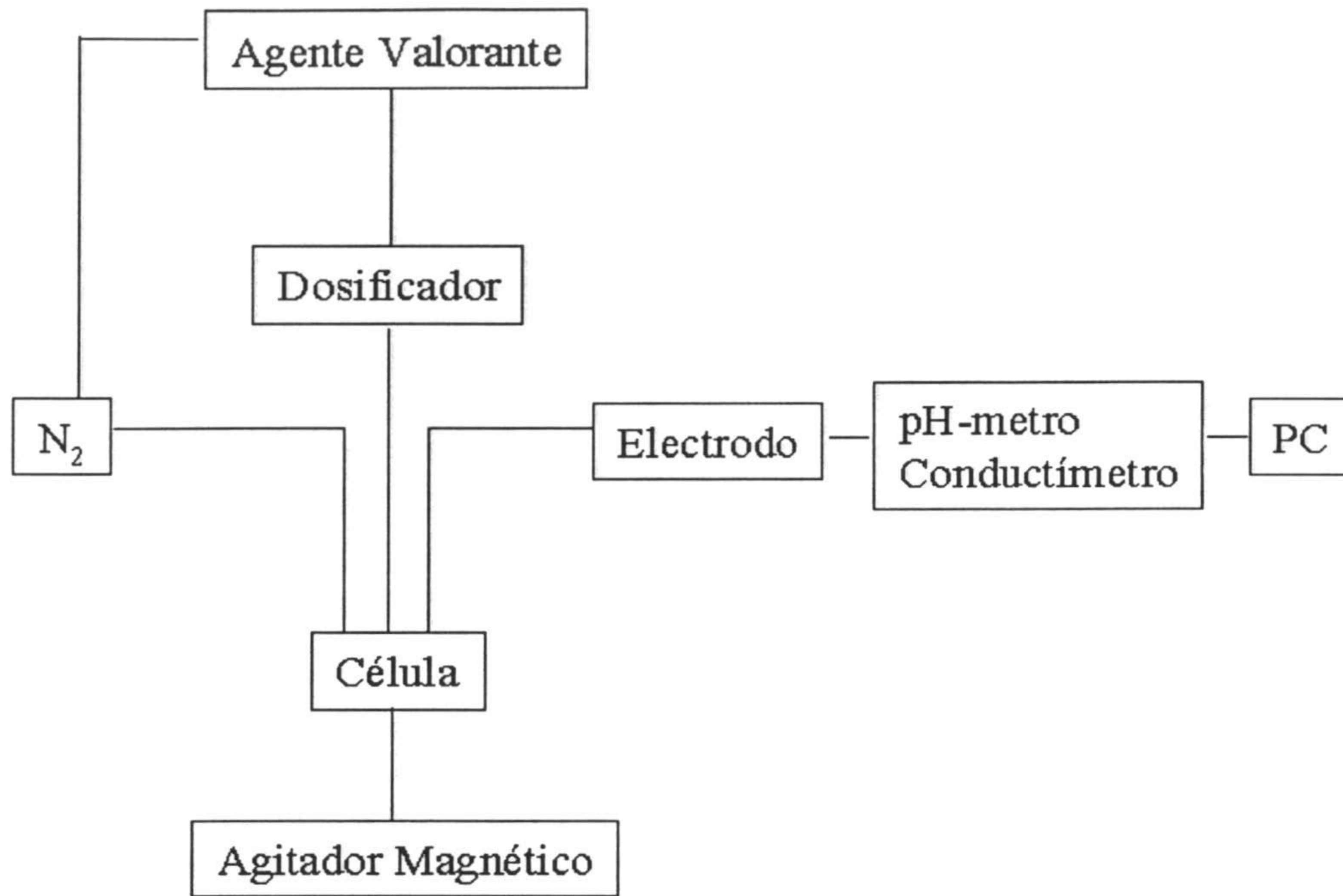


Figura 1.4: Diagrama de bloques del dispositivo experimental empleado en la valoración del microgel

#### DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

La dispersión dinámica de luz (DLS) es empleó para monitorizar el tamaño de las partículas durante los procesos de inflado. En un experimento de DLS, se determina la función de autocorrelación (normalizada) de la intensidad dispersada  $g_{intensidad}(q, \tau)$ , que viene dada por:

$$g_{intensidad}(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\vec{q}, 0) \rangle^2} = 1 + \beta |g_{campo}(\vec{q}, \tau)|^2 \quad (1.12)$$

donde  $\tau$  denota el tiempo de correlación,  $I(\vec{q}, \tau)$  es la intensidad dispersada asociada al vector de dispersión  $\vec{q}$  (módulo de  $\vec{q} = |\vec{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right)$ , con  $\lambda$  y  $\theta$  la longitud de onda de la luz en el medio y el ángulo de dispersión, respectivamente) y  $g_{campo}(\vec{q}, \tau)$  es la función de autocorrelación del campo eléctrico (normalizada). El parámetro  $\beta$  se denomina factor de coherencia y depende de la óptica del dispositivo experimental.

Desde un punto de vista teórico, el promedio que aparece en la ecuación 1.12 se refiere al promedio en un número de sistemas similares (a tiempo fijo). Sin embargo, en la mayoría

de los casos prácticos, la función de autocorrelación en intensidad se obtiene empleando un correlador, que sustituye el promedio en colectividades por un promedio temporal. Este procedimiento está justificado siempre y cuando la hipótesis ergódica sea aplicable. Más aún, la segunda igualdad de la ecuación 1.12 es sólo válida para procesos de dispersión en los que el campo eléctrico dispersado es una variable gaussiana [32] (ver apéndice).

Cuando las dos condiciones expuestas en el párrafo anterior se cumplen, la ecuación 1.12 es rigurosamente válida. Ese es el caso de los sistemas coloidales diluidos, para los que además, la función de autocorrelación de campos viene dada por una exponencial simple [33]:  $g_{campo} = \exp \{-\Gamma\tau\}$ , donde  $\Gamma = Dq^2$  es la frecuencia de relajación asociada al movimiento de las partículas. Su inverso, representa el tiempo que tarda una partícula en difundir una distancia  $q^{-2}$ . Como puede verse, depende del coeficiente de difusión de las partículas  $D$ , que es la magnitud física relevante que se determina mediante dispersión dinámica de luz.

El tamaño de partícula se obtiene a partir del coeficiente de difusión, empleando la expresión de Stokes-Einstein:  $D = (kT) / (6\pi\eta d)$ , donde  $\eta$  representa la viscosidad del medio y  $d$  el diámetro hidrodinámico de la partícula.

En este punto, resulta interesante resaltar que los macrogeles son un ejemplo de sistema no ergódico. Esta particularidad procede del hecho de que los centros dispersores de un gel polimérico están localizados en posiciones aproximadamente fijas (los puntos de entrecruzamiento), por lo que sólo pueden llevar a cabo movimientos Brownianos limitados. Esta situación contrasta con la expuesta anteriormente para el caso de sistemas coloidales diluidos en los que las partículas llevan a cabo movimientos Brownianos sin restricción. En consecuencia y salvo que la concentración de partículas sea muy elevada, los sistemas coloidales objeto de estudio son ergódicos, lo que permite igualar el promedio en colectividades que aparece en la ecuación 1.12 por un promedio temporal.

Para la determinación del diámetro de las partículas de gel se utilizó un dispositivo comercial (Zetamaster-S, Malvern Instruments), constituido por un diodo laser de 4 mW, que opera a una longitud de onda de 670 nm. La luz dispersada se detecta a 90° respecto del haz incidente mediante un fotomultiplicador. La señal se introduce en un correlador digital que se emplea para determinar la intensidad media y la función de autocorrelación de la luz dispersada. Esta función se emplea para obtener la función de autocorrelación de campos. El tamaño de partícula se calcula a partir del coeficiente de difusión, obtenido de la  $g_{campo}$  experimental.

El número de partículas por unidad de volumen se optimizó para asegurar dispersión simple. Los resultados experimentales al respecto se mostrarán en el capítulo 2, apartado 4.3. El valor seleccionado fue de  $N = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Por otra parte, se comprobó la monodispersidad de las muestras mediante aplicación de ultrasonidos previo a la medida

de tamaño, resultando irrelevante. El estudio del tamaño de partícula frente al  $pH$  del medio se llevo a cabo ajustando la concentración de contraiones a  $1\text{ mM}$ , utilizando para ello  $NaCl$ . Para experimentos en función de la concentración iónica del medio, el valor de  $pH$  se ajustó mediante adición de  $HCl$  o  $NaOH$ .

#### 4. CARGA SUPERFICIAL Y DE LA ESTRUCTURA INTERNA DE LAS PARTÍCULAS

La carga total superficial e interna por partícula, se determinó mediante valoraciones conductimétricas. La dependencia de la carga con el  $pH$ , se obtuvo mediante valoraciones potenciométricas de carga y descarga.

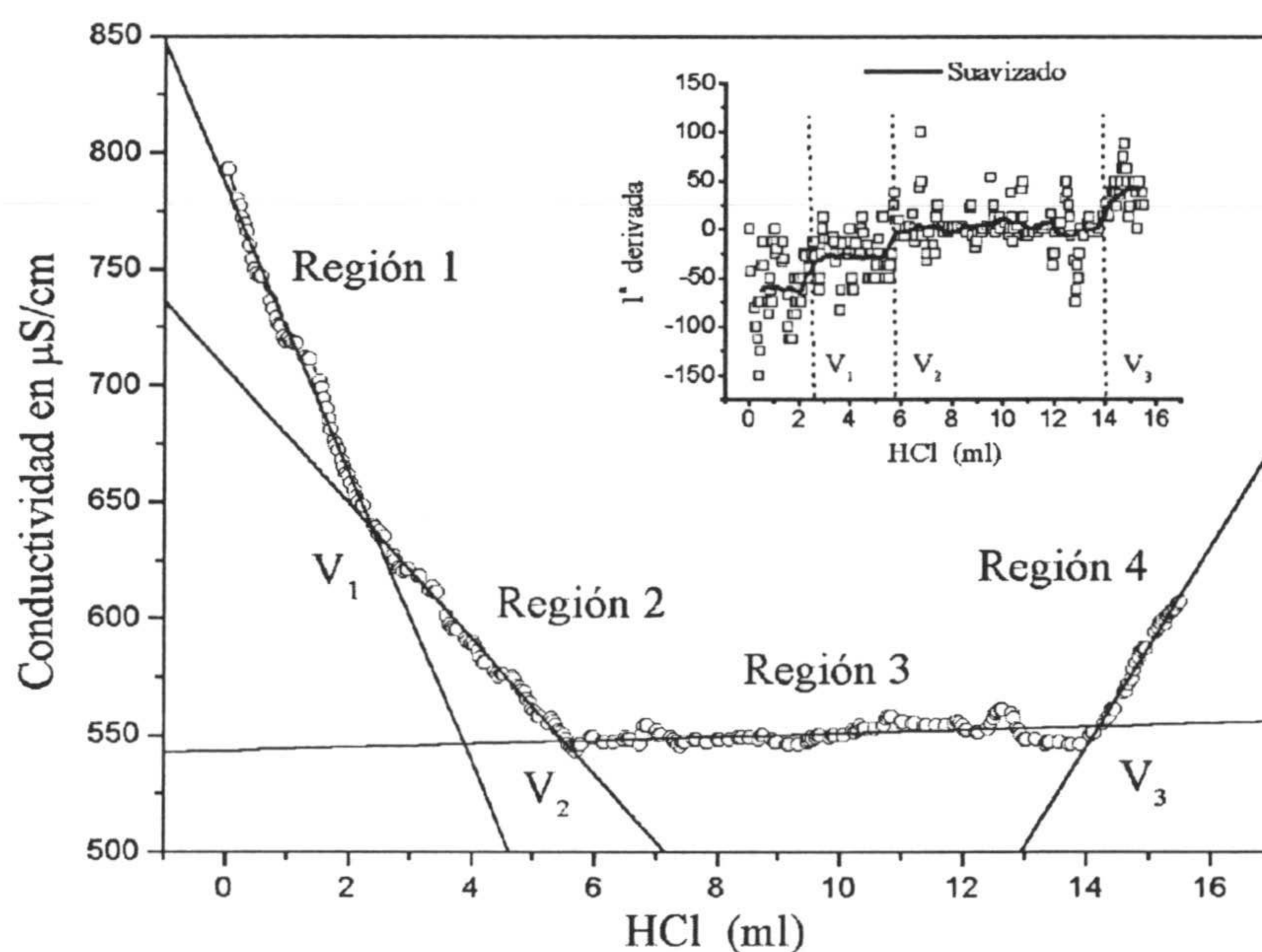


Figura 1.5: Valoración conductimétrica de las partículas de gel

La figura 1.5 muestra una valoración conductimétrica en la que se distinguen cuatro regiones. Los volúmenes de agente valorante que separan zonas de pendiente diferente,  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  en la figura, se identifican con la posición de las discontinuidades que aparecen en la primera derivada de la curva experimental (figura incluida en el margen superior derecho). Las cuatro regiones identificadas en la figura caracterizan un exceso inicial de iones  $H^+$  (región 1), la neutralización de los grupos amidina procedentes del iniciador y ubicados

en la periferia de las partículas (región 2), la valoración de los grupos 2VP (región 3) y un exceso de iones  $OH^-$  (región 4). A partir de la cantidad de agente valorante utilizado en las regiones 2 y 3, correspondientes a las diferencias de volumen  $V_2 - V_1$  y  $V_3 - V_2$ , respectivamente, se obtuvieron los valores siguientes para las cargas superficial e interior [31]:  $Q_s = (3.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-18}$  moles/partícula y  $Q_{int} = (1.30 \pm 0.15) \cdot 10^{-17}$  moles/partícula.

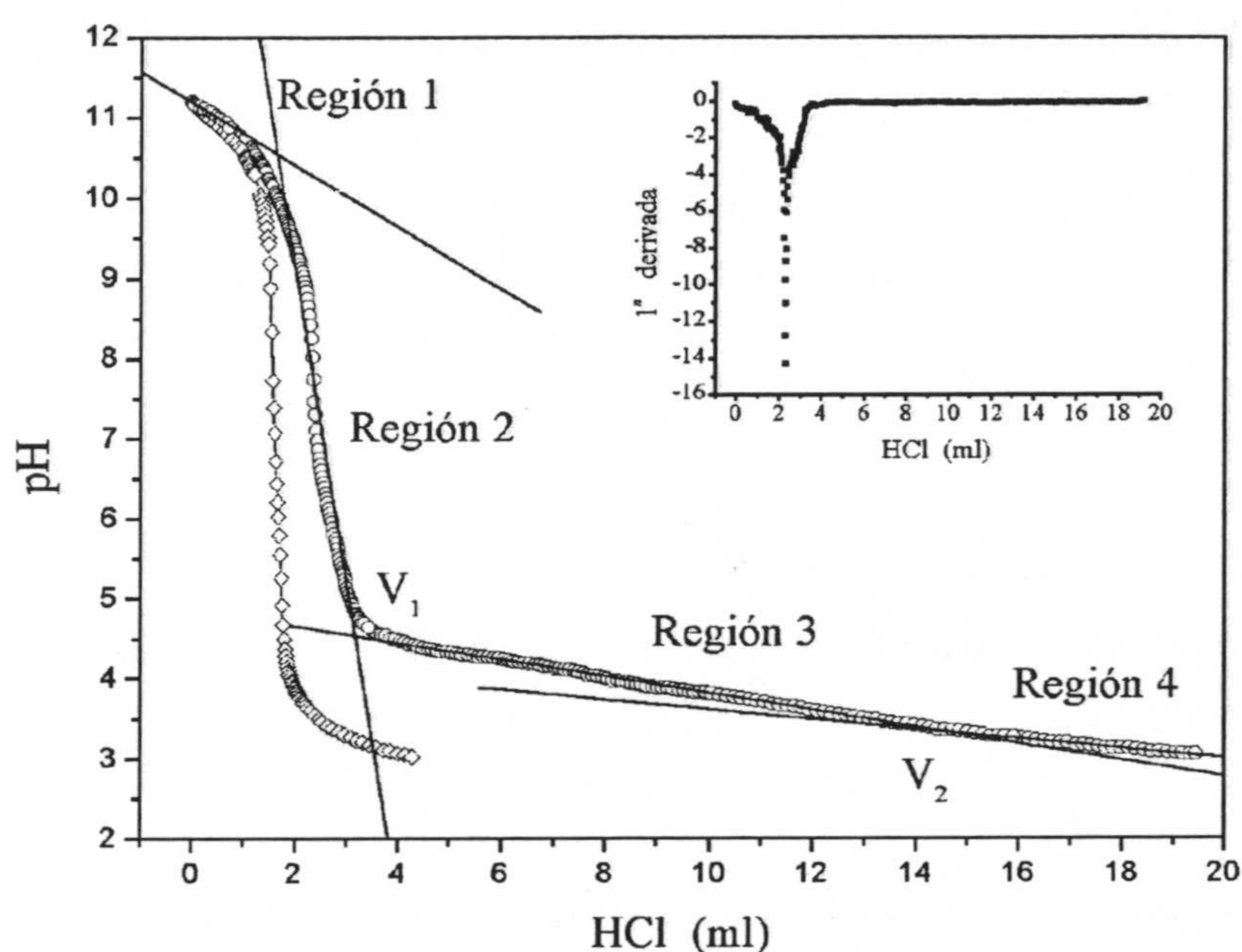


Figura 1.6: Valoración potenciométrica de carga y valoración de referencia:  $\diamond$   $HCl$  (referencia);  $\circ$   $microgel + HCl$

En las figuras 1.7 y 1.8 se presentan las valoraciones potenciométricas de carga y descarga de las partículas de microgel, junto a las valoraciones de las soluciones de  $NaOH$  y  $HCl$ , que se utilizarán de referencia.

La figura 1.7 corresponde a una valoración de carga, ya que comienza a  $pH$  11 con todos los grupos químicos desprotonados. Las cuatro regiones identificadas en la valoración conductimétrica (figura 1.5), pueden también distinguirse aquí. Es interesante notar, que las valoraciones del microgel y de la solución de referencia coinciden en la parte inicial de la curva, indicando que en esta región, las partículas no consumen ninguno de los protones añadidos. La región 2 comienza alrededor de  $pH$  10.5 y termina a  $pH$  4.8. En ella, tiene lugar la carga de los grupos amidina. Por tanto, la dependencia de la carga superficial con el  $pH$  se extrae de esta zona, mediante la diferencia entre las curvas de valoración del microgel y de referencia. En la tercera región se valoran los grupos 2VP. La cuarta región comienza a  $pH$  3.3 y corresponde al exceso de iones  $OH^-$  (región 4, figura 1.5).

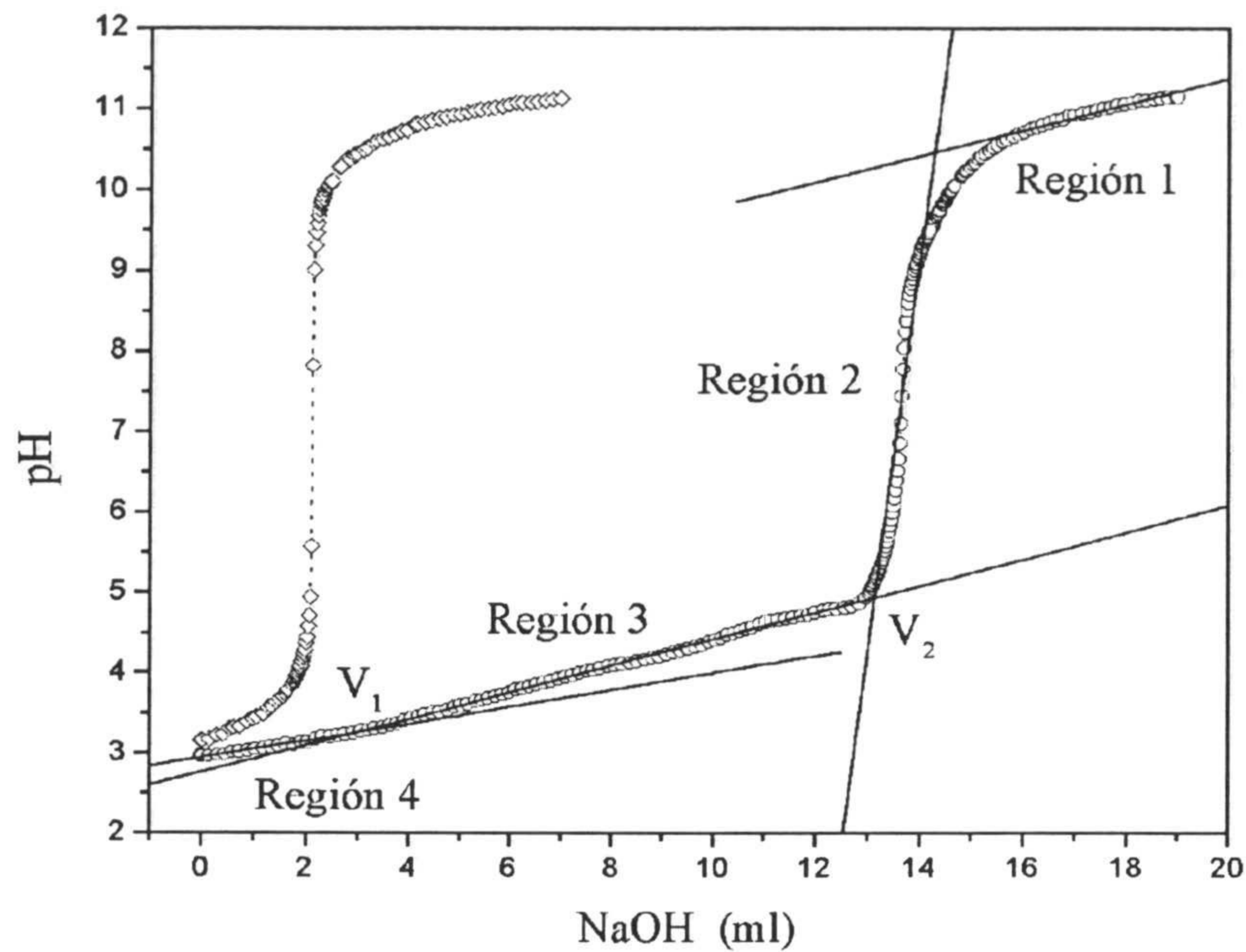


Figura 1.7: Valoración potenciométrica de descarga y valoración de referencia:  $\diamond$  *NaOH* (referencia);  $\circ$  *microgel + NaOH*

La carga superficial total se obtuvo del análisis de la primera derivada de la curva experimental, que se representa en el margen superior derecho de la figura 1.6. Por otra parte, la cantidad de *HCl* invertida en la valoración de los grupos 2VP de la red polimérica se extrajo de la diferencia de volumen  $V_2 - V_1$ , que corresponde a la carga interior total del sistema.

La valoración potenciométrica de descarga se muestra en la figura 1.7. Las cargas superficial e interior totales se obtuvieron de un análisis similar al realizado para la valoración potenciométrica de carga. La dependencia de ambas con el *pH* se obtuvo a partir de la cantidad de carga que se neutraliza respecto a la carga total del sistema, y que se obtiene de la diferencia entre las curvas de valoración del microgel y de la solución de referencia.

Los resultados obtenidos mediante las valoraciones aquí mostradas y en otras similares que no se muestran, están en acuerdo en lo que se refiere a las cargas totales superficial e interna. Además, la dependencia de ambas con el *pH* obtenidas a partir de las valoraciones de carga y descarga también están en concordancia. Este hecho puede verse en la figura 1.8, donde se representa la carga, superficial o interior según corresponda, frente al *pH*. Como era de esperar, la carga superficial  $Q_s$  crece conforme decrece el *pH*, alcanzando un valor constante a *pH* suficientemente ácido. Por su parte, la carga interna es nula hasta



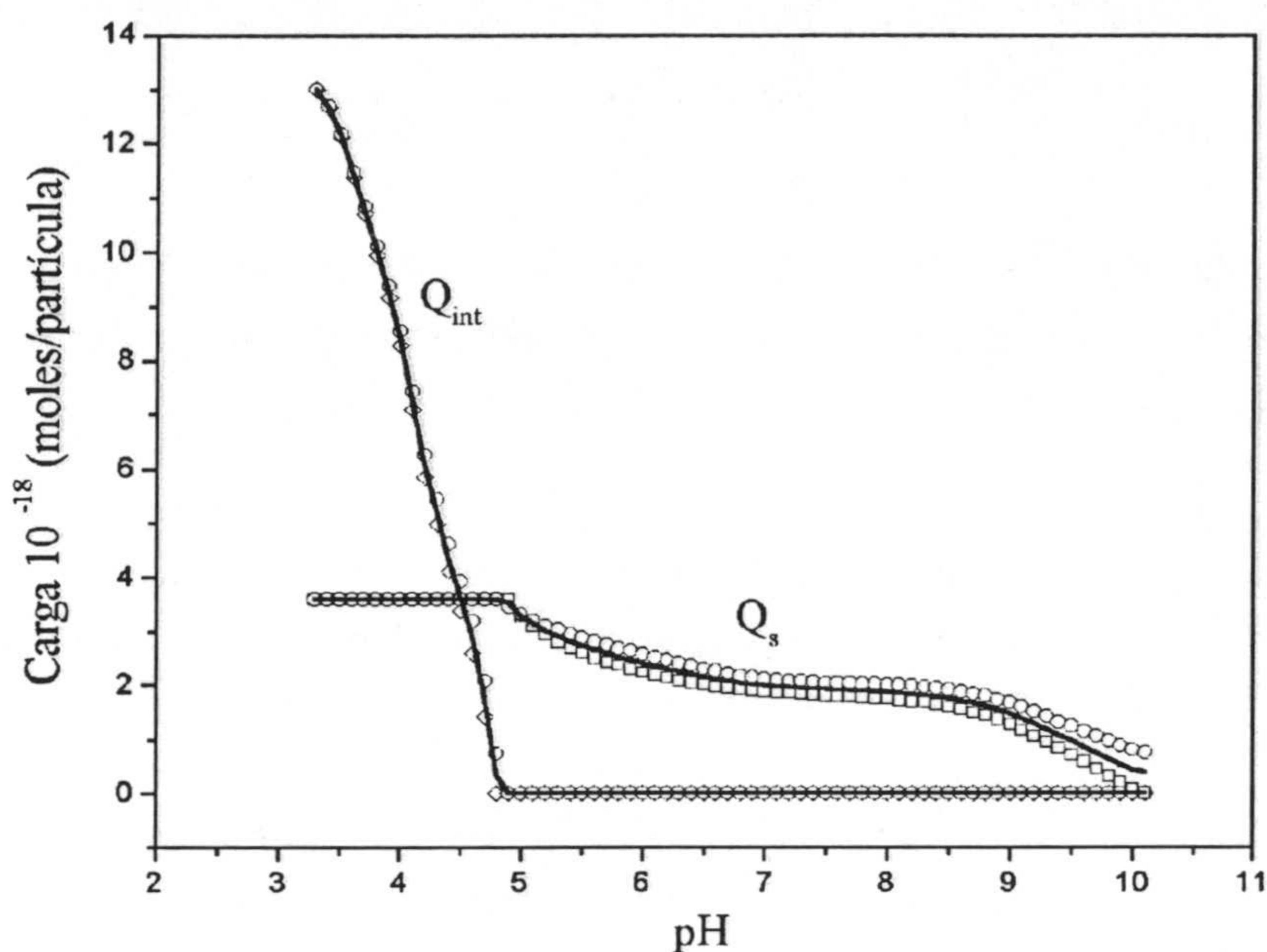


Figura 1.8: Carga superficial ( $Q_s$ ) y carga interna ( $Q_{int}$ ) de una partícula de gel frente al pH. Se muestran los resultados obtenidos a partir de las valoraciones de carga ( $\diamond$ ) y descarga ( $\circ$ ), así como el valor medio de ambas (línea), que es el valor que asignamos a la carga superficial e interior por partícula

que se produce la ionización de los grupos 2VP (entorno a  $pH$  4.8), momento en el que crece apreciablemente.

## 5. INFLADO DE PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL

### 5.1. EFECTO DE LA CARGA INTERNA

#### PREDICCIÓN TEÓRICA: DIAGRAMA DE FASE

Un gel está en equilibrio termodinámico con el medio en el que se encuentra cuando el potencial químico del solvente es igual dentro y fuera del gel, es decir, cuando no hay transferencia neta de solvente a través de la interfase gel-solvente [27]. En consecuencia, la presión osmótica total del gel deberá ser cero, una vez alcanzado el equilibrio. Por tanto:

$$\pi_{total} = \pi_m + \pi_e + \pi_i = 0 \quad (1.13)$$

Introduciendo en la ecuación anterior las expresiones 1.1, 1.2 y 1.3 para las presiones osmóticas de mezcla, elástica e iónica, respectivamente, y asumiendo que el inflado es isótropo (ecuación 1.11), se llega a una ecuación que relaciona el tamaño del microgel con su carga interna ( $Q_{int} = fN_C$ ).

En la figura 1.9 se muestra el diagrama de fase del microgel en su representación  $d-Q_{int}$  para diferentes valores de  $\chi$ . La forma de la curva viene determinada por el valor del parámetro de Flory. A baja carga, el inflado está controlado por la contribución a la presión osmótica total debida a la mezcla polímero-solvente. Para  $Q_{int} = 0$ , el tamaño del microgel es mayor, cuanto *mejor es el solvente*, es decir, cuanto menor es  $\chi$ . Para valores bajos del parámetro de solvencia, el tamaño crece monótonamente con la carga interior. Sin embargo, para valores altos de  $\chi$ , la relación funcional  $d - Q_{int}$  presenta dos extremos relativos. Como en el caso de los fluidos de van der Waals, aparece una región del diagrama sin sentido físico, que corresponde a los puntos de la curva para los que  $\frac{\partial d}{\partial Q_{int}} < 0$ . En esta situación, el microgel experimenta una transición de fase, que corresponde a una coexistencia entre las fases inflada y desinflada. Con el objetivo de visualizar mejor este hecho, se ha representado en el margen superior izquierdo de la figura la carga interior del microgel frente al tamaño del mismo, para  $\chi = 0.9$ . Consideremos para la discusión un valor de carga interior igual a  $8 \cdot 10^{-18}$  moles (línea discontinua). La ecuación 1.13 tiene para este caso tres raíces ( $A$ ,  $C$  y  $E$ ), que dan lugar a tres estados o situaciones diferentes: estados estables en coexistencia (fase inflada  $E$  y fase desinflada  $A$ ), estados metaestables (asociados a las regiones  $A - B$  y  $D - E$ ) y estados inestables (región  $B - D$ ). El punto crítico del sistema estaría alrededor de 0.6 como puede verse en la figura 1.9. Por debajo de este valor, el microgel experimenta un cambio continuo entre las fases inflada y desinflada y por lo tanto la transición de fase como tal no tiene lugar.

Para valores altos de carga, el comportamiento del tamaño se hace independiente de  $\chi$  y el inflado está controlado por las contribuciones elásticas e iónicas a la presión osmótica total. En este caso, el comportamiento asintótico  $d \sim Q_{int}^{0.5}$  determina el inflado del sistema.

## TAMAÑO DE PARTÍCULA

La dependencia de la carga interior del microgel con el  $pH$  del medio, proporciona una variable externa de fácil acceso con la que provocar cambios en el tamaño de sistemas como el microgel. Estos cambios implican una transición de fase o no, dependiendo de que

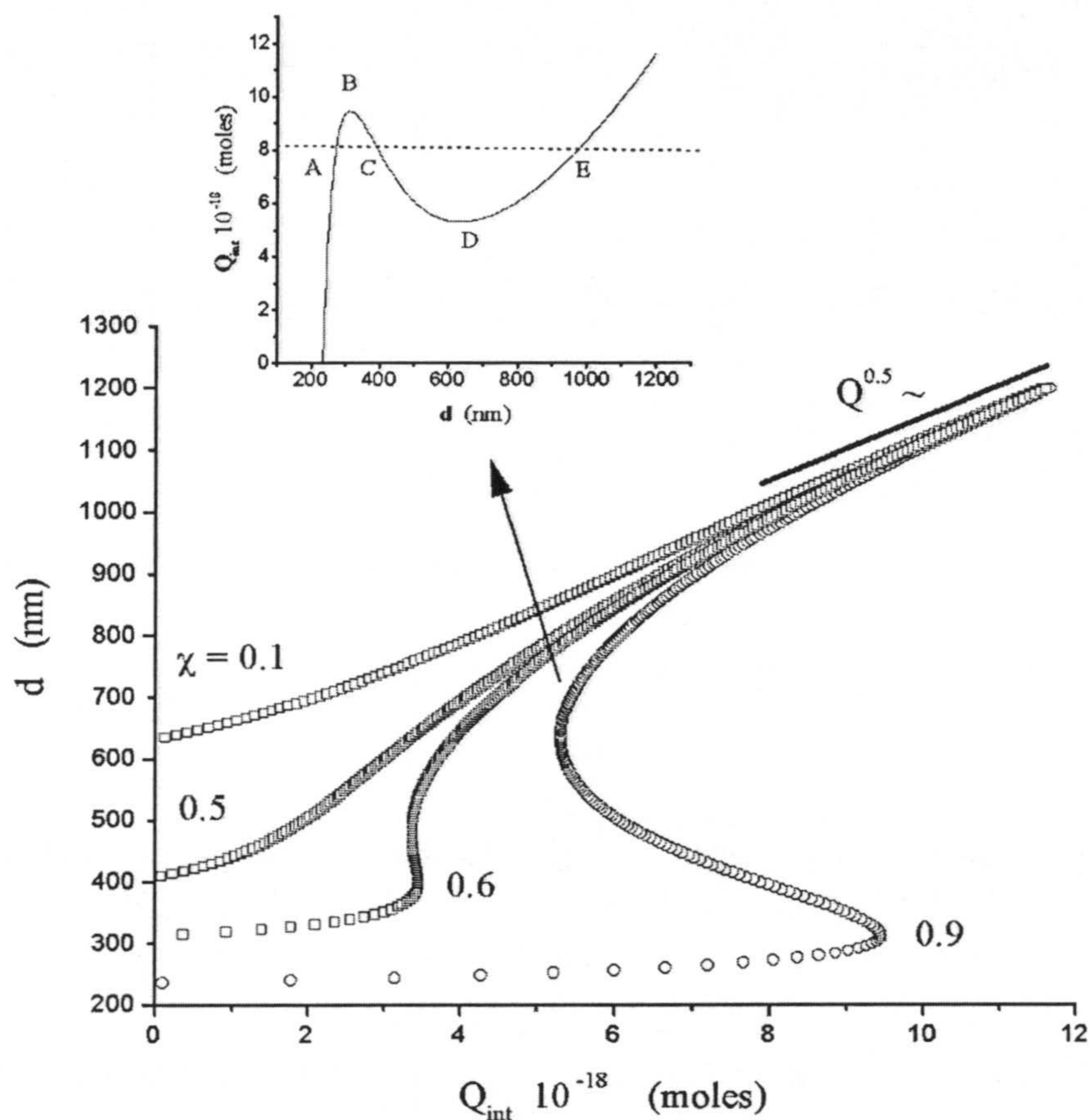


Figura 1.9: Diagrama de fase para el microgel en el ámbito de la teoría clásica de Flory, para diferentes valores del parámetro  $\chi$ .  $d_o = 200$  nm;  $\phi_o = 1$ ; Porcentaje de agente entrecruzante = 0.25 %. En el margen superior izquierdo de la figura, se presenta la curva correspondiente a  $\chi = 0.9$  en una forma alternativa

el parámetro de Flory del sistema sea mayor o menor que el valor crítico, respectivamente. En este apartado se describe la influencia que el  $pH$  ejerce sobre el tamaño del microgel, a través de la carga de la red polimérica.

La figura 1.10 muestra el diámetro hidrodinámico medio de las partículas de gel  $\langle d \rangle$  frente al  $pH$  del medio. El inflado de las partículas de gel ocurre de manera continua, lo que implica que el sistema se encuentra por encima del punto crítico. La comparación cualitativa de la curva experimental y la teórica (figura 1.9) permite acotar superiormente el valor de  $\chi$ , que deberá ser inferior a 0.6.

Una vez establecida la ubicación de los resultados experimentales en el diagrama de

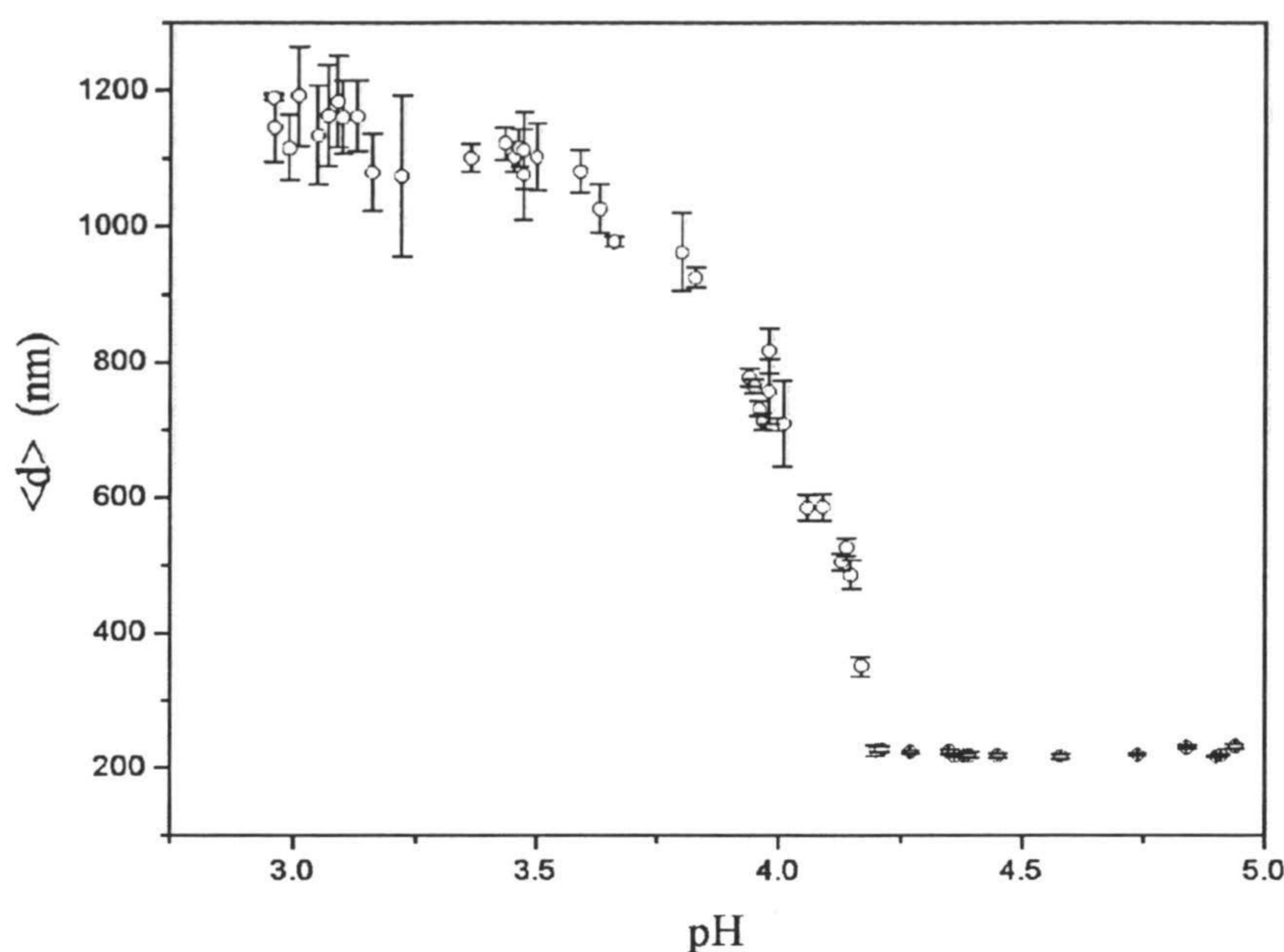


Figura 1.10: Diámetro hidrodinámico medio de las partículas de gel frente al  $pH$

fase teórico, procedemos a describir en detalle el comportamiento observado. Como puede verse, el inflado del microgel comienza alrededor de  $pH$  4.2, valor que es algo inferior al  $pH$  al que se activa la ionización de los grupos 2VP ( $pH$  4.8). Para valores de  $pH$  superiores a 4.8, las partículas están en un estado desinflado caracterizado por un diámetro de  $(230 \pm 15) nm$ . Medidas adicionales a  $pH$ s superiores a los representados en la figura 1.10, no mostraron cambio alguno en relación al tamaño de partícula. Es interesante resaltar que este valor de tamaño es cercano al determinado por Microscopía Electrónica de Transmisión,  $(205 \pm 8) nm$ , pero no coincide exactamente con él. En el estado colapsado, el tamaño de partícula es menor que el determinado en presencia de agua y sin carga interior. Esto es consistente con la teoría (figura 1.9), que predice un tamaño de microgel superior al valor del estado colapsado para  $Q_{int} = 0$ . La comparación entre el resultado experimental y la predicción teórica acota inferiormente el valor de  $\chi$ , que a la vista de las figuras 1.9 y 1.10 debe ser superior a 0.5 (donde  $\langle d \rangle \sim 400 nm$ , para  $Q_{int} = 0$ ). En el caso representado en la figura 1.9, el estado colapsado ( $\phi_o, d_o$ ) corresponde al tamaño medido por TEM, mientras que el calculado para  $Q_{int} = 0$  y  $\chi = 0.6$  se encuentra  $\sim 300 nm$ . Las discrepancias entre este valor y el determinado experimentalmente, pueden reducirse sin más que adoptar un valor de tamaño para el estado colapsado, inferior al de microscopía electrónica. La adecuación a la realidad de esta posibilidad es cuestionable, aunque ciertos trabajos recientes, así parecen ponerlo de manifiesto [29, 34, 35, 36].

Para valores de  $pH$  inferiores a 4.2, la protonación de los grupos 2VP produce un aumento apreciable del volumen de las partículas de gel (figura 1.10). En las cercanías a este  $pH$ , la influencia del término iónico en el inflado es determinante y por tanto, el inflado es muy apreciable. Para valores decrecientes del  $pH$ , la contribución elástica adquiere una especial relevancia, de manera que el inflado se hace menos abrupto.

Finalmente, es interesante resaltar que la carga superficial no interviene en el inflado del sistema, contribuyendo únicamente a la estabilidad coloidal de las partículas mediante repulsión electrostática.

#### INFLADO CONTROLADO POR LA CARGA

La figura 1.11 muestra la correlación experimental entre el tamaño medio de partícula y la carga de la red polimérica. El inflado del sistema no es apreciable hasta que la carga interna sobrepasa un determinado valor (alrededor de  $6 \cdot 10^{-18}$  moles). Este comportamiento ya se hizo notar a partir de la diferencia observada entre el valor del  $pH$  para el que se ionizan los grupos 2VP ( $pH = 4.8$ ) y el que corresponde al inicio del inflado del microgel ( $pH = 4.2$ ). Desde el punto de vista teórico, esta región de "pereza" al inflado, está cualitativamente descrita (figura 1.9). Su origen reside en la competencia de las contribuciones iónicas y de mezcla a la presión osmótica total del microgel.

Para valores superiores a  $Q_{int} = 6 \cdot 10^{-18}$  moles, cualquier incremento posterior de la carga interna del sistema, origina el inflado de las partículas. Éste inflado se produce de forma continua, como ya se indicó en el apartado anterior.

Para valores de carga interior aún mayores, el diámetro medio crece asintóticamente describiendo la ley de potencias  $Q_{int}^{0.5}$ , lo que indica que el inflado está controlado por la contribución iónica a la presión osmótica total del sistema. En consecuencia, el inflado del microgel está gobernado por la presión osmótica de los contraiones. Esta presión actúa en la frontera del microgel, creando una tensión que se transmite a las cadenas internas del conjunto mediante los puntos de entrecruzamiento.

En condiciones de apantallamiento débil, las contribuciones a la energía libre del sistema debidas a las interacciones electrostáticas directas entre las cargas de la red son despreciables frente a la contribución asociada a los contraiones [26].

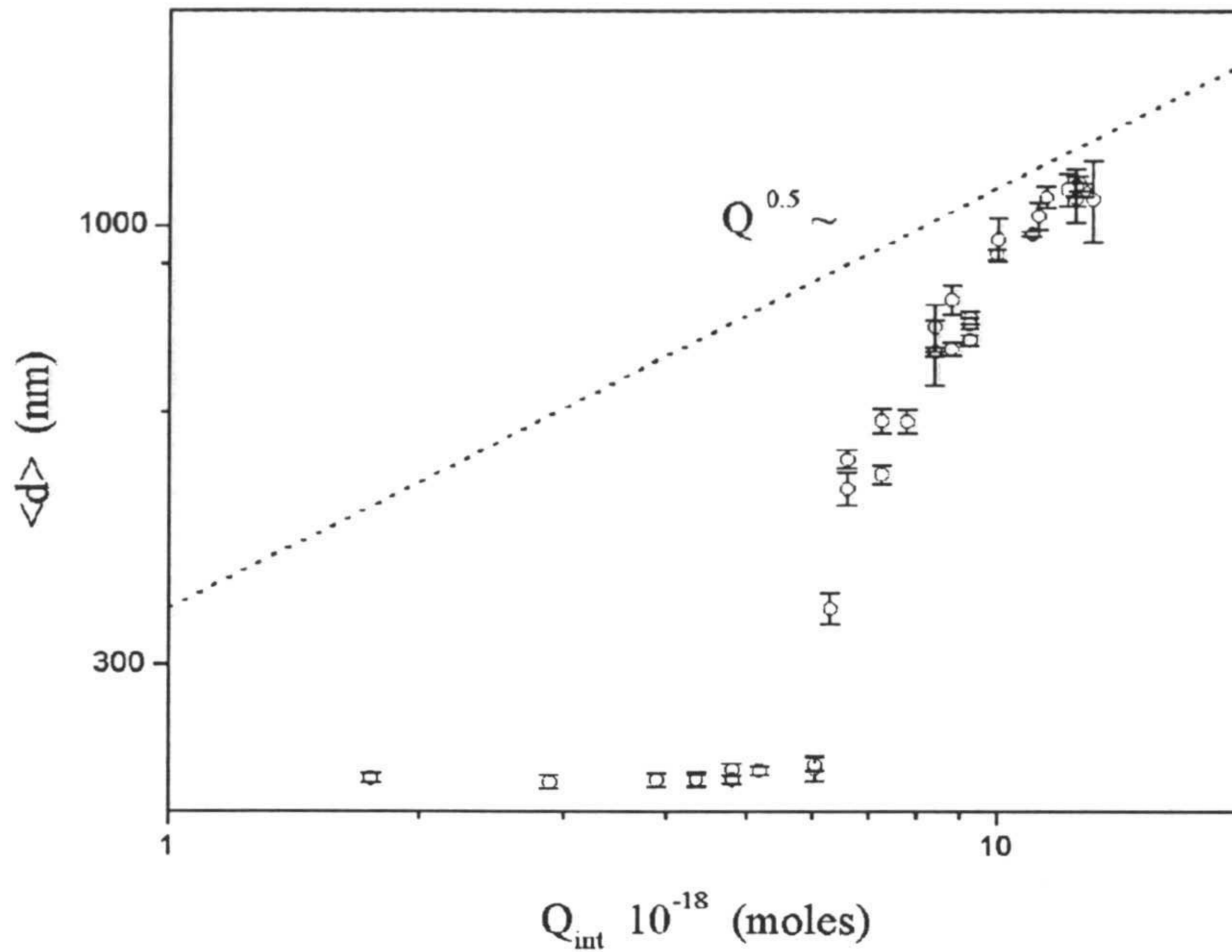


Figura 1.11: Diámetro hidrodinámico medio de partícula frente a la carga interior del microgel

## 5.2. INFLUENCIA DE LA SAL

### TEORÍA DE DONNAN

Consideremos un gel catiónico en equilibrio con un medio de concentración iónica superior a la concentración de carga fija de la red polimérica, en el límite de bajo apantallamiento. La carga fija del gel establece un potencial constante que origina una distribución desigual de iones dentro ( $n_i$ ) y fuera del gel ( $n'_i$ ). En el equilibrio [26, 37, 38, 39]:

$$\frac{n_i}{n'_i} = \exp \left\{ \frac{-z_i e U}{kT} \right\} = \lambda^{z_i} \quad (1.14)$$

donde  $i$  hace referencia a cada especie iónica,  $z$  es la valencia del ión,  $e$  la carga elemental y  $U$  el potencial Donnan. En esta ecuación, que describe la distribución de iones de tipo  $i$  entre el gel y el medio, se ha introducido el cociente de Donnan  $\lambda$ .  $\lambda < 1$  cuando la red polimérica contiene especies cargadas positivamente. La ecuación 1.14 y las condiciones de electroneutralidad dentro y fuera del gel, gobiernan el estado de equilibrio del sistema.

Como consecuencia de la distribución desigual de iones entre el medio y el gel, aparece una presión osmótica neta que viene dada por [26, 39]:

$$\pi_i = N_A kT \sum_i (n_i - n'_i) \quad (1.15)$$

Esta expresión es la ecuación general para la presión osmótica debida al efecto Donnan. En ausencia de sal, se reduce a la expresión 1.3.

Cuando la concentración iónica del medio es superior a la concentración de carga fija en el gel, la ecuación 1.15 conduce a [9, 40]:

$$\pi_i = \frac{kT}{4V_o^2} \frac{\phi^2}{\phi_o^2} \frac{1}{n} (fN_C)^2 \quad (1.16)$$

en la que aparece la concentración salina del medio  $n$ .

Compensando esta presión osmótica con la contribución elástica 1.2, que es la dominante a alto inflado, se obtiene que la dependencia entre el tamaño del gel y la concentración de sal es:  $d \sim n^{-\frac{1}{5}}$ .

Supongamos el caso concreto de un medio que contiene cuatro especies iónicas móviles:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$  y  $Cl^-$ . Para este medio fluido, las condiciones de electroneutralidad dentro y fuera del gel se escriben:

$$n_H + n_{Na} + n_{gel} = n_{OH} + n_{Cl} \quad (1.17)$$

$$n'_H + n'_{Na} = n'_{OH} + n'_{Cl} \quad (1.18)$$

Introduciendo las ecuaciones 1.14 y 1.18 en 1.17, se obtiene una ecuación algebraica en  $\lambda$ . Su resolución, nos proporciona la distribución de cada especie iónica en función de la concentración de iones cloro o iones sodio fuera del gel ( $n'_{Cl}$  o  $n'_{Na}$ ), asumiendo que las concentraciones  $n'_H$  y  $n'_{OH}$  son conocidas.

Las figuras 1.12A y 1.12B muestran la concentración de cada ion fuera y dentro del gel, respectivamente, frente a la concentración de iones  $Na^+$  del medio ( $n'_{Na}$ ), para el caso concreto del microgel. La concentración de iones  $H^+$  en el medio es fija e igual a  $10^{-3.4}$  ( $pH = 3.4$ ), lo que determina que  $n'_{OH} = 10^{-10.6}$ . A este  $pH$ , prácticamente todos los grupos  $2VP$  están ionizados, de manera que la carga que asociamos a  $n_{gel}$  corresponde a la carga interior máxima ( $n_{gel} = 0.01722M$ ).

Como puede observarse en la figura 1.12A, hasta que  $n'_{Na}$  no alcanza un valor  $\sim 10 mM$ , el concepto de electrolito 1:1 (o de sal) no tiene su significado usual, pues las concentraciones del anión y catión que la forman no son simétricas. La concentración de

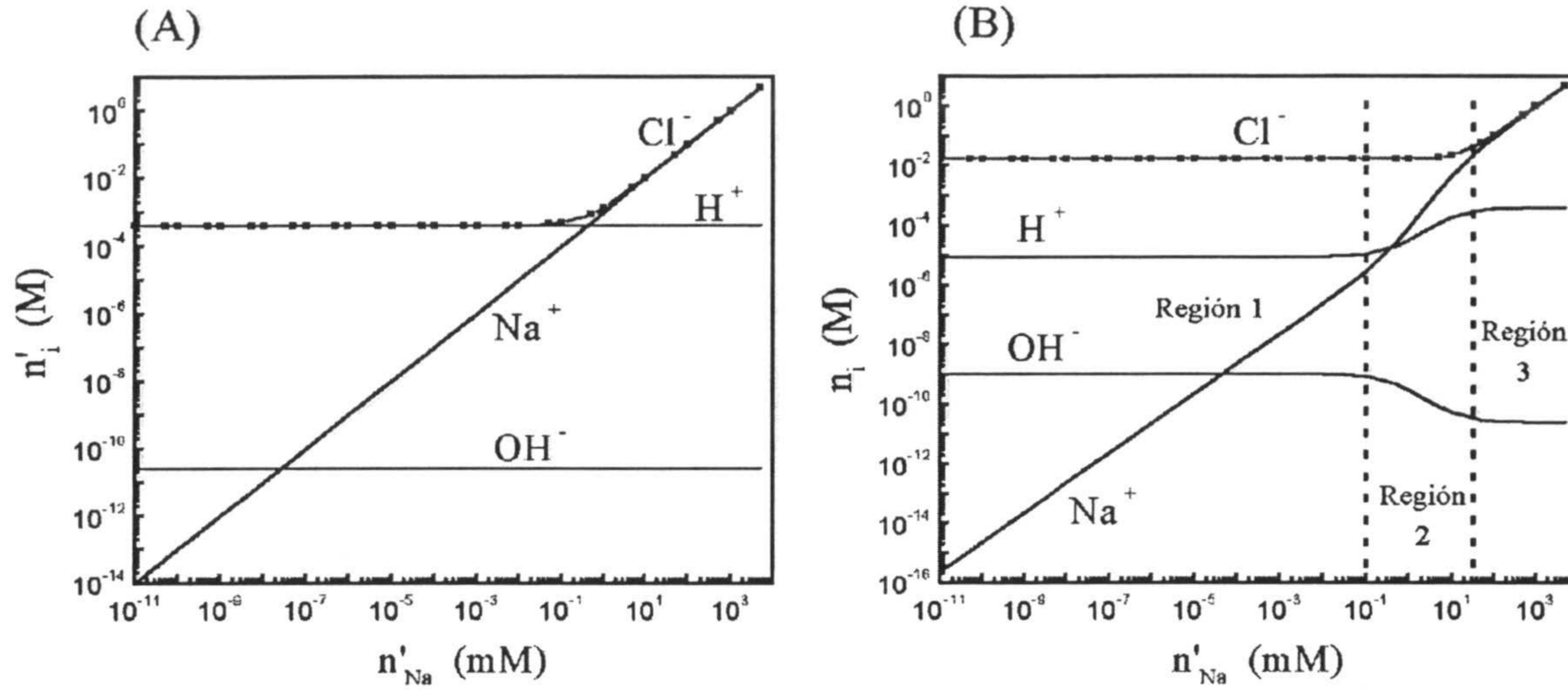


Figura 1.12: Concentración de cada una de las especies iónicas en la solución (A) y en el gel (B). Los parámetros empleados en el cálculo son:  $pH$  3.4 ( $pOH$  10.6),  $n_{gel} = 0.01722$  M

iones cloro, compensa básicamente la de iones  $H^+$ , hasta que  $n'_{Na} \sim 0.1$  mM en el que la presencia de iones  $Na^+$  se hace apreciable, implicando el aumento de  $n'_{Cl}$ .

La situación para el gel se presenta en la figura 1.12B, en la que distinguimos tres regiones. En la primera, las concentraciones de los iones  $H^+$ ,  $OH^-$  y  $Cl^-$  son aproximadamente constantes ( $n'_{Na} < 0.5$  mM). En esta zona, la concentración de iones  $Cl^-$  es igual a  $n_{gel}$ , lo que implica que la carga positiva del microgel es compensada por los contraiones, de manera que la proporción de grupos  $2VP-Cl^-$  es 1:1. El  $pH$  dentro del gel es superior en el medio, lo que está de acuerdo con la condición de coión del ion  $H^+$ . Lo contrario ocurre para los iones  $OH^-$ , que tienen carga opuesta al microgel. No obstante, la concentración de estos últimos, en relación a la correspondiente a los otros dos iones, es despreciable, lo que a su vez viene impuesto por el valor del  $pH$  del medio. La segunda región comienza cuando la cantidad de iones sodio en el medio se hace comparable a  $n'_H$  ( $n'_{Na} \sim 0.5$  mM). En ella tienden a igualarse las concentraciones de iones  $H^+$  y  $OH^-$  en el medio y en el gel, lo que implica una entrada hacia el gel de los primeros y una salida de los segundos. La concentración de iones  $Na^+$  en el gel aumenta en esta región como consecuencia de la electroneutralidad en la solución. La pérdida de iones  $H^+$  en el medio no equilibra la ganancia de iones  $Na^+$ , por lo que parte de los iones sodio añadidos migran al gel. Cuando las concentraciones de iones  $H^+$  e iones  $OH^-$  se igualan ( $n'_{Na} \sim 100$  mM), el crecimiento de las concentraciones de iones sodio y cloro tienen lugar simultáneamente (región 3).

Las diferencias de concentración de cada tipo de ion, originan una presión osmótica neta que puede obtenerse mediante la expresión 1.15. La figura 1.13 muestra el resultado.



En ella pueden distinguirse dos situaciones claramente definidas. A baja concentración de iones  $Na^+$ , la presión osmótica es independiente de la sal, como predice la ecuación 1.3. Cuando esta concentración se hace comparable a la concentración de carga fija en la red polimérica, la presión osmótica decrece a través de la relación funcional  $n^{-1}$ , como establece la expresión 1.16. Para valores superiores a  $n'_{Na} \sim 10^3 \text{ mM}$ , se entra en el régimen de alto apantallamiento, en el que la presión osmótica debida a los iones se hace comparable o inferior a la contribución debida a las interacciones electrostáticas directas entre las cadenas de microgel.

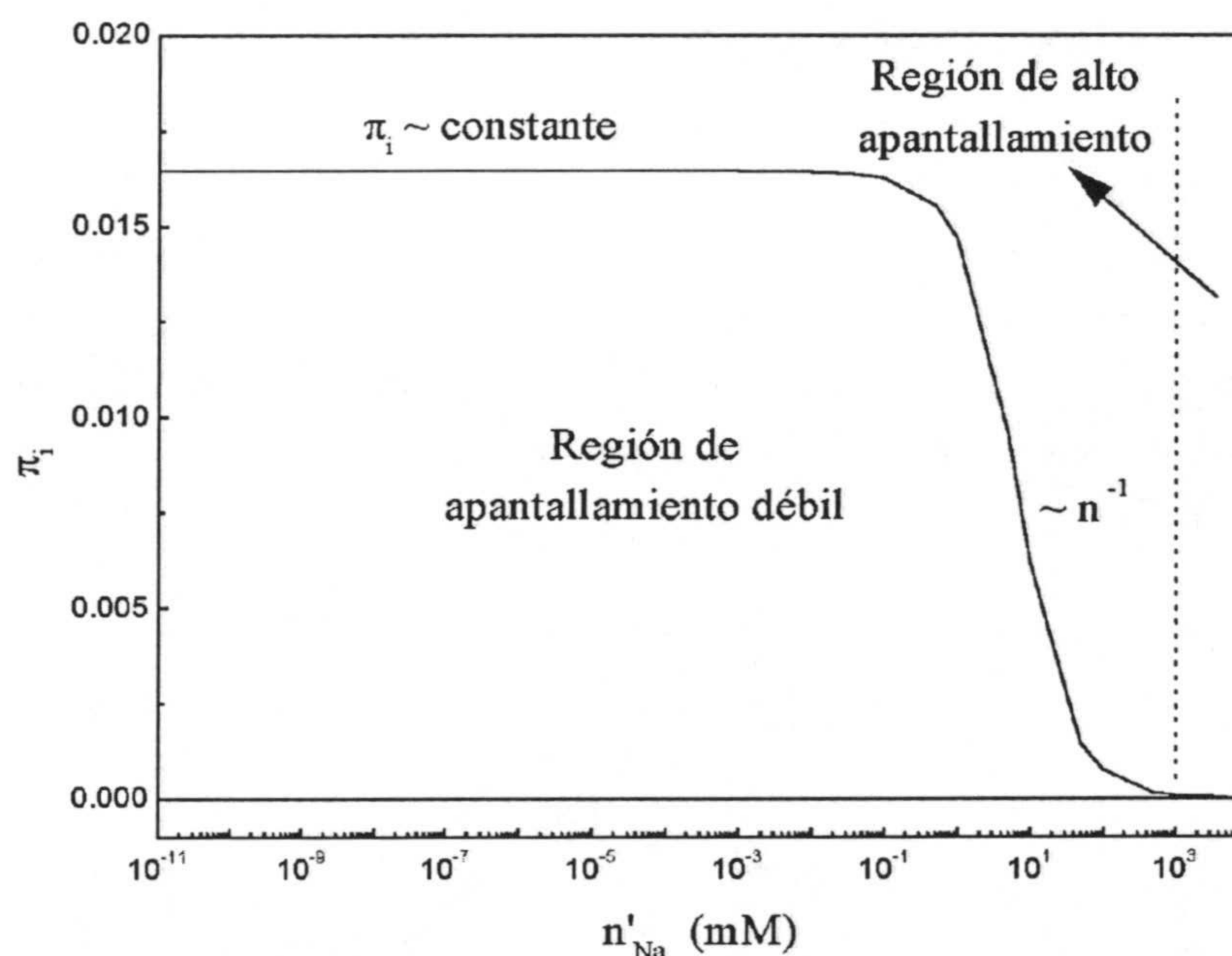


Figura 1.13: Presión osmótica neta debida al efecto Donnan en unidades  $\frac{1}{N_A k T}$  frente a la concentración de iones sodio en el medio. Las regiones de independencia con la sal y de dependencia  $n^{-1}$  están indicadas

Para concluir, conviene resaltar que la discusión se ha llevado a cabo en términos de la variable  $n'_{Na}$ , es decir, de la concentración de iones sodio en el medio, una vez alcanzado el equilibrio. A esta variable no se accede experimentalmente (sí al  $pH$  del medio). Sin embargo, su aumento está directamente relacionado con el aumento de  $NaCl$  al que nos referiremos más abajo, cuando describamos el efecto de la sal en términos experimentales. La diferencia fundamental, estriba en la delimitación de las regiones correspondientes a la independencia o dependencia de la presión osmótica con la concentración de sal. Las fronteras entre regiones, tendrán lugar a concentraciones de  $NaCl$  mayores que las mencionadas para la variable  $n'_{Na}$ , pues no toda la sal añadida se queda en el medio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el límite de apantallamiento débil, la contribución a la presión osmótica total debida a la carga fija del microgel, se debe al efecto de los contraiones. A concentraciones de sal inferiores a la carga de la red polimérica, la expresión 1.3 es válida y  $d \sim Q_{int}^{0.5}$ . En estas condiciones, la carga interior del microgel se neutraliza por un número igual de contraiones, de manera que la igualdad  $fN_C = Q_{int}$  se satisface. Cuando la concentración de sal es comparable o superior a la carga interna de la partícula de gel, la presión osmótica pasa a depender de la misma como  $\pi_i \sim n^{-1}$  (ecuación 1.16). De esta forma, la adición de sal reduce la presión osmótica de los contraiones, originando el desinflado del microgel. En esta sección pretendemos comprobar estas predicciones teóricas.

La figura 1.14 muestra el diámetro hidrodinámico medio de las partículas de gel frente a la concentración iónica del medio, a dos estados de carga interior diferentes. A  $pH$  3.4, prácticamente todos los grupos  $2VP$  están protonados, de manera que la situación es la descrita en el apartado anterior. Hasta que la concentración iónica del medio no es suficientemente alta ( $\sim 5 \text{ mM}$ ), el tamaño del microgel no depende de ella (figura 1.14). Superado este límite,  $d$  decae como  $n^{-0.2}$  como predice la teoría.

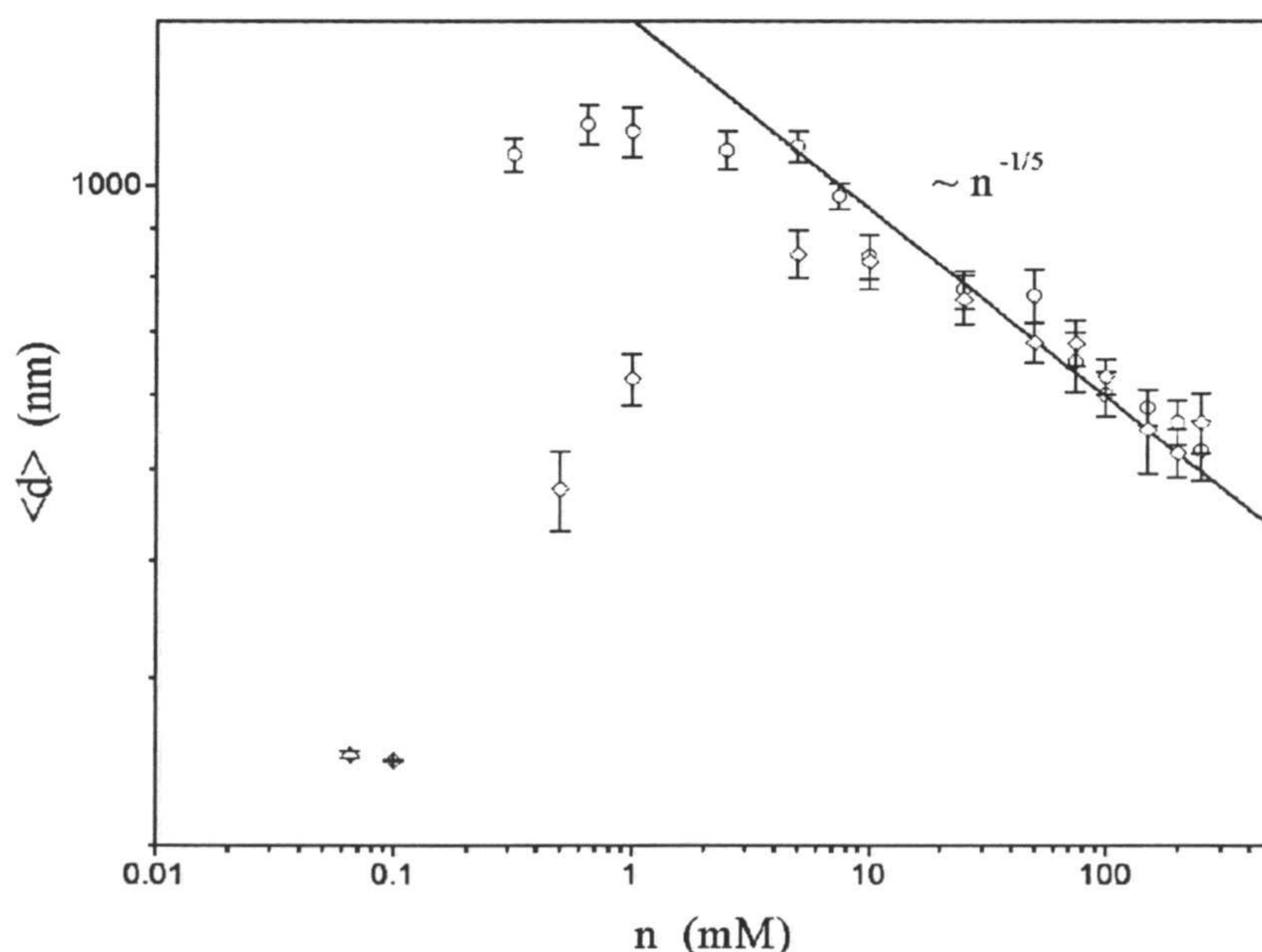


Figura 1.14: Diámetro hidrodinámico medio de las partículas de gel frente a la concentración iónica del medio.  $\circ$   $pH$  3.4;  $\diamond$   $pH$  4.2

La situación a  $pH$  4.2 es distinta. En este caso, el tamaño de partícula presenta un

máximo frente a la concentración iónica del medio. Cuando  $n$  es baja, el microgel está desinflado. Para valores de  $n$  comprendidos entre  $0.1 \text{ mM}$  y  $\sim 5 \text{ mM}$ , las partículas se inflan hasta alcanzar la curva correspondiente a  $pH$  3.4, decreciendo con ella mediante la ley  $n^{-0.2}$ . La aparición del máximo reside en el hecho de que a  $pH$  4.2, sólo la mitad de los grupos  $2VP$  están ionizados (figura 1.9). La entrada de iones  $H^+$  en el gel, una vez que la concentración iónica del medio es suficientemente alta (figura 1.13B), modifica el equilibrio químico que rige la protonación de los grupos  $2VP$ , de manera que esos  $H^+$  que entran en el gel originan que un grupo  $2VP$  se cargue (al desplazar el equilibrio químico), lo que a su vez conlleva la entrada de un contraion. De esta forma, se origina una presión osmótica neta que tiende a inflar el microgel. Una vez que todos los grupos de la red polimérica están cargados, el comportamiento es análogo al observado a  $pH$  3.4.

En consecuencia, el comportamiento del tamaño de las partículas de gel con respecto a la concentración iónica del medio, depende del grado de ionización de los grupos  $2VP$ . Si estos están todos ionizados,  $d$  es una función monótona decreciente de  $n$ . Si la situación no es esa, el aumento de sal modifica la carga del microgel, lo que a su vez conlleva el inflado de las partículas. Cuando la carga es igual a la total, el tamaño decae con el aumento posterior de la concentración iónica del medio. Este decaimiento obedece siempre la dependencia  $d \sim n^{-1/5}$ .

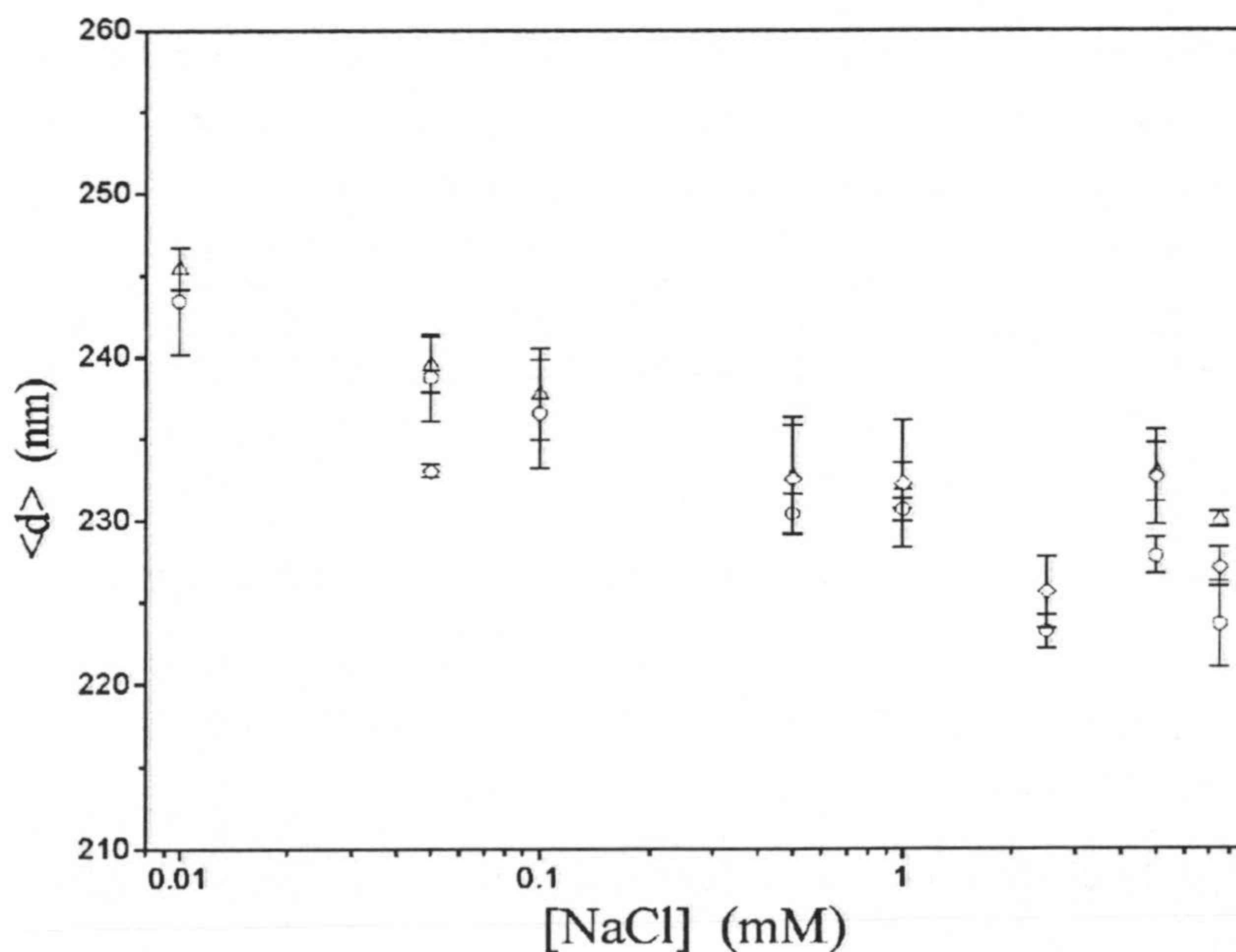


Figura 1.15: Diámetro hidrodinámico medio de las partículas de gel frente a la concentración iónica del medio.  $\Delta$   $pH$  5.8;  $\circ$   $pH$  6.8;  $\diamond$   $pH$  10.4

Finalmente, se realizaron medidas de diámetro hidrodinámico frente a la concentración de sal, para  $pHs$  5.8, 6.8 y 10.4. Los resultados se muestran en la figura 1.15. Todos estos  $pHs$  corresponden a estados desinflados de las partículas de microgel. No obstante, las medidas frente a la concentración de sal indican que  $\langle d \rangle$  disminuye con su adición. En este caso, el microgel está descargado (sólo tiene carga superficial que asegura su estabilidad coloidal) y desinflado, de manera que el equilibrio osmótico del sistema con el fluido está gobernado fundamentalmente por la contribución de mezcla (expresión 1.1). El descenso de tamaño indica que la adición de sal, modifica la solvencia de las partículas de gel, reduciéndola [41]. El diagrama  $d - Q_{int}$  para  $Q_{int} = 0$  indica que el parámetro de Flory debe aumentar con la adición de sal si el tamaño de partícula decrece.

## 6. APÉNDICE

En este apéndice se pretende mostrar en qué situaciones es válida la ecuación 1.12. Para ello se introducirán un conjunto de definiciones y teoremas, que resultan interesantes también de cara a capítulos posteriores de este trabajo.

### PROMEDIO SOBRE COLECTIVIDADES

Considérese un conjunto de sistemas con  $N$  partículas cada uno y con idénticas propiedades macroscópicas. Los valores instantáneos de las  $6N$  coordenadas que caracterizan cada sistema, definen un microestado del mismo. Representamos cada uno de los microestados del conjunto de sistemas en el diagrama de las fases, aparecerá una nube de puntos que nos permite definir la densidad de probabilidad de encontrar un sistema con esas propiedades macroscópicas [42]. Entonces,

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, t) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N, d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \dots, d\vec{p}_N \quad (1.19)$$

será la probabilidad de que las posiciones y momentos de las partículas estén en  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$  en el instante de tiempo  $t$ .

La densidad de probabilidad debe estar normalizada a la unidad cuando se integra a todo el espacio fásico.

Sea  $f$  una función dependiente de las coordenadas de posición y momento de las  $N$  partículas de un sistema, y que además varía aleatoriamente con el tiempo. El promedio sobre la colectividad de sistemas se define como [42]:

$$\langle f \rangle = \int f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, t) \\ d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N, d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \dots, d\vec{p}_N \quad (1.20)$$

y representa el valor macroscópico de la función en un instante determinado de tiempo.

#### PROMEDIO TEMPORAL

El promedio temporal de la función  $f$ , se define como la media en el tiempo de  $f$  para un sistema concreto del conjunto de sistemas [43]:

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f dt \quad (1.21)$$

con  $T \rightarrow \infty$

#### TEOREMA DEL LÍMITE CENTRAL

Sea  $X = \sum_j^N x_j$ , siendo las  $x_j$  variables aleatorias con idénticas densidades de probabilidad y estadísticamente independientes. Entonces la densidad de probabilidad de  $X$  es gaussiana en el límite  $N \rightarrow \infty$ .

#### TEOREMA DE WICK

Sean  $X_1, X_2, \dots, X_N$  un conjunto de variables con densidades de probabilidad gaussianas. Entonces,

$$\langle X_p X_q X_r X_s \rangle = \langle X_p X_q \rangle \cdot \langle X_r X_s \rangle + \\ + \langle X_p X_r \rangle \cdot \langle X_q X_s \rangle + \langle X_p X_s \rangle \cdot \langle X_q X_r \rangle \quad (1.22)$$

El campo eléctrico dispersado por una suspensión coloidal se obtiene como superposición de los campos individuales dispersados por cada una de las partículas,  $\vec{E}_{dis} = \sum_j^N \vec{E}_j$ . Los  $\vec{E}_j$  presentan una dependencia temporal relacionada con el movimiento Browniano de las partículas. En este sentido los campos  $\vec{E}_j$  son variables aleatorias. Entonces,

si el número de partículas en el volumen de dispersión es suficientemente grande, el teorema del límite central establece que el campo eléctrico total dispersado es una variable gaussiana, es decir, está caracterizado por una densidad de probabilidad gaussiana.

La variable experimental es la intensidad [42]:

$$i(\vec{q}, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_o}} | E_{dis}^{\vec{}}(t) \cdot \hat{n}_s |^2 \quad (1.23)$$

donde  $\mu_o$  es la permeabilidad magnética del vacío,  $\epsilon_f$  la constante dieléctrica del fluido y  $\hat{n}_s$  la dirección de polarización de la radiación dispersada.

La función de autocorrelación de la intensidad, se define como [33]:

$$G_{intensidad}(\vec{q}, t) = \langle i(\vec{q}, t_o) i(\vec{q}, t) \rangle \quad (1.24)$$

Introduciendo la ecuación 3.21:

$$G_{intensidad}(\vec{q}, t) = \frac{\epsilon_f}{4\mu_o} \langle (E_{dis}^{\vec{}}(t_o) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{*}}(t_o) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{}}(t) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{*}}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \quad (1.25)$$

De acuerdo con el teorema de Wick, el promedio en colectividades de un producto de cuatro variables gaussianas se puede descomponer en términos de promedios de sólo dos variables, de manera que:

$$\begin{aligned} G_{intensidad}(\vec{q}, t) = \frac{\epsilon_f}{4\mu_o} \left\{ \langle (E_{dis}^{\vec{}}(t_o) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{*}}(t_o) \cdot \hat{n}_s) \rangle \langle (E_{dis}^{\vec{}}(t) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{*}}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle + \right. \\ \left. + \langle (E_{dis}^{\vec{}}(t_o) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{}}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \langle (E_{dis}^{\vec{*}}(t_o) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{*}}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle + \right. \\ \left. + \langle (E_{dis}^{\vec{}}(t_o) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{*}}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \langle (E_{dis}^{\vec{*}}(t_o) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{}}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \right\} \quad (1.26) \end{aligned}$$

El primero de los términos de 1.26 corresponde a  $I^2$ , donde  $I$  es la intensidad media dispersada, que es independiente del tiempo para un sistema en equilibrio. El tercer sumando corresponde al módulo al cuadrado de la función de autocorrelación de campos  $|G_{campo}|^2$ , definido como:

$$G_{campo}(\vec{q}, t) = \frac{\epsilon_f}{4\mu_o} \langle (E_{dis}^{\vec{}}(t_o) \cdot \hat{n}_s)(E_{dis}^{\vec{*}}(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \quad (1.27)$$

El segundo término de la ecuación 1.26 se anula para vectores de dispersión diferentes de cero, como se demuestra en [42].

En consecuencia, la relación entre la función de autocorrelación en intensidad y la correspondiente para el campo eléctrico es:

$$G_{intensidad}(\vec{q}, t) = I^2 + |G_{campo}(\vec{q}, t)|^2 \quad (1.28)$$

que normalizada queda como:

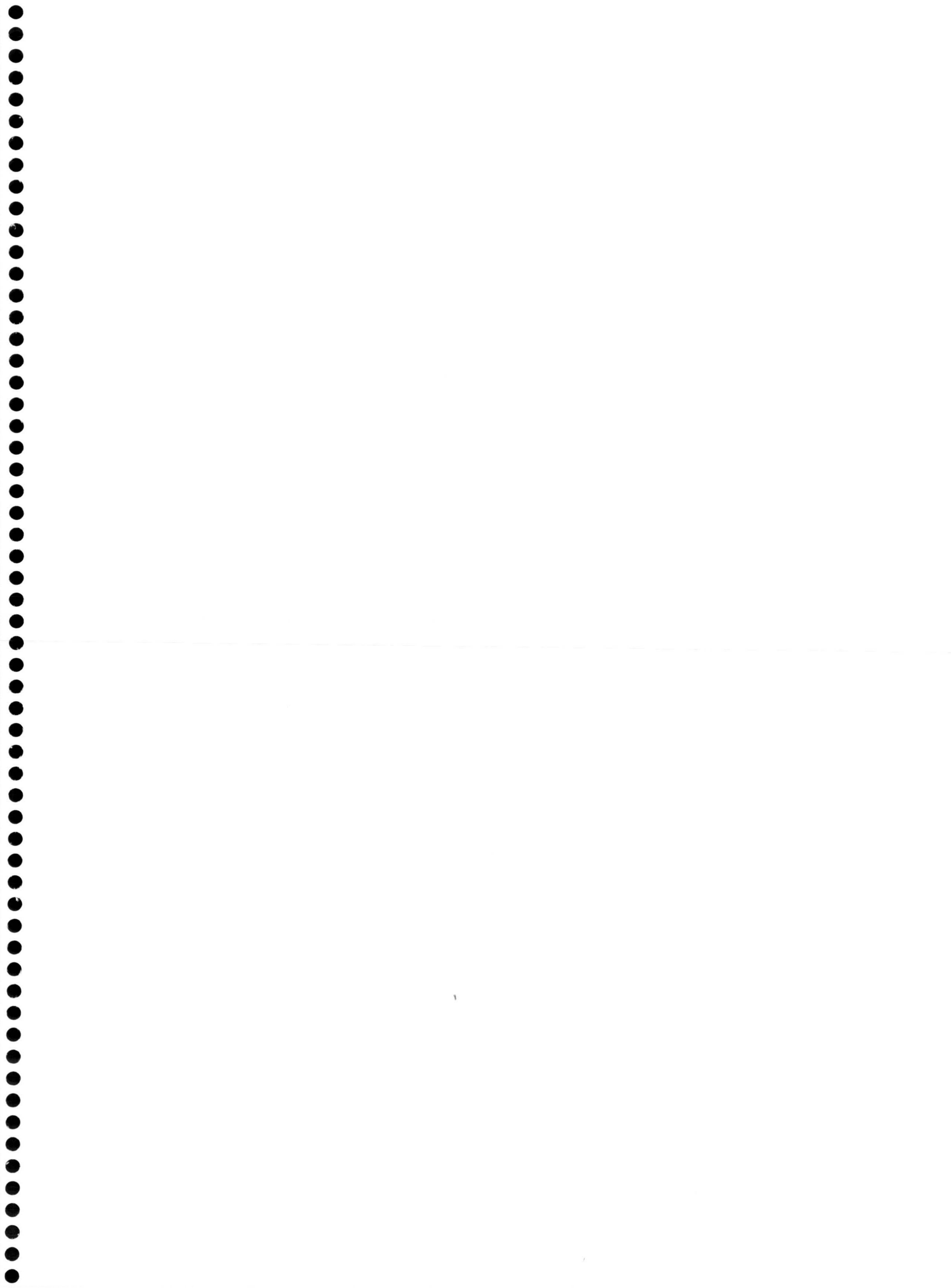
$$g_{intensidad}(\vec{q}, t) = 1 + |g_{campo}(\vec{q}, t)|^2 \quad (1.29)$$

Esta expresión es análoga a la ecuación 1.12, excepto por la constante  $\beta$  que se introdujo entonces delante de la función de autocorrelación normalizada de campos. Esa constante refleja la capacidad del sistema experimental para detectar la fluctuación de la radiación dispersada. Se acerca a la unidad cuando el número de áreas de coherencia en el fotodetector es bajo, siendo entonces óptima la detección de las fluctuaciones de la intensidad dispersada [44].

Finalmente, se va a describir bajo qué condiciones, el promedio en colectividades coincide con el promedio temporal. Para ello consideremos una situación estacionaria para una variable  $f$  de un sistema físico concreto. Esto implica la ausencia de un origen de tiempos preferente para realizar una descripción estadística de  $f$ , o dicho de otra forma, que el conjunto de sistemas para promediar  $f$  en colectividades, podrá generarse tomando valores de  $f$  separados por intervalos de tiempo arbitrarios en el sistema estacionario. Para los conjuntos generados en esas condiciones, la media en colectividades equivaldrá a la media temporal, si se satisface la hipótesis ergódica, que establece que: la función  $f$  deberá haber pasado por todos los microestados accesibles al sistema, tras un tiempo suficientemente grande [43]. En consecuencia, para un conjunto ergódico estacionario en la variable  $f$ ,

$$\langle f \rangle = \bar{f} \quad (1.30)$$

Esta hipótesis se emplea usualmente cuando se determinan experimentalmente las funciones de autocorrelación en intensidad, lo que es estrictamente válido para suspensiones coloidales diluidas.





## Capítulo 2

# CONTROL DEL INFLADO DE MICROGELES IÓNICOS MEDIANTE ESFUERZO EXTERNO

1. INTRODUCCIÓN
2. PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL BAJO LA ACCIÓN DE ESFUERZOS EXTERNOS: DIAGRAMA DE FASE
3. FLOCULACIÓN POR DEPLEXIÓN
  - 3.1. Concepto de Floculación por Deplexión
  - 3.2. Método Turbidimétrico para la Detección de Floculación
4. DETALLES EXPERIMENTALES
  - 4.1. Métodos Experimentales
  - 4.2. Agente responsable del Esfuerzo Externo
    - Descripción General*
    - Viscosidad*
    - Presión Osmótica*

- 4.3. Medidas Preliminares
- 4.4. Impermeabilidad de las Partículas de Gel  
al Agente que origina el Esfuerzo Externo
- 5. ESTABILIDAD COLOIDAL DE PARTÍCULAS DE GEL EN PRESENCIA  
DEL AGENTE RESPONSABLE DEL ESFUERZO EXTERNO
- 6. DESINFLADO DE MICROGELES MEDIANTE ESFUERZO EXTERNO

## 1. INTRODUCCIÓN

Las transiciones de fase de geles iónicos han sido ampliamente estudiadas en función de diversas variables externas:  $pH$ , concentración iónica, temperatura, ..... También en presencia de polímeros [45]. En este caso concreto, el cambio de fase fue atribuido a la reducción de la solvencia del gel, como consecuencia de la absorción del polímero. El polímero utilizado podía penetrar en el interior del gel, de manera que la influencia de la presión osmótica externa era despreciable. Los estudios de inflado/desinflado de geles sometidos a esfuerzos externos son escasos [46]. Recientemente, el desarrollo de aplicaciones industriales basadas en el uso de geles mesoscópicos en presencia de polímero libre [47], ha despertado el interés por este tipo de fenomenología.

Desde otro punto de vista, la adición de polímero libre a una dispersión coloidal induce un efecto interesante de atracción entre partículas, conocido como deplexión. La consecuencia es la floculación de las partículas a concentración de polímero suficientemente alta. Los microgeles en presencia de polímero libre son, por tanto, un sistema experimental en el que se ponen de manifiesto propiedades de gel (inflado) y de coloide (floculación).

En este capítulo se aborda la reacción de un microgel iónico a cambios en el esfuerzo externo. Dada la simetría de las partículas, la aplicación de un esfuerzo isotrópico resulta conveniente. En este sentido, la presión osmótica externa proporciona un caso particular de interés, no sólo desde el punto de vista de la aplicación; también desde la óptica de la ciencia básica. Además, se trata de una variable fácil de controlar experimentalmente.

El agente responsable del esfuerzo externo seleccionado es una dextrina de alto peso molecular, para la que se conoce muy bien la relación entre presión osmótica y concentración. La posible superposición de los efectos de inflado/desinflado y de la floculación por deplexión se evita utilizando una técnica alternativa que asegura que en el sistema, el segundo de los aspectos está ausente. La estructura del capítulo es la siguiente. Inicialmente se aborda la descripción teórica del inflado en presencia de una presión osmótica externa, en el ámbito de la teoría de Flory. Posteriormente se introduce el fenómeno de floculación por deplexión, detallando un método turbidimétrico con el que detectarlo. A continuación se describen los métodos experimentales y la dextrina seleccionada, poniendo de manifiesto que el microgel es impermeable a ella. Finalmente, se presentan los resultados de estabilidad que aseguran la ausencia de floculación y los resultados de inflado con las predicciones teóricas de interés.

## 2. PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL BAJO LA ACCIÓN DE ESFUERZOS EXTERNOS: DIAGRAMA DE FASE

Si sometemos al conjunto de partículas de gel a una presión osmótica externa, la teoría descrita en el capítulo anterior deberá incluir una contribución a la presión osmótica total. En consecuencia, la ecuación 1.4 se extiende a:

$$\pi_{total} = \pi_{externa} \quad (2.1)$$

La figura 2.1 muestra la dependencia de  $\pi_{total}$  con el tamaño de partícula  $d$ , a diferentes valores del parámetro de Flory  $\chi$  y para un valor de carga interior igual a  $Q_{int} = 8 \cdot 10^{-18}$  moles. Esta figura corresponde a una de las posibles representaciones del diagrama de fase del sistema. Los estados estables deben cumplir dos condiciones [48]: (i) la presión osmótica total debe ser mayor o igual a cero. En caso contrario, el potencial químico del solvente en la mezcla sería mayor que el correspondiente al estado puro, lo que no es físicamente aceptable. Los estados para los que  $\pi_{total} < 0$ , se separan en dos fases para las que  $\pi_{total} = 0$ , que corresponden a fluido puro ( $d \rightarrow \infty$ ) y a gel de tamaño correspondiente a un valor de presión osmótica cero. (ii) Incluso cuando  $\pi_{total} \geq 0$ , el gel debe satisfacer las condiciones de estabilidad termodinámica. Cuando una curva a  $\chi$  constante contenga bucles de van der Waals, los estados estables se obtienen mediante la regla de Maxwell. Las regiones que se encuentran entre los estados estables y el correspondiente máximo o mínimo de los bucles de van der Waals, se asocian a los estados metaestables. Los extremos relativos del conjunto de curvas, definen los tamaños de la curva espinodal, de manera que los puntos interiores a ella son estados termodinámicamente inestables. Todos los sistemas que se encuentren en las regiones metaestable o inestable del diagrama de fase, experimentarán una transición de fase que diferirá en la cinética del proceso concreto.

El punto del diagrama de fase en el que los estados metaestables e inestables son uno mismo, corresponde al punto crítico del sistema. Matemáticamente, se trata de un punto de inflexión de la curva  $\pi_{total} - d$ , que por tanto, debe satisfacer las condiciones siguientes:

$$\frac{\partial \pi_{total}}{\partial d} = 0 = \frac{\partial^2 \pi_{total}}{\partial d^2} \quad (2.2)$$

En el caso que nos ocupa  $\chi_c \sim 0.7$ , como puede verse claramente en la representación logarítmica de las curvas  $\pi_{total} - d$  (figura 2.1B). Este valor de  $\chi_c$  es mayor que el que obtuvimos en el capítulo 1 (figura 1.2). Esta aparente contradicción se resuelve si tenemos en cuenta que para el caso de geles con grado de entrecruzamiento constante, el número de variables que gobierna el comportamiento del sistema es cuatro:  $\pi_{total}$ ,  $Q_{int}$ ,  $\chi$  y  $d$  o

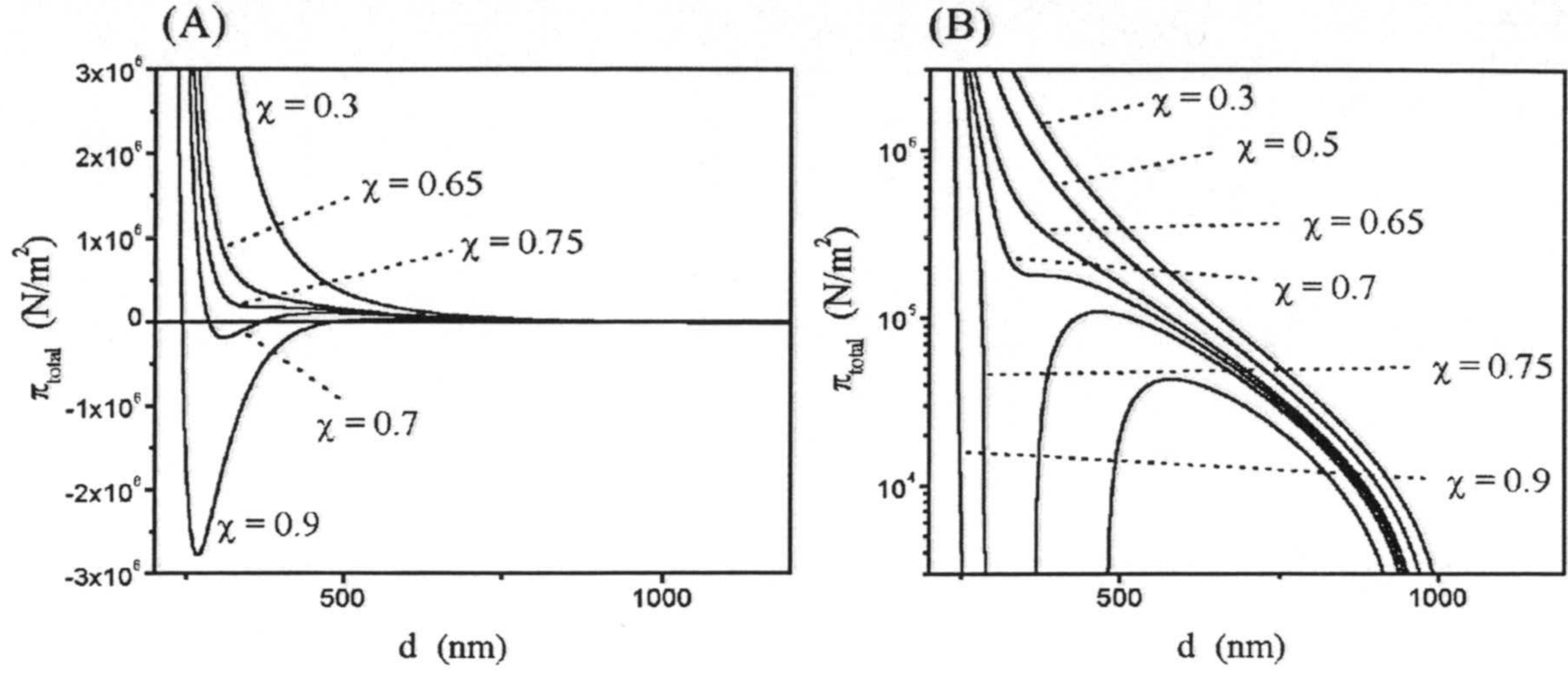


Figura 2.1: Diagrama de fase para un microgel en la representación  $\pi_{total} - d$ , para diferentes valores del parámetro de Flory  $\chi$ .  $d_o = 200$  nm;  $\phi_o = 1$ ; Porcentaje de agente entrecruzante = 0.25%. En (B), se muestra el diagrama de fase en escala logarítmica para la identificación de  $\chi$  crítico, que corresponde a  $\sim 0.7$

$\phi$ . Como consecuencia, el sistema no tiene asociado un único punto para el que las fases inflada y desinflada son indistinguibles, de manera que el punto crítico es sustituido por una curva crítica. Esta peculiaridad se pone de manifiesto si se obtienen explícitamente los valores de  $\chi_c$  y de  $Q_{int,c}$  (aplicando las condiciones 2.2 a la ecuación 2.1):

$$\chi_c = \frac{1}{2(1 - \phi_c)^2} + \frac{v_s N_C}{9V_o N_A \phi_o^{1/3}} \frac{1}{\phi_c^{5/3}} \quad (2.3)$$

$$Q_{int,c} = \frac{5N_C}{9} \frac{1}{\phi_c^{2/3}} - \frac{N_C}{2} + \frac{N_A V_o}{v_s} \left( 1 - \frac{1 - 2\phi_c}{(1 - \phi_c)^2} \right) \quad (2.4)$$

De estas ecuaciones se deduce que en la representación  $\pi_{total}-d$ , el valor de  $\chi_c$  dependerá del valor de la carga interior del microgel. Para llegar a esta relación conviene estudiar previamente la dependencia que expresa la ecuación 2.3 entre  $\chi_c$  y  $d_c$  (que está relacionado con  $\phi_c$  mediante la ecuación 1.13 del capítulo 1).

La figura 2.2 muestra esta dependencia funcional, que para un determinado valor de  $d_c$  presenta un mínimo. Sólo la parte decreciente de la curva tiene sentido físico, pues el

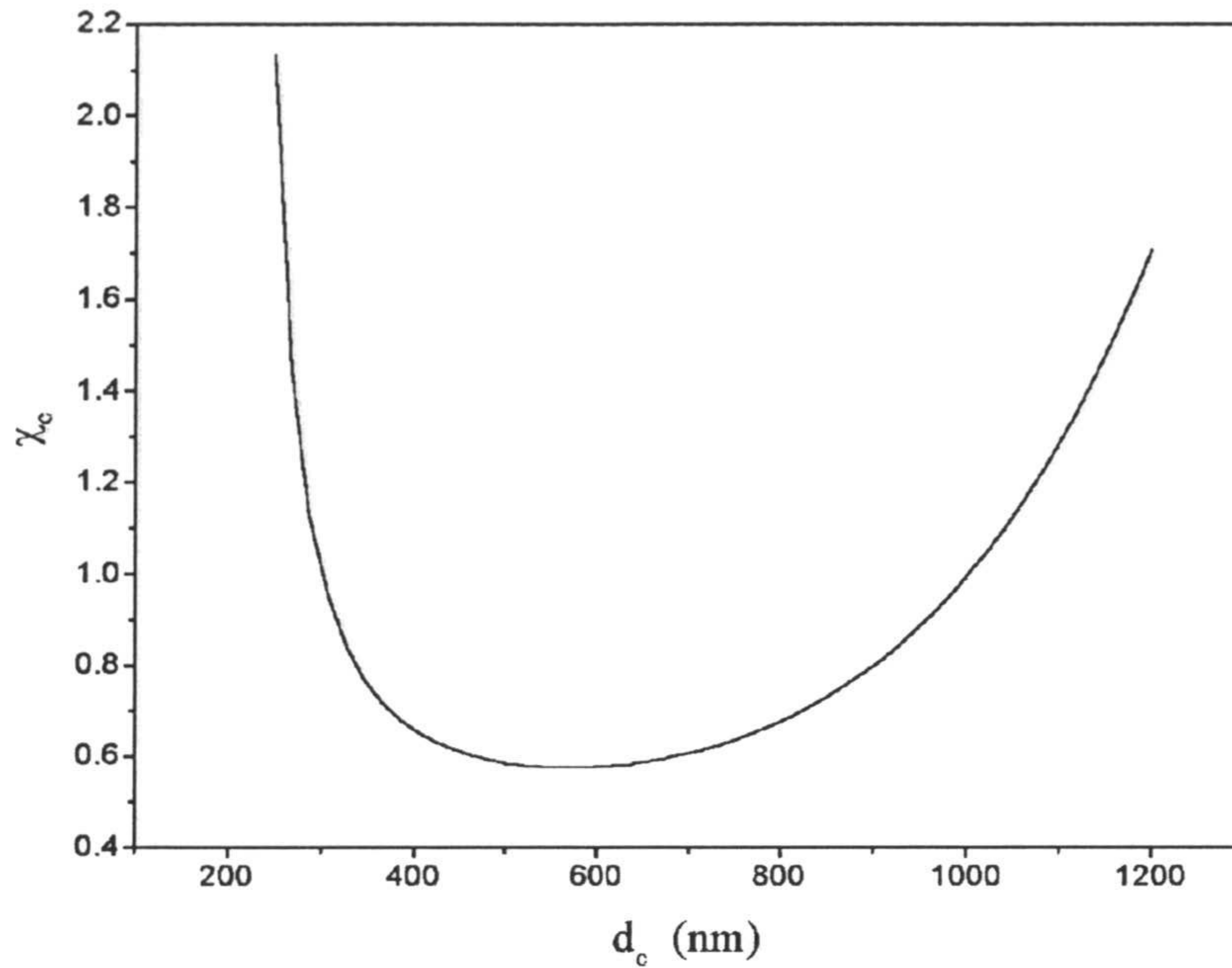


Figura 2.2: Relación entre  $\chi_c$  y  $d_c$

descenso de  $\chi$  implica una mejor solvencia del gel en el fluido, y por tanto un aumento en el tamaño de la red polimérica. Empleando la zona de la curva con sentido físico para  $\chi_c$ , la relación entre  $Q_{int,c}$  y esta variable, conduce al resultado que se muestra en la figura 2.3. El valor de  $\chi$  crítico aumenta al aumentar la carga interna del microgel, como cabía esperar si tenemos en cuenta que con el aumento de carga, el valor de  $\chi$  que se necesita para obtener un mismo tamaño debe crecer para disminuir la solvencia del gel y contrarrestar el efecto de la carga. Para una presión osmótica cero, el punto crítico del sistema debe corresponder al que se dedujo en el capítulo 1. En la figura 2.3 se muestra como para  $Q_{int,c} \sim 2.5 \cdot 10^{-18}$  moles,  $\chi_c \sim 0.6$ , en acuerdo con lo establecido entonces. Para  $Q_{int,c} = 8 \cdot 10^{-18}$  moles,  $\chi_c \sim 0.7$  como se dedujo a partir de la figura 2.1.

Con la introducción de la curva crítica, la relación entre las cuatro variables que caracterizan el estado de un microgel iónico, con grado de entrecruzamiento constante, está plenamente definida. Dependiendo del valor de las mismas, el microgel experimentará una transición de fase de primer orden o sufrirá cambios continuos desde la fase inflada a la desinflada o viceversa.

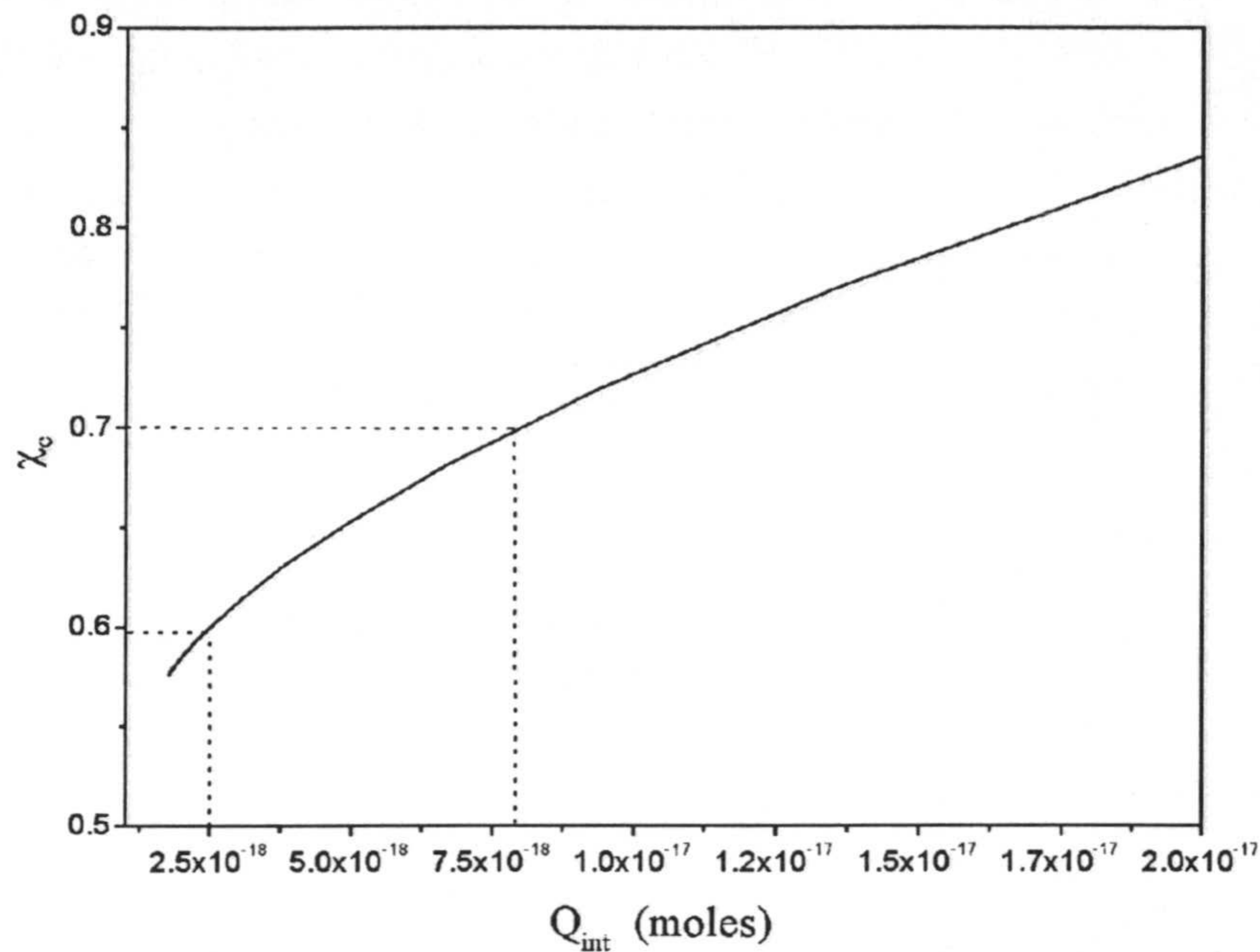


Figura 2.3: Relación entre  $\chi_c$  y  $Q_{int,c}$  correspondiente a la curva crítica del sistema en la representación  $\pi_{total} - d$

### 3. FLOCULACIÓN POR DEPLEXIÓN

#### 3.1. CONCEPTO DE FLOCULACIÓN POR DEPLEXIÓN

La presencia de polímero libre en el medio origina una presión osmótica externa que además de modificar el grado de inflado del microgel, afecta a la estabilidad coloidal de las partículas. En este sentido, las propiedades de gel (inflado) y coloide (estabilidad coloidal), se ven afectadas por una única variable: la concentración de polímero libre. En este apartado, se describirá brevemente la ocurrencia o no de agregación inducida por la presencia de polímero libre en solución. Nuestro interés reside fundamentalmente en su detección, de manera que la estimación del tamaño de partícula refleje únicamente el inflado o desinflado del microgel.

La adición de polímero no absorbido a una suspensión coloidal, induce una interacción atractiva denominada interacción por deplexión (*depletion flocculation*) [49]. Desde un punto de vista descriptivo, se puede establecer que esta interacción reside en el hecho de que cada partícula coloidal está rodeada por una capa, de espesor aproximado igual al radio del polímero en solución, que previene la entrada de las moléculas de polímero (figura

2.4). Esta región de exclusión, se denomina zona de depleción. Cuando dos partículas coloidales se acercan una a la otra de manera que sus respectivas zonas de depleción se superponen, el volumen de solución disponible para el polímero aumenta, originando un aumento en la entropía del sistema o equivalentemente un descenso en la energía libre del mismo. La consecuencia de esto es una atracción entre las partículas coloidales.

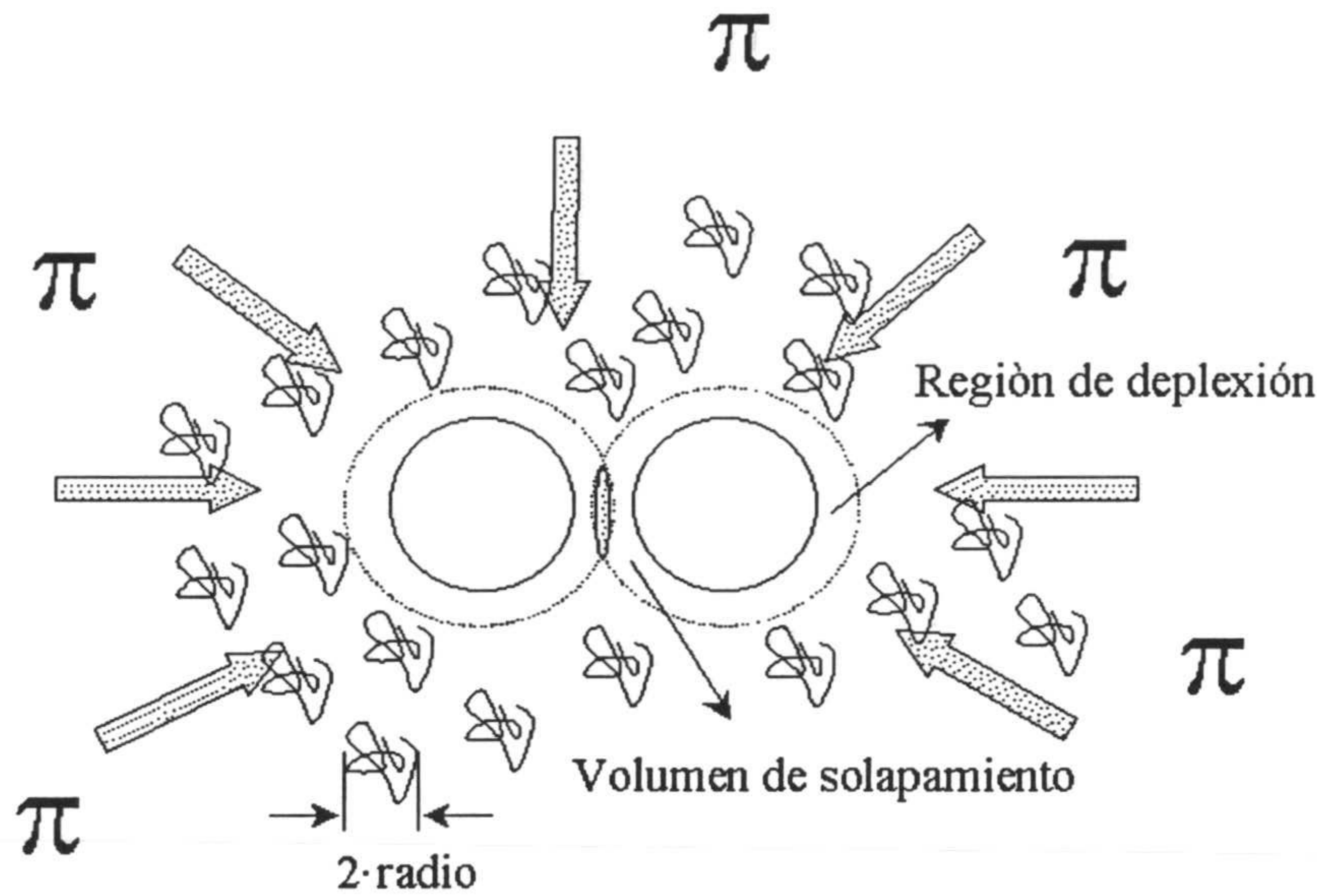


Figura 2.4: Representación esquemática de la interacción por depleción

El alcance de la interacción por depleción está determinado por el tamaño del polímero y la profundidad del potencial asociado es proporcional a la presión osmótica externa, es decir, a la concentración de polímero libre en solución. En el caso de una mezcla binaria de partículas esféricas grandes y pequeñas, el potencial de depleción viene dado, en primera aproximación por [50, 51, 52]:

$$V(H) = -\frac{3}{2}kT \phi_{peq} \frac{D_{grande}}{D_{peq}} \left(1 - \frac{H}{D_{peq}}\right) \quad (2.5)$$

donde  $\phi_{chica}$  es la fracción de volumen de las partículas pequeñas,  $D_{peq}$  y  $D_{grande}$  los diámetros de las esferas pequeñas y grandes, respectivamente y  $H$  la distancia entre las superficies de dos esferas grandes. Si consideramos que con un valor para el potencial de interacción entorno a  $-5kT$  se produce floculación por depleción [53], y que  $D_{peq} \sim 20 \text{ nm}$  y  $D_{grande} \sim 500 \text{ nm}$ , la ecuación 2.5 predice que  $\phi_{peq} \sim 0.13$ .

La ocurrencia de floculación por depleción restringirá el intervalo de presión osmótica externa, que podrá emplearse para estudiar su efecto en el inflado de las partículas de



gel. La fiabilidad de las medidas de tamaño de partícula, reside en poder asegurar la inexistencia de floculación por deplexión.

### 3.2. MÉTODO TURBIDIMÉTRICO PARA LA DETECCIÓN DE FLOCULACIÓN

La turbidez de una suspensión coloidal diluida de partículas esféricas depende de la longitud de onda incidente a través de una ley potencial de la forma [54]:

$$\left(\frac{\tau}{c}\right) = k \lambda_o^n \quad (2.6)$$

donde  $\tau$  es la turbidez ( $\tau = \frac{Abs}{x}$ , con *Abs* la absorbancia de la suspensión coloidal y  $x$  el paso óptico),  $c$  la concentración de partículas y  $\lambda_o$  la longitud de la radiación incidente en el vacío.  $n$  es el exponente de la longitud de onda y  $k$  una función que depende del tamaño y del índice de refracción relativo  $m = \frac{n_p}{n_{medio}}$ , con  $n_p$  y  $n_{medio}$  los índices de refracción del coloide y del medio en el que se encuentra. En el caso particular de dispersión Rayleigh,  $n = 4$ .

En general, el exponente de la longitud de onda es una función de  $\alpha = \frac{\pi d n_p}{\lambda_o}$  y del índice de refracción relativo  $m$ . Fijados  $m$  y  $\lambda_o$ , el valor de  $n$  dependerá exclusivamente del tamaño de los centros dispersores, por lo que su valor será sensible a cualquier proceso que origine cambios en el diámetro medio de las partículas.

La relación concreta entre  $n$  y  $d$ , permitirá en ciertas condiciones, utilizar el exponente de la longitud de onda como indicador del tamaño de partícula y, por lo tanto, como criterio diferenciador de sistemas estables o inestables desde el punto de vista de la estabilidad coloidal. Para establecer la dependencia de  $n$  con  $\alpha$ , resulta conveniente reescribir la ecuación 3.45 en la forma:

$$-\frac{d\left(\frac{\tau}{c}\right)}{d \ln \lambda_o} = n - \frac{d \ln k}{d \ln \lambda_o} = n_o \quad (2.7)$$

que para partículas de cualquier tamaño e índice de refracción corresponde, según la teoría general de Mie, a [54, 55]:

$$n_o = nF_1 - PF_2 \quad (2.8)$$

con

$$F_1 = 1 - \frac{d \ln n_p}{d \ln \lambda_o} \quad (2.9)$$

$$F_2 = \frac{dm}{d \ln \lambda_o} \quad (2.10)$$

$$P = \frac{\partial \left( \frac{\tau}{c} \right)}{\partial m} \quad (2.11)$$

La figura 2.5 (tomada de la referencia [54]) muestra los valores de  $n$  frente a  $\alpha$ , a distintos índices de refracción relativos. El primer hecho destacable de esta figura es que las curvas  $n = n(\alpha)$  presentan un carácter oscilatorio, caracterizado por oscilaciones de baja y alta frecuencia. Las últimas crecen en tamaño al aumentar  $\alpha$ , y a tamaño constante, al aumentar  $m$ .

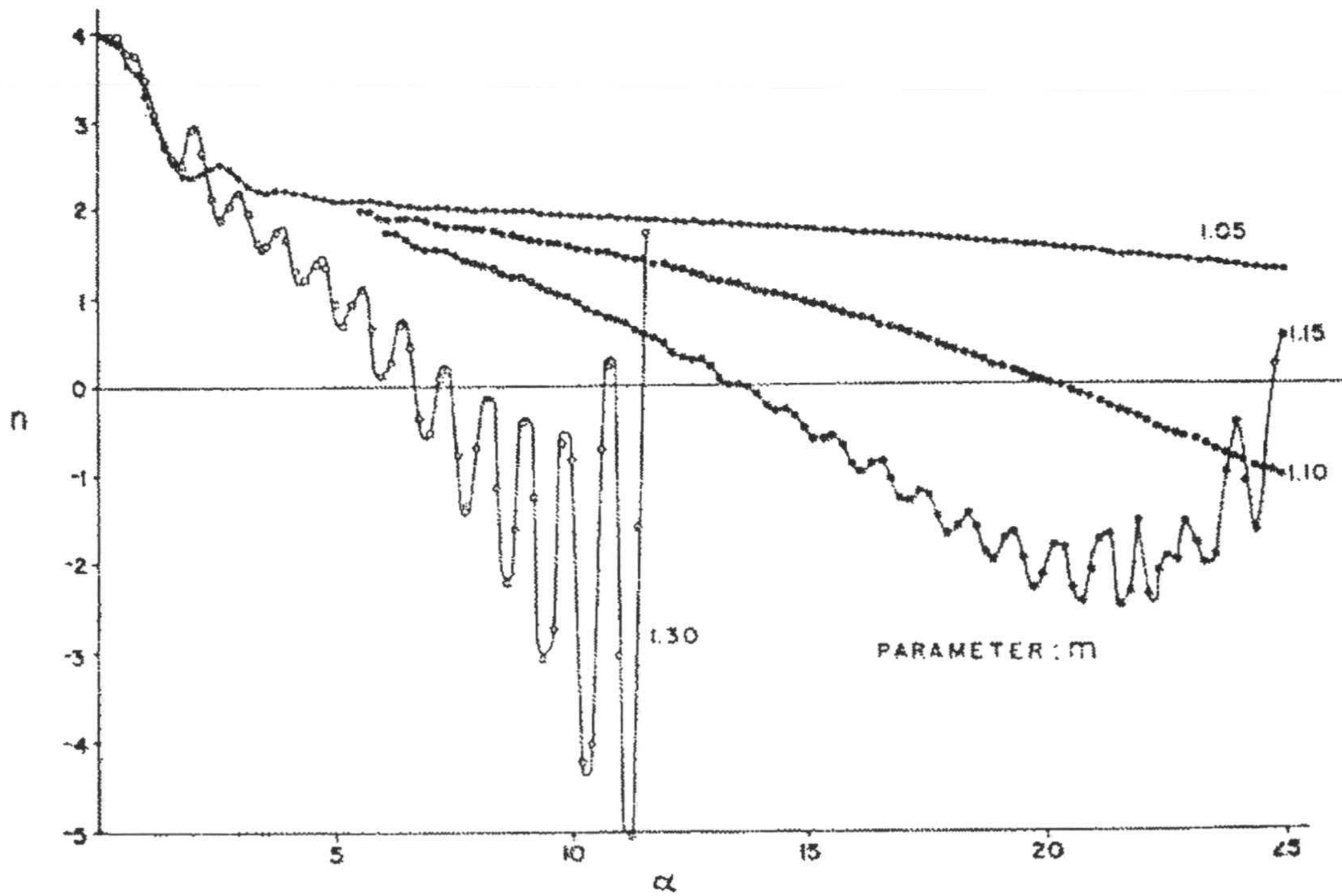


Figura 2.5: Variación del exponente de la longitud de onda  $n$  con  $\alpha = \frac{\pi d n_{medio}}{\lambda_o}$ , para cuatro valores del índice de refracción relativo (1.05, 1.10, 1.15, 1.30)

En consecuencia,  $n$  será un indicador aproximado del tamaño de partícula siempre y cuando la función  $n(\alpha)$  sea univaluada. Los valores de  $\alpha$  para los que eso ocurre se

muestran, para tres valores del índice de refracción relativo, en la tabla I. En los casos  $\alpha < \alpha_1$  y  $\alpha \in (\alpha_2, \alpha_3)$ ,  $\alpha$  tendrá un valor único para cada valor de  $n$ .

Desde un punto de vista experimental se determinará  $n_o$ , que será igual a  $n$  (ecuación 3.46) si el intervalo de longitudes de onda en el que se trabaja es lo suficientemente reducido como para despreciar la dispersión de los índices de refracción de la partícula y del medio ( $F_1 = 0 = F_2$ ). En nuestro caso,  $\lambda_o \in (400, 650) \text{ nm}$  lo que asegura la condición anterior [29, 34, 36, 53]. Además, y como se verá más adelante,  $d \in (650, 1200) \text{ nm}$  lo que implica que  $\alpha \in (3.6, 10.4)$ . Este intervalo de  $\alpha$  indica que para valores de  $m$  iguales o inferiores a 1.10, como es nuestro caso, si tenemos en cuenta que las partículas de gel están llenas de agua ( $n_{medio} = 1.33$  y  $n_{2VP} 1.5490$ ), la función  $n(\alpha)$  es univaluada.

Tabla 1

$m \rightarrow$	1.05	1.10	1.15
$\alpha_1$	1.60	1.55	1.45
$\alpha_2$	4.0	3.6	6.2
$\alpha_3$	>25	>25	14.6

Finalmente, sólo queda establecer que la adición de polímero originará una disminución en el índice de refracción relativo (el microgel se desinfla aumentando  $n_p$ ; sin embargo,  $n_{medio}$  también aumenta por la adición de dextrinas). En consecuencia, el descenso en el exponente de la longitud de onda se asociará al incremento en el tamaño de partícula. En este sentido, se valida este procedimiento para la detección de floculación en nuestro sistema.

## 4. DETALLES EXPERIMENTALES

### 4.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES

El tamaño hidrodinámico medio del microgel en presencia de las dextrinas se determinó mediante dispersión dinámica de luz (Zetamaster-S, Malvern Instruments) a un ángulo de dispersión de  $90^\circ$ . La concentración de partículas se fijó en  $7.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ .

Las medidas turbidimétricas se llevaron a cabo en el intervalo de longitud de onda (400, 650) nm con un espectrofotómetro comercial (Spectronic Genesys 5, de la casa Milton Roy). El observable en estas medidas es la absorbancia de la suspensión coloidal, que está

relacionada con la turbidez, mediante el paso óptico de la célula. Esta última variable es constante en nuestros experimentos de manera que la discusión de los resultados, así como la obtención del exponente de la longitud de onda, es independiente de que se haga en términos de turbidez o absorbancia. Puesto que esta última es la que se determina directamente en las experiencias turbidimétricas, la discusión de los resultados se hará en términos de ella. En todas las medidas se usó como blanco una solución acuosa a la misma concentración de dextrinas, concentración iónica y mismo  $pH$  que la solución que contenía la mezcla microgel/dextrina. Por otra parte, la concentración de partículas para estos experimentos fue de  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

La viscosidad de las soluciones de dextrina se obtuvo con un viscosímetro de la marca Schott-Gerate equipado con un capilar Ubbelohde y un baño termostatzado [56].

Las medidas de dispersión de luz y turbidimetría de los sistemas microgel/dextrina se realizaron simultáneamente, 90 minutos después de la mezcla. Este tiempo es suficiente para alcanzar el equilibrio osmótico correspondiente y un estadio avanzado en el posible proceso de agregación. Tiempos de equilibrio similares se emplean en la literatura para otros sistemas microgel/polímero [29].

Las concentraciones de partículas empleadas se eligieron de manera que la dispersión múltiple fuera nula (ver sección 4.3). La temperatura y la concentración de contraiones fueron en todos los experimentos iguales a  $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ mM}$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{NaCl}$ ), respectivamente.

## 4.2. AGENTE RESPONSABLE DEL ESFUERZO EXTERNO

### DESCRIPCIÓN GENERAL

El agente responsable del esfuerzo externo que se ha utilizado es una dextrina. El motivo de esta elección reside en que la presión osmótica que proporciona una concentración determinada es independiente de la concentración salina del medio y de la temperatura [57]. En concreto, la dextrina seleccionada es de la casa Fluka (grado T110) y responde a la fórmula elemental  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ .

Se trata de una molécula de peso molecular en número igual a  $70000 \text{ g mol}^{-1}$  y de índice de polidispersidad 2.15, que es un valor razonable para cualquier polímero de adición [49, 58]. Presenta una estructura ramificada, con puentes de hidrógeno inter- e intramoleculares [59].

Su tamaño en solución se obtuvo mediante espectroscopía de correlación fotónica y corresponde a  $\sim 17 \text{ nm}$  [57].

## VISCOSIDAD

La determinación de la viscosidad de las soluciones de dextrina en función de su concentración, es necesaria si pretendemos calcular el diámetro hidrodinámico de las partículas de gel en presencia de dextrina (ecuación ??), mediante dispersión dinámica de luz.

Los resultados se muestran en la figura 2.6. A baja concentración de dextrina, la relación  $\eta = \eta(c)$  es una función lineal. A valores mayores de concentración, se encuentra una dependencia polinómica [60], que en nuestro caso responde a la ecuación:

$$\eta = A + Bc + Cc^2 \quad (2.12)$$

con  $A = (0.932 \pm 0.024) \text{ cP}$ ,  $B = (0.119 \pm 0.016) \text{ cP}$  y  $C = (0.0399 \pm 0.0016) \text{ cP}$ ;  $c$  es la concentración de dextrina en el intervalo (0.1, 11) expresada en % en peso.

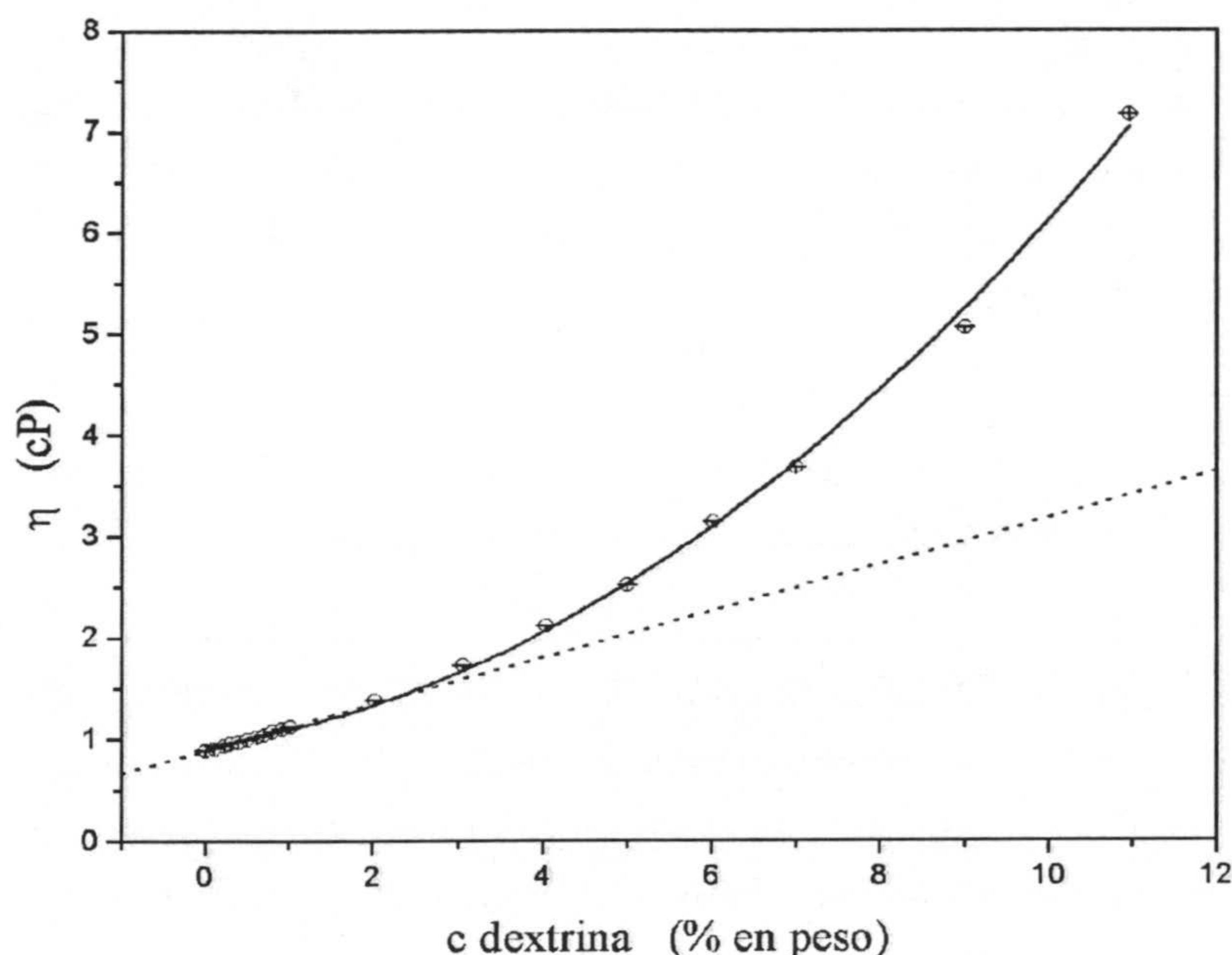


Figura 2.6: Viscosidad de las soluciones de dextrina. La curva responde en el intervalo de concentración estudiado a un polinomio de grado dos. Para valores de  $c$  pequeños, la relación  $\eta = \eta(c)$  es lineal

El coeficiente  $B$  permite una estimación del coeficiente de Flory-Fox,  $\Phi$ , que expresa la proporcionalidad entre la viscosidad relativa y la concentración de polímero ( $\frac{\eta}{\eta_{\text{solvente}}} \sim \frac{(\bar{r}^2)^{3/2}}{M_n} \Phi c$ ). En nuestro caso:  $\Phi = 1.9 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , en donde se ha utilizado el peso

molecular y el diámetro hidrodinámico de la dextrina. La literatura ofrece valores para este coeficiente en el intervalo  $\Phi \in (2, 2.6) 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  [60], en acuerdo aceptable con el resultado obtenido.

## PRESIÓN OSMÓTICA

La variable física respecto a la que se pretende estudiar el inflado de las partículas de gel es la presión osmótica externa. En consecuencia, es necesario conocer la relación funcional  $\pi_{externa} = \pi_{externa}(c)$ . Este estudio fue llevado a cabo en [57]. Los resultados se resumen en la expresión:

$$\pi_{externa} = 286c + 87c^2 + 5c^3 \quad (2.13)$$

que es válida en el intervalo de concentración  $c \in (0.1, 40) \%$  en peso.

El intervalo de presión osmótica que permite estudiar el efecto del esfuerzo externo sobre el inflado de las partículas de gel en ausencia de floculación por depleción, corresponde al intervalo de presiones osmóticas:  $\pi_{externa} \in (0, 20000) \text{ Pa}$ . A valores mayores de  $\pi_{externa}$ , el sistema floclula.

### 4.3. MEDIDAS PRELIMINARES

Las figuras 2.7 y 2.8 muestran la intensidad dispersada y la absorbancia, respectivamente, frente al número de partículas. Estos barridos se realizaron a dos valores de  $pH$ , correspondientes a los estados desinflado y de máximo inflado, con el objetivo de asegurar la condición de dispersión simple independientemente del tamaño e índice de refracción de las partículas de gel.

Los valores de intensidad o absorbancia a  $pH < 3$  son considerablemente menores que los correspondientes a  $pH 5.5$ . Este hecho se debe al descenso del índice de refracción de las partículas con el inflado. En consecuencia, los fenómenos de dispersión múltiple aparecen antes cuando la partícula se encuentra en el estado desinflado. En todos los casos, la pendiente de los ajustes lineales se encuentra  $\sim 1$  indicando que tanto la intensidad como la absorbancia dependen linealmente del número de partículas, lo que asegura la condición de dispersión simple.

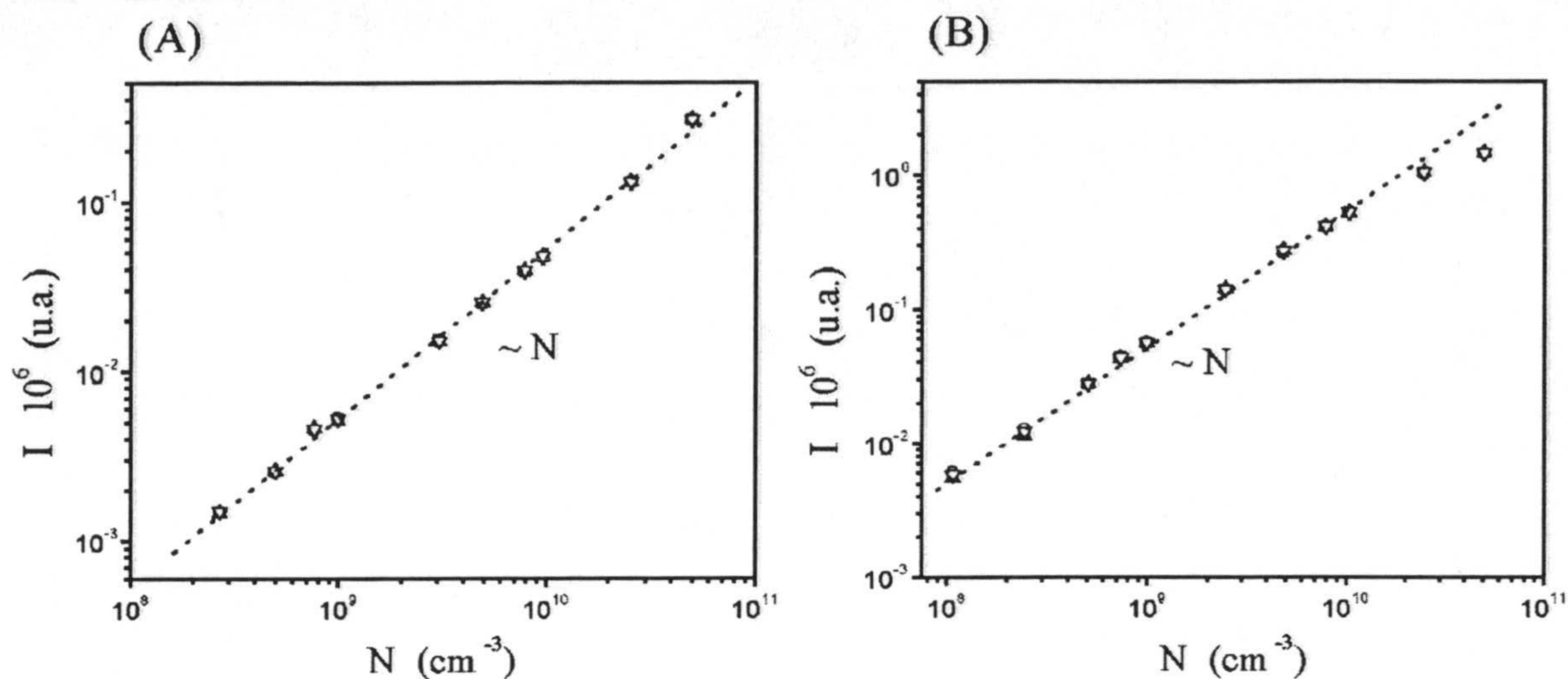


Figura 2.7: Intensidad dispersada a  $90^\circ$  frente al número de partículas en suspensión. (A)  $pH$  2.7, (B)  $pH$  5.5. Para cada punto experimental se realizaron cinco medidas

Los barridos en concentración de partículas se realizaron en el caso de la turbidimetría para tres longitudes de onda diferentes. La optimización de esta variable es importante en este tipo de experimentos [61]. Como puede observarse, la aparición de dispersión múltiple se potencia a longitudes de onda menores (figura 2.8B), en acuerdo con otros autores [61].

Las condiciones experimentales seleccionadas a partir de los resultados mostrados son:  $N(DLS) = 7.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $N(Abs) = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  y  $\lambda(Abs) = 450 \text{ nm}$ . La longitud de onda se eligió de manera que la turbidez fuese la mayor.

#### 4.4. IMPERMEABILIDAD DE LAS PARTÍCULAS DE GEL AL AGENTE RESPONSABLE DEL ESFUERZO EXTERNO

La hipótesis de impermeabilidad de las partículas de gel a las dextrinas está plenamente justificada por trabajos previos, que ponen de manifiesto que los microgeles son impermeables a polímeros de peso molecular superior a  $\sim 5000 \text{ g mol}^{-1}$  [29, 34], con independencia del presumible tamaño de poro de las partículas. No obstante, se llevaron a cabo algunas medidas preliminares, en el límite de baja presión osmótica (correspondiente al máximo grado de inflado), con un polímero de menor peso molecular. El polímero seleccionado fue 2-vinilpiridina de peso molecular  $\sim 20000 \text{ g mol}^{-1}$ . La síntesis del sistema se realizó en la Universidad de Bristol mediante polimerización aniónica [62, 63]. Este método de síntesis proporciona polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares [25].

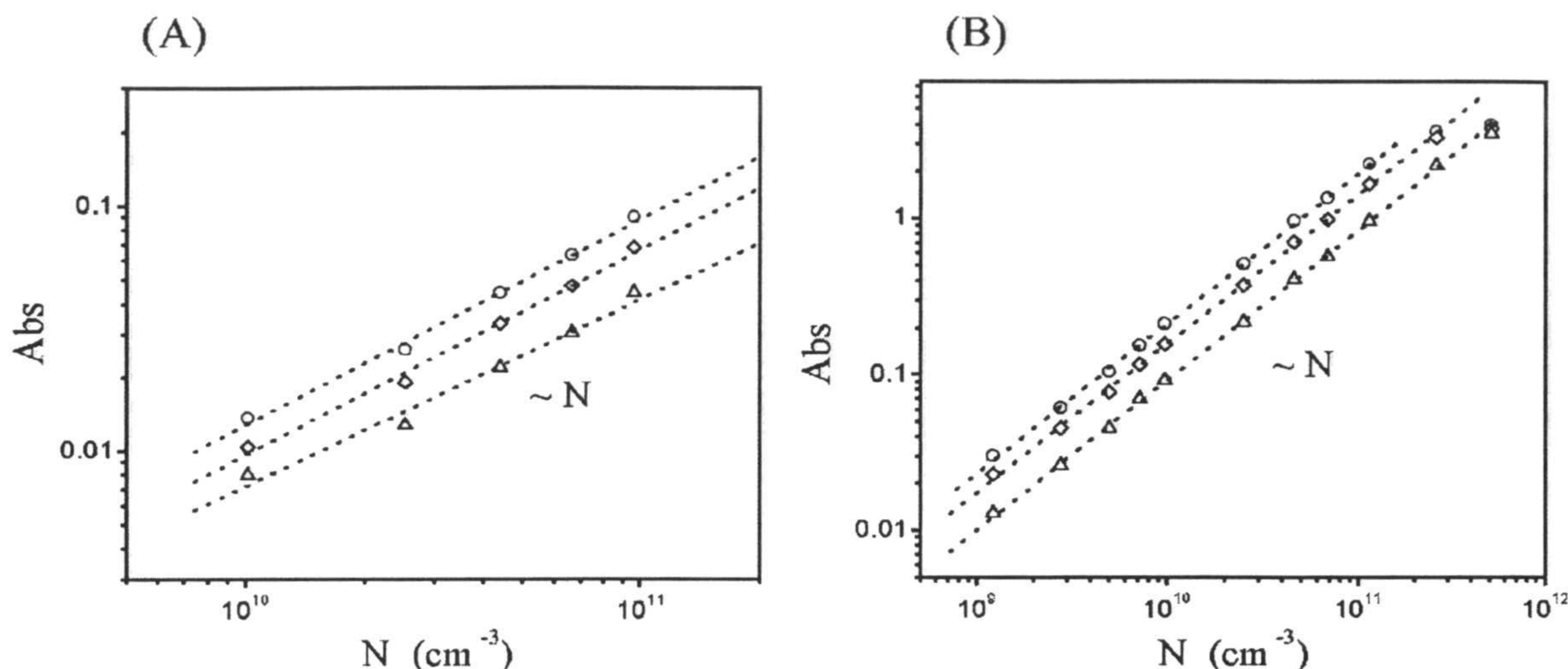


Figura 2.8: Absorbancia frente al número de partículas en suspensión, para las longitudes de onda ( $\circ$ ) 450, ( $\diamond$ ) 500 y ( $\Delta$ ) 600 nm. (A) pH 2.8, (B) pH 5.5

La figura 2.9 muestra los resultados obtenidos. El exponente de la longitud de onda experimental  $n_o$ , se obtuvo a partir de la pendiente de las curvas  $\ln\left(\frac{Abs}{c}\right) / \ln \lambda_o$ , para las diferentes concentraciones de homopolímero (figura 2.9A). La tendencia creciente de  $n_o$  (figura 2.9B), es consecuencia de (i) la reducción en el índice de refracción relativo (observar en la figura 2.9A que los valores de  $\ln \frac{Abs}{c}$  disminuyen al aumentar la concentración de homopolímero en solución para  $\ln \lambda_o$  fijo) y (ii) del desinflado de las partículas de gel.

De estos resultados se deduce que el homopolímero no penetra en la red polimérica, lo que asegura la impermeabilidad del microgel a las dextrinas.

## 5. ESTABILIDAD COLOIDAL DE PARTÍCULAS DE GEL EN PRESENCIA DEL AGENTE RESPONSABLE DEL ESFUERZO EXTERNO

El conocimiento de la frontera que separa la región estable del sistema microgel/dextrina de aquella en la que se produce floculación, es un requisito previo a los estudios de inflado. Pero más aún, para esta determinación se optó por utilizar una técnica alternativa a la dispersión dinámica de luz. La razón para ello estriba en (i) la dificultad que presentan las medidas del coeficiente de difusión del microgel en presencia de las dextrinas (índice de refracción relativo cercano a la unidad) y (ii) la posibilidad de que la floculación fuese débil y diese lugar a un estado de equilibrio en el que agregados y partículas coexisten. Este tipo



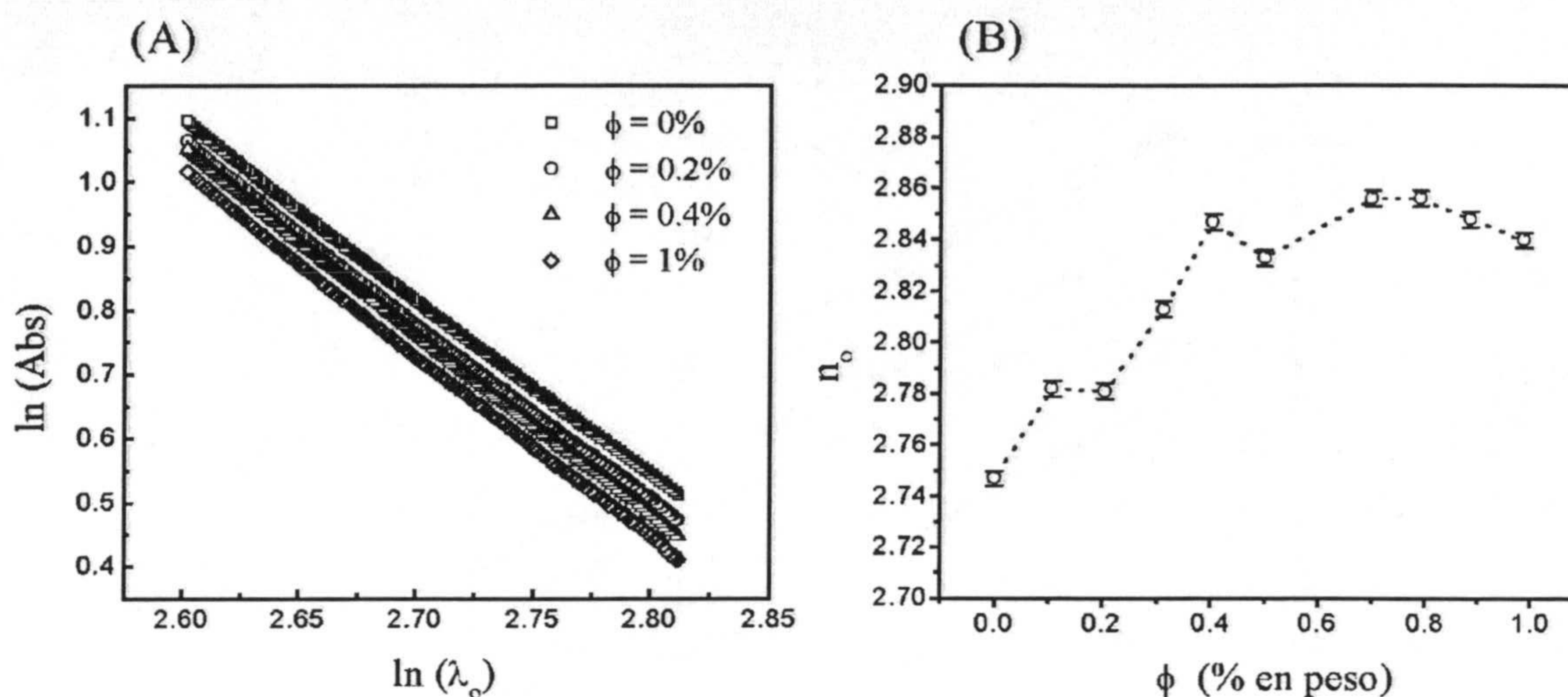


Figura 2.9: (A)  $\ln \frac{Abs}{c}$  frente a  $\ln \lambda_0$ , para cuatro concentraciones de homopolímero 2VP; (B) Exponente de la longitud de onda  $n_0$  frente a la concentración de homopolímero.  $Q_{int} = 13 \cdot 10^{-18}$  moles ( $pH \sim 3$ )

de procesos se han observado en suspensiones de latex estéricamente estabilizadas, en las que la agregación ocurría en mínimos de energía poco profundos [53]. Por estos motivos, se decidió utilizar el exponente de la longitud de onda  $n$ , para separar las regiones de concentración de dextrina en las que las suspensiones de partículas de gel eran estables, de las que no lo eran [64].

La figura 2.10 muestra el logaritmo de la absorbancia normalizada a la concentración de partículas, frente al logaritmo de la longitud de onda, para diferentes cocentraciones de dextrina y  $Q_{int} = 13 \cdot 10^{-18}$  moles. La dependencia observada es lineal, de manera que la pendiente de la recta de ajuste corresponde al valor experimental del exponente de la longitud de onda  $n_0$ . Para el intervalo de longitudes de onda utilizado,  $n_0 \sim n$  [29, 53]. Como puede observarse, la absorbancia disminuye con el aumento de la concentración de dextrina (a longitud de onda fija). Este comportamiento se debe a la reducción del índice de refracción relativo del sistema, pues aunque  $n_p$  pueda disminuir si el microgel se desinfla,  $n_{medio}$  está creciendo como consecuencia de la adición de dextrina. El comportamiento observado apunta a que el aumento de  $n_{medio}$  es mayor que el aumento de  $n_p$ , de manera que  $m$  disminuye. Esta disminución del índice de refracción relativo con la concentración de dextrina asegura que un descenso en  $n$  sólo ocurrirá, si el tamaño de las partículas aumenta, lo que en nuestro caso sólo puede ser consecuencia de procesos de agregación o floculación.

A partir de las curvas mostradas en la figura 2.10, se obtiene el exponente  $n$  frente a la concentración de dextrina. Los resultados se muestran en la figura 2.11.  $n$  crece con

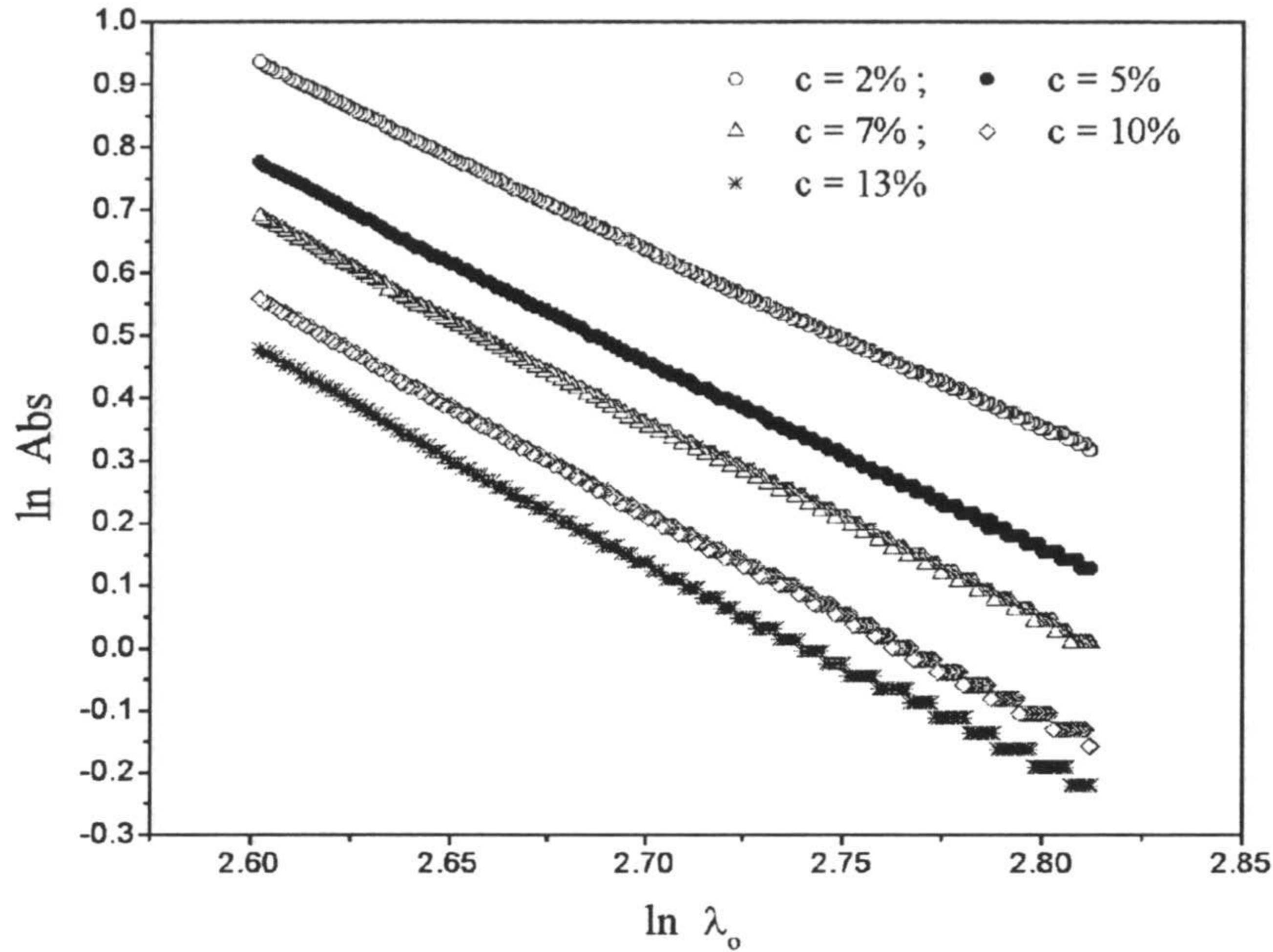


Figura 2.10:  $\ln \frac{Abs}{c}$  frente a  $\ln \lambda_o$ , a diferentes concentraciones de dextrina.  $Q_{int} = 13 \cdot 10^{-18} \text{ moles}$  ( $pH \sim 3$ )

$c$  hasta que  $c = 11\%$ . Este aumento se puede deber (i) a la reducción en el índice de refracción relativo y/o (ii) al desinflado del microgel (figura 2.5). Para una concentración de dextrina superior al 11%, el exponente de la longitud de onda decrece, indicando que el tamaño de los centros dispersores aumenta. Este aumento sólo puede ser debido a la agregación o floculación del sistema, que en nuestro caso se asocia a un mecanismo de depleción.

El valor predicho por la ecuación 2.5 para  $c$ , está cercano al encontrado experimentalmente. No obstante y debido a la complejidad del sistema en consideración, este acuerdo debe tomarse solamente en términos cualitativos. Trabajos previos de depleción con microgeles con poliestireno, muestran que  $c \sim 15\%$  cuando el polímero libre es de peso molecular  $42300 \text{ gmol}^{-1}$  [29], lo que está de acuerdo con nuestros resultados, si tenemos en cuenta la diferencia de peso molecular entre este polímero y las dextrinas utilizadas en esta trabajo.

En las figuras 2.12A y 2.12B se presentan los valores del exponente de la longitud de onda frente a la concentración de dextrina, para valores de carga interior igual a  $11 \cdot 10^{-18} \text{ moles}$  y  $8 \cdot 10^{-18} \text{ moles}$ , respectivamente. El comportamiento es análogo al observado en la figura 2.11. Sin embargo, hay ciertas diferencias que merece la pena resaltar. Por

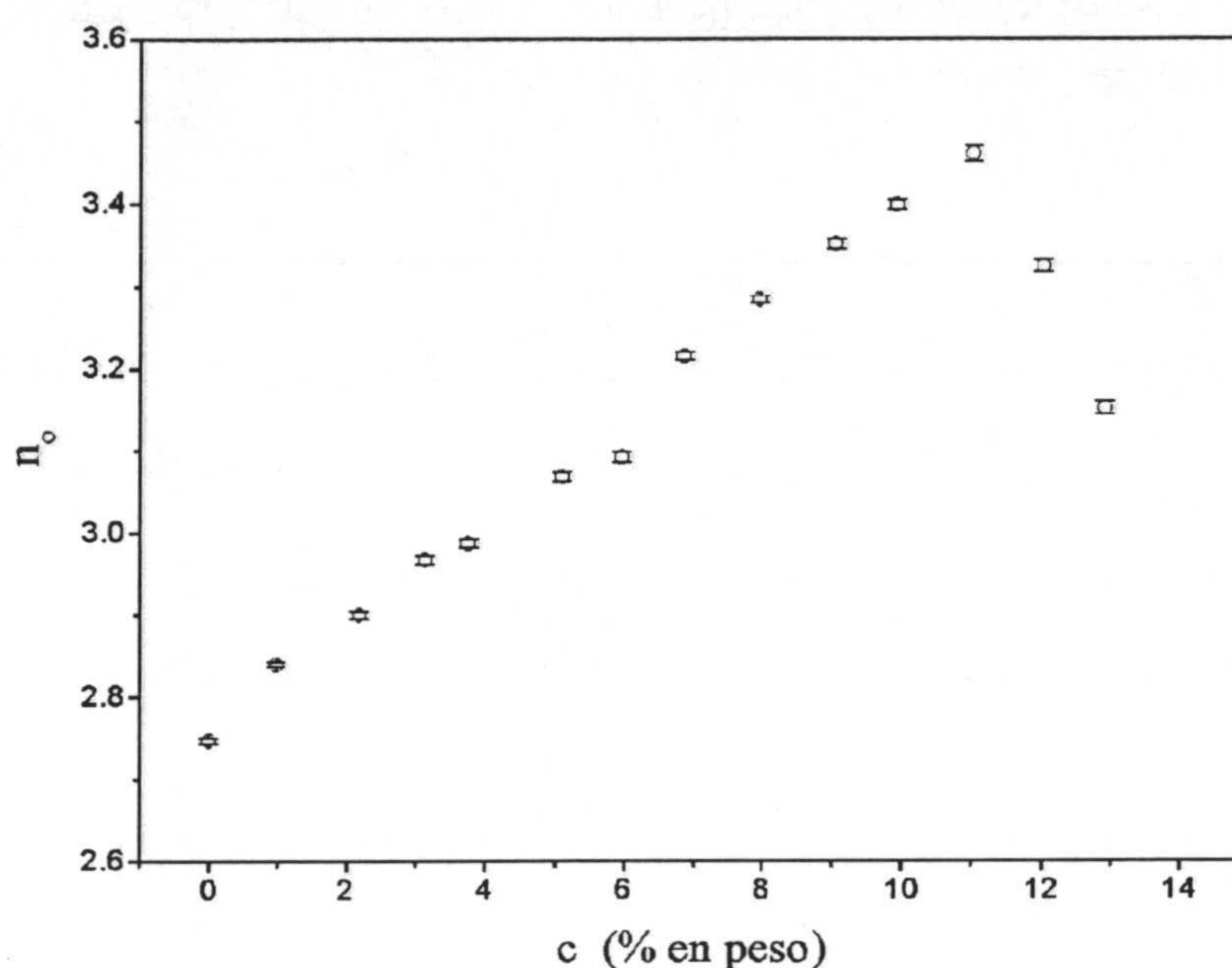


Figura 2.11: Exponente de la longitud de onda  $n$  frente a la concentración de dextrina  $c$ .  $Q_{int} = 13 \cdot 10^{-18}$  moles ( $pH \sim 3$ )

un lado, los valores absolutos de  $n$ , que crecen al disminuir el estado de carga del sistema y, por otro, el valor de  $c$  a partir del cual  $n$  decrece, que es menor a menor  $Q_{int}$ .

La disminución de la carga total de las partículas de gel se consigue mediante el descenso del  $pH$  del medio, que además conlleva un descenso en el tamaño del microgel (ver figura 1.10 del capítulo 1). Este descenso de tamaño implica un aumento en  $n$ , siempre y cuando  $m$  no varíe apreciablemente. Por lo tanto, a concentración de dextrina fija y asumiendo que el índice de refracción del microgel no ha cambiado apreciablemente de un estado de desinflado a otro, la tendencia observada para  $n$  con la carga interna del microgel es lógica.

Por otra parte, los resultados indican que a menor tamaño de partícula, menor es la concentración de dextrina necesaria para flocular el sistema. La expresión 2.5, predice lo contrario. Esta aparente contradicción podría resolverse si se tiene en cuenta el efecto del inflado sobre la atracción de van der Waals. La disminución del tamaño de las partículas provoca el aumento de la constante efectiva de Hamaker, de manera que el potencial atractivo entre partículas se hace más importante. La superposición de este efecto y de la interacción por depleción podría justificar la tendencia experimental encontrada. De cualquier forma, los resultados obtenidos proporcionan las regiones de concentración de

dextrina para las que el sistema es estable, permitiendo por tanto, llevar a cabo un estudio experimental fiable del inflado de las partículas de gel.

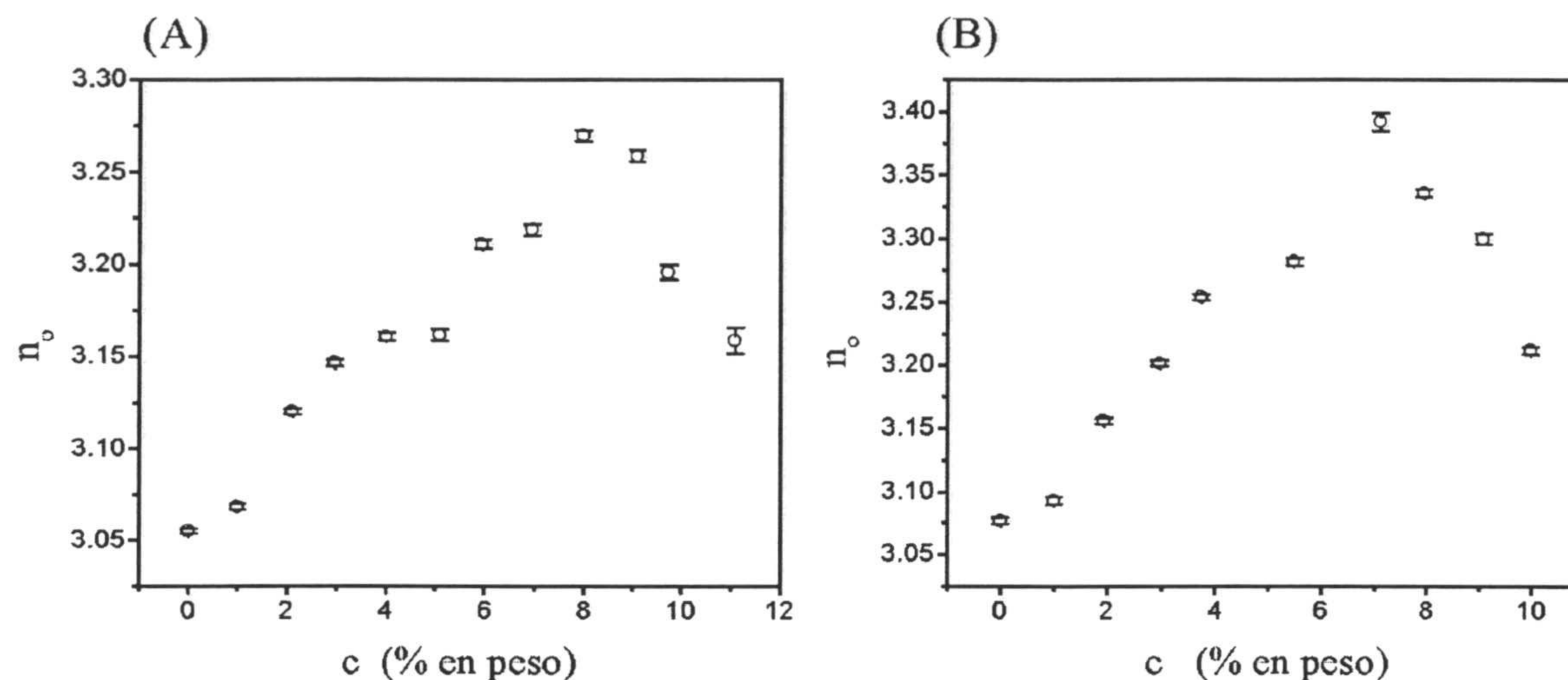


Figura 2.12: Exponente de la longitud de onda  $n_0$  frente a la concentración de dextrina  $c$ . (A)  $Q_{int} = 11 \cdot 10^{-18}$  moles ( $pH \sim 3.5$ ); (B)  $Q_{int} = 8 \cdot 10^{-18}$  moles ( $pH \sim 4$ )

## 6. DESINFLADO DE MICROGELES MEDIANTE ESFUERZO EXTERNO

El conocimiento de las fronteras que separan las regiones de estabilidad de aquellas en las que el sistema flocula por deplexión, permite estudiar el efecto de la presión osmótica sobre el inflado/desinflado de las partículas de forma fiable.

Las figuras 2.13, 2.14A y 2.14B muestran el diámetro hidrodinámico de las partículas de gel en función de la concentración de dextrina, para los estados de carga  $Q_{int} = 13 \cdot 10^{-18}$ ,  $11 \cdot 10^{-18}$  y  $8 \cdot 10^{-18}$  moles, respectivamente.

Inicialmente, las partículas se encuentran en un estado inflado, que está determinado por el  $pH$  del medio. La adición de dextrina origina en todos los casos un desinflado apreciable, como muestran los valores de tamaño al pasar de  $c = 0$  a  $c \sim 1\%$ . Además, el cambio en tamaño tiene lugar de manera continua, indicando que el microgel no experimenta transiciones de fase de primer orden.

Para el estado de carga interior máxima (figura 2.13), el desinflado del microgel es notable. No ocurre así para los valores de carga interior restantes (figuras 2.14A y 2.14B), observándose que tras el desinflado inicial, la pendiente de las curvas  $d - c$  disminuye.

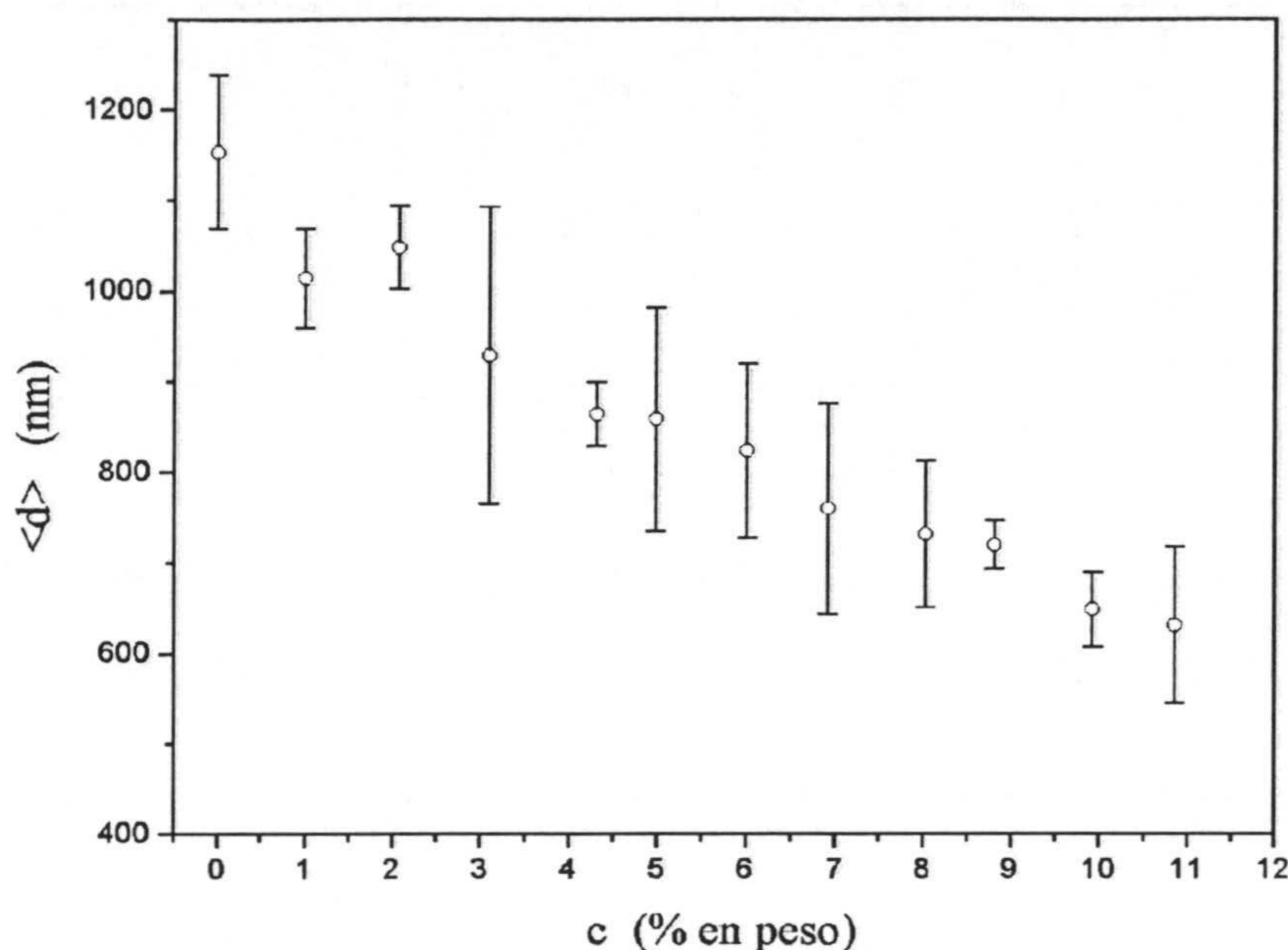


Figura 2.13: Diámetro hidrodinámico frente a la concentración de dextrina  $c$ .  $Q_{int} = 13 \cdot 10^{-18}$  moles

Además, en estos casos las incertidumbres experimentales son importantes, debido esencialmente a la dificultad de medir cuando el índice de refracción relativo es muy pequeño. De cualquier forma, los resultados a los distintos estados de carga parecen indicar que la velocidad de inflado disminuye con el aumento en la concentración de dextrina. Este acercamiento provoca que las curvas tiendan a encontrarse a concentraciones de dextrina suficientemente altas.

A partir de estos resultados y de la expresión 2.12, pueden obtenerse las curvas  $d - \pi_{externa}$  experimentales, que compararemos con las predicciones teóricas (ecuaciones 1.4 y 2.1), adoptando para  $\chi$  el valor 0.6 (capítulo 1).

La figura 2.15 muestra la curva experimental tamaño-presión osmótica, así como la predicción teórica. Como se puede ver, el acuerdo cualitativo teoría/experimento se consigue a presiones osmóticas superiores a  $\sim 2000 Pa$ . Por debajo de este valor, los resultados experimentales indican que el desinflado es más rápido que el predicho por la teoría.

Para tamaños de partícula elevados, las contribuciones elásticas e iónicas a la presión osmótica total gobiernan el inflado del microgel ( $d \sim Q_{int}^{0.5}$ ). La aplicación de una presión osmótica externa al sistema, desequilibra el balance establecido favoreciendo el desinflado de las partículas. En esta situación, el término iónico, que trata de inflar el microgel,

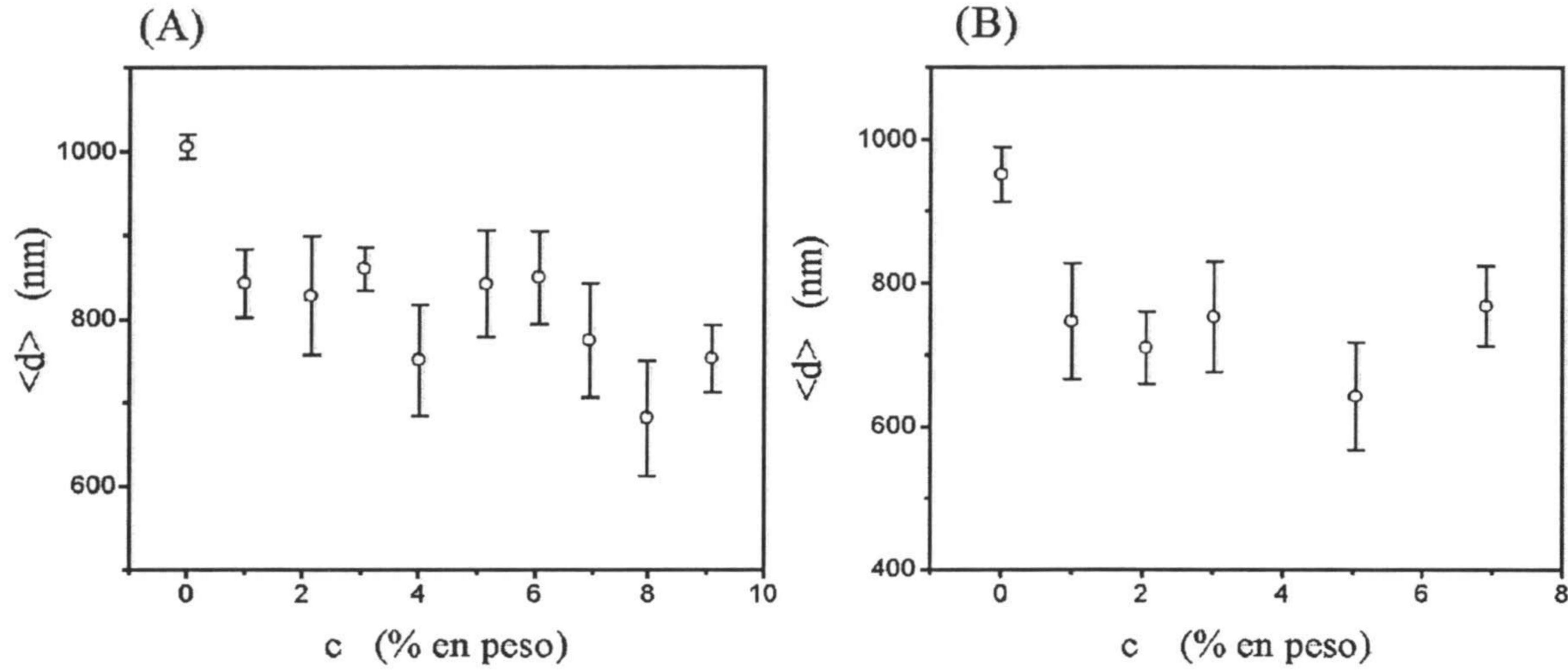


Figura 2.14: Diámetro hidrodinámico frente a la concentración de dextrina  $c$ . (A)  $Q_{int} = 11 \cdot 10^{-18}$  moles; (B)  $Q_{int} = 8 \cdot 10^{-18}$  moles

compite con la contribución debida a la presión osmótica externa, que trata de reducir su tamaño. En la región  $\pi_{externa} \in (2000, 20000)$  Pa, la tendencia experimental está correctamente modelada por la teoría (figura 2.15). Sin embargo, para presiones osmóticas inferiores a  $\sim 2000$  Pa, la predicción teórica subestima el desinflado experimental, lo que indica que a muy baja  $\pi_{externa}$ , la efectividad del polímero libre en el desinflado de las partículas es mayor, que a presiones osmóticas más altas. El hecho de que la aportación elástica se dé por exceso podría justificar la discrepancia observada. La disminución de la contribución elástica potenciaría la influencia de la presión osmótica externa (si  $\pi_e$  se reduce, el desinflado pasa a ser totalmente controlado por  $\pi_{externa}$ ), de manera que la pendiente de la curva  $d - \pi_{externa}$  aumentaría (en valor absoluto). A presiones mayores, el término iónico adquiere importancia, de forma que el desinflado es similar al descrito previamente. La figura 2.16 muestra la influencia de la reducción en el número de cadenas, sobre el desinflado de las partículas de gel. Como se puede observar, la reducción del término elástico influye, fundamentalmente, a presiones osmóticas bajas, describiendo las tendencias experimentales mejor.

Nótese que esta modificación es sólo de cantidad, es decir, la dependencia funcional de la presión osmótica debida a la elasticidad con el tamaño del microgel se mantiene. En consecuencia, el comportamiento asintótico verificado en el capítulo 1 se vería inalterado. Desde un punto de vista físico, la reducción en el número efectivo de cadenas está justificado si tenemos en cuenta que durante el entrecruzamiento de la red polimérica se producen entrelazamientos, nudos ... y en general procesos que hacen que no todas las cadenas contribuyan a la elasticidad de la red [?]. No obstante, la cuantificación de estas

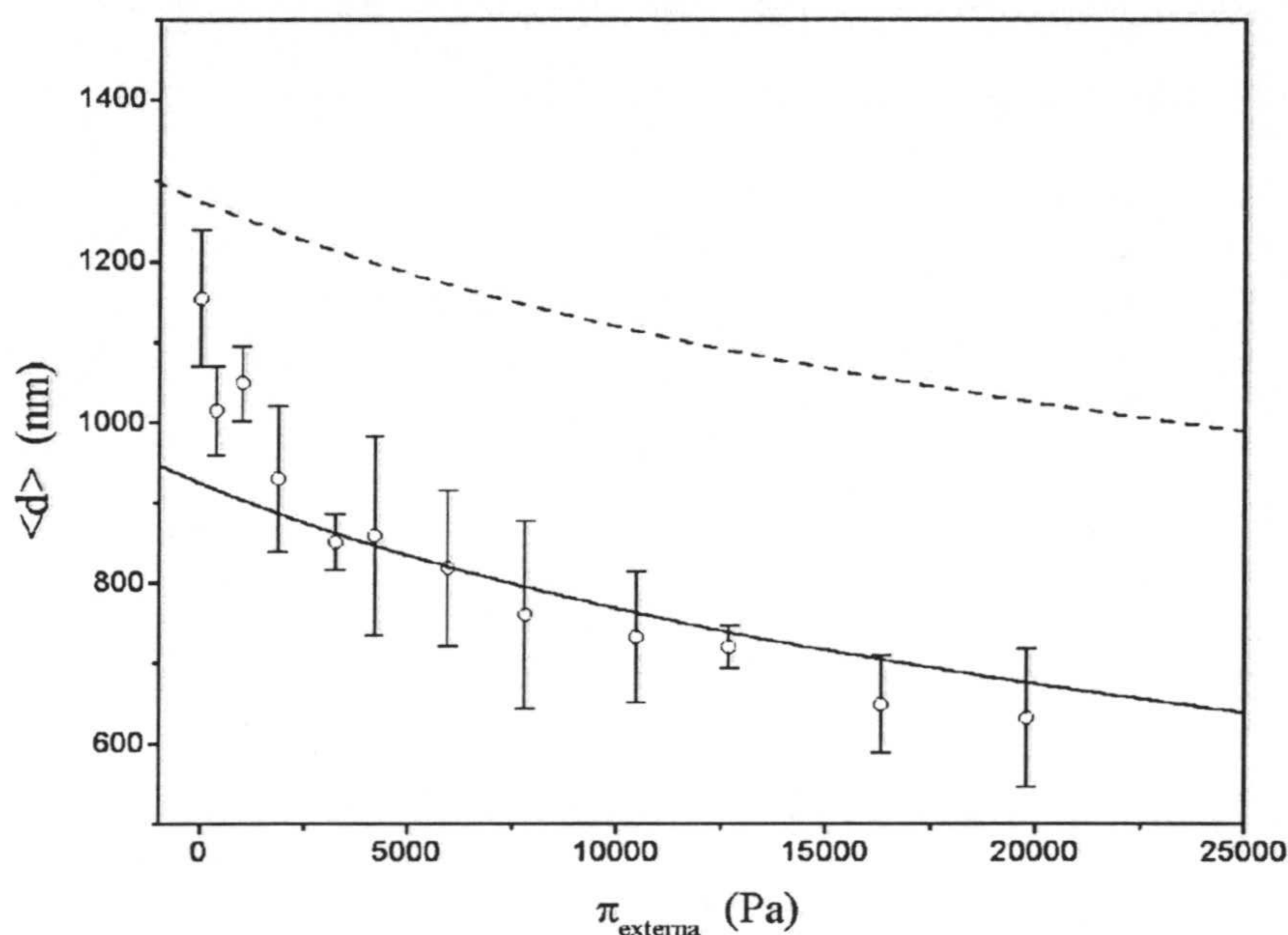


Figura 2.15: Diámetro hidrodinámico de las partículas de gel frente a la presión osmótica externa  $\pi_{\text{externa}}$ .  $Q_{\text{int}} = 13 \cdot 10^{-18}$  moles. Las líneas corresponden a la predicción teórica sin reescalar (línea discontinua) y reescalada (línea continua)

influencias requeriría de un seguimiento detallado de la síntesis del sistema, que no se ha llevado a cabo.

Los resultados para estados de carga menores se muestran en las figuras 2.17A y 2.17B. En estos casos, el desinflado no es claro excepto a valores de  $\pi_{\text{externa}}$  menores a  $\sim 1000 \text{ Pa}$ . Por encima de este valor el microgel se desinfla lentamente para  $Q_{\text{int}} = 11 \cdot 10^{-18}$  moles y prácticamente no reduce su tamaño para una carga interior de  $8 \cdot 10^{-18}$  moles. Las predicciones teóricas se presentan también en las figuras, reproduciendo de forma aproximada las tendencias observadas, en la medida en que los errores asociados al experimento lo permiten. Al igual que antes, la reducción en el número efectivo de cadenas acercaría las tendencias teóricas a las experimentales, para valores bajos de presión osmótica externa.

La independencia del inflado a la presión osmótica externa que se produce conforme se disminuye el estado de carga del sistema, es reproducido por la teoría, cualitativamente, a valores de  $\pi_{\text{externa}}$  suficientemente altos. La figura 2.18 muestra el desinflado para los tres estados de carga estudiados. A  $\pi_{\text{externa}} = 0$ , la diferencia en tamaño entre las curvas correspondientes a  $Q_{\text{int}} = 13 \cdot 10^{-18}$  moles y  $Q_{\text{int}} = 8 \cdot 10^{-18}$  moles es de  $288 \text{ nm}$ . Para  $\pi_{\text{externa}} = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , este valor se reduce a  $162 \text{ nm}$ . El motivo para este acercamiento reside

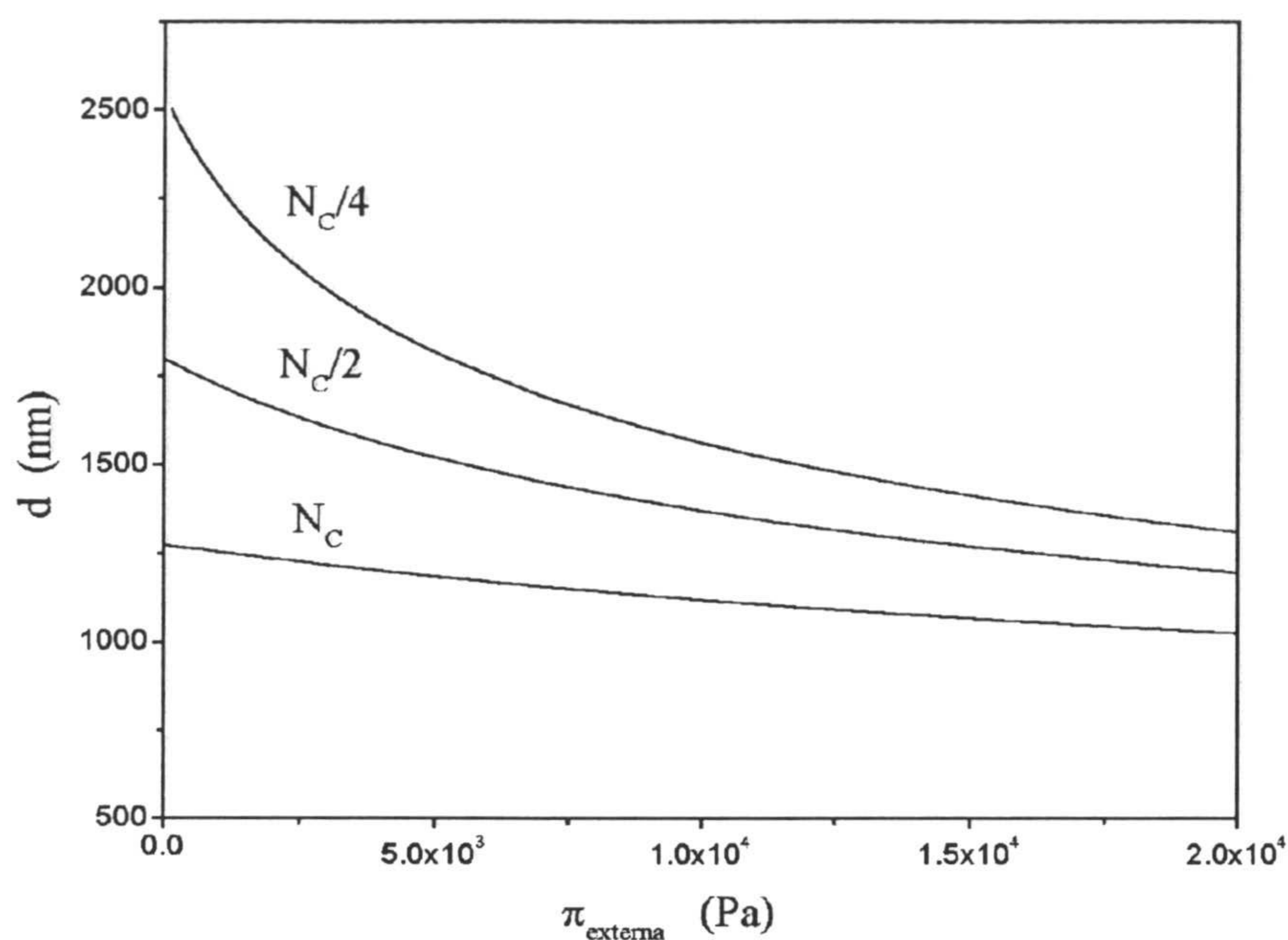


Figura 2.16: Tamaño de partícula teórico frente a la presión osmótica externa, para un número de cadenas igual a  $N_C$ ,  $N_C/2$  y  $N_C/4$ .  $Q_{\text{int}} = 13 \cdot 10^{-18}$  moles

en la dependencia funcional de la contribución iónica a la presión osmótica del sistema con el tamaño del microgel. A menor carga neta, el tamaño del microgel disminuye y como  $\pi_i = \pi_i(d^{-3})$ , el efecto neto de la reducción de carga potencia la importancia de  $\pi_i$  y por tanto reduce el efecto de la presión osmótica externa.

Como comentario final, cabe resaltar que la teoría sobreestima en todos los casos el valor del tamaño que se determina experimentalmente, imposibilitando el acuerdo cuantitativo. Posibles efectos de tensión superficial en la interfase microgel/agua, reducirían esta discrepancia [66, 67]. Cualitativamente, las predicciones teóricas reproducen las características esenciales del desinflado de partículas de gel mediante presión osmótica externa.



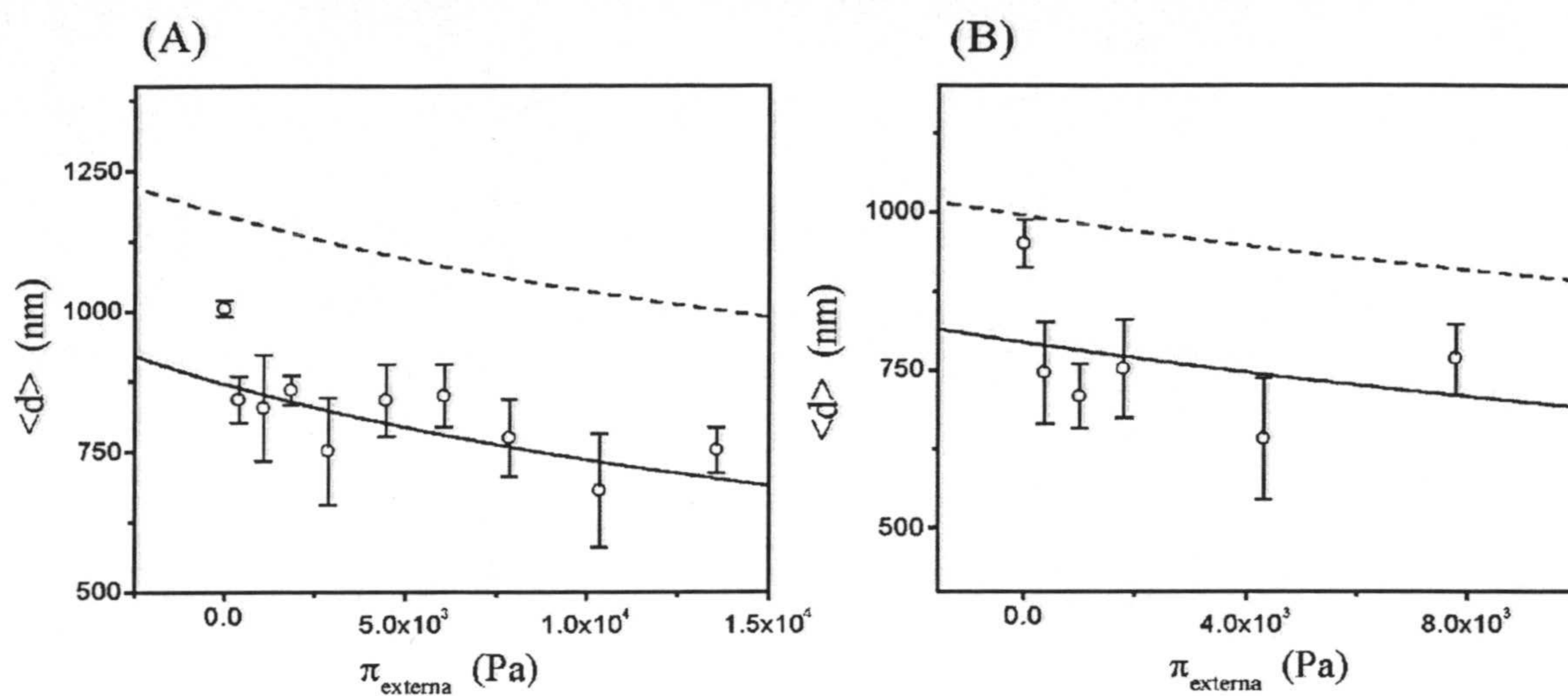


Figura 2.17: Diámetro hidrodinámico de las partículas de gel frente a la presión osmótica externa. (A)  $Q_{\text{int}} = 11 \cdot 10^{-18}$  moles; (B)  $Q_{\text{int}} = 8 \cdot 10^{-18}$  moles. Las líneas corresponden a la predicción teórica sin reescalar (línea discontinua) y reescalada (línea continua)

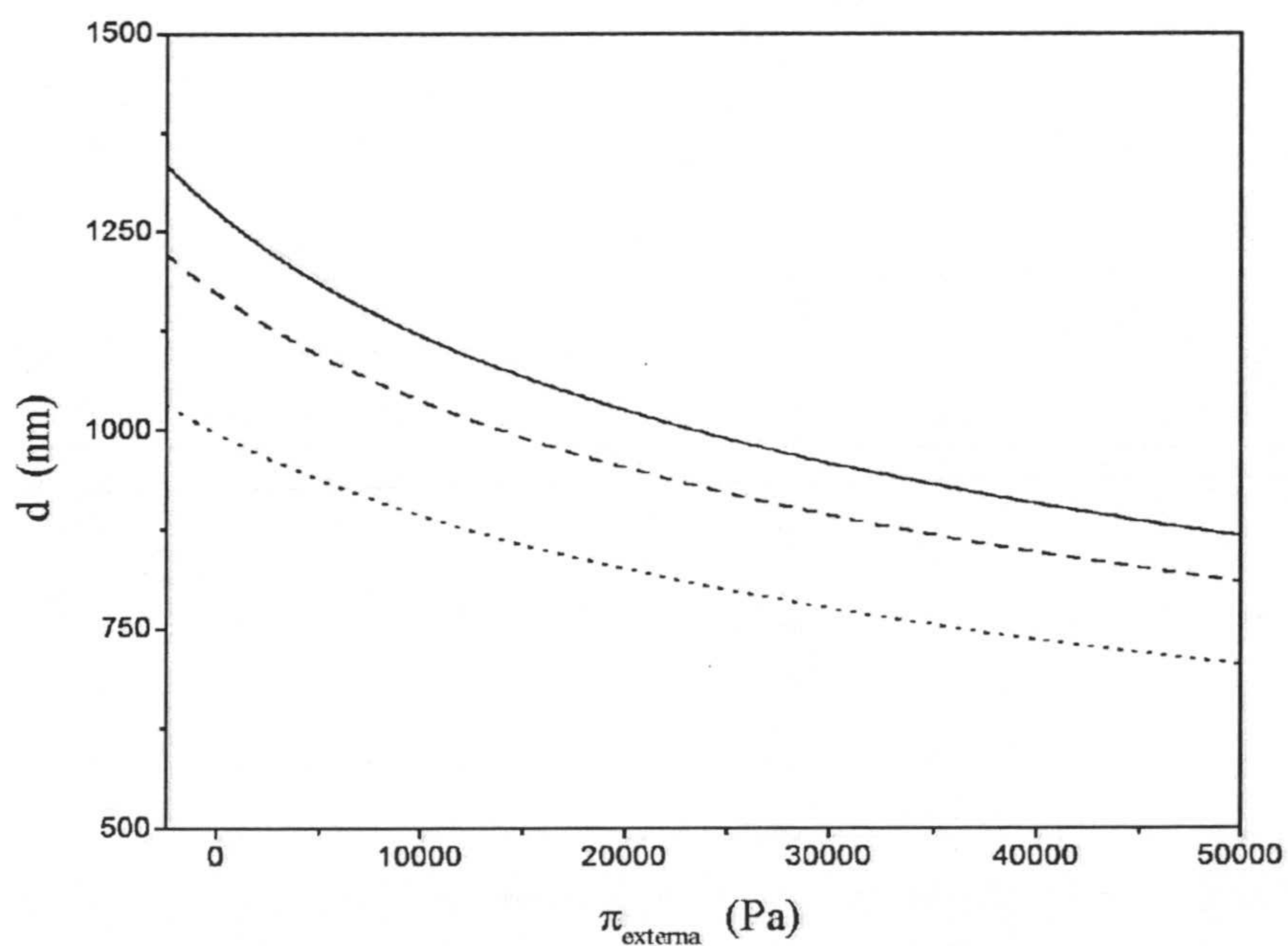


Figura 2.18: Diámetro hidrodinámico teórico frente a la presión osmótica externa, para los estados de carga  $Q_{\text{int}} = 13 \cdot 10^{-18}$  moles (línea continua),  $Q_{\text{int}} = 11 \cdot 10^{-18}$  moles (línea a trazos),  $Q_{\text{int}} = 8 \cdot 10^{-18}$  moles (línea a puntos)



## Capítulo 3

# MANIFESTACIÓN DE LA ESTRUCTURA INTERNA DE LOS MICROGELES

## ESTUDIO MEDIANTE DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ

#### 2.1. Dispersión de una Onda Electromagnética Plana

#### 2.2. Factor de Forma y Factor de Estructura

#### 2.3. Casos Particulares

*Factor de Forma para Partículas esféricas, isótropas y homogéneas*

*Factor de Estructura de Agregados Fractales*

### 3. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

#### 3.1. Dispositivo Experimental

#### 3.2. Alineamiento y Condiciones de Medida

### 4. INTENSIDAD DISPERSADA POR PARTÍCULAS DE GEL

#### 4.1. Resultados Experimentales

4.2. ¿Son las partículas de Gel Ópticamente Homogéneas?

*Ecuaciones de Mie*

*Medidas Preliminares*

*Aplicación de la Teoría de Mie a Partículas de Gel*

4.3. Imposibilidad de utilizar la Transformación de Fourier para obtener Información de la Estructura Interna de las Partículas de Gel

5. MODELADO DE LAS CURVAS  $I = I(q)$ : MODELO DE PERMITIVIDAD DIELECTRICA VARIABLE

## 1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de la estructura interna de los microgeles es esencial en diversos campos de aplicación y en particular en aquellos que requieran del confinamiento de alguna sustancia. El objetivo en estos casos es determinar el tamaño de poro de las partículas, antes y después del confinamiento [4].

Desde el punto de vista básico, la estructura interna de materiales como los microgeles proporciona una conexión importante entre la síntesis del sistema y sus propiedades físicas. La variable de unión en estos casos es la cantidad y distribución del agente entrecruzante, que determina la estructura microscópica del gel y que se manifiesta globalmente confiriendo una elasticidad a la red polimérica. La dispersión de radiación constituye una herramienta experimental muy adecuada para obtener información estructural de las partículas; en particular, la interferencia de las ondas dispersadas por el material proporciona información estructural a una escala espacial, que viene determinada por la longitud de onda de la radiación en comparación con el tamaño de los dispersores. En consecuencia, el conocimiento de la estructura interna de una partícula de gel, se puede extraer a partir de estudios básicos que emplean dispersión de neutrones a bajo ángulo [18]. En este trabajo, se cuestiona si esa estructura interior se manifiesta, y cómo, a escalas espaciales características de la luz.

La estructura del capítulo es la siguiente. Se empieza por introducir una descripción general de la dispersión de una onda electromagnética plana por una suspensión de entidades coloidales, definiendo los factores de forma y estructura y exponiendo algunos casos particulares de interés para los mismos. Posteriormente, se introducen los métodos experimentales y las experiencias preliminares a partir de las que se fijan las condiciones de medida. A continuación, se presentan los resultados experimentales, proponiendo dos métodos de análisis: (i) ajustar con la teoría más general de dispersión por partículas esféricas, isótropas y ópticamente homogéneas e (ii) intentar obtener información estructural a través de la transformación de Fourier. Finalmente, se plantea una analogía entre el factor de estructura de agregados fractales y el factor de forma de partículas de gel. El resultado es un modelo de permitividad dieléctrica variable para la partícula, que decrece exponencialmente desde el centro de la misma hacia el exterior.

## 2. DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ

### 2.1. DISPERSIÓN DE UNA ONDA ELECTROMAGNÉTICA PLANA

Consideremos una onda electromagnética plana que incide sobre una dispersión coloidal, de manera que el campo eléctrico incidente viene dado por:

$$\vec{E}_o(\vec{r}, t) = \vec{E}_o \exp \{i (\vec{q}_o \cdot \vec{r} - \omega t)\} \quad (3.1)$$

donde  $\vec{E}_o$  es la amplitud,  $\omega$  la frecuencia y  $\vec{q}_o = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{q}_o$  el vector número de onda de la radiación incidente, con  $\hat{q}_o$  la dirección de propagación de la onda.

El campo eléctrico total (suma de los campos incidente y dispersado) debe satisfacer las ecuaciones de Maxwell,

$$\nabla \wedge \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

$$\nabla \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (3.3)$$

siendo  $\vec{B}$ ,  $\vec{H}$  y  $\vec{D}$  la inducción magnética, intensidad de campo magnético y vector desplazamiento eléctrico, respectivamente. Asumiendo que tanto las partículas coloidales como el fluido que las rodea son materiales dieléctricos lineales de permeabilidad magnética igual a la del vacío  $\mu_o$ , las ecuaciones constitutivas del sistema vendrán dadas por:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \bar{\epsilon}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (3.4)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_o \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (3.5)$$

En estas ecuaciones,  $\bar{\epsilon}(\vec{r})$  es la matriz dieléctrica en la posición  $\vec{r}$ . El fluido se asume homogéneo e isótropo, de manera que fuera de las partículas  $\bar{\epsilon}(\vec{r}) = \epsilon_f \bar{I}$ , con  $\epsilon_f$  la permitividad dieléctrica del medio.

Tomando el rotacional en la ecuación 3.2 y usando que  $\nabla \wedge (\nabla \wedge \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ , se obtiene la siguiente ecuación de ondas para el campo eléctrico total:

$$\nabla [\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)] - \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) = - \mu_o \bar{\epsilon}(\vec{r}) \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (3.6)$$

Si el proceso de dispersión es elástico, la energía de cada fotón es la misma antes y después del proceso de dispersión, de manera que la interacción entre el campo eléctrico y las partículas coloidales deja inalterada la longitud de onda de la radiación incidente. En estas condiciones, la ecuación 3.6 admite una solución del tipo:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp \{-i\omega t\} \quad (3.7)$$

en la que las dependencias espacial y temporal se separan. Sustituyendo esta última ecuación en 3.6, se obtiene:

$$\nabla [\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r})] - \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) = \mu_o \omega^2 \bar{\epsilon}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Esta ecuación se puede resolver con ayuda de la transformación de Fourier. Adoptando esta forma de resolución, la ecuación 3.8 se transforma en:

$$[q^2 \bar{I} - \vec{q}\vec{q}] \cdot \vec{E}(\vec{q}) = \mu_o \omega^2 \int d\vec{r} \bar{\epsilon}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) \exp \{-i\vec{q} \cdot \vec{r}\} \quad (3.9)$$

donde

$$\vec{E}(\vec{q}) = \int d\vec{r} \vec{E}(\vec{r}) \exp \{-i\vec{q} \cdot \vec{r}\} \quad (3.10)$$

es la transformada de Fourier de  $\vec{E}(\vec{r})$  y  $\vec{q}$  la variable conjugada de  $\vec{r}$ . Al escribir la ecuación 3.9, se ha hecho uso del teorema de derivación de la transformada de Fourier. Esta ecuación se puede resolver para  $\vec{E}(\vec{q})$ , resultando [42, 20]:

$$\vec{E}(\vec{q}) = (2\pi)^3 E_o \delta(\vec{q} - \vec{q}_o) + q_o^2 \bar{T}_\alpha(\vec{q}) \cdot$$

$$\cdot \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d\vec{r} \frac{\bar{\epsilon}(\vec{r}) - \epsilon_f \bar{I}}{\epsilon_f} \cdot \vec{E}(\vec{r}) \exp \{-i\vec{q} \cdot \vec{r}\} \quad (3.11)$$

con

$$\bar{T}_\alpha(\vec{q}) = Q(q, q_o) \left[ \bar{I} - \frac{\vec{q}\vec{q}}{q_o^2} \right] \quad (3.12)$$

una matriz relacionada con el inverso del operador situado a la izquierda del vector  $\vec{E}(\vec{q})$ , en el segundo miembro de la ecuación 3.9 y  $q_o = \sqrt{\mu_o \omega^2 \epsilon_f}$ .  $Q(q, q_o)$  es una función de  $q$

y  $q_o$ , cuya forma detallada depende del método seleccionado para resolver la ecuación 3.9. La descripción detallada del proceso de resolución seguido puede encontrarse en [42].

Resulta interesante destacar que en el caso concreto de que las partículas coloidales tuviesen una matriz dieléctrica igual a la del fluido,  $\bar{\epsilon}(\vec{r}) = \epsilon_f \bar{I}$ , la ecuación 3.11 establece que  $\vec{E}(\vec{q})$  es la transformada de Fourier del campo eléctrico incidente, es decir,

$$\vec{E}(\vec{q}) = \int d\vec{r} \left[ \vec{E}_o \exp\{i \vec{q}_o \cdot \vec{r}\} \right] \exp\{-i \vec{q} \cdot \vec{r}\} = (2\pi)^3 \vec{E}_o \delta(\vec{q} - \vec{q}_o) \quad (3.13)$$

como cabía esperar.

En este punto del desarrollo se introduce la primera aproximación importante: se supone que el campo eléctrico dispersado es una fracción pequeña del incidente. En estas condiciones, el campo eléctrico total  $\vec{E}(\vec{r})$  que aparece en la integral del segundo miembro de la ecuación 3.11 se puede considerar igual al campo incidente,  $\vec{E}_o \exp\{i \vec{q}_o \cdot \vec{r}\}$ , de manera que:

$$\vec{E}(\vec{q}) = (2\pi)^3 \vec{E}_o \delta(\vec{q} - \vec{q}_o) + q_o^2 \bar{T}_\alpha(\vec{q}) \cdot$$

$$\sum_{j=1}^N \int_{V_j} d\vec{r} \frac{\bar{\epsilon}(\vec{r}) - \epsilon_f \bar{I}}{\epsilon_f} \cdot \vec{E}_o \exp\{i (\vec{q}_o - \vec{q}) \cdot \vec{r}\} \quad (3.14)$$

Esto se conoce como aproximación de Born de primer orden e implica considerar sólo los procesos de dispersión simple. La validez de esta aproximación se restringe a los procesos en los que tanto la dirección como la fase del campo eléctrico incidente no se ven afectadas por el material del coloide (ecuaciones 3.15 y 3.16, respectivamente). Para partículas esféricas de radio  $b$  e índice de refracción  $n_p$ , ambas condiciones se satisfacen si:

$$2\pi |n_p - n_{medio}| \frac{b}{\lambda_o} < 1 \quad (3.15)$$

$$|n_p - n_{medio}| < 1 \quad (3.16)$$

donde  $n_{medio}$  es el índice de refracción del medio en el que se encuentran las partículas.

El paso siguiente consiste en referir las coordenadas de los elementos de volumen de una partícula coloidal a la posición de su centro de masas. De esta forma, la variable  $\vec{r}$  que aparece en la expresión 3.14 se sustituye por  $\vec{r}_j + \vec{r}'$ , siendo  $\vec{r}_j$  la posición del centro



de masas de la partícula y  $\vec{r}'$  la posición dentro de la misma respecto a su centro de masas. Entonces:

$$\vec{E}(\vec{q}) = (2\pi)^3 \vec{E}_o \delta(\vec{q} - \vec{q}_o) + q_o^2 \overline{\overline{T}}_\alpha(\vec{q}) \cdot \sum_{j=1}^N \exp\{i(\vec{q}_o - \vec{q}) \cdot \vec{r}'_j\} \overline{\overline{B}}_j(\vec{q}_o - \vec{q}) \cdot \vec{E}_o \quad (3.17)$$

donde  $\overline{\overline{B}}_j$  es una matriz denominada amplitud de dispersión, y que viene dada por:

$$\overline{\overline{B}}_j(\vec{q}_o - \vec{q}) = \int_{V_j} d\vec{r}' \frac{\overline{\overline{\epsilon}}(\vec{r}') - \epsilon_f \overline{\overline{I}}}{\epsilon_f} \exp\{i(\vec{q}_o - \vec{q}) \cdot \vec{r}'\} \quad (3.18)$$

Finalmente, sólo queda realizar la transformación inversa de Fourier de la ecuación 3.17 para obtener el campo eléctrico total en el espacio de posiciones. El resultado al que se llega es [42]:

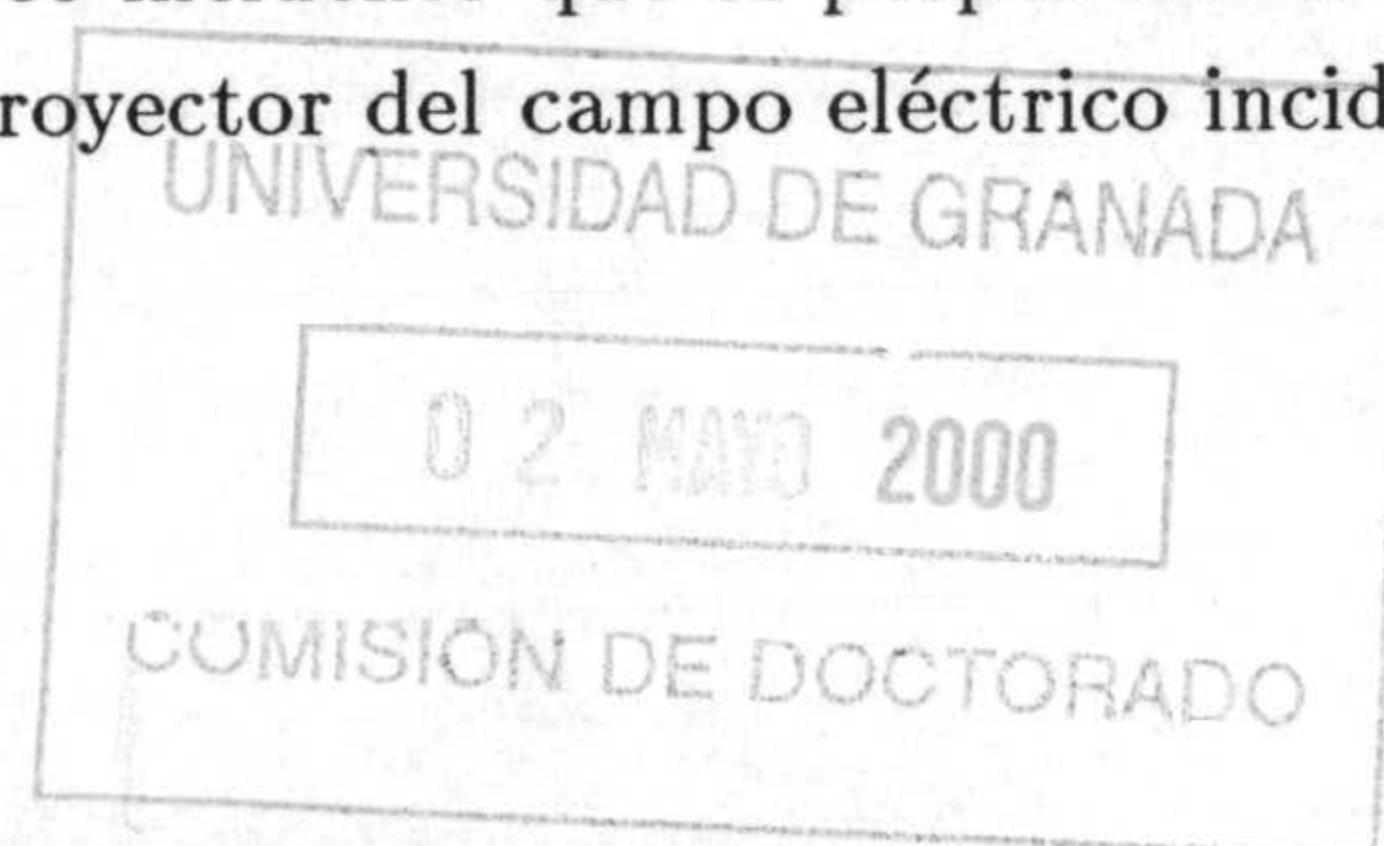
$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_o \exp\{i\vec{q}_o \cdot \vec{r}\} + \vec{E}_s(\vec{r}) \quad (3.19)$$

con  $\vec{E}_s(\vec{r})$  el campo eléctrico dispersado, que viene dado por:

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = \frac{q_o^2}{4\pi} \frac{\exp\{i\vec{q}_o \cdot \vec{r}\}}{r} \overline{\overline{T}}(\vec{q}_s) \cdot \sum_{j=1}^N \exp\{i(\vec{q}_o - \vec{q}_s) \cdot \vec{r}'_j\} \overline{\overline{B}}_j(\vec{q}_o - \vec{q}_s) \cdot \vec{E}_o \quad (3.20)$$

En esta última ecuación,  $\overline{\overline{T}}(\vec{q}_s) = \overline{\overline{I}} - \frac{\vec{q}_s \vec{q}_s}{q_s^2}$ , con  $\vec{q}_s$  el vector número de ondas para la onda dispersada, que en el caso considerado de dispersión elástica tiene igual módulo que el vector número de ondas incidente ( $q_o = q_s$ ).

Esta ecuación pone de manifiesto la dependencia del campo eléctrico dispersado con la dirección de detección  $\vec{r}$  y con la diferencia  $\vec{q}_o - \vec{q}_s$ . El factor  $\frac{\exp\{i\vec{q}_o \cdot \vec{r}\}}{r}$  representa una onda esférica, de manera que la intensidad de la onda dispersada será proporcional a  $1/r^2$ . En el caso particular de que las propiedades ópticas de las partículas coloidales sean isótropas,  $\overline{\overline{B}}_j \sim B_j \overline{\overline{I}}$ , de manera que el campo eléctrico dispersado es proporcional a  $\overline{\overline{T}}(\vec{q}_s) \cdot \vec{E}_o$ , que corresponde a la componente del campo eléctrico incidente que es perpendicular a la dirección de detección  $\vec{q}_s$ .  $\overline{\overline{T}}(\vec{q}_s)$  es por tanto el proyector del campo eléctrico incidente sobre el plano perpendicular a  $\vec{q}_s$ .



Las ecuaciones 3.19 y 3.20 son las expresiones del campo eléctrico total en la denominada aproximación Rayleigh-Gans-Debye. Para llegar a ella, se ha asumido fundamentalmente que (i) el proceso de dispersión es elástico, (ii) la diferencia de fase entre la luz incidente que atraviesa las partículas y el fluido es pequeña (ecuación 3.15), (iii) la refracción del haz incidente por las partículas es despreciable (ecuación 3.16), (iv) el medio no dispersa luz y (v) la dispersión es simple. La aplicabilidad de estas ecuaciones no tiene restricción sobre la longitud de onda de la radiación incidente. Por lo tanto pueden ser utilizadas para describir la dispersión de rayos X, infrarrojos, luz visible o neutrones.

## 2.2. FACTOR DE FORMA Y FACTOR DE ESTRUCTURA

En un experimento de dispersión estática de luz, la variable que se mide no es el campo eléctrico dispersado sino la intensidad, y más concretamente la intensidad promediada en colectividades,

$$I(\vec{q}) = \langle i(\vec{q}, t) \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_o}} | E_s(\vec{t}) \cdot \hat{n}_s |^2 \right\rangle \quad (3.21)$$

donde  $\vec{q} = \vec{q}_o - \vec{q}_s$  es el vector de dispersión,  $i(\vec{q}, t)$  la intensidad instantánea dispersada y  $\hat{n}_s$  la dirección de polarización de la luz detectada, que se introdujeron en el capítulo 1. En un experimento, el promedio en colectividades se obtiene como un promedio temporal, siempre y cuando se satisfaga la hipótesis ergódica. Para partículas esféricas e isótropas, la matriz amplitud de dispersión es diagonal y por tanto se simplifica a:

$$\overline{\overline{B}}_j(\vec{q}) = \left[ 4\pi \int_0^{b_j} dr' r'^2 \frac{\epsilon(r') - \epsilon_f}{\epsilon_f} \frac{\text{sen}\{qr'\}}{qr'} \right] \overline{\overline{T}} \quad (3.22)$$

donde  $b_j$  representa el radio de la partícula  $j$ -ésima. Además, se ha sustituido la matriz dieléctrica por la función constante dieléctrica isótropa  $\epsilon(r)$ .

Teniendo en cuenta la restricción que hace válida la ecuación 3.22 y utilizando las ecuaciones 3.21 y 3.20 junto con la igualdad  $\hat{n}_s \cdot \overline{\overline{T}}(\vec{q}_s) \cdot \hat{n}_o = \hat{n}_s \cdot \hat{n}_o$ , se llega a la siguiente expresión para la intensidad dispersada media:

$$I(\vec{q}) = \frac{I_o}{r^2} \frac{q_o^4}{(4\pi)^2} (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_o)^2 \sum_{i,j=1}^N B_i(q) B_j^*(q) \langle \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} \rangle \quad (3.23)$$

donde  $\hat{n}_o = \vec{E}_o/E_o$  es la dirección de polarización de la luz incidente e  $I_o$  su intensidad, que viene dada por:

$$I_o = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_o}} E_o^2 \quad (3.24)$$

Si nos restringimos al caso en el que todas las partículas coloidales son idénticas, los índices en las amplitudes de dispersión se pueden omitir y la sumatoria en 3.23 es igual a  $N(N - 1) + N$ , por el promedio en colectividades de un término cualquiera (por ejemplo el  $i = 1, j = 2$ ). Entonces:

$$I(\vec{q}) = \frac{I_o}{r^2} \frac{q_o^4}{(4\pi)^2} (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_o)^2 [N(N - 1) + N] B^2(q) \langle \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\} \rangle \quad (3.25)$$

#### FACTOR DE FORMA

El factor de forma de las partículas coloidales se introduce a partir de la definición de amplitud de dispersión, del modo siguiente:

$$P(q) = \left| \frac{B(q)}{B(q = 0)} \right|^2 = \left[ \frac{\int_0^b dr r^2 \frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f} \frac{\text{sen}\{qr\}}{qr}}{\int_0^b dr r^2 \frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f}} \right]^2 \quad (3.26)$$

Como se deduce de su definición,  $P(q) \rightarrow 1$  cuando  $q \rightarrow 0$ . Si además, se introduce la constante dieléctrica media de las partículas,  $\bar{\epsilon}_p$ ,

$$\bar{\epsilon}_p = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} d\vec{r} \epsilon(r) \quad (3.27)$$

con  $V_p$  el volumen de las partículas, el denominador de la expresión 3.26 se reduce a:

$$|B(q = 0)| = V_p^2 \left| \frac{\bar{\epsilon}_p - \epsilon_f}{\epsilon_f} \right|^2 = V_p^2 C \quad (3.28)$$

donde se ha definido el contraste óptico del sistema de partículas Brownianas,  $C$ . Esta variable tiene gran importancia a nivel experimental, pues su valor establece la validez o no de la condición 3.15 en la aproximación Rayleigh-Gans-Debye para el campo eléctrico dispersado. En el caso de que la diferencia  $\epsilon_p - \epsilon_f$  sea suficientemente pequeña, el contraste

óptico puede reescribirse en términos del índice de refracción medio de las partículas coloidales y del solvente; variables que son más fácilmente accesibles desde el punto de vista experimental. En este caso [42],

$$C = 4 \left| \frac{\bar{n}_p - n_f}{n_f} \right|^2 \quad (3.29)$$

### FACTOR DE ESTRUCTURA

El factor de estructura de una suspensión coloidal de partículas se define mediante la siguiente expresión:

$$S(q) = \frac{1}{N} \langle \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} \rangle \quad (3.30)$$

que en el caso de partículas iguales se simplifica a:

$$S(q) = 1 + (N - 1) \langle \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\} \rangle \quad (3.31)$$

Como se deduce de su definición,  $S(q)$  contiene toda la información referente a las posiciones de todas las partículas coloidales, de ahí su nombre.

El promedio sobre colectividades que aparece en 3.31, debe realizarse por medio de la densidad de probabilidad de dos partículas, dado que las variables son dos posiciones,  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$ . Para ello conviene particularizar la definición de densidad de probabilidad que se introdujo en el capítulo 1. En este caso nos situamos en la escala de tiempos difusiva, de manera que las funciones densidad de probabilidad sólo dependen de las posiciones de las partículas.

La densidad de probabilidad para una partícula  $P_1(\vec{r}_1)$ , está relacionada con la densidad macroscópica  $\rho(\vec{r})$  y expresa la probabilidad de encontrar una partícula en una determinada posición, sin prestar atención a las posiciones de las demás. Por tanto:

$$P_1(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \cdots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) = \frac{1}{N} \rho(\vec{r}) \quad (3.32)$$

La función de correlación de pares se define para tener en cuenta la interacción entre partículas. Si no hubiera interacción entre las partículas la densidad de probabilidad en posiciones para dos partículas  $P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  se podría escribir como el producto de las

densidades de probabilidad de cada una de ellas por separado. Sin embargo, si existe interacción, habrá correlación entre ellas, lo que se tiene en cuenta mediante la función de correlación de pares. Entonces:

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_1(\vec{r}_1) P_1(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.33)$$

Para distancias grandes de separación entre las partículas, la función de correlación de pares tiende a la unidad, es decir,  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow 1$  si  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$ . Además, si el sistema es isótropo,  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  es sólo función de  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ .

Con estas definiciones, el promedio en colectividades que aparece en el factor de estructura puede evaluarse:

$$\begin{aligned} \langle \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\} \rangle &= \int_{V_d} d\vec{r}_1 \int_{V_d} d\vec{r}_2 P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\} = \\ &= V_d \int_{V_d} d\vec{r} P_2(r) \exp \{i \vec{q} \cdot \vec{r}\} = \frac{1}{V_d} \int_{V_d} d\vec{r} g(r) \exp \{i \vec{q} \cdot \vec{r}\} \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde se ha hecho uso de que el sistema es isótropo ( $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(r)$ ) y homogéneo ( $\rho(\vec{r}_1) = \rho(\vec{r}_2) = \bar{\rho} = N/V_d$ ).  $V_d$  es el volumen de muestra iluminado o volumen de dispersión. Puesto que  $g(r) \rightarrow 1$  cuando  $r \rightarrow \infty$ , la integral sobre el volumen de dispersión diverge para  $V_d \rightarrow \infty$ . Para evitar este problema, se suma y resta uno al integrando de la ecuación 3.34, de manera que:

$$\int_{V_d} d\vec{r} g(r) \exp \{i \vec{q} \cdot \vec{r}\} = \int_{V_d} d\vec{r} (g(r) - 1) \exp \{i \vec{q} \cdot \vec{r}\} + \int_{V_d} d\vec{r} \exp \{i \vec{q} \cdot \vec{r}\} \quad (3.35)$$

donde se puede ver que la primera de las integrales es independiente del volumen de dispersión. La segunda integral tiende a una delta de Dirac centrada en  $\vec{q} = 0$ , cuando  $V_d \rightarrow \infty$ , por lo que podemos despreciarla para vectores de dispersión no nulos.

En consecuencia, el factor de estructura queda de la forma siguiente:

$$S(q) = 1 + \bar{\rho} \int_{V_d} d\vec{r} (g(r) - 1) \exp \{i \vec{q} \cdot \vec{r}\} = 1 + 4\pi\bar{\rho} \int_0^\infty dr r^2 (g(r) - 1) \frac{\text{sen}\{qr\}}{qr} \quad (3.36)$$

Para un sistema sin ordenación espacial ( $g(r) = 1$ ), el factor de estructura vale la unidad.

Finalmente, se puede expresar la intensidad dispersada 3.25, en términos del factor de forma y estructura:

$$I(\vec{q}) = \left[ \frac{1}{4\pi^2 r^2} N I_o q_o^4 (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_o)^2 V_p^2 |m - 1|^2 \right] P(q) S(q) \quad (3.37)$$

donde se ha introducido el índice de refracción relativo  $m = \frac{\bar{n}_p}{n_f}$ . Todo lo que está entre corchetes se puede considerar como un parámetro que no depende de  $q$  pero en el que se incluye información sobre la radiación incidente (intensidad, polarización y número de onda), la distancia entre la muestra y el detector y ciertas características de las partículas (volumen, número e índice de refracción relativo). En particular se destaca la dependencia  $\lambda^{-4}$  y  $V_p^2$ .

### 2.3. CASOS PARTICULARES

#### FACTOR DE FORMA PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS, ISÓTROPAS Y HOMOGÉNEAS

El factor de forma para partículas esféricas, isótropas y ópticamente homogéneas puede calcularse analíticamente en la aproximación Rayleigh-Gans-Debye, proporcionando [42, 20, 68]:

$$P(q) = \frac{1}{V_p^2} \left[ 4\pi \int_0^b dr r^2 \frac{\text{sen}\{qr\}}{qr} \right]^2 = \left[ 3 \frac{qb \cos\{qb\} - \text{sen}\{qb\}}{(qb)^3} \right]^2 \quad (3.38)$$

Esta función predice que a determinados vectores de dispersión y si las partículas son suficientemente grandes, la intensidad dispersada es cero. Para esos valores de  $q$ , la interferencia de la luz dispersada por elementos de volumen distintos, es destructiva (figura 3.1).

Cuando las partículas son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la radiación, el producto  $qb$  tiende a cero y por tanto  $P(q) \rightarrow 1$ . Si además, las partículas se mueven independientemente unas de otras (no hay interacción entre ellas), la intensidad dispersada no tendrá dependencia angular. En este caso se estaría en lo que genéricamente se denomina dispersión Rayleigh.

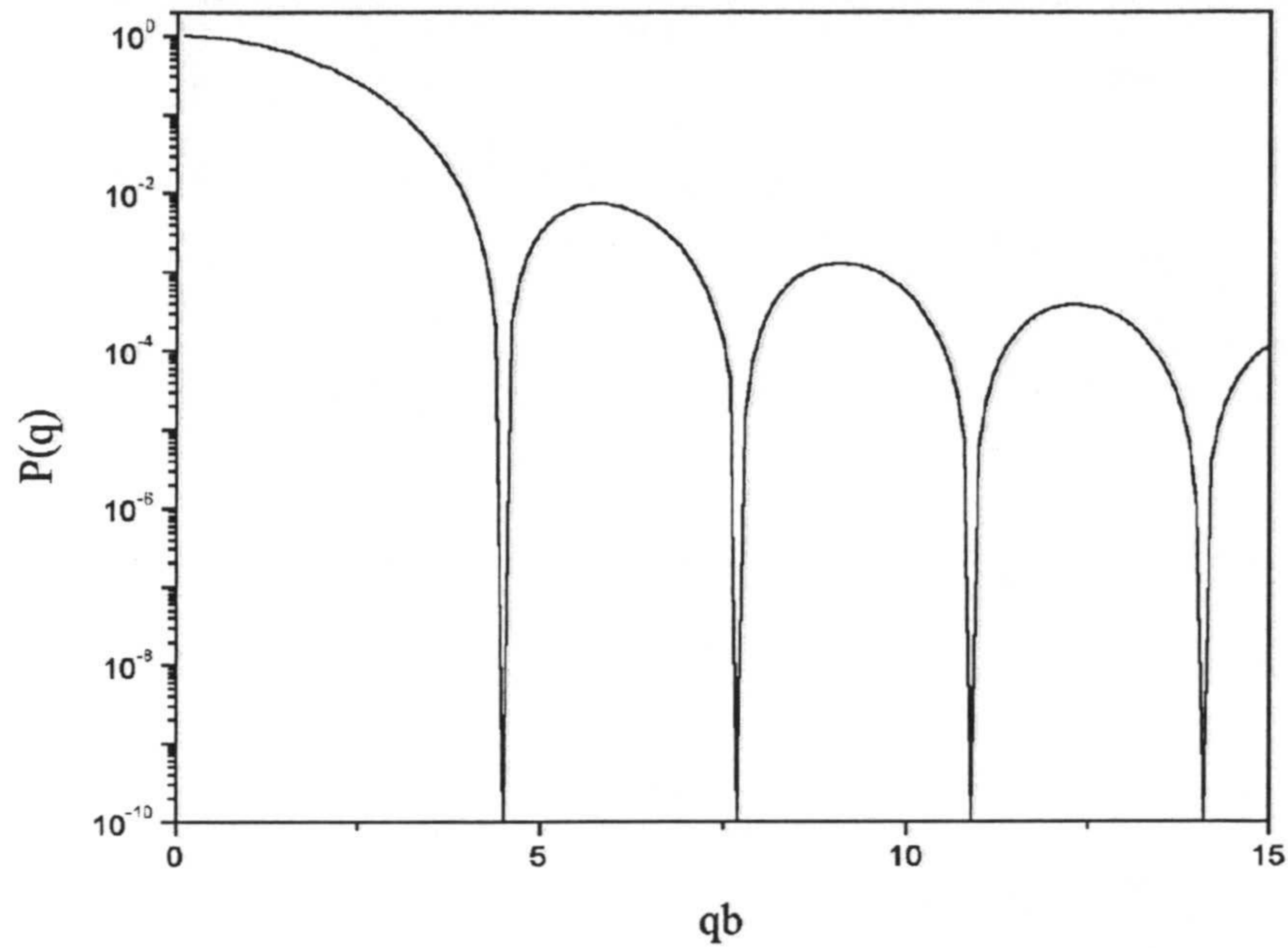


Figura 3.1: Factor de forma para partículas ópticamente homogéneas en función de  $qb$

#### FACTOR DE ESTRUCTURA DE AGREGADOS FRACTALES

Consideremos un agregado de geometría fractal caracterizado por una función de correlación de pares que viene dada por:

$$g(r) - 1 \sim r^{d_f - d} \quad (3.39)$$

donde  $d_f$  y  $d$  son la dimensión fractal del agregado y la dimensión del espacio en el que se encuentra, respectivamente. Estos conceptos se abordarán en más detalle en el capítulo 6.

Puesto que se pretende prestar atención a la estructura interior de los agregados, debemos asegurar que  $g(r) - 1$  caiga a cero fuera del agregado, por lo que se introduce una función  $f$ , de manera que:

$$g(r) - 1 \sim r^{d_f - d} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad (3.40)$$

donde  $f(r/R)$  es una función que debe valer aproximadamente 1 dentro del agregado y que cae a cero cuando se esté suficientemente lejos de su frontera,  $r = R$ . La función  $f$

se asume exponencial por ciertos autores [20, 69], de manera que el factor de estructura quedaría:

$$\begin{aligned} S(q) &\sim \int_0^\infty dr r^2 r^{d_f-3} f\left(\frac{r}{R}\right) \frac{\text{sen}\{qr\}}{qr} = \\ &= \frac{1}{q} \int_0^\infty dr r^{d_f-2} \exp\left\{-\frac{r}{R}\right\} \text{sen}\{qr\} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Esta integral puede ser resuelta analíticamente, resultando [20]:

$$S(q) \sim \Gamma(d_f - 1) \frac{\text{sen}[(d_f - 1) \arctan\{qR\}]}{qR\{1 + (qR)^2\}^{\frac{d_f-1}{2}}} \quad (3.42)$$

que predice comportamientos interesantes, y útiles desde el punto de vista experimental, en los límites  $qR < 1$  y  $qR > 1$ . En el primer caso  $S(q) \sim q^{-d_f}$ , que puede utilizarse para determinar la dimensión fractal de los agregados. En el límite de bajo  $qR$ , la función 3.42 se simplifica a:

$$S(q) \sim \frac{1}{\{1 + (qR)^2\}^{\frac{d_f-1}{2}}} \quad (3.43)$$

que para el caso de estructuras compactas ( $d_f = 3$ ), se reduce a una función Lorentziana de anchura  $R$ :

$$S(q) \sim \frac{1}{1 + (qR)^2} \quad (3.44)$$

### 3. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

#### 3.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En general, todos los dispositivos de análisis de dispersión de luz contienen los mismos componentes: una fuente de luz (generalmente láser), un espectrómetro que fija el ángulo de observación y determina las características ópticas, un detector (usualmente un fotomultiplicador) y finalmente un analizador de señal [72, 19] (figura 3.2).



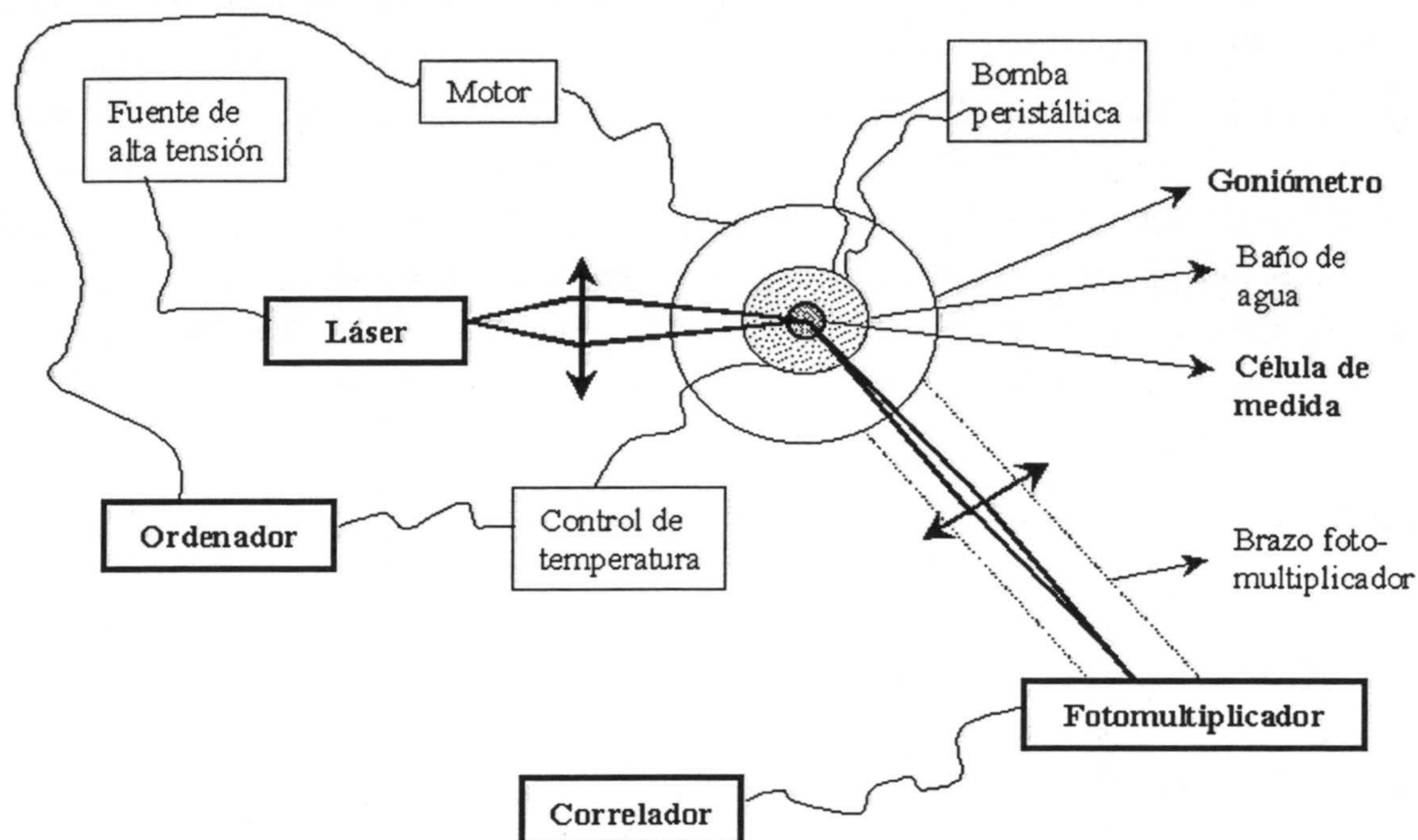


Figura 3.2: Esquema básico del dispositivo experimental de dispersión de luz empleado en este trabajo

El dispositivo empleado en este trabajo está comercializado por la casa Malvern Instruments, con el nombre 4700 [70]. La fuente de luz es un láser de He-Ne de la casa Nec, con 5 mW de potencia y que opera a una longitud de onda de 632.8 nm en modo  $TEM_{00}$ . La polarización es vertical y el diámetro del haz es igual a 0.83 mm. La fuente de alta tensión suministra un voltaje de salida de  $(235 \pm 10) 10$  V, y está estabilizada en un 5%.

Tras la fuente de luz, se sitúa una lente convergente, que permite crear un volumen iluminado pequeño en la zona de detección. El goniómetro está construido con gran solidez y permite el movimiento del brazo-soporte del detector en un intervalo de 10 a 150 grados respecto al haz incidente. La posición angular de observación se fija con ayuda de un motor paso a paso de sensibilidad 0.1 grados, controlado mediante un ordenador.

La muestra se encuentra en una célula cilíndrica de cuarzo, con paso de luz de 2.5 cm. La temperatura de la muestra se controla introduciendo la célula en un baño con un líquido termostatzado. El líquido empleado para la realización de las medidas de este trabajo ha sido agua ultrapura de conductividad  $< 1 \mu S cm^{-1}$ , desgasificada. Además, el sistema incorpora una bomba peristáltica y un sistema de filtros de 45 nm de poro para mantenerla limpia. El baño se encuentra contenido en un recipiente circular de vidrio con

entrada plana y el controlador de temperatura tiene sensibilidad  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se gestiona con la ayuda de un ordenador.

La luz dispersada por la muestra se recoge mediante un sistema óptico de detección, compuesto por una lente focalizadora, una familia de diafragmas y un filtro interferencial que corresponde a la longitud de onda empleada. Por último se sitúa el detector, que en nuestro caso es un fotomultiplicador. La luz incide sobre un fotocátodo y origina una corriente de electrones que se amplifica mediante un circuito de ampliación y discriminación apropiado. El dispositivo es capaz de detectar  $20 \cdot 10^6$  fotones  $\text{s}^{-1}$ , con un tiempo de respuesta de 50 ns.

Finalmente, la señal proporcionada por el fotomultiplicador, entra a un correlador que se encarga de construir la función de autocorrelación. Para las medidas de dispersión estática de luz, el único observable de interés es la intensidad total dispersada por las partículas, de manera que el correlador se emplea únicamente como contador de fotones. La descripción detallada de esta parte del equipo se pospone al capítulo siguiente, en donde se empleará la dispersión dinámica de luz.

Todos los componentes que constituyen el dispositivo experimental están situados sobre una mesa antivibratoria fabricada por la Universidad de Almería, que asegura la estabilidad del conjunto.

### 3.2. ALINEAMIENTO Y CONDICIONES DE MEDIDA

Antes de comenzar a realizar experiencias de dispersión de luz, es necesario alinear el instrumento. Es fundamental que el haz incidente sea paralelo al banco óptico en todo momento, para minimizar la refracción y reflexión de la luz en los distintos componentes que se atraviesan (cubeta de termostatización y célula, en las dos paredes de entrada y salida). Además, hay que asegurar que el fotomultiplicador esté enfocado correctamente al centro del volumen de dispersión. Por otra parte y debido a la dependencia angular del volumen de dispersión, se introduce un factor correctivo que normaliza la intensidad dispersada a un volumen de dispersión constante. Este factor de normalización para la intensidad dispersada es el  $\text{sen } \theta$ , con  $\theta$  el ángulo de dispersión.

Una vez alineado el sistema, se realizan una serie de comprobaciones que verifican si la alineación es correcta. La prueba fundamental consiste en medir la intensidad a distintos ángulos para un dispersor Rayleigh; tolueno en nuestro caso. La independencia angular de la intensidad para este tipo de partículas dispersoras, asegura el buen alineamiento del instrumento. Los resultados de algunos barridos angulares se muestran en la figura 3.3, donde además se pone de manifiesto la reproducibilidad de las medidas.

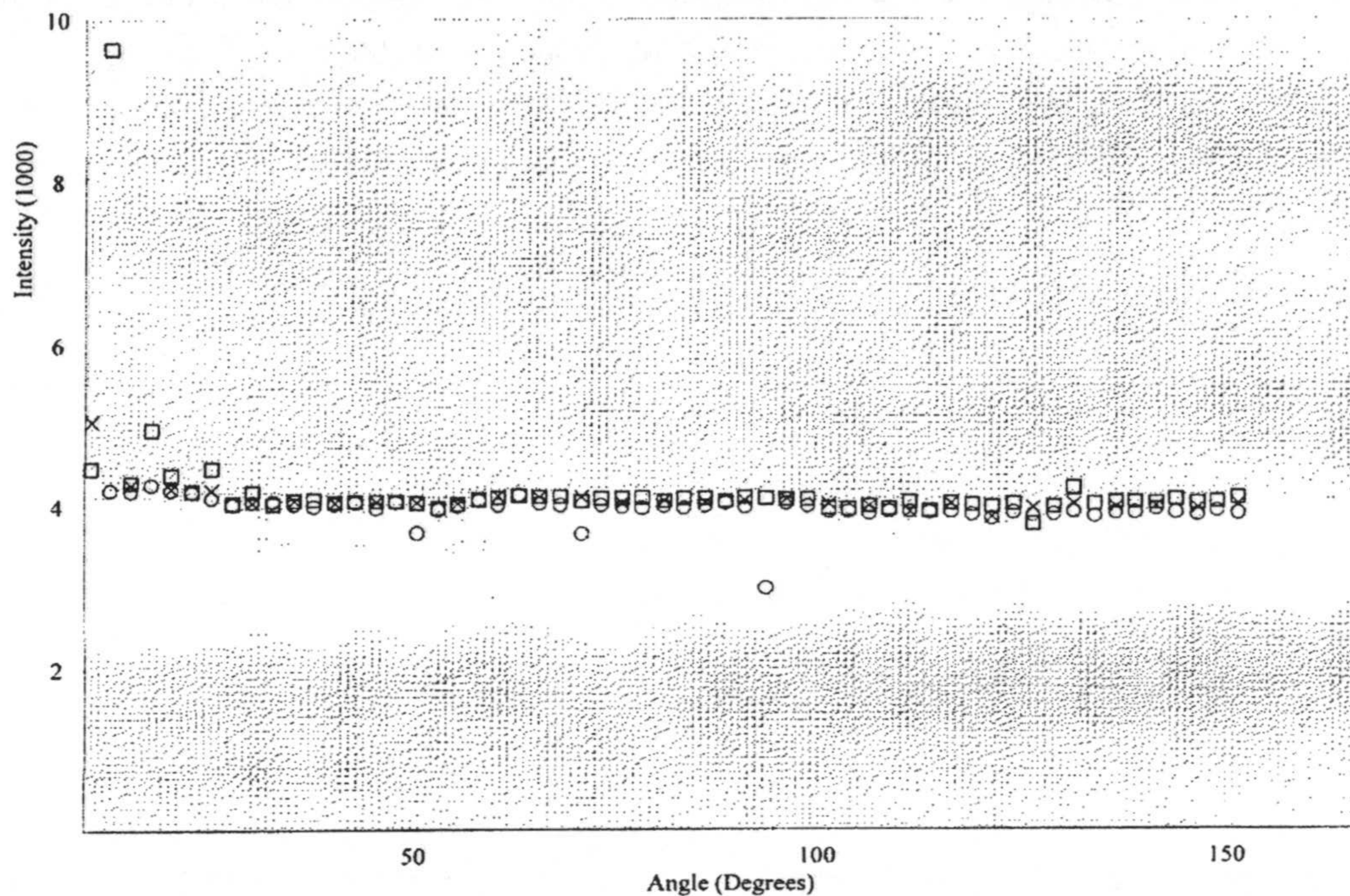


Figura 3.3: Intensidad dispersada por una solución de tolueno frente al ángulo

Otro problema que puede presentarse durante la realización de los experimentos, corresponde a la saturación del detector. Si la intensidad que llega en un tiempo dado es superior a la que es capaz de resolver el fotomultiplicador, se pierde parte de la información; esto es, se detecta menos intensidad de la que llega. Este problema es mayor a bajos ángulos de dispersión, donde la intensidad dispersada es mayor [21]. Experimentalmente, el problema se puede detectar mediante la presencia de un máximo en las curvas  $I$  vs  $\theta$  de suspensiones coloidales estables sin estructuración. Para solucionarlo se puede operar sobre la superficie efectiva del detector, modificando el diafragma de entrada al fotomultiplicador y por tanto, restringiendo la intensidad que se detecta. Otra posibilidad consiste en disminuir la concentración de partículas en el volumen de dispersión. No obstante, este descenso conlleva un compromiso, pues si la concentración es demasiado baja, la señal detectada será escasa, de manera que el procesamiento de datos sería menos fiable. En este trabajo los escasos problemas asociados a la saturación del detector se solventaron actuando tanto sobre los diafragmas que restringen la luz detectada por el fotomultiplicador, como sobre el número de partículas en suspensión.

La optimización del número de partículas es esencial si se pretende medir en ausencia de dispersión múltiple. Esta condición se puede asegurar verificando la linealidad entre la intensidad dispersada y el número de partículas (expresión 3.37). Las experiencias

se realizaron a dos ángulos de dispersión,  $90^\circ$  y  $20^\circ$ , en estados extremos de inflado y desinflado del microgel. Los resultados a  $90^\circ$  se presentaron en el capítulo 2 (figura 2.7). La figura 3.4 muestra los resultados para el caso de  $20^\circ$ . Finalmente, la concentración de partículas seleccionada para los experimentos de dispersión estática de luz fue de  $N = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ .

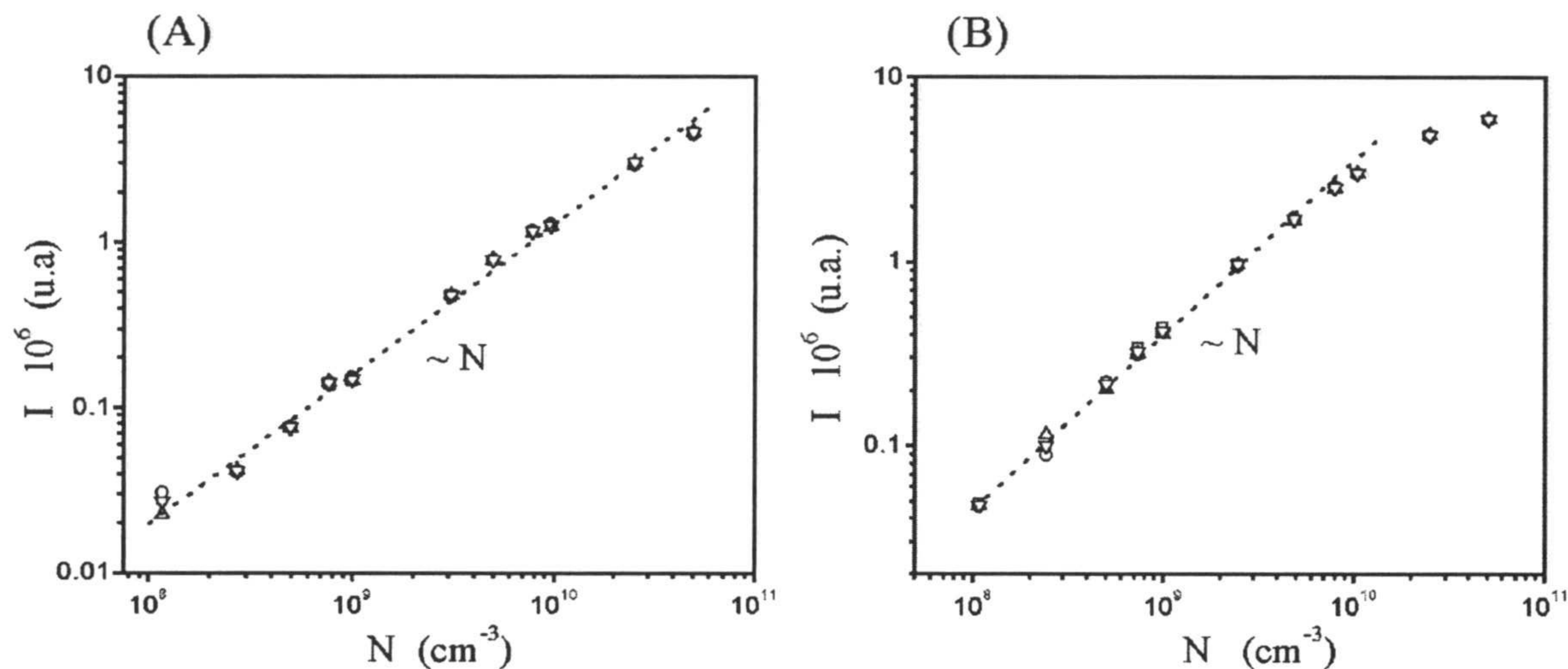


Figura 3.4: Intensidad dispersada a  $20^\circ$  frente al número de partículas en suspensión. (A)  $pH$  2.7, (B)  $pH$  5.5. Para cada punto experimental se realizaron cinco medidas

En este punto resulta interesante destacar que el sistema experimental que es objeto de estudio, reúne los requisitos necesarios para que la aproximación Rayleigh-Gans-Debye sea aplicable. En el estado desinflado, presenta un tamaño  $\sim 230 \text{ nm}$  e índice de refracción máximo igual al del polímero, que es de 1.5490 [71], de manera que el índice de refracción relativo partícula/agua es igual a 1.165. En estas condiciones, la teoría de dispersión de luz desarrollada debe ser válida. Por otra parte, cuando la partícula se infla aumenta su tamaño, pero se reduce su índice de refracción (se llenan de agua). El cambio en la última variable domina la variación de la primera, de manera que si la aproximación Rayleigh-Gans-Debye era aplicable en el estado desinflado, lo seguirá siendo en las fases infladas.

Finalmente, mencionar que las medidas de intensidad dispersada, corresponderán a la media de cinco medidas de duración entorno a 1 minuto. Implícitamente se asume por tanto, la validez de la hipótesis ergódica para nuestro sistema experimental. En todos los experimentos la concentración de contraiones se ajustó a  $\sim 1 \text{ mM}$  ( $\text{NaOH}$  y  $\text{HCl}$ ) y la temperatura fue de  $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ .

## 4. INTENSIDAD DISPERSADA POR PARTÍCULAS DE GEL

## 4.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La figura 3.5 muestra los barridos angulares de intensidad en función del vector de dispersión, a distintos  $pH$ s de la solución, y que por tanto corresponden a distintos grados de inflado de las partículas de gel. En todos los casos las curvas son funciones monótonamente decrecientes de  $q$ , lo que a priori parece ser un comportamiento razonable.

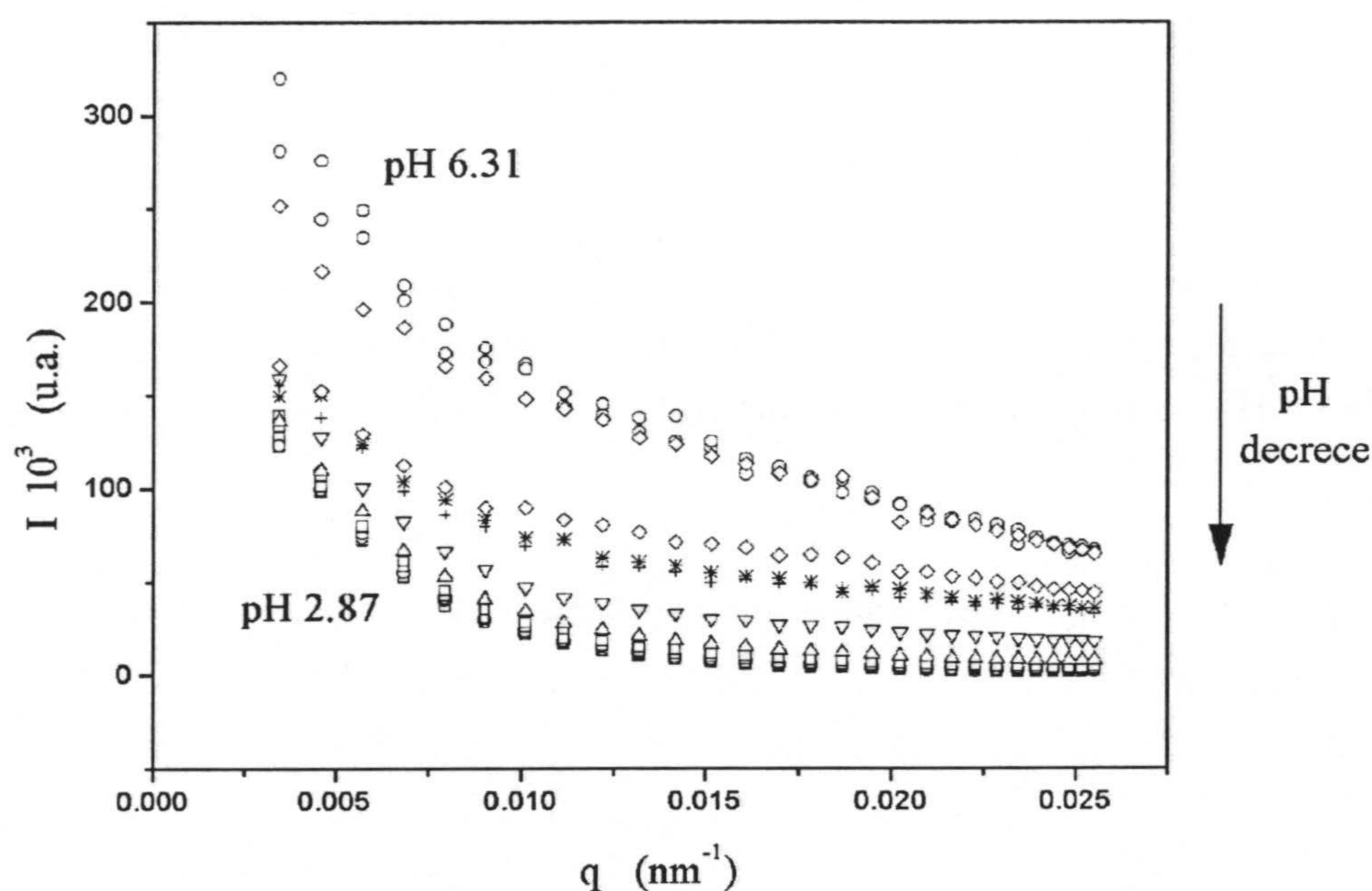


Figura 3.5: Intensidad dispersada por las partículas de gel frente al vector de dispersión, para distintos  $pH$ s del medio

Para un vector de dispersión fijo, la intensidad aumenta al aumentar el  $pH$  del medio. Esta tendencia es también lógica si tenemos en cuenta que el aumento del  $pH$  infla las partículas y por tanto reduce su índice de refracción.

A alto  $q$  y alto inflado, las curvas se caracterizan por la presencia de un mínimo, que aunque no es excesivamente pronunciado, aparece en todas las curvas por debajo de cierto  $pH$  (figura 3.6). La aparición de este mínimo pudiese tener relación con el máximo que se observa para macrogeles iónicos en experimentos de dispersión de neutrones y que da cuenta de la estructura interna de dichos sistemas [73, 18, 74, 75]. En este sentido, las funciones  $I(q)$  medidas, podrían reflejar de alguna forma la falta de homogeneidad

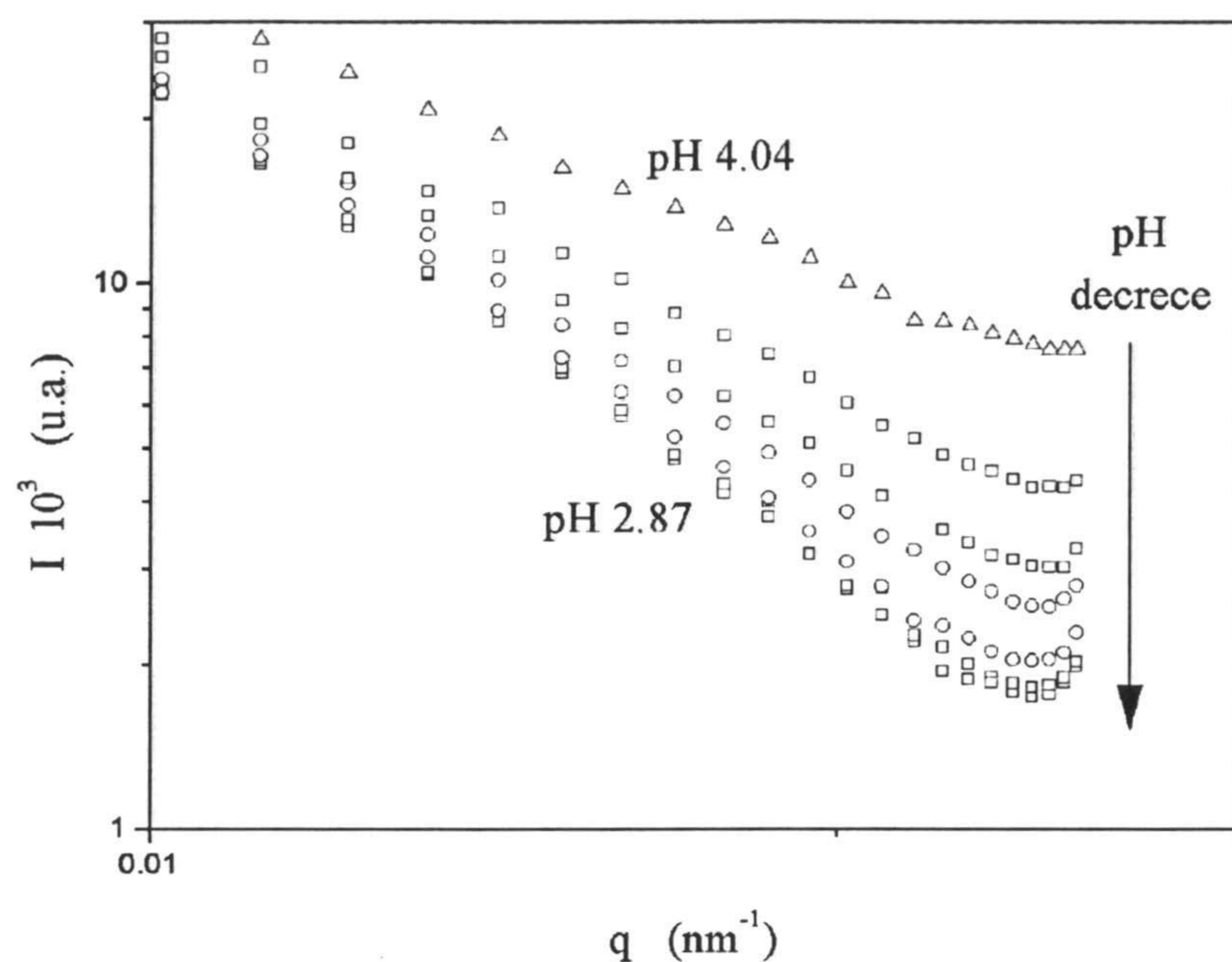


Figura 3.6: Intensidad dispersada por las partículas de gel a alto vector de dispersión y alto inflado. La presencia del mínimo es notable y reproducible

microscópica de este tipo de sistemas, incluso a los vectores de dispersión característicos de la luz visible. A continuación, se va a poner de manifiesto que la estructura interna de los microgeles se manifiesta a nivel macroscópico en experimentos con luz.

#### 4.2. ¿SON LAS PARTÍCULAS DE GEL ÓPTICAMENTE HOMOGÉNEAS?

##### ECUACIONES DE MIE

La teoría más general de dispersión de luz es la de Mie [76], que está libre de restricciones tanto sobre el tamaño del dispersor como sobre el índice de refracción relativo al medio. Para el problema de la dispersión de luz por una partícula esférica, las ecuaciones de Mie se pueden escribir de la forma siguiente [55]:

$$I_{\perp} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \left| \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n P_n^1(\cos\gamma)}{\sin\gamma} + B_n \frac{d}{d\gamma} P_n^1(\cos\gamma) \right] \right|^2 \quad (3.45)$$

$$I_{\parallel} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \left| \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n P_n^1(\cos\gamma)}{\sin\gamma} + A_n \frac{d}{d\gamma} P_n^1(\cos\gamma) \right] \right|^2 \quad (3.46)$$

donde  $r$  es la distancia de separación entre la partícula y el detector, e  $I_{\perp}$  e  $I_{\parallel}$  son la intensidad de luz dispersada por una partícula esférica en la dirección definida por el ángulo  $\gamma = 180^\circ - \theta$ , asumiendo que la onda incidente tiene intensidad unidad y es plano polarizada con el vector campo eléctrico vibrando en la dirección perpendicular y paralela al plano de observación, respectivamente.  $P_n^1(\cos\gamma)$  son las funciones asociadas de Legendre de orden 1.

Las cantidades  $A_n$  y  $B_n$  se definen por conveniencia en términos de otras dos variables  $a_n$  y  $b_n$ :

$$A_n = \frac{a_n}{n(n+1)} \quad (3.47)$$

$$B_n = \frac{b_n}{n(n+1)} \quad (3.48)$$

con

$$a_n = \frac{(-1)^n i (2n+1) [mS'_n(\alpha)S_n(\beta) - S_n(\alpha)S'_n(\beta)]}{mS'_n(\alpha)S_n(\beta) - S_n(\alpha)S'_n(\beta) + (-1)^n i [mG'_n(\alpha)S_n(\beta) - G_n(\alpha)S'_n(\beta)]} \quad (3.49)$$

$$b_n = \frac{-(-1)^n i (2n+1) [mS_n(\alpha)S'_n(\beta) - S'_n(\alpha)S_n(\beta)]}{mS_n(\alpha)S'_n(\beta) - S'_n(\alpha)S_n(\beta) + (-1)^n i [mG_n(\alpha)S'_n(\beta) - G'_n(\alpha)S_n(\beta)]} \quad (3.50)$$

En estas expresiones,

$$\beta = m\alpha = m \frac{\pi d}{\lambda} \quad (3.51)$$

y  $S_n$  y  $G_n$  están relacionadas con las funciones de Bessel  $J_{n+\frac{1}{2}}$  y  $J_{-n-\frac{1}{2}}$ , respectivamente, mediante las ecuaciones:

$$S_n(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} J_{n+\frac{1}{2}}(x) \quad (3.52)$$

$$G_n(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} J_{-n-\frac{1}{2}}(x) \quad (3.53)$$

Las primas que aparecen en las ecuaciones 3.49 y 3.50 hacen referencia a las primeras derivadas respecto a  $x$ .

Como se puede observar, la complejidad de estas ecuaciones generales implica una limitación importante a la hora de intuir la física que esconde el proceso de dispersión. Por este motivo, las particularizaciones a casos más restrictivos, como puede ser la aproximación Rayleigh-Gans-Debye, proporcionan un conocimiento valioso de la relación funcional entre la intensidad dispersada y las diferentes variables que intervienen en el problema.

En este trabajo se van a emplear las ecuaciones de Mie para interpretar la dependencia experimental observada entre la intensidad dispersada y el vector de dispersión.

Como se dijo anteriormente, la aproximación Rayleigh-Gans-Debye debe ser aplicable a nuestro sistema experimental. Sin embargo, se ha preferido utilizar la teoría de Mie para explicar las curvas  $I = I(q)$  y poder asegurar que el acierto o fallo de la teoría se debe al cumplimiento o no de algunas de las hipótesis de partida (esfericidad, isotropía y homogeneidad) y no a posibles efectos de tamaño o índice de refracción que pudiesen restringir la aplicación de una aproximación teórica cualquiera.

### 4.3. MEDIDAS PRELIMINARES

Con el objetivo de verificar el buen funcionamiento del dispositivo experimental y la correcta implementación de las ecuaciones de Mie, se llevaron a cabo una serie de medidas preliminares con partículas modelo. Se trata de coloides esféricos de poliestireno de distinto tamaño y funcionalidad (tabla 1).

Tabla 1

Látex →	AM2	MP3	MB2	FJ19T
Funcionalidad	Carboxilo	Amidina	Sulfonato	Sulfonato
Tamaño (nm)	~ 280	~ 180	~ 155	~ 280

Los resultados experimentales, junto con los ajustes a la teoría de Mie, se muestran en las figuras 3.7 y 3.8. Para los ajustes, se fijó el índice de refracción relativo poliestireno/agua en 1.2, dejando como parámetro libre el cociente  $\frac{\lambda^2}{4\pi r^2}$ , que depende de variables experimentales y sólo fija el valor concreto de la intensidad dispersada. Para la elección del mejor ajuste se empleó el criterio del  $\chi^2$  [77]. Los resultados son satisfactorios como se puede observar en las figuras. A bajo  $q$  la dispersión de los puntos experimentales



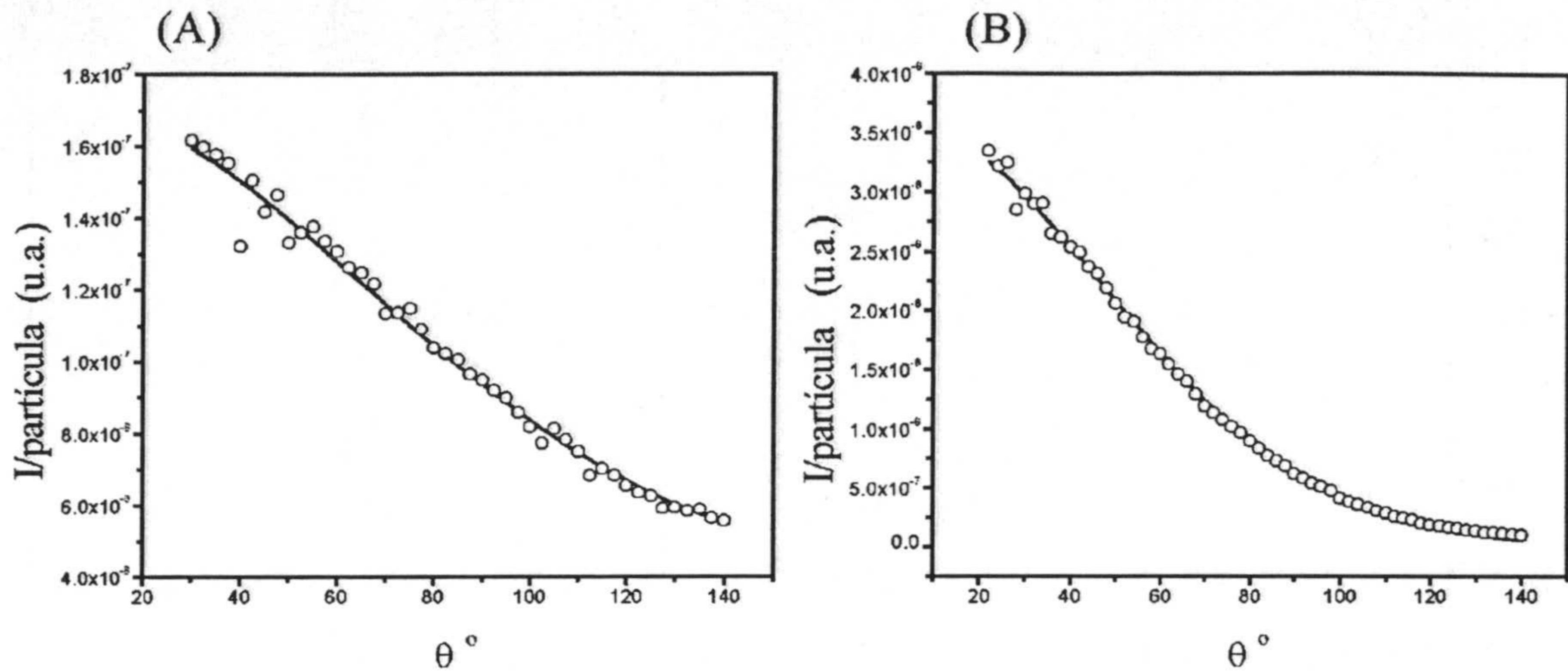


Figura 3.7: Intensidad dispersada por partículas esféricas de poliestireno frente al ángulo de dispersión. Las líneas corresponden a los ajustes realizados con la teoría de Mie. (A) AM2, (B) MP3

es mayor que a  $q$  grandes, lo que pone de manifiesto la dificultad de las medidas a bajo ángulo, fundamentalmente por la luz que dispersan las impurezas. De cualquier forma, los ajustes son buenos, lo que asegura el buen funcionamiento del equipo.

#### APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE MIE A PARTÍCULAS DE GEL

La figura 3.9 muestra la curva experimental  $I = I(q)$  para un estado desinflado del microgel ( $pH$  6.3), junto con el ajuste que proporciona la teoría de Mie. En este caso se fijaba la constante  $\frac{\lambda^2}{4\pi r^2}$  y se dejaba como parámetro libre el índice de refracción relativo microgel/agua. Como se puede observar en la figura, la teoría de Mie para partículas esféricas, isótropas y ópticamente homogéneas no describe el comportamiento observado. Las conclusiones que de aquí se derivan son claras: (i) las partículas de gel no son ópticamente homogéneas, al menos en el intervalo de vectores de dispersión estudiado y (ii) la estructura interna de los microgeles se manifiesta a nivel macroscópico, incluso a bajo  $q$ . Las dos hipótesis adicionales que asume la teoría de Mie aquí utilizada son descartables en base a la síntesis del sistema (que asegura isotropía) y la microscopía electrónica de transmisión (que muestra que las partículas son esféricas).

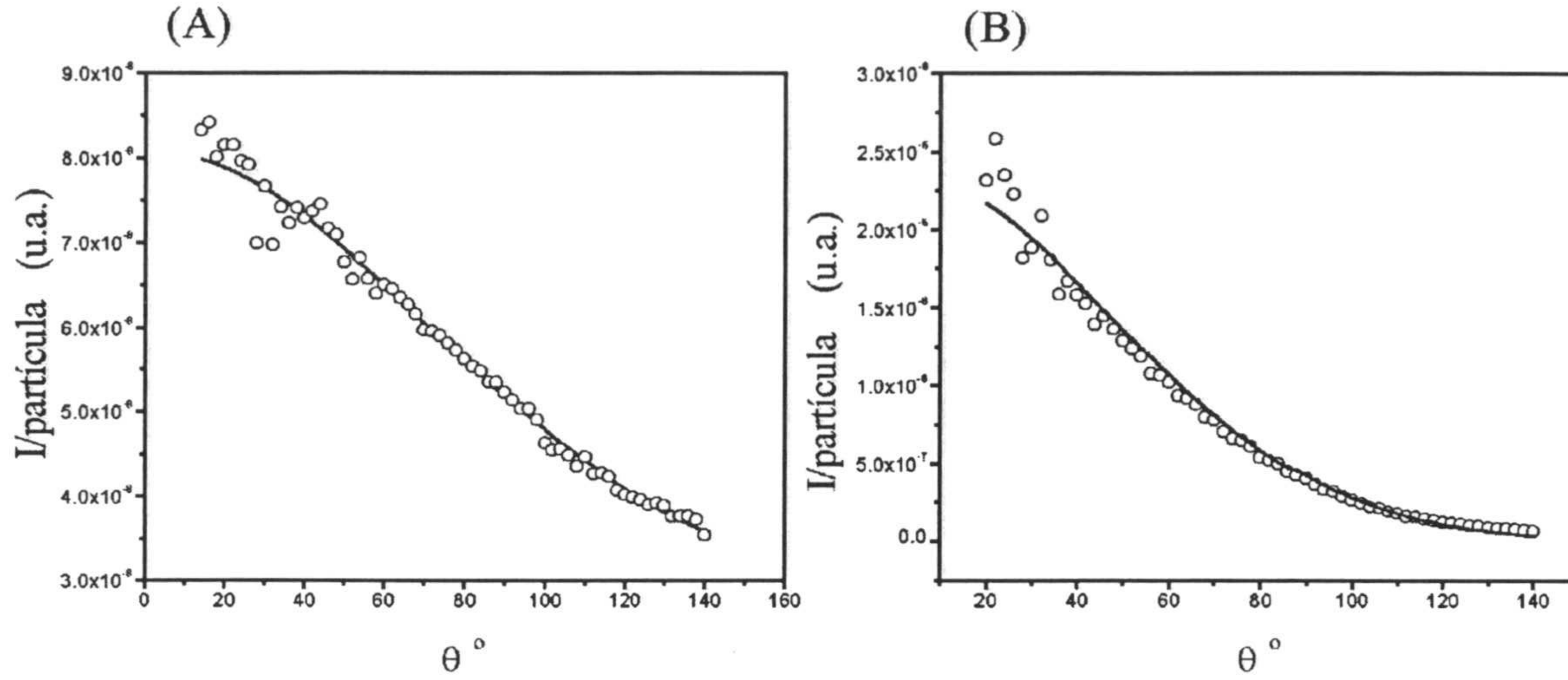


Figura 3.8: Intensidad dispersada por partículas esféricas de poliestireno frente al ángulo de dispersión. Las líneas corresponden a los ajustes realizados con la teoría de Mie. (A) MB2, (B) FJ19T

#### 4.4. IMPOSIBILIDAD DE UTILIZAR LA TRANSFORMACIÓN DE FOURIER PARA OBTENER INFORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA INTERNA DE LAS PARTÍCULAS DE GEL

En este punto, se puede afirmar que las partículas de gel no son ópticamente homogéneas. En los experimentos realizados, la concentración de partículas asegura que  $S(q) \rightarrow 1$  (no hay interacción entre ellas). En consecuencia,  $I(q) \sim P(q)$  (expresión 3.37). El factor de forma  $P(q)$  contiene información del interior de las partículas, y en concreto, de la permitividad dieléctrica  $\epsilon(r)$ , que ahora es una función y no una constante. El objetivo que perseguimos es obtener la forma de la función  $\epsilon(r)$  a partir de las medidas de intensidad. Para ello, conviene escribir la expresión de la amplitud de dispersión para el caso de partículas isótropas:

$$B(q) = \int_{V_p} d\vec{r} \frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f} \exp\{i \vec{q} \cdot \vec{r}\} \quad (3.54)$$

La integral que aparece en esta ecuación, puede extenderse a un volumen  $V \rightarrow \infty$ , sin más que considerar que en el infinito,  $\epsilon(r) \rightarrow \epsilon_f$ . Entonces, la función  $\frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f}$  es la transformada de Fourier inversa de la función  $B(q)$ . Explícitamente:

$$\frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} B(q) \exp\{-i \vec{q} \cdot \vec{r}\} = \frac{2}{(2\pi)^2} \frac{1}{r} \int_0^\infty dq B(q) q \text{sen}\{qr\} =$$

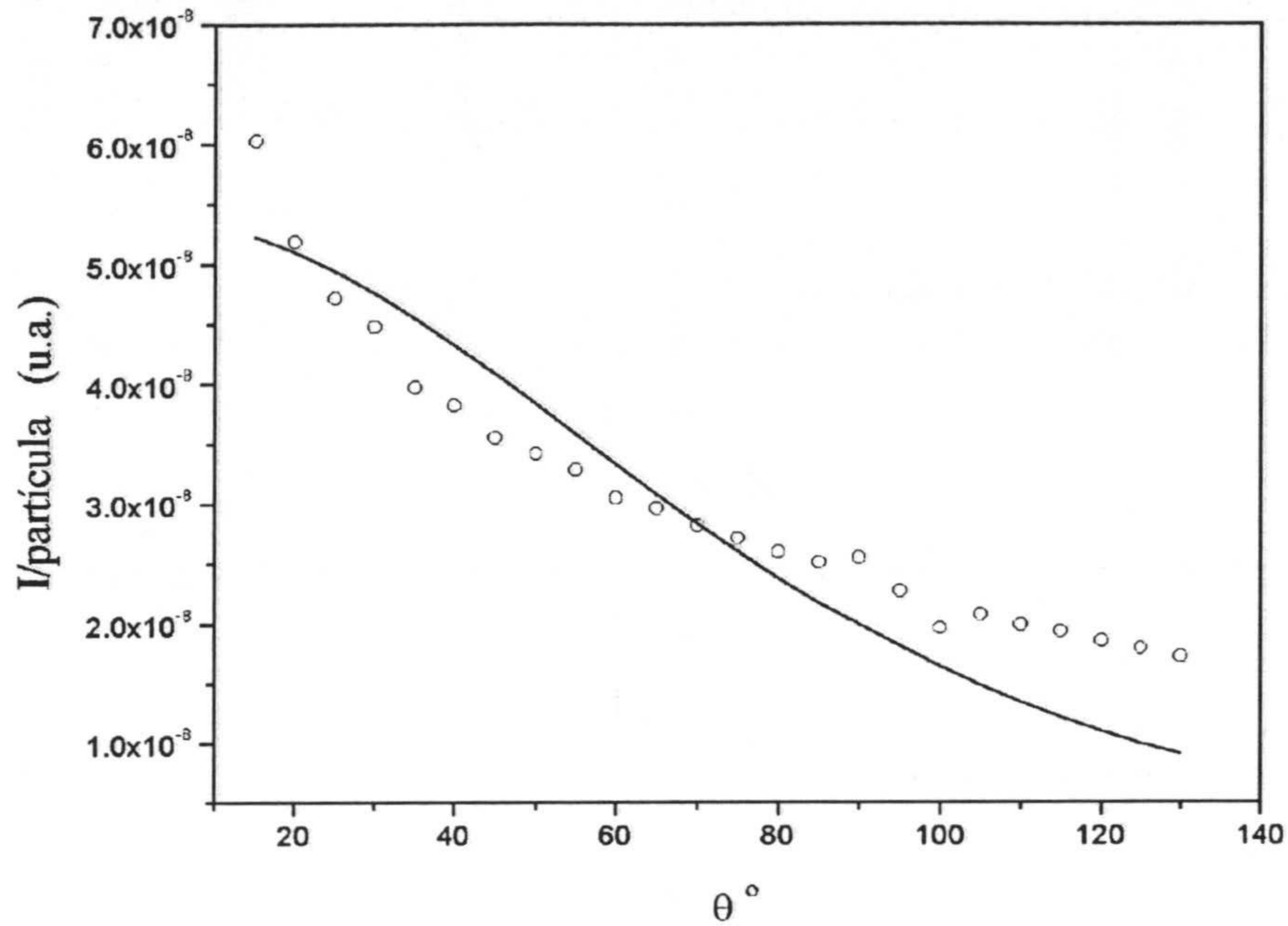


Figura 3.9: Intensidad dispersada por el microgel en un estado desinflado (pH 6.3) y el ajuste que proporciona la teoría de Mie para partículas esféricas, isótropas y ópticamente homogéneas

$$= \frac{2}{(2\pi)^2} \frac{B(0)}{I(0)^{1/2}} \frac{1}{r} \int_0^\infty q \operatorname{sen}\{qr\} I(q)^{1/2} dq \quad (3.55)$$

donde se ha introducido que:

$$\frac{I(q)}{I(0)} = \left[ \frac{B(q)}{B(0)} \right]^2 \quad (3.56)$$

Esta última expresión pone de manifiesto que la transformada de Fourier de la función  $q I(q)^{1/2}$  está relacionada con  $r \frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f}$ , es decir,

$$\mathcal{F} \left[ q I(q)^{1/2} \right] = r \frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f} \quad (3.57)$$

de manera que la transformación por Fourier de los resultados experimentales, proporcionaría la función  $\epsilon(r)$ . Para comprobar la validez de la expresión 3.57 y el posible efecto del truncamiento de la integral que en ella aparece (sólo tenemos acceso experimental a un intervalo restringido de vectores de dispersión), resulta interesante estudiar el factor de forma de partículas homogéneas (ecuación 3.38), que corresponde a una permitividad constante dentro de la partícula.

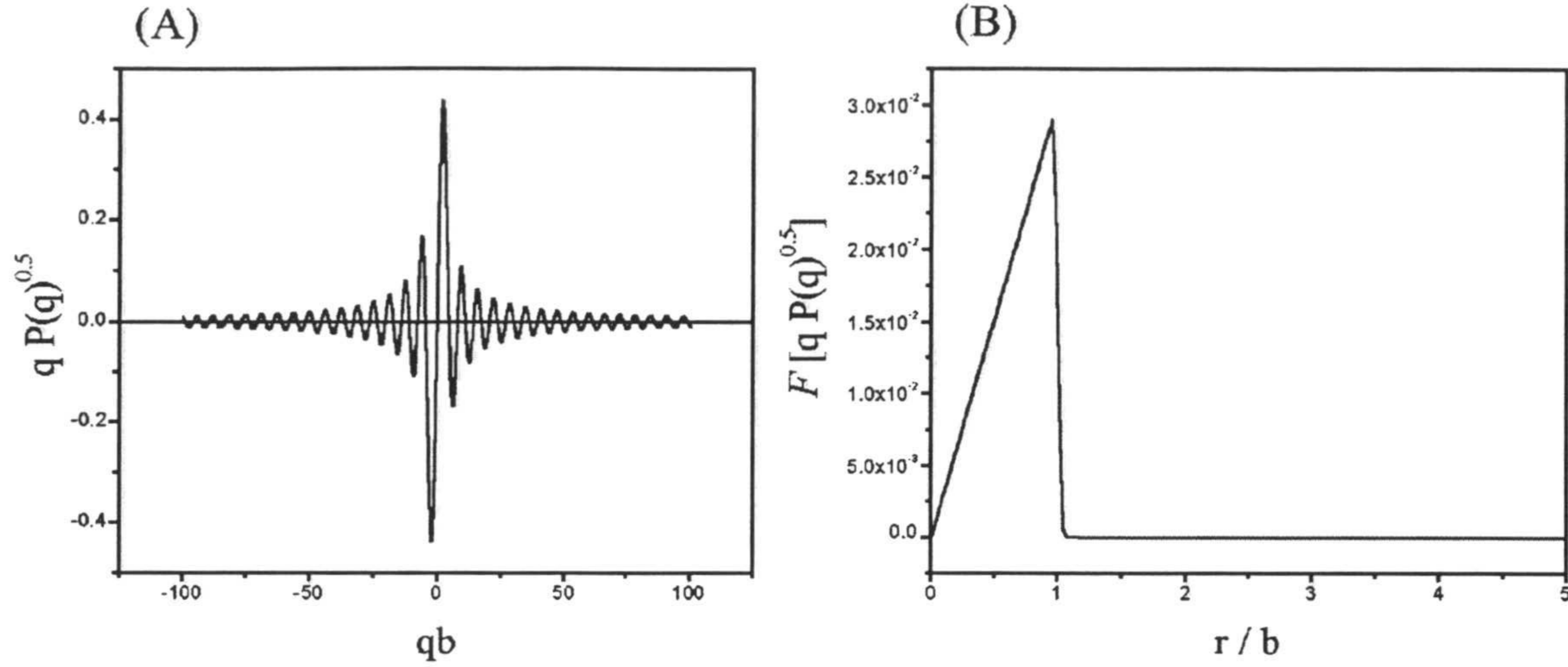


Figura 3.10: (A) Función  $qP(q)^{1/2}$  frente a  $qb$  y (B) Transformada de Fourier  $\mathcal{F}[qP(q)^{1/2}]$  frente a  $r/b$

En la figura 3.10 se representa la función  $qP(q)^{1/2}$  frente a la variable  $qb$ , así como su transformada de Fourier. Por motivos matemáticos, la función que se desea transformar por Fourier se define también para valores negativos de  $qb$ , aunque físicamente carezcan de sentido (figura 3.10A). Por otra parte, la función ventana elegida para realizar la transformación corresponde a la denominada ventana de Hanning, que suaviza el resultado de la transformación y reduce el efecto del truncamiento en comparación con otras funciones ventana [80]. Dividiendo  $\mathcal{F}[qP(q)^{1/2}]$  por  $r$ , se obtiene la función buscada  $\frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f}$ , que como se observa en la figura 3.11, corresponde a una permitividad constante para  $r < b$ . Cuando  $r > b$ ,  $\epsilon(r) \rightarrow \epsilon_f$ , de manera que  $\frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f} \rightarrow 0$ .

El siguiente paso consiste en reducir el intervalo de  $q$  para el que se define el factor de forma. Consideremos que  $qb \in (0, 3)$ , que corresponde aproximadamente al intervalo accesible experimentalmente.

La figura 3.12 muestra los resultados para la transformada de Fourier de  $qP(q)^{1/2}$  y la función buscada  $\frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f}$ . Como se puede observar, el truncamiento de la función a un intervalo reducido de  $q$ , restringe la información a bajo  $r$ , de manera que lo que se buscaba resulta inaccesible. El procedimiento propuesto permitiría obtener la información deseada si el intervalo de vectores de dispersión experimental se extendiese a  $q$  mayores. Este tipo de problemas, se ha encontrado también al estudiar la estructura de cristales coloidales, con la diferencia de que en esos casos la información que se busca se encuentra a  $r$  grande, lo que requiere de información en el espacio recíproco a bajo  $q$  [78]. Al igual que en nuestro caso, se concluye que la transformación de Fourier de los datos experimentales es adecuada en el caso de que se disponga de la suficiente información en el espacio recíproco.

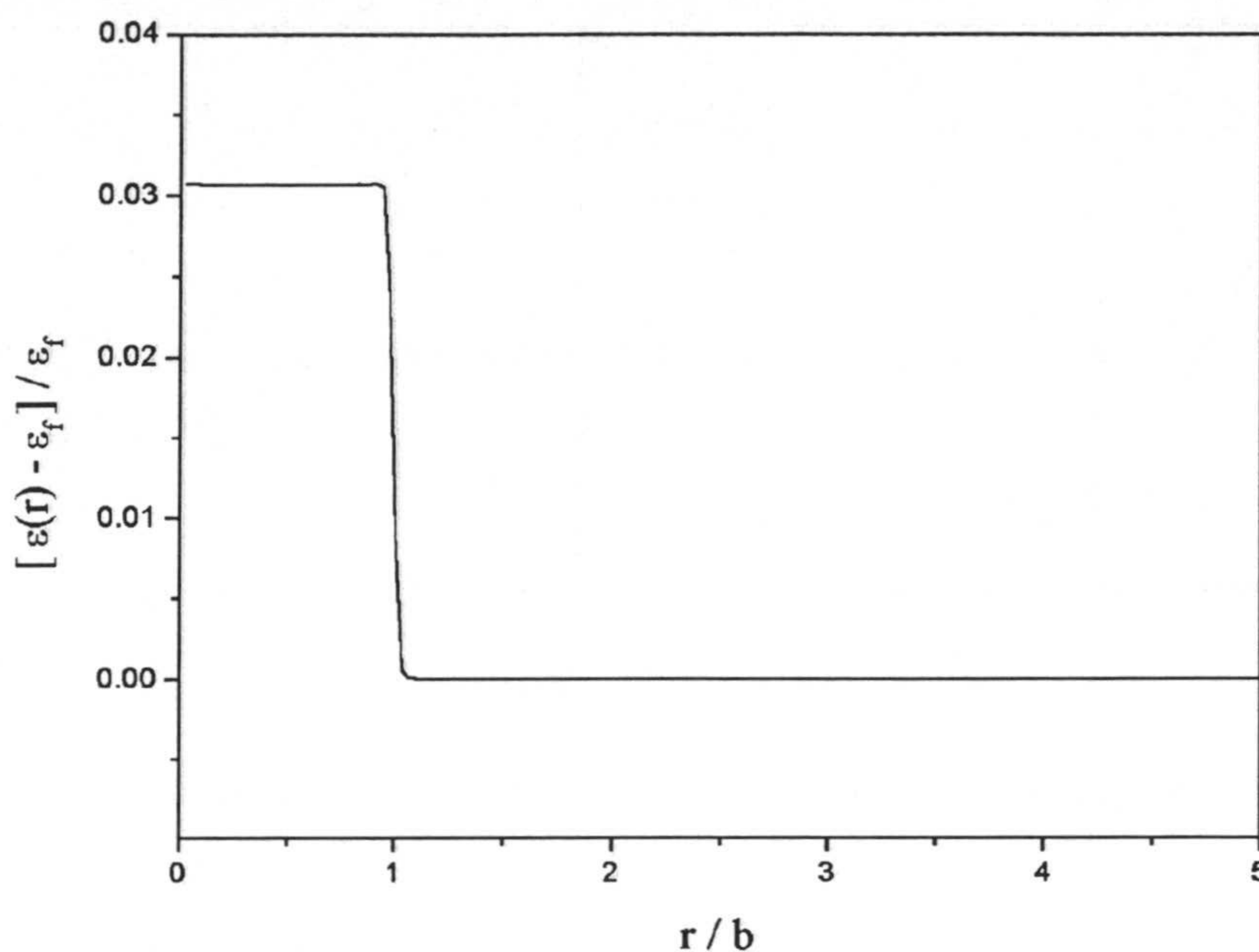


Figura 3.11: Función  $\frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f}$  frente a  $r/b$

En nuestro caso, este requerimiento no es posible lo que invalida este procedimiento para la obtención de la función permitividad dieléctrica dentro de las partículas de gel.

## 5. MODELADO DE LAS CURVAS $I = I(q)$ : MODELO DE PERMITIVIDAD DIÉLECTRICA VARIABLE

Los resultados experimentales que se presentan en la figura 3.4 responden a una función Lorentziana de cierta anchura, como se ilustra en la figura 3.13, independientemente del grado de inflado. La figura 3.14 muestra de forma alternativa esta dependencia funcional, representando  $I(q)^{-1}$  frente a  $q^2$ .

Los diferentes ajustes proporcionan valores distintos para las anchuras de las funciones Lorentzianas (Tabla 2). La tendencia es clara: la reducción del  $pH$ , y por tanto el inflado de las partículas de gel, conllevan un aumento en la anchura de la función ajustada.

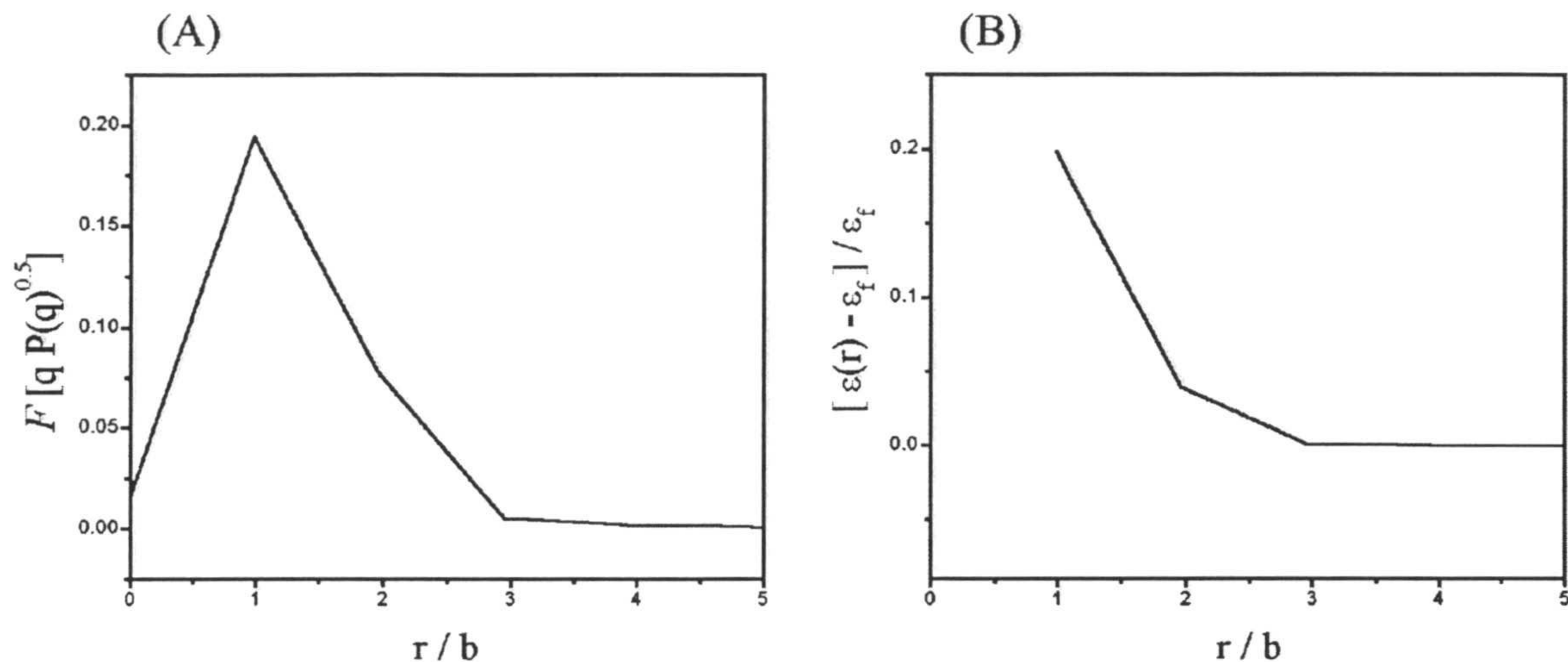


Figura 3.12: (A) Función  $\mathcal{F} [q P(q)^{1/2}]$  frente a  $r/b$  y (B) Función  $\frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f}$  frente a  $r/b$

Tabla 2

$pH$	Anchura Lorentzianas ajustadas (nm)
6.31	118
5.11	104
4.70	91
4.20	141
4.04	165
3.94	170
3.77	230
3.56	240
3.45	270
3.34	286
3.22	305
3.04	330
2.97	325
2.87	325

Para entender la relación funcional encontrada entre  $I$  y  $q$ , así como la variación de la anchura de la función Lorentziana ajustada con el  $pH$ , resulta interesante resaltar en primer lugar, la similitud entre las expresiones teóricas para la amplitud de dispersión (ecuación 3.22) y el factor de estructura de agregados fractales (ecuación 3.41). Ambas expresiones son formalmente idénticas, salvo constantes, si la integral que aparece en la amplitud de dispersión se extiende hasta infinito, lo que está justificado si tenemos en

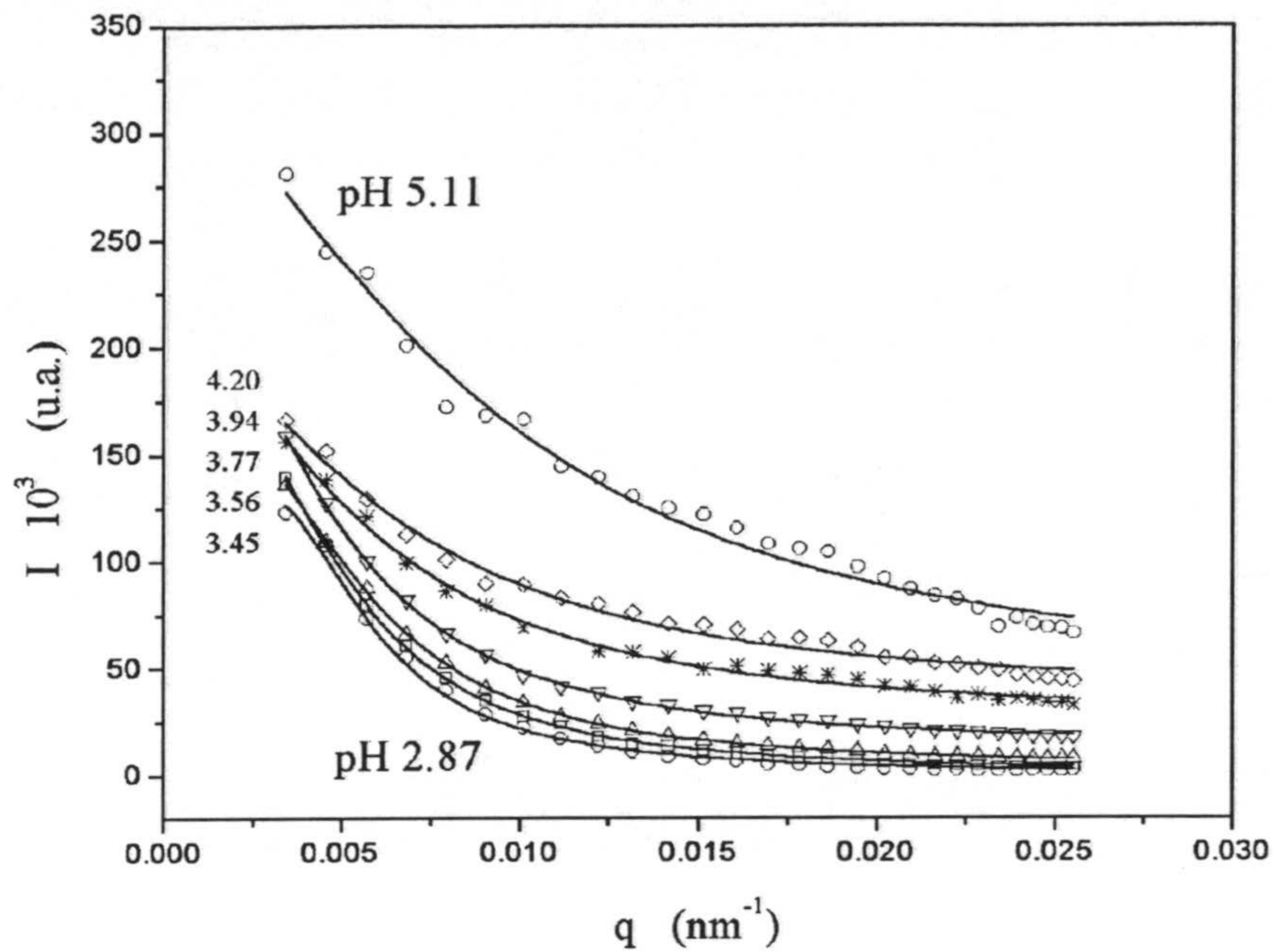


Figura 3.13: Resultados experimentales de intensidad frente a  $q$  para partículas de gel. Las líneas son los ajustes de las curvas a funciones Lorentzianas. Se omiten algunos ajustes por motivos de claridad

cuenta que la permitividad dieléctrica fuera de las partículas coincide con la del fluido. Entonces:

$$\frac{\epsilon(r) - \epsilon_f}{\epsilon_f} \sim g(r) f\left(\frac{r}{R}\right) = g(r) \exp\left\{-\frac{r}{R}\right\} \quad (3.58)$$

Esta relación proporciona una conexión entre el factor de forma de una partícula isotrópica no homogénea y el factor de estructura de un agregado fractal. Particularizando a nuestro sistema experimental, esta relación establece que una partícula de gel es análoga a un agregado fractal, al menos en la escala espacial característica de la luz visible. Intuitivamente, este hecho es aceptable pues ambas entidades (i) están constituidas por elementos menores, partículas en el caso de los agregados y (cadenas poliméricas)/agua en los microgeles y (ii) no tienen una frontera definida desde el punto de vista geométrico, básicamente porque son estructuras permeables al agua. Las diferencias se deben al tamaño de los constituyentes y a la estructura concreta con que se ordenan. En ambos casos y siempre que la concentración de las entidades (partículas de gel o agregados) sea lo suficientemente baja, el factor de estructura entre ellas es igual a la unidad (no hay ordenación espacial entre entidades), de manera que la dependencia angular de la intensidad está incluida en

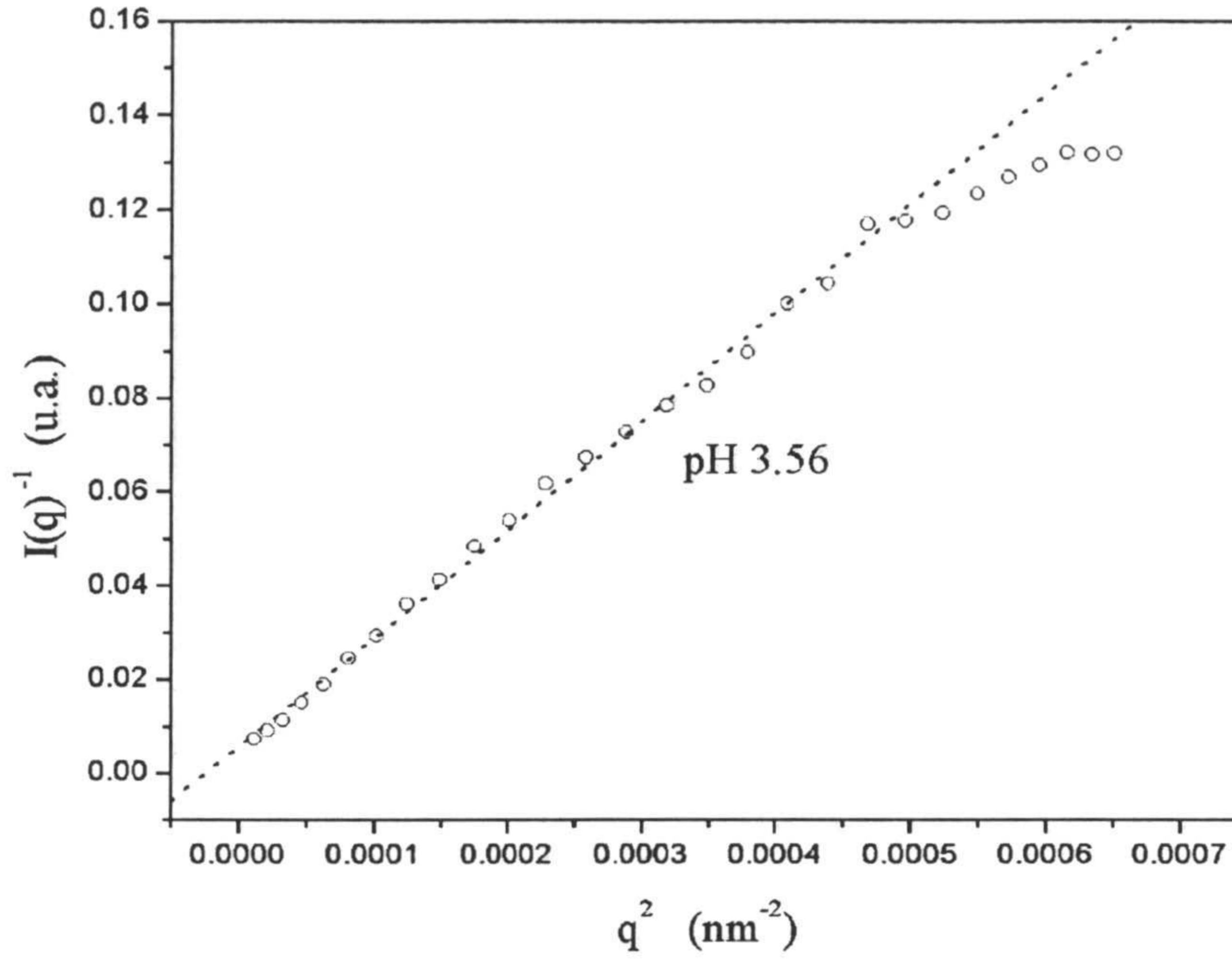


Figura 3.14: Dependencia lineal entre las variables  $I(q)^{-1}$  y  $q^2$ , que asegura la dependencia funcional que se presenta en la figura 3.13

el factor de forma de las entidades, o dicho de otra forma, en su estructura interna. Entendido así, el agregado se puede considerar una partícula con una determinada distribución de permitividad dieléctrica y recíprocamente el microgel, una entidad caracterizada por una cierta función de correlación de pares entre sus constituyentes.

Situados en este contexto, la función Lorentziana obtenida experimentalmente se puede justificar si consideramos que el microgel tiene una estructura interna compacta ( $d_f = 3$ ), caracterizada por una función de correlación par igual a la unidad. En este caso el factor de estructura asociado a la partícula se reduce a la expresión 3.44, sin más que sustituir el tamaño del agregado por el tamaño del microgel. La función  $\epsilon(r)$  responde entonces, a la siguiente expresión:

$$\epsilon(r) \sim \epsilon_f \left[ 1 + \exp\left(-\frac{r}{b}\right) \right] \quad (3.59)$$

de manera que la constante dieléctrica es proporcional a  $2\epsilon_f$  en el centro del microgel, decayendo exponencialmente a  $\sim \epsilon_f = (1 + e^{-1})$  en su superficie. El final de la partícula se modela de la misma forma que en el caso de los agregados, asociándose un decaimiento exponencial que conduce al valor de la constante dieléctrica del fluido, suficientemente alejados de la partícula.

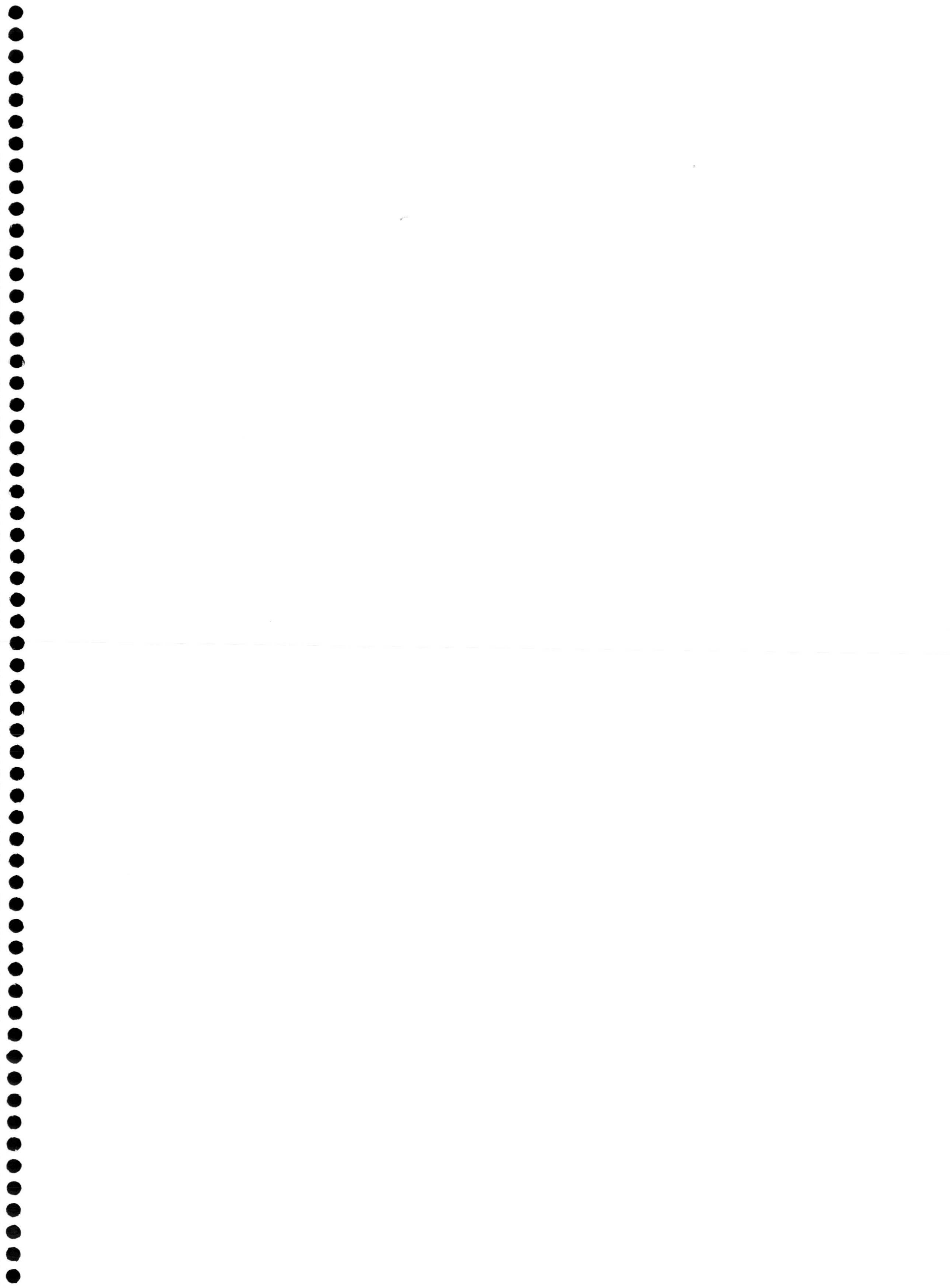


La función Lorentziana 3.44 es adecuada para valores de  $qb < 1$ . Para los tamaños de partícula experimentales, este límite nos exhime de valores de  $q$  grandes, donde la presencia del mínimo en las curvas  $I = I(q)$ , comienza a reflejar la estructura microscópica de las partículas de gel. En esta región, las funciones Lorentzianas se desvian del comportamiento experimental observado (ver figura 3.14). Para escalas espaciales mayores ( $q < b^{-1}$ ), la estructura interna de las partículas se manifiesta macroscópicamente mediante una función permitividad dieléctrica adecuada. En este caso, esta función responde a una exponencial decreciente (ecuación 3.59).

La estructura compacta de los constituyentes del microgel se puede entender sin más que considerar que se trata de cadenas poliméricas rodeadas de agua, de manera que a nivel macroscópico, el conjunto se modela como una partícula compacta que no es ópticamente homogénea.

La anchura de las funciones Lorentzianas ajustadas está relacionada, como hemos visto, con el tamaño de las partículas de gel. Como se puede observar (tabla 2), el comportamiento de estas anchuras es similar al que se presentó en el capítulo 1 para los tamaños hidrodinámicos medidos mediante dispersión dinámica de luz. En ambos casos se obtiene que el microgel se infla mediante la reducción del  $pH$  del medio. Pero más aún, la dependencia funcional  $d \sim Q_{int}^{0.5}$ , se reproduce con los tamaños obtenidos de los ajustes y la carga interior del microgel. En este sentido, se refuerza la interpretación física asociada a la forma Lorentziana de las curvas  $I = I(q)$ .

En resumen, los barridos de intensidad frente al ángulo indican que la estructura interna del microgel en la escala espacial que impone la longitud de onda de la luz visible, está caracterizada por una estructura compacta de entidades polímero/agua, que se comportan como dispersores Rayleigh y que macroscópicamente se manifiestan a través de una distribución exponencial decreciente de la permitividad dieléctrica de las partículas.



## Capítulo 4

# DINÁMICA DE MICROGELES IÓNICOS EN RÉGIMEN DILUIDO

## ESTUDIO MEDIANTE DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ

1. INTRODUCCIÓN
2. DINÁMICA DE POLÍMEROS EN RÉGIMEN DILUIDO
  - 2.1. Interacción Hidrodinámica
  - 2.2. Ecuación de Smoluchowski
3. MODELO DE ROUSE
4. MODELO DE ZIMM
5. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ: REGÍMENES DINÁMICOS
6. DETALLES EXPERIMENTALES
  - 6.1. Descripción del Correlador y Análisis de Datos
  - 6.2. Condiciones de Medida
7. FRECUENCIA DE RELAJACIÓN DE PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL



## 1. INTRODUCCIÓN

El inflado de geles poliméricos neutros es consecuencia de la competencia entre las interacciones debidas a la exclusión de volumen, que tienden a inflar el sistema, y la elasticidad de las cadenas que se definen entre los puntos de entrecruzamiento. Si el gel no pierde la homogeneidad al inflarse, las propiedades de las cadenas elásticas son esencialmente las mismas que las que gobiernan la conformación de los polímeros lineales aislados de igual peso molecular. En general, esta igualdad entre ciertas propiedades de los geles neutros y las correspondientes de una solución de polímeros en el denominado régimen semi-diluido se conoce como teorema  $c^*$  [65].

Por el contrario, las propiedades de los geles iónicos en equilibrio osmótico con el medio en el que se encuentran, son cualitativamente muy diferentes a aquellas de una solución de polielectrolitos en régimen semi-diluido. Las diferencias se deben fundamentalmente al efecto de los contraiones. En una solución de polielectrolitos, los contraiones están distribuidos uniformemente y contribuyen sólo al apantallamiento de las interacciones electrostáticas directas. Sin embargo, en el caso de los geles iónicos, algunos contraiones quedan confinados dentro del gel, ejerciendo una presión osmótica que tiende a inflar el gel. Esta contribución a la presión osmótica total domina la contribución debida a las interacciones electrostáticas directas en el régimen de bajo apantallamiento, como Pincus y col. [26] han demostrado teóricamente y se ha comprobado experimentalmente en el capítulo 1 de este trabajo.

Los argumentos de Pincus y col. [26] no se limitan a demostrar la importancia de los contraiones en el límite de bajo apantallamiento. Además, estos autores concluyen que el gel se puede describir como un conjunto de cadenas estiradas, sujetas a una estadística Gaussiana. Esta afirmación, simplifica notablemente el estudio de los geles iónicos en el límite de bajo apantallamiento y plantea una analogía entre sus propiedades y las de un polímero en solución. En este sentido, los microgeles iónicos son un excelente sistema experimental con el que verificar el escenario planteado por Pincus y col. [26].

La dificultad adicional que presentan los microgeles, en relación a los polímeros, se debe al efecto del agente entrecruzante en los primeros, que se manifiesta: (i) en la flexibilidad del sistema polimérico y (ii) en su difusión, al restringir el movimiento Browniano de los puntos de entrecruzamiento. Estas complicaciones se eluden si el grado de entrecruzamiento del gel es pequeño. En este caso, se puede elegir una escala espacial de observación, tal que la longitud de persistencia ( $l_p$ ) asociada a la red polimérica sea menor que su longitud ( $l_p/L \ll 1$ ), de manera que el gel se puede considerar flexible en esa escala espacial [65]. Pero más aún, las propiedades locales del conjunto se hacen inapreciables, y sólo se manifiestan las propiedades globales que contienen información universal

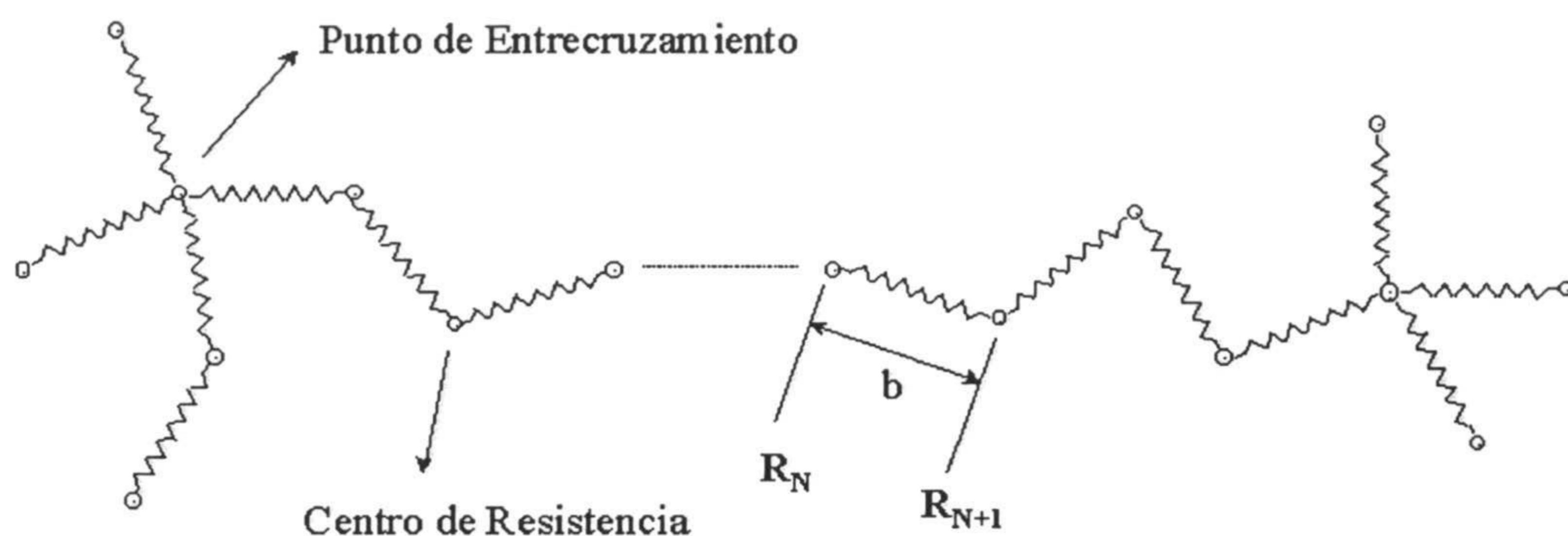


Figura 4.1: Modelo de microgel iónico poco entrecruzado

sobre la dinámica del sistema [65]. En estas condiciones, el efecto de los puntos de entrecruzamiento sería despreciable y el microgel se comportaría en términos dinámicos como un polímero.

La figura 4.1 muestra el modelo de microgel poco entrecruzado que se va a considerar en este capítulo. El sistema se modela como un conjunto de centros de resistencia, separados entre sí por un número elevado de monómeros a los que se les asocia una cierta energía elástica. El escaso número de puntos con funcionalidad cuatro, en relación a aquellos de doble funcionalidad, que son característicos de los polímeros, induce a pensar que la manifestación de los mismos en las propiedades dinámicas del sistema será inapreciable. En consecuencia, las partículas iónicas de gel constituyen un sistema experimental modelo con el que comprobar la analogía entre la dinámica de geles iónicos y polímeros, en el límite de bajo apantallamiento. Además, el estudio proporcionará una información interesante acerca de la hidrodinámica interior de los microgeles, a la que no hemos encontrado que se le dedique mucha atención en la literatura.

El capítulo se ha estructurado del modo siguiente. En primer lugar se presenta la teoría general con la que se aborda la dinámica de los polímeros en régimen diluido, estableciendo el formalismo bajo el que se plantea la interacción hidrodinámica entre los centros de resistencia. La analogía entre los microgeles y los polímeros, en cuanto a estructura se refiere, se pone de manifiesto al plantear el modelo clásico de polímero en solución. En los apartados posteriores se transforma la ecuación de Smoluchowski que describe la evolución temporal de la función densidad de probabilidad asociada al polímero, en las ecuaciones de Langevin equivalentes. Se plantean entonces dos modelos de polímero: el de Rouse y el de Zimm, que describen la dinámica del polímero sin y con interacción hidrodinámica, respectivamente.

Una vez establecidas las bases teóricas, se presta atención a los observables de interés. Se utilizan argumentos de escalado para obtener la frecuencia de relajación asociada a la difusión del polímero, a partir del factor de estructura dinámico. Esta magnitud se determinará experimentalmente y de su comparación con las predicciones teóricas se obtendrá información de la similitud entre la dinámica de los polímeros y de los microgeles iónicos, así como de la hidrodinámica interior de los primeros.

## 2. DINÁMICA DE POLÍMEROS EN RÉGIMEN DILUIDO

### 2.1. INTERACCIÓN HIDRODINÁMICA

El comportamiento dinámico de los sistemas coloidales depende en gran medida de las interacciones entre las partículas. Por un lado, de las interacciones directas que derivan de una energía potencial de interacción y por otra parte, de la denominada interacción hidrodinámica.

El origen de la interacción hidrodinámica es fácil de entender. Para ello, considérese una partícula Browniana, que en un instante concreto de tiempo posee una determinada velocidad. Su movimiento induce un flujo en el solvente que se propaga y alcanza a otras partículas coloidales, modificando su cinemática. Esta perturbación en el movimiento de una partícula por el movimiento de las demás se conoce como interacción hidrodinámica. Es una interacción que exige la presencia de un medio de suspensión y que se propaga instantáneamente en la escala temporal difusiva que caracteriza el movimiento Browniano de las partículas. En esta escala de tiempo, la fuerza ejercida por el solvente sobre las entidades coloidales será sólo una función de las coordenadas espaciales y de velocidad de las mismas.

Consideremos un polímero en un medio líquido incompresible, de viscosidad  $\eta$ . El polímero se modela como un conjunto de  $N$  centros de resistencia (que indistintamente denominaremos también, partículas), unidos mediante un número elevado de monómeros (figura 4.1). Sean  $\vec{R}_j$  y  $\dot{\vec{R}}_j$  los vectores de posición y velocidad del centro de resistencia  $j$ , respectivamente. La fuerza de rozamiento que experimenta esta partícula, como consecuencia de su movimiento respecto al fluido, es igual a:

$$\vec{F}_j = -\zeta (\dot{\vec{R}}_j - \vec{V}_j) \quad (4.1)$$

donde  $\zeta$  es el coeficiente de fricción y  $\vec{V}_j$  es la velocidad que tendría el fluido en la posición  $\vec{R}_j$  en ausencia del centro de resistencia  $j$ . Puesto que  $\vec{F}_j$  es la fuerza de rozamiento que

el fluido ejerce sobre la partícula,  $-\vec{F}_j$  será la fuerza ejercida por el centro de resistencia sobre el medio. En el caso de un fluido viscoso e incompresible en movimiento estacionario caracterizado por un bajo número de Reynolds, esta fuerza se transmite a otros puntos del fluido, originando un campo de velocidades adicional  $\Delta\vec{V}(\vec{R})$ , que puede calcularse convenientemente mediante la siguiente expresión [81, 82]:

$$\Delta\vec{V}(\vec{R}) = \overline{\overline{T}}(\vec{R} - \vec{R}_j) \cdot (-\vec{F}_j) \quad (4.2)$$

donde el tensor  $\overline{\overline{T}}$ , que se denomina tensor de Oseen, viene dado por:

$$\overline{\overline{T}}(\vec{R}) = \frac{1}{8\pi\eta|\vec{R}|} \left[ \overline{\overline{I}} + \frac{\vec{R}\vec{R}}{|\vec{R}|^2} \right] \quad (4.3)$$

Este tensor corresponde matemáticamente a la función de Green de la ecuación de Navier-Stokes para un fluido incompresible en régimen de flujo caracterizado por un bajo número de Reynolds [42].

Supongamos que el campo de velocidades en ausencia de polímero es uniforme e igual a  $\vec{V}^o$ . Entonces y debido a la linealidad de la ecuación de Navier-Stokes en las condiciones especificadas, la velocidad del fluido en  $\vec{R}_j$  que se debe a las fuerzas ejercidas por el resto de los centros de resistencia sobre el fluido, viene dada por:

$$\vec{V}_j = \vec{V}^o - \sum_{k \neq j} \overline{\overline{T}}_{jk} \cdot \vec{F}_k \quad (4.4)$$

en donde se ha introducido la igualdad

$$\overline{\overline{T}}_{jk} = \overline{\overline{T}}(\vec{R}_j - \vec{R}_k) \quad (4.5)$$

El tensor de Oseen introduce un campo de velocidades que decae como  $1/r$  y que es singular en el origen. Físicamente, esta singularidad surge como consecuencia de considerar que los centros de resistencia son puntuales y se evita imponiendo la condición de que el tensor  $\overline{\overline{T}}_{jk}$  sea nulo para  $j = k$  [81]. A efectos prácticos, esta simplificación implica despreciar la rigidez del polímero a cortas distancias [83], lo que puede ser aceptable si la escala espacial de observación es suficientemente grande.

Combinando las ecuaciones 4.1 y 4.4, se llega al siguiente sistema de ecuaciones acopladas para las velocidades  $\vec{V}_j$ :



$$\vec{V}_j = \vec{V}^o - \zeta \sum_{k \neq j} \overline{\overline{T_{jk}}} \cdot (\vec{V}_k - \dot{\vec{R}}_k) \quad (4.6)$$

Restando  $\dot{\vec{R}}_j$  a ambos miembros de la ecuación anterior, se obtiene un conjunto de ecuaciones similar pero en términos de las velocidades relativas de los centros de resistencia respecto al fluido:

$$\vec{V}_j - \dot{\vec{R}}_j = \vec{V}^o - \dot{\vec{R}}_j - \zeta \sum_{k \neq j} \overline{\overline{T_{jk}}} \cdot (\vec{V}_k - \dot{\vec{R}}_k) \quad (4.7)$$

Este sistema de ecuaciones puede resolverse si el inverso de la matriz  $\frac{1}{\zeta} \overline{\overline{I}} + \overline{\overline{T_{jk}}}$  existe. Asumiendo esta condición, la solución buscada es [81]:

$$\vec{V}_j - \dot{\vec{R}}_j = \frac{1}{\zeta} \sum_k \overline{\overline{\Gamma_{jk}}} \cdot (\vec{V}^o - \dot{\vec{R}}_k) \quad (4.8)$$

donde

$$\overline{\overline{\Gamma_{jk}}} = \left[ \frac{1}{\zeta} \overline{\overline{I}} + \overline{\overline{T_{jk}}} \right]^{-1} \quad (4.9)$$

es el denominado tensor de fricción.

Con ayuda de la ecuación 4.8, la fuerza de rozamiento  $\vec{F}_j$  (ecuación 4.1) se puede expresar en función de las velocidades relativas de todas las demás partículas respecto a la velocidad del fluido libre. Entonces:

$$\vec{F}_j = - \sum_k \overline{\overline{\Gamma_{jk}}} \cdot (\dot{\vec{R}}_k - \vec{V}^o) \quad (4.10)$$

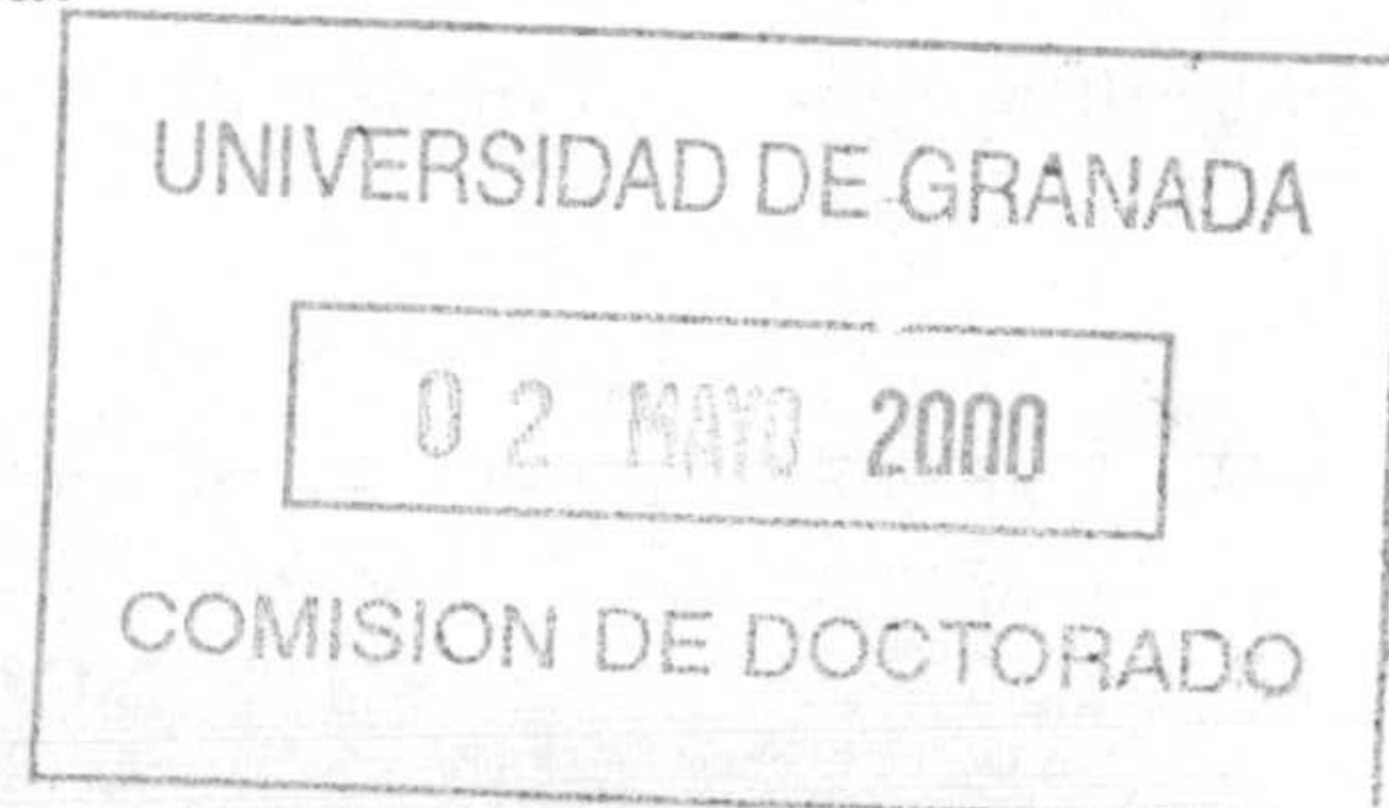
En el caso concreto de que el fluido esté en reposo,  $\vec{V}^o = 0$ , la fuerza de rozamiento sobre la partícula  $\vec{R}_j$  está determinada por su velocidad  $\dot{\vec{R}}_j$  y por las velocidades de todas las demás partículas  $\dot{\vec{R}}_k$  del polímero. La única excepción se restringe al caso en que los tensores  $\overline{\overline{\Gamma_{jk}}}$  con  $j \neq k$  sean nulos (partícula aislada). En esta situación, la ecuación 4.10 (con  $\vec{V}^o = 0$ ) se simplificaría a:

$$\vec{F}_j = - \zeta \dot{\vec{R}}_j \quad (4.11)$$

Si además, la geometría de la partícula es esférica:

$$\zeta = 6 \pi \eta R_{centro} \quad (4.12)$$

donde  $R_{centro}$  es el radio del centro de resistencia.



## 2.2. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

El tratamiento teórico de la dinámica de polímeros en régimen diluido puede abordarse de dos formas distintas, pero formalmente equivalentes [81]. Una de las dos posibilidades conduce a las ecuaciones de movimiento de Langevin. En este caso el resultado es un conjunto de ecuaciones de movimiento para las variables estocásticas que intervienen en el problema, bajo la influencia de una fuerza aleatoria de la que se conocen determinados comportamientos estadísticos. La otra alternativa de abordar el problema nos lleva a la denominada ecuación de Fokker-Planck. Esta ecuación rige la evolución de la función densidad de probabilidad del polímero en su espacio de configuraciones. En este epígrafe, se desarrollará brevemente la ecuación de Fokker-Planck en la escala de tiempos difusiva (ecuación de Smoluchowski). En los apartados siguientes, se presentarán las ecuaciones de Langevin equivalentes, sin prestar atención al proceso de transformación de una a las otras, fundamentalmente por la complejidad matemática del problema. Información adicional sobre estos aspectos se puede encontrar en [81, 84].

Antes de obtener la ecuación de movimiento para la densidad de probabilidad, merece la pena hacer algunos comentarios sobre la escala temporal en la que se construye la teoría. En general, cualquier fluido complejo se puede tratar al nivel de detalle experimental o teórico que imponen las siguientes escalas de tiempo [42]:

$$10^{-14} \text{ s} = \tau_{\text{solvente}} \ll \tau_{FP} \ll 10^{-9} \text{ s} < \tau_D \quad (4.13)$$

En esta desigualdad,  $\tau_{\text{solvente}}$ ,  $\tau_{FP}$  y  $\tau_D$  son los denominados tiempos característicos del solvente, de Fokker-Planck y difusivo o Browniano, respectivamente.

La descripción estadística en la escala de tiempo del solvente, engloba a las coordenadas de posición y momento tanto de los centros de resistencia como de las moléculas del fluido. Para tiempos del orden de  $\tau_{FP}$ , el solvente es capaz de evolucionar por todos los microestados que le son accesibles, de manera que sólo es necesario considerar las coordenadas y momentos de las partículas Brownianas. Finalmente, en la escala de tiempos difusiva, la velocidad de los centros de resistencia del polímero se consideran en equilibrio con el solvente, lo que es consecuencia de las numerosas colisiones aleatorias que se producen entre las partículas y las moléculas del fluido. En este caso, una descripción estadística que involucra sólo a las coordenadas de posición de las partículas es adecuada.

Adicionalmente, es necesario considerar los tiempos característicos asociados a las interacciones entre partículas [42]. Por un lado se debe considerar la interacción hidrodinámica, cuya escala de tiempo es del orden de la escala difusiva. Para las interacciones directas, la escala temporal es mucho mayor que  $\tau_D$ .

En consecuencia, el planteamiento teórico necesario para describir la dinámica de los sistemas poliméricos en consideración se desarrollará bajo la escala de tiempos Browniana. Las variables estocásticas que intervienen en el problema se considerarán funciones sólo de las coordenadas de posición de los centros de resistencia del polímero. El solvente se considera un medio continuo y el momento de las partículas se supone relajado a cero por el rozamiento con el fluido. En esta situación, la fuerza total ejercida sobre la partícula  $j$  es nula. Esta fuerza se considera suma de tres: (i) la fuerza de rozamiento (expresión 4.10), (ii) las fuerzas  $\vec{F}'_j$  que pueden ser consecuencia tanto de un potencial  $U$  que mantiene las cadenas de polímero unidas como de fuentes externas y (iii) una fuerza  $F_j^{\vec{B}r}$  que da cuenta de los choques aleatorios de las moléculas de fluido con la partícula y que es la responsable de su movimiento Browniano. Entonces:

$$\vec{F}_j + \vec{F}'_j = F_j^{\vec{B}r} = kT \nabla_{R_j} \ln P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, t) \quad (4.14)$$

La fuerza  $F_j^{\vec{B}r}$  tiene una expresión análoga a la fuerza que gobierna los procesos de difusión debidos a gradientes de concentración. En ese caso, la fuerza asociada a la corriente de difusión se representa mediante el gradiente en el potencial químico, que a su vez es proporcional a  $\ln \{\text{concentración}\}$ . En nuestro caso, el papel de la concentración lo realiza la densidad de probabilidad. En [42], la fuerza  $F_j^{\vec{B}r}$  se obtiene a posteriori, imponiendo en el resultado final (ecuación de Smoluchowski) la condición de que en el equilibrio, la función densidad de probabilidad debe ser igual a la distribución de Boltzmann.

Sustituyendo en la ecuación 4.14 la expresión 4.10 para la fuerza de rozamiento, se obtiene:

$$-\sum_k \overline{\Gamma}_{jk} \cdot (\dot{\vec{R}}_k - \vec{V}^o) + \vec{F}'_j = kT \nabla_{R_j} \ln P(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (4.15)$$

que puede resolverse para la velocidad de los centros de resistencia, proporcionando:

$$\dot{\vec{R}}_j = \vec{V}^o + \sum_k \overline{\Gamma}_{jk}^{-1} \cdot [\vec{F}'_k - kT \nabla_{R_j} \ln P] \quad (4.16)$$

A continuación se introduce la densidad de corriente en un punto del espacio fásico:

$$\vec{J}_j = \dot{\vec{R}}_j P(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (4.17)$$

Este vector satisface la ecuación de continuidad, que expresa la conservación del número de centros de resistencia:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_j \nabla_{R_j} \cdot \vec{J}_j = 0 \quad (4.18)$$

o

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_j \sum_k \nabla_{R_j} \cdot \left[ kT \overline{\Gamma}_{jk}^{-1} \cdot \nabla_{R_k} P - \overline{\Gamma}_{jk}^{-1} \cdot \vec{F}'_k P - \vec{V}^o P \right] \quad (4.19)$$

Esta es la ecuación de Smoluchowski para la función densidad de probabilidad. Para el caso en que  $\vec{V}^o = 0$ , el último término del segundo miembro es cero, de manera que:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_j \sum_k \nabla_{R_j} \cdot \left[ kT \overline{\Gamma}_{jk}^{-1} \cdot \nabla_{R_k} P - \overline{\Gamma}_{jk}^{-1} \cdot \vec{F}'_k P \right] \quad (4.20)$$

Notar que la cantidad  $kT \overline{\Gamma}_{jk}^{-1}$  juega el papel de una matriz de difusión. Para simplificar la notación, se introduce el tensor  $\overline{H}_{jk} = \overline{\Gamma}_{jk}^{-1}$ , que utilizando la igualdad 4.9 corresponde a la siguiente definición:

$$\overline{H}_{jk} = \frac{1}{\zeta} \overline{I} + \overline{T}_{jk} \quad (4.21)$$

### 3. MODELO DE ROUSE

Las ecuaciones de Langevin asociadas a la ecuación de Smoluchowski 4.20, están basadas en la ecuación de Newton aplicada a los centros de resistencia del polímero. En general, constituyen un conjunto de ecuaciones, acopladas a través de las interacciones entre partículas. Contienen una fuerza eléctrica que da cuenta del movimiento Browniano de las partículas, que hace que su resolución no sea posible en el ámbito de la mecánica determinista. Por este motivo, la solución se expresa en términos de una densidad de probabilidad. A pesar de la complejidad matemática del problema, el método de Langevin resulta adecuado para estudiar la dinámica de polímeros porque posibilita una visualización clara del problema, así como de las simplificaciones en las que se basan los modelos que van a abordarse en este trabajo. Además, es adecuado para la simulación de la dinámica de polímeros [81].

La forma general de la ecuación de Langevin equivalente a la ecuación para la densidad de probabilidad 4.20 es 4.21 [81, 84, 85]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{R}_j(t) = \sum_k \overline{H_{jk}} \cdot [-\nabla_{R_k} U + F_k^{\vec{B}r}(t)] \quad (4.22)$$

en donde se ha tenido en cuenta que  $\vec{F}' = -\nabla U$ . Esta ecuación es la ecuación de movimiento de Newton para el centro de resistencia  $j$  en la escala de tiempos difusiva y en presencia de un potencial de interacción  $U$  y de una fuerza aleatoria que da cuenta de las colisiones que el centro de resistencia experimenta con las moléculas de solvente. Esta fuerza Browniana satisface las siguientes propiedades:

$$\langle F_j^{\vec{B}r} \rangle = 0 \quad (4.23)$$

$$\langle F_{j\alpha}^{\vec{B}r}(t) F_{k\beta}^{\vec{B}r}(t') \rangle = 2\zeta kT \delta_{jk} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (4.24)$$

Como ya se ha comentado, la resolución determinista de la ecuación de Langevin no tiene sentido, en tanto en cuanto sólo se conocen propiedades en promedio de la fuerza  $F^{\vec{B}r}$ . En consecuencia, de la ecuación 4.22 sólo se podrán hacer predicciones promedio para las variables de interés que intervengan en el problema.

La ecuación de Langevin 4.22 constituye el punto de partida para los modelos propuestos por Rouse [86] y Zimm [87] para explicar el comportamiento dinámico de los polímeros en régimen diluido. En el modelo de Rouse, se desprecian las interacciones hidrodinámicas entre los centros de resistencia, de manera que:

$$\overline{H_{jk}} = \frac{1}{\zeta} \overline{I} \quad (4.25)$$

Además, se considera que las cadenas son ideales. Esto implica, entre otras cosas, que la función de distribución para el vector desplazamiento, cuyo módulo proporciona la distancia de separación entre los extremos de la cadena, es gaussiana. Entonces, la sucesión de monómeros entre dos centros de resistencia, por ejemplo el  $j$  y el  $k$ , se modela por un resorte con una energía elástica asociada igual a [65]:

$$U_{cadena} = \frac{3}{2} \frac{kT}{b^2} (\vec{R}_j - \vec{R}_k)^2 \quad (4.26)$$

La energía elástica total será la suma de las energías elásticas de cada cadena:

$$U = \sum_{n=2}^N U_{cadena} \quad (4.27)$$

Rouse, no consideró ningún otro tipo de interacción entre las cadenas y sólo tuvo en cuenta los efectos elásticos entre vecinos más próximos. En este modelo, por tanto, la ecuación de Langevin se reduce a la siguiente ecuación lineal:

$$\zeta \frac{d\vec{R}_j}{dt} = -\frac{3kT}{b^2} (2\vec{R}_j - \vec{R}_{j+1} - \vec{R}_{j-1}) + F_j^{\vec{B}r} \quad (4.28)$$

para los centros de resistencia interiores, y:

$$\zeta \frac{d\vec{R}_1}{dt} = -\frac{3kT}{b^2} (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) + F_1^{\vec{B}r} \quad (4.29)$$

$$\zeta \frac{d\vec{R}_N}{dt} = -\frac{3kT}{b^2} (\vec{R}_N - \vec{R}_{N-1}) + F_N^{\vec{B}r} \quad (4.30)$$

para las partículas terminales.

El paso siguiente consiste en realizar un paso al continuo para la variable  $j$ . Entonces:

$$\vec{R}_{N+1} - \vec{R}_N = \frac{\partial \vec{R}_N}{\partial j} \quad (4.31)$$

de manera que la ecuación 4.28 se convierte en:

$$\zeta \frac{\partial \vec{R}_j}{\partial t} = \frac{3kT}{b^2} \frac{\partial^2 \vec{R}_j}{\partial j^2} + F_j^{\vec{B}r} \quad (4.32)$$

Para reescribir las ecuaciones 4.29 y 4.30 en el límite continuo, basta incluir en la ecuación 4.28 dos centros de resistencia adicionales  $\vec{R}_0$  y  $\vec{R}_{N+1}$  con la condición:

$$\vec{R}_0 = \vec{R}_1 \quad ; \quad \vec{R}_{N+1} = \vec{R}_N \quad (4.33)$$

que en el límite continuo equivale a imponer:

$$\left. \frac{\partial \vec{R}_j}{\partial j} \right|_{j=0} = 0 = \left. \frac{\partial \vec{R}_j}{\partial j} \right|_{j=N} \quad (4.34)$$

Las ecuaciones 4.32 y 4.34, junto con las propiedades estadísticas de la fuerza  $F^{\vec{B}r}$  constituyen el modelo continuo de Rouse. En concreto, la ecuación 4.32 representa un movimiento Browniano de osciladores acoplados, de manera que las predicciones del modelo se pueden hacer en términos de las coordenadas normales asociadas al conjunto de

osciladores y respecto a las cuales los movimientos de los centros de resistencia se desacoplan [88].

Para encontrar las coordenadas normales del sistema de osciladores Brownianos acoplados, se considera la siguiente transformación lineal para las variables  $\vec{R}_j(t)$  [85]

$$\vec{X}_p = \int_0^N dj \phi_{pj} \vec{R}_j \quad (4.35)$$

eligiendo las funciones  $\phi_{pj}$  de manera que la ecuación de movimiento para las nuevas variables  $\vec{X}_p$  tenga la forma siguiente:

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t} \vec{X}_p = -k_p \vec{X}_p + \vec{f}_p \quad (4.36)$$

Introduciendo 4.35 en la ecuación 4.36, se obtiene [85]:

$$\phi_{pj} = \frac{1}{N} \cos \left( \frac{p\pi j}{N} \right) \quad (p = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.37)$$

$$k_p = \frac{3kT}{b^2} \frac{\zeta_p}{\zeta} \left( \frac{p\pi}{N} \right)^2 \quad (4.38)$$

y

$$\vec{f}_p = \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dj \phi_{pj} F_j^{\vec{B}r} \quad (4.39)$$

Las variables  $\zeta_p$  se eligen de manera que la nueva fuerza  $\vec{f}_p$  satisfaga condiciones similares a las 4.23 y 4.24. La elección siguiente:

$$\zeta_0 = N\zeta ; \quad \zeta_p = 2N\zeta \quad (p = 1, 2, \dots) \quad (4.40)$$

conduce a [85]:

$$\langle f_{p\alpha} \rangle = 0 \quad (4.41)$$

$$\langle f_{p\alpha}(t) f_{q\beta}(t') \rangle = 2\zeta_p kT \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (4.42)$$

En esta situación, el movimiento del polímero se descompone en modos independientes  $\vec{X}_p$ . A partir de la ecuación diferencial para las coordenadas normales 4.36 y utilizando el

teorema de Chandrasekhar, se puede obtener la función densidad de probabilidad que nos permita evaluar las funciones de correlación para las variables  $\vec{X}_p$ . Evitaremos el desarrollo matemático (que puede encontrarse casi íntegramente, aunque no en los términos ni en el orden aquí planteado, en [42]), limitándonos a escribir el resultado final para estas funciones de correlación. Para  $p > 0$ :

$$\langle X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0) \rangle = \frac{kT}{k_p} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_p}\right\} \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \quad (4.43)$$

donde

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p^2} \quad (4.44)$$

y

$$\tau_1 = \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 kT} \quad (4.45)$$

Por otra parte, para  $p = 0$ :

$$\langle [X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0)] [X_{0\beta}(t) - X_{0\beta}(0)] \rangle = \frac{2kT}{\zeta_0} \delta_{\alpha\beta} t \quad (4.46)$$

Las predicciones teóricas de interés que proporciona el modelo de Rouse, se obtienen a partir del significado físico de las coordenadas normales. Para  $p = 0$ , la coordenada normal asociada corresponde a la posición del centro de masas del polímero,

$$\vec{X}_o(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dj \vec{R}_j(t) = \vec{R}_{cm} \quad (4.47)$$

Por otra parte, las coordenadas normales con  $p > 0$ , contienen información acerca de las conformaciones internas del conjunto de centros de resistencia. Especialmente interesante es el caso del vector desplazamiento del polímero,  $R_{desp}(t) = \vec{R}_N(t) - \vec{R}_o(t)$ , que está representado por la siguiente combinación lineal de coordenadas normales:

$$\vec{R}_{desp} = -4 \sum_{p \text{ impar}} \vec{X}_p(t) \quad (4.48)$$

A partir de estas asociaciones, se puede calcular, por ejemplo, el desplazamiento cuadrático medio del polímero, así como la función de correlación para el vector desplazamiento. En el primer caso,



$$\langle [R_{cm}^{\vec{}}(t) - R_{cm}^{\vec{}}(0)]^2 \rangle = \sum_{\alpha=x,y,z} \langle [X_{o,\alpha}(t) - X_{o,\alpha}(0)]^2 \rangle = \frac{6kT}{N\zeta} t \quad (4.49)$$

que corresponde al desplazamiento cuadrático medio de una entidad con movimiento Browniano en la escala de tiempos difusiva. De la ecuación 4.49 se desprende que el coeficiente de difusión asociado al polímero es igual a:

$$D = \frac{kT}{N\zeta} \quad (4.50)$$

de manera que en el modelo de Rouse, el producto  $N\zeta$  representa el coeficiente de fricción total del polímero. Este hecho pone de manifiesto que el modelo desprecia las interacciones hidrodinámicas entre los centros de resistencia. Por otra parte, la función de correlación para el vector desplazamiento es igual a:

$$\begin{aligned} \langle R_{desp}^{\vec{}}(t) \cdot R_{desp}^{\vec{}}(0) \rangle &= 16 \langle \sum_{p \text{ impar}} \vec{X}_p(t) \cdot \sum_{q \text{ impar}} \vec{X}_q(0) \rangle = 16 \sum_{p \text{ impar}} \langle \vec{X}_p(t) \cdot \vec{X}_p(0) \rangle = \\ &= 16 \sum_{p \text{ impar}} \frac{3kT}{k_p} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_p}\right\} = \frac{8Nb^2}{\pi^2} \sum_{p \text{ impar}} \frac{1}{p^2} \exp\left\{-\frac{p^2 t}{\tau_1}\right\} \end{aligned} \quad (4.51)$$

donde se ha empleado la ecuación 4.43 y se ha tenido en cuenta la expresión para  $k_p$ . Esta ecuación pone de manifiesto que el movimiento del vector desplazamiento está gobernado fundamentalmente por el modo primero ( $p = 1$ ). En general, el movimiento asociado al modo  $p$ , representa un movimiento local del polímero en la escala espacial  $(Nb^2/p^2)^{1/2}$ .

#### 4. MODELO DE ZIMM

El modelo de Zimm [87] generaliza el tratamiento de Rouse, al incluir la interacción hidrodinámica entre los centros de resistencia. En este caso, el tensor  $\overline{\overline{H_{jk}}}$  viene dado por la expresión 4.21, de manera que la ecuación de Langevin en el límite continuo adopta la forma siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{R}_j = \sum_k \overline{\overline{H_{jk}}} \cdot \left[ \frac{3kT}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial j^2} \vec{R}_k + F_k^{\vec{B}r} \right] \quad (4.52)$$

Esta ecuación es difícil de tratar por la dependencia no lineal de la matriz  $\overline{\overline{H_{jk}}}$  con el vector  $\vec{R}_j - \vec{R}_k$  (a través del tensor de Oseen  $\overline{\overline{T_{jk}}}$ ). Este obstáculo se salva haciendo uso de la denominada aproximación de promedio (*preaveraging approximation*), consistente en sustituir el tensor  $\overline{\overline{H_{jk}}}$  por su promedio en colectividades. Entonces:

$$\overline{\overline{H_{jk}}} \rightarrow \langle \overline{\overline{H_{jk}}} \rangle_{\text{equilibrio}} = \int \overline{\overline{H_{jk}}} P_{\text{equilibrio}}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_N \quad (4.53)$$

donde además se asume que la distribución de probabilidad  $P$  que aparece en la integral corresponde a la de equilibrio,  $P_{\text{equilibrio}}$ . Introduciendo la expresión 4.21 para el tensor  $\overline{\overline{H_{jk}}}$  y utilizando que  $\langle \hat{R}_{jk} \hat{R}_{jk} \rangle_{\text{equilibrio}} = \frac{1}{3} \bar{I}$  [85], se obtiene:

$$\langle \overline{\overline{H_{jk}}} \rangle_{\text{equilibrio}} = \frac{1}{6\pi\eta} \left\langle \frac{1}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \right\rangle_{\text{equilibrio}} \quad (4.54)$$

El promedio que aparece en esta ecuación se realiza teniendo en cuenta que la distribución  $\vec{R}_j - \vec{R}_k$  es una gaussiana de anchura  $\sqrt{j-k}b$ . Entonces:

$$\langle \overline{\overline{H_{jk}}} \rangle_{\text{equilibrio}} = \frac{1}{\sqrt{6\pi^3\eta}} \frac{1}{b\sqrt{|j-k|}} \bar{I} = f(j-k) \bar{I} \quad (4.55)$$

donde  $f(j-k)$  establece la dependencia funcional de  $\langle \overline{\overline{H_{jk}}} \rangle_{\text{equilibrio}}$  con la diferencia  $j-k$ . Teniendo en cuenta esta última expresión, la ecuación 4.52 toma la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{R}_j = \sum_k f(j-k) \left[ \frac{3kT}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial j^2} \vec{R}_k + F_k^{\vec{B}r} \right] \quad (4.56)$$

La presencia de la función  $f$  en esta ecuación deslocaliza las interacciones entre los centros de resistencia, introduciendo la diferencia cualitativa más importante con el modelo de Rouse.

El análisis de 4.56 se hace también en términos de modos  $\vec{X}_p$ , que ahora han de satisfacer la ecuación siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{X}_p = \sum_q f_{pq} (-k_q \vec{X}_q + \vec{f}_q) \quad (4.57)$$

donde  $k_p$  es la misma variable que apareció en el modelo de Rouse (expresión 4.38) y

$$f_{pq} = \frac{1}{N^2} \int_0^N dj \int_0^N dk \cos\left(\frac{p\pi j}{N}\right) \cos\left(\frac{q\pi k}{N}\right) f(j-k) \simeq$$

$$\simeq \frac{1}{2 \sqrt{3\pi^3 p N} \eta b} \delta_{pq} \quad (4.58)$$

como se demuestra en [85]. Con esta expresión para la función  $f_{pq}$ , la ecuación 4.57 es análoga a la ecuación 4.36 para los modos  $\vec{X}_p$  del modelo de Rouse, con la salvedad de que ahora,

$$\zeta_o = \frac{3}{8} \sqrt{6\pi^3} \eta b \sqrt{N} \quad (4.59)$$

y

$$\zeta_p = \sqrt{12\pi^3} \eta \sqrt{N b^2 p} \quad (4.60)$$

de manera que el coeficiente de difusión del centro de masas  $D$  y los tiempos de relajación  $\tau_p$  son en el modelo de Zimm iguales a:

$$D = \frac{kT}{\zeta_o} = \frac{8kT}{3\sqrt{6\pi^3} \eta b \sqrt{N}} \quad (4.61)$$

y

$$\tau_p = \frac{\zeta_p}{k_p} = \tau_1 p^{-\frac{3}{2}} \quad (4.62)$$

con

$$\tau_1 = \frac{\eta (Nb)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{3\pi} kT} \quad (4.63)$$

Las dependencias que predice el modelo de Zimm para el coeficiente de difusión del centro de masas y los tiempos de relajación de los modos asociados al movimiento del polímero, son idénticas a las obtenidas mediante tratamientos más sofisticados que evitan la hipótesis de promedio para el tensor  $\overline{H_{jk}}$  [85, 89]. De igual forma, se reproducen los comportamientos obtenidos si se incluye en el potencial de interacción  $U$  una contribución debida a la exclusión de volumen. Las diferencias entre los resultados presentados y aquellos que se obtienen con las generalizaciones mencionadas, sólo se refieren a factores numéricos. En consecuencia, la física esencial del problema se recoge en el modelo expuesto, como se ha puesto de manifiesto en los trabajos experimentales que se citan en [89].

Nótese que las predicciones de los modelos de Rouse y Zimm para los tiempos de relajación del primer modo, que es el dominante, son distintas:

$$\tau_1 \sim N^2 \sim R^{-4} \quad (\text{Rouse}) \quad (4.64)$$

$$\tau_1 \sim N^{\frac{3}{2}} \sim R^{-3} \quad (\text{Zimm}) \quad (4.65)$$

donde se ha tenido en cuenta que para un polímero ideal,  $R \sim \sqrt{N}$  con  $R$  una medida de las dimensiones del polímero (radio de giro, radio hidrodinámico o módulo del vector desplazamiento  $R_{desp}$ ). El resultado es que en el modelo de Zimm, el coeficiente de fricción efectivo se reduce en comparación con el obtenido mediante el modelo de Rouse, como se pone de manifiesto al comparar las ecuaciones anteriores para los tiempos de relajación del modo primero o las correspondientes expresiones de los coeficientes de difusión (ecuaciones 4.50 y 4.61).

## 5. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ: REGÍMENES DINÁMICOS

Como se adelantó en el capítulo 1, en un experimento de dispersión dinámica de luz se mide la función de autocorrelación para la intensidad dispersada. A partir de aquí, utilizando la expresión 1.14 se puede obtener la función de autocorrelación normalizada para el campo eléctrico, que es la magnitud que contiene la información dinámica del conjunto de dispersores. En general, esta función se denomina factor de estructura dinámico y en el caso de sistemas diluidos (sin estructuración estática) es igual a:

$$g(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} \langle \exp \{i \vec{q} \cdot [\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(0)]\} \rangle \quad (4.66)$$

En general, el comportamiento de  $g(\vec{q}, t)$  puede separarse en tres regiones:

(i) En el límite  $qR < 1$ , el factor de estructura dinámico es sensible a las fluctuaciones espaciales con componente de Fourier de longitud de onda  $q^{-1}$  mucho mayor que el tamaño de cadena. En este régimen dinámico el proceso de relajación dominante corresponde a la difusión del centro de masas del polímero.

(ii) En la región  $1 < qR < qb$ , el movimiento de las cadenas es el dominante y por tanto, la relajación del polímero está determinada por los modos colectivos internos. En este límite, las diferencias entre las descripciones de Rouse y Zimm son apreciables. Además, se trata de una región experimentalmente accesible para las partículas de gel que son objeto de estudio, con el uso de luz visible.

(iii) Límite  $qb > 1$ . En esta escala espacial, la difusión de los monómeros del polímero es importante, de manera que el tiempo característico del factor de estructura dinámico está relacionado con la movilidad de los mismos.

A continuación, se presentan las características fundamentales de los dos primeros regímenes dinámicos.

#### Difusión del centro de masas ( $qR < 1$ )

En el régimen dinámico caracterizado por la condición  $qR < 1$ , sólo el movimiento global del polímero es apreciable. En este caso, el factor de estructura dinámico se simplifica a la siguiente ecuación:

$$g(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} \langle \exp\{i\vec{q} \cdot [\vec{R}_{cm}(t) - \vec{R}_{cm}(0)] + i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{cm}(t)] - i\vec{q} \cdot [\vec{R}_k(0) - \vec{R}_{cm}(0)]\} \rangle \simeq$$

$$\simeq N \langle \exp\{i\vec{q} \cdot [\vec{R}_{cm}(t) - \vec{R}_{cm}(0)]\} \rangle \quad (4.67)$$

en donde se ha utilizado que  $(\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{cm}(t))$  y  $(\vec{R}_k(0) - \vec{R}_{cm}(0))$  son del orden de  $qR$ , que es mucho menor que la unidad. Para tiempos largos ( $t \gg$  tiempo de fluctuación), el teorema del límite central (ver apéndice, capítulo 1) asegura que la función densidad de probabilidad asociada a la variable  $\vec{R}_{cm}(t) - \vec{R}_{cm}(0)$  es Gaussiana, de manera que el promedio en colectividades se puede realizar, proporcionando [85]:

$$g(\vec{q}, t) = N \exp\{-D q^2 t\} \quad (4.68)$$

La frecuencia de relajación para la difusión del centro de masas, es por tanto:

$$\Omega(q) = D q^2 \quad (4.69)$$

Esta dependencia de  $\Omega$  con  $q^2$  es característica de esferas rígidas, aunque no sólo en el límite de bajo  $q$ . Como se verá más adelante experimentalmente, el microgel se comporta como una esfera rígida a bajo grado de inflado, presentando esta dependencia funcional entre la relajación de la difusión y el cuadrado del vector de dispersión.

#### Región Intermedia ( $qb < 1 < qR$ )

En las escalas espaciales que corresponden a la región del espacio recíproco  $qb < 1 < qR$ , el movimiento interno del sistema se manifiesta, y por tanto, la frecuencia de relajación

se hace sensible a la hidrodinámica concreta de la partícula. La obtención analítica del factor de estructura dinámico es posible en el modelo de Rouse, y también en el de Zimm si se adopta la aproximación de promedio para el tensor  $\overline{H_{jk}}$  [85, 90]. Sin embargo, resulta interesante utilizar argumentos de escalado, inicialmente introducidos por de Gennes en su libro [65], que facilitan mucho el cálculo y permiten obtener los comportamientos esenciales de la variable de interés.

El punto de partida en este tipo de razonamientos consiste en plantear una relación funcional genérica entre la variable que es objeto de estudio y el resto de parámetros que intervienen en el problema. El escalado de esta magnitud con las demás variables, se obtiene imponiendo un conjunto de condiciones, que en las escalas espaciales y de tiempo características del sistema se deben satisfacer. En este paso reside la dificultad cuando se utilizan argumentos de escalado, pues la adecuada imposición de condiciones requiere de un conocimiento profundo de la física del problema. También en este punto se pone de manifiesto la elegancia de esta forma de proceder, que permite que problemas complejos y engorrosos desde el punto de vista matemático, se resuelvan de forma *sencilla*. Para el factor de estructura dinámico, la relación funcional de partida se puede escribir [85]:

$$g(\vec{q}, t) = N f\left(qR, \frac{Dt}{R^2}\right) \quad (4.70)$$

En el límite de interés,  $qR < 1$ ,  $g(\vec{q}, t)$  debe ser independiente de  $N$ , pues el movimiento local de las cadenas no debe depender de la longitud total del polímero. Como  $R \sim N^{1/2}$  (cadena ideal) y  $D \sim N^{-\nu}$  ( $\nu = 1$ , en el modelo de Rouse y  $\nu = 1/2$ , en el modelo de Zimm), el factor de estructura dinámico 4.70 se simplifica a:

$$g(\vec{q}, t) = \frac{N}{(qR)^2} f\left(\frac{Dt}{R^2} (qR)^x\right) \quad (4.71)$$

donde

$$x = 2\nu + 2 \quad (4.72)$$

Entonces, una representación gráfica de  $\frac{g(\vec{q}, t)}{g(\vec{q}, 0)}$  frente a  $\Omega t$ , con

$$\Omega = \frac{D}{R^2} (qR)^{2\nu + 2} \quad (4.73)$$

conduce a una sola curva, independientemente de  $\vec{q}$  y  $t$  (escalado dinámico).  $\Omega$  tiene dimensiones de  $s^{-1}$  y describe la relajación asociada al movimiento del polímero en la

escala espacial considerada. Finalmente, las predicciones para  $\Omega$  en los modelos de Rouse y Zimm se resumen en las siguientes expresiones:

$$\Omega = D R^2 q^4 \quad (\text{Rouse}) \quad (4.74)$$

$$\Omega = D R q^3 \quad (\text{Zimm}) \quad (4.75)$$

El cálculo directo de  $\Omega$  a partir de los factores de estructura dinámicos obtenidos mediante los modelos de Rouse y Zimm, conducen a los comportamientos predichos por las ecuaciones 4.74 y 4.75 [85, 89].

En este trabajo, la frecuencia de relajación  $\Omega$  es el observable a través del cual se va a estudiar la dinámica de las partículas de gel, a grados de inflado diferentes.

## 6. DETALLES EXPERIMENTALES

### 6.1. DESCRIPCIÓN DEL CORRELADOR Y ANÁLISIS DE DATOS

El dispositivo experimental que se va a utilizar para obtener las funciones de autocorrelación, se describió ampliamente en el capítulo anterior. En este apartado nos limitaremos a describir el funcionamiento del correlador, con objeto de entender como calcula la función de autocorrelación a partir de la información que le suministra el fotomultiplicador. Además, se presentará el procedimiento de análisis de la función de autocorrelación para la obtención de la frecuencia de relajación  $\Omega$ .

La misión del correlador consiste en construir la función de autocorrelación para el número de fotones. Matemáticamente:

$$G(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T n(t) n(t + \tau) dt \quad (4.76)$$

con  $T \rightarrow \infty$ .  $T$  es el tiempo de medida y  $n(t)$  el número de fotones en el instante de tiempo  $t$ .

La figura 4.2 muestra un diagrama de bloques de un correlador digital [72, 91], que es el tipo de sistema que incorpora nuestro equipo de medida. El funcionamiento del

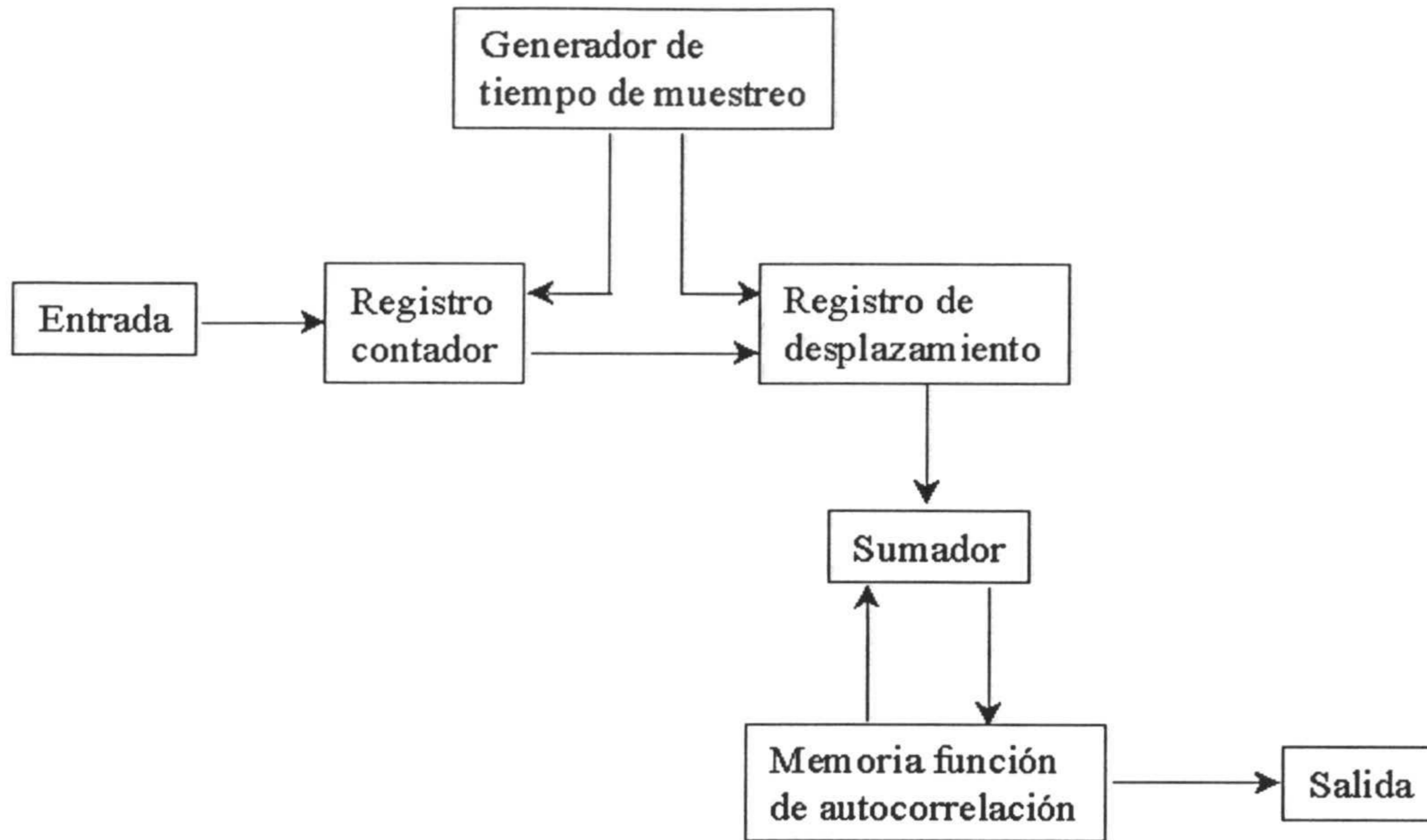


Figura 4.2: Diagrama de bloques de un correlador digital

correlador está controlado por el generador de tiempos de muestreo, que se encarga de dividir el tiempo en intervalos de igual duración  $\Delta\tau$ .

El registro contador cuenta el número de pulsos que tienen lugar en la entrada, en el tiempo  $\Delta\tau$ . El registro de desplazamiento es el encargado de almacenar en memoria ese número de pulsos. A cada tiempo de muestreo, se le asigna una memoria, de manera que el número de fotones detectados en un tiempo de muestreo se guarda en la primera memoria, trasladándose a memorias sucesivas los fotones que se detectaron en tiempos de muestreo anteriores. En consecuencia, una vez transcurrido un tiempo  $t$  de medida, la primera memoria contiene un número de fotones que corresponde a la intensidad  $I(t - \Delta\tau)$ , la segunda memoria contiene  $I(t - 2\Delta\tau)$ , ... y la  $k$ -ésima memoria contiene  $I(t - k\Delta\tau)$ . En cada tiempo de muestreo, los valores almacenados en el registro de desplazamiento se multiplican y se suman en el sumador. El resultado final es la función de autocorrelación, que se obtiene para tiempos que son múltiplos del tiempo de muestreo y que se guarda en los canales de la memoria de función de autocorrelación. El resultado para el primer canal será:

$$G(\Delta\tau) = n_0 n_1 + n_1 n_2 + n_2 n_3 + \dots = \sum_{i=1}^{N-1} n_i n_{i+1} \quad (4.77)$$

para el segundo,



$$G(2\Delta\tau) = n_0n_2 + n_1n_3 + n_2n_4 + \dots = \sum_{i=1}^{N-1} n_i n_{i+2} \quad (4.78)$$

y en general, para el k-ésimo:

$$G(k\Delta\tau) = n_0n_k + n_1n_{k+1} + n_2n_{k+2} + \dots = \sum_{i=1}^{N-1} n_i n_{i+k} \quad (4.79)$$

Como se puede observar, cada canal almacena el número de fotones que se detectan con una diferencia de tiempo que es múltiplo del tiempo de muestreo. De esta forma, se construye la función de autocorrelación, que tendrá más o menos número de puntos, dependiendo de los canales de los que disponga el correlador.

El correlador que incorpora el equipo de medida utilizado aquí está comercializado por la casa Malvern Instruments con el nombre PCS7132. Trabaja con 256 canales y tiene un tiempo de muestreo mínimo de 50 ns.

El análisis de la función de autocorrelación se realiza con un programa de ordenador elaborado en fortran por el Dr. Antonio Manuel Puertas López. El programa recibe la función de autocorrelación en intensidad, que se relaciona con la normalizada de campos mediante la expresión genérica:

$$G_{intensidad} = A + B[g_{campo}]^2 \quad (4.80)$$

donde  $A$  es la línea base (promedio de la intensidad al cuadrado) y  $B$  el grado de coherencia logrado en una disposición óptica particular (intensidad media, al cuadrado). El cociente  $B/A$  es el factor de coherencia  $\beta$  que se introdujo en el capítulo 1 (ecuación 1.14) y que es función del número de áreas de coherencia en la superficie del detector. Un área de coherencia se define como el área de la superficie del detector, tal que todas las señales en su interior son parcialmente coherentes entre sí. Puede interpretarse como el tamaño medio de un moteado en el patrón de difracción aleatorio instantáneo formado por la radiación dispersada. Se trata de un número importante porque implica que a más áreas de coherencia, menores son las fluctuaciones y mejor se define la intensidad media que llega al detector. Dependiendo de que se mida en estática o dinámica, interesará que este número sea mayor o menor, respectivamente. En general, es conveniente que  $B/A$  esté comprendido entre 1 y 2, para que la detección de fluctuaciones sea lo más efectiva posible [21]. En los experimentos realizados, esta condición se cumple siempre en mayor o menor medida.

A partir de  $G_{intensidad}$  se calcula  $g_{campo}$ . La información física se obtiene mediante el método de los cumulantes [21]. El procedimiento asume que la función de autocorrelación para muestras monodispersas es una exponencial simple. En consecuencia, se calcula  $\ln g_{campo}$  y se realiza un ajuste a un polinomio de grado dos, que de forma genérica corresponde a:

$$\ln g_{campo} = a t + b t^2 \quad (4.81)$$

donde  $a$  y  $b$  se denominan primer y segundo cumulante, respectivamente. El término lineal contiene la información física sobre la dinámica del sistema. Corresponde a la frecuencia de relajación de las entidades coloidales, que es el observable que se pretende determinar. En la escala espacial característica de la difusión del centro de masas del coloide,

$$\Omega = \left. \frac{d}{dt} \ln g_{campo} \right|_{t \rightarrow 0} = a = D q^2 \quad (4.82)$$

El término cuadrático se introduce para tener en cuenta la posible pérdida de linealidad de la función  $\ln g_{campo}$ . Esta desviación se observa normalmente en sistemas polidispersos. En esos casos, el cociente  $b/(2a^2)$ , que se denomina índice de polidispersidad, da cuenta de la anchura relativa de la distribución de tamaños de la dispersión coloidal. Teniendo en cuenta este hecho, este coeficiente proporciona una idea de la regularidad de tamaño que presentan las entidades coloidales. En procesos de agregación, las muestras son monodispersas inicialmente y a medida que avanza el proceso, la polidispersidad del sistema aumenta y la función  $\ln g_{campo}$  pierde la linealidad.

El paso de la función de autocorrelación en intensidad a la normalizada de campos, implica realizar una raíz cuadrada (expresión 4.80). Este hecho unido al ruido intrínseco de cualquier experimento, introduce una complicación importante que usualmente no se tiene en cuenta. Las figuras 4.3A y 4.3B muestran las funciones  $G_{intensidad}$  y  $g_{campo}$  para un látex modelo de tamaño  $\sim 180$  nm (látex MP3, presentado en el capítulo 3). En el cálculo de la segunda función a partir de la primera, que como se puede observar está muy bien descrita, se pierde información. En concreto, la parte correspondiente a tiempos de correlación grandes presenta fluctuaciones importantes.

El problema surge al ajustar el polinomio de grado dos y al extraer del ajuste la información física de interés. Si el porcentaje en altura de  $\ln g_{campo}$  que se ajusta es demasiado grande, la fluctuación de esta región conduce a errores notables. Este efecto se presenta en las figuras 4.4A y 4.4B, donde se pueden observar los valores de  $\ln g_{campo}$  experimentales y los ajustes polinómicos que se obtienen al considerar el porcentaje en altura indicado de la función de autocorrelación normalizada de campos (las figuras corresponden a escalas diferentes).

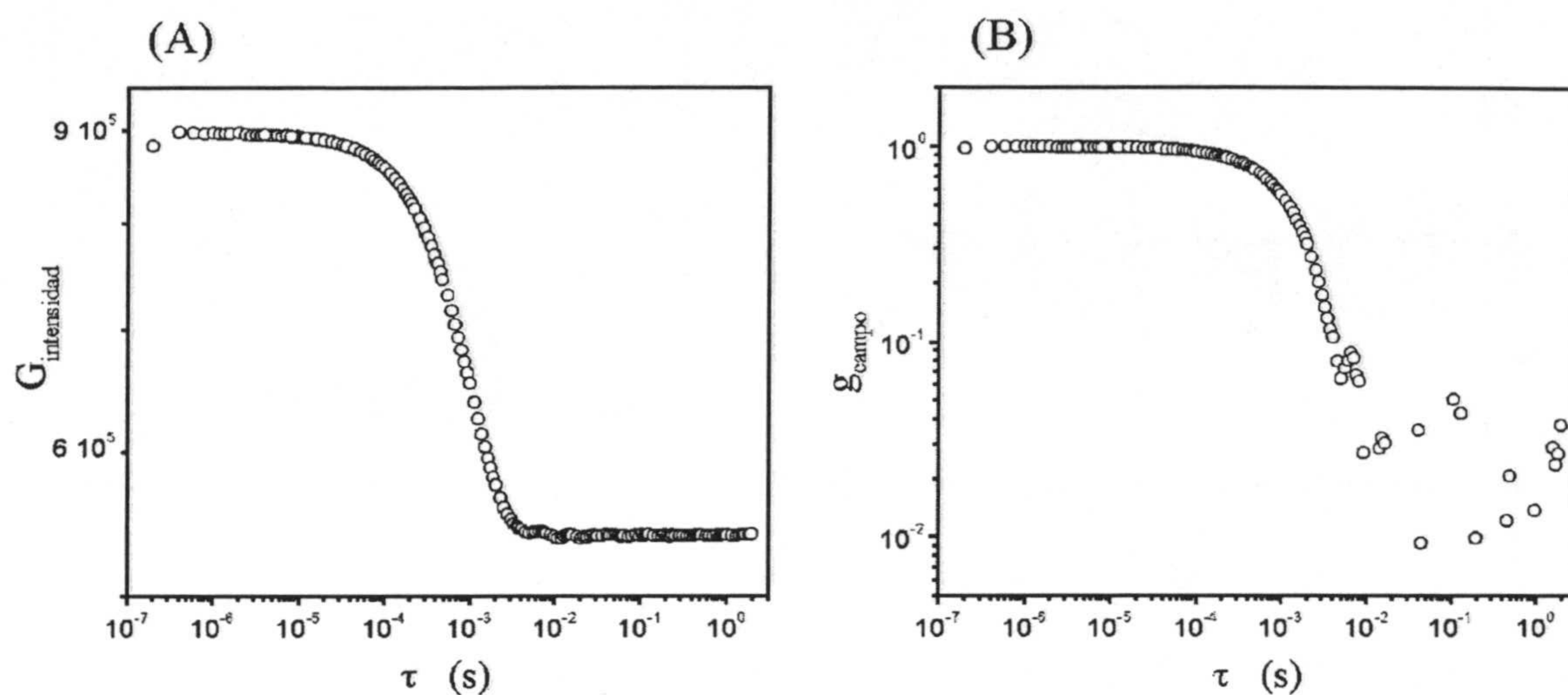


Figura 4.3: (A) Función de autocorrelación en intensidad y (B) función de autocorrelación normalizada de campos. El sistema experimental es el látex MP3

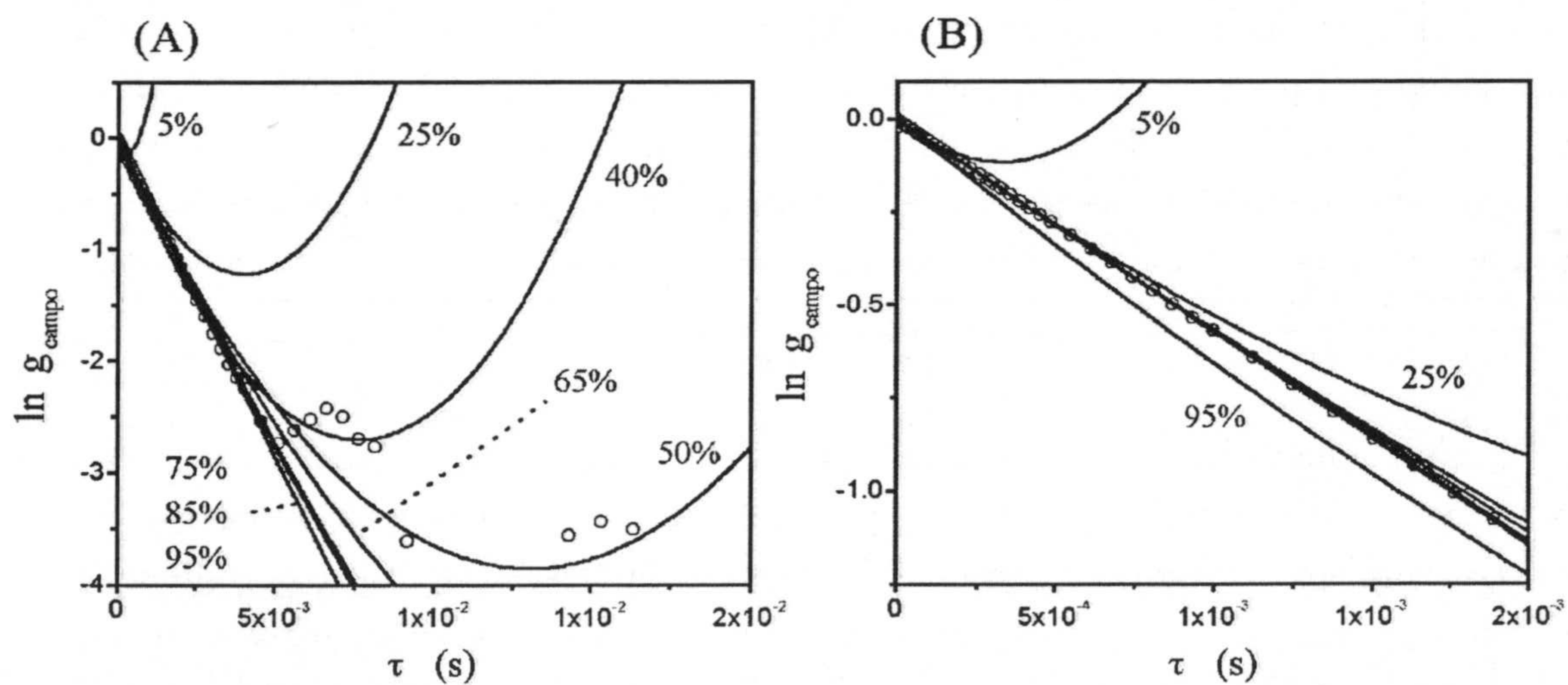


Figura 4.4: Función  $\ln g_{\text{campo}}$  frente al tiempo de correlación. Además se muestran los ajustes polinómicos para diferentes valores de porcentaje de altura ajustada. (A) y (B) son la misma representación, pero a distinta escala

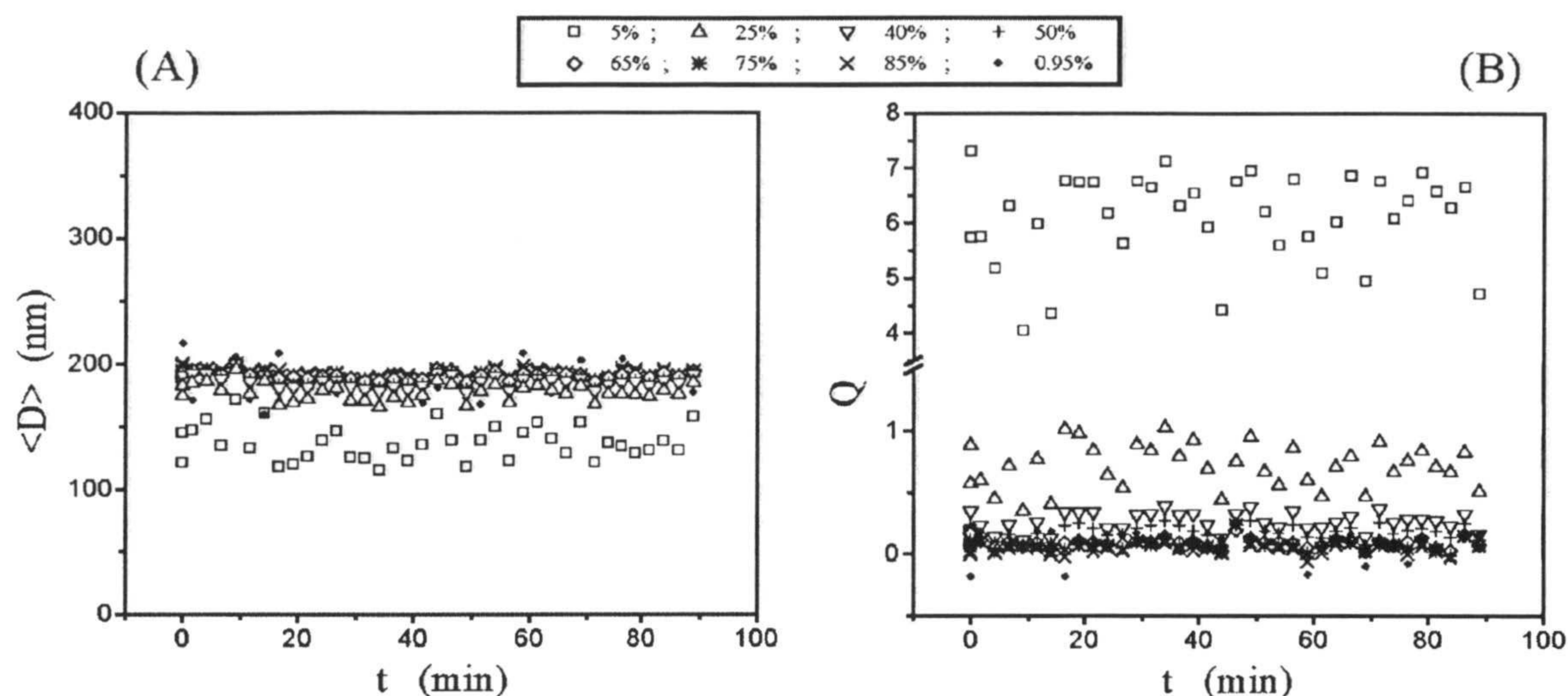


Figura 4.5: (A) Diámetro hidrodinámico medio para las partículas de látex MP3 e (B) índice de polidispersidad asociado a la dispersión coloidal, en función del tiempo y a distintos valores del porcentaje en altura ajustado de la función  $\ln g_{campo}$

La frecuencia de la relajación asociada a la difusión de las partículas, así como el coeficiente de difusión de las mismas e índice de polidispersidad de la suspensión coloidal, se obtienen de la región lineal. Por lo tanto, interesa que el polinomio ajustado reproduzca los puntos experimentales en esta región. Como se observa en las figuras 4.4, los ajustes son buenos, excepto para el caso en el que se ajusta  $\ln g_{campo}$  considerando el 95% en altura de los puntos experimentales que describen  $g_{campo}$ . Sin embargo, la influencia de esta magnitud sobre el tamaño de las partículas y el índice de polidispersidad es también notable para otros valores de esta variable. Las figuras 4.5A y 4.5B muestran estas magnitudes.

Como se puede observar, una elección por defecto de la altura de  $g_{campo}$  a ajustar, produce tamaños de partícula por defecto y polidispersidades por exceso. El problema se debe al escaso número de puntos experimentales que se ajustan. Igualmente, cuando el ajuste se realiza para los puntos correspondientes a un porcentaje en altura elevado de  $g_{campo}$ , los valores de tamaño e índice de polidispersidad presentan fluctuaciones importantes. De estos hechos se concluye, que los resultados son buenos si el ajuste polinómico de  $\ln g_{campo}$  se realiza para los puntos experimentales incluidos entre el 40% y el 85% en altura, de la función  $g_{campo}$ . En nuestro caso, el porcentaje seleccionado fue del 40%. Esta elección es adecuada para la correcta determinación de la frecuencia de relajación asociada a la difusión del microgel.

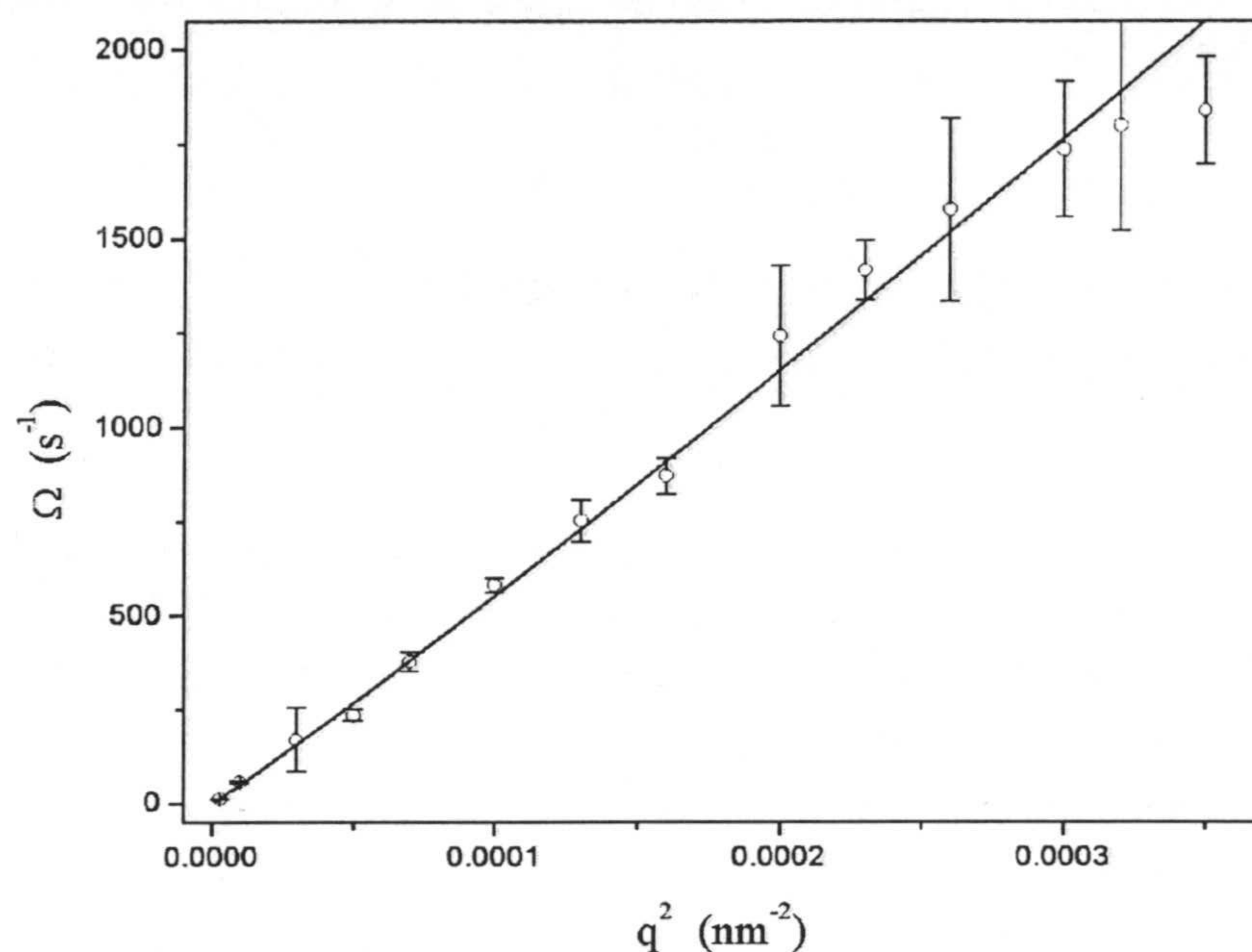


Figura 4.6: Frecuencia de relajación frente al vector de dispersión al cuadrado, para una dispersión coloidal de partículas de látex (MP3)

## 6.2. CONDICIONES DE MEDIDA

El alineamiento del equipo y su puesta a punto se describió en el capítulo anterior.

La concentración de partículas empleada en los experimentos se optimizó de manera que la dispersión múltiple estuviera ausente (ver capítulos 2 y 3). En consecuencia,  $N = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . La temperatura y la concentración de contraiones fueron:  $T = (25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  y  $[\text{contraiones}] = 1 \text{ mM}$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{NaCl}$ ). Por otra parte, cada medida que se presenta para la frecuencia de relajación corresponde a la media de cinco medidas y el tiempo empleado en la construcción de la función de autocorrelación fue de 90 segundos.

Antes de comenzar los experimentos con las partículas de gel, se llevó a cabo un conjunto de medidas con una suspensión de partículas de poliestireno (látex MP3). Para este tipo de sistema, se espera que la frecuencia de relajación sea una función lineal del vector de dispersión al cuadrado. Además, la constante de proporcionalidad debe corresponder al coeficiente de difusión del coloide, que se relaciona con su tamaño mediante la expresión de Stokes-Einstein (ecuación 1.16). El tamaño para estas partículas se conoce mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y es igual a  $180 \text{ nm}$ .

La figura 4.6 muestra los resultados. De ellos se deduce (i) que existe linealidad entre  $\Omega$  y  $q^2$  con  $\Omega = (q^2)^{1.06 \pm 0.03}$  y (ii) que el tamaño que se estima a partir del coeficiente de

difusión es igual a  $187 \text{ nm}$ , que está en buen acuerdo con el medido mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

## 7. FRECUENCIA DE RELAJACIÓN ASOCIADA A LA DIFUSIÓN DE PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL POCO ENTRECruzADAS

Los sistemas poliméricos en solución describen movimientos aleatorios, que originan fluctuaciones espaciales y temporales en la concentración de polímero. Si la concentración de polímero es suficientemente baja, las interacciones entre moléculas individuales son despreciables, de manera que el factor de estructura entre las mismas vale uno (capítulo 3). En este caso, la dinámica del sistema se puede describir en términos de la ecuación de Langevin, incorporando una contribución aleatoria que tiene en cuenta el movimiento Browniano del sistema (ecuación 4.22). La difusión del polímero se puede describir en estos casos a través de la frecuencia de relajación del movimiento. En el caso de los geles, la interacción entre las cadenas poliméricas introduce una complicación importante en el problema. Tanaka, Hocker y Benedek [92] salvaron este obstáculo considerando el gel como un medio continuo. Este tratamiento, aunque poco intuitivo si tenemos en cuenta que estos sistemas están formados por polímero y agua, reproduce muy bien los resultados de dispersión dinámica de luz de estos autores [95, 96]. Este modelo interpreta la difusión del gel como un movimiento colectivo [?], relacionando el coeficiente de difusión del gel con determinados parámetros viscoelásticos. Además, según esta teoría, la frecuencia de relajación asociada a la difusión del gel es una función lineal del vector de dispersión al cuadrado, en acuerdo con las predicciones teóricas del modelo y en el límite  $qR > 1$ , pues para este tipo de sistemas con dimensiones tan grandes, el límite  $qR < 1$  es inaccesible con luz visible. Mencionar, que estos modos colectivos de difusión se han encontrado también en otro tipo de sistemas, como las suspensiones coloidales con interacción [93, 94] o las soluciones de polímero en régimen semi-diluido [65].

Para el caso de los polímeros en régimen diluido, la teoría predice una dependencia  $q^3$  o  $q^4$  para la frecuencia de relajación en el límite  $qR > 1$ , dependiendo de si las interacciones hidrodinámicas son o no importantes. Esta, es una diferencia importante con la teoría viscoelástica de Tanaka y col. [92, 95]. Por otra parte, Pincus y col. [26] ponen de manifiesto que los geles iónicos en el límite de bajo apantallamiento se comportan como un conjunto de cadenas elásticas Gaussianas, como consecuencia de la presión osmótica debida a los contraiones, que es la contribución dominante a la presión osmótica total del sistema. En esta región, las interacciones electrostáticas directas no juegan ningún papel. Estos hechos han sido verificados experimentalmente para el microgel iónico que

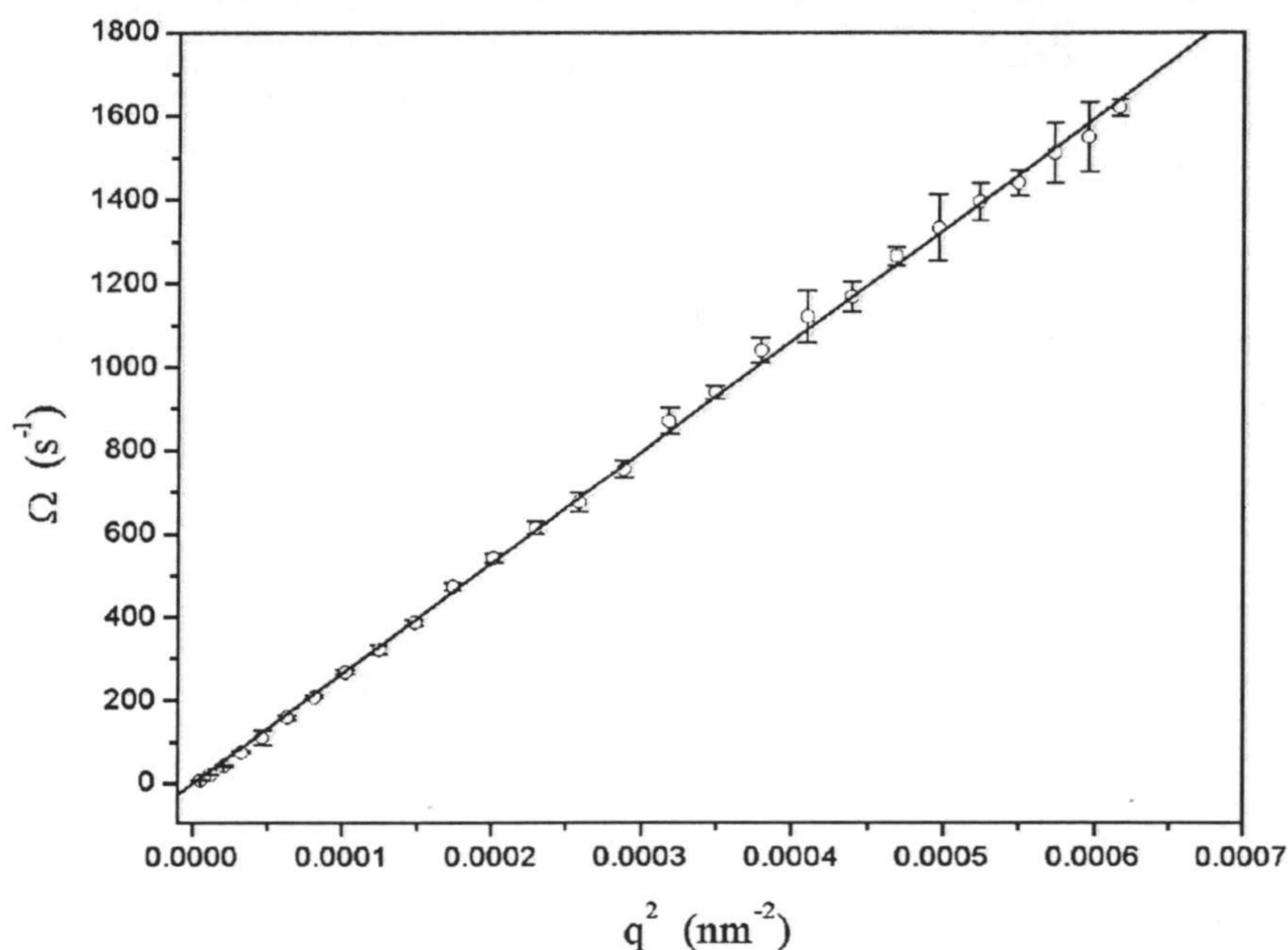


Figura 4.7: Frecuencia de relajación frente al vector de dispersión al cuadrado, para una dispersión de microgeles en el estado desinflado

es objeto de estudio en el capítulo 1. Además, el bajo porcentaje de agente entrecruzante que incorporan estas partículas de gel implicaría que globalmente el microgel pudiese tener una dinámica similar a la de un polímero (ver figura 4.1).

Para verificar estas predicciones, se eligió como observable la frecuencia de relajación asociada a la difusión de los microgeles. Los experimentos se realizaron para distintos grados de inflado de las partículas de gel. El inflado se controló mediante la carga fija de la red polimérica, de manera que las contribuciones a la presión osmótica total se deben fundamentalmente a la contribución asociada a las contracciones y a la elasticidad del sistema. En estas condiciones, el término de mezcla y las interacciones electrostáticas directas son despreciables frente a las otras dos contribuciones. Los resultados para la frecuencia de relajación  $\Omega$  se resumen en la tabla 1. Las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 (A y B) muestran los resultados para los estado de carga fija correspondientes a  $pH$  libre ( $Q_{int} = 0$ , estado desinflado) y a  $pH$  3.81 (inflado). Las curvas  $\Omega(q^2)$  para los demás casos estudiados son similares a estas y por eso se omiten.

Tabla 1

$pH$	Tamaño en nm (DLS, capítulo 1)	$\Omega \sim [q^2]^\alpha$
Látex MP3	$\sim 180$	$1.06 \pm 0.03$
Libre	230	$1.04 \pm 0.01$
4.61	230	$1.12 \pm 0.03$
4.21	$\sim 300$	$1.19 \pm 0.03$
4.00	$\sim 700$	$1.25 \pm 0.02$
3.81	$\sim 850$	$1.59 \pm 0.02$
3.48	$\sim 1050$	$1.62 \pm 0.01$
3.36	$\sim 1100$	$1.73 \pm 0.09$
3.10	$\sim 1200$	$2.05 \pm 0.04$

El primer aspecto destacable reside en la linealidad observada entre la frecuencia de relajación asociada a la difusión y el vector de dispersión al cuadrado (figura 4.7). Este comportamiento es característico de sistemas coloidales esféricos y no permeables al fluido. El resultado que se obtuvo para el látex MP3 se muestra en la tabla 1 como referencia. Esto nos indica que en el estado desinflado la hidrodinámica de las partículas de gel es similar a la de una partícula rígida. En este tipo de estados, el microgel no es ópticamente homogéneo (capítulo 3), aunque su hidrodinámica, y por tanto su difusión, corresponda a un modelo de partícula impermeable al solvente.

La disminución del  $pH$  conduce al inflado de las partículas, que a su vez se manifiesta en la difusión de las partículas iónicas mediante la pérdida de linealidad entre  $\Omega$  y  $q^2$  (figura 4.8). El sistema se comporta, desde el punto de vista de la difusión, como un polímero, corroborando las predicciones de Pincus y *col.* [26]. Entonces, el microgel es equivalente a un polímero constituido por un conjunto de cadenas gaussianas. Los puntos de entrecruzamiento, al ser escasos, no se manifiestan en la dinámica de las partículas de gel, al menos en la escala espacial de observación característica de la luz visible. En consecuencia, los microgeles poco entrecruzados en el límite de bajo apantallamiento, cuando compiten las contribuciones a la presión osmótica total debidas a los contraiones y a la elasticidad del sistema, mantienen su carácter discreto, presentando una dinámica similar a los polímeros. Este resultado es remarcable, en tanto en cuanto un sistema aparentemente mucho más complejo que un polímero (presenta carga y está entrecruzado), se comporta como tal a efectos de difusión. El motivo de esta aparente contradicción puede residir en la analogía entre el efecto de exclusión de volumen en un polímero y la contribución debida a los contraiones en un gel iónico. Nótese, que el efecto de los contraiones en el caso del gel iónico aparece como consecuencia de su carga y del hecho de estar entrecruzado, que son precisamente las diferencias fundamentales entre un polímero



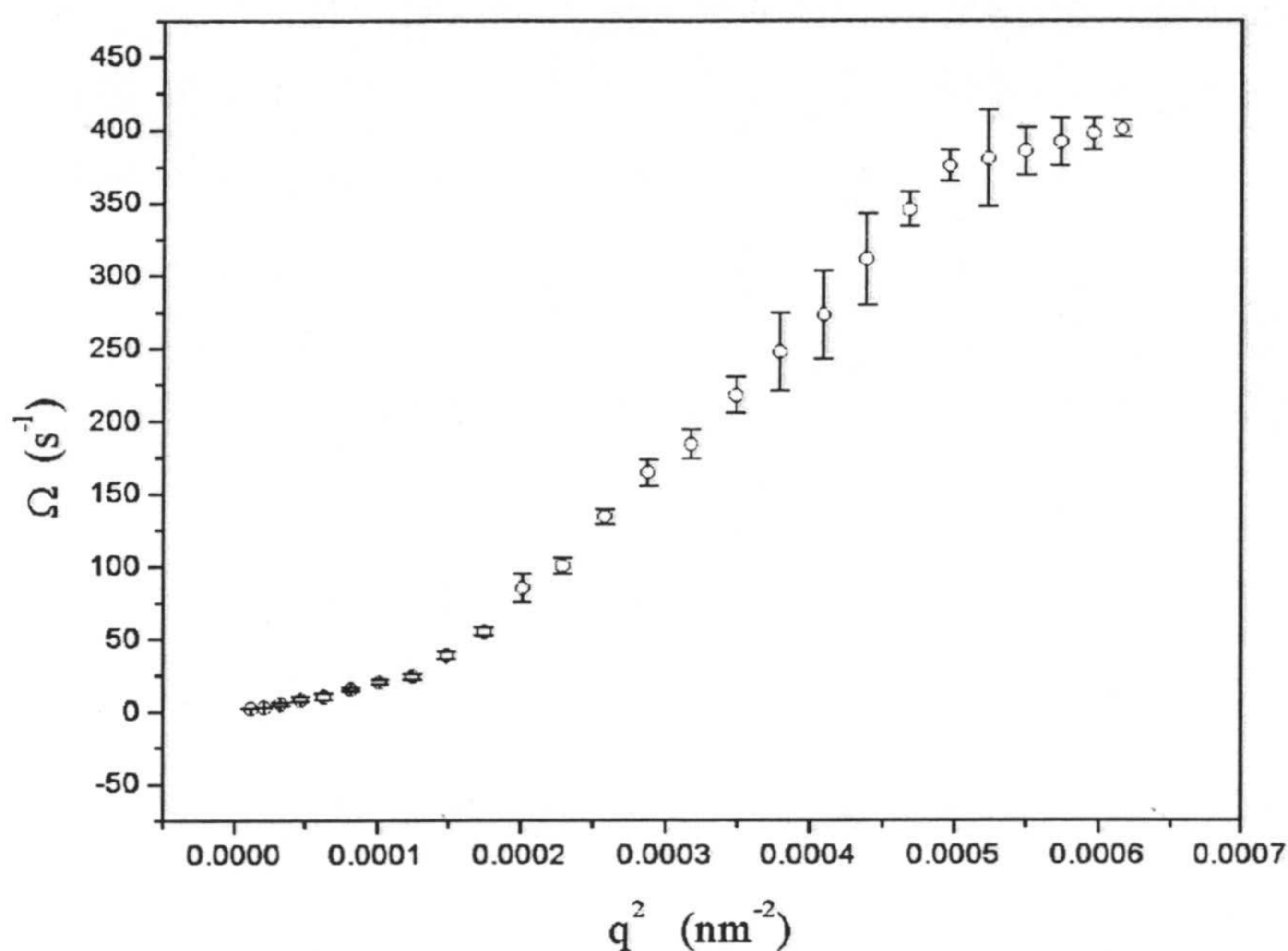


Figura 4.8: Frecuencia de relajación frente al vector de dispersión al cuadrado, para una dispersión de microgeles en un estado inflado (pH 3.81)

y un gel iónico. Cuando ambas contribuciones controlan el inflado del sistema, compiten con la contribución elástica que se opone al mismo. La analogía se pierde cuando el número de puntos de entrecruzamiento es elevado. En esta situación, el movimiento Browniano de los centros de resistencia se restringe y el microgel pierde flexibilidad.

Una vez establecido que la dinámica de las partículas iónicas de gel en el estado inflado es similar a la de los polímeros, resulta interesante prestar atención al valor del exponente que caracteriza la relación potencial entre  $\Omega$  y  $q^2$  en la región intermedia de  $q$ . Como se muestra en la tabla 1,  $\alpha$  pasa de un valor de  $\sim 1$  en el estado desinflado, a  $\sim 1.5$  y posteriormente  $\sim 2$ , conforme la partícula de gel se infla. En términos de los modelos para la dinámica de polímeros esto implicaría que dependiendo del grado de inflado, la difusión del microgel se describiría con el modelo de Zimm o con el modelo de Rouse, respectivamente. Es decir, para estados de inflado intermedios las interacciones hidrodinámicas entre los centros de resistencia son importantes, mientras que a alto inflado el movimiento de unos centros de resistencia no influye sobre el movimiento de los demás. Cualitativamente, este cambio en la hidrodinámica del sistema es coherente, pues con el inflado, aumenta la separación entre centros de resistencia, de manera que la interacción hidrodinámica entre cadenas se reduce. La determinación de la distancia de correlación de los microgeles (que está relacionada con el tamaño de poro de la partícula) sería deseable para confirmar

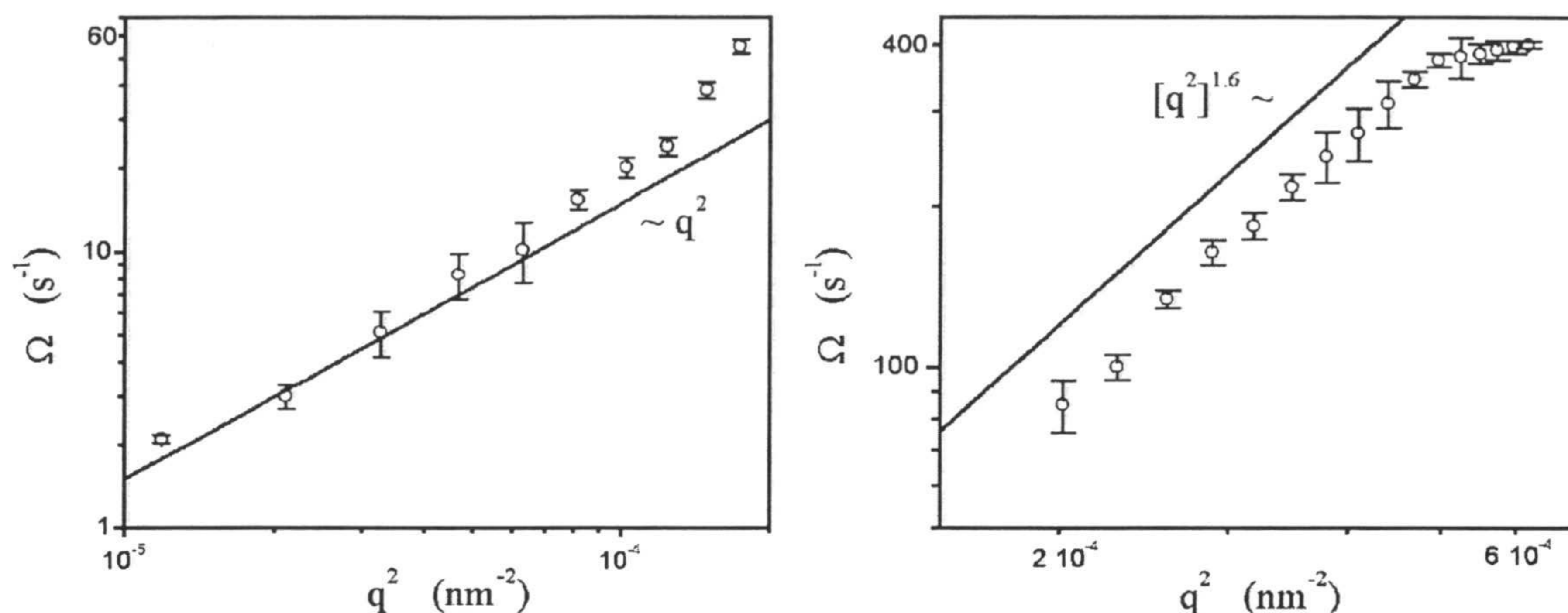


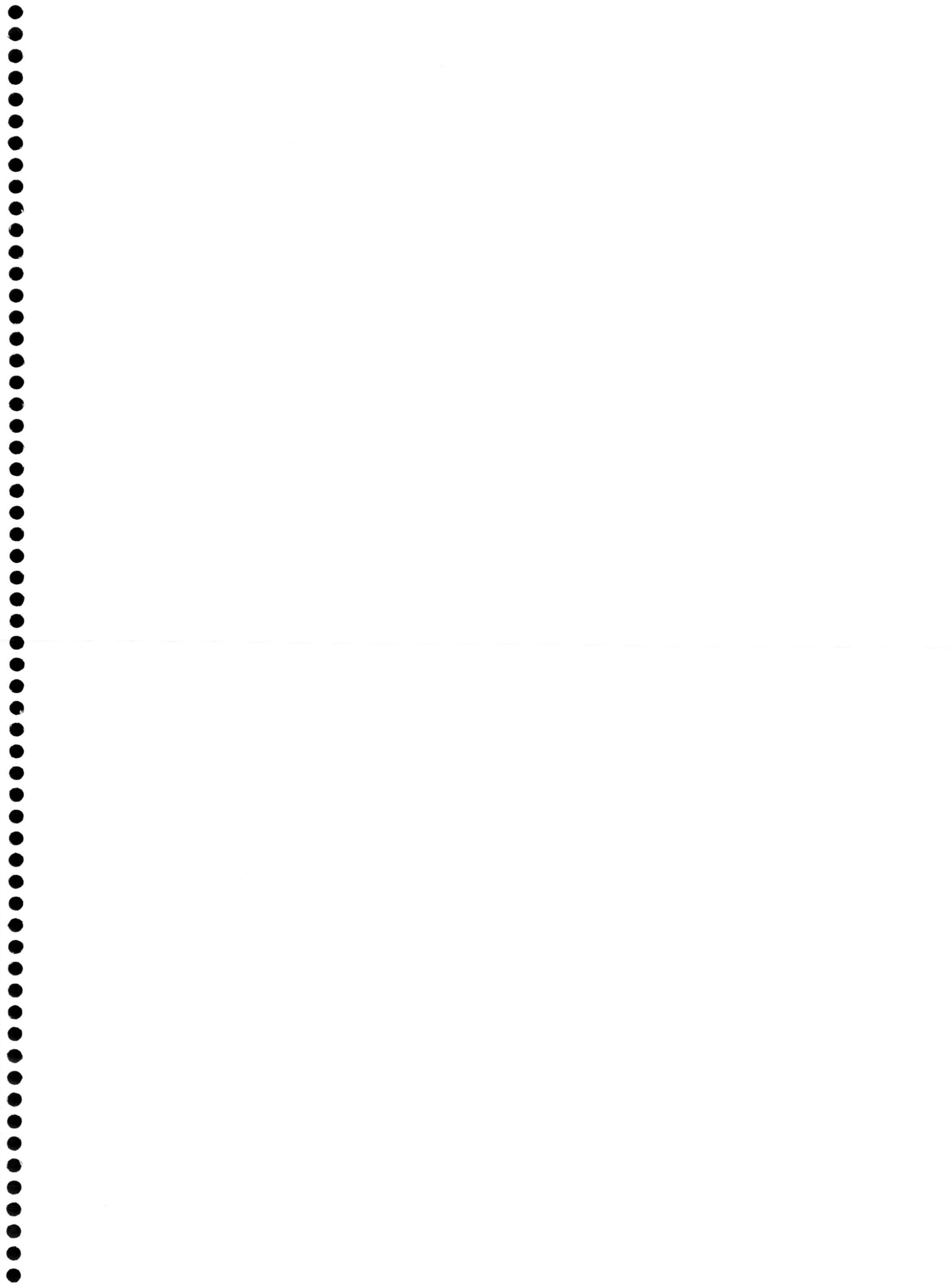
Figura 4.9:  $\Omega$  frente a  $q^2$ , para el estado inflado a pH 3.81. (A) Límite de bajo  $q$  y (B) límite de  $q$  intermedio y alto

estas observaciones. Sin embargo, las escalas espaciales de observación necesarias para ver a estos niveles la estructura interna de los microgeles, pasa por utilizar dispersión de neutrones. De cualquier forma, Pincus y col. [26] encuentran que en límite  $qR > 1$ , la dinámica del sistema se describe por el modelo de Zimm o de Rouse, dependiendo de que el cociente  $(\xi/b)^2$ , con  $\xi$  la distancia de correlación, sea menor o mayor a la unidad, respectivamente. Los resultados obtenidos para el exponente  $\alpha$  apuntan en el sentido de esta predicción, aunque la confirmación cuantitativa de la misma requiera del conocimiento de la distancia de correlación.

Otro aspecto de interés que se deduce de las figuras 4.9A y ??B, corresponde a la desviación que se observa a bajo y alto  $q$  respecto de la ley potencial  $\Omega \sim [q^2]^\alpha$ . El comportamiento a vectores de dispersión bajos está asociado a la difusión del centro de masas del microgel, lo que se pone manifiesto mediante la ley  $\Omega \sim q^2$  observada (figura 4.9A). Las desviaciones a alto  $q$ , parecen estar relacionadas con la aparición del mínimo en los factores de forma presentados en el capítulo 3. En consecuencia, esta región del espacio recíproco podría corresponder al límite  $qb \geq 1$ , en el que la estructura interna del microgel empieza a ser accesible. En ese caso, la desviación observada en la frecuencia de relajación a vectores de dispersión elevados es compatible con las medidas de dispersión estática de luz y corresponde a la difusión de los constituyentes microscópicos del microgel.

En resumen, las partículas iónicas de gel en el régimen dinámico  $1 < qR < 1$  se comportan como esferas rígidas, en el estado desinflado, y como polímeros cuando se inflan. El grado de inflado del sistema se manifiesta a través de la importancia de las interacciones hidrodinámicas entre las cadenas del microgel, pasando de un modelo de

Zimm para un inflado medio, a uno de Rouse para grandes inflados. En el límite  $qR \geq 1$ , la dinámica del sistema está gobernada por la difusión del centro de masas del microgel. En esta región la determinación del diámetro hidrodinámico medio de las partículas de gel es posible, con independencia del grado de inflado.



## Capítulo 5

# MOVIMIENTO DE PARTÍCULAS DE GEL EN EL SENO DE UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO

1. INTRODUCCIÓN
2. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DE PARTÍCULAS *Núcleo-Corteza*
  - 2.1. Planteamiento General del Problema
  - 2.2. Movilidad Electroforética de Partículas Iónicas de Gel poco Entrecruzadas
3. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES
  - 3.1. Dispositivo Experimental
  - 3.2. Condiciones de Medida
4. MICROGELES IÓNICOS EN EL SENO DE UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO
  - 4.1. Inflado del Microgel: Densidad de Carga
  - 4.2. Hidrodinámica

#### 4.3. Comportamiento Electrocinético

*Efecto de la Carga Fija*

*Efecto de la Sal*

#### 5. EN BUSCA DE UN ACUERDO CUANTITATIVO: CONDENSACIÓN DE IONES

##### 5.1. Fundamentos de la Condensación de Iones

##### 5.2. Condensación Iónica en Partículas Rígidas de Poliestireno

*Motivación*

*Determinación Experimental de la Fracción de Iones Condensados*

*Verificación de las Predicciones Teóricas*

##### 5.3. Condensación de Iones en Partículas Iónicas de Gel Desinfladas

## 1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de un campo eléctrico es una forma posible de provocar el movimiento de una entidad cargada y obtener información sobre su estructura y propiedades eléctricas. Sin embargo, se trata de un problema complejo en el que se combinan las propiedades específicas del sistema en consideración y la dificultad intrínseca de cualquier fenómeno electrocinético [97].

En general, se puede afirmar que existen dos grupos de teorías para la electroforesis, dependiendo de si la partícula es o no permeable al medio en el que se encuentra [98]. En el primer caso, la partícula es una estructura polimérica cargada, mientras que en el segundo se trata de una entidad rígida. La situación intermedia la proporcionan las partículas *blandas*: aquellas partículas formadas por un núcleo y por una capa de polielectrolito (figura 5.1).

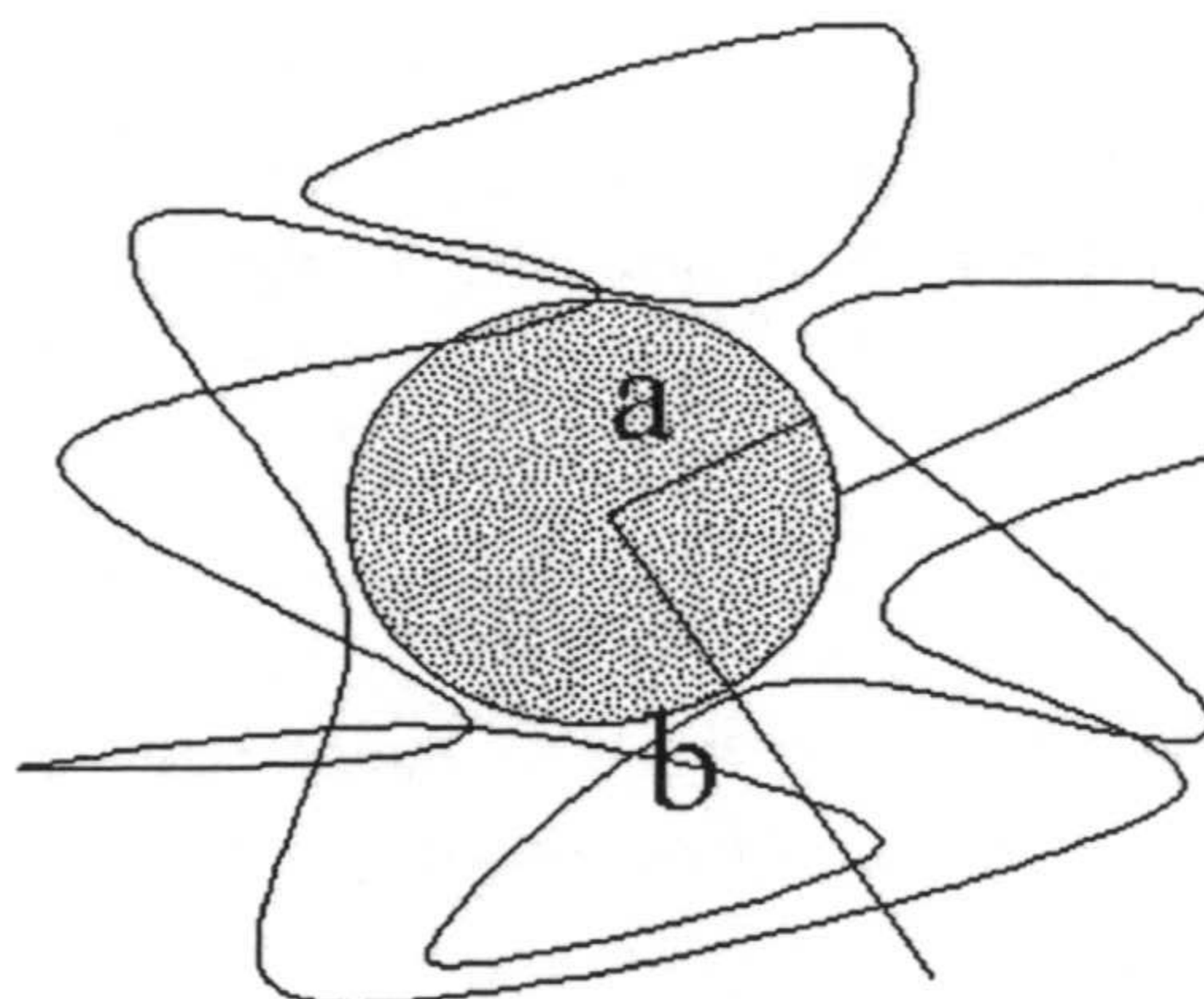


Figura 5.1: Partícula núcleo-corteza.  $a$  y  $b$  son los radios del núcleo y de la partícula, respectivamente

El problema de la electroforesis de este tipo de partículas ha sido abordado recientemente por Ohshima [99]. Uno de los logros de esta teoría consiste en unificar las teorías para partículas rígidas y polielectrolitos, ambos esféricos, que constituyen los casos límite del tratamiento general. Este capítulo se desarrolla en este contexto. Se parte de la teoría general de la electroforesis de partículas *blandas*, particularizando al sistema experimental que es objeto de estudio: partículas de gel poco entrecruzadas con carga superficial y/o interior.

El eje central del capítulo lo constituye la influencia del inflado/desinflado de las partículas sobre su movimiento. Los cambios eléctricos y estructurales originados por los cambios de fase, compiten y determinan la velocidad del microgel. La fenomenología

observada pone de manifiesto esta competencia. Las predicciones teóricas basadas en la adaptación de la teoría general de Ohshima, justifican cualitativamente las tendencias experimentales; sin embargo, proporcionan valores de velocidad mucho mayores que las observadas. El acuerdo cuantitativo se consigue al introducir conceptos de renormalización de la carga, con base física en la condensación de iones. En primer lugar, se verifican las predicciones de la teoría de condensación debida a Levin [100] con diversos sistemas coloidales rígidos, para en un segundo paso extender estas mismas ideas a las partículas de gel.

## 2. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DE PARTÍCULAS Núcleo-Corteza

### 2.1. PLANTEAMIENTO GENERAL DEL PROBLEMA

La velocidad  $U$  de una partícula coloidal en presencia de un campo eléctrico externo débil, está linealmente relacionada con la intensidad del campo mediante la ecuación [101]:

$$\vec{U} = \mu \vec{E} \quad (5.1)$$

donde  $\mu$  se denomina movilidad electroforética. Se trata de un coeficiente de proporcionalidad que contiene información tanto de la carga neta de la partícula coloidal, como de la distribución iónica dentro y fuera de la misma.

Ohshima aborda en [99] el estudio teórico de la electroforesis de partículas esféricas núcleo-corteza (figura 5.1). Uno de los logros de esta teoría general es que engloba como casos límite las teorías anteriores para partículas rígidas o polielectrolitos esféricos. El tratamiento es totalmente general, de manera que la particularización del modelo a problemas concretos, permite una visualización clara de las hipótesis que se asumen. En este sentido, la teoría proporciona una visión global del problema de la electroforesis.

El movimiento del fluido se describe mediante las ecuaciones de Navier-Stokes, despreciando los términos inerciales (bajo número de Reynolds). Además, se considera que el flujo es estacionario y que el medio de suspensión es incompresible. En estas condiciones, el fluido satisface las siguientes ecuaciones:

$$\eta \nabla \times \nabla \times \vec{u}(\vec{r}) + \nabla p(\vec{r}) + \rho_{el} \nabla \psi(\vec{r}) + \sum_j \vec{F}_j = 0 \quad , \quad a < r < b \quad (5.2)$$



$$\eta \nabla \times \nabla \times \vec{u}(\vec{r}) + \nabla p(\vec{r}) + \rho_{el} \nabla \psi(\vec{r}) = 0 \quad , \quad r > b \quad (5.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}) = 0 \quad (5.4)$$

donde  $a$  y  $b$  son el radio del núcleo y de la partícula, respectivamente;  $\vec{u}(\vec{r})$  es la velocidad del fluido en la posición  $\vec{r}$ ;  $p(\vec{r})$  es la presión y  $\rho_{el}$  la densidad de carga asociada a los iones móviles.  $\psi(\vec{r})$  es el potencial eléctrico y  $\sum_j \vec{F}_j$  es la fuerza total de rozamiento, que es suma de las fuerzas de rozamiento del fluido con cada centro de resistencia de la capa de polielectrolito. Como se puede observar, esta fuerza de rozamiento sólo aparece en la ecuación 5.2 correspondiente a la corteza de la partícula. Por otra parte, la expresión 5.4 es la ecuación de continuidad para un flujo incompresible.

Como se estableció en el capítulo 4, la fuerza  $\vec{F}_j$  que el fluido ejerce sobre el centro de resistencia  $j$ , depende en general de su velocidad y de las velocidades de los demás. En concreto:

$$\vec{F}_j = \sum_k \overline{\overline{\Gamma_{jk}}} \cdot \vec{u}_k(\vec{r}) \quad (5.5)$$

donde la sumatoria se realiza a todos los centros de resistencia de la capa de polielectrolito y  $\overline{\overline{\Gamma_{jk}}}$  es el tensor de fricción. En el caso de la difusión, estas matrices son diagonales tanto si el modelo de polímero asociado a la capa de polielectrolito es el de Rouse o el de Zimm en la aproximación de promedio (expresiones 4.25 y 4.55). Esta condición se mantiene, si el campo de fuerzas externo que se aplica es débil, en tanto en cuanto no conduzca a la deformación de la capa de polielectrolito [97]. Además, cuando la partícula está en presencia de un campo de fuerzas externo, las velocidades  $\vec{u}_k(\vec{r})$  son aproximadamente iguales. Teniendo en cuenta estos hechos, la fuerza total que aparece en la ecuación 5.2 se reduce a:

$$\sum_j \vec{F}_j = \gamma \vec{u}(\vec{r}) \quad (5.6)$$

con  $\gamma$  el coeficiente de fricción total, que expresa la proporcionalidad de la fuerza de rozamiento con la velocidad de la partícula y que además contiene información sobre las interacciones hidrodinámicas entre los centros de resistencia del polielectrolito.

El flujo iónico se modela teniendo en cuenta el movimiento del fluido (proceso de convección) y los gradientes en el potencial químico  $\mu_i(\vec{r})$  (procesos de difusión y conducción). La velocidad  $\vec{v}_i(\vec{r})$  asociada a los iones de la especie iónica  $i$  será por tanto igual a:

$$\vec{v}_i = \vec{u} + \frac{1}{\lambda_i} \nabla \mu_i(\vec{r}) \quad (5.7)$$

con

$$\mu_i(\vec{r}) = \mu_i^\infty + z_i e \psi(\vec{r}) + k T \ln n_i(\vec{r}) \quad (5.8)$$

En estas ecuaciones,  $\lambda_i$ ,  $z_i$  y  $n_i(\vec{r})$  son el coeficiente de resistencia, la valencia y la concentración en número de los iones tipo  $i$ , respectivamente. Además, para cada especie iónica se debe cumplir el principio de conservación de la masa, que se expresa a través de la ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot (n_i(\vec{r}) \vec{v}_i(\vec{r})) = 0 \quad (5.9)$$

Las condiciones de contorno que deben satisfacer las velocidades del fluido y de los iones, se resumen en la siguientes expresiones:

$$\vec{u} \rightarrow 0 \quad \text{en} \quad r = a \quad (5.10)$$

$$\vec{u} \rightarrow -\vec{U} \quad \text{en} \quad r \rightarrow \infty \quad (5.11)$$

$$\vec{v}_i \cdot \hat{n} |_{r=a} = 0 \quad (5.12)$$

que establecen las condiciones de adherencia del fluido sobre el núcleo de la partícula y su impermeabilidad a los iones.

Por otra parte, la electrostática del sistema se expresa mediante la ecuación de Poisson, dentro y fuera de la capa de polielectrolito:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = \frac{\rho_{el}}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{\rho_{fija}}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad a < r < b \quad (5.13)$$

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = \frac{\rho_{el}}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad r > b \quad (5.14)$$

donde las densidades de carga debidas a los iones móviles y fijos se expresan:

$$\rho_{el} = \sum z_i e n_i(\vec{r}) \quad (5.15)$$

$$\rho_{fija}(\vec{r}) = \rho_{fija}(r) = Z e N_A \rho(r) \quad (5.16)$$

La diferencia entre las ecuaciones 5.13 y 5.14 se debe al término adicional que aparece en 5.13 y que está asociado a la presencia de carga fija en la corteza de la partícula. La expresión 5.16 asume que esta densidad de carga tiene simetría esférica. Además,  $Z$  es la valencia de los grupos iónicos del polielectrolito y  $N_A$  el número de Avogadro, de manera que  $\rho$  se expresa en moles por unidad de volumen.

Las ecuaciones 5.2-5.4, 5.7-5.9 y 5.13-5.16 son las ecuaciones fundamentales que gobiernan la electroforesis de una partícula esférica, constituida por un núcleo rodeado por una cierta corteza de polielectrolito. A partir de aquí, Ohshima [99] asume que el campo eléctrico aplicado es débil y por tanto linealiza las ecuaciones. Esta linealización posibilita la resolución del problema, en términos de una expresión integrodiferencial para la movilidad electroforética. En el límite  $a \rightarrow 0$  correspondiente a una partícula sin núcleo, esa expresión general para la movilidad electroforética adopta la siguiente expresión [99]:

$$\begin{aligned} \mu = & \frac{2}{b} h(b) + \frac{b^2}{9} \int_b^\infty \left( 1 - \frac{3r^2}{b^2} + \frac{2r^3}{b^3} \right) G(r) dr - \\ & - \frac{2}{3\lambda^2} \int_0^b \left( \frac{r^3}{b^3} - \frac{\cosh(\lambda r) - \frac{\sinh(\lambda r)}{\lambda r} r}{\cosh(\lambda b) - \frac{\sinh(\lambda b)}{\lambda b} b} \frac{r}{b} \right) G(r) dr + \\ & + \frac{2}{3\lambda^2} \left( 1 - \frac{b\lambda}{3} \frac{\sinh(\lambda b)}{\cosh(\lambda b) - \frac{\sinh(\lambda b)}{\lambda b}} \right) \int_b^\infty \left( 1 - \frac{r^3}{b^3} \right) G(r) dr \end{aligned} \quad (5.17)$$

donde

$$\lambda = \left( \frac{\gamma}{\eta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.18)$$

y

$$h(b) = \frac{3}{2\eta\lambda^2 b^2} \int_0^b \rho_{fix} r^2 dr \quad (5.19)$$

La función radial  $G(r)$  y la constante  $h(b)$  contienen la información eléctrica de la partícula. Para potenciales bajos y densidad de carga fija uniformemente distribuida ( $\rho_{fija}(r) = \rho_{fija}$ ),  $G(r)$  adopta la expresión siguiente:

$$G(r) = \frac{\epsilon_o \epsilon_r \kappa^2}{\eta} \frac{d}{dr} \psi^{(o)} \quad (5.20)$$

donde  $\psi^{(o)}$  es el potencial eléctrico en el equilibrio, es decir, en la ausencia de campo eléctrico externo. La constante  $\kappa$  incorpora la concentración iónica del medio y corresponde al inverso de la denominada longitud de Debye. Su expresión es:

$$\kappa = \left( \frac{1}{\epsilon_o \epsilon_r kT} \sum_i z_i^2 e^2 n_i^{solucion} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.21)$$

## 2.2. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DE PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL POCO ENTRECruzADAS

La expresión 5.17 corresponde a una partícula esférica sin núcleo. Su resolución requiere la especificación de la distribución de carga en la partícula. Estas condiciones, particularizarán la ecuación general para la movilidad electroforética al sistema experimental que es objeto de estudio; en particular, partículas iónicas de gel poco entrecruzadas y con densidades de carga, superficial y volúmica, uniformes.

Se trata de un microgel que posee carga superficial y carga interior para valores de  $pH$  inferiores a un valor concreto,  $pH_t$ . Por encima de  $pH_t$ , las partículas están en un estado desinflado y sólo presentan carga en su superficie. Sin embargo, para  $pH < pH_t$  el microgel se infla como consecuencia de la ionización de los grupos de la red polimérica. En esta región, por lo tanto, la densidad de carga total se debe a la carga superficial y a la interior. Estas particularidades se pueden resumir en la siguiente expresión para la densidad volúmica de carga:

$$\rho_{fija} = \begin{cases} \frac{3\sigma_s(pH)}{r} \delta(r - b) & , \quad pH \geq pH_t \\ \frac{3\sigma_s(pH)}{r} \delta(r - b) + \rho_{in}(pH) & , \quad pH < pH_t \end{cases} \quad (5.22)$$

donde  $\rho_{in}$  y  $\sigma_s$  son las densidades de carga interior y superficial, respectivamente.

Con la distribución de carga especificada, el potencial eléctrico total en el equilibrio, se puede considerar suma de dos contribuciones (asumiendo el principio de superposición): una debida a la carga superficial,  $\psi_s^{(o)}$ , y otra que es consecuencia de la carga interior,  $\psi_{in}^{(o)}$ . Estos potenciales pueden obtenerse analíticamente resolviendo la correspondiente ecuación de Poisson linealizada junto con las condiciones de contorno siguientes [99, 102]:

$$\begin{aligned} \psi_s^{(o)}, \psi_{in}^{(o)} &\rightarrow 0 \quad \text{en } r \rightarrow \infty \\ \frac{d\psi_s^{(o)}}{dr}, \frac{d\psi_{in}^{(o)}}{dr} &\rightarrow 0 \quad \text{en } r \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (5.23)$$

La introducción de las expresiones para los potenciales eléctricos  $\psi_s^{(o)}$  y  $\psi_{in}^{(o)}$  en la ecuación 5.20, y de esta función en la expresión para la movilidad electroforética 5.17, conduce al siguiente resultado final [103]:

$$\mu = \begin{cases} \mu_s & , \quad pH \geq pH_t \\ \mu_s + \mu_{in} & , \quad pH < pH_t \end{cases} \quad (5.24)$$

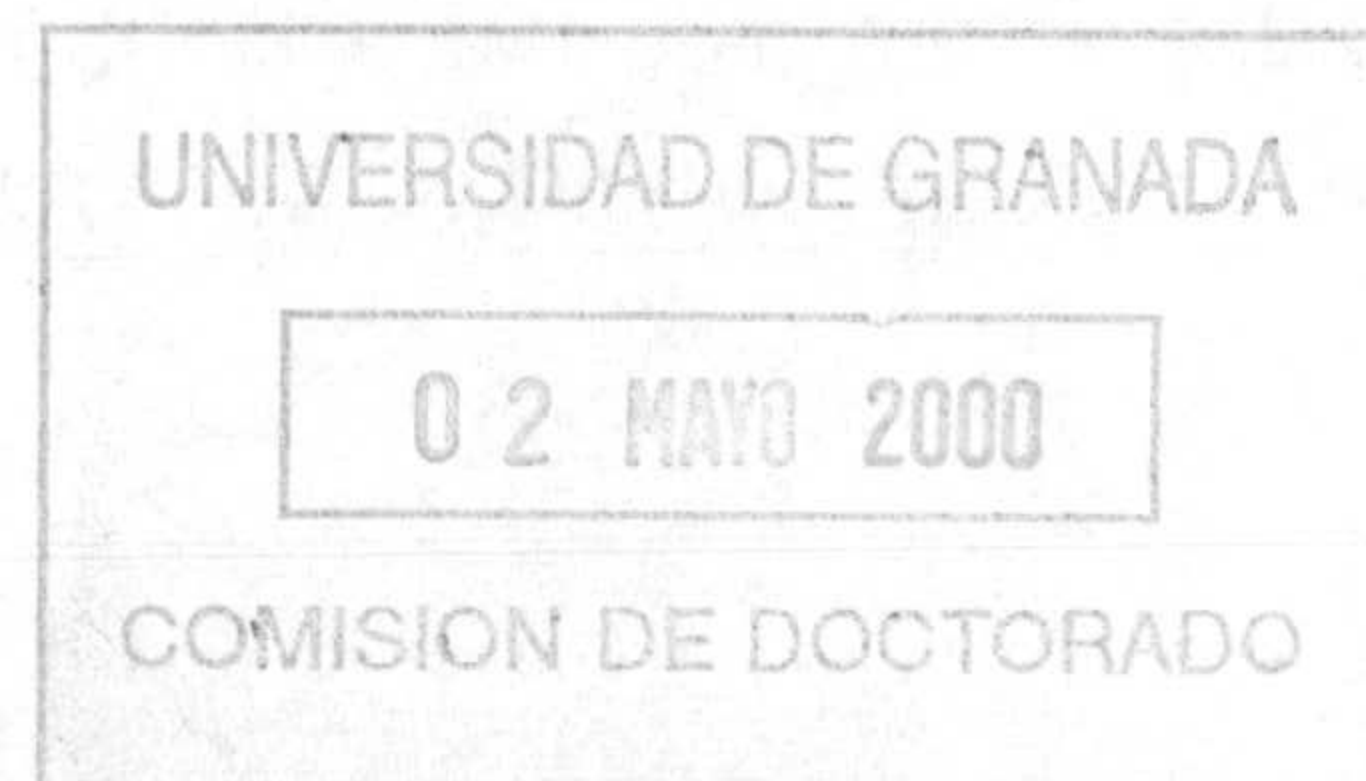
con

$$\mu_s = \frac{\sigma_s}{\eta\lambda^2} \left[ \frac{3}{b} + \frac{8\pi}{b} \left( 1 - \frac{\lambda b}{3} \frac{\sinh(\lambda b)}{\cosh(\lambda b) - \frac{\sinh(\lambda b)}{\lambda b}} \right) + \frac{8\pi b \lambda^2}{3(1 + \kappa b)} \right] \quad (5.25)$$

y

$$\begin{aligned} \mu_{in} = \frac{\rho_{in}}{\eta\lambda^2} &\left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\lambda^2}{\kappa^2} \left( 1 + \exp[-2\kappa b] - \frac{1 - \exp[-2\kappa b]}{\kappa b} \right) + \right. \\ &+ \frac{1}{3} \frac{\lambda^2}{\kappa^2} \frac{1 + (\kappa b)^{-1}}{\lambda^2 \kappa^{-2} - 1} \left( \frac{\lambda}{\kappa} \frac{1 + \exp[-2\kappa b] - (1 - \exp[-2\kappa b]) (\kappa b)^{-1}}{(1 + \exp[-2\lambda b]) (1 - \exp[-2\lambda b])^{-1} - (\lambda b)^{-1}} - \right. \\ &\left. \left. - 1 + \exp[-2\kappa b] \right) \right] \quad (5.26) \end{aligned}$$

Es importante resaltar que el modelo descrito es sólo válido para potenciales bajos. En estas condiciones la ecuación de Poisson puede resolverse analíticamente, proporcionando las ecuaciones 5.24, 5.25 y 5.26 para la movilidad electroforética. Como se deduce de estas expresiones, la movilidad del microgel depende (i) del rozamiento del fluido con los centros de resistencia de la partícula y (ii) de las densidades de carga superficial e interior, linealmente.



### 3. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

#### 3.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y TÉCNICA DE MEDIDA

El dispositivo experimental empleado en este trabajo para medir la movilidad electroforética de las partículas de gel está comercializado por la casa Malvern Instruments, con el nombre Zetamaster-S [104]. Este equipo permite también determinar el coeficiente de difusión de las entidades coloidales (capítulos 1 y 2).

En general, la técnica experimental que emplea el equipo de medida para determinar la movilidad electroforética se conoce como electroforesis doppler (*laser doppler electrophoresis*) [104]. Básicamente, consiste en generar la función de autocorrelación normalizada de campos asociada a la luz que dispersa una partícula coloidal en su movimiento bajo la acción de un campo eléctrico externo.

Los componentes fundamentales del dispositivo se encuentran en su unidad óptica (figura 5.2). La fuente de luz es un láser de He-Ne, con 2 mW de potencia y que opera a una longitud de onda de 632.8 nm. La luz que procede de él, se desdobra en dos haces que se hacen interceptar en un punto interior de la célula de medida. Uno de los haces está alineado con el conjunto receptor (haz de referencia) y el otro pasa a través de la muestra, sufriendo dispersión.

Tanto la luz dispersada como la procedente del haz de referencia se recogen en un fotomultiplicador, de tiempo de respuesta 50 ns. La señal de éste, se lleva a un correlador digital que se emplea para medir la intensidad y la función de autocorrelación de la luz dispersada. La detección exclusiva de la luz dispersada por la muestra se consigue reduciendo la intensidad del haz de referencia con un atenuador, de manera que la fluctuación en intensidad que se detecta corresponde solamente a la luz dispersada por la suspensión coloidal (figura 5.3). Finalmente, la función de autocorrelación se introduce en un ordenador para el análisis posterior del movimiento de las partículas.

Como ya se ha mencionado, la luz que proviene del láser se divide en dos haces, que posteriormente se cruzan en un punto de la célula de electroforesis. Esta región de cruce define el llamado volumen de prueba. En esta zona se forman una serie de franjas de interferencia, que son paralelas a la bisectriz del ángulo que forman los dos haces. La disposición de los electrodos en la célula es tal que el campo eléctrico que crean lleva una dirección perpendicular a la mencionada bisectriz, por lo que el movimiento de las partículas es perpendicular a las franjas de interferencia (figura 5.3). Así pues, las partículas atraviesan una sucesión de zonas iluminadas y oscuras al transitar a través

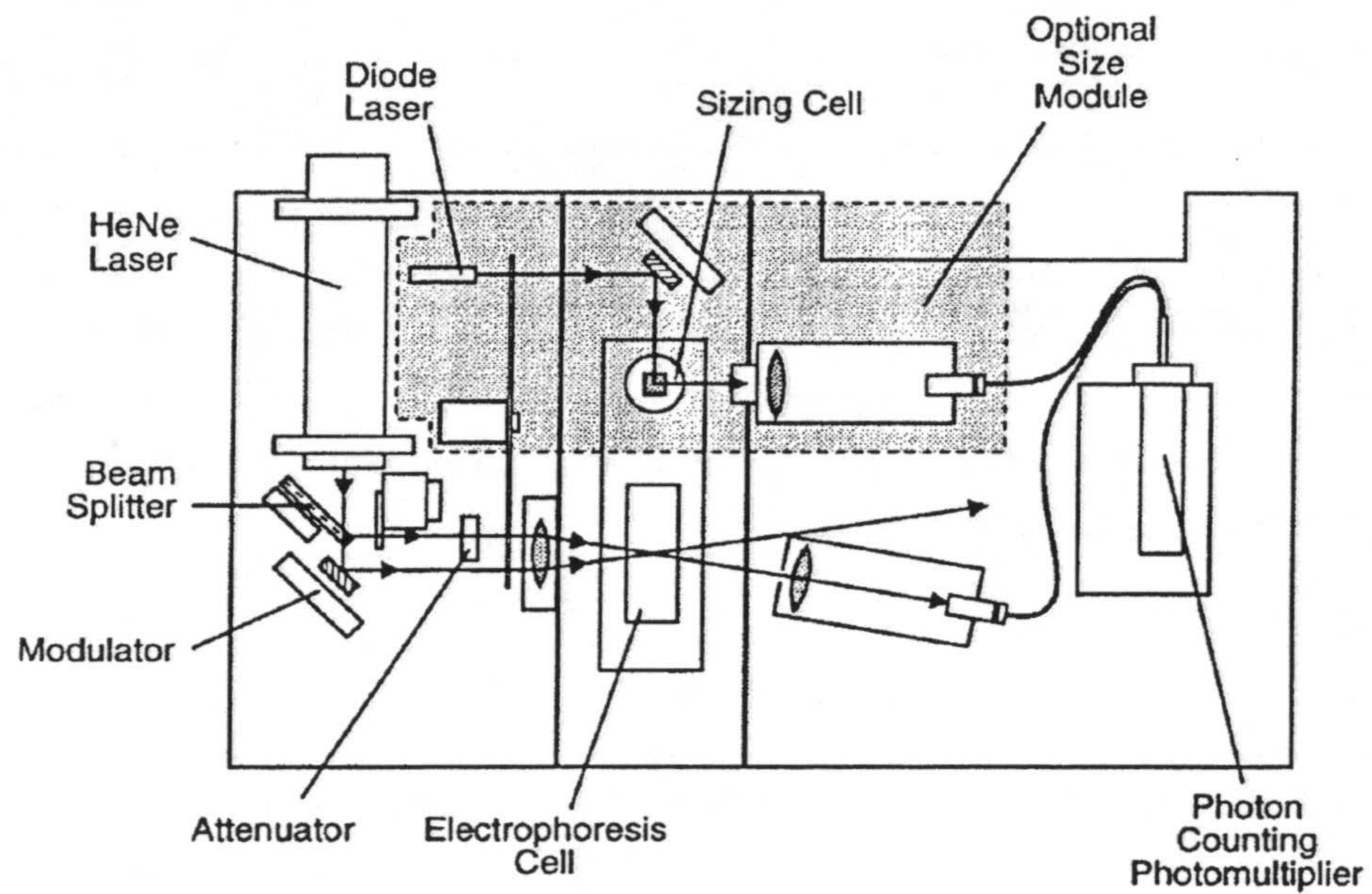


Figura 5.2: Sistema óptico del Zetamaster-S

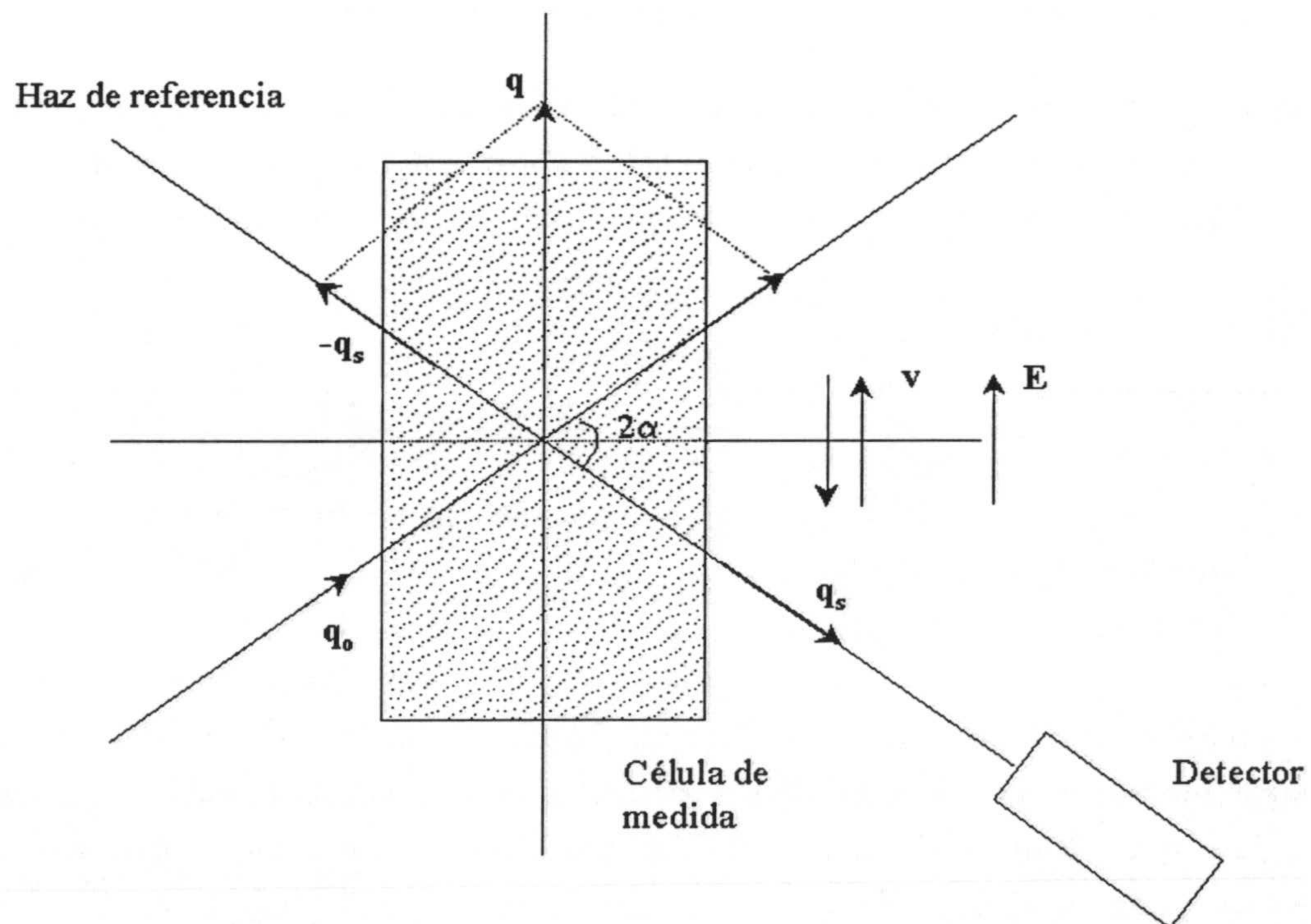


Figura 5.3: Esquema básico para la medida de movilidad electroforética

del volumen de prueba, de manera que la frecuencia de iluminación será función de la velocidad propia de las partículas.

Normalmente, se aplica una pequeña modulación a uno de los dos haces de luz (figura 5.2). De esta forma se consigue establecer una diferencia conocida en la frecuencia de las dos ondas que interfieren en el volumen prueba. La consecuencia es un patrón de interferencias que se mueve en una dirección paralela al movimiento de las partículas, con una velocidad ( $v_{franja}$ ) que depende de la diferencia de frecuencia de las dos ondas (frecuencia de modulación,  $f_{mod}$ ), del espaciado entre franjas ( $s$ ) y del ángulo con el que se cruzan los haces ( $2\alpha$ ). Concretamente:

$$v_{franja} = f_{mod} s \operatorname{sen} \alpha \quad (5.27)$$

Esta expresión es justamente la velocidad de grupo de la onda que resulta de la interferencia de los dos haces de luz. Las partículas al atravesar las franjas iluminadas dispersarán luz, de manera que la onda dispersada tendrá una frecuencia igual a la frecuencia de modulación. Esto es:

$$\vec{E}_{dispersado}(t) \propto \exp \{-i [\omega_{mod} t - \vec{q} \cdot \vec{r}(t)]\} \quad (5.28)$$

donde  $\vec{q}$  es el vector de dispersión. La función de autocorrelación de campos asociada a la luz dispersada, se obtiene a partir de la onda anterior y corresponde a una función coseno amortiguada [105, 106]. En el caso considerado, la frecuencia de esta función es igual a:

$$\omega = \omega_{mod} + \vec{q} \cdot \vec{v} \quad (5.29)$$

de forma que, las partículas que tengan carga nula y que por tanto, permanezcan estacionarias en la célula, dispersarán luz de componente Doppler igual a la frecuencia de modulación. Aquellas otras partículas, cuya carga les obligue a moverse en el mismo sentido que el conjunto de franjas, producirán una señal Doppler de frecuencia más baja que la de modulación y las que tengan carga opuesta, producirán una señal de frecuencia mayor (figura 5.3). La amortiguación de la función coseno es consecuencia de diversos factores que pueden influir en la velocidad de las partículas (movimiento browniano, desigual distribución de carga, polidispersidad ...). En general, el término de amortiguación tiene la forma de una exponencial decreciente, aunque no siempre es una función simple.

La modulación de los haces de luz permite la detección de desplazamientos Doppler pequeños, ocasionados por velocidades de partícula bajas. Este es el motivo fundamental por el que se elige que las ondas que interfieren tengan frecuencias ligeramente diferentes



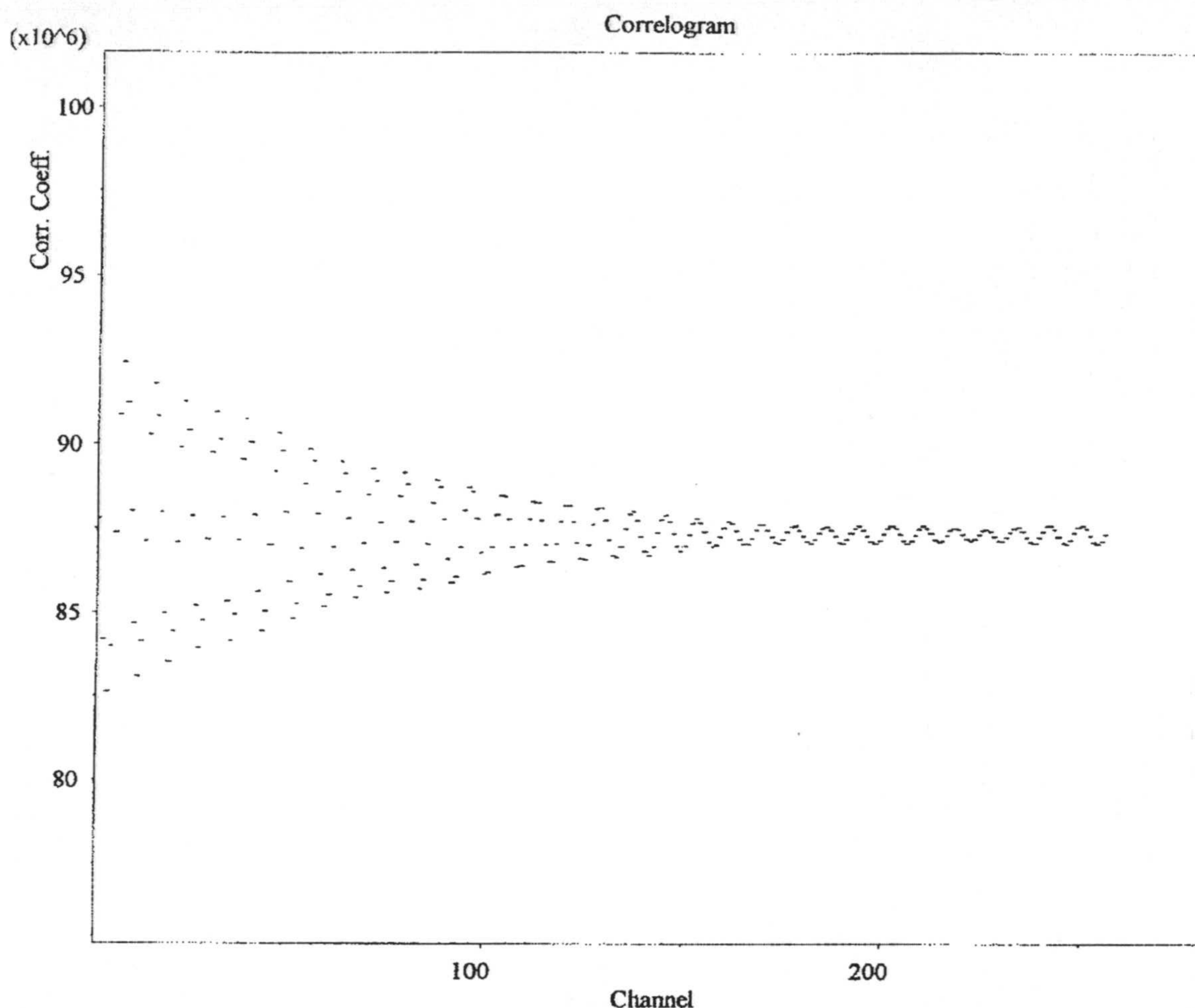


Figura 5.4: *Función de autocorrelación en intensidades*

y no iguales. En el caso de que las frecuencias fueran iguales, los desplazamientos Doppler se producirían respecto a la frecuencia de las ondas que interfieren (del orden de  $10^{14}$  Hz) y no en relación a la frecuencia de modulación ( $\sim 10^3$  Hz), de manera que para que el cambio en frecuencia originado por el movimiento de las partículas fuese apreciable, las velocidades de éstas deberían ser bastante más elevadas que las que se podrían determinar si se introduce una modulación entre los haces de luz.

A continuación, se presentará el resultado de una medida para una suspensión coloidal patrón, comercializada por la casa Malvern Instruments con el nombre AZ55.

Inicialmente, el dispositivo realiza un conjunto de operaciones previas a la aplicación del campo eléctrico. Se comparan el voltaje aplicado y el detectado, se verifica que el número de cuentas recibidas por unidad de tiempo es adecuado, se establece una medida preliminar de la difusión de las partículas ... Entonces, se aplica el campo eléctrico

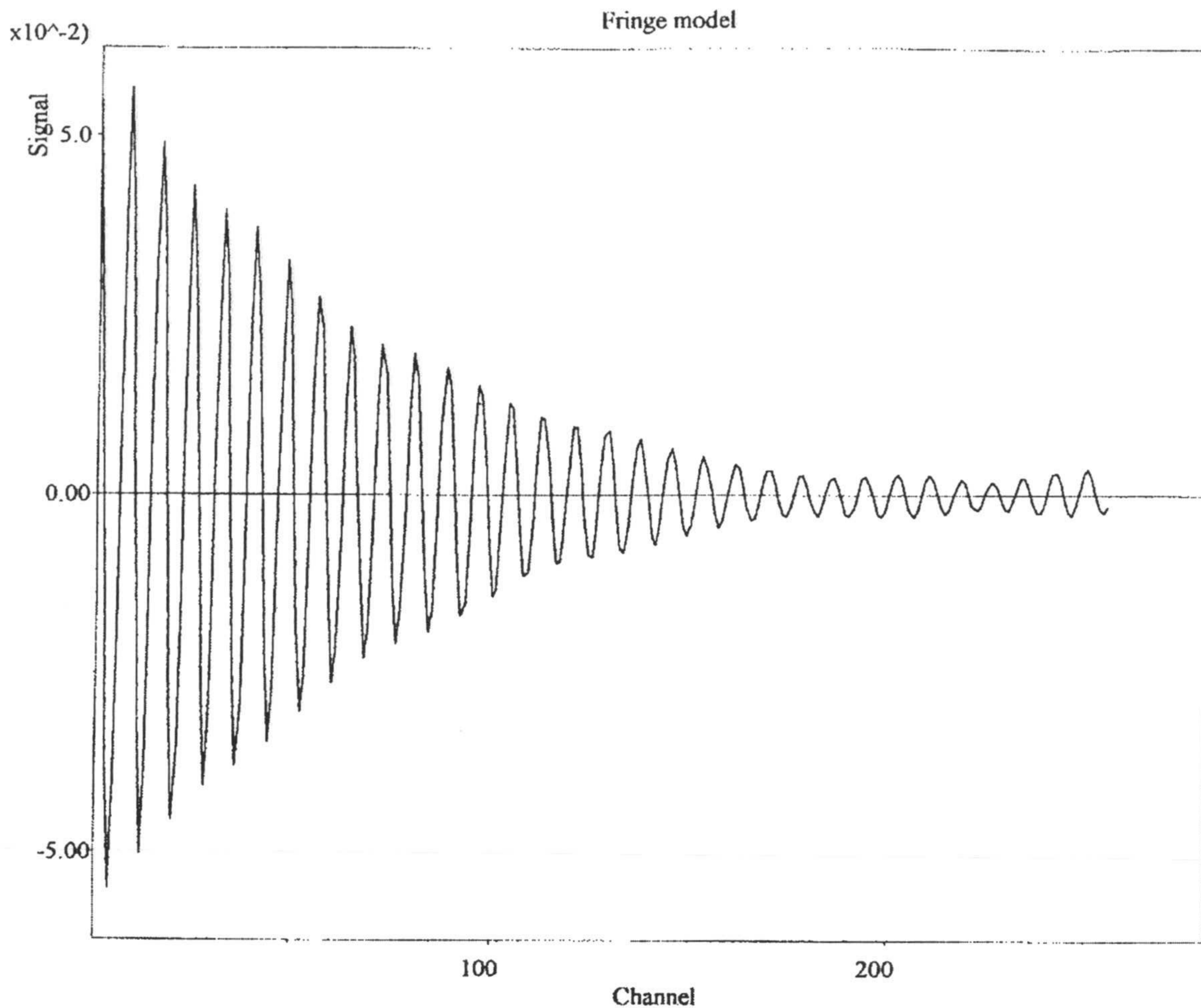


Figura 5.5: Ajuste de la función de autocorrelación normalizada de campos

y comienza la construcción de la función de autocorrelación. Lo primero que hace el Zetamaster es seleccionar el tiempo de muestreo, teniendo en cuenta que éste debe ser suficientemente pequeño como para no exceder el tiempo de fluctuación de la señal, y al mismo tiempo lo bastante grande como para que el número de cuentas recibidas sobre el detector sea suficiente. El dispositivo prueba con un tiempo de muestreo pequeño y si describe bien la fluctuación de la señal, probará con un tiempo mayor, buscando que la estadística sobre la que construye la función de autocorrelación sea máxima.

Una vez obtenida la función de autocorrelación en intensidades, se calcula la normalizada de campos y se realiza un ajuste a una función coseno amortiguado (figuras 5.4 y 5.5).

Se hace entonces la transformada de Fourier, pasando al dominio de la frecuencia (figura 5.6). Como se puede observar, la función de correlación medida corresponde a

una única frecuencia, de valor superior a 300 Hz. La frecuencia de modulación que se aplica al haz de referencia es de 250 Hz. Entonces, las partículas se mueven en sentido contrario al patrón de interferencias. En el Zetamaster-S, el campo eléctrico aplicado tiene inicialmente el mismo sentido que el patrón de interferencias, de manera que en este caso las partículas tienen carga negativa. El paso final consiste en utilizar la expresión 5.29 para obtener la movilidad electroforética de las partículas, que efectivamente es negativa y de valor algo inferior  $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V s})$  (figura 5.7).

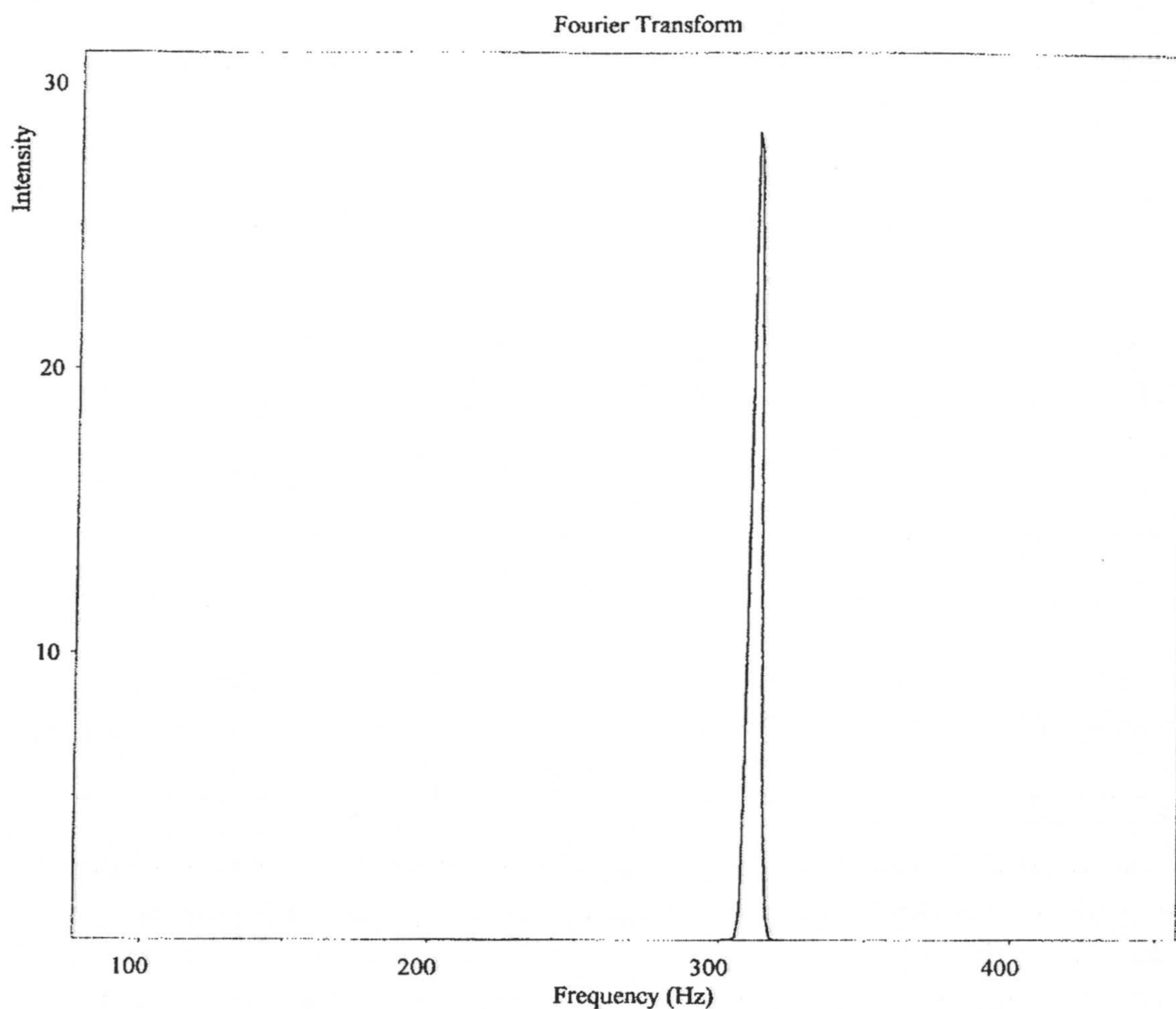


Figura 5.6: Transformada de Fourier de la función de autocorrelación normalizada de campos

Finalmente, resulta interesante comentar como se solventan los efectos asociados a la posible polarización de los electrodos por la aplicación del campo eléctrico y el denominado efecto electrosmótico asociado al perfil de velocidades que se establece en el fluido, como consecuencia del movimiento de las partículas. Ambos problemas son perjudiciales a la hora de medir movilidades electroforéticas.

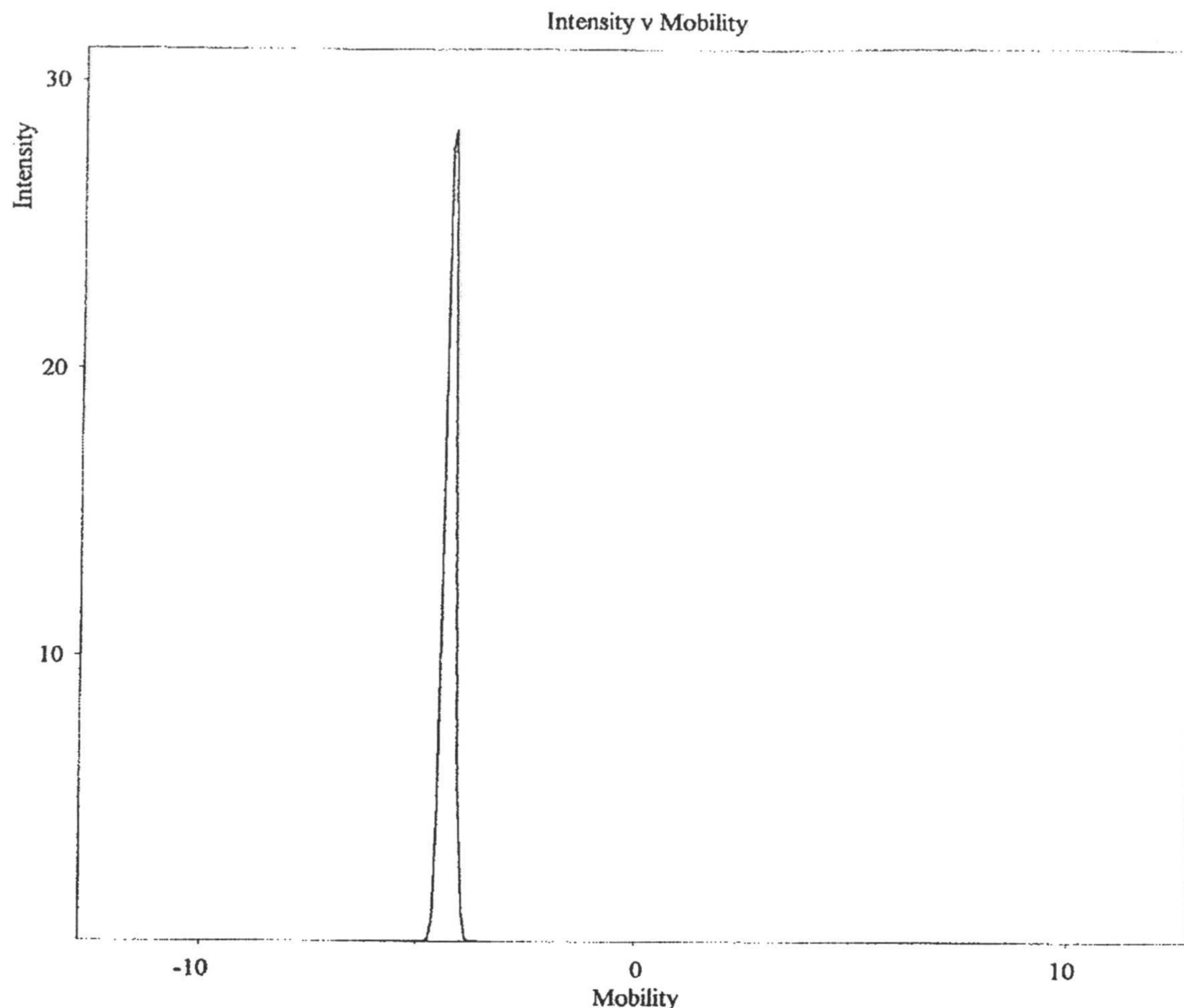


Figura 5.7: Movilidad electroforética de las partículas AZ55, obtenida utilizando el resultado mostrado en la figura 5.6 y la ecuación 5.29

El problema de la polarización de los electrodos se solventa invirtiendo periódicamente el campo eléctrico aplicado. En el caso del Zetamaster, esta operación se realiza con una frecuencia de 2 Hz. Simultáneamente, se invierte la fase del modulador, de manera que la función de autocorrelación pueda ser integrada tanto tiempo como sea necesario hasta producir un espectro de frecuencias estable.

El efecto electroosmótico conduce al establecimiento de un perfil de velocidades en el medio de suspensión. En concreto, el fluido arrastrado por las partículas coloidales vuelve por las paredes en sentido contrario [105]. Sólo en la región donde ambos flujos se cancelan, la medida de la movilidad electroforética será correcta. Esta situación se consigue haciendo que los haces de luz interesecten en esa zona, que se denomina nivel estacionario.

## 3.2. CONDICIONES DE MEDIDA

La concentración de partículas se optimizó para asegurar dispersión simple (capítulos 2 y 3). Además, se llevó a cabo un barrido en concentración para asegurar la independencia de la movilidad electroforética con el número de partículas. Los resultados se muestran en la figura 5.8. El valor seleccionado fue  $N = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Para el estudio de movilidad frente al  $pH$ , se ajustó la concentración de contraiones del medio a  $1 \text{ mM}$  ( $HCl$ ,  $NaOH$ ,  $NaCl$ ). Cuando la variable independiente era la concentración iónica del medio, el  $pH$  era fijo ajustándose su valor mediante la adición de  $HCl$  o  $NaOH$ .

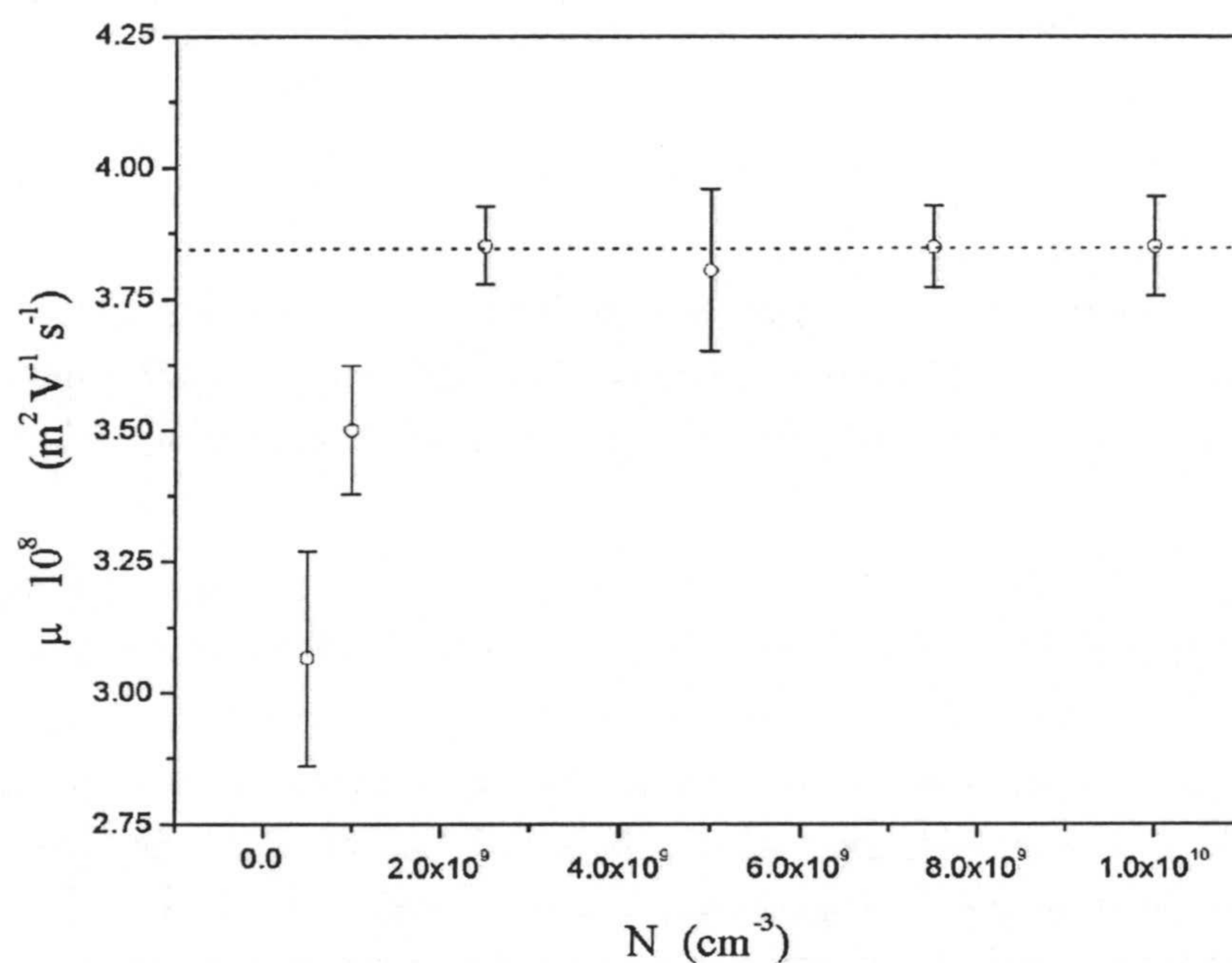


Figura 5.8: Movilidad electroforética de partículas de gel frente a la concentración de las mismas ( $pH$  libre)

## 4. MICROGELES IÓNICOS EN EL SENO DE UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO

### 4.1. INFLADO DEL MICROGEL: DENSIDAD DE CARGA

La movilidad electroforética (expresiones 5.24, 5.25 y 5.26) es una función lineal de las densidades de carga superficial e interior de las partículas. En el capítulo 1 se abordó el inflado del microgel mediante cambios en el  $pH$  y concentración iónica del medio. Ambas magnitudes modifican la carga y el tamaño del microgel, y por tanto influyen en la densidad de carga de las partículas. Resulta entonces conveniente, resumir los resultados que conciernen a la variación de las densidades de carga superficial e interna con el  $pH$  y la concentración iónica del medio.

La carga superficial de las partículas de gel la proporcionan grupos químicos cuya ionización depende del  $pH$  del medio. En concreto, esta carga aumenta con el descenso de  $pH$  hasta aproximadamente  $pH \sim 4.8$ , por debajo del cual permanece constante (figura 1.7). La carga interior del sistema también crece con la disminución del  $pH$ , pero de forma diferente a la superficial: es nula hasta  $pH \sim 4.8$  y crece *abruptamente* por debajo de este valor (figura 1.7).

Por otra parte, el tamaño de las partículas es función de la carga interior y de la concentración iónica del medio. Cuando el inflado se provoca mediante carga, el tamaño es constante a  $pH$ s superiores a  $pH \sim 4.8$ , creciendo a partir de este valor con el incremento de la carga interior de las partículas. Para un valor de carga interior constante, la adición de electrolito modifica el equilibrio osmótico provocando el inflado o desinflado de las partículas, dependiendo de si todos los grupos químicos interiores están o no ionizados. A  $pH \sim 3.4$ , la ionización de los grupos  $2VP$  es prácticamente total, de manera que la adición de sal provoca el desinflado de las partículas. Sin embargo a  $pH \sim 4.2$ , aproximadamente la mitad de los grupos químicos interiores están protonados, de forma que el aumento de la concentración iónica del medio se invierte primero en inflar las partículas, provocando su desinflado a concentraciones de sal superiores a  $\sim 5 \text{ mM}$ .

La figura 5.9 muestra la densidad volúmica de carga frente al  $pH$  del medio. La característica más notable de la curva es la presencia de un máximo a  $pH \sim 4.8$ . Por encima de este valor de  $pH$ , la partícula sólo tiene carga superficial (ecuación 5.22). En esta región, el diámetro de los microgeles es constante y por tanto el descenso de la densidad de carga con el aumento del  $pH$  se debe exclusivamente a la disminución de la carga superficial. Por debajo de  $pH \sim 4.8$ , el aumento de tamaño conlleva la disminución de la densidad de carga pese a que la carga interior también aumente. El descenso de  $\rho$  es muy pronunciado entre  $pH \sim 4.8$  y  $pH \sim 4$ , suavizándose entre  $pH \sim 4$  y  $pH \sim 3$ .

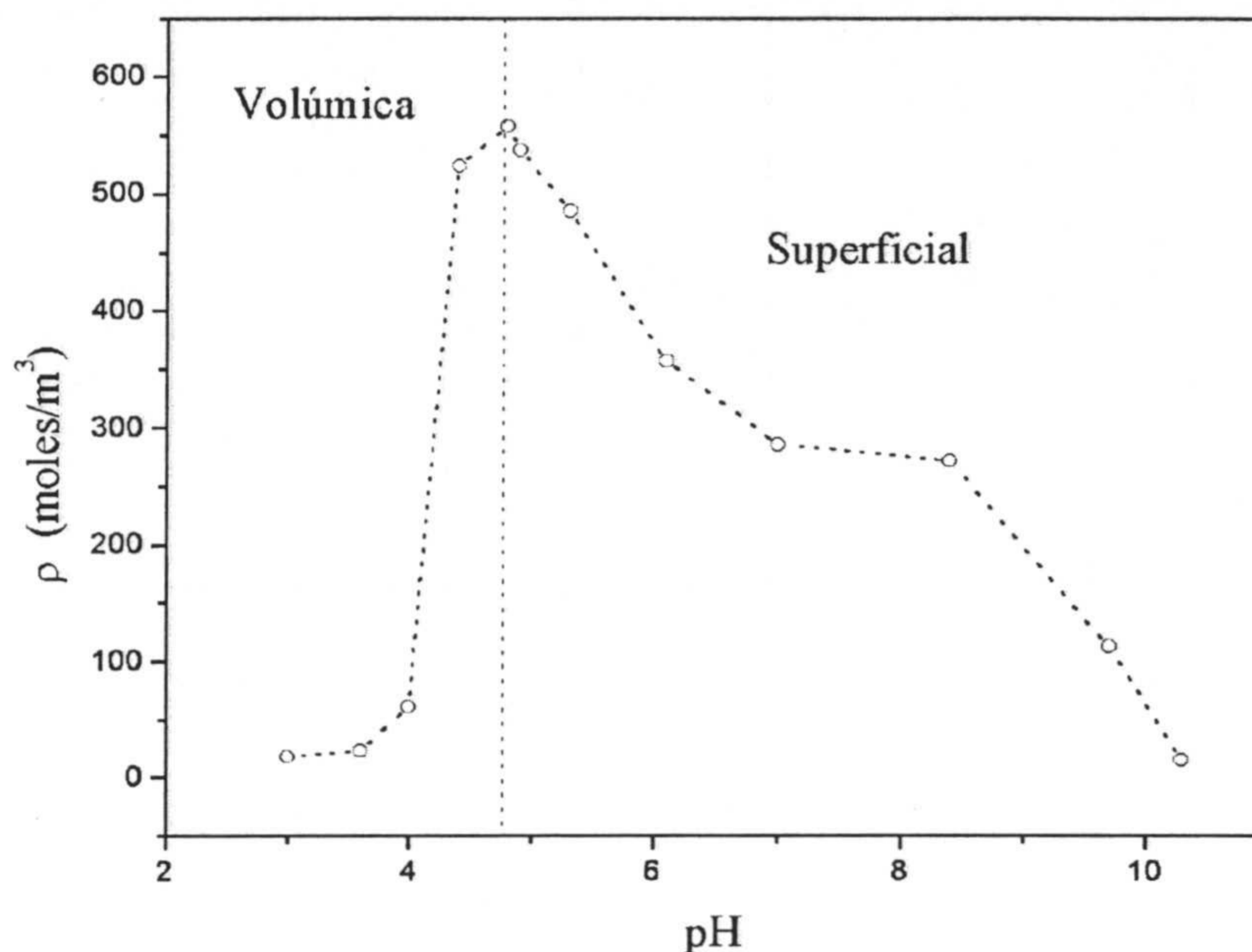


Figura 5.9: Densidad volúmica de carga frente al pH del medio

El comportamiento de la densidad de carga frente a la concentración iónica del medio se presenta en la figura 5.10, para los estados de carga correspondientes a  $pH \sim 3.4$  (figura 5.9A) y  $pH \sim 4.2$  (figura 5.9B). En el primer caso,  $\rho$  es una función creciente de la concentración iónica del medio. A  $pH \sim 4.2$ , la situación cambia y la densidad de carga presenta un mínimo para  $n \sim 5 \text{ mM}$ . En ambos casos, el comportamiento de  $\rho$  se debe al desinflado o al inflado/desinflado que experimentan las partículas de gel con la adición de sal (figura 1.14). Para los estados desinflados y a carga superficial constante,  $\rho$  es una función ligeramente creciente de la concentración salina del medio, como consecuencia del descenso de tamaño que experimenta el microgel (figura 1.15). No obstante, esta variación es poco significativa.

#### 4.2. HIDRODINÁMICA

El inflado de las partículas de gel no sólo introduce cambios en la densidad de carga; también origina modificaciones en la estructura interna de las partículas, y por tanto en su hidrodinámica interior (capítulo 4). Para el caso de la electroforesis, todos los centros de resistencia del microgel se mueven a la misma velocidad, de manera que la fuerza

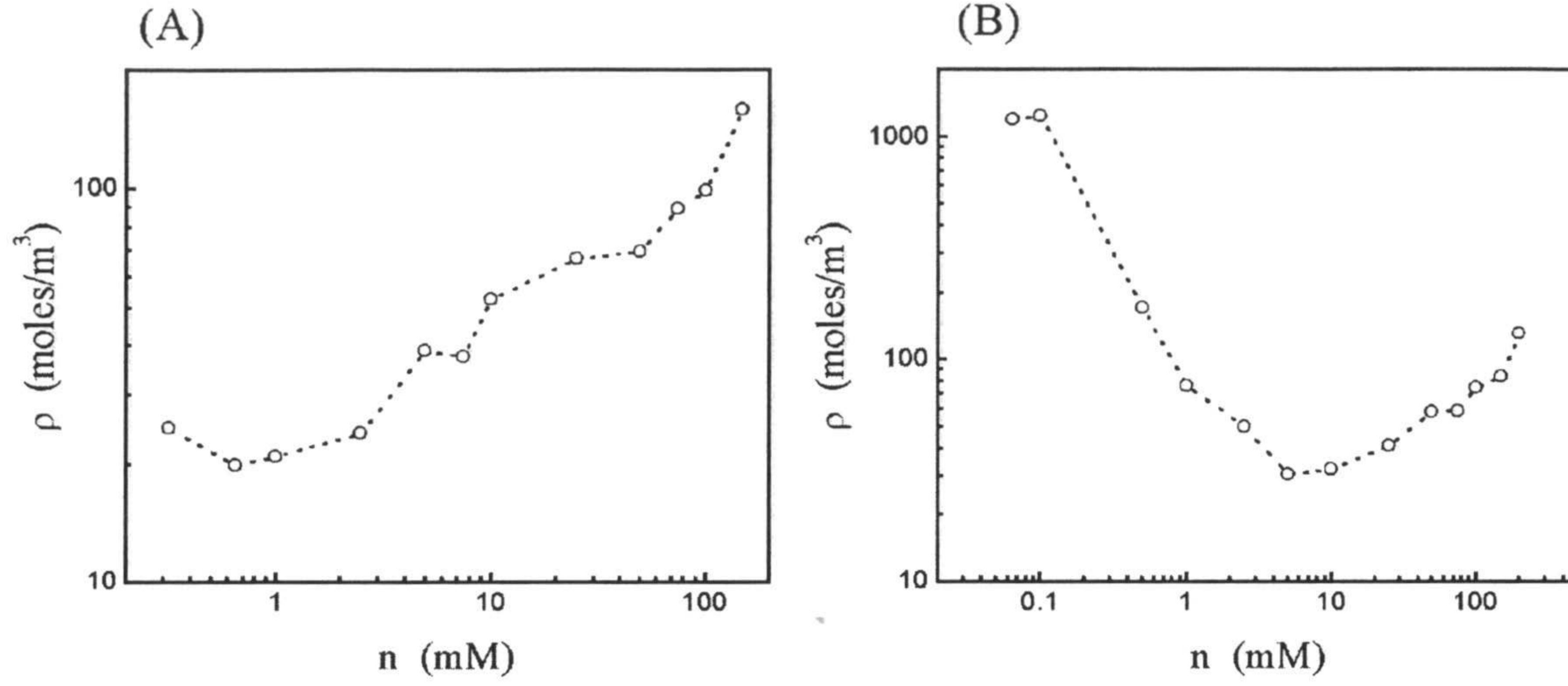


Figura 5.10: Densidad volúmica de carga frente a la concentración iónica del medio. (A)  $pH \sim 3.4$  y (B)  $pH \sim 4.2$

total de rozamiento entre la red polimérica y el fluido, se puede escribir como el producto de una constante y la velocidad de la partícula (expresión 5.6). Al establecer esta igualdad se asume implícitamente que los tensores de fricción que describen la interacción hidrodinámica entre los centros de resistencia son diagonales. Esto implica que la perturbación que un centro de resistencia origina en el movimiento de otro, es proporcional a la velocidad del primero. La suma de las fuerzas de rozamiento que actúan sobre todos los centros de rozamiento del microgel y que tienen en cuenta tanto el rozamiento del centro de resistencia en sí, como su interacción hidrodinámica con los demás, se engloba para el caso de la electroforesis en un sólo coeficiente, denominado coeficiente de fricción  $\gamma$ .

La expresión de  $\gamma$  que se va adoptar aquí se basa en el denominado modelo de esfera porosa propuesto por Brinkman [107, 108, 109]. Según este modelo, el flujo de fluido a través del microgel se obtiene mediante la igualdad de dos fuerzas, una vez alcanzado el estado estacionario:

$$\vec{F}_1 = \vec{F}_2 \quad (5.30)$$

donde  $\vec{F}_1$  es la fuerza en ausencia de centros de resistencia y  $\vec{F}_2$  es la fuerza viscosa que tiene en cuenta el rozamiento del fluido con el microgel. Concretamente:

$$\vec{F}_1 = -\nabla P + \eta \nabla^2 \vec{v} \quad (5.31)$$



$$\vec{F}_2 = \frac{\eta}{k} \vec{v} \quad (5.32)$$

con  $\vec{v}$  la velocidad media del fluido que atraviesa el microgel y  $k$  su permeabilidad. En este modelo, el cociente  $\eta/k$  es justamente el coeficiente de fricción  $\gamma$ .

El objetivo es determinar el valor de  $k$ . Para ello es necesario calcular la fuerza  $\vec{F}_2$ , que es suma de las fuerzas de rozamiento individuales entre el fluido y cada uno de los centros de resistencia del microgel ( $\vec{F}_2 = \sum \vec{F}_j$ ). Para encontrar la expresión de  $\vec{F}_j$ , se considera que el flujo entorno a un centro de resistencia se obtiene a partir de las ecuaciones 5.30, 5.31 y 5.32, de manera que el término en  $k$  contiene la influencia que los demás centros de resistencia ejercen sobre el movimiento del centro  $j$ ; o dicho de otra forma, el término en  $k$  incluye la interacción hidrodinámica entre el centro  $j$  y todos lo demás [107].

Brinkman resuelve la ecuación 5.30, junto con 5.31 y 5.32, para un flujo incompresible, imponiendo que las componentes tangencial y normal de la velocidad sobre el centro de resistencia sean cero (condiciones de adherencia e impenetrabilidad). Además, se asume que el centro de resistencia es esférico. Conocido el perfil de velocidades, se calcula el esfuerzo viscoso y a partir de éste, la fuerza ejercida por el fluido sobre el centro de resistencia [107, 108]:

$$F_j = 6 \pi \eta R v \left( 1 + \frac{b}{\sqrt{k}} + \frac{b^2}{3k} \right) \quad (5.33)$$

donde  $R$  es el radio del centro de resistencia.

La fuerza  $F_2$  es igual a  $N F_j$ , asumiendo que todos los centros de resistencia son iguales, y por definición también lo es a  $\eta v/k$ . De esta igualdad se deduce que:

$$k = \frac{R^2}{18} \left[ 3 + \frac{4}{\phi} - \left( \frac{8}{\phi} - 3 \right)^{1/2} \right] \quad (5.34)$$

donde  $\phi$  es el cociente entre el volumen ocupado por los centros de resistencia  $4\pi N R^3/3$ , y el volumen del microgel; es decir,  $\phi$  representa la fracción de polímero (en volumen) del microgel. Para valores pequeños de  $\phi$ ,  $k \rightarrow \infty$  y,

$$F_2 \rightarrow N 6 \pi \eta R v \quad (5.35)$$

de manera que la resistencia total, es suma de las resistencias individuales. Por lo tanto, el modelo predice que a alto inflado, las interacciones hidrodinámicas entre los centros

de resistencia son despreciables. Este hecho se puso de manifiesto para la difusión del microgel en el capítulo anterior.

A partir de la expresión 5.34 para la permeabilidad, se obtiene el coeficiente de fricción:

$$\gamma = \eta \frac{18}{R^2} \left[ 3 + \frac{4}{\phi} - 3 \left( \frac{8}{\phi} \right)^{1/2} \right]^{-1} = \eta \frac{18}{R^2} h(\phi) \sim \frac{18}{b^2} h(\phi) \quad (5.36)$$

donde se ha introducido la función  $h(\phi)$  que describe la dependencia del coeficiente de fricción con la fracción de polímero (en volumen), y se ha tenido en cuenta que  $b \sim R$ , con  $b$  el tamaño del microgel.

Los resultados experimentales para la movilidad electroforética (sección siguiente) sugieren que la función  $h(\phi)$  debe decrecer más rápido de lo que predice la ecuación de Brinkman para el factor de fricción. La función  $g(\phi) = \frac{\phi}{1-\phi}$  es una función sencilla que cumple este requisito. Por otra parte se trata de una dependencia funcional entre  $\gamma$  y  $\phi$  que ha sido propuesta por otros autores [110] en base a argumentos empíricos (ver también [111] y [112]). Además,  $g(\phi)$  predice comportamientos límite adecuados para  $\phi \rightarrow 0$  y  $\phi \rightarrow 1$ . En consecuencia, la expresión siguiente corresponde a la adoptada para el coeficiente de fricción de partículas de gel en presencia del campo externo:

$$\gamma \sim \frac{\eta}{b^2} \frac{\phi}{1-\phi} \quad (5.37)$$

La expresión de Brinkman 5.36 para el coeficiente de fricción, se desarrolla para centros de resistencia sin carga. El efecto de la carga se manifiesta a través de los contraiones del medio, que modifican la interacción hidrodinámica entre los puntos de fricción. En concreto, a concentraciones de sal elevadas, los contraiones apantallan totalmente la interacción hidrodinámica [97] y la situación es la representada mediante la ecuación 5.35. En consecuencia, la expresión 5.36 (y por tanto, la 5.37) es estrictamente aplicable a concentraciones iónicas bajas.

### 4.3. COMPORTAMIENTO ELECTROCINÉTICO

#### EFFECTO DE LA CARGA FIJA

La movilidad electroforética de las partículas de gel frente al  $pH$  del medio se presenta en la figura 5.11. La curva experimental se caracteriza por la presencia de un máximo

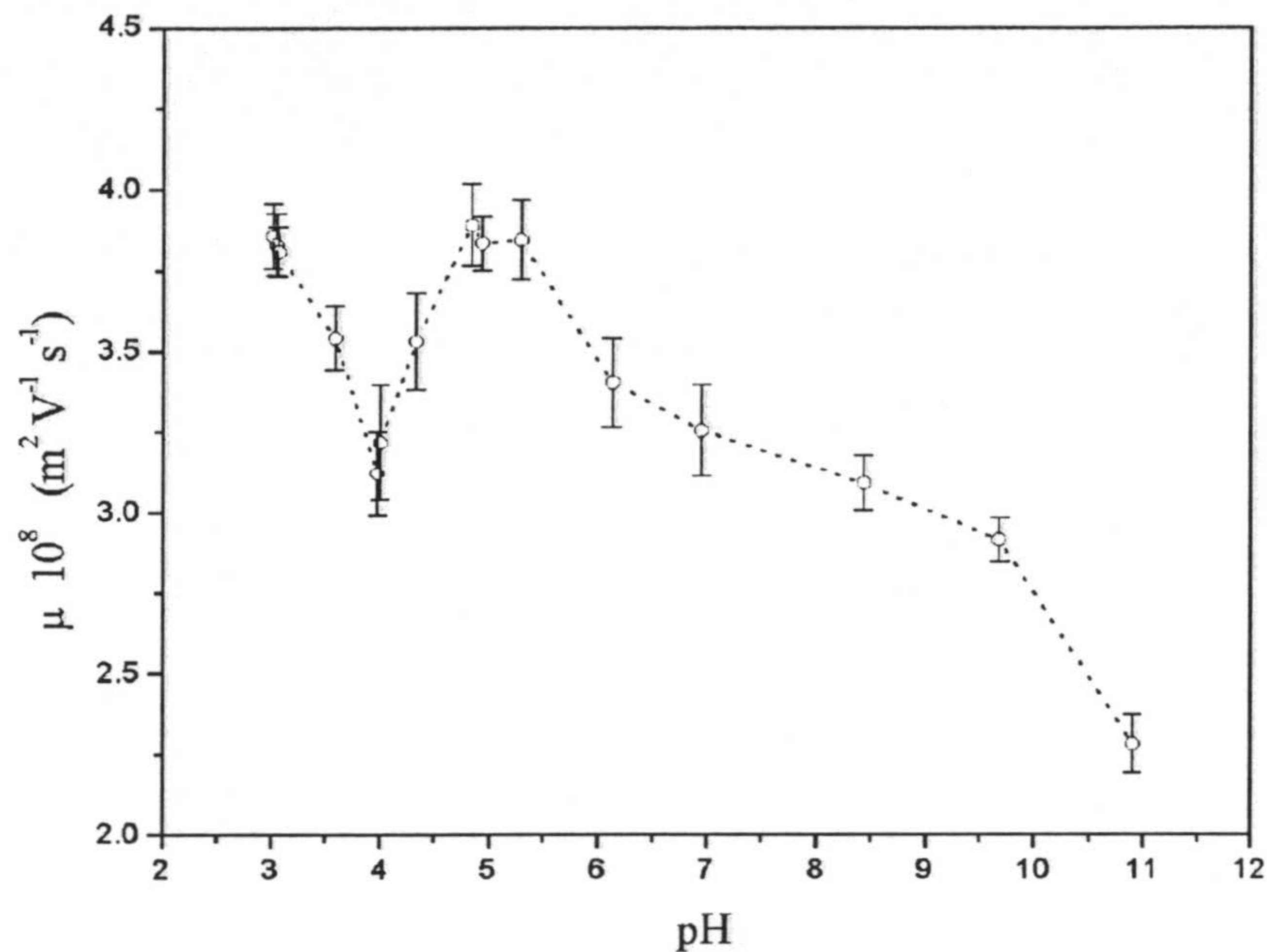


Figura 5.11: Movilidad electroforética experimental frente al  $pH$  del medio

a  $pH \sim 4.8$  y de un mínimo a  $pH \sim 4$ . La aparición de estos extremos relativos es consecuencia de la competencia entre densidad de carga y el coeficiente de fricción. Ambas magnitudes cambian con el  $pH$  del medio a causa de la ionización de los grupos químicos que constituyen el microgel, superficiales e interiores, y también como resultado del inflado.

La densidad de carga experimental (figura 5.9) es superficial por encima de  $pH \sim 4.8$  (ecuación 5.22). Además, en esta región las partículas se encuentran en el estado desinflado, de manera que su hidrodinámica interior es inapreciable y el microgel se comporta como una partícula dura. La forma de las curvas para la movilidad electroforética y la densidad de carga es similar (figuras 5.9 y 5.11), por lo que la velocidad del microgel está gobernada por la densidad de carga superficial para  $pH$ s superiores a 4.8. Entre  $pH \sim 4.8$  y  $pH \sim 4$ , la densidad de carga, que ya es la suma de las contribuciones superficial e interior, decrece apreciablemente (figura 5.9). El factor de fricción también disminuye, reduciendo la fuerza de rozamiento total entre el fluido y la red polimérica. La variación de  $\rho$  contribuye a reducir la velocidad del microgel, mientras que el cambio en  $\gamma$  favorece lo contrario. El hecho de que la movilidad electroforética del microgel disminuya (figura 5.11), parece indicar que en esta región la magnitud dominante es la densidad de carga. Finalmente, por debajo de  $pH \sim 4$ , tanto la densidad de carga como el factor de fricción siguen disminuyendo. Sin embargo, la reducción de la primera es bastante menor que en la región anterior (figura 5.9). En esta zona, la disminución del rozamiento controla la

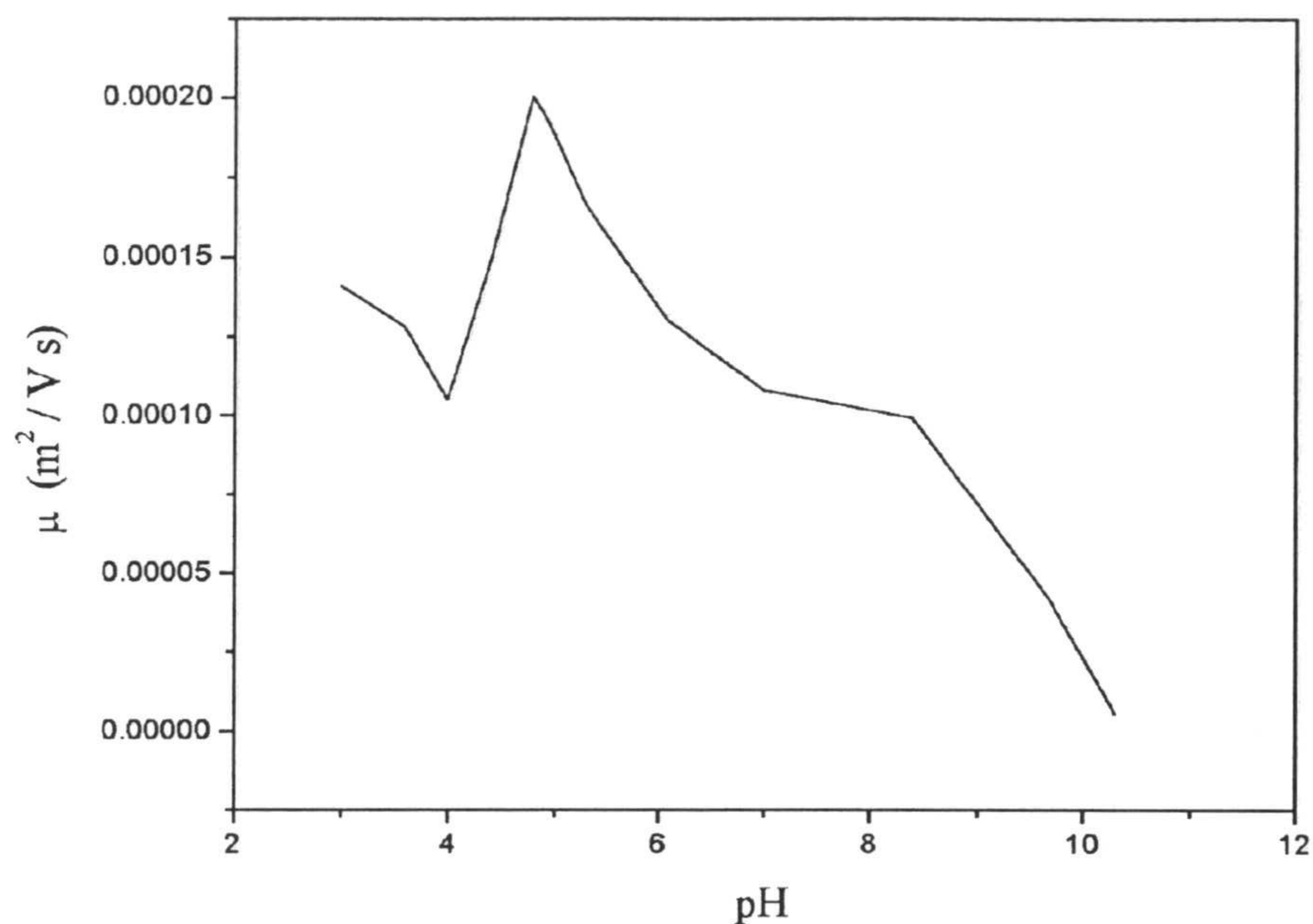


Figura 5.12: Movilidad electroforética teórica frente al pH del medio

velocidad de las partículas, provocando el aumento de la última (figura 5.11).

La predicción teórica para la variación de la movilidad electroforética con su carga interior se presenta en la figura 5.12. Para su obtención se han introducido los valores experimentales para la densidad de carga y el tamaño en las expresiones 5.24, 5.25, 5.26 y 5.37. La comparación de esta figura y su análoga experimental, pone de manifiesto el acuerdo entre ambas. La diferencia fundamental reside en los valores absolutos medidos experimentalmente y los que predice la teoría: no toda la carga de la partícula parece manifestarse en su movimiento.

Desde un punto de vista matemático, la utilización de la ecuación de Poisson linealizada no está justificada, pues el requisito fundamental en que se basa esta simplificación no se satisface: la carga del microgel no es baja y por lo tanto el potencial eléctrico tampoco lo es. La salida a este problema implica llevar a cabo un proceso de renormalización para la carga de la partícula, de manera que las densidades de carga que aparecen en las expresiones 5.25 y 5.26 correspondan a densidades de carga efectivas. Nuestros resultados experimentales y las predicciones teóricas apuntan a la necesidad de introducir algún tipo de renormalización para encontrar el acuerdo cuantitativo teoría-experimento. Este punto se abordará en la sección siguiente, proponiendo como fenómeno físico asociado, la condensación de iones.

## EFECTO DE LA SAL

El efecto de la sal sobre la movilidad electroforética de las partículas de gel presenta un interés especial, en tanto en cuanto se trata de una variable que no sólo modifica las propiedades eléctricas de la interfase microgel/agua; también afecta a la estructura interna de las partículas a través del inflado o desinflado de las mismas.

Los resultados experimentales para la movilidad electroforética frente a la concentración iónica, se presentan en la figura 5.13, para cinco estados de carga diferentes. A  $pH$  5.8, 6.8 y 10.1, las partículas de gel sólo presentan carga en su superficie y están desinfladas, de manera que su hidrodinámica interior es despreciable y su movimiento en presencia de un campo eléctrico externo deber ser similar al de una partícula rígida cargada superficialmente. Las curvas  $\mu - n$  pasan por un máximo suave entorno a  $n \sim 1 \text{ mM}$ . La presencia de este extremo relativo es característica de partículas rígidas de poliestireno [113] y se atribuye a efectos de conducción superficial. También se ha observado en partículas no porosas de dióxido de titanio [114]. A concentraciones de sal superiores a  $1 \text{ mM}$ , la movilidad electroforética es una función monótona decreciente de la concentración de sal. En esta zona, los contraiones apantallan la carga superficial y la velocidad del microgel disminuye. Globalmente, el comportamiento observado refuerza el hecho de que las partículas de gel se comportan, desde el punto de vista hidrodinámico, como partículas no permeables.

El inflado de las partículas de gel conlleva la desaparición del máximo en movilidad. En este caso,  $\mu$  disminuye con la concentración iónica del medio, con independencia del estado de carga. Además, las curvas correspondientes a  $pH$  3.4 y  $pH$  4.2 son análogas, pese a que el tamaño del microgel y por tanto su densidad de carga, no muestran el mismo comportamiento (figuras 1.14 y 5.10). El carácter decreciente de ambas curvas responde a la competencia entre las variaciones de las densidades de carga y del rozamiento entre el microgel y el fluido. En este sentido, a  $pH$  3.4 el aumento del coeficiente de fricción domina al aumento de la densidad de carga y la movilidad electroforética decrece. A  $pH$  4.2 conviene distinguir dos regiones separadas aproximadamente a una concentración de sal  $\sim 5 \text{ mM}$ . Por debajo de  $\sim 5 \text{ mM}$ , las partículas se inflan y por tanto el coeficiente de fricción y la densidad de carga disminuyen. Para  $n > 5 \text{ mM}$ , la situación es la contraria: tanto el coeficiente de fricción como la densidad de carga aumentan. La movilidad electroforética disminuye a lo largo de todo el intervalo de sal, indicando que en la primera región domina el descenso en la densidad de carga, mientras que en la segunda zona la velocidad está controlada por el aumento en el coeficiente de fricción.

Para corroborar estas afirmaciones, los valores experimentales para la densidad de carga y el tamaño del microgel, junto con la expresión 5.37 para el coeficiente de fricción, se han introducido en las expresiones teóricas para la movilidad electroforética. La figura

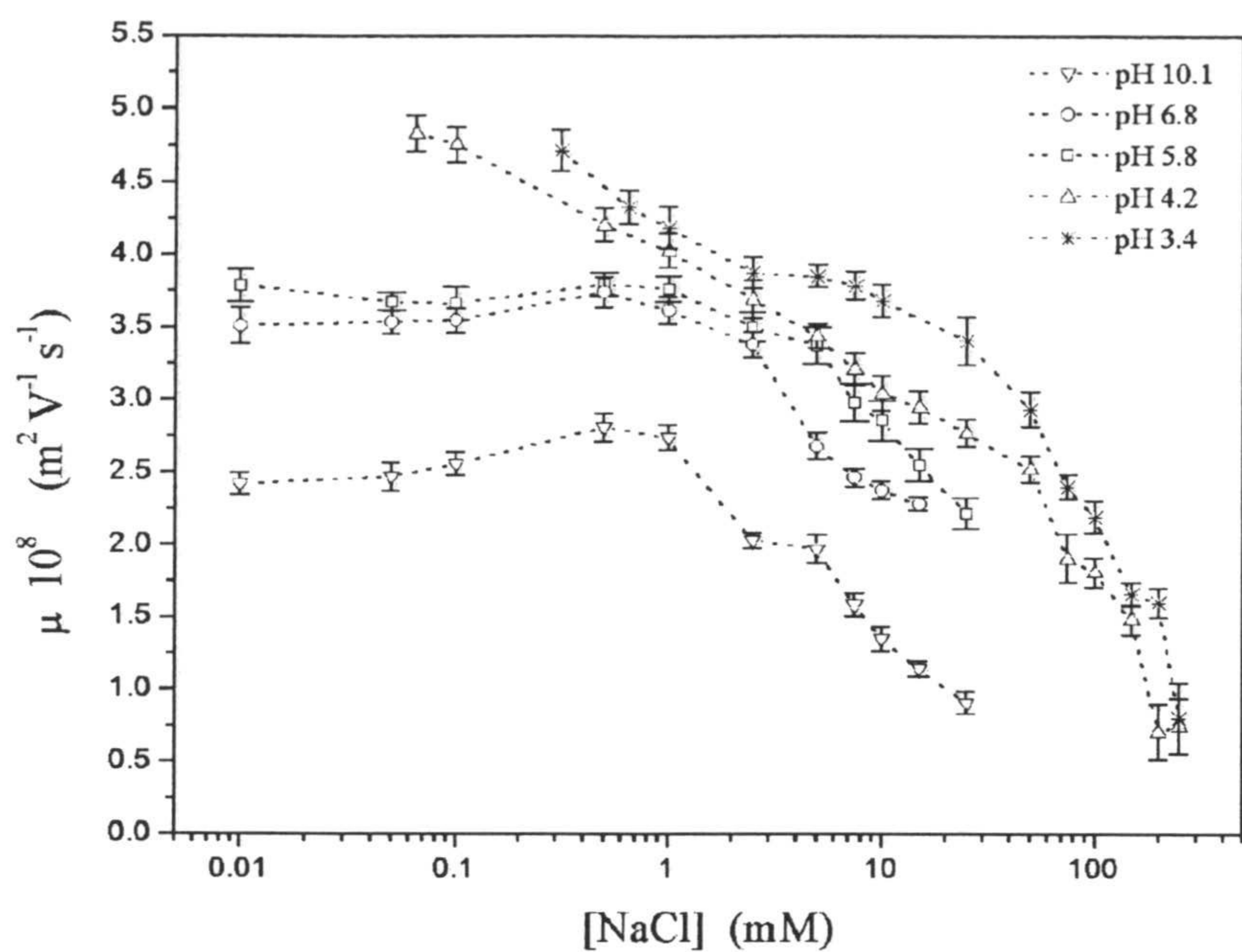


Figura 5.13: Movilidad electroforética experimental frente a la concentración iónica del medio, para distintos estados de carga del microgel

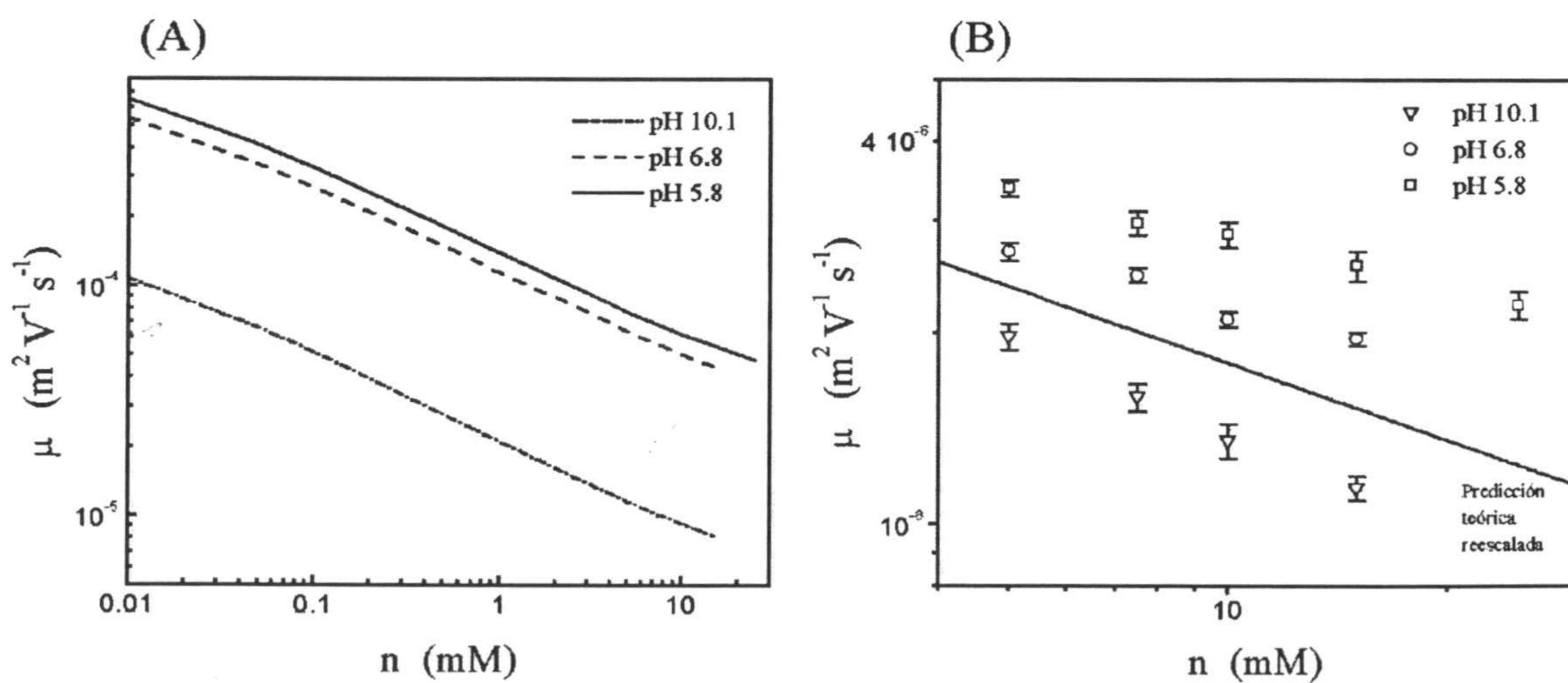


Figura 5.14: (A) Movilidad electroforética teórica frente a la concentración iónica del medio, para los 3 estados desinflado estudiados y (B) movilidad electroforética experimental frente a la concentración iónica del medio, en el límite donde los efectos de conducción superficial son despreciables. Además se presenta la predicción teórica reescalada para su comparación con la tendencia experimental

5.14A muestra las predicciones teóricas para los 3 estados desinflado que aparecen en la figura 5.13. Como se puede observar, la teoría predice que  $\mu$  decrece monótonamente con la concentración iónica. Las tres curvas son paralelas, y en valor absoluto corresponden a valores de  $\mu$  mayores conforme mayor es la carga superficial. Este hecho se corresponde con los resultados experimentales (figura 5.13). Como era de esperar, el límite de baja sal no se reproduce teóricamente, pues la teoría no incluye ningún efecto de conducción superficial. Sin embargo, las predicciones para concentraciones de sal superiores a 5 mM recogen la esencia del problema. Esto se pone manifiesto en la figura 5.14B, donde se presentan los resultados experimentales correspondientes a los 3 estados desinflado, para valores de sal superiores a 5 mM. La tendencia teórica describe el comportamiento experimental. En esta región, las partículas de gel se comportan como partículas rígidas de movilidad descrita por la expresión 5.25. Esta ecuación predice una dependencia con la concentración iónica del medio análoga a la que predice la ecuación de Smoluchowski [115, 113] ( $\mu \sim [b + \kappa b^2]^{-1}$ ) para una partícula rígida con un potencial superficial que satisface la ecuación de Poisson linealizada. Este hecho refuerza que en el estado desinflado, las partículas de gel se comportan, en el problema de la electroforesis, como partículas impermeables al fluido.

Las predicciones teóricas para los estados inflado correspondientes a  $pH$  3.4 y  $pH$  4.2 se presentan en la figura 5.15. En ambos casos, la movilidad electroforética es decreciente con la concentración de sal, en acuerdo con los resultados experimentales (figura 5.13). Este hecho pone de manifiesto que la influencia del inflado/desinflado sobre la movilidad electroforética a través de las densidades de carga y coeficiente de fricción, está correctamente descrita por la teoría, al menos en la importancia relativa que ésta confiere a ambas magnitudes. Además, para concentraciones de sal superiores a 1 mM, ambas curvas son paralelas entre sí, quedando la correspondiente a  $pH$  3.4 por encima de la curva para  $pH$  4.2, en acuerdo también con los resultados experimentales (figura 5.13).

A concentraciones de sal inferiores a 1 mM, las curvas se cruzan de manera que la movilidad electroforética a  $pH$  4.2 se hace mayor que la correspondiente a  $pH$  3.4. Más aún, para la curva a  $pH$  4.2 la variación de  $\mu$  con la concentración de sal es mucho más pronunciada para  $n < 1$  mM. El motivo para esta discrepancia puede residir en la elevada densidad de carga que poseen las partículas de gel a  $pH$  4.2, en el límite de baja sal (figura 5.10A). No toda esa cantidad de carga parece ponerse de manifiesto en el movimiento de las partículas.

Para ver si la teoría reproduce cuantitativamente la dependencia de la movilidad electroforética con la concentración salina del medio, se han representado en la figura 5.16 los resultados experimentales, junto con la predicción teórica reescalada (para  $pH$  4.2 se omite el comportamiento a baja sal). Como se puede observar, el acuerdo es bueno

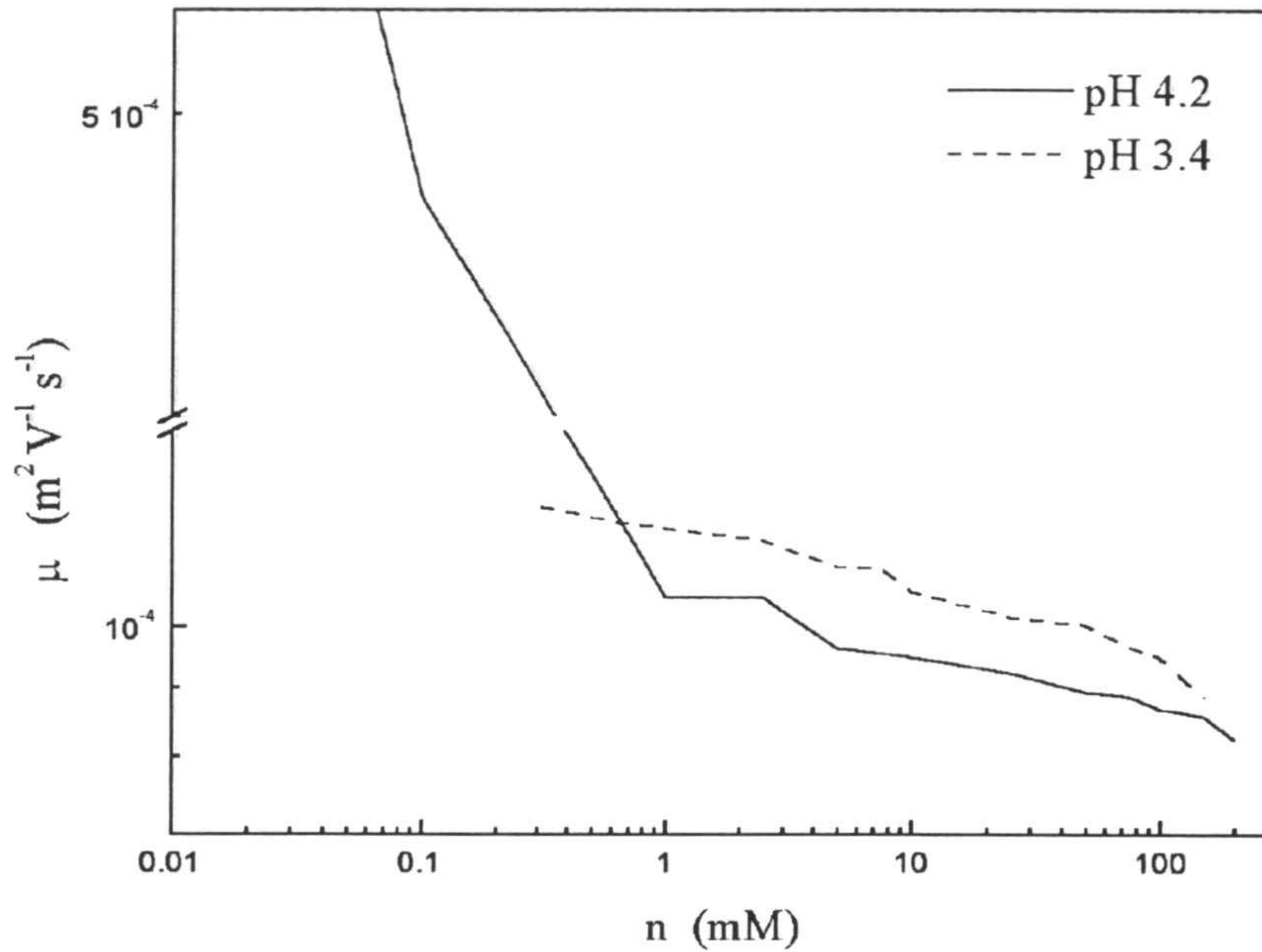


Figura 5.15: Movilidad electroforética teórica frente a la concentración iónica del medio, para los estados inflado correspondientes a  $pH$  4.2 y  $pH$  3.4

(especialmente a  $pH$  3.4) hasta un determinado valor de  $n$ , por encima del cual las velocidades medidas experimentalmente disminuyen más rápidamente que lo que predice la teoría. Esta discrepancia podría deberse al efecto que tienen las contraiones sobre la hidrodinámica del sistema. Como ya se comentó, la expresión del coeficiente de fricción no tiene en cuenta el posible apantallamiento que los contraiones puedan ejercer sobre la interacción hidrodinámica entre los centros de resistencia del microgel. Este efecto se haría tanto más apreciable conforme mayor fuese la concentración de electrolito del medio, de ahí que las desviaciones respecto al comportamiento predicho teóricamente se produzcan a partir de cierta concentración de sal.

En todos los casos, la teoría predice valores de movilidad electroforética muchos mayores que los determinados experimentalmente. La razón de esta diferencia apunta, como ya se indicó anteriormente, a una posible renormalización de la carga. Salvando esta discrepancia, las predicciones teóricas reproducen bastante bien algunas tendencias experimentales, tanto para los estados desinflado como para los estados inflado. Destacar en este punto, que en la comparación teoría-experimento no se deja ningún parámetro libre, implicando que la teoría incorpora bastante bien el efecto del inflado y de su influencia sobre las densidades de carga y el coeficiente de fricción. Las discrepancias fundamentales se deben a los efectos de conducción superficial, que parecen ser importantes en el



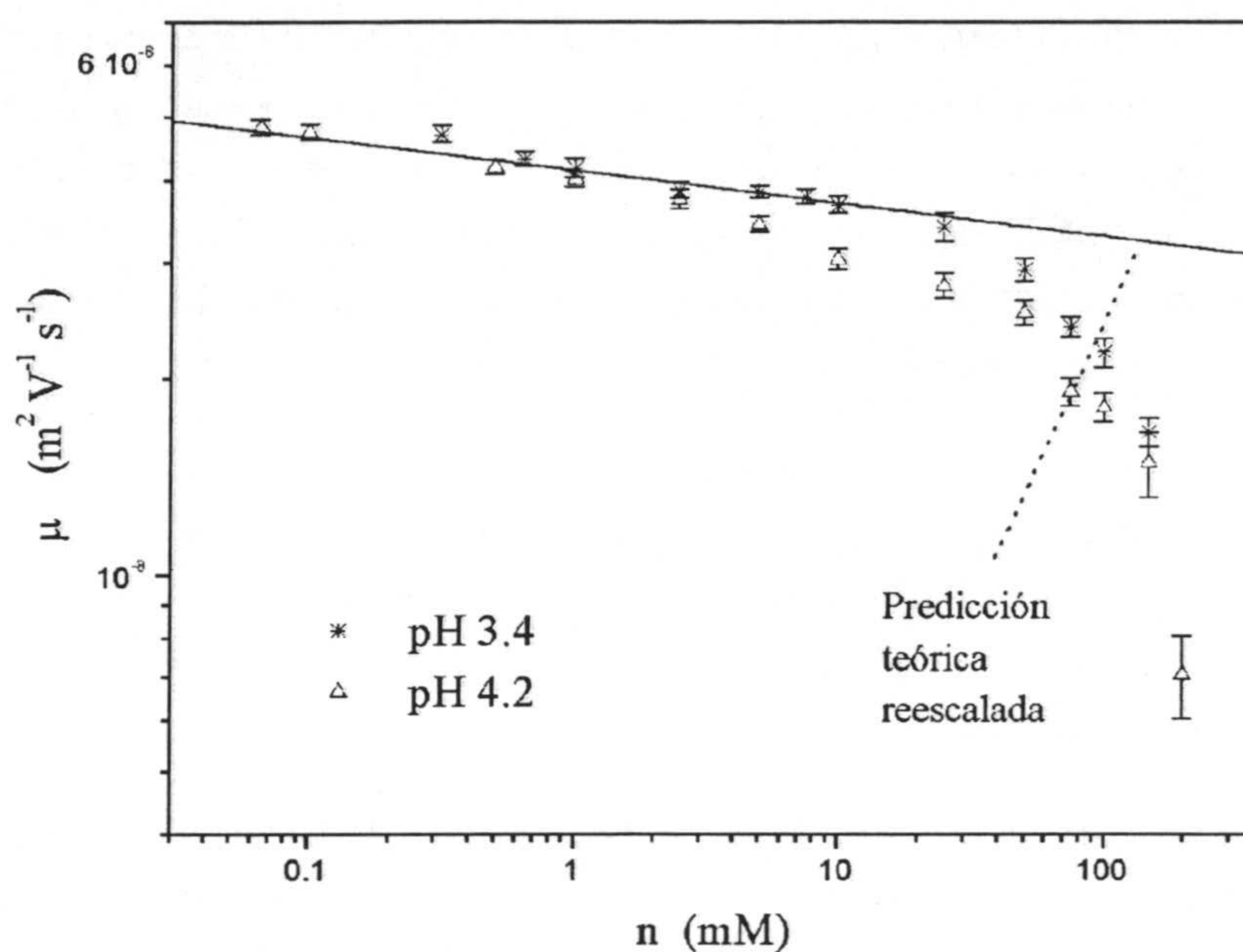


Figura 5.16: Movilidad electroforética experimental frente a la concentración iónica del medio, para los estados inflado correspondientes a pH 3.4 y pH 4.2. Además se presenta la predicción teórica reescalada para su comparación con la tendencia experimental

estado desinflado a baja concentración iónica y a una inadecuada descripción de la interacción hidrodinámica entre los centros de resistencia del microgel, a concentraciones de sal elevadas y para estados inflado de las partículas.

## 5. EN BUSCA DE UN ACUERDO CUANTITATIVO: CONDENSACIÓN DE IONES

### 5.1. FUNDAMENTOS DE LA CONDENSACIÓN DE IONES

El fenómeno de condensación de iones aparece en este trabajo como consecuencia de las discrepancias cuantitativas encontradas entre la movilidad electroforética experimental y la correspondiente predicción teórica. La idea perseguida es encontrar una explicación física del porqué no toda la carga estructural de las partículas se pone de manifiesto en su movimiento bajo un campo eléctrico externo.

Los motivos que llevan a plantear la condensación de iones como respuesta a esa manifestación parcial de la carga estructural en la velocidad de las partículas, residen en que las partículas de gel no son el único sistema para el que se encuentra este tipo de fenomenología, ni la electroforesis la única situación física en la que aparece [116, 117, 118]. Esta especie de *universalidad*, induce a pensar que nuestros resultados constituyen un caso adicional, donde sólo una parte de la carga estructural (carga efectiva) se manifiesta en una propiedad de transporte como la movilidad electroforética.

Consideremos un conjunto de  $N$  partículas en un volumen  $V$ . Cada partícula se considera una esfera dura de radio  $b$ , con  $Z$  grupos cargados de carga  $q$ , uniformemente distribuidos en su superficie. Para mantener la electroneutralidad, se introducen  $Z \cdot N$  contraiones en el medio, que se asume homogéneo y de constante dieléctrica  $\epsilon$ . Estas consideraciones constituyen el denominado modelo primitivo de polielectrolito [119].

Como consecuencia de la importancia de las interacciones electrostáticas entre las partículas y los contraiones, el fluido estará compuesto por partículas individuales, en densidad  $\rho_o$ , contraiones libres a densidad  $\rho_f$  y complejos constituidos por una partícula y  $n$  contraiones ( $0 < n \leq Z$ ). La densidad de los complejos partícula/ $n$  contraiones se nota por  $\rho_n$ .

El efecto de la condensación de contraiones sobre las partículas consiste en renormalizar la carga superficial de las mismas. Entonces, la densidad de carga efectiva para un complejo constituido por una partícula y  $n$  contraiones será:

$$\sigma_n = \frac{(Z - n)q}{4\pi b^2} = \sigma_o \frac{Z - n}{Z} \quad (5.38)$$

donde  $\sigma_o = Zq/(4\pi b^2)$  es la densidad superficial de carga estructural, a la que se tiene acceso por ejemplo, mediante valoración (capítulo 1).

Para este tipo de sistemas, todas las propiedades termodinámicas se pueden determinar a partir de la energía libre de Helmholtz, que en general, se puede descomponer en dos partes: entrópica y electrostática [100]. En particular los términos electrostáticos incluyen las interacciones partícula-contraion, partícula-partícula y contraion-contraion. A continuación, se resumen brevemente las expresiones fundamentales de todas las contribuciones a la densidad de energía libre total del sistema,  $f = -F/V$ .

### Interacción partícula-contraion

La contribución de la interacción partícula-contraion a la energía libre del sistema, se obtiene mediante la teoría de Debye-Hückel, aplicada a un complejo (formado por una

partícula y  $n$  contraiones) de densidad de carga superficial  $\sigma_n$ , rodeado de su atmósfera iónica [120].

Para un complejo dado, la condición de esfera dura para la partícula impone que no habrá contraiones para  $r < b$ , es decir,

$$\rho(r < b) = 0 \quad (5.39)$$

Fuera de la partícula, la densidad de carga será:

$$\rho(r) = -q\rho_f \exp[-\beta q\psi(r)] + \sum_{n=0}^Z (Z - n)q\rho_n + \sigma_n\delta(r - a) \quad (5.40)$$

donde se ha asumido una distribución de Boltzmann para los contraiones;  $\psi(r)$  es el potencial electrostático a una distancia  $r$  del centro de la partícula y  $\beta = (kT)^{-1}$ . Resaltar que sólo los contraiones se polarizan; las partículas y los complejos son demasiado masivos para verse afectados por las fluctuaciones electrostáticas.

Sustituyendo esta densidad de carga en la ecuación de Poisson (expresión 5.14), se obtiene la ecuación no lineal de Poisson. El término exponencial se puede linealizar, de manera que el potencial electrostático satisface las ecuaciones de Laplace ( $r < b$ ) y de Helmholtz ( $r \geq b$ ) siguientes:

$$\nabla^2\psi(r) = \begin{cases} 0 & r < b \\ \kappa^2\psi(r) - \frac{\sigma_n}{\epsilon}\delta(r - b) & r \geq b \end{cases} \quad (5.41)$$

donde  $\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_b\rho_f}$  y  $\lambda_b = q^2\beta/(4\pi\epsilon)$ . En principio, la linealización es válida en el límite  $\beta q\psi/\epsilon < 1$ . Sin embargo, la posibilidad de formación de complejos partícula-contraion, extiende la validez de la teoría a la región no lineal [120].

La ecuación de segundo orden 5.41 se puede integrar junto con las condiciones de contorno apropiadas, proporcionando para  $r \geq b$  la siguiente expresión para el potencial electrostático:

$$\psi(r) = \frac{(Z - n)q \exp[-\kappa(r - b)]}{\epsilon r(1 + \kappa b)}, \quad r \geq b \quad (5.42)$$

Utilizando esta expresión para el potencial electrostático y la correspondiente para la densidad de carga 5.40 en su forma linealizada, se puede obtener la energía electrostática asociada a un complejo concreto. A partir de aquí, la densidad de energía libre asociada a la interacción partícula-contraion se calcula mediante un proceso de carga de Debye, en

el que todas las partículas se cargan simultáneamente desde 0 hasta su estado de carga final [102, 121]. El resultado se resume en la siguiente expresión [120]:

$$\beta f^{\text{particula-contraion}} = -\frac{\lambda_B}{2a(1 + \kappa a)} \sum_{n=0}^Z (Z - n)^2 \rho_n \quad (5.43)$$

### Interacciones partícula-partícula y contraion-contraion

La diferencia de masa entre las partículas y los contraiones ( $m_{\text{contraion}}/m_{\text{particula}} \ll 1$ ) origina una separación importante en los tiempos característicos asociados a su dinámica,  $\tau_{\text{contraion}} \ll \tau_{\text{particula}}$ . En consecuencia, el cambio de configuración de una partícula viene acompañado de una reorganización instantánea de la nube de contraiones. En estas condiciones, la interacción entre las partículas se resume a través de un potencial efectivo tipo DLVO:

$$V_{nm}^{\text{efectivo}} = q^2 (Z - n) (Z - m) \frac{\exp[\kappa(2b - r)]}{\epsilon r (1 + \kappa b)^2} \quad (5.44)$$

A partir de aquí, se obtiene la densidad de energía libre en el ámbito de la teoría de van der Waals [120]:

$$\beta f^{\text{particula-particula}} = -\frac{1}{2} \sum_{n=0}^Z \sum_{m=0}^Z \beta \rho_n \rho_m \int d\vec{r} V_{nm}^{\text{efectivo}}(r) = -\frac{1 + 2\kappa a}{(1 + \kappa a)^2} \frac{\rho_f}{2} \quad (5.45)$$

en donde se observa la influencia de la densidad de contraiones  $\rho_f$ .

Por otra parte, la repulsión electrostática entre los contraiones, los mantiene alejados unos de otros una cierta distancia  $d$ . Esta distancia se puede calcular mediante la teoría OCM (*One-Component Plasma*), proporcionando [100, 122]:

$$d = \left[ (1 + 3\kappa\lambda_b)^{1/3} - 1 \right] / \kappa \quad (5.46)$$

La energía electrostática asociada a la interacción contraion-contraion se obtiene a través de un proceso de carga de Debye, que nos lleva a la expresión siguiente para la densidad de energía libre [100, 120]:

$$\beta f^{\text{contraion-contraion}} = -\rho_f F(\rho_f) \quad (5.47)$$

con

$$F(\rho_f) = \frac{1}{4} \left[ 1 + \frac{2\pi}{3^{\frac{3}{2}}} + \ln \left( \frac{\omega^2 + \omega + 1}{3} \right) - \omega^2 - \frac{2}{3^{\frac{1}{2}}} \tan^{-1} \left( \frac{2\omega + 1}{3^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \quad (5.48)$$

$$\omega(\rho_f) = \{1 + 3[4\pi\lambda_B^3\rho_f]^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{3}} \quad (5.49)$$

### Contribución de mezcla

La contribución entrópica (de mezcla) a la densidad de energía libre se reduce a una suma de términos tipo gas ideal [119, 100, 123]:

$$\beta f^{mezcla} = \sum_s \left[ \rho_s - \rho_s \ln \left( \frac{\phi_s}{\zeta_s} \right) \right] \quad (5.50)$$

donde  $s \in \{f, n = 0, \dots, Z\}$  tiene en cuenta a los contraiones, partículas individuales y complejos partícula-contraion.  $\phi_n = \frac{4}{3}\pi\rho_n^3b^3$  y  $\phi_f = \frac{4}{3}\pi\rho_f^3d^3$  son las fracciones de volumen ocupado por la especie  $s$  y  $\zeta_s$  es la función de partición interna para la especie aislada  $s$ . Para las partículas individuales y los contraiones, que no poseen estructura interna,  $\zeta_f = 1 = \zeta_o$ . Para un complejo constituido por una partícula y  $n$  contraiones, la correspondiente función de partición interna viene dada por [100]:

$$\zeta_n = \frac{Z!}{(Z-n)!n!} \exp[-\beta E_n] \quad (5.51)$$

donde  $E_n$  es la energía electrostática asociada a los  $n$  contraiones condensados sobre la superficie de la partícula y que viene dada por [100]:

$$\beta E_n = - \frac{(Zn - n^2/2) \lambda_b}{b} \quad (5.52)$$

Hasta aquí se han expuesto las distintas contribuciones a la energía libre total del sistema. Esto se ha hecho brevemente, sin entrar en el formalismo que conduce a las distintas expresiones (los detalles se pueden encontrar en las referencias de Levin [100, 120] y fundamentalmente en las referencias de éstas dos). La contribución electrostática dominante proviene de la interacción partícula-contraion, básicamente por la asimetría de carga que presentan ambas entidades. Para nuestro fin, el paso de mayor interés consiste

en la minimización de la energía libre total del sistema, que es la suma algebraica de las contribuciones entrópica y electrostáticas:

$$f = f^{mezcla} + f^{particula-contraion} + f^{contraion-contraion} + f^{particula-particula} \quad (5.53)$$

Este proceso conduce a la siguiente relación entre los potenciales químicos de las diferentes especies:

$$\mu_o + n\mu_f = \mu_n \quad (5.54)$$

donde  $\mu_s = -\frac{\partial f}{\partial \rho_s}$ . El resultado es un conjunto de  $Z$  ecuaciones acopladas; una para cada complejo partícula-contraion. Su resolución se puede llevar a cabo a través de un proceso iterativo, asumiendo que la distribución inicial de complejos es uniforme. El resultado es una distribución estrecha de complejos entorno a un valor central, lo que permite aproximar el resultado a un sólo complejo formado por una partícula y un número determinado de contraiones. Esto es lícito como se demuestra en [100]. Con esta simplificación la teoría se reduce a una sola ecuación de la forma 5.54, y la energía libre total del sistema es una función explícita del número de contraiones condensados. El complejo termodinámicamente estable será aquel para el que la energía libre sea mínima. En consecuencia, la minimización de la expresión 5.53 conducirá a la relación entre la carga estructural de la partícula y la fracción de iones condensados.

Finalmente, resulta interesante resaltar que la teoría de Levin se construye en ausencia de sal. A este aspecto, se le prestará también cierta atención en este trabajo.

## 5.2. CONDENSACIÓN DE IONES EN PARTÍCULAS RÍGIDAS DE POLIESTIRENO

### MOTIVACIÓN

La motivación de estudio preliminar reside en la insensibilidad de la movilidad electroforética a cambios en la densidad superficial de carga de partículas coloidales. La idea consiste en relacionar esta fenomenología con la condensación de iones. Para ello es conveniente empezar utilizando un sistema experimental modelo, que se ajuste bien a las hipótesis de partida, en cuanto a geometría se refiere, y para el que las posibles interacciones químicas entre las partículas y los contraiones sean nulas. Las partículas de poliestireno, constituyen un sistema idóneo, para el que además se pueden encontrar una

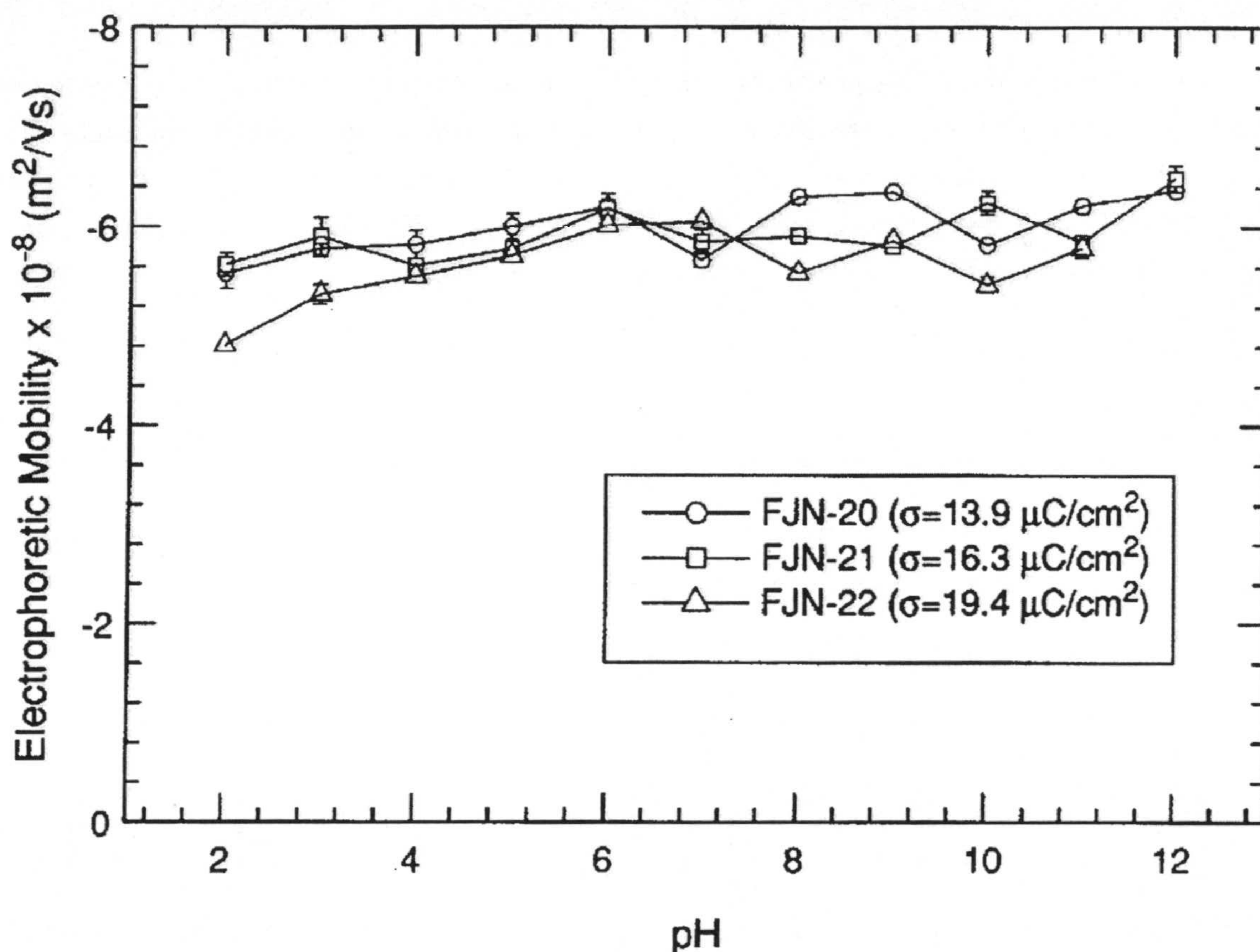


Figura 5.17: Movilidad electroforética experimental de tres látex sulfonato con diferentes densidades de carga superficial frente al  $pH$  del medio.  $[NaCl] = 10 \text{ mM}$ .  $\mu$  es independiente del  $pH$  porque los grupos superficiales tienen carácter ácido fuerte

gran cantidad de resultados experimentales en la literatura. Las conclusiones de este estudio preliminar, permitirán que la extensión a sistemas más complejos como los microgeles, sea o no lícita.

Conviene comenzar mostrando un caso claro para el que se observa cómo la movilidad electroforética es insensible a los cambios en la densidad superficial de carga. La figura 5.17 es un ejemplo de este inesperado comportamiento. En ella, se presenta la movilidad electroforética de tres látex sulfonato frente al  $pH$  del medio. Los valores de  $\mu$  son similares para los tres sistemas, independientemente de su carga superficial. Inicialmente, este comportamiento no es el que cabía esperar, en tanto en cuanto, la velocidad de una partícula cargada en presencia de un campo eléctrico externo, debe aumentar con su carga.

El objetivo de este estudio preliminar consiste en determinar la fracción de iones con-

densados a partir de valores de movilidad electroforética experimentales y densidades superficiales de carga, para una posterior comparación con las predicciones que proporciona la teoría de Levin. La comparación se extenderá a sistemas coloidales de diferente funcionalidad, tamaño y densidad de carga superficial. Por otra parte, también se estudiará la sensibilidad o no de la fracción de iones condensados con respecto a la concentración salina del medio.

#### DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA FRACCIÓN DE IONES CONDENSADOS

En esta sección se expone como se va a determinar la fracción de iones condensados a partir de las medidas de movilidad electroforética y valores de densidad superficial de carga.

En general, la movilidad electroforética de una partícula cargada se relaciona con su potencial electrostático superficial mediante la ecuación de Smoluchowski [101, 115]:

$$\mu = \frac{\epsilon}{\eta} \psi^{(o)} \quad (5.55)$$

La validez de esta ecuación se restringe al caso de partículas de tamaño mayor que la longitud de Debye,  $\kappa^{-1}$ . En esta situación, la polarización de la doble capa eléctrica, así como los posibles efectos de conducción superficial, no son relevantes y por lo tanto pueden despreciarse [113]. Además, en este límite, el potencial  $\zeta$  debe ser igual al potencial difuso, que en ausencia de adsorción específica, coincide con el potencial superficial. Todos estos hechos se han tenido en cuenta al escribir la ecuación 5.55.

El potencial superficial  $\psi^{(o)}$ , se puede obtener analíticamente resolviendo la ecuación linealizada de Poisson, teniendo en cuenta que debido al fenómeno de condensación, la carga estructural de las partículas  $Z$  se debe sustituir por la carga efectiva  $Z_{efectiva} = Z - n$ , con  $n$  el número de contraiones condensados. El resultado para el potencial electrostático  $\psi(r)$  se muestra en la expresión 5.42. Evaluando esta ecuación en  $r = b$  e introduciéndola en la ecuación de Smoluchowski, se puede obtener la fracción de iones condensados  $n/Z$ , en función de la movilidad electroforética y la densidad superficial de carga. Explícitamente:

$$\frac{n}{Z} = 1 - \frac{\eta b (1 + \kappa b)}{Z q} \mu \quad (5.56)$$

Por lo tanto, conocidas  $\mu$  y  $\sigma_s$ , se puede determinar la fracción de iones condensados.

La obtención de la ecuación 5.56 conlleva utilizar una cierta expresión para la movilidad electroforética teórica. Esto implica, que el cálculo de  $n/Z$  requiere no sólo de los valores



de  $\mu$  y  $\sigma_s$  experimentales, sino además de una correcta descripción teórica de la movilidad electroforética. Es fundamental, por lo tanto, disponer de una teoría adecuada que describa la situación física particular bajo la que se realizan las medidas de movilidad. En este caso, las medidas seleccionadas cumplen las condiciones impuestas que hacen que la ecuación 5.56 sea válida.

En el caso particular de que  $\mu$  dependa linealmente de  $\sigma_s$ , la fracción de iones condensados se obtiene fácilmente utilizando el cociente entre la medida experimental de movilidad,  $\mu_{experimental}$ , y su predicción teórica,  $\mu_{teorica}$ . Es decir,

$$\frac{n}{Z} = 1 - \frac{\mu_{experimental}}{\mu_{teorica}} \quad (5.57)$$

Los sistemas experimentales con los que se va a comprobar las predicciones de la teoría de Levin se presentan en la tabla 1. La funcionalidad de las partículas, su densidad superficial de carga y su tamaño (medido mediante Microscopía Electrónica de Transmisión) se presentan en esta tabla. Además, se indica la referencia bibliográfica en la que se describe la síntesis del sistema y expone su caracterización electrocinética. Las densidades superficiales de carga cubren un amplio intervalo, con valores entre 1.3 y 20  $\mu C/cm^2$ .

Tabla 1

Látexes	Funcionalidad	Referencia	Densidad de Carga Superficial $\mu C/cm^2$	Diámetro nm
FJN20	sulfonato	[124]	- 13.9	248
FJN21	sulfonato	[124]	- 16.3	263
FJN22	sulfonato	[124]	- 19.4	244
K8	amina	[125]	+ 20.0	265
K8	amina	[125]	+ 8.5	265
JM1	sulfonato	[126]	- 4.2	195
AD1	sulfato/aldehydo	[129]	- 2.9	324
DBG1	sulfonato	[129]	- 6.0	161
DBG2	sulfonato	[128]	- 1.3	287
SN8	sulfonato	[127]	- 12.3	179
SN13	sulfonato	[127]	- 17.0	178

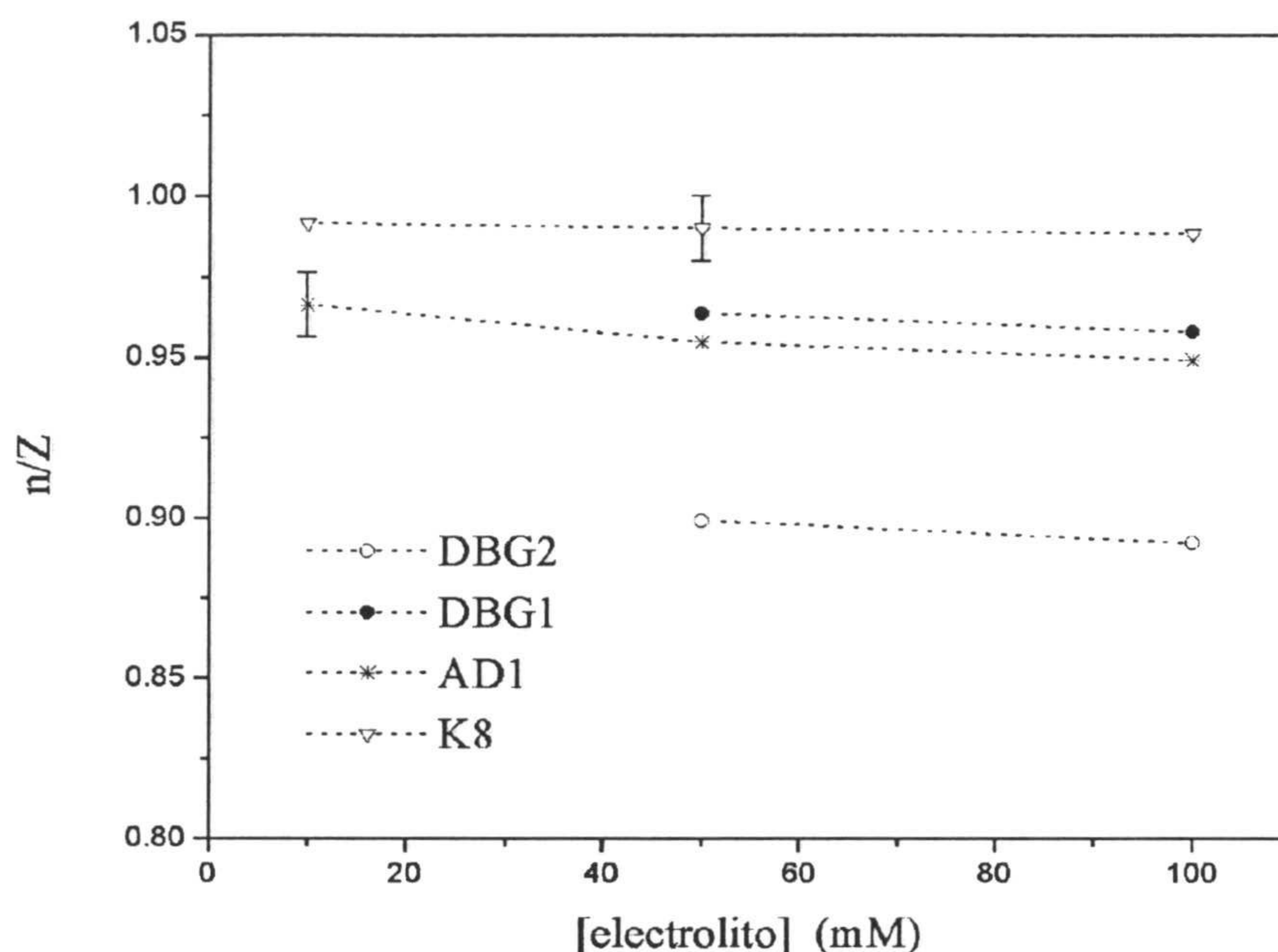


Figura 5.18: Independencia experimental de la fracción de iones condensados con la concentración iónica del medio. Se han incluido las barras de error para algunos puntos experimentales, con idea de mostrar el grado de precisión del cálculo de  $n/Z$  a partir de  $\mu$  y  $\sigma_s$ .

#### VERIFICACIÓN DE LAS PREDICCIONES TEÓRICAS

El primer resultado interesante se basa en la independencia de la fracción de iones condensados con la concentración salina del medio. Este punto se presenta en la figura 5.18 para cuatro látex. Como se puede observar la fracción de iones condensados no cambia apreciablemente en el intervalo de concentración iónica (10,100) mM. Este resultado confirma la teoría de Levin, que se construye en ausencia de sal. Además, pone de manifiesto que las variaciones de la movilidad electroforética con la concentración iónica del medio, en el límite de alta sal en el que los efectos de polarización y conducción superficial son despreciables, se deben al apantallamiento de la carga efectiva. La adición de sal, comprime la doble capa eléctrica que rodea a las partículas coloidales, de manera que el número de iones condensados, o carga efectiva superficial, permanezca inalterada (ver expresión 5.56).

La variación de  $n/Z$  con la carga superficial de las partículas, se presenta en la figura 5.19. Las movilidades experimentales empleadas corresponden a concentraciones de sal dentro del intervalo (10,100) mM. La fracción de iones condensados teórica corresponde a

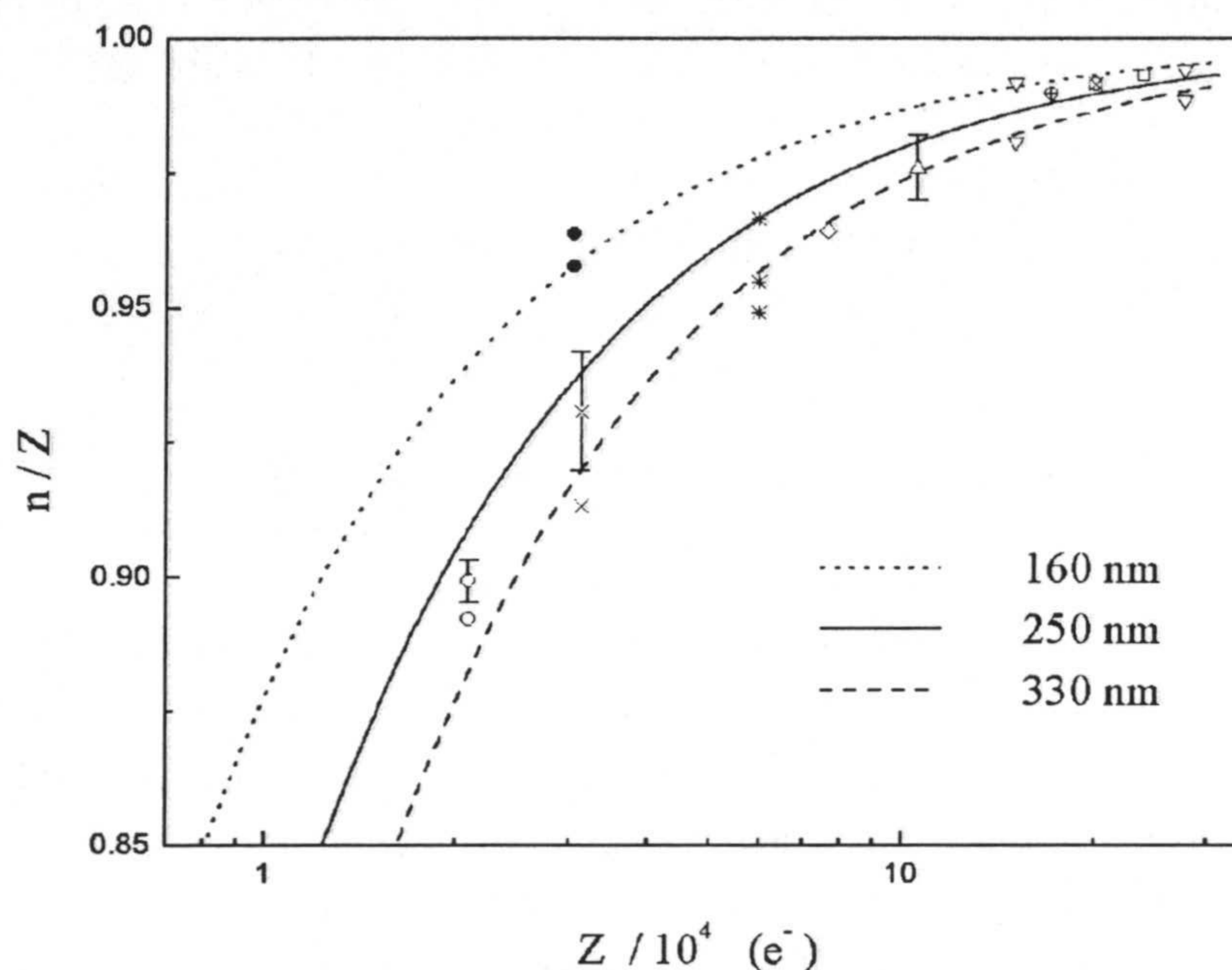


Figura 5.19: Fracción de iones condensados experimental y teórica frente a la carga superficial de las partículas. Las tres curvas teóricas cubren el intervalo de tamaño de las diferentes partículas. La concentración de partículas empleada en la obtención de las curvas fue de  $7.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  (concentración típica que se emplea en experimentos de electroforesis). Los puntos experimentales corresponden a los siguientes látex: FJN20( $\oplus$ ), FJN21( $\otimes$ ), FJN22( $\sqcap$ ), K8( $\nabla$ ), JM1( $\times$ ), AD1(\*), DBG1( $\bullet$ ), DBG2( $\circ$ ), SN8( $\diamond$ ), SN13( $\Delta$ )

la predicción de la teoría de Levin. Se han representado tres curvas, que cubren el intervalo de tamaño de las partículas coloidales.

Como se puede observar, el acuerdo es bastante bueno para prácticamente todos los látex. Este resultado valida la teoría de Levin y sitúa al efecto de condensación de iones como candidato claro para explicar la insensibilidad de la movilidad electroforética de partículas coloidales a las variaciones en su carga superficial. Conforme la carga superficial crece, la condensación de contraiones inhibe el crecimiento de la carga que se manifiesta en las propiedades de transporte, esto es, inhibe el aumento de la carga efectiva, de manera que la movilidad permanezca constante. En consecuencia, es la carga efectiva  $Z - n$  la que se debe considerar en la ecuación de Smoluchowski 5.55 para describir adecuadamente el comportamiento electrocinético observado.

La reducción de la carga estructural de las partículas, ocurre incluso para partículas con densidad de carga entorno a  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (figura 5.19). Esto implica, que para una amplia cantidad de sistemas coloidales el efecto de saturación será importante. En estos

casos, las ideas planteadas de renormalización de la carga constituyen una posibilidad que permite describir correctamente las propiedades eléctricas de tales sistemas.

El paso siguiente consiste en aplicar estos conceptos a las partículas de gel, para así completar la descripción teórica de los resultados electrocinéticos.

### 5.3. CONDENSACIÓN DE IONES EN PARTÍCULAS IÓNICAS DE GEL DESINFLADAS

En este punto del desarrollo se dispone de un conjunto de medidas de movilidad electroforética para las partículas de gel que son objeto de estudio en esta tesis, de una teoría que reproduce razonablemente bien el comportamiento electrocinético experimental en ciertos intervalos de concentración iónica y de una discrepancia cuantitativa entre los valores medidos y predichos teóricamente. Además, se ha puesto de manifiesto que para el caso de partículas esféricas de poliestireno, la discrepancia entre las velocidades experimentales y teóricas se debe a un efecto de renormalización de la carga con base física en la condensación de iones. En este sentido, la teoría de Levin desarrollada para coloides esféricos cargados superficialmente, proporciona valores para la carga efectiva en acuerdo con la experiencia.

Estos hechos apuntan a que también en el caso del microgel, las diferencias entre los valores medidos y los calculados teóricamente se deban a una posible condensación de iones. Para verificar esta afirmación, nos restringiremos a las condiciones experimentales que permitan (i) una adecuada estimación de la fracción de iones condensados y (ii) una comparación posterior con las predicciones del modelo de Levin. Nos restringiremos por lo tanto, al intervalo de  $pH$  para el que las partículas de gel tengan carga sólo superficial (estados desinflado) y a concentraciones de sal superiores a  $\sim 5 \text{ mM}$ , en donde la teoría reproduce el comportamiento experimental. Con estas restricciones, se comprobará la posible independencia de la fracción de iones condensados experimental (expresión 5.57) con la concentración de sal y la dependencia de la misma con la carga superficial de las partículas.

La figura 5.20 muestra la fracción de iones condensados experimental frente a la concentración iónica del medio, para los estados de carga correspondientes a  $pH$  5.8, 6.8 y 10.1. Como se deduce de la gráfica,  $n/Z$  es independiente de la concentración de sal para los tres casos. Además, el valor absoluto de la fracción de iones condensados es similar a  $pH$  5.8 y 6.8, y menor para  $pH$  10.1. Esta tendencia es coherente con lo esperado si tenemos en cuenta que los valores de carga asociados a esos  $pH$ s son (capítulo 1):  $1.524 \cdot 10^6$ ,  $1.236 \cdot 10^6$  y  $0.227 \cdot 10^6 e^-$ , respectivamente.

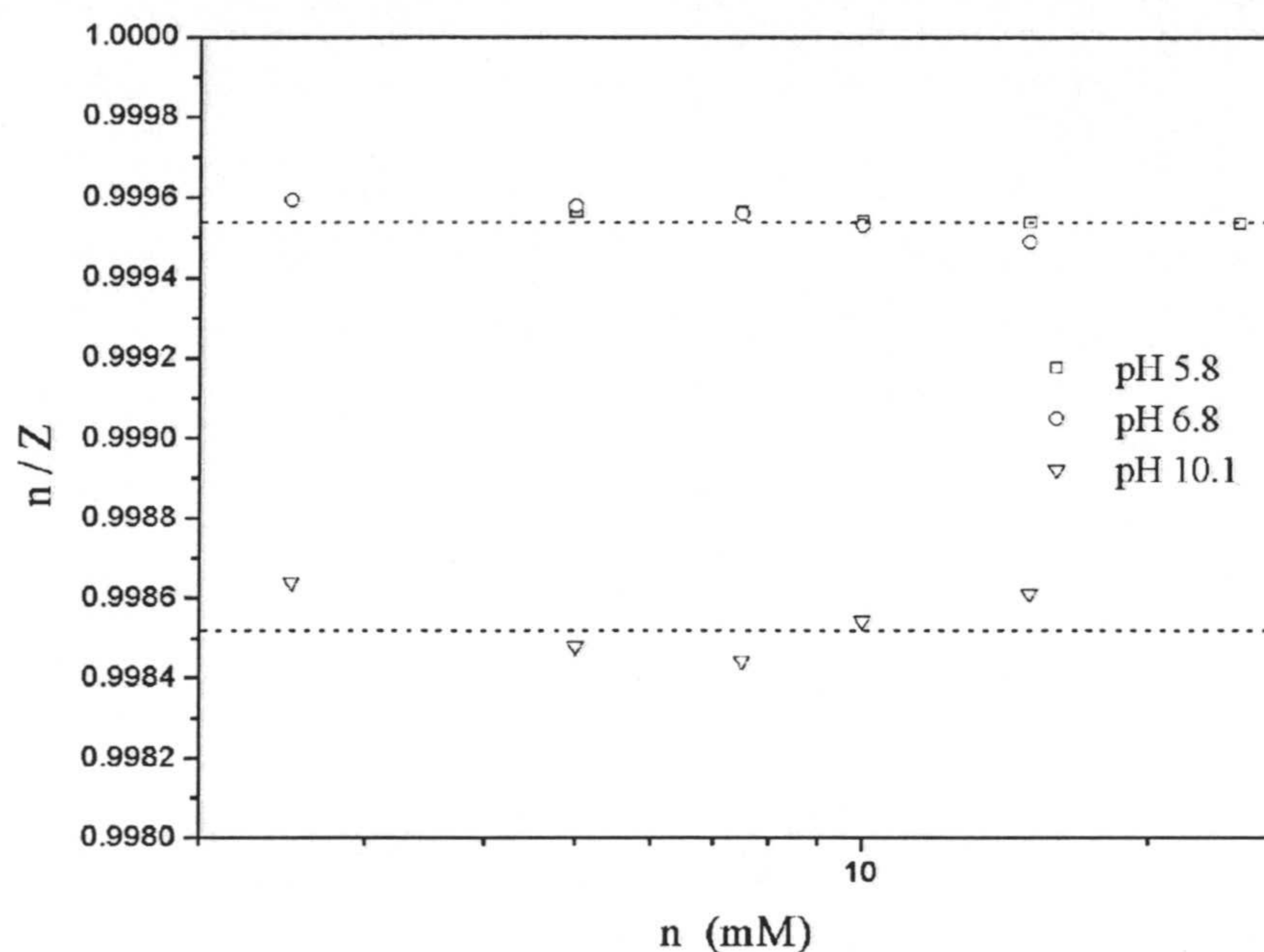


Figura 5.20: Independencia experimental de la fracción de iones condensados con la concentración iónica del medio en el caso de las partículas de gel

Los valores de  $n/Z$  predichos por la teoría de Levin son los siguientes:  $n/Z(\text{pH } 5.8) = 0.99884$ ,  $n/Z(\text{pH } 6.8) = 0.99858$ ,  $n/Z(\text{pH } 10.1) = 0.9928$ . El acuerdo con los resultados presentados en la figura 5.19 es aceptable. No hay que olvidar que para la obtención de  $n/Z$  experimental, se utilizan valores experimentales de movilidad electroforética así como una predicción teórica para  $\mu$  que tiene en cuenta efectos de tamaño, densidad de carga y coeficiente de rozamiento. En cualquier caso, el acuerdo es bueno hasta la segunda cifra decimal de la fracción de iones condensados.

El comportamiento de  $n/Z$  con respecto a la carga superficial de las partículas de gel se presenta en la tabla 2, junto con las predicciones del modelo de Levin. La fracción de iones condensados crece con la carga superficial, como era de esperar.

En todos los casos  $n/Z$  es elevado, indicando que el efecto de condensación es importante y por tanto, provocando un efecto de saturación sobre la carga efectiva que se pone de manifiesto en la movilidad electroforética de las partículas. Este último aspecto se ve mejor al representar gráficamente  $n/Z$  frente a  $Z$  (figura 5.21). Las predicciones de Levin para el efecto de condensación, están en acuerdo con los valores experimentales, como se pone de manifiesto en la tabla 2 (en ningún caso las diferencias teoría-experimento superan el valor 0.003). El efecto de saturación también se describe teóricamente, en acuerdo con los resultados experimentales (figura 5.21).

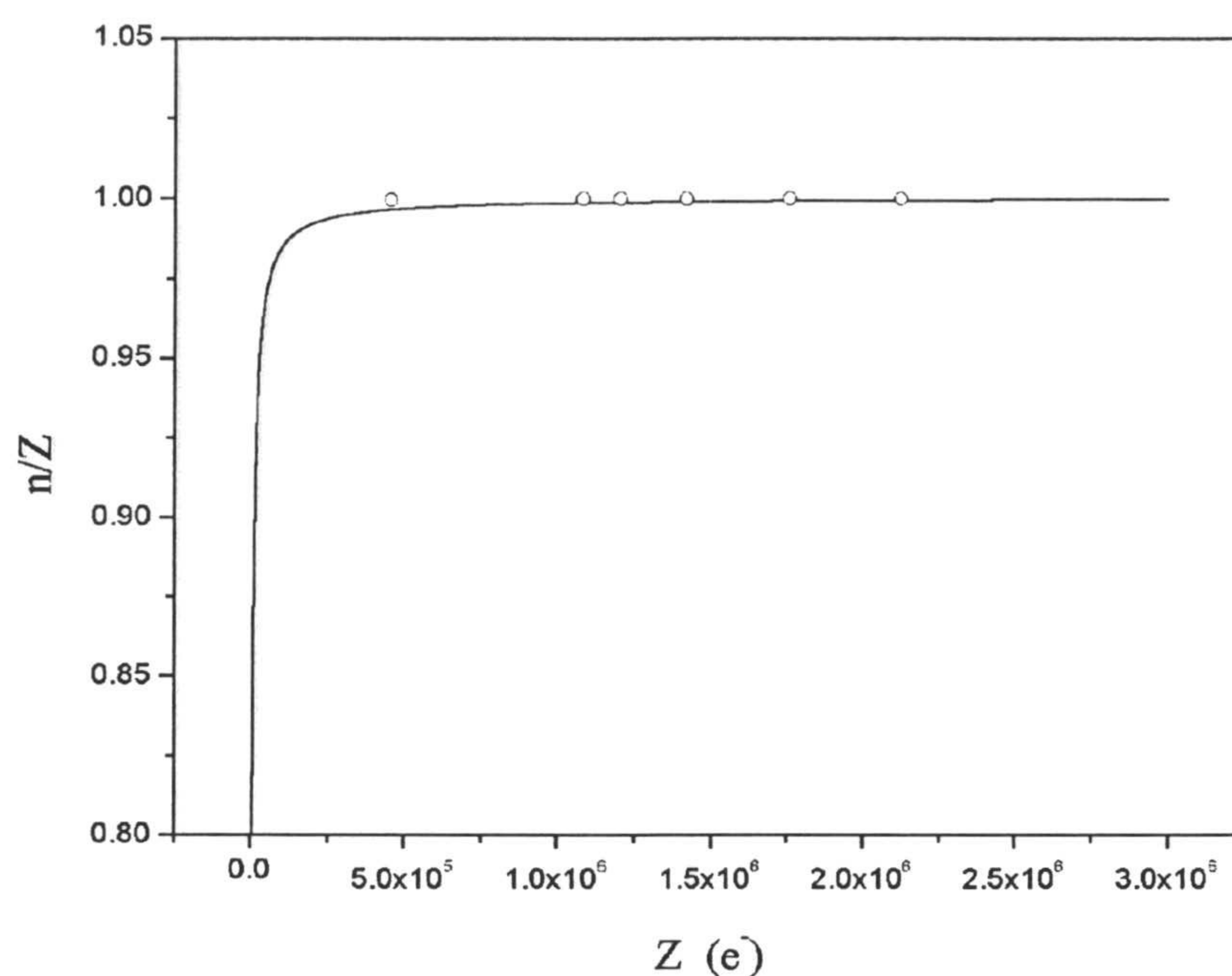


Figura 5.21: Fracción de iones condensados experimental y teórica frente a la carga superficial de las partículas de gel

Tabla 2

Carga superficial ( $e^-$ )	$n/Z$ experimental	$n/Z$ Levin
$0.457 \cdot 10^6$	0.9993	0.99631
$1.083 \cdot 10^6$	0.99969	0.99839
$1.205 \cdot 10^6$	0.9997	0.99855
$1.418 \cdot 10^6$	0.99974	0.99876
$1.759 \cdot 10^6$	0.99977	0.99899
$2.124 \cdot 10^6$	0.9998	0.99916

En consecuencia, la introducción de la condensación de iones en la descripción teórica de la movilidad electroforética proporciona una justificación completa de los resultados experimentales obtenidos para las partículas de gel. Incorporando el efecto de condensación, el acuerdo teoría-experimento es además de cualitativo, cuantitativo.

## Capítulo 6

# AGREGACIÓN DE PARTÍCULAS DE GEL: CINÉTICA Y ESTRUCTURA A TIEMPOS LARGOS

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. FUNDAMENTOS DE AGREGACIÓN COLOIDAL

2.1. Cinética de Agregación en Sistemas Diluidos: Ecuación de Smoluchowski

2.2. Morfología de los Agregados: Estructura Fractal

### 3. INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS

### 4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1. Determinación Experimental de la Dimensión Fractal y Exponente Cinético

4.2. Dispersión Estática ( $q > 0.002 \text{ nm}^{-1}$ ) y Dinámica de luz: Experiencias Preliminares y Condiciones de Medida

4.3. Dispersión Estática de Luz a Bajo Ángulo ( $q < 0.002 \text{ nm}^{-1}$ )

*Dispositivo Experimental*

*Experiencias Preliminares: Escalado Dinámico en Dispersiones Diluidas de Esferas Duras*

## 5. ESTABILIDAD COLOIDAL DE UN MICROGEL

### 5.1. Resultados Experimentales

### 5.2. Condensación de Iones

### 5.3. Potenciales de Interacción entre Partículas de Gel

## 6. AGREGACIÓN DE PARTÍCULAS DE GEL

### 6.1. Estructura de los Agregados

*Dependencia Angular  $I = I(q)$  ( $q > 0.002 \text{ nm}^{-1}$ )*

*Dispersión Estática de Luz a bajo Ángulo ( $q < 0.002 \text{ nm}^{-1}$ )*

### 6.2. Cinética de Agregación

## 7. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

### 7.1. Modelo de Crecimiento Reversible

### 7.2. Test a los Potenciales de Interacción: Reversibilidad de la Agregación



## 1. INTRODUCCIÓN

El estudio llevado a cabo hasta el momento con los microgeles, ha prestado atención a determinadas propiedades físicas. En todas las situaciones, la interacción repulsiva entre las partículas mantenía la dispersión estable, permitiendo estudiar propiedades de partícula (inflado, difusión, movimiento, ...). En este capítulo se aborda la agregación de este tipo de partículas, siguiendo la cinética del proceso y determinando la morfología de los agregados resultantes. Debido al carácter *blando* de este sistema experimental, las interacciones de corto alcance que surgen como consecuencia de la posible interpenetración de sus superficies, juegan un papel importante.

La desestabilización del sistema se consigue apantallando la interacción electrostática repulsiva mediante la adición de sal. Además, esta variable modifica la energía libre debida a la mezcla polímero-solvente, introduciendo cambios importantes en los potenciales de interacción entre partículas. La agregación se estudiará en estados de partícula desinflados, que es cuando la concentración iónica del medio desestabiliza el sistema.

## 2. FUNDAMENTOS DE AGREGACIÓN COLOIDAL

### 2.1. CINÉTICA DE AGREGACIÓN EN SISTEMAS DILUIDOS: ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

Los procesos de crecimiento basados en la unión de elementos para la formación de grandes estructuras son comunes en la naturaleza. La agregación coloidal es un caso en el que la unión de partículas de tamaño mesoscópico origina la formación de entidades mayores. La cinética de este tipo de procesos en sistemas diluidos suele describirse mediante la denominada ecuación de Smoluchowski. Esta ecuación expresa la evolución temporal de las distintas especies de agregado, en función de unas constantes de velocidad de reacción que tienen en cuenta todas las colisiones binarias posibles. Estas reacciones se pueden representar mediante el esquema siguiente:



donde *i*-mero es un agregado formado por *i* partículas y  $k_{ij} = k_{ji}$  es una constante positiva, que parametriza la velocidad de reacción. Estas constantes contienen la información

física de cada proceso, dependen del tamaño de los agregados y están promediadas en configuración y orientación.

La ecuación de Smoluchowski describe la variación temporal de la concentración de cada especie de agregado, y por tanto de la distribución de tamaños. Matemáticamente [130, 131]:

$$\frac{dN_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} k_{ij} N_i N_j - N_n \sum_{i=1}^{\infty} k_{ni} N_i \quad (6.1)$$

donde  $N_n$  representa la concentración de agregados de  $n$  partículas. El primer término del segundo miembro de esta ecuación, representa la modificación temporal de  $N_n$ , como consecuencia de la unión de agregados menores (término de ganancia). El segundo término del mismo miembro tiene en cuenta la desaparición de agregados, como consecuencia de la formación de otros mayores (término de pérdida).

La dependencia de  $k_{ij}$  con el tamaño de los agregados, establece una relación entre cinética de proceso y estructura de los agregados, aunque la ecuación 6.1 sea incapaz de predecir la morfología de los mismos.

La ecuación 6.1 puede derivarse a partir de la ecuación de Smoluchowski que describe la evolución temporal de la función densidad de probabilidad del sistema en la escala de tiempos difusiva (ecuación 4.20). Partiendo de esta última ecuación, se puede obtener la ecuación de Fick para la densidad macroscópica de partículas en sistemas diluidos [42], y a partir de ésta la ecuación de Smoluchowski 6.1 [20]. La validez de esta ecuación se restringe, por tanto, a sistemas de baja densidad, en los que los encuentros entre tres o más partículas son despreciables. Además, se asume una distribución uniforme de los agregados en el seno de la suspensión.

No existe una solución analítica general para la ecuación de Smoluchowski. Sin embargo, se pueden enunciar unas características generales para las soluciones posibles: (i) el crecimiento del tamaño medio de los agregados debe ser monótono creciente, ya que la ecuación 6.1 no contempla ningún mecanismo de fragmentación. (ii) Al final de un proceso de agregación, se debe formar un único agregado que contenga todas las partículas iniciales ( $N_n \rightarrow 0$  para  $tiempo \rightarrow \infty$ ). (iii) El número total de partículas constituyentes debe ser constante en ausencia de transiciones de fase, como consecuencia de la conservación de masa. Este último punto tiene un especial interés, pues las ecuaciones de Smoluchowski describen procesos de gelación, que presentan un comportamiento característico de las transiciones de fase.

El paso siguiente consiste en resolver analíticamente la ecuación de Smoluchowski imponiendo una forma concreta para las funciones  $k_{ij}$ . Para ello, es usual reescribir la ecuación 6.1 en términos de las nuevas variables:

$$X_n = \frac{N_n}{N_o} \quad ; \quad t_a = \frac{2}{N_o k_{11}} \quad (6.2)$$

$$T = \frac{t}{t_a} \quad ; \quad K_{ij} = \frac{2 k_{ij}}{k_{11}} \quad (6.3)$$

donde  $N_o$  es el número inicial de monómeros y  $k_{11}$  la constante cinética que da cuenta de la formación de dímeros. Introduciendo estas definiciones en la expresión 6.1, se obtiene la ecuación adimensional normalizada siguiente:

$$\frac{dX_n}{dT} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} K_{ij} X_i X_j - X_n \sum_{i=1}^{\infty} K_{ni} X_i \quad (6.4)$$

No resolveremos aquí la ecuación 6.4, aunque si exponemos la forma de las funciones  $K_{ij}$  que posibilitan su resolución. Previamente, resulta conveniente introducir los momentos de la distribución de tamaños, puesto que el cociente de momentos consecutivos está relacionado con promedios macroscópicos observables experimentalmente. Se define el momento de orden  $k$ , como:

$$M_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k X_n \quad (6.5)$$

con  $k$  un número natural. El momento de orden cero ( $M_o = \sum_{n=1}^{\infty} X_n = (1/N_o) \sum_{n=1}^{\infty} N_n$ ) corresponde a la concentración total de agregados, normalizada al número de partículas.  $M_o$  debe disminuir conforme avanza el proceso de agregación (spuesta la ausencia de fragmentación). El momento de orden uno ( $M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n X_n$ ) representa la concentración total de partículas primarias, que como ya se ha indicado, debe mantenerse constante en ausencia de transiciones de fase. Para valores de  $k \geq 2$ ,  $M_k$  representa un promedio ponderado de la distribución de tamaño. Estos promedios carecen de una interpretación física simple.

El cociente  $M_1/M_o$  proporciona el número medio de partículas por agregado,  $\langle n \rangle$ . Este promedio se medirá en este trabajo y se utiliza para describir la cinética de agregación.

Como ya hemos mencionado, la solución de la ecuación de Smoluchowski depende de la forma concreta de las velocidades de reacción y de las condiciones de contorno. Los casos particulares correspondientes a  $K_{ij} = 2$ ,  $K_{ij} = i + j$  y  $K_{ij} = 2 i \cdot j$  permiten la resolución analítica de la ecuación 6.4, junto con la condición inicial  $X_n(T = 0) = 1$ . Las soluciones en estos casos han sido ampliamente discutidas [19, 21, 20, 22], por lo que no las describiremos aquí.

Van Dongen y Ernst [132] introducen un esquema de clasificación para las velocidades de reacción  $k_{ij}$ , basado en la homogeneidad de las velocidades de reacción:

$$k_{ai,aj} \sim a^\lambda k_{ij} \quad (6.6)$$

con  $a$  una constante positiva;  $\lambda$  se denomina parámetro de homogeneidad y controla el comportamiento de la distribución de tamaño a tiempos grandes de agregación. Para los regímenes universales de agregación, controlado por difusión (*DLCA*) y controlado por reacción (*RLCA*),  $\lambda$  toma los valores 0 y 1, respectivamente. Si  $\lambda > 1$  la agregación es tan rápida, que se forma un *agregado infinito* en un tiempo finito (gelación). Valores de  $\lambda$  superiores a 2 carecen de sentido físico, puesto que la reactividad no puede aumentar a mayor velocidad que la masa de los agregados.

La ecuación cinética de Smoluchowski junto con la ecuación 6.6 predice dos comportamientos diferentes de crecimiento en ausencia de gelación [132]:

$$\langle n \rangle \sim t^z, \quad z = \frac{1}{1 - \lambda} \quad (6.7)$$

y

$$\langle n \rangle \sim \exp [b t] \quad (6.8)$$

correspondientes a  $\lambda < 1$  y al caso límite  $\lambda \rightarrow 1$ , respectivamente.

En este trabajo se determinará experimentalmente el comportamiento del número medio de partículas por agregado. Esto se hará a tiempos suficientemente largos, para los que las predicciones 6.7 y 6.8 son aplicables. A continuación, se describe brevemente la morfología de los agregados que se forman en procesos de agregación de partículas mesoscópicas.

## 2.2. MORFOLOGÍA DE LOS AGREGADOS: ESTRUCTURA FRACTAL

Las estructuras formadas en procesos de crecimiento por la unión de elementos; galaxias, los polímeros, las nubes, las estructuras coralinas o los agregados coloidales, presentan habitualmente un cierto grado de irregularidad. La geometría fractal surge con la intención de conferir orden y buscar regularidades en el conjunto de estas formas geométricas, aparentemente desordenadas.

El término fractal fue acuñado por Mandelbrot [133], para caracterizar estructuras complejas existentes en la naturaleza. Desde el punto de vista matemático, la geometría fractal tiene su origen en la aparición de conjuntos geométricos para los que parecía existir una discordancia entre su tamaño y su configuración espacial. Problemas como éste, plantearon la necesidad de establecer una medida adecuada del tamaño de dichos conjuntos. En este contexto surgió la teoría geométrica de la medida, en la que se basa la hoy denominada geometría fractal. Los agregados coloidales comparten la peculiaridad antes mencionada, en tanto en cuanto, no llenan de manera compacta el espacio que ocupan; el agregado al crecer deja regiones del espacio vacías.

Los rasgos más significativos de un fractal matemático, son la simplicidad de construcción y la aparente complejidad del objeto final. En los procesos físicos, a diferencia de lo que ocurre en los matemáticos, siempre existen fluctuaciones que imposibilitan la formación de estructuras perfectamente regulares [135]. Los fractales físicos presentan un carácter más aleatorio que los matemáticos. Además, este tipo de fractales son autosimilares en un sentido estadístico, no exacto, y sólo para una franja de escalas limitada por ciertos valores máximo y mínimo; es decir, en esa región de escalas existe un modelo matemático fractal que describe satisfactoriamente el objeto. Los agregados coloidales presentan este tipo de autosimilaridad para escalas espaciales comprendidas entre el tamaño de las partículas constituyentes y la dimensión del propio agregado. Esta característica, unida al hecho de que no llenan el espacio que ocupan, confieren un carácter fractal a estas estructuras.

En este punto resulta conveniente introducir la definición de dimensión fractal. Consideremos para ello un agregado en un espacio  $n$ -dimensional. Para determinar la densidad de este objeto, se fija un punto cualquiera de su interior, y se traza una bola de radio  $R$ . Sea  $M(R)$  la masa contenida en el volumen interior de dicha bola. La densidad  $\rho_n(R)$  será el cociente entre la masa y el volumen. Si este proceso se lleva a cabo para un cuerpo sólido homogéneo, esa densidad será constante y vendrá dada por:

$$\rho_n(R) \sim \frac{M(R)}{R^n} \sim \text{constante} \quad (6.9)$$

Sin embargo, en los procesos de agregación se encuentra que la densidad  $\rho_n(R)$  tiende a cero cuando  $R \rightarrow \infty$ . Dicho de otra forma, los agregados presentan una estructura tal que un aumento de  $R$ , origina que la masa  $M(R)$  en la bola de radio  $R$  (o equivalentemente el número de entidades  $N(R)$  en dicha bola) crezca más lentamente que el volumen que ocupan. En términos matemáticos esta condición se expresa [134]:

$$M(R) \sim N(R) \sim R^{d_f}, \quad d_f < n \quad (6.10)$$

de manera que la densidad del agregado depende de  $R$  mediante la ley de potencias:  $\rho_n(R) \sim R^{d_f - n}$ . Ahora,  $\rho_n(R) \rightarrow 0$ , cuando  $R \rightarrow \infty$ . La constante  $d_f$  que aparece en estas expresiones, se denomina dimensión fractal del agregado. El hecho de que el agregado, al crecer, deje regiones vacías de dimensiones comparables a  $R$ , se deduce directamente de la relación  $\rho_n(R)$ . Precisamente, la presencia de esas zonas vacías, asegura la invarianza en escala del agregado.

Las propiedades matemáticas de los conjuntos fractales dependen de su comportamiento a pequeña escala y las entidades físicas a las que se asocian presentan un corte inferior que imposibilita tomar dicho límite. Esta dificultad se resuelve mediante el denominado procedimiento de renormalización [134], que permite reescribir la ecuación 6.10 como:

$$M(R) = m_o N(R) = m_o \left( \frac{R}{R_o} \right)^{d_f} \quad (6.11)$$

El escalado espacial de una estructura fractal formada en un proceso de agregación, se puede demostrar verificando la validez de la ecuación 6.11, para un amplio margen de valores de  $R$ . Otra posibilidad, consiste en determinar la función de correlación de pares  $g(\vec{r})$ , introducida en el capítulo 3 (expresión 3.33) y que expresa la probabilidad de que dos puntos del espacio separados una distancia  $\vec{r}$  pertenezcan a la estructura. El punto de partida en este caso es la propia función de correlación,

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}'} \rho(\vec{r} + \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (6.12)$$

donde  $N$  es el número de partículas del agregado y  $\rho$  es la densidad local ( $\rho(\vec{r}) = 1$  si el punto pertenece a la estructura e igual a 0, en caso contrario). Para estructuras compactas  $g(\vec{r}) = 1$ , como se deduce de su definición 6.12.

Los fractales aleatorios son usualmente estructuras isotrópicas, de manera que  $g(\vec{r}) = g(r)$ . La invarianza espacial que debe cumplir todo fractal se introduce en la función de correlación imponiendo que el rescalado en longitud, no modifique la función de correlación excepto por un factor arbitrario  $b^{-\alpha}$ , con  $\alpha$  un número no-entero mayor que cero y menor que la dimensión euclídea del espacio en el que está inmersa la estructura [135]. Esto es:

$$g(br) \sim b^{-\alpha} g(r) \quad (6.13)$$

La única función que satisface esta condición corresponde a una ley de potencias, de la forma [135]:

$$g(r) \sim r^{-\alpha} \quad (6.14)$$

que implica un decaimiento potencial de la densidad local dentro de un fractal aleatorio, puesto que la función de correlación par es proporcional a la distribución de densidad alrededor de un punto dado. A partir de  $g(r)$ , se puede calcular el número de partículas contenidas en una bola de radio  $R$ , resultando:

$$N(R) \sim \int_0^R g(r) d^n r \sim R^{n-\alpha} \quad (6.15)$$

La comparación de esta expresión y 6.11, conduce a que,

$$d_f = n - \alpha \quad (6.16)$$

de manera que la función de correlación de pares proporciona información sobre la estructura fractal del agregado. Experimentalmente no se tiene acceso directo a  $g(r)$ , pero sí al factor de estructura  $S(q)$  que está relacionado con ella (capítulo 3). En este trabajo se caracterizará la estructura fractal de los agregados, empleando tanto la relación 6.11 entre el tamaño del agregado y su masa o número de constituyentes, como la dependencia de  $S(q)$  con  $d_f$  (a través de  $g(r)$ ; expresión 6.14).

Finalmente, resulta interesante comentar que la estructura de los agregados depende del mecanismo de agregación. En los regímenes universales *DLCA* y *RLCA*, los experimentos y simulación conducen a que la dimensión fractal de los agregados se encuentra en los intervalos 1.7 – 1.8 y 2.0 – 2.1, respectivamente.

A continuación se describe la interacción entre las partículas coloidales de una suspensión, que determina el mecanismo de agregación y como consecuencia la cinética de los procesos y la estructura de los agregados.

### 3. INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS

La interacción entre las partículas de una suspensión coloidal determina el comportamiento dinámico de cualquier sistema. El mecanismo de agregación, tanto en lo que se refiere a la cinética como a la estructura de los agregados, depende de la forma en que las partículas interaccionan. El conocimiento de los potenciales de interacción es por lo tanto, fundamental.

El punto de partida para el estudio de la estabilidad coloidal de un sistema disperso, se encuentra en la teoría *DLVO*, propuesta independientemente por Derjaguin y Landau [136] y Verwey y Overbeek [102]. Estos autores consideran que la interacción entre las partículas se puede descomponer en dos contribuciones principales: (i) una interacción electrostática repulsiva de largo alcance y (ii) otra de carácter atractivo de corto alcance. La primera se debe a la presencia de carga superficial sobre las partículas. En el caso particular de que todas las entidades coloidales tengan el mismo signo de carga, el carácter de esta interacción es repulsivo. La segunda contribución tiene su origen en las fuerzas de dispersión de London-van der Waals que provienen de la existencia de dipolos eléctricos formados aleatoriamente en el material que compone las partículas y que inducen a su vez dipolos en otras partículas. Por su naturaleza, esta interacción es siempre atractiva.

Para determinados sistemas coloidales, además de estas interacciones, se deben considerar otras que son consecuencia de la interpenetración de la superficie de las partículas. Los denominados sistemas *núcleo-corteza* o los polímeros considerados como entidades coloidales, son ejemplos de partículas cuya *superficie* posibilita la interpenetración. Las consecuencias de este efecto son una interacción de carácter osmótico y otra de origen elástico. La primera se debe al desequilibrio osmótico que se origina en la zona de interpenetración y la segunda aparece como consecuencia de la compresión de la superficie. Ambas contribuciones aparecen cuando la superficie exterior de las partículas es, en cierto modo, *blanda*. En esta situación, el concepto de superficie geométrica se relativiza, en tanto en cuanto se pierde la rigidez de la misma.

A continuación se describirán brevemente las distintas contribuciones al potencial de interacción total entre las partículas. Se omitirán los prolijos desarrollos matemáticos, prestando atención solamente a los resultados y consecuencias de interés.

### Interacción repulsiva

Cuando las partículas que componen una dispersión coloidal poseen carga neta, el fluido situado a su alrededor tendrá la misma carga, en valor absoluto, debido a la electroneutralidad del sistema. De esta forma, la superficie de la partícula cargada y el fluido que la rodea constituyen una doble capa eléctrica, en la que los iones del medio son móviles y están sometidos a la interacción electrostática con la partícula y a su propia agitación térmica.

Cuando dos partículas se aproximan, las dobles capas eléctricas comienzan a interpenetrarse dando lugar a una fuerza repulsiva. El análisis de esta contribución a la energía total de interacción se puede llevar a cabo mediante dos puntos de vista diferentes: (i) considerando el cambio en energía libre cuando se solapan las dobles capas eléctricas o (ii)



evaluando el cambio de presión osmótica que se genera en la región de interpenetración de las dobles capas, como consecuencia de la acumulación de iones entre las partículas [102]. Ambas estrategias requieren la resolución de la ecuación de Poisson, considerando además, una distribución de los iones del medio de acuerdo a la estadística de Boltzmann. La resolución de esta ecuación suele abordarse inicialmente para interfases planas y a continuación, considerando que la superficie de una partícula esférica está dividida en pequeñas regiones planas, se resuelve el problema para esferas mediante integración de las soluciones obtenidas en el caso plano (aproximación de Derjaguin) [20, 19, 102].

La resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para planos en la aproximación de Debye-Hückel (potenciales bajos), se puede llevar a cabo imponiendo en la superficie de la partícula que el potencial superficial sea constante, o que lo sea la densidad superficial de carga. El resultado para el segundo caso es un potencial de interacción que diverge para  $\kappa H < 1$ , con  $H$  la distancia de separación entre los planos, y que por lo tanto deja de cumplir la aproximación de Debye-Hückel impuesta inicialmente. Por esta razón, suele utilizarse la expresión del potencial de interacción que se obtiene junto a la condición de potencial superficial constante. De cualquier forma, en el límite  $\kappa H \gg 1$ , ambos resultados convergen a la expresión siguiente, conocida como aproximación LSA (*Linear Superposition Approximation*) [102, 137]:

$$V_{\text{planos}}(H) = \frac{64 n_{\text{solucion}} k T}{\kappa} \gamma^2 \exp[-\kappa H] \quad (6.17)$$

donde  $n_{\text{solucion}}$  es la concentración de electrolito en solución,  $\kappa$  el inverso de la longitud de Debye (expresión 5.21) y  $\gamma$  viene dado por:

$$\gamma = \tanh \left( \frac{ze \psi_s^{(o)}}{4kT} \right) \quad (6.18)$$

que depende del potencial superficial de las partículas.

Con esta expresión para el potencial repulsivo entre planos, se utiliza la aproximación de Derjaguin, [102]:

$$V_r(H) = \int_S V_{\text{planos}} dS \quad (6.19)$$

que conduce a la siguiente expresión final para el potencial de interacción entre esferas de radio  $b$  [102, 20, 137]:

$$V_r(H) = 64 \pi n_{\text{solucion}} k T b \frac{\gamma^2}{\kappa^2} \exp[-\kappa H] \quad (6.20)$$

En este trabajo, ésta será la expresión que se empleará para el potencial de interacción repulsivo entre partículas esféricas. Es estrictamente válido para potenciales bajos y valores de  $\kappa H$  mayores a la unidad.

### Interacción atractiva de London-van der Waals

El concepto general de interacción atractiva entre átomos neutros fue propuesto por primera vez por van der Waals, con objeto de explicar ciertas propiedades de gases no ideales [19]. La explicación se basó en la hipótesis de que todos los átomos y moléculas tuvieran un momento dipolar permanente. A partir de este planteamiento se obtiene un potencial de interacción que disminuye con la sexta potencia de la distancia,  $V \sim r^{-6}$  [22].

Hoy en día, se conocen tres aportaciones a las fuerzas de van der Waals: (i) fuerzas de Keesom, (ii) fuerzas de Debye y (iii) fuerzas de London. Cada una describe las interacciones entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y otro inducido y las correspondientes entre un dipolo temporal y otro inducido, respectivamente. En los sistemas coloidales, sólo tienen importancia las fuerzas de London, pues la mayoría de los materiales están constituidos por moléculas que adolecen de momentos dipolares permanentes.

La extensión de los resultados de London a partículas macroscópicas fue llevada a cabo por Hamaker, mediante la integración del potencial de interacción interatómico al volumen de los dos cuerpos que interaccionan. El resultado es [20]:

$$V_{Hamaker} = - \frac{A_{12}}{\pi^2} \int_{cuerpo\ 1} dV \int_{cuerpo\ 2} dV' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^6} \quad (6.21)$$

con  $A_{12}$  una constante que se conoce como constante de Hamaker y que contiene información del material del que están formados los cuerpos y del medio que los separa. Para partículas esféricas de radio  $b$ , la integración de la ecuación 6.21 conduce a la siguiente expresión para el potencial atractivo:

$$V_a = - \frac{A_{12}}{6} \left( \frac{2b^2}{H(4b + H)} + \frac{2b^2}{(2b + H)^2} + \ln \left[ \frac{H(4b + H)}{(2b + H)^2} \right] \right) \quad (6.22)$$

La teoría de Hamaker presenta varias limitaciones importantes. Entre ellas: (i) la teoría de London considera que el dipolo temporal formado en una molécula induce dipolos en otras moléculas de manera inmediata. Esta hipótesis es válida cuando las moléculas se encuentran relativamente cerca. A distancias mayores de separación hay que tener en

cuenta que el campo eléctrico se propaga con una velocidad finita, y que por tanto, transcurre un tiempo finito hasta que los dipolos inducidos se forman, para luego interactuar con los dipolos temporales. Este efecto se denomina efecto de retardo y en general, tiende a disminuir la intensidad de la interacción. (ii) La teoría de Hamaker trata la interacción entre partículas mesoscópicas como suma de las interacciones entre cada par de moléculas e ignora la posible influencia de las moléculas vecinas. Esta simplificación se conoce como hipótesis de aditividad. (iii) Finalmente, la expresión para el potencial atractivo 6.22 es válida para cuerpos que interactúan a través del vacío. Normalmente, las partículas coloidales se encuentran rodeadas por un medio, y por tanto, interactúan también con las moléculas del mismo. Matemáticamente, el efecto del medio afecta únicamente a la intensidad de la interacción y no a la dependencia con la distancia. Por lo tanto, es suficiente sustituir la constante de Hamaker  $A_{12}$  para la interacción entre los cuerpos 1 y 2 a través del vacío, por una constante de Hamaker efectiva  $A_{123}$  que incluya la influencia del medio (sustancia 3). La constante de Hamaker efectiva viene dada en este caso por:

$$A_{123} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{32} \simeq (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (6.23)$$

Para el caso concreto de que las partículas que interaccionan sean iguales,  $A_{11} = A_{22}$ . Y si además, se trata de partículas de gel, la constante de Hamaker  $A_{11}$  deberá reflejar la presencia de solvente en el interior de la partícula. Este hecho se tiene en cuenta mediante la expresión siguiente [138]:

$$A_{gel} = [\phi\sqrt{A_{11}} + (1 - \phi)\sqrt{A_{33}}] \quad (6.24)$$

donde  $\phi$  es la fracción de polímero (en volumen) en la partícula.

La omisión del efecto de retardo y de la hipótesis de aditividad, constituyen las limitaciones fundamentales de la teoría de Hamaker. Sin embargo, los resultados que se derivan de la teoría con las aproximaciones de London y Hamaker son una aproximación aceptable para gran cantidad de situaciones prácticas [101].

### Interacciones Osmótica y Elástica

Para la descripción teórica de este fenómeno consideremos dos partículas de gel, separadas por una distancia  $H$  (figura 6.1). Por las peculiaridades propias de este tipo de sistemas, que poseen solvente en su interior, es razonable pensar que cuando dos partículas de gel entran en contacto, sus regiones externas puedan sufrir cierta interpenetración. Sea

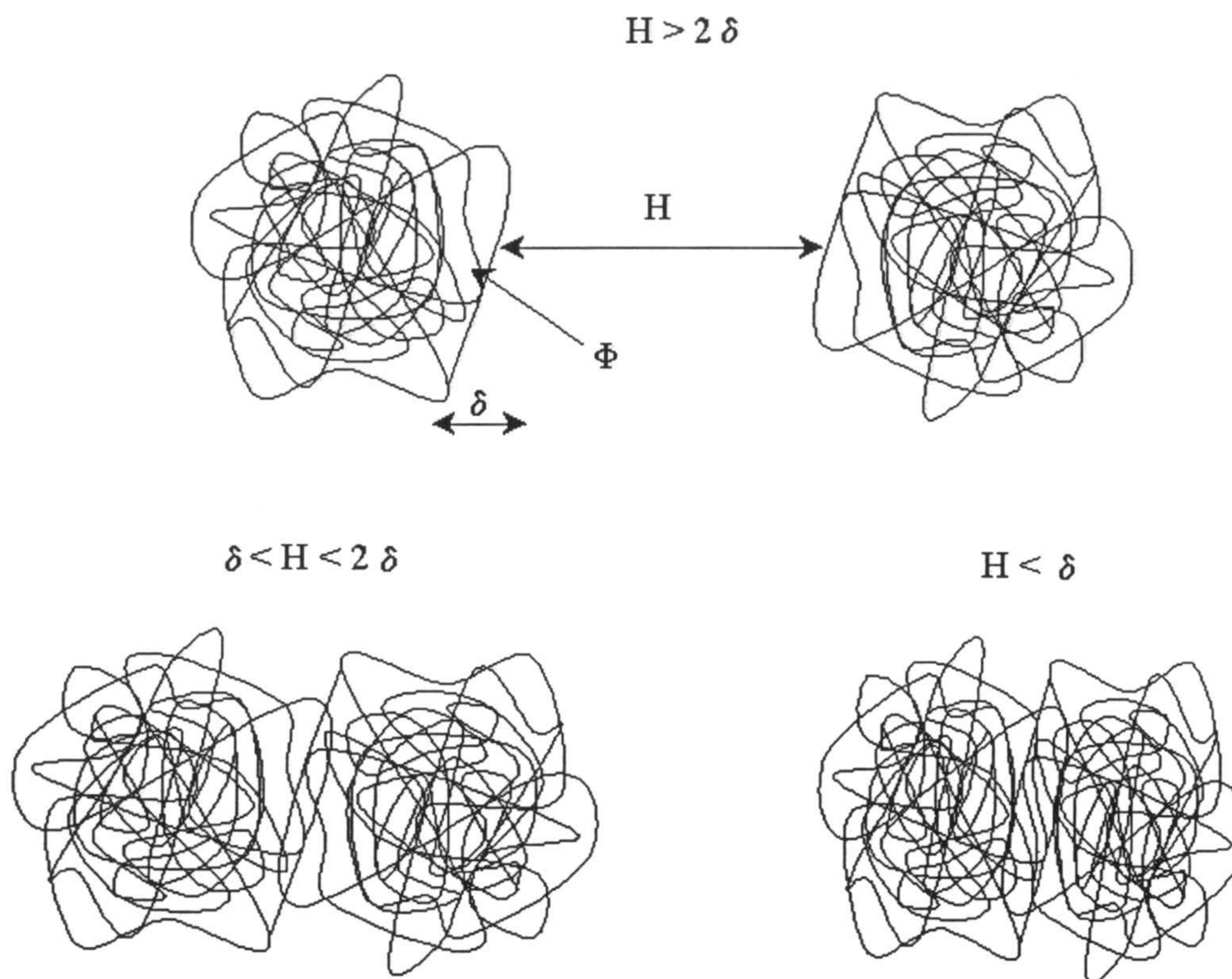


Figura 6.1: Interacciones osmótica y elástica entre dos partículas de gel. Se distinguen: (a) dominio de no-penetración, (b) dominio de interpenetración y (c) dominio de interpenetración y compresión

$\delta$ , la distancia de interpenetración entre las capas externas. En función de las distancias  $H$  y  $\delta$ , se distinguen tres dominios de interacción [49]: (i) dominio de no-penetración,  $H > 2\delta$ , (ii) dominio de interpenetración,  $\delta < H < 2\delta$  y (iii) dominio de interpenetración y compresión,  $H < \delta$ .

A distancias mayores que el doble de la distancia de interpenetración, las cadenas poliméricas no están en contacto físico, de manera que en este límite no existe interacción entre ellas. En esta región, por tanto:

$$V_{osmotico} = 0 = V_{elastico} \quad (6.25)$$

En el dominio de interpenetración, las regiones externas de las partículas entran en contacto, originando una zona de solapamiento con una elevada densidad de cadenas poliméricas y baja cantidad de solvente. Cuando la interacción entre el polímero y el solvente es más favorable que la interacción polímero-polímero ( $\chi < 0.5$ , *buen solvente*), el contacto entre cadenas, conduce a un aumento en la energía libre del sistema, lo que su vez conlleva la aparición de una fuerza repulsiva. Para valores del parámetro de interacción de

Flory superiores a 0.5, la situación sería la contraria: el contacto entre cadenas poliméricas conduciría a una reducción en la energía libre del sistema, de manera que la fuerza de interacción resultante sería atractiva.

En este caso, el potencial asociado al efecto osmótico sería [139, ?]:

$$V_{osmotico} = \frac{4\pi b}{v_1} \Phi^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \left( \delta - \frac{H}{2} \right)^2 \quad (6.26)$$

donde  $v_1$  es el volumen molar de una molécula de solvente,  $\Phi$  es la fracción de polímero efectiva (en volumen) de la zona de interpenetración y  $\chi$  es el parámetro de solvencia de Flory introducido en el capítulo 1.

Cuando  $H < \delta$ , además del efecto osmótico aparece un fenómeno de compresión elástica del polímero en la zona de interpenetración. La consecuencia es una pérdida de entropía configuracional, que siempre da lugar a una fuerza repulsiva entre las partículas.

En este dominio de interpenetración y compresión, los potenciales osmótico y elástico vienen dados por las siguientes expresiones [139, ?]:

$$V_{osmotico} = \frac{4\pi b}{v_1} \Phi^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \delta^2 \left[ \left( \frac{H}{2\delta} \right) - \frac{1}{4} - \ln \left( \frac{H}{\delta} \right) \right] \quad (6.27)$$

$$V_{elastico} = \frac{2\pi b}{N_A P_M} \rho \Phi \delta^2 \left[ \frac{H}{2} \ln \left( \frac{H}{\delta} \left( \frac{3 - H/\delta}{2} \right)^2 \right) - \ln \left( \frac{3 - H/\delta}{2} \right) + 3 \left( 1 + \frac{H}{\delta} \right) \right] \quad (6.28)$$

donde  $\rho$  es la densidad del polímero y  $P_M$  su peso molecular.

Finalmente, el potencial de interacción total entre microgeles, será la suma de las cuatro contribuciones expuestas: repulsiva (ecuación 6.20), atractiva (ecuación 6.22), osmótico (ecuaciones 6.26 y 6.27) y elástico (ecuación 6.28):

$$V_{total} = V_r + V_a + V_{osmotico} + V_{elastico} \quad (6.29)$$

con la constante de Hamaker dada por las expresiones 6.23 y 6.24.

UNIVERSIDAD DE GRANADA

02 MAYO 2000

COMISION DE DOCTORADO

## 4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 4.1. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DIMENSIÓN FRACTAL Y EXPONENTE CINÉTICO

Para determinar la dimensión fractal de los agregados  $d_f$  y el exponente cinético  $z$ , se emplearán la dispersión estática y dinámica de luz, respectivamente.

La dimensión fractal de los agregados se puede obtener a partir del comportamiento asintótico a tiempos largos de la intensidad de la luz dispersada  $I(q)$  frente al vector de dispersión  $q$  (capítulo 3, sección 2.3.2):

$$I(q) \sim S(q) \sim q^{-d_f} \quad (6.30)$$

donde  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \{\theta/2\}$ , con  $\theta$  el ángulo de dispersión y  $S(q)$  es el factor de estructura (expresión 3.41), que está relacionado con la función de correlación de pares 6.14. Esta relación de escalado es válida en el intervalo  $\langle R \rangle^{-1} < q < b^{-1}$ . En este régimen,  $P(q) \sim \text{constante}$ , de ahí la proporcionalidad establecida en 6.30 entre la intensidad dispersada y el factor de estructura. Para valores superiores de  $q$ , la escala espacial de observación corresponde a partículas individuales y la intensidad dispersada está directamente relacionada con el factor de forma de las mismas. En la región de bajo  $q$ ,  $I(q)$  contiene información del sistema coloidal en conjunto, de manera que en este límite y para sistemas coloidales diluidos, la intensidad dispersada es proporcional a la masa media de los agregados. Esta última propiedad permite, por lo tanto, estimar la dimensión fractal de los agregados con ayuda de la expresión 6.11. Esto es:

$$I(q \rightarrow 0) \sim \langle M \rangle \sim \langle R \rangle^{d_f} \quad (6.31)$$

En este caso, es necesario determinar la variación de la intensidad media a bajo ángulo de dispersión, en función del tamaño de los agregados. La separación entre las regiones correspondientes al escalado 6.30 y a la validez de la ecuación 6.31, se produce para un vector de dispersión (que notaremos como  $q_o$ ) asociado a la escala espacial característica del sistema. Para suspensiones coloidales diluidas, la única escala espacial que interviene en el problema es la dimensión del agregado. En consecuencia, la disminución en el valor de  $q_o$  está asociada al aumento de las dimensiones del agregado. Midiendo la evolución temporal de  $I(q \rightarrow 0)$  y de  $q_o$ , se puede estimar la dimensión fractal de los agregados utilizando la expresión 6.31.

Otra propiedad interesante que puede utilizarse para obtener información estructural de los agregados es el escalado dinámico de la intensidad dispersada. Esquemáticamente, esta característica se puede resumir mediante las ecuaciones siguientes:

$$I(q, t) \sim q_o^{-\alpha} F(x)$$

$$F(x) \sim x^{-\beta} \quad , \quad x > 1 \quad (6.32)$$

$$x = \frac{q}{q_o}$$

con  $\alpha = d_f = \beta$ , para el caso particular de agregados fractales. Curiosamente, este conjunto de ecuaciones es idéntico, en forma, al medido para sistemas que experimentan transiciones espinodales de fase [140]. En agregación coloidal este escalado se ha observado para sistemas densos [141, 142], independientemente de que el mecanismo de agregación fuese *DLCA* o *RLCA*, y en mezclas coloide-polímero [143]. Para sistemas coloidales diluidos las ecuaciones 6.32 deben ser estrictamente válidas, pues en estos casos, el sistema presenta una única escala espacial característica, la dimensión del agregado [144]. Cuando el sistema se concentra, la separación entre agregados incorpora una escala espacial adicional que complica la interpretación del escalado [145, 146, 147, 144].

En este trabajo, se abordará el escalado dinámico de suspensiones diluidas de partículas de gel. Desde un punto de vista experimental, la localización exacta de  $q_o$  es difícil, por lo que se ha introducido el valor del vector de dispersión para el que la intensidad  $I(q \rightarrow 0)$  decae a la mitad ( $q_{1/2}$ ) [148]. De esta forma, la elección de la escala espacial característica, y por tanto, del tamaño de los agregados es bastante menos arbitraria.

La cinética de agregación se ha seguido mediante dispersión dinámica de luz y en concreto siguiendo la evolución temporal del tamaño de los agregados. En este caso, la estimación del exponente cinético requiere del conocimiento de la dimensión fractal. El procedimiento consiste en analizar las funciones de autocorrelación en intensidad para determinar el coeficiente de difusión medio de las entidades coloidales (ver capítulo 4, punto 6), y a partir de éste y mediante la utilización de la ecuación de Stokes-Einstein, el diámetro hidrodinámico medio. Finalmente, se emplean las ecuaciones 6.7 y 6.11, a tiempos suficientemente largos, para obtener el exponente cinético  $z$ .

Adicionalmente, se podría emplear la dependencia temporal de la masa media de los agregados y  $q_{1/2}$  para estimar  $z$  a tiempos largos. El problema en este caso reside en la necesidad de trabajar a menor concentración de partículas que cuando se emplea la dispersión dinámica de luz (ver punto 6 de este trabajo y [20]). En consecuencia, el tiempo característico de agregación disminuye y los comportamientos asintóticos tardan mucho más tiempo en alcanzarse.

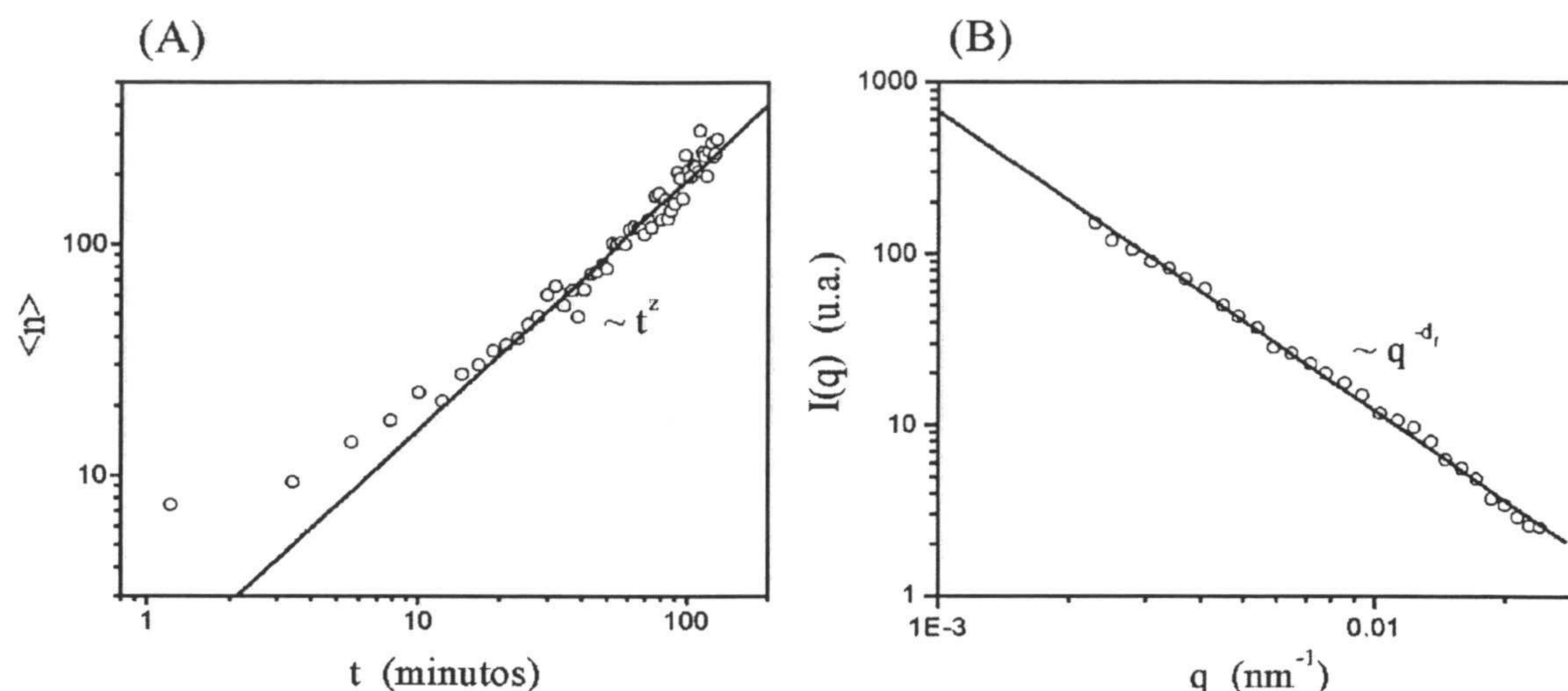


Figura 6.2: (A) Cinética de agregación y (B) estructura de los agregados, para una dispersión de partículas de poliestireno (látex MP3) agregando en condiciones *DLCA*

#### 4.2. DISPERSIÓN ESTÁTICA ( $q > 0.002 \text{ nm}^{-1}$ ) Y DINÁMICA DE LUZ: EXPERIENCIAS PRELIMINARES Y CONDICIONES DE MEDIDA

En este apartado se presentan algunas experiencias previas que optimizan y confirman el buen funcionamiento del equipo instrumental 4700 (Malvern Instruments), descrito en las secciones experimentales de los capítulos 3 y 4. En concreto, se determinarán el exponente cinético y la dimensión fractal para una dispersión de partículas de poliestireno, agregando en condiciones *DLCA*. Los resultados esperados son, para ambas variables:  $z \sim 1$  y  $d_f \sim 1.7 - 1.8$ , respectivamente. El sistema seleccionado fue el látex *MP3*, previamente utilizado y que presenta una concentración crítica de coagulación, a *pH* 4.5, entorno a 180 mM [20]. El límite de agregación controlada por difusión está asegurado, por lo tanto, para las siguientes condiciones seleccionadas:  $[NaCl] \sim 500 \text{ mM}$  y *pH*  $\sim 4.5$ .

La figura 6.2 muestra los resultados. De ellos se deduce que (i)  $d_f = 1.74 \pm 0.03$  y (ii)  $z = 1.07 \pm 0.03$ , en acuerdo con lo esperado. Además, con estas experiencias preliminares se optimizaron ciertas variables (como la apertura del diafragma anterior al fotomultiplicador, el tiempo al que se mide la dimensión fractal y el número de partículas que se emplea para las medidas en dispersión dinámica y estática).

A continuación, se expondrán brevemente las condiciones de medida seleccionadas. El ángulo de dispersión al que se seguirán las cinéticas de agregación será de  $70^\circ$ , fundamentalmente porque a ángulos superiores a  $80^\circ$  la dispersión del primer cumulante es mayor (ver figura 4.6) y por tanto la estimación del coeficiente de difusión medio está sujeta a



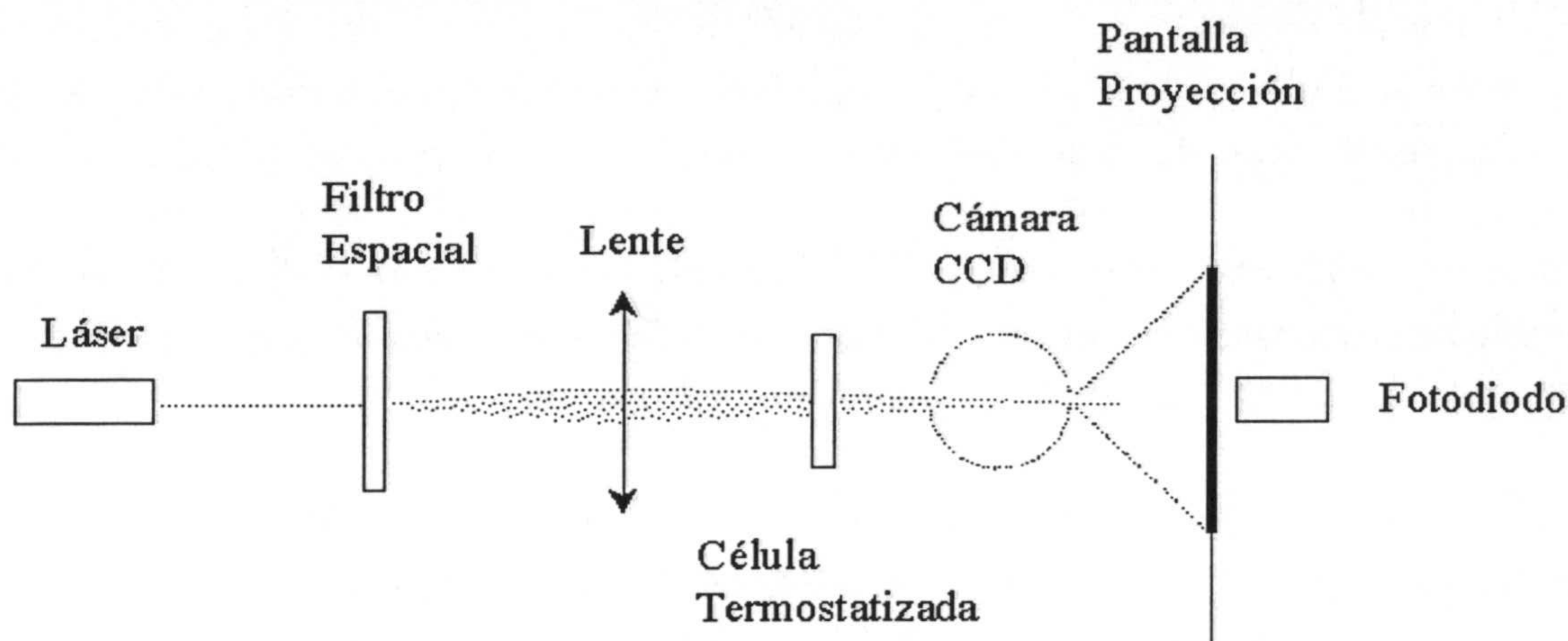


Figura 6.3: Esquema básico del equipo de dispersión estática de luz a bajo ángulo

una mayor incertidumbre experimental. Las funciones de autocorrelación se analizaron como se expuso en el capítulo 4, ajustando un porcentaje en altura del 40%. Las concentraciones de partículas para las medidas de dispersión dinámica y estática de luz fueron:  $N \sim 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  y  $N \sim 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente. El  $pH$  del medio y concentración iónica se ajustó en todas las experiencias con  $HCl/NaOH$  y  $NaCl$ . La temperatura fue  $(25.0 \pm 0.1) ^\circ C$ . Las medidas de intensidad dispersada frente al vector de dispersión, corresponden a la media de cinco medidas de 1 minuto de duración.

#### 4.3. DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ A BAJO ÁNGULO ( $q < 0.002 \text{ nm}^{-1}$ )

##### DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Las medidas de dispersión estática de luz a bajo ángulo se realizaron en la Universidad de Bristol bajo la dirección del Prof. B. Vincent. El dispositivo se muestra esquemáticamente en la figura 6.3 y básicamente es similar al que se describe en [143]. Consiste de un láser no polarizado de He-Ne de 15 mW de potencia y que trabaja a una longitud de onda de 632.8 nm. El modo oscilatorio de trabajo es el  $TEM_{00}$  cuya distribución transversal de intensidad es una gaussiana. Para garantizar la idealidad de la misma se empleó un filtro espacial (Melles Griot). Posteriormente el haz de luz se focaliza mediante una lente sobre una pantalla de proyección.

El patrón de intensidad dispersada se recoge mediante una cámara CCD (Lynxx2, SpectraSource) con una resolución de 165x192 pixels. El tiempo de exposición es de 100 ms,

evitándose la sobreexposición mediante el ajuste del diafragma de entrada de la cámara. Los ángulos de dispersión se calibraron fotografiando el patrón de difracción producido por una rejilla de difracción de anchura entre líneas conocida. El intervalo accesible de ángulos de dispersión corresponde a los siguientes vectores de dispersión:  $[100, 1500] \text{ mm}^{-1}$ . Las imágenes recogidas con la cámara CCD se promedian angularmente [147]. La intensidad dispersada a cierto ángulo de dispersión se corrige de la contribución del solvente, restando la intensidad de un blanco previo a cada experimento [149].

Por otra parte, las intensidades se corrigen del aumento de turbidez de la muestra, normalizando con la transmitancia [143, 149], que se mide con ayuda de un fotodiodo situado en la dirección del haz incidente, detrás de la pantalla de proyección.

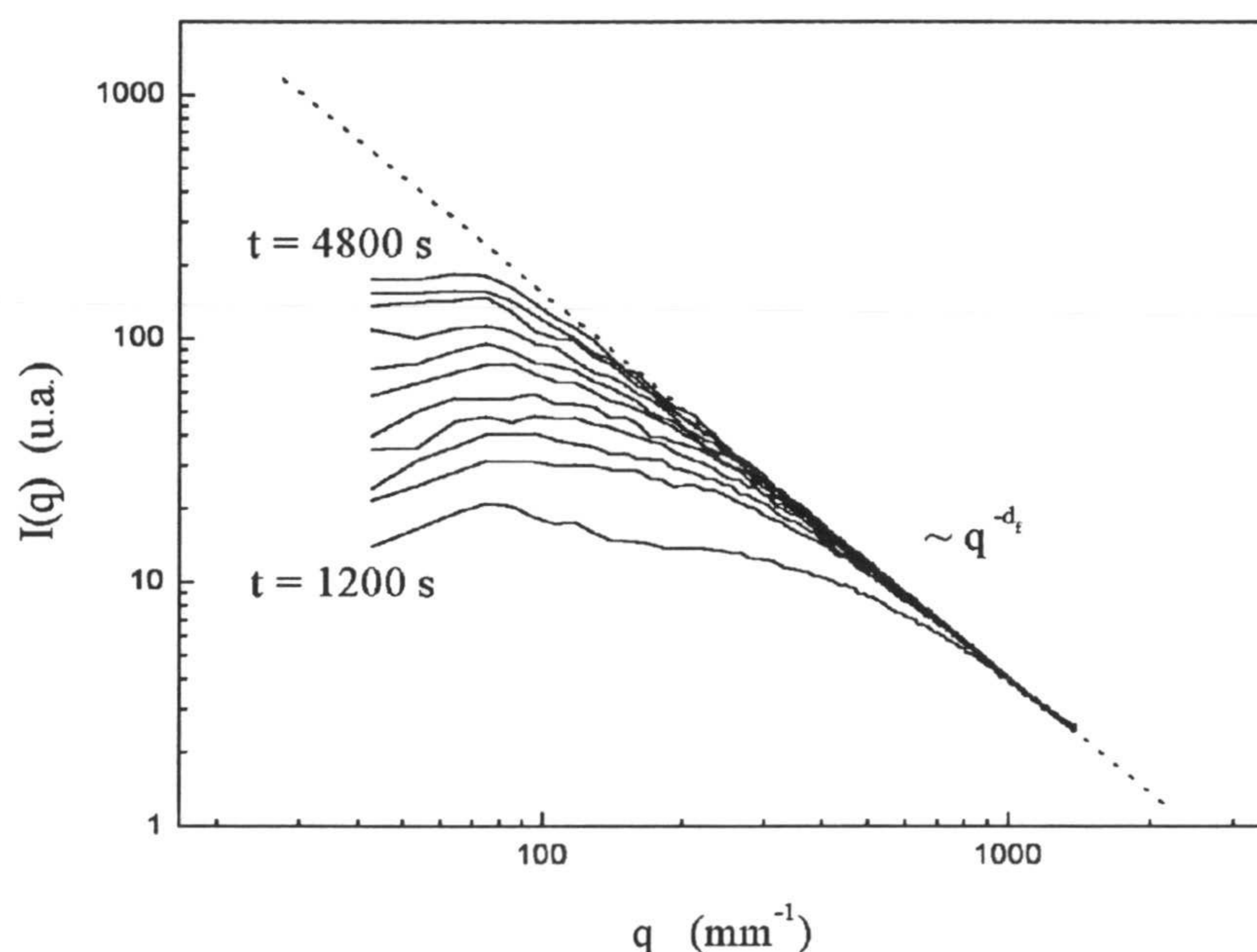


Figura 6.4: Intensidad dispersada por una dispersión coloidal de partículas esféricas de poliestireno (látex de propiedades similares al empleado en [149]) frente al vector de dispersión, para distintos tiempos desde el inicio de la agregación

El análisis de los datos permite obtener la relación  $I = I(q)$ , el valor de  $I_{maxima}$  correspondiente a  $I(q \rightarrow 0)$  en el caso de suspensiones diluidas y los vectores de dispersión  $q_0$  y  $q_{1/2}$ . Con esta información, se obtendrá la dimensión fractal de los agregados a través de la expresión 6.31, y se estudiará el posible escalado dinámico de la intensidad dispersada, que también proporcionará información estructural de los agregados.

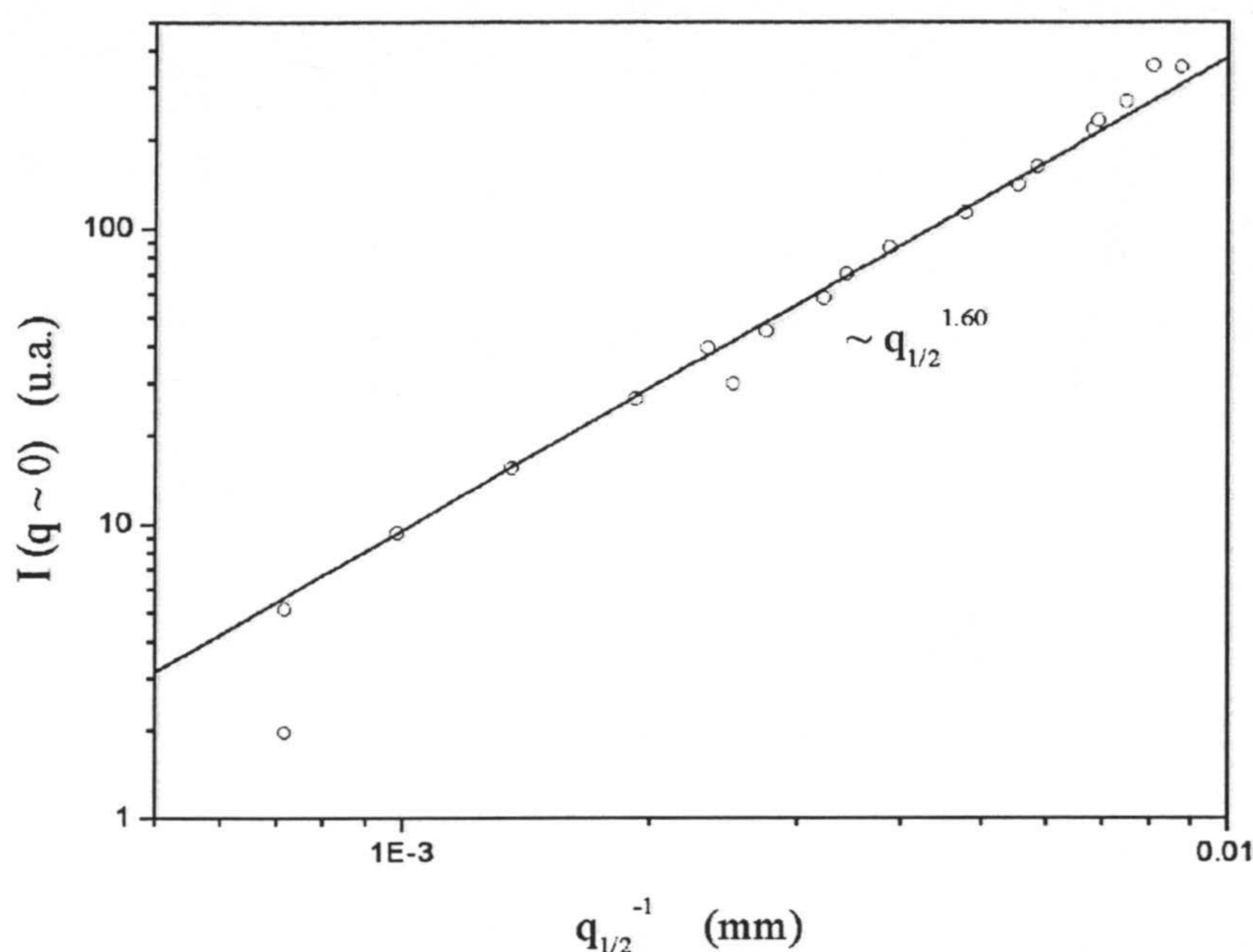


Figura 6.5: Dependencia experimental de la masa media de los agregados con el tamaño de los mismos, para el sistema experimental especificado en la figura 6.4

#### EXPERIENCIAS PRELIMINARES: ESCALADO DINÁMICO EN DISPERSIONES DILUIDAS DE ESFERAS DURAS

El buen funcionamiento del dispositivo experimental de dispersión estática de luz a bajo ángulo se verificó llevando a cabo una agregación con partículas modelo. En este caso, se empleó un sistema experimental similar al utilizado en [149]. Concretamente, se trata de una dispersión coloidal de partículas esféricas de poliestireno de diámetro entorno a 130 nm y monodispersas en conjunto. La concentración de partículas fue de  $N = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . La agregación de este sistema conduce, para esta concentración de partículas, a una dimensión fractal  $\sim 1.6$  [149]. Por otra parte, la concentración de sal empleada,  $[\text{NaCl}] \sim 1 \text{ M}$ , asegura que la agregación está controlada por difusión.

La figura 6.4 muestra la intensidad dispersada en función del vector de dispersión, para distintos tiempos desde el inicio de la agregación. Como se puede observar, las curvas  $I(q)$  son aproximadamente planas hasta cierto vector de dispersión ( $q_0$ ), por encima del cual decaen obedeciendo la ley de escalado predicha para estructuras fractales,  $I(q) \sim q^{-d_f}$ . En este caso, la dimensión fractal obtenida es igual  $1.58 \pm 0.02$ , en acuerdo con los resultados esperados [149].

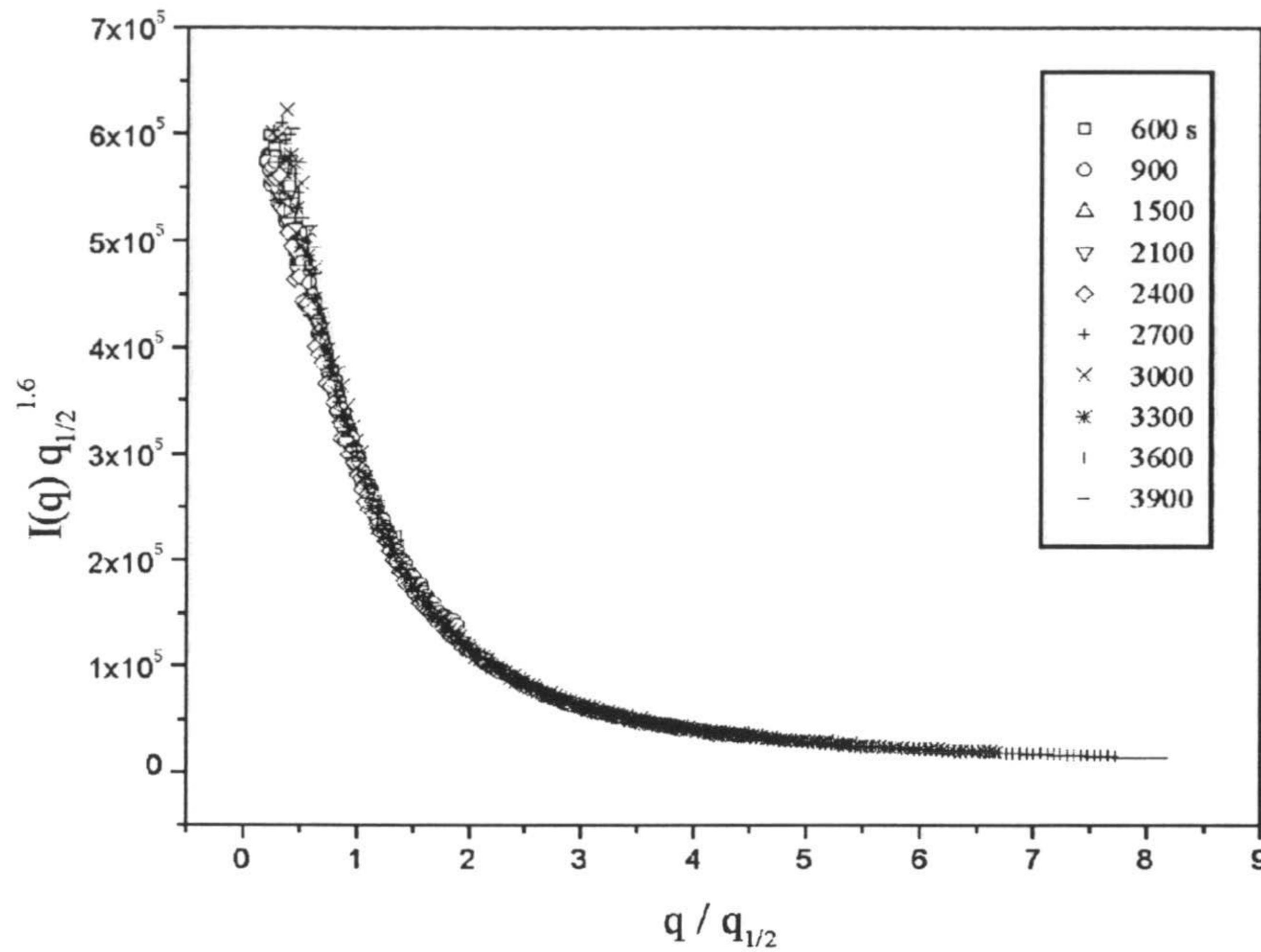


Figura 6.6: Escalado dinámico de la intensidad dispersada para el sistema experimental especificado en la figura 6.4

También en esta figura se puede observar como la intensidad  $I(q \rightarrow 0)$  y el vector de dispersión  $q_{1/2}$ , crece y decrece con el tiempo, respectivamente. La figura 6.5 corresponde a la representación de una variable en función de la otra. La dependencia potencial responde al comportamiento predicho por la ecuación 6.31, pues  $I(q \rightarrow 0) \sim \langle M \rangle$  y  $q_{1/2}(t) \sim q_0(t) \sim \langle R \rangle^{-1}$ . El ajuste de los puntos, en escala logaritmo-logaritmo, es una recta de pendiente  $d_f = 1.60 \pm 0.04$ , en acuerdo con el resultado anterior y con lo esperado [149].

La reproducibilidad de las medidas se comprobó realizando dos experiencias más, en condiciones similares a las descritas anteriormente. Los resultados para la dimensión fractal de los agregados obtenida mediante el escalado  $I \sim q^{-d_f}$  y la relación  $\langle M \rangle \sim \langle R \rangle^{d_f}$  fueron:  $1.63 \pm 0.03/1.63 \pm 0.05$  y  $1.55 \pm 0.04/1.60 \pm 0.05$ , para cada experimento respectivamente.

Finalmente, se aborda el escalado dinámico en régimen diluido. Previo a la exposición de los resultados conviene mencionar que esta propiedad se ha puesto de manifiesto, desde el punto de vista experimental, fundamentalmente en sistemas densos. Concretamente, Carpineti y *col.* lo introduce para el sistema coloidal aquí empleado pero en una concentración dos o tres órdenes de magnitud superior. Los resultados para las tres experiencias

realizadas son similares. La figura 6.6 muestra una de ellas. Como se puede observar, existe escalado dinámico en el límite diluido, como era de esperar si tenemos en cuenta que en este caso la única escala espacial característica del sistema corresponde a la dimensión de los agregados. Adicionalmente, se pone de manifiesto que los agregados presentan una estructura caracterizada por una dimensión fractal de 1.6. En este sentido, la propiedad de escalado 6.32 se puede utilizar para obtener el valor de esta magnitud.

Los resultados presentados aseguran el buen funcionamiento del equipo. A continuación se exponen las condiciones de medida bajo las que se llevarán a cabo los experimentos con el microgel.  $N = 1 - 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ;  $T = (25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ ; ajuste del  $pH$  y concentración iónica del medio:  $HCl/NaOH$  y  $NaCl$ .

En la sección siguiente se presentarán algunos resultados previos que conciernen a la estabilidad coloidal de las partículas de gel ante la adición de sal, así como al efecto de esta variable sobre las partículas en sí, que como veremos determinará en gran medida la forma de interacción entre las mismas. Posteriormente, se expondrán los resultados experimentales de cinética y estructura, obtenidos mediante dispersión estática y dinámica de luz.

## 5. ESTABILIDAD COLOIDAL DE UN MICROGEL

### 5.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este epígrafe se va a describir la estabilidad coloidal de las partículas de gel en función de la concentración iónica del medio. El objetivo es establecer una frontera aproximada que separe las regiones de sal, para las que la suspensión coloidal sea o no estable. Para ello se midió el diámetro hidrodinámico medio de las partículas en función de la concentración iónica del medio, para tres estados superficiales de carga (correspondientes a los  $pH$ s 5.8, 6.8 y 10.1). A concentraciones de sal inferiores a  $\sim 10 \text{ mM}$ , el efecto de esta variable se traduce en una reducción del tamaño de partícula (figura 1.14): la adición de sal modifica la interacción entre el polímero y el solvente, haciéndola menos favorable que aquella entre cadenas poliméricas. En términos del parámetro de Flory, la adición de sal incrementa el valor  $\chi$  (*empeora el solvente*).

La dependencia experimental encontrada entre el diámetro  $d$  y la concentración iónica  $n$ , puede expresarse mediante la siguiente relación funcional:

$$d = 230 - 6.5 \ln n \quad (6.33)$$

con  $d$  medido en  $nm$  y  $n$  expresada en  $moles/m^3$ . Esta expresión corresponde a una función sencilla que ajusta razonablemente bien los resultados experimentales de tamaño frente a la concentración de sal (figura 1.14). El signo negativo indica que el diámetro es superior a  $230 nm$  para  $n < 1 mM$  e inferior para concentraciones de sal mayores. La idea es tener una expresión empírica que nos sirva para predecir el tamaño de las partículas a concentraciones iónicas que no son accesibles experimentalmente; bien por que sean extremadamente bajas o bien por que el sistema deje de ser estable.

La importancia de la ecuación 6.33 se pone de manifiesto a través de su influencia en los potenciales de interacción y constante de Hamaker efectiva, así como por las consecuencias que de ella se pueden deducir. En este sentido, resulta intuitivo esperar que la disminución de tamaño como consecuencia del aumento de sal conlleve (i) una disminución de la distancia de interpenetración  $\delta$ , (ii) un aumento de la fracción efectiva de volumen de microgel  $\Phi$  que interviene en el proceso de interpenetración y (iii) un aumento en el valor de  $\chi$ . En el intervalo de  $n$  para el que la suspensión coloidal sea estable, la expresión 6.33 será estrictamente válida, desde un punto de vista puramente empírico. Para valores de concentración iónica que provoquen la desestabilización del sistema, el uso de 6.33 corresponderá al modelado de un comportamiento esperado, pero al que no se ha tenido acceso experimental.

El efecto de la concentración iónica sobre la estabilidad coloidal de las partículas de gel, se muestra en la figura 6.7. Para  $n \geq 20 mM$ , la adición de sal se invierte no sólo en reducir el tamaño de partícula; además, se consigue desestabilizar el sistema, lo que se pone de manifiesto a través del aumento en el diámetro hidrodinámico medio de las partículas. Los valores de  $n$  para los que el sistema deja de ser estable son extremadamente bajos, a la vista de la carga superficial que presentan las partículas (capítulo 1). Además, la suspensión coloidal se desestabiliza aproximadamente a la misma concentración salina, independientemente del estado de carga superficial.

Desde el punto de vista de la interacción entre partículas es razonable pensar que a estas concentraciones de sal, la estabilidad coloidal del sistema estará controlada por la repulsión electrostática. Sin embargo, las predicciones teóricas (ecuaciones 6.20 y 6.22) indican que el sistema debería de ser estable hasta concentraciones de sal mucho mayores. La introducción del fenómeno de condensación de iones apuntaría en la dirección adecuada, por diversas razones: en primer lugar, confiere autoconsistencia a la teoría que describe la interacción repulsiva entre partículas, validando el uso de la expresión 6.20 que se basa en la aproximación de Debye-Hückel. Por otra parte, la sustitución de la carga valorada por la carga efectiva reduciría, por un lado, el valor absoluto del potencial superficial de las partículas, y por otro, lo haría más independiente de la concentración iónica del medio. Ambas tendencias, aproximan las predicciones teóricas al comportamiento experimental observado.

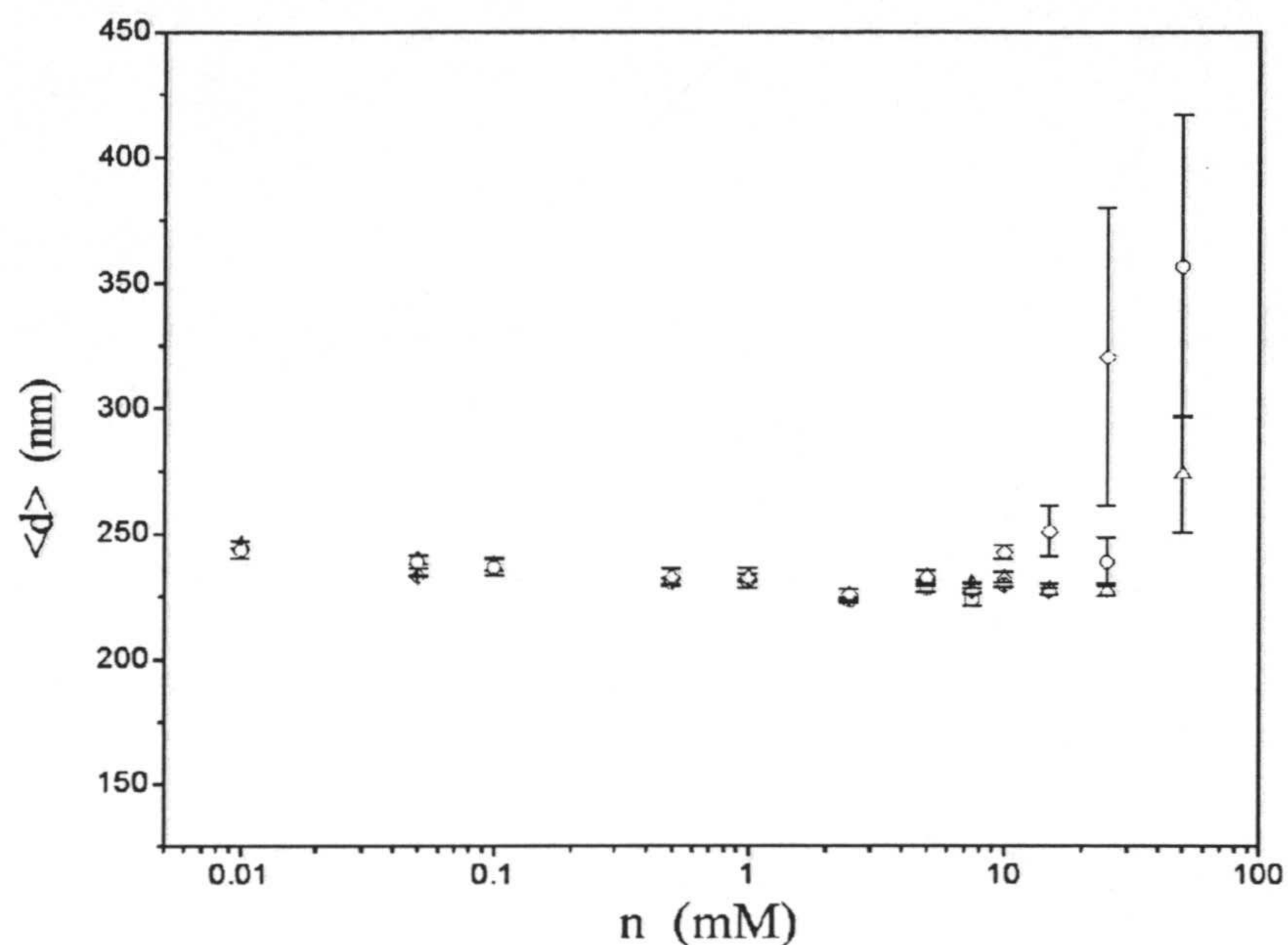


Figura 6.7: Diámetro hidrodinámico medio frente a la concentración iónica del medio, para los estados de carga superficial correspondientes a pH 5.8 ( $\Delta$ ), 6.8 ( $\circ$ ) y 10.1 ( $\diamond$ )

Por otra parte, las contribuciones osmótica y elástica al potencial de interacción total son despreciables, si asumimos que a estas concentraciones de sal, la fracción de polímero efectiva en la posible región de interpenetración es suficientemente baja. Toda la fenomenología que se expondrá en este capítulo, apunta a que a concentraciones de sal del orden de las que nos ocupan, esta condición es válida, de manera que la influencia de  $V_{osmotico}$  y  $V_{elastico}$  es despreciable.

A continuación, se expondrán las predicciones para el potencial de interacción total entre partículas, introduciendo el efecto de condensación de iones.

## 5.2. CONDENSACIÓN DE IONES

Como ya se ha indicado, la condensación de iones es candidata para justificar la estabilidad coloidal de las partículas de gel, con respecto a la adición de sal. La idea se basa en la observación experimental de que no toda la carga superficial de las partículas se manifiesta en forma de estabilidad, cuando ésta es suficientemente elevada.

La inclusión de la condensación de iones en la descripción de la estabilidad coloidal del sistema se ha realizado a partir de las predicciones que la teoría de Levin proporciona

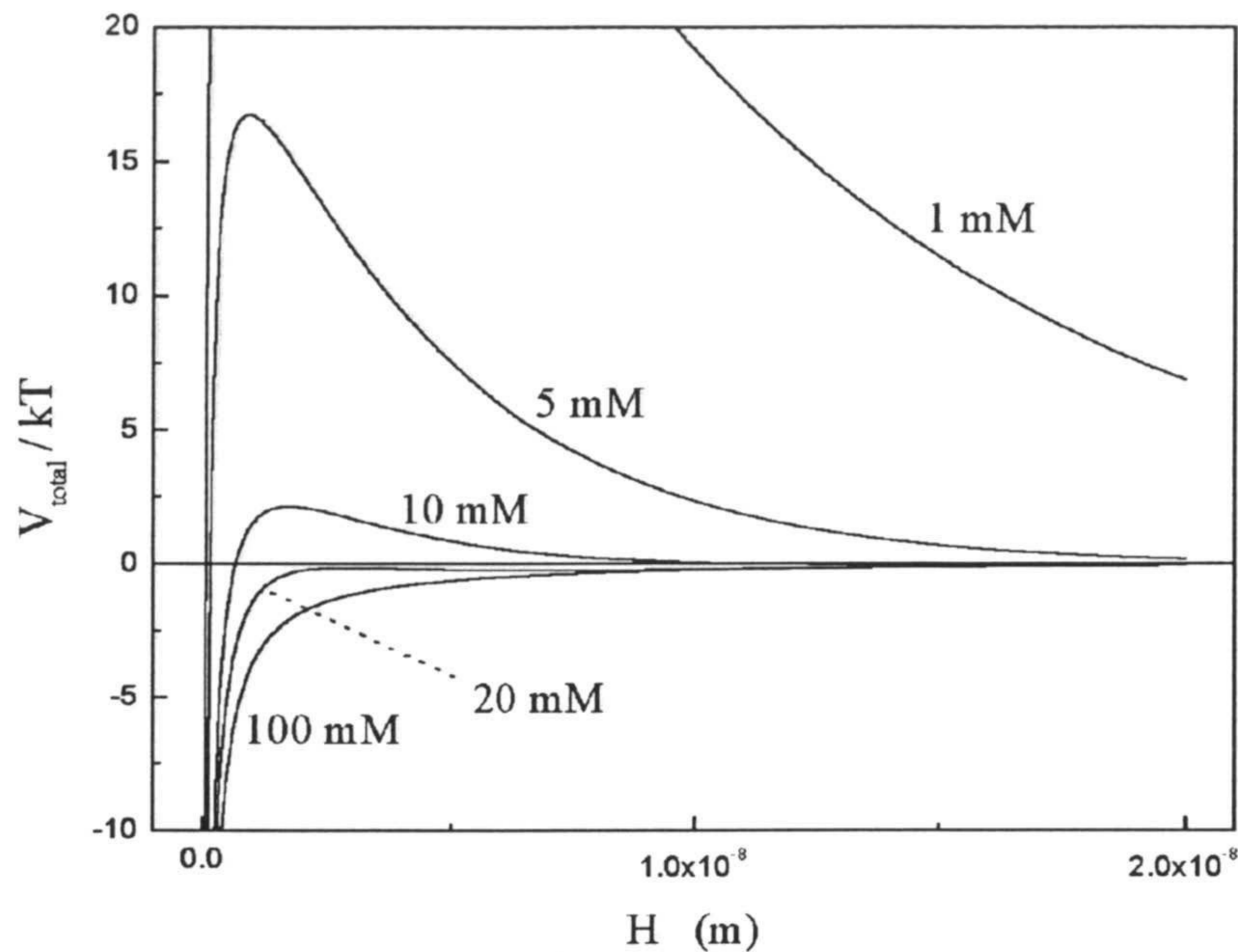


Figura 6.8: Potencial total de interacción ( $V_r + V_a$ ) frente a la distancia de separación entre partículas  $H$ , a distintas concentraciones de sal.  $Z_{efectiva} = 1752$  (pH 6.8). Los valores de la constante de Hamaker utilizados para el polímero y el agua son:  $A_{11} = 6.6 \cdot 10^{-20}$  Jul y  $A_{33} = 3.7 \cdot 10^{-20}$  Jul, respectivamente [138]

para la carga efectiva. Dada  $Z_{efectiva}$ , se utiliza el potencial superficial que se obtiene de resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada (ecuación 5.42) y se introduce en la expresión 6.20 para el potencial de interacción repulsivo.

La figura 6.8 muestra el potencial de interacción total frente a la distancia de separación entre partículas, a concentraciones de sal diferentes. En la obtención de estas curvas, se ha tenido en cuenta la variación del tamaño de las partículas de gel, que influye directamente sobre los potenciales  $V_r$  y  $V_a$ , y sobre este último también a través de la constante de Hamaker.

Como se puede observar en la figura, a concentraciones iónicas bajas, el potencial de interacción presenta una barrera repulsiva que previene la agregación del sistema. En estas condiciones la suspensión coloidal es estable. El incremento de la concentración de sal se invierte en una reducción de la barrera repulsiva, tanto de su alcance como de su magnitud, de manera que para valores de sal comprendidos entorno a  $20mM$ , la interacción se hace puramente atractiva y el sistema agrega. Estas predicciones justifican la pérdida de estabilidad coloidal observada experimentalmente.



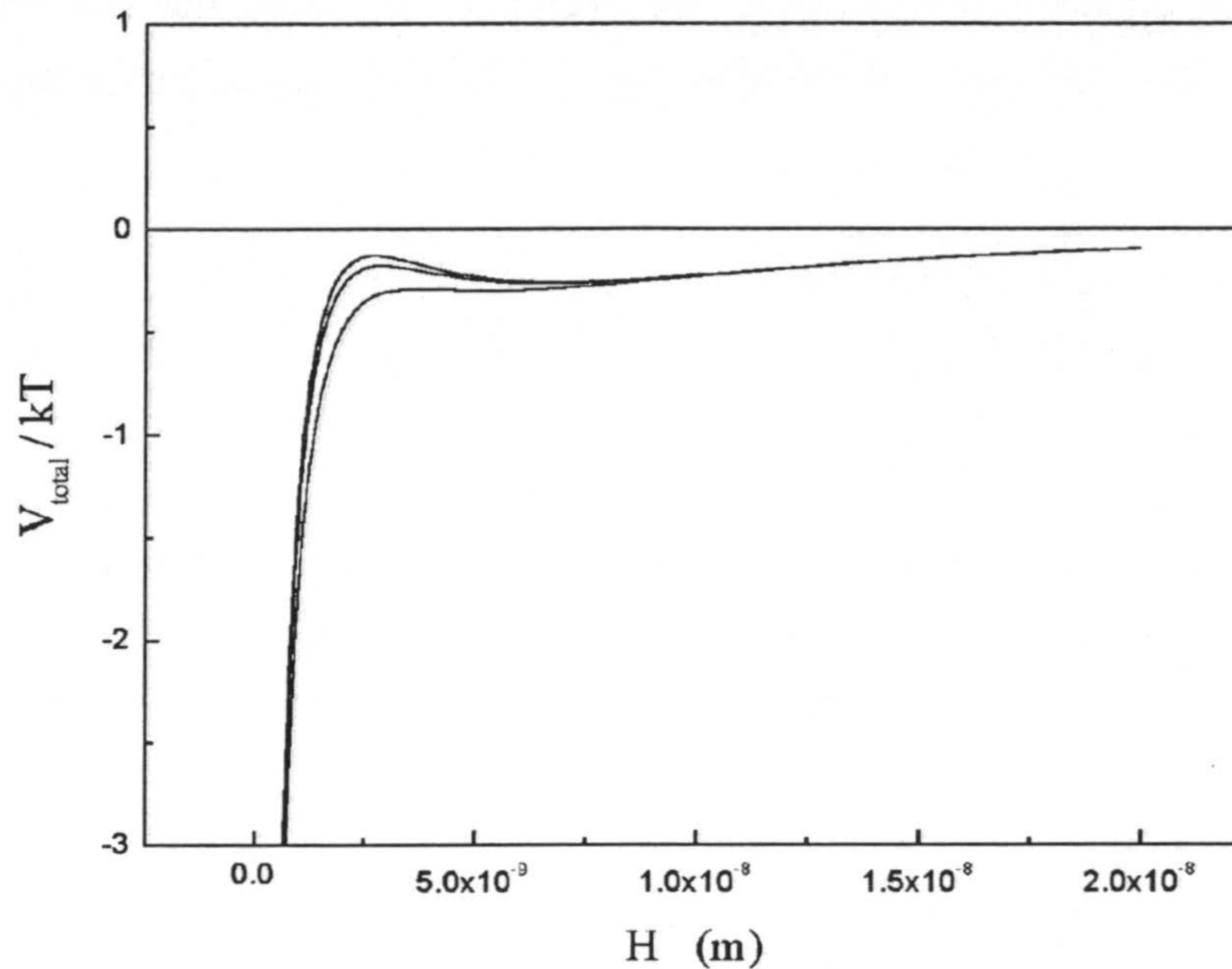


Figura 6.9: Potencial total de interacción ( $V_r + V_a$ ) frente a la distancia de separación entre partículas  $H$ , para los valores de carga efectiva asociados a cada  $pH$ . De arriba a abajo:  $Z_{efectiva} = 1638$  ( $pH$  10.1),  $Z_{efectiva} = 1752$  ( $pH$  6.8),  $Z_{efectiva} = 1767$  ( $pH$  5.8)

Por otra parte, la introducción de una carga efectiva con base física en la condensación de iones, justifica también las pequeñas diferencias que se observan para los distintos estados de carga superficial. El análisis detallado de la figura 6.7 permite apreciar que la suspensión pierde antes su estabilidad, conforme aumenta es el  $pH$  del medio. La figura 6.9 muestra el potencial total de interacción para los valores de carga efectiva asociados a los valores de carga estructural para cada  $pH$ . En todos los casos, la concentración iónica es igual a  $20\text{ mM}$ . Las diferencias entre las tres curvas son pequeñas; sin embargo,  $V_{total}$  es más atractivo conforme  $Z_{efectiva}$  es mayor, indicando que la concentración iónica necesaria para desestabilizar el sistema debe ser ligeramente superior (mayor  $pH$ ). Estas predicciones están de acuerdo con los resultados experimentales.

De estos resultados se desprende que la carga superficial que contribuye a la estabilidad del sistema no es su carga estructural sino su carga efectiva, cuyo significado físico se desprende de la condensación de iones. A concentraciones iónicas superiores a  $20\text{ mM}$ , la repulsión electrostática está totalmente eliminada, y por tanto la agregación coloidal deja de estar controlada por la misma. En este trabajo nos centraremos en este límite de alta concentración de sal, donde por la naturaleza del sistema experimental, se prevee que aparezcan interacciones de tipo osmótico y elástico. A continuación, se presentan algunas

predicciones de interés para el potencial de interacción total, que a alta concentración de sal, está controlado por los potenciales de corto alcance  $V_a$ ,  $V_{osmotico}$  y  $V_{elastico}$ .

### 5.3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS DE GEL

El desinflado de las partículas de gel con la concentración de sal (ecuación 6.33), conlleva cambios que influyen directamente en la forma de los potenciales de interacción entre las partículas. Además, a concentraciones de sal elevadas (superiores a  $20\text{ mM}$ ), la repulsión electrostática no juega ningún papel en la agregación. Las modificaciones que el desinflado origina en la interacción, corresponden fundamentalmente a la aparición de potenciales osmótico y elástico. Las variables que controlan la intensidad de estos potenciales son el parámetro de Flory  $\chi$ , la fracción efectiva de polímero  $\Phi$  y el espesor de la región de interpenetración  $\delta$ . La dependencia de estos parámetros con la disminución de tamaño, y por tanto con el aumento de sal, corresponde a: (i) aumento de  $\chi$  a partir del valor estimado en el capítulo 1 ( $\sim 0.6$ ) y (ii) disminución de  $\delta$  e incremento de  $\Phi$ , como consecuencia de la compactación que experimentan las partículas. Por otra parte, el efecto de la sal se manifiesta también a través del tamaño de las partículas, mediante un aumento de la constante de Hamaker (crece con el desinflado al aumentar la fracción de volumen de sólido en la partícula). A la vista de la variación del tamaño con la concentración de sal, este cambio es poco importante en relación a los anteriormente mencionados.

Las predicciones que se presentarán a continuación para  $V_{total}$ , corresponden a los siguientes cambios en los distintos parámetros:  $\chi : 0.57 \rightarrow 0.84$ ,  $\delta : 6\text{ nm} \rightarrow 2.5\text{ nm}$ ,  $\Phi : 5 \cdot 10^{-4} \rightarrow 22 \cdot 10^{-3}$ . Estas variaciones se asocian al aumento de la concentración salina desde  $250\text{ mM}$  hasta aproximadamente  $3\text{ M}$ . El estudio experimental de agregación que se presentará más adelante, se llevará a cabo en este intervalo de concentración iónica. Se emplean estas concentraciones tan elevadas de sal para comprobar que tanto la cinética de agregación como la morfología de los agregados está controlada por interacciones no electrostáticas de corto alcance, del tipo osmótico y elástico. Notar que para estos valores del parámetro de Flory, la interacción osmótica es atractiva. Por otra parte, la contribución elástica es siempre repulsiva.

La predicción para el potencial total de interacción se presenta en las figuras 6.10 y 6.11. Los valores concretos de los parámetros se presentan en los correspondientes pies de figura. A continuación, el paso de la curva 1 (figura 6.10) a la curva 8 (figura 6.11) se asociará al paso en la concentración de sal desde  $250\text{ mM}$  a  $3\text{ M}$ , de acuerdo con el comportamiento establecido anteriormente. La presentación de estas predicciones se discute en términos de dos regiones de sal, comprendidas entre  $250\text{ mM}$  y  $1\text{ M}$ , y entre la última y  $3\text{ M}$ , por motivos de conveniencia.

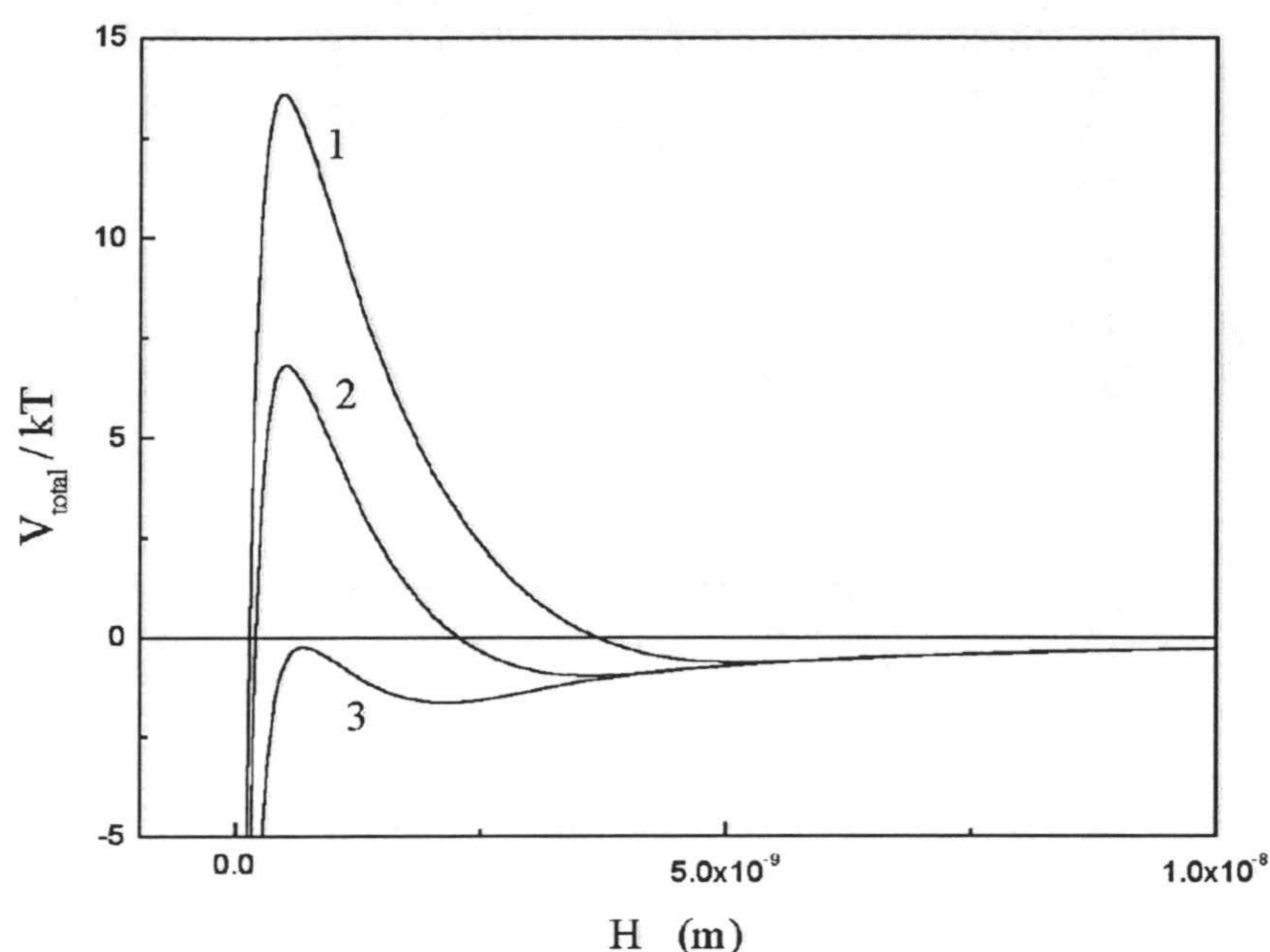


Figura 6.10: *Potencial total de interacción frente a la distancia de separación entre partículas.* 1:  $\Phi = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\delta = 6 \text{ nm}$ ,  $\chi = 0.57$ . 2:  $\Phi = 7.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\delta = 4.5 \text{ nm}$ ,  $\chi = 0.62$ . 3:  $\Phi = 10^{-3}$ ,  $\delta = 3.25 \text{ nm}$ ,  $\chi = 0.7$

Para concentraciones salinas entre  $250 \text{ mM}$  y  $1 \text{ M}$  (figura 6.10), los resultados presentan diversos aspectos de interés. Inicialmente,  $V_{total}$  muestra una barrera repulsiva, como consecuencia de la interacción elástica entre las partículas. Esta contribución domina en esta región a la interacción elástica, como se pone de manifiesto en las expresiones 6.26, 6.27 y 6.28 ( $V_{osmotico} \propto \Phi^2$  y  $V_{elastico} \propto \Phi$ , con  $\Phi < 1$ ). A muy cortas distancias, el término  $V_a$  es el más importante, y el potencial total se hace atractivo. Las curvas presentan un mínimo secundario a cierta distancia de separación, que crece en profundidad con el incremento de sal y que resulta de la competencia entre el potencial atractivo y el elástico.

El incremento posterior de sal (aumento de  $\Phi$  y  $\chi$ , y disminución de  $\delta$ ), recupera la barrera repulsiva y potencia la profundidad del mínimo secundario. El dominio del potencial elástico sobre el atractivo  $V_a$  y el osmótico para  $H < \delta$  conduce a la reaparición de la barrera, mientras que el aumento de  $V_{osmotico}$  para  $\delta < H < 2\delta$  conlleva el crecimiento del pozo. En este sentido, se dispone de un sistema experimental que permite aumentar la magnitud tanto del mínimo de agregación, como de la barrera de interacción repulsiva. En este aspecto, así como en el carácter de corto alcance de la interacción, reside la novedad del estudio que se presentará a continuación.

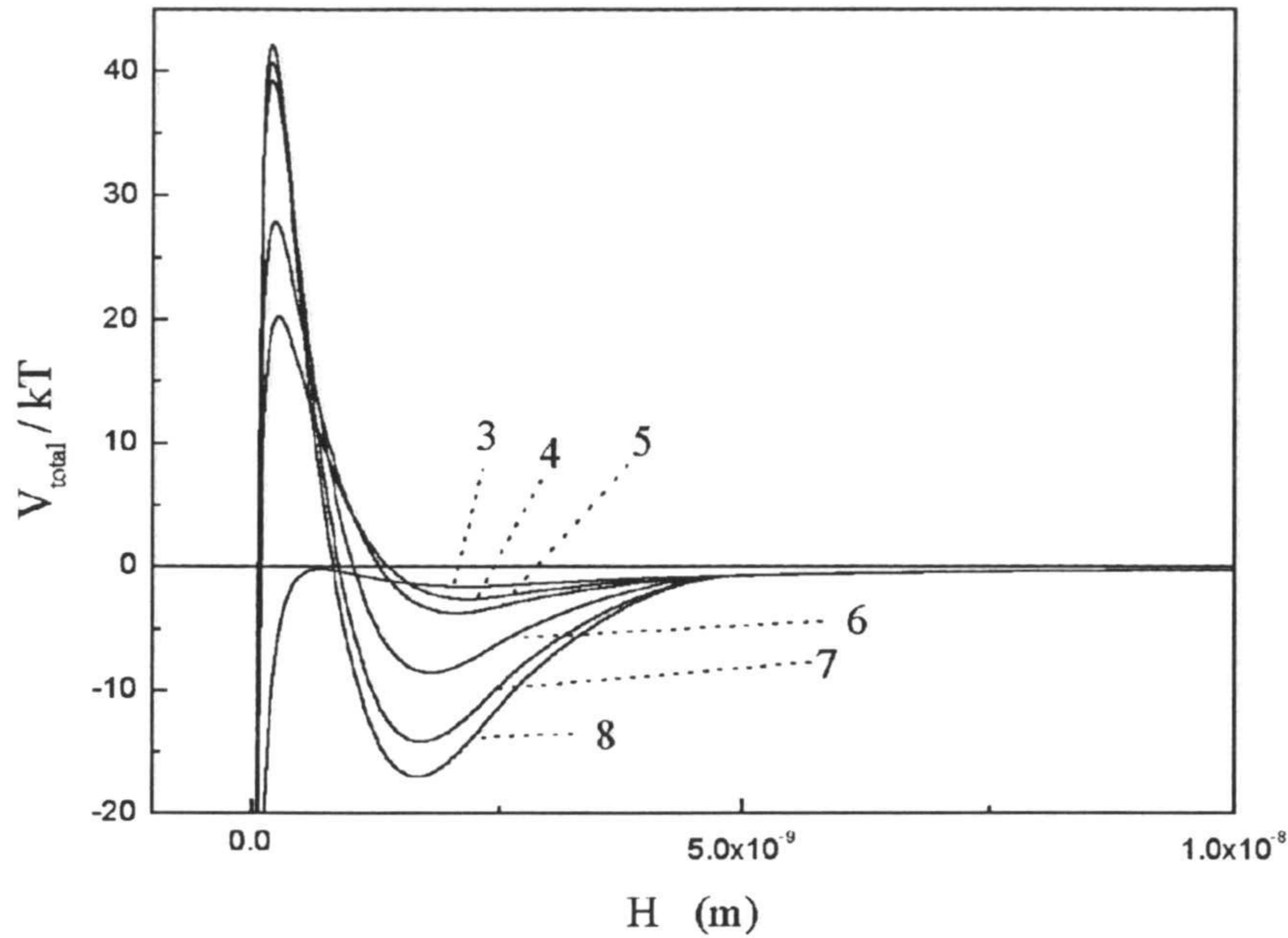


Figura 6.11: Figuras 6.10 y 6.11: Potencial total de interacción frente a la distancia de separación entre partículas. 4:  $\Phi = 0.0055$ ,  $\delta = 2.75 \text{ nm}$ ,  $\chi = 0.8$ . 5:  $\Phi = 0.008$ ,  $\delta = 2.65 \text{ nm}$ ,  $\chi = 0.8275$ . 6:  $\Phi = 0.015$ ,  $\delta = 2.5 \text{ nm}$ ,  $\chi = 0.84$ . 7:  $\Phi = 0.02$ ,  $\delta = 2.5 \text{ nm}$ ,  $\chi = 0.84$ . 8:  $\Phi = 0.022$ ,  $\delta = 2.5 \text{ nm}$ ,  $\chi = 0.84$

## 6. AGREGACIÓN DE PARTÍCULAS DE GEL

### 6.1. ESTRUCTURA DE LOS AGREGADOS

DEPENDENCIA ANGULAR  $I = I(q)$  ( $q > 0.002 \text{ nm}^{-1}$ )

La dimensión fractal de los agregados de partículas de gel, se va a obtener a partir del comportamiento asintótico 6.30, que expresa la dependencia potencial de la intensidad dispersada con el vector de dispersión. El intervalo angular accesible con el equipo 4700, impide la obtención de  $I(q \rightarrow 0)$  y por lo tanto del uso de 6.31.

Las características fundamentales de las curvas  $I = I(q)$  se recogen en las figuras 6.12 y 6.13, correspondientes a concentraciones de sal  $1.5 \text{ M}$  y  $4 \text{ M}$ , respectivamente. Los resultados obtenidos a otras concentraciones salinas no añaden aspectos nuevos, por lo que se omite su presentación. La tabla 1 muestra un resumen de los resultados obtenidos

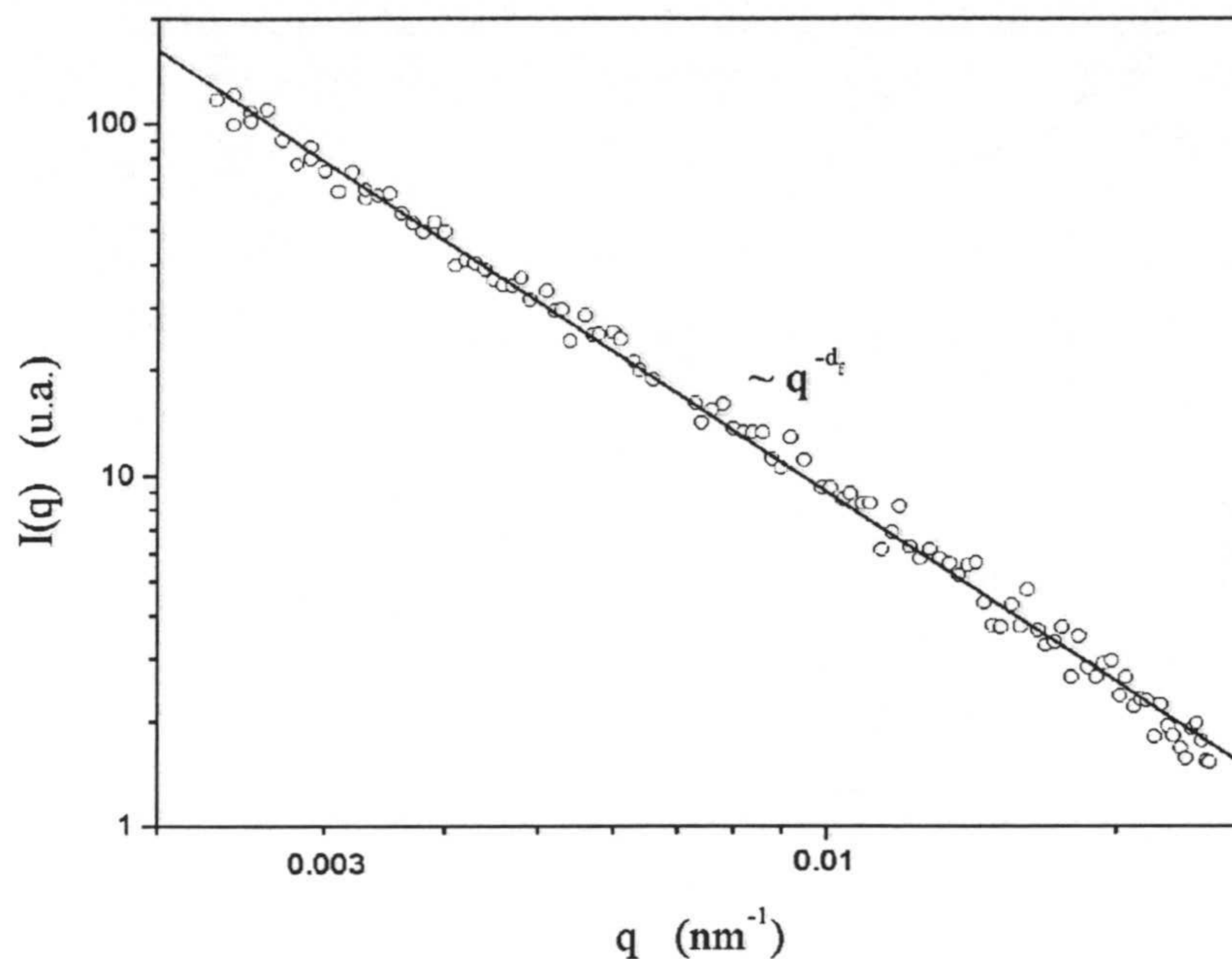


Figura 6.12: Intensidad dispersada por agregados de partículas de gel frente al vector de dispersión.  $[NaCl] = 4 M$

para todas las concentraciones iónicas estudiadas. El  $pH$  del medio se encuentra en todos los casos  $\sim 6.5 - 7$  ( $pH$  libre).

Tabla 1

$[NaCl]$ (M)	Corte ( $nm^{-1}$ )	$d_f$	$\Gamma$	Mínimo a alto $q$
4	No	$1.793 \pm 0.012$	-	No
3	No	$1.837 \pm 0.014$	-	No
2	$\sim 0.0119$	$1.779 \pm 0.019$	$2.96 \pm 0.08$	No
1.5	$\sim 0.0073$	$1.930 \pm 0.023$	$3.49 \pm 0.04$	Si
1	$\sim 0.0051$	$2.35 \pm 0.07$	$3.43 \pm 0.03$	Si
0.5	$\sim 0.0049$	$2.45 \pm 0.06$	$3.444 \pm 0.019$	Si
0.25	$\sim 0.0047$	$2.45 \pm 0.05$	$3.380 \pm 0.022$	Si

Los aspectos de interés que se deducen de estas figuras y de la tabla correspondiente son: (i) La presencia de un cambio en la ley de potencias que establece la dependencia de la intensidad dispersada con el vector de dispersión. Este corte, se desplaza a vectores de

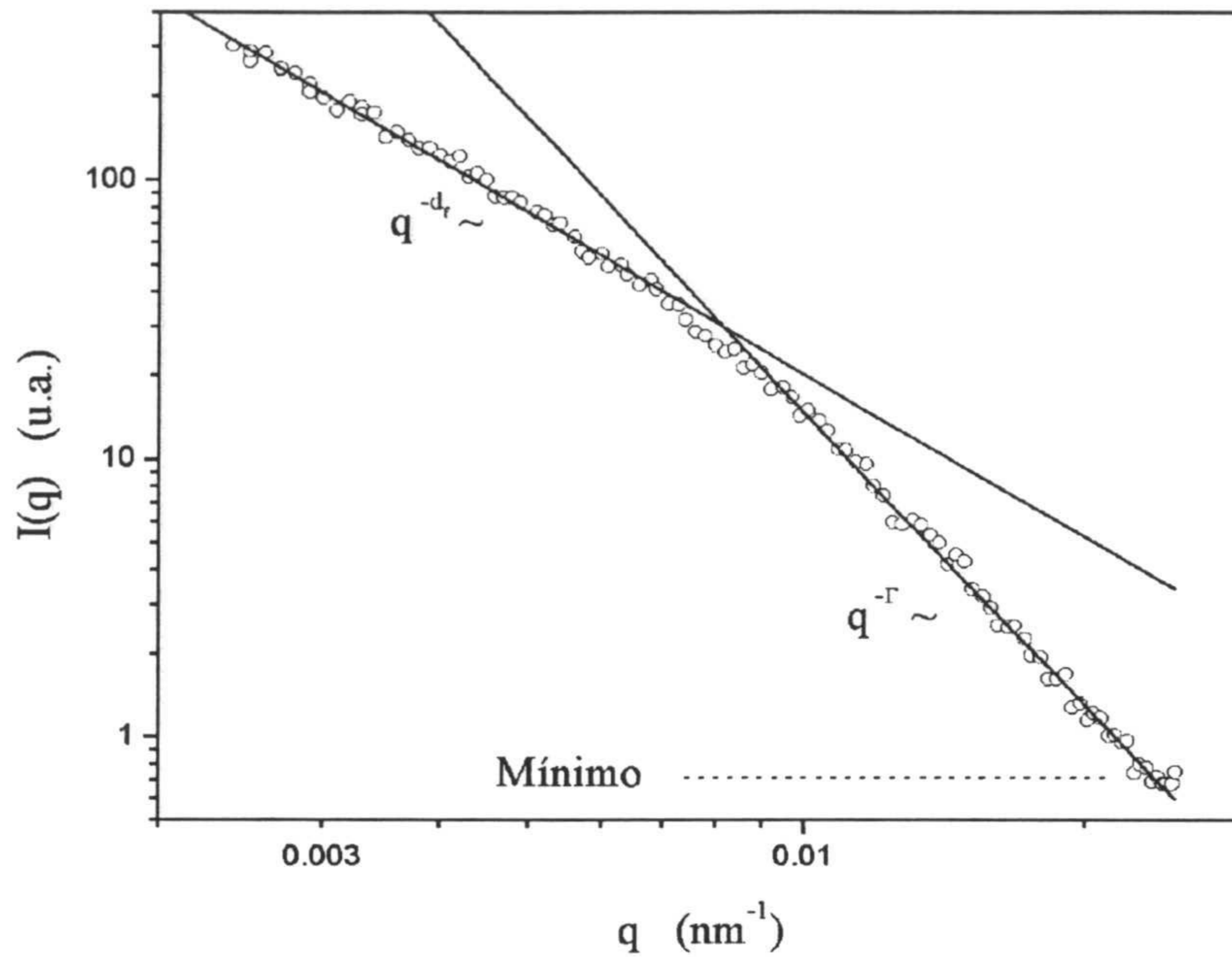


Figura 6.13: Intensidad dispersada por agregados de partículas de gel frente al vector de dispersión.  $[NaCl] = 1.5 M$

dispersión menores, conforme disminuye la concentración de sal que induce la agregación. Para  $[NaCl] = 3 M$  y  $4 M$ , el corte desaparece. (ii) La dimensión fractal, que se extrae de la dependencia  $I = I(q)$  en la región de bajos vectores de dispersión, crece desde  $\sim 1.8$  hasta  $\sim 2.45$ , conforme la concentración de sal disminuye. (iii) La dependencia potencial entre  $I$  y  $q$ , a vectores de dispersión superiores al corte, se caracteriza por un exponente  $\Gamma$  que pasa de  $\sim 3$  a  $2 M$ , hasta  $\sim 3.4 - 3.5$  para concentraciones de sal inferiores. (iv) A  $[NaCl] \leq 1.5 M$ , aparece un mínimo en las curvas  $I = I(q)$ , a alto vector de dispersión.

Todas estas características de las curvas  $I = I(q)$  aparecen como consecuencia de la unión entre las propiedades coloidales y de gel que presenta el sistema experimental, pues la adición de sal origina cambios en las partículas y en la interacción entre las mismas. El cambio en la forma de  $I(q)$  se puede deber a la manifestación del factor de forma de las partículas, que como ya se ha indicado se hacen más compactas con el aumento de sal. La aparición del mínimo a alto  $q$ , el desplazamiento del corte a vectores de dispersión mayores conforme la concentración de sal aumenta y su desaparición a  $[NaCl] \geq 3 M$ , apuntan en este sentido y corroboran la ya descrita influencia de la sal sobre la solvencia del microgel en agua, haciendo que la interacción polímero-polímero sea tanto más favorable que la interacción polímero-agua cuanto mayor es la concentración salina del medio. Por otra parte, la constancia del exponente  $\Gamma$  con independencia de la concentración iónica, indica

que se trata de una característica de la partícula, independiente de la agregación.

En relación a la estructura de los agregados, las siguientes observaciones son destacables: en primer lugar, se observa que la dimensión fractal cambia con la concentración de sal, pese a que la interacción electrostática está completamente apantallada. Por otra parte, los valores obtenidos a concentraciones de *NaCl* inferiores o iguales a 1 *M*, son superiores a los valores obtenidos para procesos de agregación de partículas modelo compactas, estabilizadas electrostáticamente. Este último resultado indica que la interacción entre partículas debe ser de origen distinto al electrostático. Ambos resultados, apuntan en la dirección de la discusión llevada a cabo en el apartado anterior, en lo que se refiere a la influencia de la concentración de sal sobre la interacción entre partículas.

Finalmente, se presenta otra serie de medidas a *pH*  $\sim 9$ , donde el estado de carga superficial es bastante menor que a *pH libre*, en términos de carga estructural, y ligeramente inferior si nos referimos a carga efectiva.

Tabla 2

[ <i>NaCl</i> ] ( <i>M</i> )	Corte ( $nm^{-1}$ )	$d_f$	$-\Gamma$	Mínimo a alto $q$
3	No	$1.819 \pm 0.012$	-	No
2	$\sim 0.0119$	$1.817 \pm 0.016$	$3.19 \pm 0.07$	No
1	$\sim 0.0045$	$1.88 \pm 0.06$	$3.435 \pm 0.0018$	Si
0.5	$\sim 0.0044$	$2.01 \pm 0.06$	$3.42 \pm 0.03$	Si
0.25	$\sim 0.0044$	$2.13 \pm 0.09$	$3.389 \pm 0.021$	Si

Los resultados son análogos a los presentados en la tabla 1, salvo en los valores obtenidos para la dimensión fractal, que son menores para las concentraciones de sal inferiores o iguales a 1 *M*. Esta mayor ramificación de los agregados con relación al caso anterior, podría deberse a la menor carga superficial que presentan las partículas a este *pH*. No obstante, esta posibilidad es cuestionable pues la electrostática no juega ningún papel en los procesos de agregación a estas concentraciones salinas (está totalmente apantallada).

A continuación se presentan los resultados de estructura obtenidos con el dispositivo de dispersión de luz a bajo ángulo, para *pH libre*. El objetivo es básicamente contrastar los resultados hasta ahora presentados y explorar el escalado dinámico 6.32 de la intensidad dispersada.

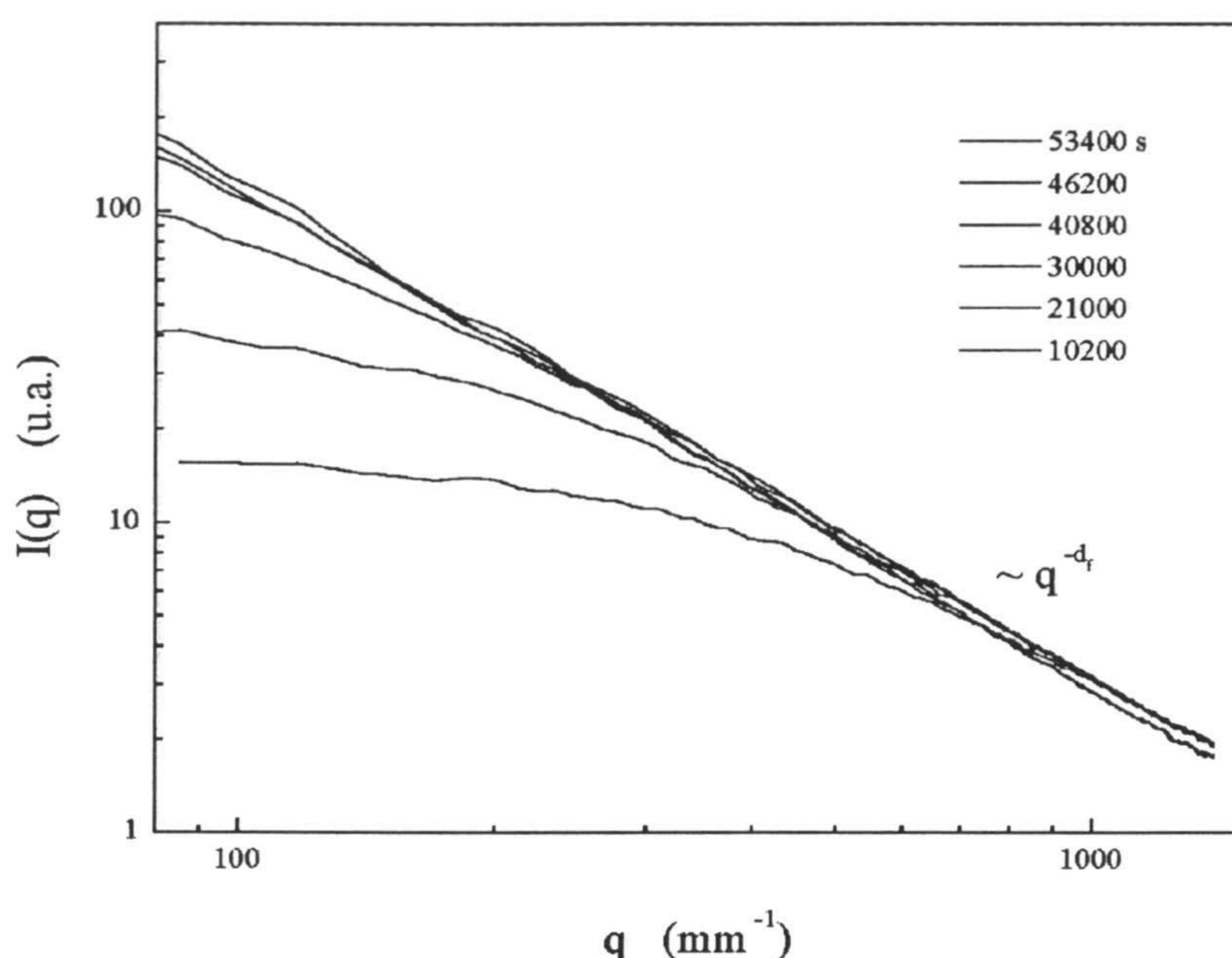


Figura 6.14: Intensidad dispersada por agregados de partículas de gel frente al vector de dispersión, a distintos tiempos de agregación.  $[NaCl] = 3 M$ . El tiempo crece de abajo a arriba

#### DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ A BAJO ÁNGULO ( $q < 0.002 \text{ nm}^{-1}$ )

La dispersión estática de luz a bajo ángulo es una técnica experimental útil para estudiar agregación coloidal [150]. En particular, posibilita la determinación de la dimensión fractal, el radio medio y la masa media de los agregados. En esta sección, se aborda fundamentalmente el escalado dinámico de la intensidad dispersada, con el objetivo de estimar la dimensión fractal de los agregados que se forman. Esta propiedad se determinará también a través de la expresión 6.31, que relaciona la masa media y el tamaño medio de los agregados.

Los resultados obtenidos para  $[NaCl] = 3 M$  se presentan en las figuras 6.14, 6.15. Estas figuras muestran los aspectos esenciales de este tipo de experimentos. Los valores derivados para la dimensión fractal de los agregados a ésta y las demás concentraciones de sal se resumen en la tabla 3. En todos los casos, el  $pH$  del medio corresponde a  $pH \sim 6.5$  ( $pH$  libre).



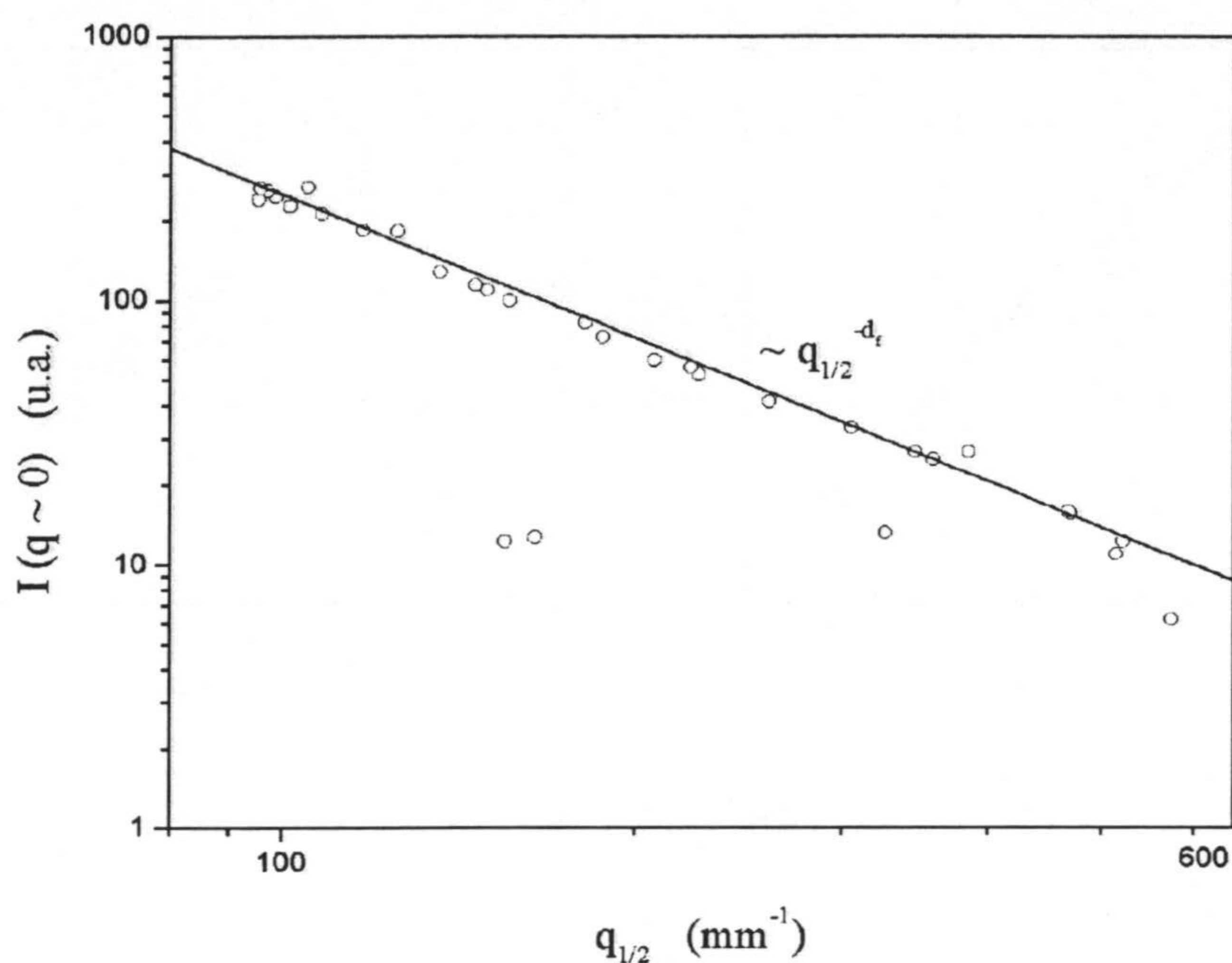
Figura 6.15:  $I(q \rightarrow 0)$  frente a  $q_{1/2}$ .  $[NaCl] = 3 M$ 

Tabla 3

$[NaCl]$ (M)	$d_f$ ( $I(q \rightarrow 0)$ vs $q_{1/2}$ )	$d_f$ (escalado dinámico)
4	$1.90 \pm 0.06$	1.70
3	$1.79 \pm 0.03$	1.70
2	$1.85 \pm 0.07$	1.77
1.5	$1.95 \pm 0.06$	1.95
1	$2.35 \pm 0.15$	2.35
0.25	$2.45 \pm 0.16$	2.46

En general, las curvas  $I = I(q)$  (figura 6.14) presentan un aspecto similar a las correspondientes para partículas de poliestireno (figura 6.4). La intensidad es constante a bajo  $q$ , decayendo potencialmente como  $q^{-d_f}$  por encima de cierto vector de dispersión  $q_0$ . El paso del tiempo de agregación conlleva el incremento de  $I(q \rightarrow 0)$  y el desplazamiento de  $q_0$  (y  $q_{1/2}$ ) hacia valores menores, como consecuencia del aumento de masa y tamaño de los agregados, respectivamente.

Las estimaciones de la dimensión fractal a partir de la masa media y tamaño medio de los agregados, para las distintas concentraciones de sal, están en buen acuerdo con las obtenidas a partir del escalado  $I \sim q^{-d_f}$  para vectores de dispersión mayores (equipo

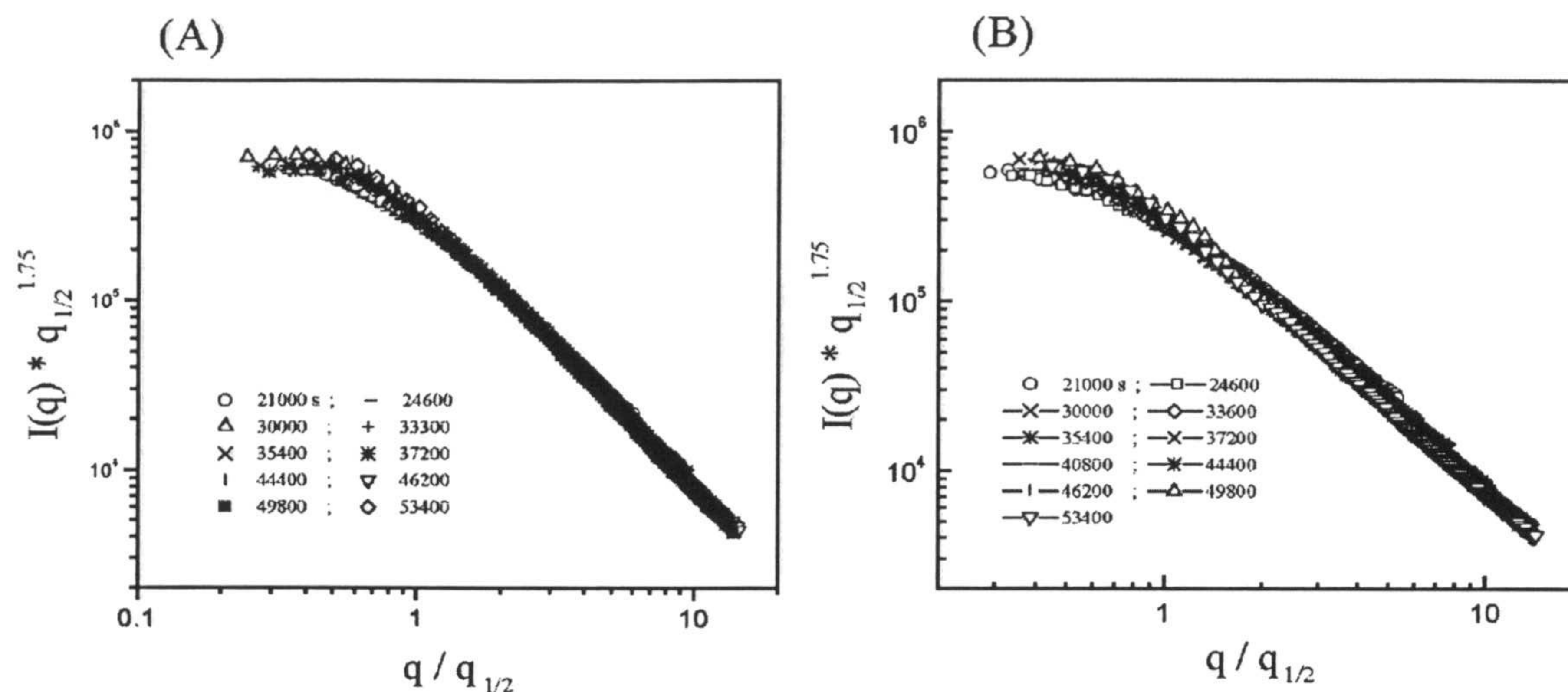


Figura 6.16: Escalado dinámico de la intensidad dispersada media. (A)  $[NaCl] = 4 M$  y (B)  $[NaCl] = 3 M$

4700). Sin embargo, los errores cometidos en las estimaciones de la tabla 3 son mayores que los últimos, fundamentalmente por la dependencia del cálculo con las relaciones  $\langle M \rangle (t)$  y  $q_{1/2}(t)$ , que lo hacen bastante indirecto. De cualquier forma, estos resultados reafirman la tendencia anteriormente encontrada, en relación a la ramificación de la estructura fractal de los agregados conforme aumenta la concentración de sal.

El escalado dinámico se aborda en las figuras 6.16, 6.17 y 6.18, para los casos estudiados. Como se puede observar, las intensidades dispersadas se escalan con el tiempo asumiendo valores para diferentes para la dimensión fractal. El primer aspecto destacable de estas curvas reside en el hecho de que los valores de  $d_f$  con los que se consigue el escalado dinámico, están en acuerdo con los resultados anteriores (ver tabla 3). Por otra parte, el que las curvas  $I(q)$  a distintos tiempos de agregación se puedan convertir en una curva independiente del tiempo, implica que sólo interviene una escala espacial característica en el problema, que en el caso de sistemas diluidos se identifica con la dimensión de los agregados. Esta propiedad asegura la autosimilaridad de los mismos, que permite describir su estructura a través de una dimensión fractal que se mantiene constante a lo largo del proceso de crecimiento.

## 6.2. CINÉTICA DE AGREGACIÓN

La información estructural obtenida hasta el momento presenta aspectos de interés que se salen del ámbito de los regímenes de agregación controlados por difusión o reacción; en

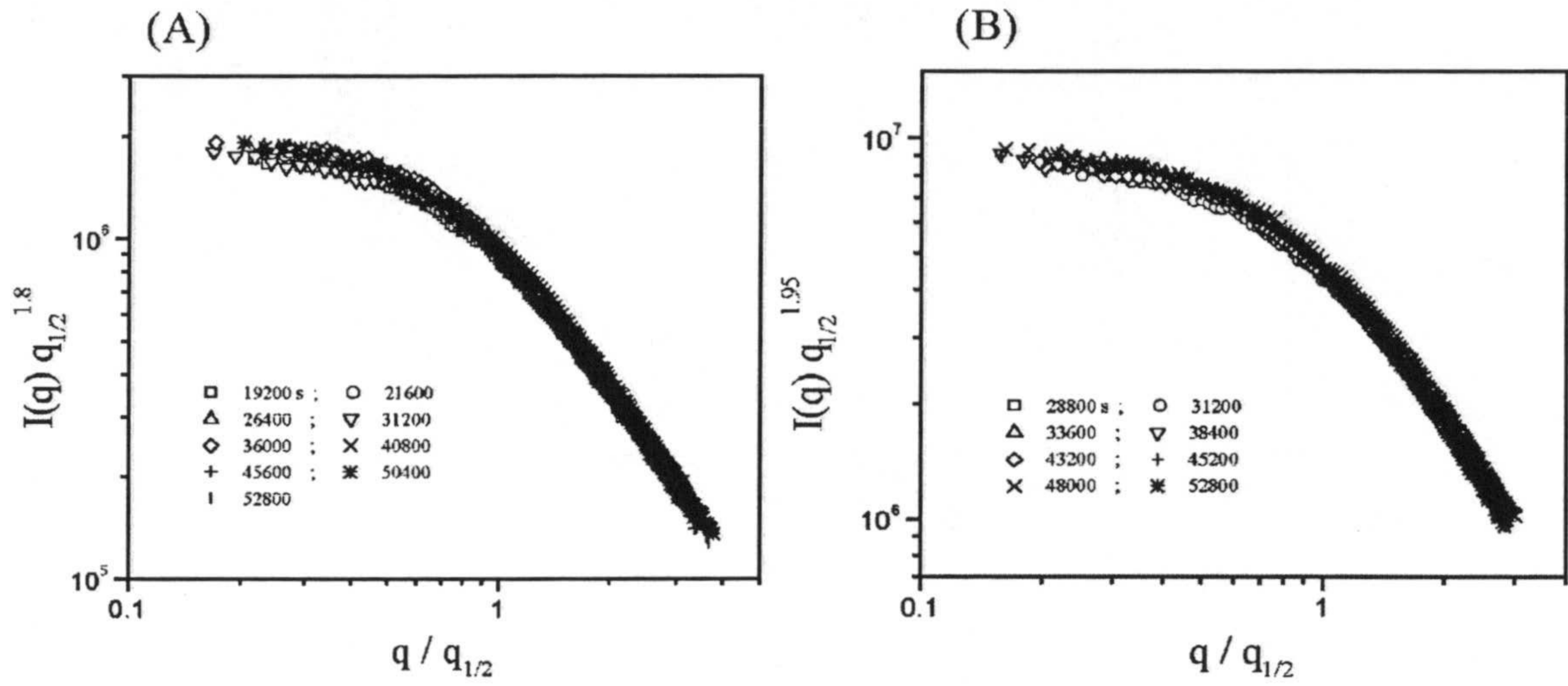


Figura 6.17: Escalado dinámico de la intensidad dispersada media. (A)  $[NaCl] = 2 M$  y (B)  $[NaCl] = 1.5 M$

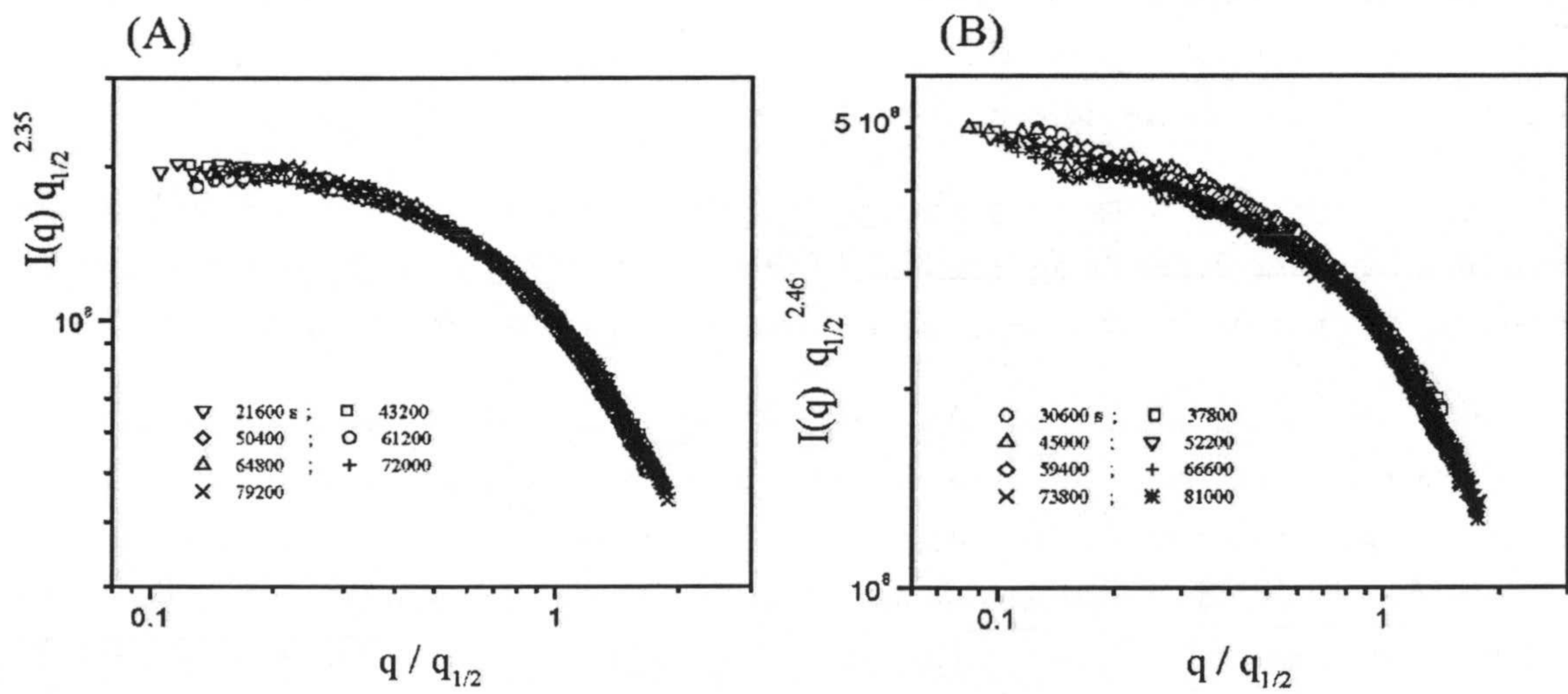


Figura 6.18: Escalado dinámico de la intensidad dispersada media. (A)  $[NaCl] = 1 M$  y (B)  $[NaCl] = 0.25 M$

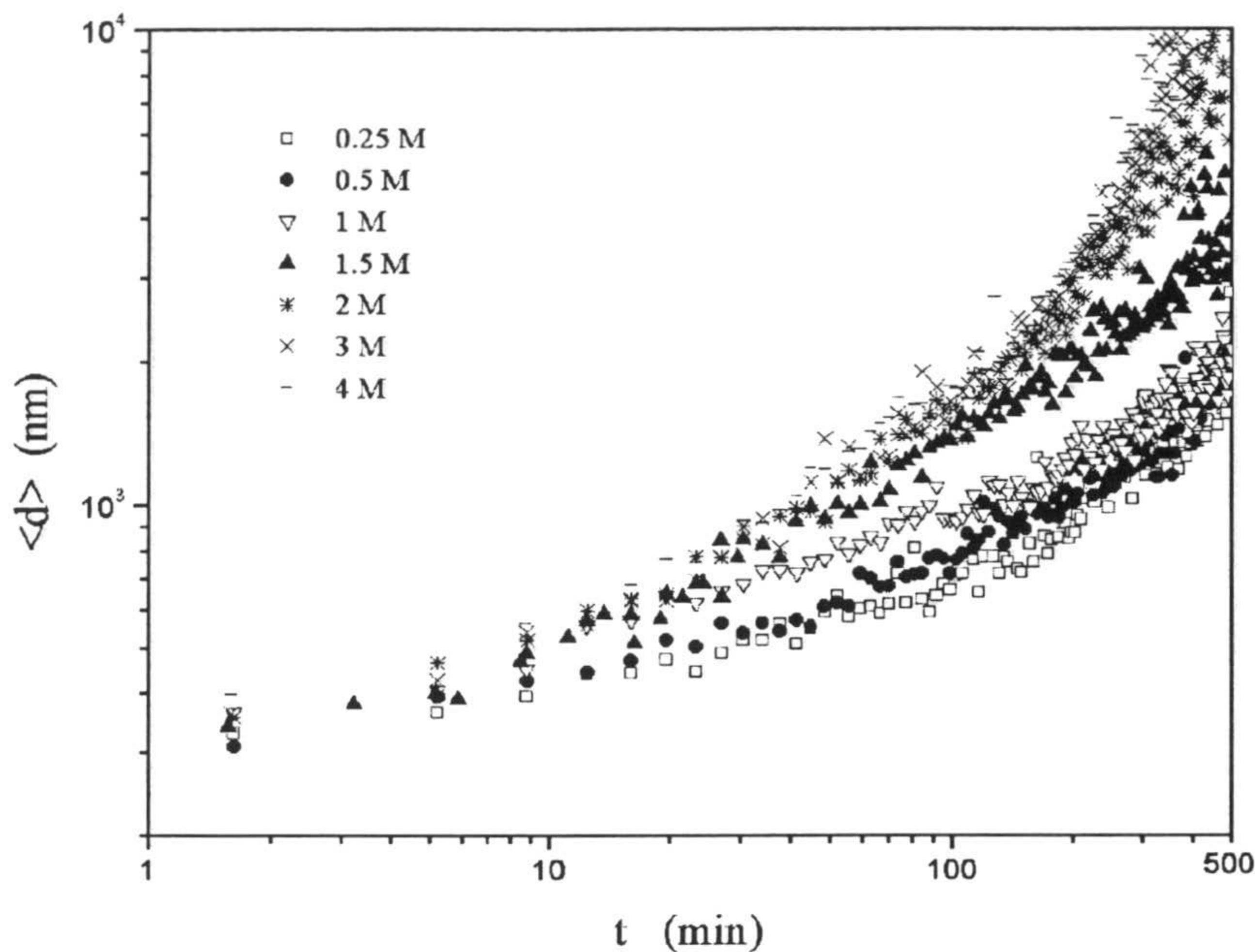


Figura 6.19: Diámetro hidrodinámico medio frente al tiempo, para distintas concentraciones de  $NaCl$

concreto valores para la dimensión fractal superiores a  $\sim 2.1$ . El estudio completo de la agregación coloidal requiere, además de este conocimiento estructural, de la caracterización cinética de las reacciones. A continuación se aborda este estudio, siguiendo la evolución temporal del tamaño de los agregados mediante dispersión dinámica de luz.

La figura 6.19 muestra la evolución del diámetro hidrodinámico medio con el tiempo, para diferentes condiciones de agregación. El tamaño de los agregados crece con el tiempo, siendo este incremento mayor conforme aumenta la concentración iónica del medio.

La evolución temporal del tamaño medio depende tanto de la cinética de agregación como de la estructura de los agregados. Para desacoplar cinética y estructura, es conveniente estudiar una variable que sólo contenga información cinética, como es la masa media de los agregados. El número medio de partículas por agregado,  $\langle n \rangle$  (que es proporcional a la masa media), es accesible experimentalmente a través de la relación 6.31. Los resultados se presentan en las figuras 6.20, 6.21, 6.22 y 6.23.

En estas figuras se aprecian varios aspectos de interés. En primer lugar, es destacable que en todos los casos se alcanza un comportamiento asintótico a tiempos largos que puede ajustarse mediante una potencia del tiempo, en esta región. Este tramo recto se alcanza tras un transitorio inicial, que es marcadamente menor a  $[NaCl] = 1.5 M$ . El

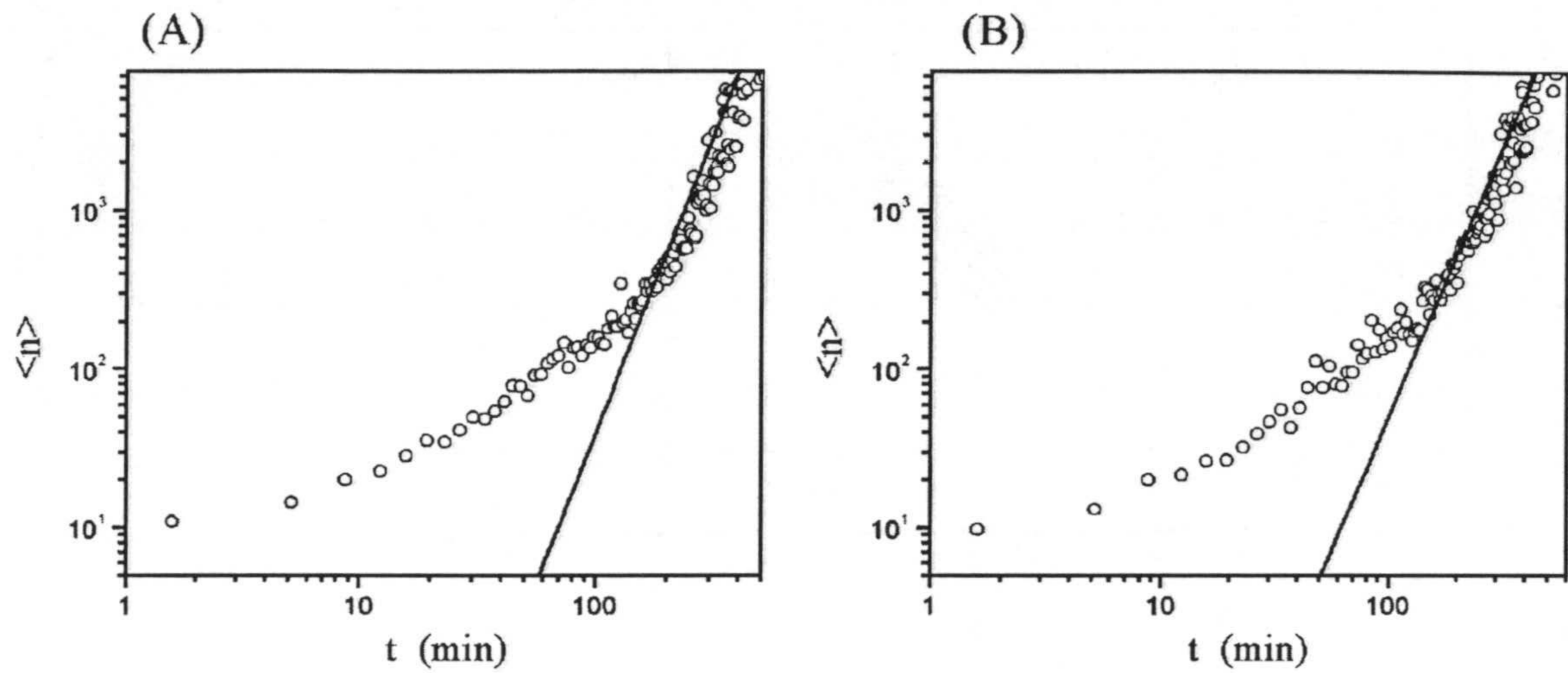


Figura 6.20: Evolución temporal del número medio de partículas por agregado (A)  $[NaCl] = 4 M$  y (B)  $[NaCl] = 3 M$

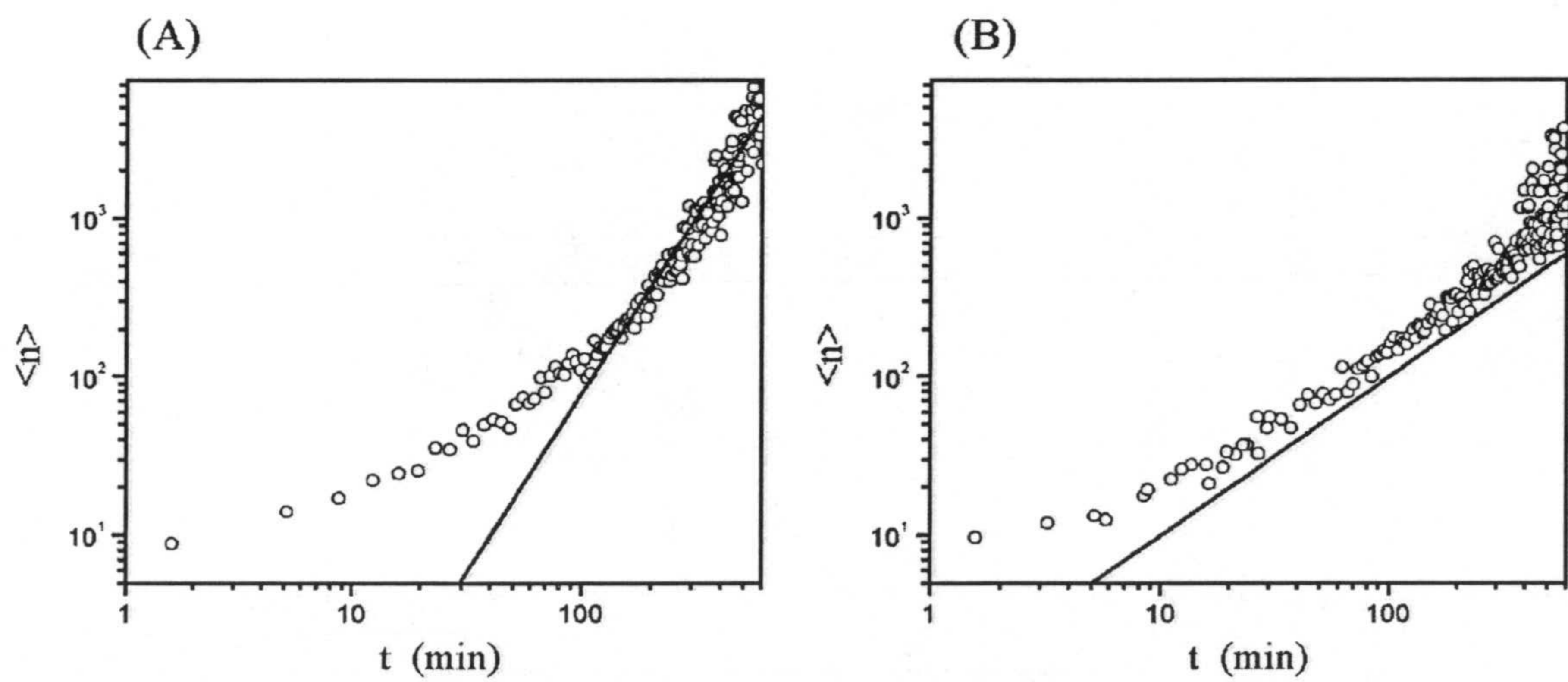


Figura 6.21: Evolución temporal del número medio de partículas por agregado (A)  $[NaCl] = 2 M$  y (B)  $[NaCl] = 1.5 M$

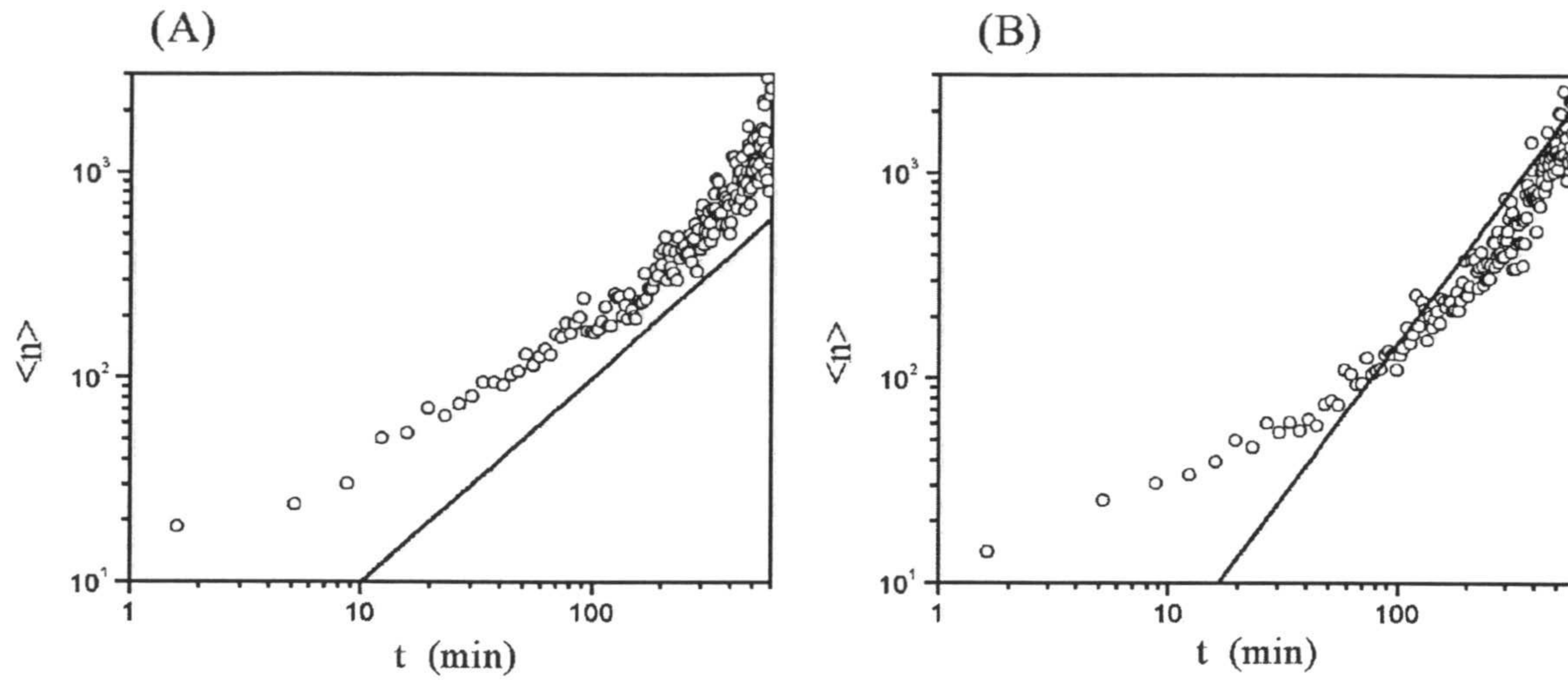


Figura 6.22: Evolución temporal del número medio de partículas por agregado (A)  $[NaCl] = 1 M$  y (B)  $[NaCl] = 0.5 M$

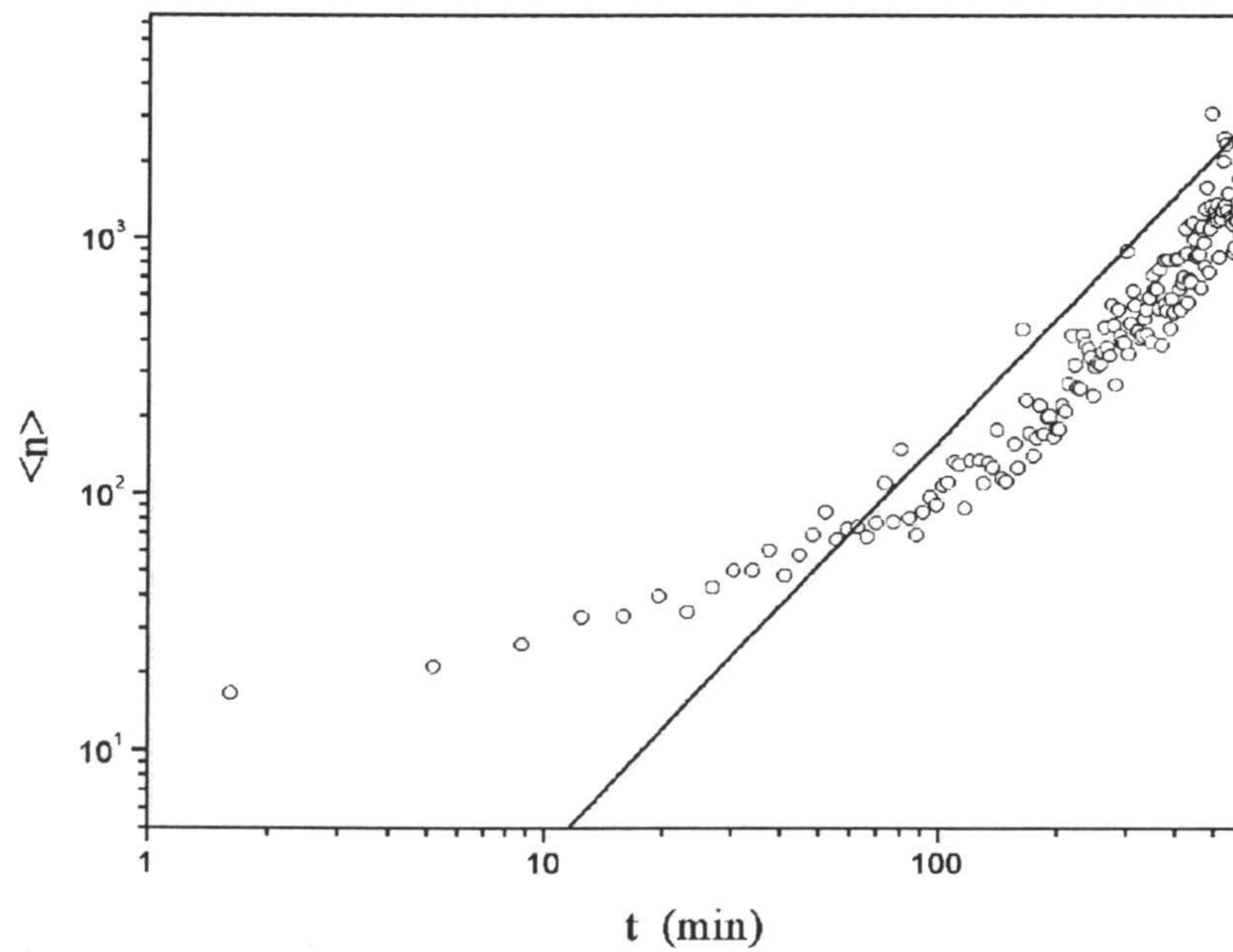


Figura 6.23: Evolución temporal del número medio de partículas por agregado.  $[NaCl] = 0.25 M$

comportamiento límite responde a la predicción teórica 6.7 ( $\langle n \rangle \sim t^z$ ), que se obtiene a partir de la ecuación de Smoluchowski, en la región de escalado dinámico (agregados grandes a tiempos largos). Ajustando las curvas a este modelo, se estima el exponente cinético  $z$ , relacionado con el parámetro de homogeneidad  $\lambda$  mediante  $z = \frac{1}{1-\lambda}$ . Los resultados así obtenidos se presentan en la tabla 4.

Tabla 4

$[NaCl]$ (M)	$z$	$\lambda$
4	$3.80 \pm 0.06$	$0.74 \pm 0.06$
3	$3.40 \pm 0.06$	$0.71 \pm 0.06$
2	$2.25 \pm 0.05$	$0.56 \pm 0.05$
1.5	$1.00 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.02$
1	$1.00 \pm 0.04$	$0.00 \pm 0.04$
0.5	$1.46 \pm 0.05$	$0.32 \pm 0.05$
0.25	$1.60 \pm 0.06$	$0.38 \pm 0.06$

Como se puede observar en esta tabla,  $z$  y por tanto  $\lambda$ , cambian con la concentración iónica del medio. A estas concentraciones de sal la interacción electrostática repulsiva está totalmente apantallada. Por otra parte, el exponente cinético pasa por un mínimo a  $[NaCl] = 1, 1.5M$ , correspondiente a una cinética controlada por difusión ( $z = 1$ ). Los valores superiores de  $z$  son característicos de procesos de agregación controlados por reacción. En estos casos, la cinética es más lenta que la difusiva, a tiempos cortos, acelerándose a partir de cierto instante de tiempo, para el que se alcanza un comportamiento asintótico potencial. Conviene comparar los instantes iniciales de las cinéticas de agregación a las distintas concentraciones salinas (figuras 6.24A y 6.24B). A tiempos inferiores a  $\sim 10$  minutos (figura 6.24A), la cinética correspondiente a  $[NaCl] = 1 M$  es la más rápida. En relación a esta curva, el número medio de partículas por agregado es claramente inferior a concentraciones de sal superiores a  $1 M$  y ligeramente menor a  $[NaCl] = 0.25, 0.5 M$ . A tiempos mayores, pero menores a  $\sim 100$  minutos (figura 6.24B), la curva correspondiente a  $1 M$  sigue siendo la más rápida, hasta que se alcanza el comportamiento asintótico, que en este caso es característico de un proceso de agregación controlado por difusión.

Del conjunto de resultados se desprende que la cinética se aleja de la difusiva, pasa por difusión, y de nuevo pierde este comportamiento. Esto se consigue mediante el incremento de la concentración salina del medio desde  $0.25 M$  hasta  $4 M$ , a través de la influencia que esta variable ejerce sobre las partículas de gel y en concreto sobre los potenciales de interacción entre las mismas. La ralentización del proceso a tiempos cortos es una

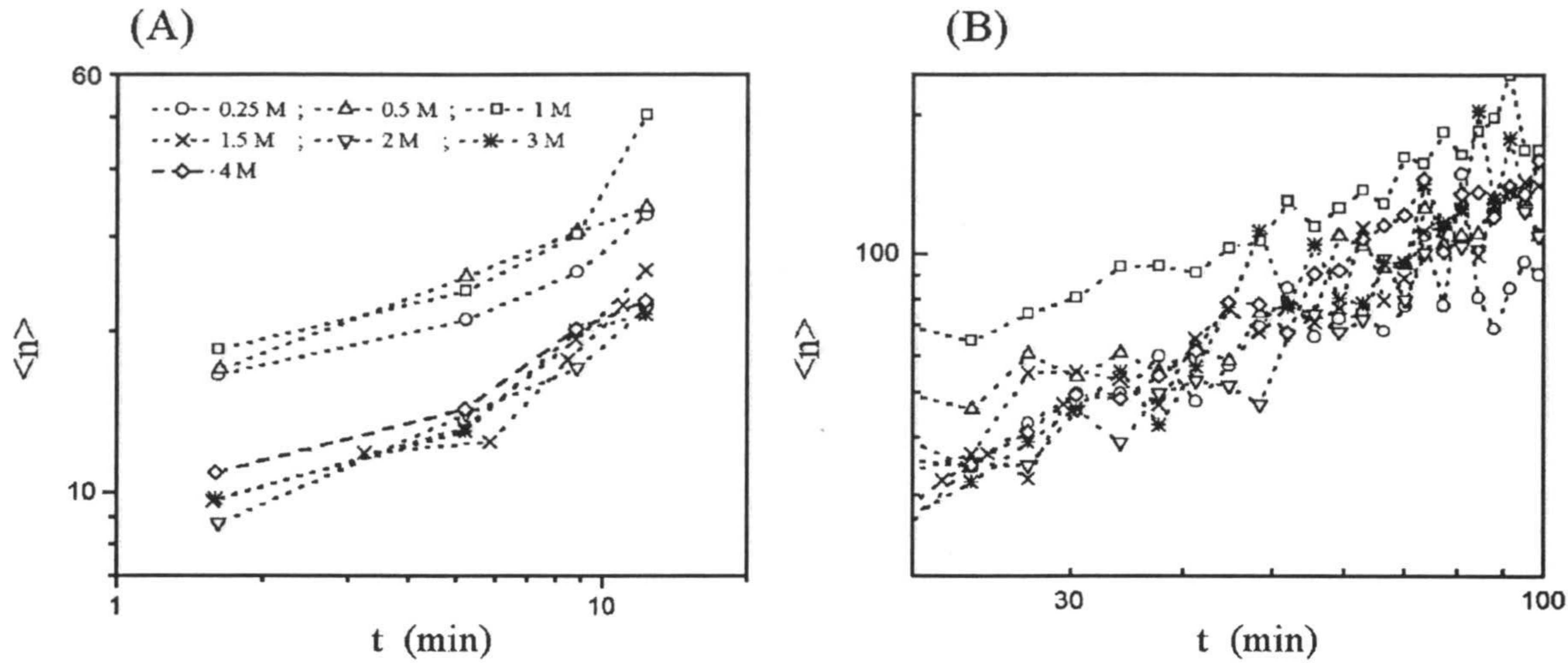


Figura 6.24: Evolución temporal de  $\langle n \rangle$ , para (A) tiempos menores a  $\sim 10$  minutos y (B)  $10 < \text{tiempos} < 100$  minutos

propiedad observada en situaciones como *RLCA*. Sin embargo, en este último caso, la interacción repulsiva es electrostática y por tanto largo alcance, mientras que para el caso que nos ocupa, la interacción repulsiva es elástica y por tanto tiene efectividad únicamente a muy corto alcance. Este aspecto tiene una influencia determinante en la física del proceso, ya que en el primer caso la interacción modifica las trayectorias de las partículas coloidales, mientras que en el segundo tan sólo condiciona la efectividad de las colisiones a muy corto alcance.

Finalmente, haremos referencia a los experimentos de dispersión estática de luz a bajo ángulo, que permiten obtener la dependencia temporal de la masa media y tamaño medio de los agregados. En nuestro caso, estos experimentos se llevaron a cabo a una concentración de partículas inferior a la empleada en los estudios de dispersión dinámica de luz (ver secciones 4.2 y 4.3); en concreto  $\sim 1 - 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , que es unas tres/cinco veces menor que la utilizada en los experimentos en dinámica ( $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ). Esta diferencia es determinante en lo que se refiere a los tiempos necesarios para alcanzar la región de escalado temporal de la masa media y tamaño medio de los agregados (expresión 6.7) por lo que la estimación de  $z$  no se llevará a cabo con esta técnica.

El escalado dinámico de  $I(q, t)$ , unido a la inaccesibilidad del comportamiento potencial asintótico de  $\langle M \rangle$  y de  $q_{1/2}$  para los tiempos de agregación considerados, establece que el crecimiento de los agregados ocurre de manera que el aumento de la masa media y volumen de los mismos es tal que la dimensión fractal de la estructura que se forma es constante a lo largo del proceso de agregación, independientemente de la dependencia de ambas variables con el tiempo. En términos de geometría fractal, esto asegura la



autosimilaridad de las estructuras que se forman en estos procesos de agregación, aunque la forma potencial asintótica de la masa media y tamaño medio con el tiempo no se hayan alcanzado. Por otra parte, esta particularidad posibilita la estimación de la dimensión fractal a través de las expresiones 6.31 y 6.32 para los tiempos de agregación considerados en los experimentos.

### Seguimiento de la Cinética de Agregación mediante Microscopía Óptica

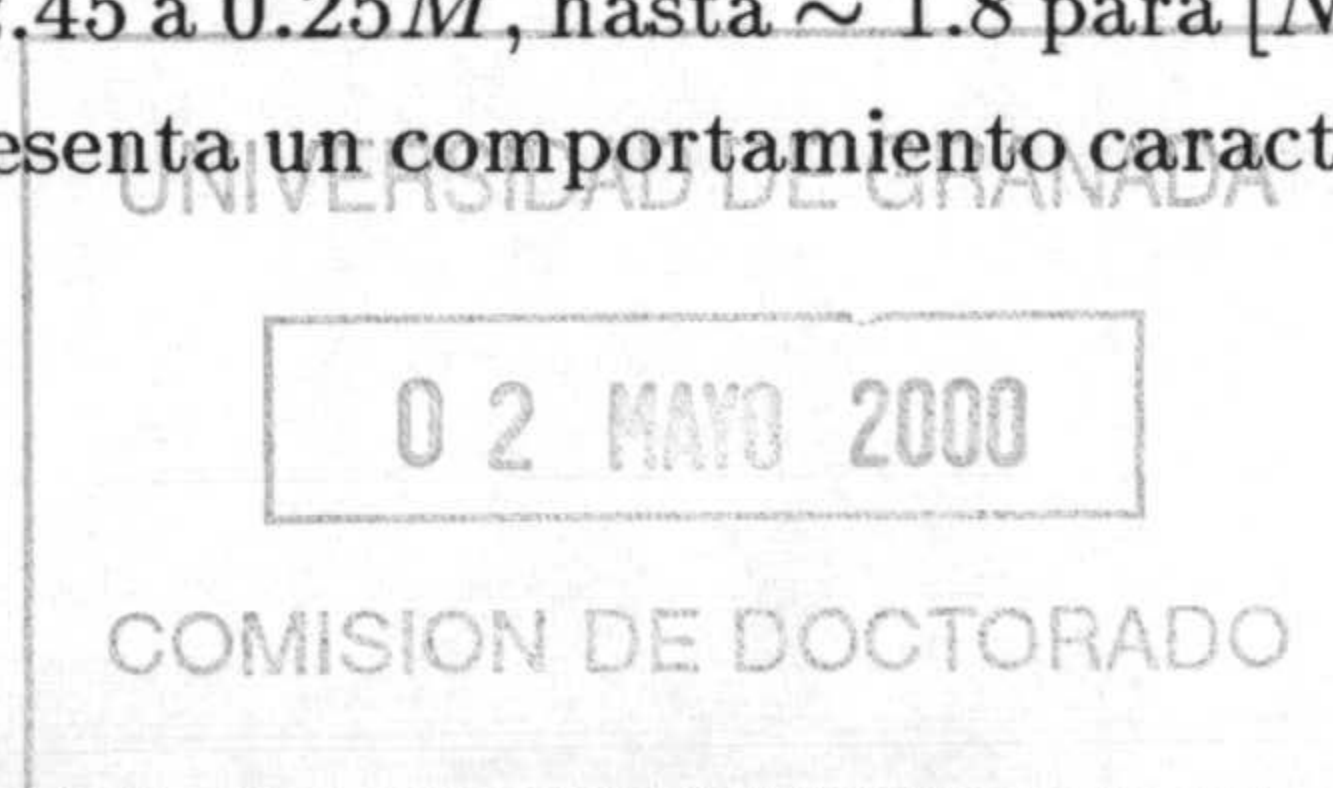
Para concluir el estudio experimental de la cinética de agregación, se presenta a continuación el seguimiento directo de la misma mediante microscopía óptica. Estos experimentos se realizaron en la Universidad de Bristol y tienen como objetivo verificar que los comportamientos asintóticos para el número medio de partículas por agregado corresponde a potencias mayores del tiempo, conforme la concentración salina del medio aumenta por encima de 1  $M$ . Las figuras 6.25, 6.26 y 6.27 muestran el estado de agregación para tres sistemas a igual concentración de partículas ( $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) y tiempo de agregación ( $\sim 8 \text{ horas}$ ), para las concentraciones de sal 1  $M$ , 2  $M$  y 3  $M$ , respectivamente. Como se puede observar, el estado de agregación está tanto más avanzado conforme mayor es la concentración de sal, poniendo de manifiesto que el proceso de agregación se encuentra más avanzado conforme aumenta la concentración iónica del medio. Adicionalmente, estos resultados ponen de manifiesto que la concentración iónica del medio afecta apreciablemente al mecanismo de agregación, afianzando en este sentido, la influencia de esta variable sobre las interacciones osmótica y elástica, puesto que en caso de que la interacción electrostática no estuviese apantallada como consecuencia de la condensación de iones, lo estaría casi con total seguridad a 1  $M$  y por tanto no podría explicar la influencia observada de la sal sobre la cinética de agregación.

## 7. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

### 7.1. MODELO DE CRECIMIENTO REVERSIBLE

La interpretación de los resultados cinéticos y de estructura se va a realizar con ayuda del potencial total de interacción entre monómeros (sección 5.3), que justifica un modelo de crecimiento reversible.

Desde el punto de vista de la estructura de los agregados, se ha encontrado que la dimensión fractal de los mismos, disminuye desde 2.45 a 0.25  $M$ , hasta  $\sim 1.8$  para  $[NaCl] \geq 2M$ . Por otra parte, la cinética a tiempos largos presenta un comportamiento característico



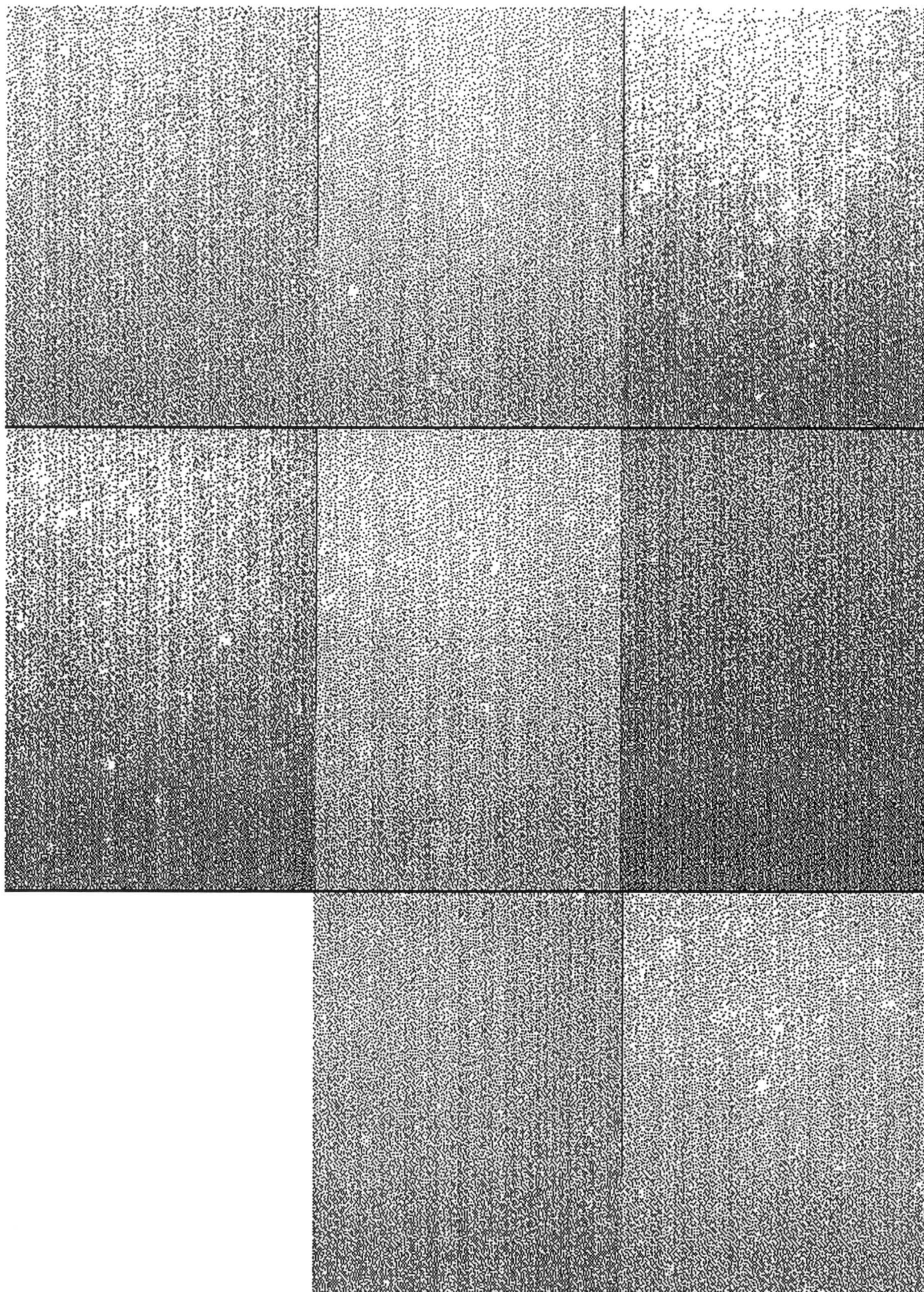


Figura 6.25: Fotografía del estado de agregación de una suspensión de partículas de gel a  $[NaCl] = 1 M$

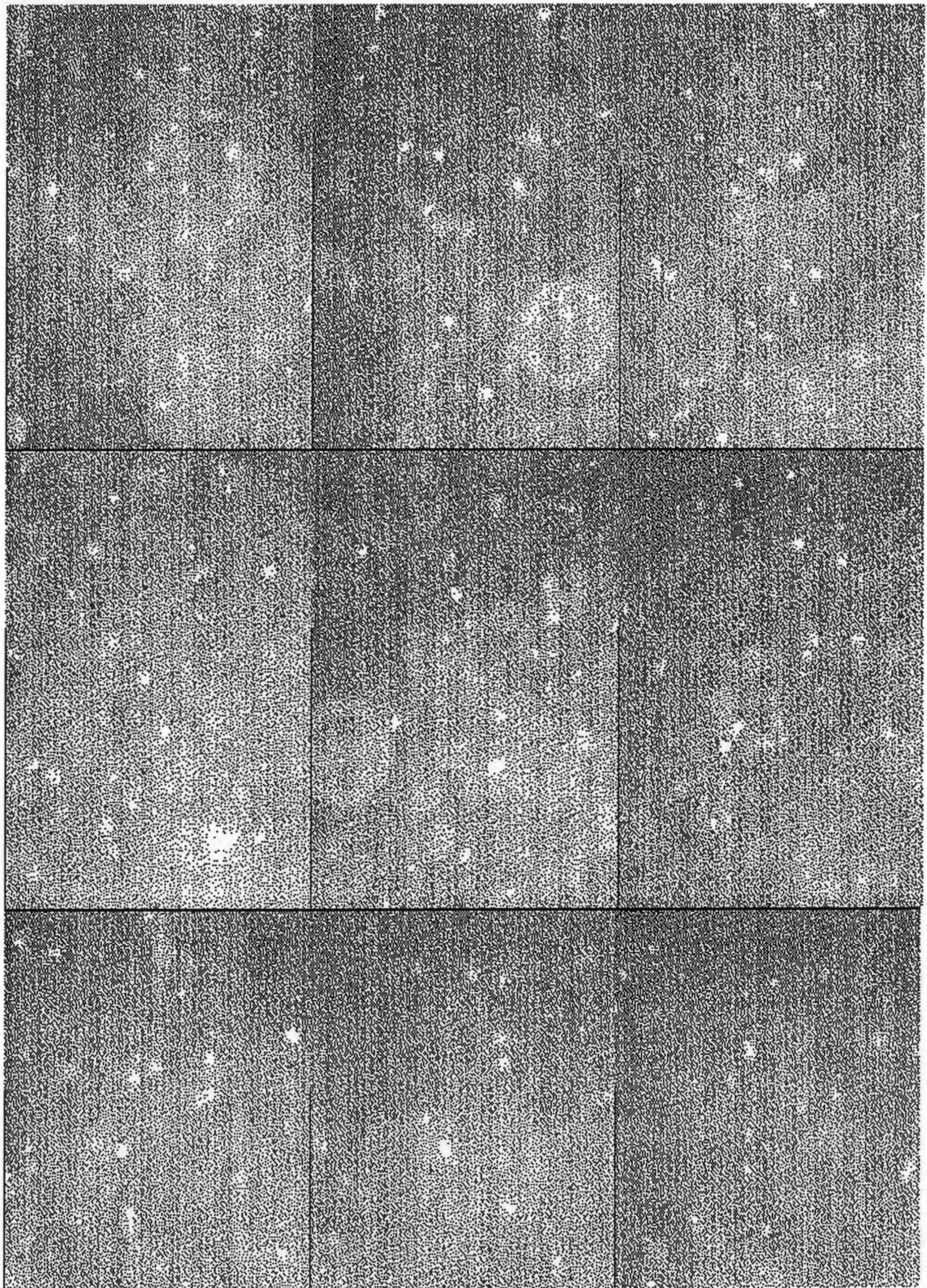


Figura 6.26: Fotografía del estado de agregación de una suspensión de partículas de gel a  $[NaCl] = 2 M$

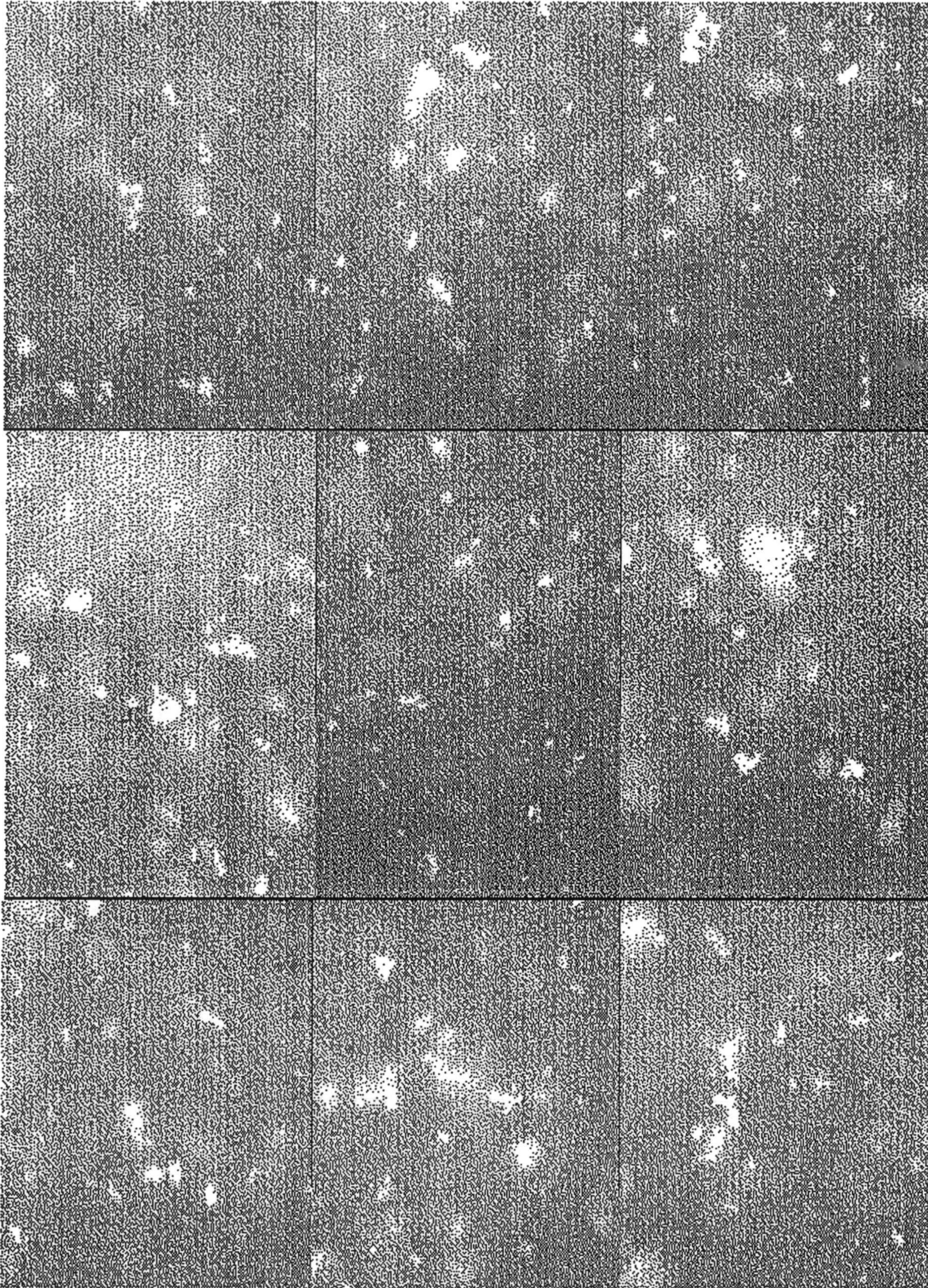


Figura 6.27: Fotografía del estado de agregación de una suspensión de partículas de gel a  $[NaCl] = 3 M$

de procesos de agregación controlados por difusión para concentraciones iónicas iguales a  $1 M$  y  $1.5 M$ . A concentraciones de sal superiores o inferiores, el exponente cinético  $z$  y por lo tanto el parámetro de homogeneidad  $\lambda$ , son mayores que uno y cero, respectivamente, indicando un crecimiento más rápido. En esta línea, se ha determinado que para tiempos cortos, la cinética es en estos casos más lenta que la difusiva, en acuerdo con estos procesos afectados por interacciones repulsivas.

El conjunto de resultados, manifiesta una cierta independencia entre cinética y estructura. Mientras que para los regímenes clásicos de agregación coloidal, *DLCA* y *RLCA*, ambos aspectos están correlacionados. Para partículas blandas, como los microgeles, esta dependencia parece no mantenerse: la formación de estructuras menos compactas, no implica el acercamiento hacia una cinética controlada por difusión. Este hecho adquiere sentido, si se considera que la interacción entre partículas experimenta cambios con la sal, similares a los descritos en la sección 5.3. Esa interacción conduce a una agregación en un mínimo secundario, que crece en profundidad con el aumento de la concentración iónica del medio, y que está precedido por una barrera repulsiva que es máxima a una concentración de sal de  $0.25 M$  y  $3 - 4 M$ . Se impiden por tanto las uniones fuertes entre las partículas, posibilitando la reversibilidad del proceso de agregación, que consecuentemente está controlado por la profundidad del pozo finito de potencial. Esta situación conduce a una ralentización global del proceso de agregación.

A continuación se describe la forma que Shih, Aksay y Kikuchi (SAK) introducen la reversibilidad de la agregación. El modelo resultante se denomina de crecimiento reversible y sus resultados y consecuencias se obtienen mediante simulación [151, 152]. Se trata de un modelo que se construye modificando el modelo de agregación agregado-agregado con la introducción de una energía de atracción entre partículas finita,  $-V_{min}$ . Se asume que las partículas y agregados llevan a cabo un movimiento Browniano de frecuencia  $1/\tau_d$ , con  $\tau_d$  el tiempo característico asociado a la difusión. Cuando dos entidades coloidales se encuentran, se unen y forman un agregado de mayor tamaño. La reversibilidad se introduce permitiendo que la partícula o agregado se despegue o reestructure del que fuese el nuevo agregado. La frecuencia asociada a este proceso es:  $1/\tau_r \exp[-n V_{min}/(kT)]$ , donde  $\tau_r$  es el tiempo característico asociado al proceso de ruptura o reestructuración y  $n$  es el número de vecinos de cada partícula. En la práctica, la separación de cada partícula se examina transcurrido un tiempo  $\tau_r$ , asociándole una probabilidad igual a  $\exp[-n V_{min}/(kT)]$ . Si esta probabilidad es mayor de cierto valor, la transición se acepta y si no, se rechaza. Cambiando los valores de  $V_{min}$  y  $\tau_r/\tau_d$ , se consigue modificar el proceso de crecimiento. En el límite  $V_{min} \rightarrow \infty$ , se recuperan las predicciones del modelo de crecimiento agregado-agregado.

Los resultados de las simulaciones llevadas a cabo muestran que debido a la finitud de la energía atractiva, los agregados ramificados pueden hacerse más compactos a medida

que avanza el tiempo de agregación. Transcurrido cierto tiempo, la dimensión fractal se hace constante, presentando valores iguales o superiores a las predicciones del modelo de crecimiento agregado-agregado, dependiendo del valor concreto de  $V_{min}$ . A mayor energía atractiva, menor es la dimensión fractal de los agregados.

Nuestros resultados experimentales pueden explicarse en el ámbito de este modelo, si tenemos en cuenta los cambios que la concentración salina del medio produce sobre la energía de interacción total entre las partículas (figuras 6.10 y 6.11). La figura 6.28 muestra un cuadro resumen de los resultados junto a la interpretación que se propone.

Los cambios estructurales de los agregados de microgel se pueden entender en base al aumento en profundidad del mínimo secundario en el que flocculan las partículas. Además, en el intervalo de concentración iónica entre  $0.25 M$  y  $1 M$ , este mínimo está controlado por la interacción atractiva de Hamaker, que cambia poco con los cambios de tamaño que produce la sal, de manera que  $V_{min}$  no aumenta excesivamente. En este intervalo de sal, la dimensión fractal disminuye ligeramente. Cuando la profundidad del mínimo pasa a estar controlada por el potencial osmótico (entre  $1 M$  y  $4 M$ ), su valor aumenta apreciablemente y la dimensión fractal alcanza el valor típico de crecimiento difusivo,  $\sim 1.7 - 1.8$ . Desde el punto de vista cinético, la agregación es difusiva para  $[NaCl] = 1, 1.5 M$ , a causa de la inexistencia de barrera repulsiva a cortas distancias. Las partículas interaccionan a través de una interacción atractiva, con independencia de su separación, de manera que el agregado puede sufrir una reestructuración que no conlleva su ruptura y que da cuenta de su estructura compacta. Procesos de crecimiento análogos han sido encontrados experimentalmente con sistemas núcleo-corteza formados por partículas de poliestireno y tensioactivo [153]. A concentraciones de sal superiores o inferiores a  $1 - 1.5 M$ , la cinética es característica de procesos controlados por reacción. En estos casos, el potencial de interacción presenta una barrera repulsiva a cortas distancias como consecuencia de la repulsión elástica entre las partículas. El agregado, una vez formado, puede romperse por esta repulsión, provocando la ralentización de la cinética. A tiempos posteriores, la unión de agregados grandes se ve favorecida frente a la unión entre agregados pequeños y grandes ( $\lambda > 0$ ), de manera que la cinética experimenta una aceleración, y que se manifiesta mediante el comportamiento potencial asintótico del número medio de partículas por agregado con exponente cinético  $z > 1$ .

La simulación detallada de los procesos de crecimiento a partir de la agregación de partículas blandas sería muy interesante, puesto que posibilitaría confirmar los resultados experimentales aquí presentados.

En este punto resulta conveniente retomar la dependencia encontrada en el capítulo 2 entre la ocurrencia de floculación por depleción y el tamaño de partícula. Los resultados experimentales indicaban que la floculación ocurría antes para estados de inflado menores.

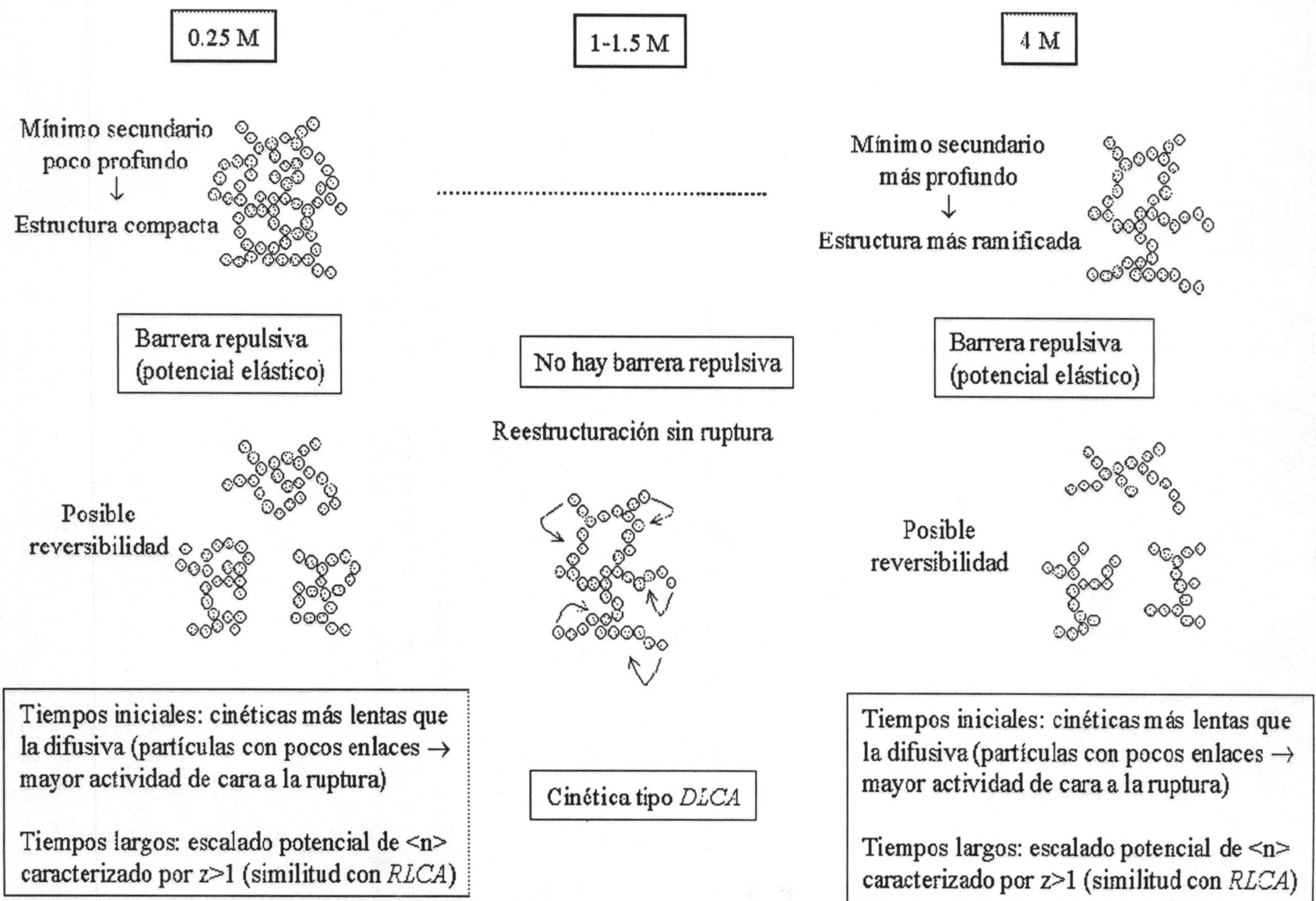


Figura 6.28: Cuadro resumen de los resultados experimentales y su posible interpretación en el ámbito del modelo de crecimiento reversible

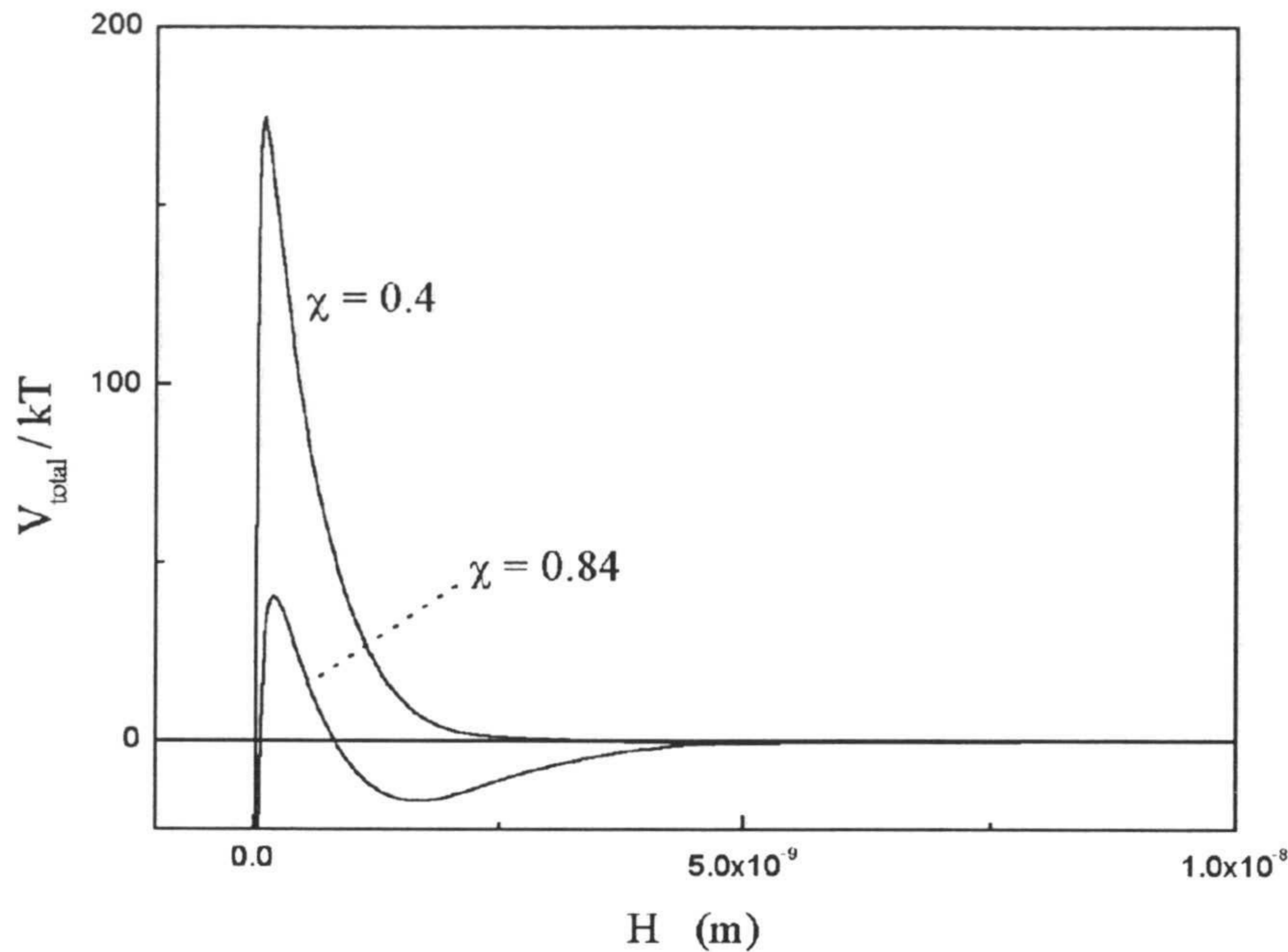


Figura 6.29: Potencial total de interacción entre partículas de gel a  $[NaCl] = 3 M$

Esta fenomenología no está predicha por los potenciales desarrollados para explicar este tipo de fenómenos, que predicen lo contrario. Sin embargo, la superposición de esta contribución al potencial total de interacción y la atractiva de van der Waals, que crece al disminuir el tamaño, proporciona un acuerdo con el experimento.

Para finalizar, se presenta un experimento que muestra que la agregación entre partículas de gel ocurre en un mínimo secundario originado por la competencia entre la interacción osmótica y elástica.

## 7.2. TEST A LOS POTENCIALES DE INTERACCIÓN: REVERSIBILIDAD DE LA AGREGACIÓN

La agregación de sistemas coloidales en mínimos secundarios se caracteriza por la reversibilidad del proceso. Experimentalmente, esta propiedad se puede demostrar provocando la agregación del sistema y cambiando posteriormente las condiciones que controlan la profundidad de la energía finita de interacción. Este tipo de experimentos se han llevado a cabo en el ámbito de la teoría *DLVO*, que bajo determinadas condiciones, predice la existencia de un mínimo secundario para cierta distancia de separación entre partículas



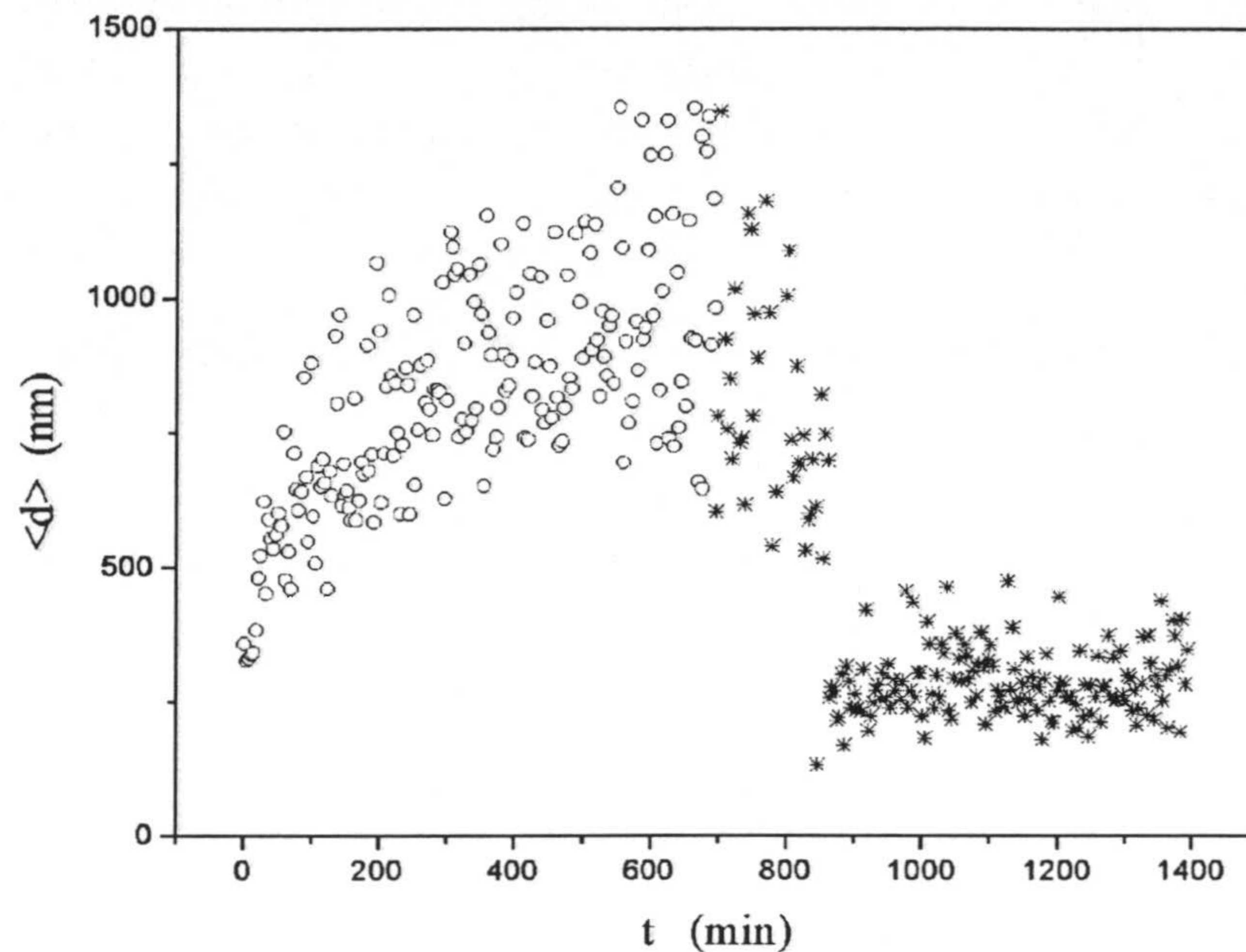


Figura 6.30: Agregación y desagregación de partículas de gel.  $[NaCl] = 3 M$

[154, 155]. En este caso, el pozo de potencial aparece como consecuencia de la competencia entre la interacción atractiva de van der Waals y la repulsiva electrostática. La reversibilidad de la agregación se pone de manifiesto en estos trabajos, mediante la reducción por dilución de la concentración iónica del medio, una vez que el sistema coloidal ha agregado. Este efecto desequilibra el balance entre ambas contribuciones, reduciendo la profundidad del mínimo, provocando entonces la ruptura de los agregados.

En nuestro caso, se ha asumido que la agregación ocurría en un mínimo secundario debido a la competencia entre las contribuciones elástica, de carácter repulsivo, y osmótica, que para valores de  $\chi$  superiores a  $\sim 0.5$  es atractiva. Si este es el caso, la reducción del parámetro de Flory por debajo de  $\sim 0.5$ , eliminaría la presencia del pozo de potencial, de manera que la interacción total sería repulsiva, independientemente de la separación entre partículas. La predicción teórica de este efecto se presenta en la figura 6.29. Efectivamente, la disminución de  $\chi$  por debajo de 0.5, elimina totalmente el mínimo secundario de agregación, provocando que  $V_{total}$  sea repulsivo.

Los resultados del experimento diseñado para demostrar la reversibilidad de la agregación y por tanto, para poner de manifiesto que la misma ocurre en un mínimo secundario se presentan en la figura 6.30. Esencialmente consiste en provocar la agregación a 3 M, con el  $pH$  del medio igual a 4.9; valor que está justamente por encima del  $pH$  para el que comienza la carga interior del microgel. Una vez agregado el sistema, se inyectaron  $30 \mu l$

de *HCl* concentrado (0.1 *M*), para reducir el *pH* a 4.4. A este *pH* el microgel presenta carga interior, pero no ha comenzado a inflarse apreciablemente. La protonación de los grupos 2 – *VP* de la partícula conlleva una disminución importante del parámetro  $\chi$ , que previsiblemente lo situará por debajo de 0.5 (la interacción polímero-solvente es favorable en esta situación).

La desagregación del sistema tras el cambio en  $\chi$ , pone de manifiesto que la agregación es reversible y que por tanto, ocurre en un mínimo secundario. La desaparición del mínimo con el paso de  $\chi$  desde un valor superior a 0.5 a uno inferior demuestra que el origen del mismo reside en la competencia entre las contribuciones osmótica y elástica al potencial total de interacción.

# Conclusiones

Del trabajo expuesto en esta Tesis Doctoral, resulta interesante extraer las siguientes conclusiones:

1. El inflado/desinflado de partículas de gel (microgeles) se puede describir mediante los diagramas de fase que predice la teoría termodinámica clásica para el inflado de geles. Los cambios de estado provocados por carga y presión osmótica externa ocurren de manera continua.
2. En el límite de apantallamiento débil, se han verificado experimentalmente las predicciones teóricas:  $d \sim Q_{int}^{0.5}$  y  $d \sim n^{-0.2}$ , con  $d$  el tamaño del microgel,  $Q_{int}$  su carga interna y  $n$  la concentración iónica del medio. Estos comportamientos han demostrado que el inflado/desinflado está controlado por la contribución de los contraiones a la presión osmótica total del sistema.
3. Se ha establecido la frontera de separación entre las regiones estable e inestable de la suspensión coloidal, en función de la concentración de polímero libre.
4. El efecto de la presión osmótica externa sobre el estado de las partículas induce el desinflado de las mismas, en acuerdo con lo predicho por la teoría.
5. Las partículas de gel son esféricas, isótropas y ópticamente no homogéneas. La falta de homogeneidad es consecuencia de la estructura interna de los microgeles, que se manifiesta en la escala espacial característica de la luz visible a través de un modelo de permitividad dieléctrica variable.
6. La hidrodinámica de las partículas de gel es característica de partículas rígidas en los estados desinflado. El inflado del sistema induce cambios en la hidrodinámica de las partículas. A estos efectos, los microgeles poco entrecruzados se comportan como polímeros. La dinámica del sistema se describe correctamente mediante el modelo de Zimm, que incluye interacción hidrodinámica entre centros de resistencia y el de Rouse, para el que estas interacciones son despreciables. El paso de un comportamiento a otro se produce con el inflado de las partículas.

7. La movilidad electroforética de las partículas de gel está controlada por la competencia entre la densidad de carga y el factor de fricción.
8. En los estados desinflado de partícula, el comportamiento experimental de la movilidad electroforética frente a la concentración iónica del medio es característico de esferas duras, presentando un máximo suave  $\sim 1 \text{ mM}$ . El rozamiento de la red polimérica y el fluido se engloba en el factor de fricción. Las interacciones hidrodinámicas entre centros de resistencia se incluyen en un solo coeficiente utilizando las ideas de Brinkman, modificando la dependencia con la fracción de polímero (en volumen).
9. La particularización de la teoría de Ohshima a nuestro sistema experimental, que posee carga superficial e interior y una hidrodinámica variable con el inflado, reproduce bien el comportamiento experimental de la movilidad electroforética. El acuerdo cuantitativo entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales se consigue con la inclusión de una renormalización de la carga basada en el fenómeno de condensación de iones.
10. Se ha verificado experimentalmente la independencia de la fracción de iones condensados con la concentración salina del medio y la dependencia de la misma con la carga estructural de las partículas. Estas verificaciones se han llevado a cabo con un amplio conjunto de partículas rígidas de distinta funcionalidad y con partículas de gel, apuntando a una cierta universalidad del fenómeno. Desde otra perspectiva, este acuerdo coloca al efecto de condensación como candidato para explicar la insensibilidad de la movilidad electroforética a cambios en la carga superficial de las partículas coloidales.
11. La estabilidad coloidal de las partículas de gel en los estado desinflado se ha podido explicar con la consideración de una interacción atractiva de London-van der Waals y otra electrostática repulsiva de largo alcance, cuando en esta última contribución se sustituye la carga estructural de las partículas por una carga efectiva con base física en la condensación de iones.
12. La adición de sal por encima de la concentración crítica de coagulación, modifica la interacción entre partículas. La cinética de agregación y la estructura de los agregados que se forman apuntan a que las nuevas contribuciones al potencial total de interacción son de carácter osmótico y elástico.
13. Se ha comprobado que la agregación de partículas de gel es uno de los escasos ejemplos reales en los que dicha agregación es reversible y ocurre en un mínimo secundario, representando un ejemplo de floculación.
14. La intensidad dispersada en los procesos de agregación en régimen diluido presenta la propiedad de escalado dinámico.

15. Los agregados que se forman tienen carácter fractal, con dimensiones fractales que pasan de 2.4 a  $\sim 1.8$  conforme la profundidad del mínimo secundario crece. La cinética parece estar controlada por la aparición de una barrera repulsiva de muy corto alcance. Cuando el valor de esta barrera de potencial es nula, el exponente cinético  $z$  es igual a uno y el proceso está controlado por difusión. Valores no nulos de la barrera conllevan valores de  $z$  mayores que uno.
16. La agregación de partículas de gel no se puede englobar dentro de los regímenes universales de agregación *DLCA* y *RLCA*. En los procesos aquí estudiados, la cinética de los mismos y la estructura de los agregados, parecen desacoplarse, por lo que este es un aspecto abierto a futuros trabajos de investigación.



# Bibliografía

- [1] N A Peppas, *Current Opinion Colloid Interface Sci* 2 (1997) 531
- [2] M T Ende, A G Mikos, *Protein delivery: physical systems*, editores: L M Sanders, R W Hendren, Plenum press, Tokio (1997)
- [3] V H L Lee, M Hashida, Y Mizushima, *Trends and perspectives in peptide and protein drug delivery*, Chur, Harwood (1995)
- [4] Información del Workshop *Dynamics in confinement*, celebrado en Grenoble (Francia) en las fechas 26-29 de Enero (2000). Dirección web: [http : //www.ill.fr/Events/confit\\_objectif.html](http://www.ill.fr/Events/confit_objectif.html)
- [5] G E Morris, B Vincent, M J Snowden, *J Colloid Interface Sci* 190 (1997) 198
- [6] T Sawai, H Shinohara, Y Ykariyama, M Aizawa, *J Electroanal Chem* 297 (1991) 399
- [7] Artículos del libro *Food polymers. Gels and Colloids*, editor: E Dickinson, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991)
- [8] P Bradna, P Stern, O Quadrat, J Snuparek, *Colloid Polym Sci* 273 (1995) 324
- [9] I Ohmine, T Tanaka, *J Chem Phys* 77 11 (1982) 5725
- [10] MIT News Office, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 12 de Agosto (1998). Ver también la dirección web: [http : //www.mit.edu/physics/tanaka/research/birth.html](http://www.mit.edu/physics/tanaka/research/birth.html)
- [11] A Loxley, B Vincent, *Colloid Polym Sci* 275 (1997) 1108
- [12] M J Murray, M J Snowden, *Adv. Colloid Interface Sci* 54 (1995) 73
- [13] N B Graham, J Mao, *Colloids Surfaces* 118 (1996) 211
- [14] S Neyret, B Vincent, *Polymer* 38 2 (1997) 6129
- [15] S Hirotsu, *Adv Polym Sci* 110 (1993) 1

- [16] E S Matsuo, T Tanaka, *Nature* 358 6 (1992) 482
- [17] S Hirotsu, *Research of pattern formation*, editor: R Takaki, KTK Scientific Publishers (1993) 431-443
- [18] M Shibiyama, T Tanaka, *Adv Polym Sci* 109 (1993) 1
- [19] A Fernández Barbero, *Estudio de Agregación en Fluidos Complejos: Escalado Espacial y Temporal*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1994)
- [20] A M Puertas, *Agregación en Sistemas Mesoscópicos controlada por Interacciones Atractivas de Largo Alcance*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1999)
- [21] M Tirado Miranda, *Escalado Espacial y Temporal en Agregación de Sistemas Mesocópicos estudiado mediante Dispersión de Luz*, Memoria de Licenciatura, Universidad de Granada (1997)
- [22] A Schmitt, *Escalado temporal en procesos de agregación de biocoloides*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (2000)
- [23] T Tanaka, *Scientific American*, Enero (1981) 124
- [24] T Tanaka, D J Fillmore, *J Chem Phys* 70 3 (1979) 1214
- [25] P J Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Londres (1953)
- [26] J-L Barrat, J-F Joanny, P Pincus, *J Phys II France* 2 (1992) 1531
- [27] S Hirotsu, *Phase Transitions* 47 (1994) 183
- [28] D D Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, Londres (1965)
- [29] B R Saunders, B Vincent, *Colloid Polym Sci* 275 (1997) 9
- [30] La descripción detallada del equipo puede encontrarse en J A Molina Bolívar, *Mecanismos de Estabilidad Coloidal. Teoría y Aplicación a Inmunoensayos*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1999). Ver además D Bastos, R Santos, J Forcada, R Hidalgo-Álvarez, F J de las Nieves, *Colloids Surfaces A* 92 (1994)137; D Bastos, J L Ortega, F J de las Nieves, R Hidalgo-Álvarez, *J Colloid Interface Sci* 176 (1995) 232
- [31] A Fernández-Nieves, A Fernández-Barbero, B Vincent, F J de las Nieves, *Macromolecules* 33 6 (2000) 2114
- [32] J G H Joosten, E T F Geladé, P N Pusey, *Phys Rev A* 42 4 (1990) 2161
- [33] R Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, Londres (1985)



- [34] B R Saunders, B Vincent, *J Chem Soc Faraday Trans* 92 18 (1996) 3385
- [35] H M Crowther, B Vincent, *Colloid Polym Sci* 276 (1998) 46
- [36] B R Saunders, B Vincent, *Prog Colloid Interface Sci* 105 (1997) 11
- [37] F Donnan, *Z Physik Chem A* 168 (1934) 369
- [38] F Donnan, E Guggenheim, *Z Physik Chem A* 122 (1932) 346
- [39] J Rička, T Tanaka, *Macromolecules* 17 (1984) 2916
- [40] T L Hill, *Introducción a la Termodinámica Estadística*, Ed Paraninfo, Madrid (1970)
- [41] P W Zhu, D H Napper, *Colloids Surfaces A* 98 (1995) 106
- [42] J K G Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1996)
- [43] F Reif, *Fundamentos de Física Estadística y Térmica*, Ediciones del Castillo, Madrid (1968)
- [44] R Finsy, *Adv. Colloid Interface Sci* 52 (1994) 79
- [45] X Yu, A Tanaka, K Tanaka, T Tanaka, *J Chem Phys* 97 10 (1992) 7805
- [46] E Kato, *J Chem Phys* 106 9 (1997) 3792
- [47] B R Saunders, B Vincent, *Adv Colloid Interface Sci* 80 (1999) 1
- [48] T Tanaka, *Phys Rev Lett* 40 12 (1978) 820
- [49] D H Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, Londres (1983)
- [50] G Vliegthart, *Phase Behaviour of Atomic Fluids and Colloidal Suspensions*, Tesis Doctoral, Universidad de Utrecht (1999)
- [51] S Asakura, F Oosawa, *J Chem Phys* 22 (1954) 1255
- [52] H N W Lekkerkerker, Y Mao, M E Cates, *Physica A* 222 (1995) 10
- [53] J A Long, D W J Osmond, B Vincent, *J Colloid Interface Sci* 42 3 (1973) 545
- [54] W Heller, H L Bhatnagar, M Nakagaki, *J Chem Phys* 36 5 (1962) 1163
- [55] W Heller, W J Pangonis, *J Chem Phys* 26 3 (1956) 498
- [56] M J García-Salinas, F J de las Nieves, *Prog Colloid Interface Sci* 110 (1998) 134
- [57] C Bonnet-Gonnet, L Belloni, B Cabane, *Langmuir* 10 (1994) 4012

- [58] M S Romero Cano, *Estudio de la Estabilización Electroestérica de Partículas de Látex Funcionalizadas después de la Adsorción de Triton X-100*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1998)
- [59] Sigma-Aldrich, Información Técnica (1998)
- [60] C W Makosco, *Rheology. Principles, Measurements and Applications*, VCH Publishers, Estados Unidos (1994)
- [61] J A Maroto, F J de las Nieves, *Colloids Surfaces A* 132 (1998) 153
- [62] S Biggs, B Vincent, *Colloid Polym Sci* 270 (1992) 505
- [63] N G Wright, *The Deposition of Polymer grafted Particles onto Macroscopic Substrates*, Tesis Doctoral, Universidad de Bristol (1997)
- [64] A Fernández-Nieves, A Fernández-Barbero, B Vincent, F J de las Nieves, *Prog Colloid Interface Sci*, Aceptada su publicación
- [65] P G de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Londres (1979)
- [66] A Fernández-Nieves, A Fernández-Barbero, F J de las Nieves, *Macromolecular Symposia*, Aceptada su publicación
- [67] S Hirotsu, *Macromolecules* 25 17 (1992) 4445
- [68] M Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, Nueva York (1969)
- [69] S H Chen, J Texeira, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2583
- [70] Malvern Instruments, *Sistema 4700. Manuales* (1996)
- [71] Fluka Chemika-Biochemika, *Catálogo de Productos Químicos*, Madrid (1995)
- [72] N C Ford Jr, *Light Scattering Apparatus* en *Dynamic Light Scattering*, editor R Pecora, Plenum Press, Nueva York (1985)
- [73] M Shibiyama, T Tanaka, C C Han, *J Chem Phys* 97 9 (1992) 6842
- [74] Y Rabin, S Panyukov, *Macromolecules* 30 (1997) 301
- [75] M Shibiyama, F Ikkai, Y Shiwa, Y Rabin, *J Chem Phys* 107 13 (1997) 5227
- [76] G Mie, *Ann Physik* 25 (1908) 377

- [77] W H Press, S A Teukolsky, W T Vetterling, B P Flannery, *Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Nueva York (1992)
- [78] M Quesada Pérez, *Estructuras en Líquidos Coloidales: Interacción entre Partículas y Carga Efectiva*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1999)
- [79] M R Spiegel, L Abellanas, *Fórmulas y Tablas de Matemática Aplicada*, McGraw-Hill/Interamericana de España, Madrid (1988)
- [80] V Corchete, *Curso de Doctorado. Análisis Espectral y Aplicaciones*, Universidad de Almería. Ver por ejemplo M Bath, *Spectral Analysis in Geophysics*, Elsevier, Amsterdam (1974)
- [81] R Zwanzig, *Adv Chem Phys* 15 (1969) 325
- [82] J G Kirkwood, J Riseman, *J Chem Phys* 16 6 (1948) 565
- [83] K Kroy, E Frey, *Phys Rev E*, 55 3 (1997) 3092
- [84] M Lax, *Rev Mod Phys* 38 (1966) 541
- [85] M Doi, S F Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Oxford University press, Oxford (1986)
- [86] P E Rouse Jr, *J Chem Phys* 21 7 (1953) 1272. Ver también P G de Gennes, *Macromolecules* 9 4 (1976) 587
- [87] B H Zimm, *J Chem Phys*, 24 2 (1956) 269
- [88] J B Marion, *Dinámica Clásica de las Partículas y Sistemas*, Editorial Reverté, Barcelona (1984)
- [89] D W Schaefer, C C Han, *Quasielastic Light Scattering from Dilute and Semidilute Polymer Solutions en Dynamic Light Scattering*, editor R Pecora, Plenum Press, Nueva York (1985)
- [90] A Z Akcasu, M Benmouna, C C Han, *Polymer* 21 (1980) 866
- [91] J M Delgado Clavo-Flores, *Estudio Experimental del Coeficiente de Difusión Traslacional mediante la técnica PCS*, Memoria de Licenciatura, Universidad de Granada (1993)
- [92] T Tanaka, L O Hocker, G B Benedek, *J Chem Phys* 59 9 (1973) 5151
- [93] P N Pusey, *J Phys A: Math Gen*, 11 1 (1978) 119

- [94] J C Brown, P N Pusey, J W Goodwin, R H Ottewill, *J Phys A: Math Gen*, 8 5 (1975) 664
- [95] T Tanaka, S Ishiwata, C Ishimoto, *Phys Rev Lett* 38 14 (1977) 771
- [96] T Tanaka, *Phys Rev A* 17 2 (1978) 763
- [97] D Long, J-L Viovy, A Ajdari, *Phys Rev Lett* 76 20 (1996) 3858
- [98] H Ohshima, *Colloids Surfaces* 103 (1995) 249
- [99] H Ohshima, *Adv Colloid Interface Sci* 62 (1995) 189
- [100] Y Levin, M C Barbosa, M N Tamashiro, *Europhys Lett* 41 2 (1998) 123
- [101] R J Hunter, *Foundations of colloid Science. Volume I*, Clarendon press, Oxford (1986)
- [102] E J W Verwey, J Th G Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948)
- [103] A Fernández-Nieves, A Fernández-Barbero, B Vincent, F J de las Nieves, *J Phys Cond Matt*, 12 (2000) 1
- [104] Malvern Instruments, *Equipo Zetamaster-S* (1994)
- [105] J Callejas Fernández, *Propiedades de interfase de los microcristales de oxalato cálcico mono- y di-hidrato en medios inhibidores y/o promotores de la agregación*, Tesis doctoral, Universidad de Granada (1991)
- [106] R J Hunter, *Zeta potential in colloid science. Principles and applications*, Academic press, Londres (1981)
- [107] H C Brinkman, *Research* 2 (1949) 190
- [108] H C Brinkman, *Proc Acad Sci Amsterdam* 50 (1947) 618
- [109] H C Brinkman, *Physica* 13 (1947) 447
- [110] M A Cohen Stuart, F H W H Waajen, T Cosgrove, B Vincent, T Crowley, *Macromolecules* 17 (1984) 1825
- [111] P F Mijnlief, W J Jaspers, *J Trans Faraday Soc* 67 (1971) 1837
- [112] P Vidakovic, C Allain, F Rondelez, *Macromolecules* 15 (1982) 1571

- [113] F J de las Nieves, A Fernández-Barbero, R Hidalgo-Alvarez, *Electrokinetic behaviour of polymer colloids* en *Polymer Interfaces and Emulsions*, editor K Esumi, Marcel Dekker, Nueva York (1999)
- [114] A Fernández-Nieves, F J de las Nieves, *J Non-Equilib Thermodyn* 23 (1998) 45
- [115] R Hidalgo-Alvarez, *Adv Colloid Interface Sci* 34 (1991) 217
- [116] G S Manning, *J Phys Chem* 85 (1981) 1506. En este artículo se repasan los trabajos de diversos autores con macromoléculas como ADN o polifosfatos. La necesidad de introducir la renormalización de la carga se observa mediante electroforesis y medidas de conductividad.
- [117] M Deggelman, T Palberg, M Hagenbüchle, E E Maier, R Krause, C Graf, R Weber, *J Colloid Interface Sci* 143 2 (1991) 318
- [118] M Quesada-Pérez, J Callejas-Fernández, R Hidalgo-Alvarez, *Phys Rev E* 61 1 (2000) 574. Este trabajo trata la estructura en cristales coloidales (partículas esféricas de poliestireno). Los factores de estructura se explican con una carga renormalizada, menor que la carga estructural, que tiene su origen en las interacciones entre partículas (ver también S Alexander, P M Grant, G J Morales, P Pincus, D Hone, *J Chem Phys* 80 (1984) 5776)
- [119] Y Levin, M C Barbosa, *J Phys II France* 7 (1997) 37
- [120] M N Tamashiro, Y Levin M C Barbosa, *Physica A* 258 (1998) 341
- [121] D A McQuarrie, *Statistical mechanics*, Harper and Row, Nueva York (1976)
- [122] S Nordholm, *Chem Phys Lett* 105 (1984) 302
- [123] R Balescu, *Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics*, John Wiley and Sons, Nueva York (1975)
- [124] F J de las Nieves, E S Daniels, M S El-Aasser, *Colloids and Surfaces* 60 (1991) 107
- [125] A Fernández-Barbero, R Martínez-García, M A Cabrerizo-Vílchez, R Hidalgo-Alvarez, *Colloids and Surfaces A* 92 (1994) 121
- [126] J M Peula-García, R Hidalgo-Alvarez, F J de las Nieves, *Colloids and Surfaces A* 127 (1997) 19
- [127] D Bastos, F J de las Nieves, *Prog Colloid Polym Sci* 93 (1993) 37
- [128] D Bastos, F J de las Nieves, *Colloid Polym Sci* 274 (1996) 1081

- [129] D Bastos, R Hidalgo-Alvarez, F J de las Nieves, *J Colloid Interface Sci* 177 (1996) 372
- [130] M von Smoluchoswki, *Physik Z* 17 (1916) 557
- [131] M von Smoluchoswki, *Physik Z Chem* 92 (1917) 129
- [132] P G J van Dongen, M H Ernst, *Phys Rev Lett* 54 (1985) 1396
- [133] B B Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, W H Freeman Company, Nueva York (1977)
- [134] M de Guzmán, M A Martín, M Morán, M Reyes, *Estructuras fractales y sus aplicaciones*, Editorial Labor S A, Madrid (1993)
- [135] T Vicsek, *Fractal growth phenomena*, World scientific, Singapur (1992)
- [136] B V Derjaguin, L D Landau, *Acta Physicochim* 14 (1941) 633
- [137] A Puertas, F J de las Nieves, *J Colloid Interface Sci* 216 (1999) 221
- [138] M J Snowden, N J Marston, B Vincent, *Colloid Polym Sci* 272 (1994) 1273
- [139] B Vincent, J Edwards, S Emmett, A Jones, *Colloids Surfaces* 18 (1986) 261
- [140] H L Snyder, P Meakin, *J Chem Phys* 79 11 (1983) 5588
- [141] M Carpinetti, M Giglio, *Phys Rev Lett* 68 22 (1992) 3327
- [142] M Carpinetti, M Giglio, *Phys Rev Lett* 70 24 (1993) 3828
- [143] N A M Verhaegh, J S van Duijneveldt, J K G Dhont, H N W Lekkerkerker, *Physica A* 230 (1996) 409
- [144] H Huang, C Oh, C M Sorensen, *Phys Rev E* 57 1 (1998) 875
- [145] M Giglio, *Phys Rev E* 51 (1995) 590
- [146] M D Haw, M Sievwright, W C K Poon, P N Pusey, *Physica A* 217 (1995) 231
- [147] W C K Poon, M D Haw, *Adv Colloid Interface Sci* 73 (1997) 71
- [148] K Schätzel, B J Ackerson, *Phys Rev Lett* 68 3 (1992) 337
- [149] M Carpineti, F Ferri, M Giglio, E Paganini, U Perini, *Phys Rev E* 42 12 (1990) 7347
- [150] M Carpineti, M Giglio, *Adv Colloid Interface Sci* 46 (1993) 73
- [151] W Y Shih, I A Aksay, R Kikuchi, *Phys Rev A* 36 10 (1987) 5015

- [152] J Lin, W Y Shih, M Sarikaya, I A Aksay, *Phys Rev A* 41 6 (1990) 3206
- [153] M Tirado-Miranda, A Schmitt, J Callejas-Fernández, A Fernández-Barbero, *Langmuir*, 15 10 (1999) 3437
- [154] J A Molina-Bolivar, F Galisteo-González, R Hidalgo-Álvarez, *J Colloid Interface Sci* 195 (1997) 289
- [155] J A Molina-Bolivar, F. Galisteo-González, R Hidalgo-Álvarez, *J Chem Phys* 110 11 (1999) 5412