



UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA ELECTROHIDRODINÁMICA DE LA
INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO EN LA VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES
COLOIDALES DILUIDAS**

TESIS DOCTORAL
Emilio Ruiz Reina
GRANADA, Mayo de 2000

Francisco José Rubio Hernández, Profesor Titular del Departamento de Física Aplicada II de la E.T.S. de Ingenieros Industriales de la Universidad de Málaga.

CERTIFICA:

Que el trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria, titulado:
INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA ELECTROHIDRODINÁMICA DE LA INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO EN LA VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES COLOIDALES DILUIDAS,

ha sido realizado en este Departamento, bajo mi dirección, por el Licenciado D. Emilio Ruiz Reina, y constituye su Tesis Doctoral.

Con la fecha abajo indicada autorizo su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Granada.

Granada, uno de Mayo de dos mil.

Fdo.: Francisco José Rubio Hernández

El Doctorando

Fdo.: Emilio Ruiz Reina

A mis padres,
que despertaron en mí
el deseo de conocer

A Araceli,
razón de mi esfuerzo

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director de tesis, Francisco José Rubio Hernández, las enseñanzas y valiosos consejos que me ha brindado durante la realización de este trabajo, además de su constante apoyo y estímulo, que me permitieron sobreponerme ante cualquier problema. A su lado he aprendido el oficio de investigador.

A Ana Isabel Gómez Merino, por su ayuda en las tareas de laboratorio, aportándome su experiencia y buen hacer, sin los cuales me hubiera encontrado perdido más de una vez.

A Ángel Delgado Mora, mi tutor en la Universidad de Granada, por su permanente y generosa disposición para ayudarme siempre que lo he necesitado y sus interesantes comentarios durante la elaboración de esta memoria.

A Jose Manuel Peula García, por proporcionarme el látex LP-3. A los miembros del Departamento de Física Aplicada II de la Universidad de Málaga, por su ánimo y su ayuda tanto en la investigación como en la docencia. A todos mis familiares y amigos, que continuamente me han mostrado su interés y prestado todo el apoyo posible. Finalmente, en un plano más terrenal, a la Junta de Andalucía, por la concesión de una beca que me permitió la realización de este trabajo.

Índice

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

- 1.1 Introducción. Conceptos básicos y objetivos
- 1.2 La doble capa difusa
- 1.3 La capa de Stern. Isotermas de adsorción
- 1.4 Organización del trabajo
- 1.5 Bibliografía

CAPÍTULO 2.- EFECTO ELECTROVISCOSO PRIMARIO Y CAPA DE STERN DINÁMICA

- 2.1 Introducción
- 2.2 Teoría de Watterson-White
- 2.3 Efecto electroviscoso primario y capa de Stern dinámica
- 2.4 Discusión de los resultados numéricos
 - 2.4.1 Densidad de carga superficial
 - 2.4.2 Coeficiente electroviscoso primario
 - 2.4.3 Influencia de los parámetros de la capa de Stern
 - 2.4.3.1 Influencia de los parámetros del contraíón
 - 2.4.3.2 Influencia de los parámetros del coión
- 2.5 Expresión analítica para bajos potenciales ζ
- 2.6 Bibliografía

CAPÍTULO 3.- SUSPENSIONES DE POLIESTIRENO Y DE ALÚMINA

- 3.1 Introducción
- 3.2 Síntesis de los látices de poliestireno sulfato LP-1 y LP-2
- 3.3 Látex sulfonato LP-3
- 3.4 Alúmina A-1
- 3.5 Limpieza de las suspensiones 'madre'
 - 3.5.1 Látex sulfato LP-1 y LP-2
 - 3.5.2 Suspensiones de alúmina A-1
- 3.6 Tamaño de las partículas
 - 3.6.1 Látex sulfato LP-1 y LP-2
 - 3.6.2 Alúmina A-1
- 3.7 Densidad de carga superficial
 - 3.7.1 Látex de poliestireno LP-1 y LP-2
 - 3.7.2 Alúmina A-1
- 3.8 Medidas de viscosidad
- 3.9 Medidas de movilidad electroforética
- 3.10 Medidas de conductividad
- 3.11 Bibliografía

CAPÍTULO 4.- POTENCIAL ζ DE LAS SUSPENSIONES

- 4.1 Introducción
- 4.2 Electroforesis y conductividad de suspensiones coloidales
 - 4.2.1 Electroforesis

- 4.2.2 Conductividad de las suspensiones
- 4.3 Resultados experimentales
 - 4.3.1 Látex de poliestireno LP-1
 - 4.3.2 Látex de poliestireno LP-2
 - 4.3.3 Látex de poliestireno LP-3
 - 4.3.4 Suspensiones de alúmina A-1
- 4.4 Estimación de los potenciales ζ y de los parámetros de la capa de Stern
 - 4.4.1 Suspensiones de poliestireno
 - 4.4.2 Suspensiones de alúmina
- 4.5 Bibliografía

CAPÍTULO 5.- EFECTO ELECTROVISCOSO PRIMARIO: CONTRASTACIÓN EXPERIMENTAL

- 5.1 Introducción
- 5.2 Resultados experimentales
 - 5.2.1 Viscosidad de las suspensiones del látex LP-1
 - 5.2.2 Viscosidad de las suspensiones del látex LP-2
 - 5.2.3 Viscosidad de las suspensiones del látex LP-3
 - 5.2.4 Viscosidad de las suspensiones de alúmina A-1
- 5.3 Comparación entre los resultados teóricos y experimentales del coeficiente electroviscoso primario
 - 5.3.1 Suspensiones de poliestireno
 - 5.3.2 Suspensiones de alúmina
- 5.4 Bibliografía

CAPÍTULO 6.- CONCLUSIONES

- 6.1 Conclusiones

APÉNDICE A.- RESOLUCIÓN NUMÉRICA: EFECTO ELECTROVISCOSO PRIMARIO

- A.1 Resolución numérica
- A.2 Programa Vistern
- A.3 Bibliografía

APÉNDICE B.- DISPOSITIVO MALVERN ZETASIZER 2000

- B.1 Descripción y principios de operación
- B.2 Bibliografía

APÉNDICE C.- INSTRUMENTOS DE VISCOSIMETRÍA CAPILAR

- C.1 Viscosímetros capilares
- C.2 Dispositivo automático AVS 310
- C.3 Bibliografía

RESUMEN

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS BÁSICOS Y OBJETIVOS

Este trabajo se enmarca dentro de la línea de investigación que sobre Reología de suspensiones viene desarrollando el Grupo de Física de Coloides, al cual pertenezco como becario de investigación. El grupo desarrolla su trabajo en el Departamento de Física Aplicada II de la Universidad de Málaga.

El objetivo principal de esta Tesis es el estudio teórico y experimental de la viscosidad de suspensiones de partículas coloidales sólidas inmersas en un electrolito. En el aspecto teórico del trabajo, se realiza una cierta ampliación del modelo que, hasta muy recientemente, se ha venido aplicando para intentar explicar los datos experimentales de viscosidad de las suspensiones coloidales. Esta modificación consiste esencialmente en la inclusión en la teoría estándar de la '*conductancia superficial adicional*', concepto que se precisará más adelante. Como posteriormente comentaremos con detenimiento, la discrepancia entre los resultados experimentales publicados hasta la fecha y las predicciones teóricas sobre la viscosidad de suspensiones coloidales diluidas difieren incluso en algunos órdenes de magnitud en un amplio abanico de situaciones experimentales. La modificación del modelo clásico se efectúa, por tanto, con el objeto de eliminar dicha discrepancia. Posteriormente, en la parte experimental de la Tesis, contrastaremos los resultados experimentales de viscosidad de ciertas suspensiones coloidales (de poliestireno y alúmina, concretamente) con los valores teóricos que se deducen de este nuevo modelo ampliado.

La contrastación experimental requiere un conocimiento previo de las características de la interfase existente entre las partículas y el medio fluido de nuestras suspensiones. Esta caracterización superficial resulta ser problemática. El problema estriba en que los valores de las propiedades relevantes que deben ser conocidos (como el potencial electrostático en la inmediata vecindad de la superficie de las partículas) parecen ser diferentes dependiendo del método experimental que se utilice para su estimación. Un análisis de los modelos clásicos que describen estos fenómenos pone de manifiesto que en su formulación se imponen condiciones que, a veces, resultan ser demasiado restrictivas. En este trabajo vamos a aplicar modelos más elaborados para encontrar una descripción de la interfase que ofrezca valores comunes para los distintos fenómenos. Estos modelos incluyen la conductancia superficial adicional y, por tanto, dispondremos de un marco coherente que nos permitirá contrastar los resultados obtenidos. Para concretar aún más los objetivos de esta Tesis, necesitamos exponer algunos conceptos básicos, que serán usados a lo largo de todo el trabajo.

Aunque existen diversos criterios para su definición, llamaremos dispersión coloidal (o sistema coloidal) a los sistemas dispersos en los que el tamaño de la partícula (o alguna de sus dimensiones) está comprendido entre 1 nm y 1000 nm. La mayor parte de las propiedades de estos sistemas dependen de la naturaleza de la interfase entre la superficie de las partículas coloidales (fase dispersa) y el medio circundante (fase dispersante). Las dispersiones que usaremos contienen partículas sólidas dispersas en un medio líquido, concretamente una disolución de electrolito. En este caso hablaremos de suspensión coloidal.

Cuando dos fases se ponen en contacto, se desarrolla, en general, una diferencia de potencial eléctrico entre ellas. Si hay iones o un exceso de electrones en una o ambas fases, aparecerá una tendencia de las cargas eléctricas a distribuirse no uniformemente en la interfase. La disposición de cargas en la superficie de la partícula coloidal y en el líquido adyacente se denomina *doble capa eléctrica* (dce). Los iones disueltos en el medio fluido cuya carga tiene el mismo signo que la de la partícula coloidal se denominan coiones, mientras que los que poseen signo opuesto constituyen los

contraiones.

Esta doble capa eléctrica es la responsable de la aparición de un conjunto de fenómenos denominados *fenómenos electrocinéticos*. Los fenómenos electrocinéticos clásicos son electroforesis, electroósmosis, potencial de flujo y potencial de sedimentación. Estos fenómenos aparecen cuando, por efecto de algún campo externo, se produce un movimiento relativo entre las fases en contacto. La presencia de una dce alrededor de las partículas coloidales también influye decisivamente en las propiedades reológicas, eléctricas y de estabilidad de los sistemas coloidales. De hecho, la influencia de la dce en las propiedades eléctricas y reológicas de suspensiones coloidales diluidas también se incluye dentro del conjunto de los fenómenos electrocinéticos.

El análisis de los fenómenos relacionados con la presencia de una dce se puede efectuar en función de la carga de las partículas o del potencial electrostático creado en la interfase. En este último caso nos referiremos al potencial medio en la *superficie de deslizamiento*, o *potencial zeta* (ζ). La superficie de deslizamiento es una superficie imaginaria, cercana a la superficie de la partícula coloidal, dentro de la cual el fluido permanece estacionario, y que, por tanto, delimita la unidad cinética del sistema. El potencial zeta se puede calcular a partir de medidas de los fenómenos electrocinéticos anteriormente mencionados. En principio, si los modelos desarrollados son correctos, los potenciales zeta derivados de fenómenos distintos para un mismo sistema deben coincidir, según establece la teoría clásica (o estándar) de los fenómenos electrocinéticos.

Los modelos teóricos que intentan describir la dce y los fenómenos y propiedades relacionados con la misma habitualmente asumen dos simplificaciones fundamentales: los iones son partículas puntuales en comparación con el tamaño de la partícula coloidal y el medio dispersante carece de estructura interna. De hecho, el problema resulta matemáticamente inabordable si no se aceptan estas hipótesis. Para superar en cierta medida esta dificultad, en la actualidad se toman en cuenta el efecto del tamaño finito de los iones y los cambios estructurales que experimenta el medio dispersante en la inmediata vecindad de la superficie de la partícula, donde el potencial eléctrico puede llegar a ser muy elevado, dividiendo la dce en dos regiones (Hunter, 1981):

- (i) la región interior o compacta, muy cerca de la superficie de la partícula, donde las distribuciones de carga y potencial eléctrico están determinadas por las restricciones geométricas que resultan del tamaño finito de iones y moléculas y las interacciones de corto alcance entre los iones, la superficie de la partícula y los dipolos del medio. Los iones pueden ser adsorbidos mediante una interacción específica con la superficie de la partícula. Esta región (llamada generalmente *capa de Stern*) se extiende hasta una distancia $\beta_1 + \beta_2$ desde la superficie de la partícula. La distancia de mayor aproximación de los iones presentes en el medio dispersante es β_1 , de forma que la región comprendida entre la verdadera superficie de la partícula y la superficie definida por la distancia β_1 está libre de carga (ver figura 1).
- (ii) la capa difusa (a partir de $\beta_1 + \beta_2$), suficientemente alejada de la superficie de la partícula donde sólo hay que tener en cuenta fuerzas electrostáticas y difusión de los iones.

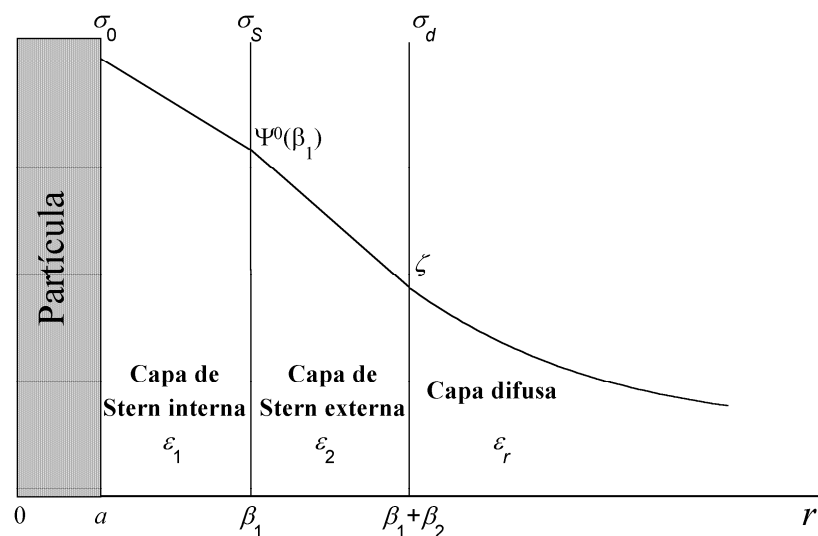


Figura 1.- Esquema de la doble capa eléctrica.

Generalmente se acepta que la superficie de deslizamiento está muy cerca de la superficie definida por la distancia $\beta_1 + \beta_2$, y se suelen tomar como coincidentes (Hunter, 1981; Mangelsdorf y White, 1990).

Por otra parte, en contra de lo establecido por la teoría clásica, muchos autores han encontrado discrepancias entre los valores de potencial zeta inferidos mediante fenómenos electrocinéticos distintos (Stone-Masui y Watillon, 1968; Rastogi y col., 1981; Chowdiah y col., 1983; Saville, 1983; de las Nieves y col., 1988; Chow y Takamura, 1988; Midmore y Hunter, 1988; Dustan y White, 1992). Por ejemplo, Zukoski y Saville (1985) presentaron extensos resultados experimentales sobre la movilidad electroforética y la conductividad eléctrica de dos látices de poliestireno, variando la fuerza iónica del medio líquido (agua) en un amplio intervalo de concentraciones de electrolito. Estos autores encontraron que los potenciales zeta obtenidos a partir de la conductividad de las suspensiones eran mayores que los derivados de medidas de movilidad electroforética. Estos y similares resultados llevan a la conclusión de que los modelos electrocinéticos estándares no son capaces de explicar los comportamientos experimentales observados (Meijer y col., 1978; Baran y col., 1981; van der Put y Bijsterbosch, 1983; Goff y Luner, 1984; Midmore y Hunter, 1988; Chow y Takamura, 1988; Elimelech y O'Melia, 1990; Rubio-Hernández, 1996; Hunter, 1998; Arroyo y col., 1999).

Dukhin y Derjaguin (1974) introdujeron la noción de '*conductancia superficial anómala*', que designa la transferencia tangencial de carga en la capa de Stern. Recientemente, Dukhin (1997) sugirió que era preferible hablar de '*conductancia superficial adicional*', ya que este fenómeno parece ser más una regla que una excepción en la Ciencia de los Coloides. Con el objetivo de conseguir un acuerdo en sus dispares resultados, Zukoski y Saville (1986a, 1986b) desarrollaron un modelo dinámico de la capa de Stern (DSL, dynamic Stern layer) y lo aplicaron a las medidas de electroforesis y conductividad de los dos látices de poliestireno mencionados anteriormente (Zukoski y Saville, 1985), encontrando que el nuevo efecto incluido en las teorías podía reducir apreciablemente las discrepancias entre los valores de potencial zeta obtenidos a partir de ambos métodos. De igual forma, tal mecanismo fue introducido por Van der Put y Bjisterbosch (1983) para explicar sus resultados sobre

potencial de flujo en tabiques porosos de poliestireno; Midmore y Hunter (1987) lo hicieron en sus estudios de conductividad de alta frecuencia y Springer y col. (1983) lo aplicaron en su trabajo sobre respuesta dieléctrica de las suspensiones. Sin embargo, los modelos que pueden emplearse para la introducción de la conductancia superficial adicional son varios, sin que exista, por el momento, ninguna evidencia experimental concluyente en favor de alguno de ellos. La diferencia estriba principalmente en la forma en que se establece la adsorción de los iones de cada tipo en la superficie de la partícula. En este trabajo consideraremos varias posibilidades diferentes.

Recientemente, Mangelsdorf y White (1990) han desarrollado un tratamiento matemático riguroso que permite encontrar las condiciones de contorno adecuadas para la inclusión de la conductancia superficial adicional, con la ventaja añadida de que resulta válido para cualquier modelo de adsorción en la capa de Stern que se quiera utilizar.

Está hoy día bastante extendida la opinión de que la correcta inclusión de un modelo de capa de Stern dinámica en los modelos teóricos podría acabar con las discrepancias observadas entre los potenciales zeta obtenidos a partir de fenómenos electrocinéticos distintos. En un trabajo recientemente publicado (Rubio-Hernández y col., 1998) hemos sugerido que la teoría del efecto electroviscoso primario debería incorporar la presencia de una capa de Stern dinámica.

1.2 LA DOBLE CAPA DIFUSA

El primer modelo de la doble capa eléctrica se debe a Helmholtz (1879) y a Perrin (1904), que la describen como un condensador plano-paralelo de dimensiones moleculares, donde una de las placas está sobre la superficie de la partícula y la otra en el seno del líquido. Esta visión de la dce tuvo mucho éxito en la explicación de los fenómenos electrocinéticos y aportó varias expresiones que se ajustaban razonablemente bien con los resultados experimentales, aunque los sistemas empleados debían cumplir las restricciones de baja carga superficial y dce delgada. Más tarde, Gouy (1910) y Chapman (1913) abordaron el problema de las distribuciones reales de potencial y de concentraciones de iones en la dce. De acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman de la dce, consideremos una partícula cargada inmersa en un medio líquido que contiene N especies iónicas en disolución con concentraciones n_i^∞ (número total de iones por unidad de volumen). En el equilibrio las fuerzas electrostáticas y termodinámicas sobre los iones deben compensarse,

$$kT \bar{\nabla} \ln n_i^0(\vec{r}) = -z_i e \bar{\nabla} \Psi^0(\vec{r}), \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, z_i es la valencia del ion i , e es la carga del protón, $n_i^0(\vec{r})$ es el número de iones de tipo i por unidad de volumen y $\Psi^0(\vec{r})$ es el potencial electrostático en una posición \vec{r} respecto del centro de la partícula coloidal.

Integrando esta ecuación desde un punto suficientemente alejado de la superficie de la partícula (donde $\Psi^0(\vec{r}) = 0$ y $n_i^0(\vec{r}) = n_i^\infty$), obtenemos la conocida distribución de Boltzmann para los iones,

$$n_i^0(\vec{r}) = n_i^\infty \exp\left\{\frac{-z_i e}{kT} \Psi^0(\vec{r})\right\}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.2)$$

La densidad de carga en una posición \vec{r} viene dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i^0(\vec{r}) z_i e \quad (1.3)$$

Combinando las ecuaciones (1.2) y (1.3) con la ecuación de Poisson, obtenemos la ecuación de Poisson-Boltzmann, cuya solución nos proporciona el campo electrostático en la interfase,

$$\bar{\nabla}^2 \Psi^0(\vec{r}) = \frac{-e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i \exp\left\{\frac{-z_i e}{kT} \Psi^0(\vec{r})\right\} \quad (1.4)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y ϵ_r es la constante dieléctrica del medio. Esta ecuación no es analíticamente resoluble, pero se puede utilizar la aproximación de Debye-Hückel, que resulta de suponer que las fuerzas electrostáticas son mucho más pequeñas que las termodinámicas. Si hacemos un desarrollo de Taylor de la exponencial e imponemos como condición $\frac{z_i e \Psi^0}{kT} \ll 1$, podemos limitarnos a considerar únicamente hasta el término lineal en la exponencial. Considerando una partícula esférica de radio a y aplicando, por consiguiente, simetría esférica, la ecuación (1.4), en dicha aproximación, tomará la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi^0}{dr} \right) = \kappa^2 \Psi^0 \quad (1.5)$$

donde r es la distancia desde el centro de la partícula y

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2 \quad (1.6)$$

La solución de la ecuación (1.5) con las condiciones de contorno $\Psi^0 \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$ y $\Psi^0(a) = \Psi_0$ (potencial en la superficie de la partícula) es

$$\Psi^0(r) = \Psi_0 a \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r} \quad (1.7)$$

La longitud de Debye $1/\kappa$ representa el espesor de la capa difusa.

Algunos autores han desarrollado y tabulado soluciones numéricas de la ecuación de Poisson-Boltzmann (1.4) (Müller, 1928; Hoskin, 1953; Loeb y col., 1961) y soluciones analíticas aproximadas válidas en ciertos intervalos de valores del potencial electrostático y del espesor de la dce (White, 1977; Ohshima y col., 1982). En este trabajo se recurrirá a la resolución numérica de la ecuación (1.4) en el caso de partículas coloidales esféricas.

Una sutil pero importante modificación fue señalada por Saville (1983). De acuerdo con este autor, la formación de una dce conlleva un cambio en las concentraciones de iones lejos de la partícula respecto de su valor en ausencia de partículas coloidales, es decir, las ecuaciones (1.2) y (1.4) no son estrictamente correctas puesto que n_i^∞ no es la concentración de iones de tipo i en un punto alejado de la superficie de las partículas. Este cambio se produce por dos razones:

- (i) el mecanismo de carga de las partículas, que se origina mediante un intercambio de iones con el medio. Este intercambio puede consistir en la disociación de grupos ionogénicos situados en la superficie de las partículas, de forma que los iones disociados (llamados *contraiones añadidos*) se difunden en la solución bajo la influencia de las fuerzas eléctrica y termodinámica.
- (ii) la *adsorción inespecífica*; lejos de la superficie de las partículas, las concentraciones de los iones con el mismo signo que la carga superficial

de éstas (coiones) aumentarán, mientras que disminuirán las de los iones de signo contrario (contraiones). La denominación ‘inespecífica’ alude al hecho de que depende solamente de la valencia iónica, no de otras propiedades químicas del ion. En las medidas de conductividad de las suspensiones coloidales, el cambio de las concentraciones iónicas en el seno del medio dispersante debe ser tenido en cuenta, puesto que es de orden ϕ .

Para cuantificar de alguna manera la influencia de ambos mecanismos, Saville calculó las verdaderas concentraciones de iones lejos de las partículas coloidales mediante un tratamiento válido hasta orden ϕ . La distribución de Boltzmann que describe el equilibrio viene dada por

$$n_i^0(\vec{r}) = b_i \exp\left\{\frac{-z_i e}{kT} \Psi^0(\vec{r})\right\}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.8)$$

donde b_i es simplemente una constante que proviene directamente de la integración de la ecuación (1.1) de balance entre las fuerzas difusiva y electrostática en equilibrio. Definiendo el promedio en volumen de una función f sobre la fase fluida como

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{V_F} \int_{V_F} f(\vec{r}) dV \quad (1.9)$$

donde V_F es el volumen de la fase fluida, el promedio de las concentraciones de iones vendrá dado por

$$n_i^\infty = \langle n_i^0(\vec{r}) \rangle = b_i \left\langle \exp\left\{\frac{-z_i e}{kT} \Psi^0(\vec{r})\right\} \right\rangle, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.10)$$

Suponiendo que la suspensión es diluida y, por tanto, que la fracción en volumen de las partículas es pequeña, podemos evaluar las constantes b_i usando la distribución de potencial alrededor de una partícula aislada, ya que las dobles capas no se superponen. Esta condición requiere que $\phi \ll 1$ y que la distancia promedio entre las partículas, $a\phi^{1/3}$, sea mucho mayor que el espesor de la dce, κ^{-1} , es decir, $(\kappa a)\phi^{1/3} \gg 1$. Para suspensiones de esta clase podemos desarrollar el potencial en la forma

$$\Psi^0(\vec{r}) = \Psi'^0(\vec{r}) + O(\phi) \quad (1.11)$$

donde $\Psi'^0(\vec{r})$ es el potencial alrededor de una partícula aislada considerando que no están presentes el resto de las partículas en el medio dispersante, de forma que $n_i^0(\vec{r}) = n_i^\infty$ cuando $r \rightarrow \infty$. Dicho de otro modo, $\Psi'^0(\vec{r})$ es la solución de la ecuación (1.4). Como $\Psi'^0(\vec{r}) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$, la integral de la ecuación (1.10) resulta ser divergente al considerar que la partícula está sola en el medio. Es necesario, por tanto, transformar convenientemente la ecuación (1.10),

$$n_i^\infty = b_i \left[\left\langle \exp\left\{\frac{-z_i e}{kT} \Psi^0(\vec{r})\right\} - 1 \right\rangle + 1 \right], \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.12)$$

Despejando las constantes b_i , que se corresponden con las concentraciones corregidas de iones lejos de las partículas, y reteniendo solamente los términos hasta $O(\phi)$, se obtiene

$$b_i = n_i^\infty \left[1 - \left\langle \exp\left\{\frac{-z_i e}{kT} \Psi'^0(\vec{r})\right\} - 1 \right\rangle \right] + O(\phi^2), \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.13)$$

Para obtener la concentración de los contraiones añadidos al medio durante el proceso de carga de las partículas, hay que proceder de forma diferente. El potencial en la suspensión es la solución de la ecuación

$$\bar{\nabla}^2 \Psi^0(\vec{r}) = \frac{-e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[z_c n_c(\vec{r}) + \sum_{i=1}^N n_i^0(\vec{r}) z_i \right] \quad (1.14)$$

donde z_c es la valencia y $n_c(\vec{r})$ la concentración de los contraiones añadidos. Integrando esta expresión sobre todo el volumen de fluido y utilizando que la carga total proveniente del electrolito presente en la suspensión es cero, obtenemos

$$z_c \langle n_c(\vec{r}) \rangle = \frac{-3\phi}{1-\phi} \frac{Q}{4\pi e a^3} = \frac{-3\phi Q}{4\pi e a^3} + O(\phi^2) \quad (1.15)$$

donde Q es la carga total sobre la superficie de la partícula. Considerando que los contraiones añadidos se difunden en todo el medio fluido y que, por tanto, podemos desprestigiar su presencia en la dce, la concentración de estos iones queda en la forma

$$b_c \equiv \langle n_c(\vec{r}) \rangle = \frac{-3\phi Q}{4\pi z_c e a^3} + O(\phi^2) \quad (1.16)$$

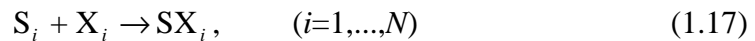
Con estas expresiones se consigue, finalmente, una estimación de las verdaderas concentraciones de los iones del electrolito y de los contraiones añadidos lejos de las partículas coloidales válida hasta orden ϕ . Esta estimación será más adelante incorporada en la teoría de la conductividad de las suspensiones y proporcionará el incremento de conductividad desglosado en tres contribuciones diferentes: (i) la de los contraiones añadidos, (ii) la debida a la adsorción inespecífica y (iii) la correspondiente a la conductividad superficial, donde incluimos la adicional, que surge por la presencia de las dces.

1.3 LA CAPA DE STERN. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Como ya se mencionó anteriormente, la región de la dce inmediatamente cercana a la superficie de la partícula presenta unas características diferentes a las de la región difusa. Concretamente, los iones pueden ser adsorbidos en la superficie, en virtud de alguna interacción específica con la misma. Este fenómeno puede ser descrito mediante diferentes *isotermas de adsorción*, dependiendo de la forma particular en que dicha adsorción se efectúe.

La verdadera interfase entre la partícula y la fase líquida posee una densidad de carga σ_0 (figura 1). No puede existir densidad de carga en la capa de Stern interna, de anchura β_1 y constante dieléctrica ϵ_1 . El plano $\beta_1 + \beta_2$ representa la distancia más corta de aproximación de los iones de la doble capa difusa con una capa de hidratación completa. El plano β_1 representa la distancia más corta de aproximación de un ion que ha perdido parte de su capa de hidratación y que se mueve más cerca de la superficie de la partícula en virtud de alguna interacción superficial fuerte. Por tanto, hay una concentración de iones que supone una densidad de carga σ_s en el plano β_1 .

La adsorción X_i de la especie iónica i en una vacante S_i de la capa de Stern, puede representarse mediante una reacción de disociación (Hunter, 1981; Zukoski y Saville, 1986a; Mangelsdorf y White, 1990),



con una ecuación de acción de masas de la forma

$$\frac{[S_i] n_i^\infty}{[SX_i]} = K_i \exp\left\{ \frac{z_i e}{kT} \Psi^0(\beta_1) \right\}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.18)$$

donde K_i es la constante de disociación.

La densidad de carga debida al ion de tipo i en la capa de Stern vendrá dada por

$$\sigma_{S_i}^0 = z_i e [SX_i], \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.19)$$

Combinando las ecuaciones (1.18) y (1.19), obtenemos

$$\sigma_{S_i}^0 = z_i e n_i^\infty \exp\left\{\frac{-z_i e \Psi^0(\beta_1)}{kT}\right\} \frac{[S_i]}{K_i}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.20)$$

Existen dos tipos fundamentales de isothermas de adsorción de la capa de Stern: (1) cuando la adsorción de los iones tiene lugar en todo el área superficial libre; (2) cuando la adsorción de los iones se realiza en vacantes específicas que no están disponibles para otras especies iónicas. En el primer caso,

$$[S_i] = \frac{A}{A_i}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.21)$$

donde A es la cantidad de superficie libre disponible por unidad de área y A_i es la sección del ion de tipo i en el plano de Stern. También es conveniente trabajar con el número total de vacantes disponibles por unidad de área libre,

$$N_i = \frac{1}{A_i}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.22)$$

Con este modelo,

$$[S_i] = N_i \left(1 - \sum_{j=1}^N \frac{[SX_j]}{N_j}\right), \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.23)$$

Combinando las ecuaciones (1.23), (1.18) y (1.19) se obtiene, finalmente,

$$\sigma_{S_i}^0 = \frac{z_i e N_i \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e \Psi^0(\beta_1)}{kT}\right]}{1 + \sum_{j=1}^N \left\{\frac{n_j^\infty}{K_j} \exp\left[\frac{-z_j e \Psi^0(\beta_1)}{kT}\right]\right\}}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.24)$$

En el segundo caso denotaremos por N_i el número de vacantes específicas de tipo i por unidad de área, de forma que

$$[S_i] = N_i - [SX_i], \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.25)$$

y de manera análoga se obtiene en este caso,

$$\sigma_{S_i}^0 = \frac{z_i e N_i \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e \Psi^0(\beta_1)}{kT}\right]}{1 + \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e \Psi^0(\beta_1)}{kT}\right]}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.26)$$

El potencial $\Psi^0(\beta_1)$ puede relacionarse con el potencial zeta de la forma

$$\Psi^0(\beta_1) = \zeta - \frac{\sigma_d}{C_2} \quad (1.27)$$

donde σ_d es la carga por unidad de área en la doble capa difusa

$$\sigma_d = \frac{\epsilon_r}{4\pi} \frac{d\Psi^0}{dr} \Big|_{r=a} \quad (1.28)$$

y

$$C_2 = \frac{\epsilon_2}{4\pi\beta_2} \quad (1.29)$$

es la capacidad de la capa de Stern externa.

Agrupando en una sola expresión (1.24) y (1.26), obtenemos

$$\sigma_{S_i}^0 = \frac{z_i e N_i \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right]}{1 + \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right]} + \gamma_i, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.30)$$

donde

$$\gamma_i = \begin{cases} \sum_{j \neq i}^N \frac{n_j^\infty}{K_j} \exp\left[\frac{-z_j e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right] & \text{Modelo 1} \\ 0 & \text{Modelo 2} \end{cases}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.31)$$

Como ya hemos apuntado, el significado físico de N_i no es el mismo en ambos modelos.

Existe, además, una diferencia fundamental entre los dos modelos expuestos. En el modelo 1, donde, como hemos dicho, la adsorción tiene lugar sobre todo el área superficial libre, para un potencial ζ dado podemos especificar un conjunto de valores de los parámetros de la capa de Stern que determinan unívocamente el sistema. En este caso, la densidad de carga de la dce, σ_d , y la densidad de carga en la capa de Stern, σ_s , se calculan directamente a partir de la ecuación de Poisson-Boltzmann (a través de la expresión (1.28)) y de la correspondiente isoterma de adsorción (expresión (1.24)), respectivamente. La densidad de carga superficial σ_0 se determina entonces aplicando la condición de electroneutralidad,

$$\sigma_0 + \sigma_s + \sigma_d = 0 \quad (1.32)$$

En el modelo 2, la adsorción se produce sobre la carga superficial subyacente, lo que conlleva una condición extra impuesta sobre la densidad de carga superficial. La densidad de carga superficial está relacionada con la valencia z_s^i de la vacante superficial mediante (Mangelsdorf y White, 1990),

$$\sigma_0 = \sum_{i=1}^N z_s^i e N_i \quad (1.33)$$

Estas valencias de las vacantes se eligen de forma que los contraiones se adsorban sobre vacantes opuestamente cargadas y los coiones lo hagan sobre vacantes eléctricamente neutras. Como consecuencia, la densidad máxima de contraiones adsorbidos viene fijada por la densidad de carga superficial valorable σ_0 . A partir de la ecuación (1.30), la densidad de carga en la capa de Stern puede escribirse como

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^N \xi_i e N_i \quad (1.34)$$

donde

$$\xi_i = \frac{z_i \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right]}{1 + \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right]}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.35)$$

Reescribiendo la ecuación (1.32), obtenemos

$$\sum_{i=1}^N (\xi_i + z_s^i) e N_i + \sigma_d = 0 \quad (1.36)$$

Por lo tanto, en este caso, los valores elegidos de N_i deben cambiar conforme ζ varía de forma que se mantenga la electroneutralidad. Para un sistema binario y $\zeta > 0$, podemos elegir para el contraión,

$$eN_- = \frac{-\sigma_d - (z_s^+ + \xi_+)eN_+}{z_s^- + \xi_-} \quad (1.37)$$

Si N_+ se especifica, existen valores de $\zeta > 0$ para los que la ecuación anterior proporciona el resultado $N_- < 0$. Estos valores físicamente inaceptables de N_- , que aparecen para valores de ζ pequeños, reflejan el hecho de que la adsorción de coiones sobre vacantes neutras puede producir una contribución positiva a la capa de Stern que domina sobre el término de σ_d . Es decir, dada la adsorción de coiones sobre una superficie libre neutra, existen algunos valores pequeños de ζ que no pueden producirse.

Consideraremos también la expresión para la adsorción de iones en la capa de Stern utilizada por Zharkikh y Dukhin (1994) y Zharkikh y col. (1994a, 1994b) en varios trabajos sobre la conductancia superficial adicional. En ellos se considera que las concentraciones de iones en la capa de Stern son suficientemente pequeñas como para despreciar la saturación de la isoterma de adsorción. En este caso, al que nos referiremos como la aproximación de Henry, podemos eliminar el denominador de la ecuación (1.30),

$$\sigma_{S_i}^0 = z_i e N_i \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right], \text{ Modelo 3 } (i=1, \dots, N) \quad (1.38)$$

Esta expresión constituye el límite común de los dos modelos de adsorción anteriormente descritos cuando utilizamos la aproximación de Henry (baja fuerza iónica). Tiene la ventaja de que reduce el número de parámetros necesarios para especificar la adsorción en la capa de Stern. Es por ello que también será utilizada en los modelos teóricos de electroforesis, conductividad de las suspensiones y efecto electroviscoso primario que usaremos posteriormente.

1.4 ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

En el Capítulo 1, 'Introducción', hemos presentado los objetivos de esta Tesis. Para ello ha sido necesario introducir los conceptos básicos que se manejarán a lo largo de todo el trabajo. En particular, se ha descrito el modelo teórico de la doble capa eléctrica en equilibrio que usaremos en las teorías de electroforesis, conductividad de las suspensiones y efecto electroviscoso primario. El modelo presentado divide la dce en dos regiones: la capa de Stern dinámica y la capa difusa. Algunos autores se refieren a esta estructura como la *triple capa eléctrica*, aunque nosotros seguiremos llamándola la dce, ya que, en definitiva, normalmente están en contacto dos regiones de carga opuesta. La capa difusa viene descrita según el modelo clásico de Gouy-Chapman, modificado ligeramente para incluir los efectos de los contraiones añadidos y la adsorción inespecífica. La descripción de la capa de Stern depende de las distintas formas en que se puede establecer la adsorción de los iones. Concretamente, consideramos dos isotermas de adsorción diferentes y un límite común a ambas (aproximación de Henry).

El modelo teórico del efecto electroviscoso primario que desarrollaremos al incluir la presencia de una capa de Stern dinámica se presenta en el Capítulo 2, 'Efecto electroviscoso primario y capa de Stern dinámica', acompañado de un extenso estudio de los resultados numéricos que de él se obtienen. Al inicio del Capítulo exponemos una breve introducción donde revisamos la evolución que han seguido los modelos de

viscosidad de suspensiones coloidales diluidas. El trabajo de Watterson y White (1981) es, junto con el de Sherwood (1980), el más desarrollado y de validez más amplia. El modelo de Watterson y White nos servirá de base para realizar la inclusión de la capa de Stern dinámica y será, por tanto, expuesto con profundidad. Finalmente, desarrollamos y discutimos una expresión analítica válida para potenciales bajos.

En el Capítulo 3, '*Suspensiones de poliestireno y de alúmina*', se describe la síntesis, limpieza y caracterización de los sistemas físicos que utilizaremos para la contrastación experimental con el modelo teórico del efecto electroviscoso primario. Prepararemos dos tipos de suspensiones: suspensiones de poliestireno y suspensiones de alúmina. Estos sistemas presentan distintos procesos de carga en la superficie de las partículas, lo que aportará generalidad al estudio experimental subsiguiente.

El Capítulo 4, '*Potencial ζ de las suspensiones*', está dedicado a la obtención de los potenciales zeta de las partículas que forman parte de las suspensiones estudiadas. Para ello hemos realizado medidas de electroforesis y conductividad a partir de las cuales obtendremos los potenciales zeta y los parámetros que intervienen en los mecanismos de adsorción en la capa de Stern. Utilizaremos los modelos de electroforesis y conductividad de las suspensiones de Mangelsdorf y White (1990), que será descrito brevemente. El método para obtener los potenciales zeta consiste en el ajuste de los parámetros de la capa de Stern imponiendo la condición de igualdad de los potenciales derivados independientemente a partir de las técnicas de electroforesis y de conductividad, usando los dos modelos mencionados. En algunos casos, y debido al elevado número de parámetros que será necesario determinar, tendremos que adoptar ciertas suposiciones simplificadoras. De esta forma, no solo se dispone de un potencial zeta "correcto" (en el sentido de común a ambos fenómenos) sino que también nos permite encontrar los parámetros que satisfacen esta condición y que serán utilizados posteriormente. Este capítulo engloba en sí mismo uno de los objetivos de esta Tesis: la posibilidad de reconciliación entre las descripciones del estado de la interfase inferidas mediante fenómenos diferentes y su uso como método para obtener una descripción "corregida".

En el Capítulo 5, '*Efecto electroviscoso primario: contrastación experimental*', presentamos y discutimos las medidas de viscosidad de las suspensiones de poliestireno y alúmina y las contrastamos con los valores arrojados por el nuevo modelo del efecto electroviscoso primario expuesto en el Capítulo 2. Para el cálculo de estos valores, necesitaremos la información sobre los potenciales y parámetros de la capa de Stern de cada suspensión obtenidos en el Capítulo 4.

El Capítulo 6, '*Conclusiones*', expone una visión global de la Tesis, incluyendo una discusión sobre los puntos fuertes y débiles del modelo del efecto electroviscoso primario que incorpora la capa de Stern dinámica. Por otra parte, se enumeran las conclusiones más relevantes que se han obtenido del estudio realizado. Finalmente, se bosquejan las posibles vías de continuación que quedan abiertas para trabajos futuros y se resumen las aportaciones y avances que ha supuesto el trabajo realizado en esta Tesis.

Por último, se incluyen tres apéndices. El Apéndice A presenta el algoritmo de resolución numérica de las ecuaciones diferenciales finales que aparecen en el modelo teórico de coeficiente electroviscoso primario, así como el listado del programa Fortran que se ha escrito para realizar el cálculo de los valores de los coeficientes electroviscosos primarios. En el Apéndice B se describe el dispositivo Malvern Zetasizer 2000 y los fundamentos físicos en los que se basa. Este instrumento nos ha servido para obtener las movilidades electroforéticas de las suspensiones. Finalmente, en el Apéndice C se describe el dispositivo AVS 310 y el viscosímetro capilar tipo

Ubbelohde utilizados para realizar las medidas de viscosidad de las suspensiones aquí estudiadas.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

- Arroyo, F.J., Carrique, F., Bellini, T. y Delgado, A.V. (1999). *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 194.
- Baran, A.A., Dudkina, L.M., Soboleva, N.M. y Chechik, O.S. (1981). *Kolloid Zh.*, **43**, 211.
- Chapman, D.L. (1913). *Philos. Mag.*, **25** (6), 475.
- Chow, R.S. y Takamura, K. (1988). *J. Colloid Interface Sci.* **125**, 226.
- Chowdiah, P., Wasan, D.T. y Gidaspow, D. (1983). *Colloids and Surfaces*, **7**, 221.
- de las Nieves, F.J., Rubio-Hernández, F.J. e Hidalgo-Álvarez, R. (1988). *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **13**, 373.
- Dukhin, S.S. (1997), comunicación privada.
- Dukhin, S.S. y Derjaguin, N.M. (1974). "Surface and Colloid Science, Vol. 7", Editor E. Matijevic. Wiley, New York.
- Dunstan, D.E. y White, L.R. (1992). *J. Colloid Interface Sci.* **152**, 297.
- Elimelech, M. y O'Melia, Ch. (1990). *Colloids and Surfaces* **44**, 165.
- Goff, J.R. y Luner, P. (1984). *J. Colloid Interface Sci.* **99**, 468.
- Gouy, D. (1910). *J. Phys. Radium*, **9**, 457.
- Helmholtz, H. (1879). *Wied. Ann.*, **113**, 513.
- Hoskin, N.E. (1953). *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 151.
- Hunter, R.J. (1981). "Zeta potential in Colloid Science", Academic Press, London.
- Hunter, R.J. (1998). *Colloids and Surfaces A*, **141**, 37.
- Loeb, A.L., Wiersema, P.H. y Overbeek, J. Th. G. (1961). "The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle". MIT Press. Cambridge, Mass.
- Mangelsdorf, C. S. y White, L. R. (1990). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(16), 2858.
- Meijer, A.E.J., Van Megen, W.J. y Lyklema, J. (1978). *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 99.
- Midmore, B.R. y Hunter, R.J. (1988). *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 521.
- Midmore, B.R., Hunter, R.J. y O'Brien, R.W. (1987). *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 210.
- Müller, H. (1928). *Kolloidchem. Beihefte*, **26**, 257.
- Ohshima, H., Healy, T.W. y White, L.R. (1982). *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 17.
- Perrin, J. (1904). *J. Chim. Phys.*, **2**, 607.
- Rastogi, R.P., Shabh, R. y Upadhyoy, B.M. (1981). *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 41.
- Rubio Hernández, F.J. (1996). *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **21**, 30.
- Rubio-Hernández, F.J., Gómez-Merino, A.I., Ruiz-Reina, E. y Carnero-Ruiz, C. (1998). *Colloids and Surfaces A*, **140**, 293.
- Saville, D.A. (1983). *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 34.
- Sherwood, J.D. (1980). *J. Fluid Mech.*, **101**, 609.
- Springer, M.M., Korteweg, A. y Lyklema, J. (1983). *J. Electroanal. Chem.*, **153**, 55.
- Stone-Masui, J. y Watillon, A. (1968). *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 187.
- van der Put, A.G. y Bijsterbosch, B.H. (1983). *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 499.
- Watterson, I.G. y White (1981), L.R.. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1115.
- White, L.R. (1977). *J. Chem. Soc. Faraday 2*, **73**, 577.
- Zharkikh, N.I. y Dukhin, S.S. (1994) *Colloid J.*, **56**, 668.
- Zharkikh, N.I., Lyklema, J. y Dukhin, S.S. (1994a) *Colloid J.*, **56**, 674.
- Zharkikh, N.I., Pendze, X., Dukhin, S.S. (1994b) *Colloid J.*, **56**, 573.
- Zukoski IV, C.F. y Saville, D.A. (1985). *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 322.

Zukoski IV, C.F. y Saville, D.A. (1986a). *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 32.
Zukoski IV, C.F. y Saville, D.A. (1986b). *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 45.

CAPÍTULO 2

Efecto electroviscoso primario y capa de Stern dinámica

2.1 INTRODUCCIÓN

En el presente Capítulo desarrollaremos el modelo teórico del efecto electroviscoso primario que incluye una capa de Stern dinámica. El propósito de tal ampliación es doble: por un lado, el estudio de la forma en que los diferentes parámetros de la capa de Stern modificarán el valor calculado del coeficiente electroviscoso primario y, por otro, su utilización en una nueva contrastación experimental con suspensiones coloidales. Las ecuaciones finales de los modelos deben ser resueltas numéricamente y, por tanto, es de interés investigar analíticamente casos límites a fin de conseguir una comprensión más profunda de los mecanismos físicos subyacentes.

La viscosidad η de una suspensión coloidal es mayor que la del medio dispersante η_0 . Este comportamiento es consecuencia de un incremento en la disipación de energía durante el flujo laminar debido a la perturbación de las líneas de corriente producida por la presencia de las partículas coloidales. Suponiendo partículas esféricas, rígidas, sin carga y pequeñas en comparación con las dimensiones del aparato de medida, Einstein (1906, 1911) calculó la dependencia de la viscosidad de la suspensión con la fracción en volumen para bajas concentraciones de partículas coloidales,

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2} \phi \right] \quad (2.1)$$

donde ϕ es la fracción en volumen (cociente entre el volumen de las partículas coloidales y el volumen total de la suspensión). Esta expresión es válida solamente en el caso de suspensiones coloidales diluidas, ya que no incorpora las posibles interacciones entre dos o más partículas, que darían lugar a términos en ϕ de orden mayor al primero.

Cuando las partículas coloidales poseen carga, los campos de flujo en la vecindad de las partículas se modifican adicionalmente respecto a la situación estudiada por Einstein debido a la presencia de la fuerza electrostática que actúa sobre la dce. Esto origina una disipación mayor de energía y, consecuentemente, un aumento adicional de la viscosidad de la suspensión, no contemplado en la ecuación (2.1). Este efecto fue considerado por primera vez por Smoluchowski (1916) y recibe el nombre de *efecto electroviscoso primario*. Modificaremos, por tanto, la ecuación (2.1) convenientemente,

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2} (1 + p) \phi \right] \quad (2.2)$$

donde p , coeficiente electroviscoso primario, es función de la carga de la partícula o, más convencionalmente, del potencial zeta.

La perturbación en el campo de flujo que rodea una partícula sin carga tiene las dimensiones características del radio de la partícula a . Cuando la razón κa entre el tamaño de la partícula y la extensión de la doble capa es grande ($\kappa a \gg 1$), la región de perturbación hidrodinámica extra debida a la carga superficial en la partícula está confinada a una capa delgada alrededor de la misma. En este límite, el coeficiente electroviscoso p tenderá a cero ya que la fuerza electrostática solamente origina una modificación muy pequeña en el campo de flujo. En el límite de κa tendiendo a cero, es decir, cuando la anchura de la dce es muy grande en comparación con el tamaño de la partícula ($\kappa a \ll 1$), la alteración del campo fluido causada por la fuerza electrostática en la dce no es en absoluto despreciable y, por consiguiente, p puede llegar a tomar valores muy grandes.

Smoluchowski (1916) aportó, sin demostrar, la siguiente expresión para p ,

$$p_{SM} = \frac{1}{K_0 \eta_0 a^2} (\epsilon_r \epsilon_0 \zeta)^2 \quad (2.3)$$

donde K_0 es la conductividad eléctrica de las partículas coloidales. Más tarde, Krasny-Ergen (1936) elaboró una derivación del coeficiente electroviscoso primario que confirmaba aproximadamente la ecuación de Smoluchowski,

$$p_{KE} = \frac{3}{2K_0\eta_0 a^2} (\epsilon_r \epsilon_0 \zeta)^2 \quad (2.4)$$

Ambas ecuaciones son válidas solamente para $\kappa a > 10$. Fue Booth (1950a) el primero que apuntó los errores de estas teorías, las cuales ofrecían valores excesivamente grandes de p , llegando a superar el valor experimental en varios órdenes de magnitud. Su contribución supuso un considerable avance en el estudio de este efecto, elaborando una teoría válida para todo el intervalo de valores de κa que arrojaba valores de p algo más acordes con los experimentales. Su tratamiento, que hace uso de métodos que desarrolló para su estudio de electroforesis (Booth, (1950b)), consiste en el cálculo de p como una expansión en serie de potencias en ζ , demostrando que el primer término de esta serie debía ser de orden ζ^2 ,

$$p_{BO} = q^* \left(\frac{e\zeta}{kT} \right)^2 Z(\kappa a) (1 + \kappa a)^2 \quad (2.5)$$

donde $Z(\kappa a)$ es una función complicada que envuelve integrales exponenciales. En la ecuación anterior, la constante adimensional q^* puede escribirse de la forma,

$$q^* = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 kT}{\eta_0 e^2} \frac{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^N n_j^\infty z_j^2} \quad (2.6)$$

siendo λ_i los coeficientes de arrastre de los iones de tipo i en el seno de la suspensión. La teoría de Booth, sin embargo, está restringida para valores pequeños del potencial zeta ($\zeta < 25$ mV a temperatura ambiente) y pequeños números de Peclet. El número de Peclet mide la razón entre las fuerzas convectivas y las difusivas sobre los iones y determina en qué medida el movimiento del fluido, relativo a la partícula, distorsiona la atmósfera iónica que rodea a las partículas,

$$Pe = \frac{U\lambda}{kT\kappa} \quad (2.7)$$

donde U representa la velocidad media del fluido y λ es el coeficiente de arrastre medio de los iones. Para números de Peclet pequeños, la dce está ligeramente separada de su posición de equilibrio. Russell (1978), en su teoría, extendió el análisis de Booth a valores mayores del número de Peclet (con $\kappa a \gg 1$), aunque sigue sin ser válida para valores de ζ elevados. Lever (1979) investigó números grandes de Peclet para el caso $\kappa a \ll 1$, correspondiente a partículas pequeñas rodeadas por una nube de carga extensa.

El número de Hartmann es la razón entre las fuerzas eléctricas y las fuerzas viscosas que actúan en el interior de la dce,

$$H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT \lambda}{\eta_0 e^2} \quad (2.8)$$

Sherwood (1980) resolvió las ecuaciones que gobiernan el fenómeno numéricamente, para números de Peclet pequeños, con el fin de estudiar potenciales ζ arbitrarios para bajo número de Hartmann, o números de Hartmann arbitrarios para potencial ζ pequeño. Hinch y Sherwood (1983) obtuvieron posteriormente una solución analítica para dobles capas delgadas usando el tratamiento de Sherwood. Recientemente, Sherwood y col. (2000) han adaptado el análisis de Hinch y Sherwood para obtener una fórmula asintótica válida para dobles capas delgadas que incluye la presencia de una capa de Stern dinámica en el modelo.

La teoría más reciente y utilizada del efecto electroviscoso primario ha sido elaborada por Watterson y White (1981), válida para todos los valores del número de Hartmann, del radio electrocinético κa y del potencial ζ , aunque restringida a números de Peclet pequeños. En este modelo no se intenta ya obtener una solución analítica o un desarrollo en serie. Bajo las mismas condiciones que la teoría de Booth, Watterson y White reducen la resolución del problema a la integración numérica de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, que son obtenidas mediante linealización y consideraciones de simetría a partir de las ecuaciones que gobiernan el fenómeno (Navier-Stokes, Poisson, etc.). En sus resultados se pueden observar máximos de p en valores muy altos del potencial ζ , presentándose dicho máximo de forma más marcada para valores de κa bajos. Este es un hecho que no es esperado en principio, y que los propios autores no intentan explicar, aunque no entra en conflicto con la experimentación actual, dado que los valores tan elevados de ζ en los que se presenta el máximo no son alcanzables en el laboratorio.

2.2 TEORÍA DE WATTERSON-WHITE

Ya que nos servirá de base para la incorporación posterior de la capa de Stern dinámica, describiremos brevemente la teoría de Watterson y White (1981) sobre el efecto electroviscoso primario. Consideremos una partícula coloidal esférica inmersa en un electrolito compuesto por N especies iónicas de carga $z_i e$, densidad de número de iones n_i^∞ lejos de la partícula y coeficientes de arrastre λ_i , ($i=1,\dots,N$). Los ejes de coordenadas se fijan en el centro de la partícula.

Se le aplica al sistema un campo de esfuerzos lineal, de forma que el campo de velocidades satisface la condición límite,

$$\vec{u}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \bar{\alpha} \cdot \vec{r} \quad (2.9)$$

donde $\bar{\alpha}$ es un tensor constante de traza nula, debido a la incompresibilidad del fluido, que podemos considerar simétrico (Landau y Lifshitz, 1959).

Como condiciones de contorno del problema se imponen que el fluido adyacente a la superficie de la partícula permanezca en reposo y que los iones no puedan penetrar en la superficie de la partícula, es decir,

$$\vec{u}(\vec{r})|_{r=a} = 0 \quad (2.10)$$

$$\vec{v}_i(\vec{r}) \cdot \hat{n}|_{r=a} = 0, \quad (i=1,\dots,N) \quad (2.11)$$

donde $\vec{v}_i(\vec{r})$ es la velocidad de la especie iónica i en la posición \vec{r} y \hat{n} es un vector unitario normal a la superficie de la partícula.

Para describir la situación física en el electrolito, deben determinarse el potencial electrostático $\Psi(\vec{r})$, la densidad de carga $\rho(\vec{r})$, las densidades iónicas $n_i(\vec{r})$, las velocidades iónicas $\vec{v}_i(\vec{r})$, $i=1,\dots,N$, la presión $P(\vec{r})$ y el campo de velocidades del fluido $\vec{u}(\vec{r})$. Las ecuaciones fundamentales que relacionan estos campos son:

* Ecuación de Poisson. El potencial eléctrico $\Psi(\vec{r})$ satisface

$$\bar{\nabla}^2 \Psi(\vec{r}) = \frac{-1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho(\vec{r}) \quad (2.12)$$

donde la densidad de carga viene dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N z_i e n_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

* Ecuaciones de Navier-Stokes para un fluido incompresible, despreciando el término inercial, en el caso de números de Peclet pequeños,

$$\eta_0 \bar{\nabla}^2 \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{r}}) - \bar{\nabla} P(\bar{\mathbf{r}}) = \rho(\bar{\mathbf{r}}) \bar{\nabla} \Psi(\bar{\mathbf{r}}) \quad (2.14)$$

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

* Balance de fuerzas sobre los iones,

$$-\lambda_i [\bar{\mathbf{v}}_i(\bar{\mathbf{r}}) - \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{r}})] - z_i e \bar{\nabla} \Psi(\bar{\mathbf{r}}) - kT \bar{\nabla} \ln n_i(\bar{\mathbf{r}}) = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.16)$$

donde el primer término representa el arrastre de los iones debido al movimiento relativo del fluido (fuerza viscosa o convectiva), el segundo es la fuerza eléctrica sobre los iones y el tercero es la fuerza difusiva (o termodinámica) debida a la agitación térmica.

El coeficiente de arrastre λ_i está relacionado con la conductancia límite equivalente Λ_i^0 del ion i mediante la expresión (O'Brien y White, 1978),

$$\lambda_i = \frac{N_A e^2 |z_i|}{\Lambda_i^0} \quad (2.17)$$

* Ecuación de continuidad para los iones,

$$\bar{\nabla} \cdot [n_i(\bar{\mathbf{r}}) \bar{\mathbf{v}}_i(\bar{\mathbf{r}})] = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.18)$$

En este punto, donde las ecuaciones que gobiernan el problema han quedado establecidas, se procede a la linealización de las mismas.

Por conveniencia, se introducen las funciones $\Phi_i(\bar{\mathbf{r}})$, $i=1, \dots, N$ de la forma,

$$n_i(\bar{\mathbf{r}}) = n_i^\infty \exp\left\{\frac{-z_i e}{kT} [\Psi(\bar{\mathbf{r}}) + \Phi_i(\bar{\mathbf{r}})]\right\} \quad (2.19)$$

Con esta definición, la ecuación de balance (2.14) pasa a ser

$$-\lambda_i [\bar{\mathbf{v}}_i(\bar{\mathbf{r}}) - \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{r}})] + z_i e \bar{\nabla} \Phi_i(\bar{\mathbf{r}}) = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.20)$$

Cuando el fluido está en reposo y, por tanto, $\bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{r}}) = 0$ y $\bar{\mathbf{v}}_i(\bar{\mathbf{r}}) = 0$, $i=1, \dots, N$, la ecuación (2.16) se reduce a la ecuación (1.1). En el caso de una partícula esférica, la distribución de potencial posee simetría radial ($\Psi(\bar{\mathbf{r}}) = \Psi^0(r)$) y debe satisfacer la ecuación de Poisson-Boltzmann (1.4),

$$\bar{\nabla}^2 \Psi^0(r) = \frac{-e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i \exp\left\{\frac{-z_i e}{kT} \Psi^0(r)\right\} \quad (2.21)$$

Las funciones que llevan el superíndice 0 se refieren a la situación de equilibrio. El valor del potencial electrostático en equilibrio en el plano de deslizamiento $r=a$, que se toma en este modelo como coincidente con la superficie de la partícula, debe igualar al potencial ζ ,

$$\Psi^0(a) = \zeta \quad (2.22)$$

Considerando las funciones $\Phi_i(\bar{\mathbf{r}})$ como términos de perturbación, se linealizan las ecuaciones fundamentales (2.12)-(2.18), de donde se obtiene, tras algunas operaciones (Watterson y White, 1981), el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas

$$\bar{\nabla}^2 (\bar{\nabla} \times \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{r}})) = \frac{e^2}{\eta_0 kT} \left(\frac{d\Psi^0}{dr} \right) \sum_{i=1}^N n_i^0(r) z_i^2 \bar{\mathbf{r}} \times \bar{\nabla} \Phi_i(\bar{\mathbf{r}}) \quad (2.23)$$

$$\bar{\nabla}^2 \Phi_i(\bar{\mathbf{r}}) = \frac{z_i e}{kT} \left(\frac{d\Psi^0}{dr} \right) \left(\frac{\partial \Phi_i(\bar{\mathbf{r}})}{\partial r} + \frac{\lambda_i}{z_i e} \hat{\mathbf{r}} \cdot \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{r}}) \right) \quad (2.24)$$

Las condiciones de contorno sobre $\Phi_i(\vec{r})$ provienen de los requerimientos para el potencial y la densidad de iones lejos de la partícula coloidal,

$$\begin{cases} n_i(\vec{r}) \rightarrow n_i^\infty \\ \Psi(\vec{r}) \rightarrow 0 \end{cases}, \text{ cuando } r \rightarrow \infty \quad (2.25)$$

A partir de las condiciones (2.25) y de la ecuación (2.19), donde se definen las funciones $\Phi_i(\vec{r})$, se obtiene

$$\Phi_i(\vec{r}) \rightarrow 0, \text{ cuando } r \rightarrow \infty \quad (2.26)$$

y a partir de las expresiones (2.10), (2.11) y (2.20),

$$\left. \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \right|_{r=a} = 0 \quad (2.27)$$

El siguiente paso consiste en relacionar los campos $\vec{u}(\vec{r})$ y $\Phi_i(\vec{r})$ con funciones escalares y radiales, con el fin de hacer abordable la resolución del sistema formado por las ecuaciones (2.23) y (2.24). Para una partícula esférica, la forma de las soluciones de $\Phi_i(\vec{r})$ y $\vec{u}(\vec{r})$ puede restringirse por razones de simetría, expresándose en términos de funciones radiales,

$$\vec{u}(\vec{r}) = \bar{\alpha} \cdot \vec{r} + \bar{\nabla} \times \bar{\nabla} \times (\bar{\alpha} \cdot \bar{\nabla} f(r)) \quad (2.28)$$

$$\Phi_i(\vec{r}) = \phi_i(r) \hat{r} \cdot \bar{\alpha} \cdot \hat{r} \quad (2.29)$$

Por conveniencia, se define también la función

$$F(r) = \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{df}{dr} \right) \quad (2.30)$$

En términos de las funciones $F(r)$ y $\phi_i(r)$, $i=1, \dots, N$, las ecuaciones (2.23) y (2.24) quedan en la forma

$$L_4 F(r) = -\frac{2e^2}{r^2 \eta_0 kT} \left(\frac{d\Psi^0}{dr} \right) \sum_{i=1}^N n_i^0(r) z_i^2 \phi_i(r) \quad (2.31)$$

$$L_2 \phi_i(r) = \frac{e z_i}{kT} \left(\frac{d\Psi^0}{dr} \right) \left(\frac{d\phi_i}{dr} + \frac{\lambda_i}{z_i e} (r - 3F(r)) \right), \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.32)$$

donde los operadores diferenciales L_4 y L_2 están definidos como

$$L_4 F(r) \equiv \frac{d}{dr} \left\{ \frac{1}{r^4} \frac{d}{dr} \left[r^4 \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r^4} \frac{d}{dr} (r^4 F(r)) \right) \right] \right\} \quad (2.33)$$

$$L_2 \phi(r) \equiv \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} - \frac{6\phi}{r^2} \quad (2.34)$$

Las condiciones de contorno sobre $\phi_i(r)$ y $F(r)$ se obtienen a partir de las condiciones de contorno (2.26) y (2.27) para $\Phi_i(\vec{r})$ y de las ecuaciones (2.9), (2.10) y (2.11) para $\vec{u}(\vec{r})$,

$$F(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0, \quad r \frac{dF(r)}{dr} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0, \quad F(r)|_{r=a} = \frac{a}{3}, \quad \left. \frac{dF(r)}{dr} \right|_{r=a} = \frac{1}{3} \quad (2.35)$$

$$\phi_i(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0, \quad \left. \frac{d\phi_i(r)}{dr} \right|_{r=a} = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.36)$$

Las ecuaciones (2.31) y (2.32) forman un conjunto de $N+1$ ecuaciones diferenciales lineales acopladas en $\phi_i(r)$ y $F(r)$, sujetas a las condiciones de contorno (2.35) y (2.36). El método de O'Brien y White (1978) para resolver numéricamente

estas ecuaciones se puede encontrar en el Apéndice A.

Finalmente, el coeficiente electroviscoso primario p , se encuentra mediante la expresión

$$p = \frac{6}{5a^3} C_{N+1} - 1, \quad (2.37)$$

donde C_{N+1} es un coeficiente asintótico de la función $F(r)$,

$$F(r) \approx \frac{C_{N+1}}{r^2} + \frac{C_{N+2}}{r^4}, \quad \text{cuando } \kappa(r-a) \gg 1 \quad (2.38)$$

2.3 EFECTO ELECTROVISCOZO PRIMARIO Y CAPA DE STERN DINÁMICA

Procederemos en este apartado a la inclusión de la capa de Stern dinámica en la teoría de Watterson y White (1981), siguiendo el modelo desarrollado para electroforesis y conductividad por Mangelsdorf y White (1990). Se hará después una discusión de los resultados que esta modificación origina en el cálculo del coeficiente electroviscoso primario. El contenido de este apartado se encuentra parcialmente publicado en Rubio-Hernández y col. (1998).

De las ecuaciones fundamentales usadas en la teoría de Watterson y White (1981), solamente la del balance de fuerzas sobre los iones se ve afectada por la inclusión de un intercambio de carga en la capa de Stern. Además de las fuerzas viscosas, electrostáticas y termodinámicas que actúan sobre un ion de tipo i en la posición \vec{r} , existe una fuerza de interacción superficial específica en la capa de Stern,

$$\vec{F}_i^{\text{visc}} + \vec{F}_i^{\text{elec}} + \vec{F}_i^{\text{term}} + \vec{F}_i^{\text{superf}} = 0$$

$$\vec{F}_i^{\text{superf}}(\vec{r}) = 0 \quad \text{cuando } r > \beta_1 + \beta_2, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.39)$$

La fuerza viscosa \vec{F}_i^{visc} mantiene la misma expresión (ecuación 2.16). La única diferencia estriba en que el coeficiente de arrastre es ahora un tensor que se reduce a su valor normal lejos de la partícula, $\lambda_i \bar{\bar{I}}$, unos pocos radios iónicos a partir de la superficie de la partícula,

$$\bar{\bar{\lambda}}_i(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \lambda_i^n(x_1) & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_i^t(x_1) & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_i^t(x_1) \end{pmatrix}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.40)$$

El tensor es simétrico en un sistema de ejes ortogonales (x_1, x_2, x_3) en el que x_1 es la coordenada normal a la superficie de la partícula.

Podemos asumir, de forma correcta hasta orden cero en la anchura de la capa de Stern, que el fluido permanece en reposo en el interior del plano de deslizamiento,

$$\vec{u}(\vec{r}) \Big|_{r \leq \beta_1 + \beta_2} = 0 \quad (2.41)$$

La fuerza electrostática \vec{F}_i^{elec} también permanece inalterada, excepto en que la permitividad dieléctrica es ahora un tensor dependiente de la posición que se reduce a su valor normal $\epsilon_r \bar{\bar{I}}$ fuera de la capa de Stern. Por tanto, el potencial electrostático ahora satisface

$$\bar{\nabla} \cdot (\bar{\bar{\epsilon}}_r(\vec{r}) \cdot \bar{\nabla} \Psi(\vec{r})) = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_{i=1}^N z_i e n_i(\vec{r}) \quad (2.42)$$

La fuerza termodinámica se puede escribir como

$$\vec{F}_i^{\text{term}}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}(kT \ln n_i(\vec{r}) + V_i^{\text{int}}), \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.43)$$

donde V_i^{int} representa la contribución local en la capa de Stern a la energía libre de los iones de tipo i , debida a los efectos electrostáticos de tamaño finito en la capa de Stern.

La interacción específica con la superficie se introduce mediante una fuerza que, en principio, se considera conservativa,

$$\vec{F}_i^{\text{surf}}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V_i^{\text{surf}}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.44)$$

Combinando estas ecuaciones obtenemos una nueva ecuación para el balance de fuerzas sobre los iones en la capa de Stern dinámica,

$$-\bar{\lambda}_i \cdot (\vec{v}_i - \vec{u}) - z_i e \bar{\nabla} \Psi - \bar{\nabla} (V_i^{\text{surf}} + V_i^{\text{int}} + kT \ln n_i) = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.45)$$

La ecuación anterior se reduce a la ecuación (2.16) fuera de la capa de Stern ($r > \beta_1 + \beta_2$).

Con estas modificaciones se procede de la misma forma que en el desarrollo de Watterson y White (1981). Introducimos el potencial de perturbación electroquímico $\Phi_i(\vec{r})$ para cada especie iónica de la forma

$$n_i(\vec{r}) = n_i^\infty \exp \left\{ \frac{-1}{kT} [z_i e (\Psi(\vec{r}) + \Phi_i(\vec{r})) + V_i^{\text{surf}} + V_i^{\text{int}}] \right\}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.46)$$

Sustituyendo la ecuación (2.46) en la (2.45), obtenemos

$$\vec{v}_i(\vec{r}) = \vec{u}(\vec{r}) + z_i e \bar{\lambda}_i^{-1} \cdot (\bar{\nabla} \Phi_i(\vec{r})), \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.47)$$

La densidad de carga superficial en la capa de Stern, debida a la especie iónica i , se puede obtener integrando la concentración de iones desde la superficie de la partícula hasta la superficie de deslizamiento, que se supone a distancia $\beta_1 + \beta_2$,

$$\sigma_{S_i}^0 = z_i e \int_0^{\beta_1 + \beta_2} n_i^0(x_1) dx_1, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.48)$$

Bajo las suposiciones de que la capa de Stern es delgada y de que el plano de deslizamiento está cercano al plano $\beta_1 + \beta_2$, podemos convertir las anteriores ecuaciones de la capa de Stern en una condición de contorno en el plano de deslizamiento. El razonamiento para lograr esto se basa en evaluar el flujo de iones de tipo i a través del plano de deslizamiento utilizando las aproximaciones mencionadas. Posteriormente se hace uso de la simetría esférica. Los detalles se encuentran en el artículo de Mangelsdorf y White (1990). La condición de contorno (2.35) se mantiene inalterada, mientras que la (2.36) pasa a ser

$$\phi_i(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0, \quad \left. \frac{d\phi_i(r)}{dr} \right|_{r=a} - \frac{6\delta_i}{a} \phi_i(r) \Big|_{r=a} = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.49)$$

donde el parámetro de conductividad superficial adicional δ_i incorpora el efecto de permitir el movimiento de los iones de tipo i en la capa de Stern,

$$\delta_i = \frac{\sigma_{S_i}^0}{az_i e n_i^\infty} \frac{\lambda_i}{\lambda_i^t(\beta_1)} \exp \left(\frac{z_i e \zeta}{kT} \right), \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.50)$$

El único parámetro en las ecuaciones (2.49) y (2.50) específico a un modelo de adsorción particular en la capa de Stern es el parámetro $\sigma_{S_i}^0$, que representa la contribución de los iones de tipo i a la carga superficial en la capa de Stern.

Introduciendo las ecuaciones (1.21) y (1.22) en la ecuación (2.50), obtenemos para el parámetro de conductividad superficial adicional,

$$\delta_i = \frac{\frac{N_i}{K_i a} \frac{\lambda_i}{\lambda_i'(\beta_1)} \exp\left[\frac{z_i e \sigma_d}{kT C_2}\right]}{1 + \frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right]} + \gamma_i, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.51)$$

donde

$$\gamma_i = \begin{cases} \sum_{j \neq i}^N \frac{n_j^\infty}{K_j} \exp\left[\frac{-z_j e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right] & \text{Modelo 1} \\ 0 & \text{Modelo 2, } (i=1, \dots, N) \\ -\frac{n_i^\infty}{K_i} \exp\left[\frac{-z_i e}{kT} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right] & \text{Modelo 3} \end{cases} \quad (2.52)$$

Resulta conveniente, para abordar la resolución numérica y desarrollar aproximaciones analíticas, adimensionalizar las variables y funciones del problema.

- Concentraciones y coeficientes de arrastre reducidos,

$$\tilde{c}_i = \frac{c_i z_i}{\sum_{j=1}^N c_j z_j} \quad \tilde{\lambda}_i = \frac{ekT}{\eta_0 z_i e^2} \lambda_i \quad (2.53)$$

- Potenciales electrostáticos reducidos,

$$\tilde{\Psi}^0 = \frac{e \Psi^0}{kT} \quad \tilde{\zeta} = \frac{e \zeta}{kT} \quad (2.54)$$

- Variables y funciones reducidas,

$$x = \kappa r \quad \tilde{F} = \kappa F \quad \tilde{\phi}_i = \frac{e N_A \sum_{i=1}^N c_i z_i}{\eta_0} \phi_i \quad (2.55)$$

Con estas definiciones, las ecuaciones a resolver quedan en la forma

$$\frac{d^4 \tilde{F}}{dx^4} + \frac{8}{x} \frac{d^3 \tilde{F}}{dx^3} - \frac{24}{x^3} \frac{d\tilde{F}}{dx} + \frac{24}{x^4} \tilde{F} = \frac{-2}{x^2} \left(\frac{d\tilde{\Psi}^0}{dx} \right) \sum_{i=1}^N \tilde{c}_i z_i e^{-z_i \tilde{\Psi}^0} \tilde{\phi}_i \quad (2.56)$$

$$\frac{d^2 \tilde{\phi}_i}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\tilde{\phi}_i}{dx} - \frac{6}{x^2} \tilde{\phi}_i = z_i \left(\frac{d\tilde{\Psi}^0}{dx} \right) \left[\frac{d\tilde{\phi}_i}{dx} + \tilde{\lambda}_i (x - 3\tilde{F}) \right], \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.57)$$

$$\frac{d^2 \tilde{\Psi}^0}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\tilde{\Psi}^0}{dx} = -\sum_{i=1}^N \tilde{c}_i e^{-z_i \tilde{\Psi}^0} \quad (2.58)$$

y las condiciones de contorno como

$$\tilde{F}(x) \rightarrow 0, \quad x \frac{d\tilde{F}(x)}{dx} \Big|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad \tilde{F}(x) \Big|_{x=\kappa a} = \frac{\kappa a}{3}, \quad \frac{d\tilde{F}(x)}{dx} \Big|_{x=\kappa a} = \frac{1}{3} \quad (2.59)$$

$$\tilde{\phi}_i(x) \rightarrow 0, \quad \frac{d\tilde{\phi}_i(x)}{dx} \Big|_{x=\kappa a} - \frac{6\tilde{\delta}_i}{\kappa a} \tilde{\phi}_i(x) \Big|_{x=\kappa a} = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.60)$$

$$\tilde{\Psi}^0(x) \rightarrow 0, \quad \tilde{\Psi}^0(\kappa a) = \tilde{\zeta} \quad (2.61)$$

El coeficiente electroviscoso se calcula mediante la expresión

$$p = \frac{6}{5(\kappa a)^3} \tilde{C}_{N+1} - 1 \quad (2.62)$$

2.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS NUMÉRICOS

El problema que debemos resolver es la obtención de las soluciones ($F(r)$ y $\phi_i(r)$) de las ecuaciones (2.56) y (2.57) sujetas a las condiciones de contorno (2.59) y (2.60), y después calcular el coeficiente electroviscoso mediante (2.62). El esquema numérico y el listado del programa en Fortran realizado se pueden encontrar en el Apéndice A.

Para realizar las gráficas es necesario escoger un conjunto de valores para los distintos parámetros que intervienen en el problema. Los valores escogidos se pueden encontrar en la tabla 1. Estos corresponden a una suspensión coloidal acuosa que contiene electrolito binario 1:1 KCl. El potencial zeta y la concentración de electrolito son los parámetros que se variarán para construir las gráficas (este último a través del radio electrocinético κa), y aparecen claramente indicados en cada una de ellas. Supondremos una densidad superficial de carga negativa presente en la superficie de las partículas coloidales. De esta forma, los iones del medio dispersante cargados positivamente serán contraiones y los cargados negativamente serán coiones.

Radio de las partículas	$a = 100 \text{ nm}$
Temperatura	$T = 298.16 \text{ K}$
Viscosidad del medio	$\eta_0 = 0.8904 \text{ cP}$
Permitividad relativa del medio	$\epsilon_r = 78.55$
Capacidad de la capa de Stern externa	$C_2 = 130 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$
Conductancia límite del contraión K^+	$A_+^0 = 73.46 \text{ cm}^2/(\text{ohm}\cdot\text{g}\cdot\text{eq.})$
Conductancia límite del coión Cl^-	$A_-^0 = 76.31 \text{ cm}^2/(\text{ohm}\cdot\text{g}\cdot\text{eq.})$
pK de la constante de disociación del contraión	$pK_+ = -\log_{10} K_+ = 2$
pK de la constante de disociación del coión	$pK_- = -\log_{10} K_- = 1$
Razón de los coeficientes de arrastre del contraión	$\lambda_+ / \lambda_+^1(\beta_1) = 1$
Razón de los coeficientes de arrastre del coión	$\lambda_- / \lambda_-^1(\beta_1) = 1$
Carga máxima del contraión en la capa de Stern	$eN_+ = 10 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$
Carga máxima del coión en la capa de Stern	$eN_- = 10 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Tabla 1.- Datos usados en la generación de las gráficas, excepto cuando se indiquen explícitamente otros valores en éstas. K_+ y K_- son expresados en mol/dm^3 .

2.4.1 Densidad de carga superficial

Las figuras 1, 2, 3 y 4 muestran la densidad de carga superficial en la capa difusa y en la capa de Stern para los tres modelos de adsorción en la capa de Stern estudiados. Las figuras 1 y 2 están realizadas para un potencial ζ constante ($\zeta = -30 \text{ mV}$ y $\zeta = -60 \text{ mV}$, respectivamente) cuando variamos el radio electrocinético κa . Las figuras 3 y 4 están realizadas para un radio electrocinético κa constante ($\kappa a = 3.29$ y $\kappa a = 32.9$, respectivamente) cuando variamos el potencial ζ .

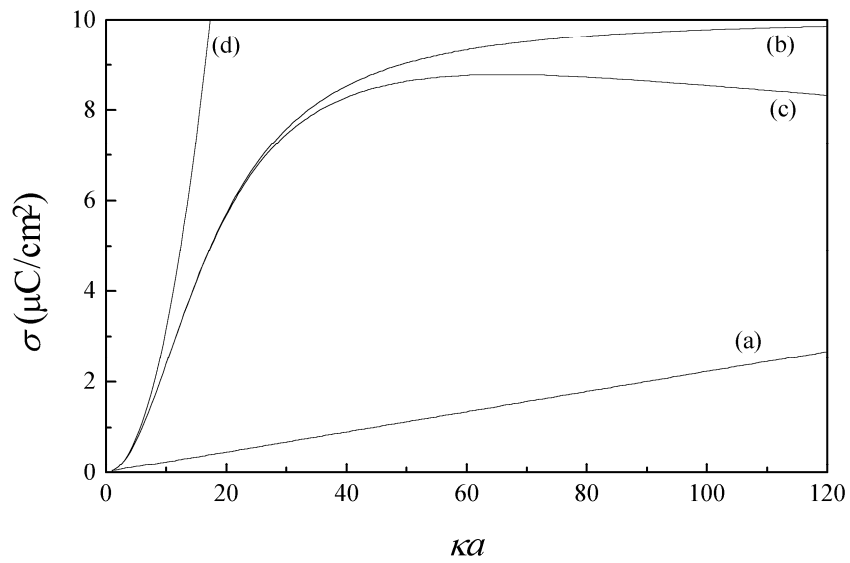


Figura 1.- Densidad de carga superficial en función de κa ($\zeta = -30$ mV). (a) en la capa difusa, (b) en la capa de Stern (modelo 1), (c) en la capa de Stern (modelo 2), (d) en la capa de Stern (modelo 3).

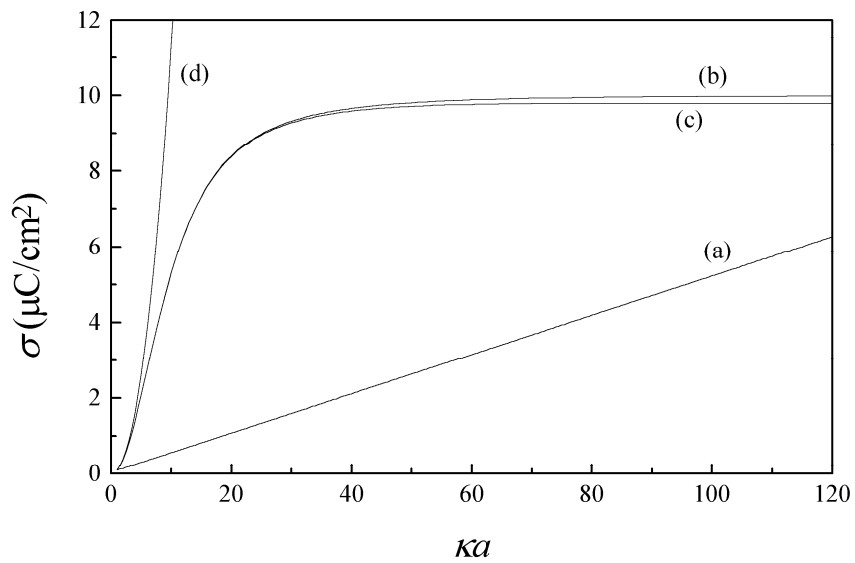


Figura 2.- Densidad de carga superficial en función de κa ($\zeta = -60$ mV). (a) en la capa difusa, (b) en la capa de Stern (modelo 1), (c) en la capa de Stern (modelo 2), (d) en la capa de Stern (modelo 3).

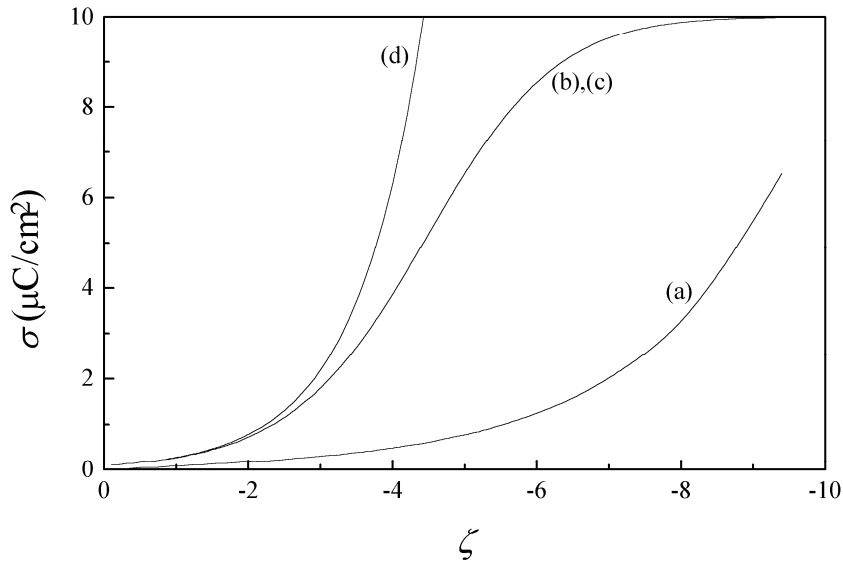


Figura 3.- Densidad de carga superficial en función del potencial adimensional ζ , para $\kappa a = 3.29$. (a) en la capa difusa, (b) en la capa de Stern (modelo 1), (c) en la capa de Stern (modelo 2), (d) en la capa de Stern (modelo 3).

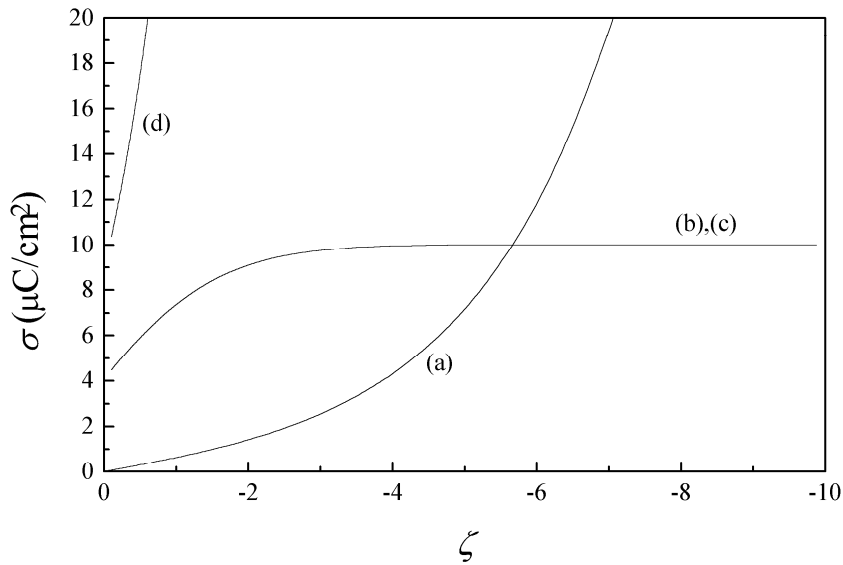


Figura 4.- Densidad de carga superficial en función del potencial adimensional ζ , para $\kappa a = 32.9$. (a) en la capa difusa, (b) en la capa de Stern (modelo 1), (c) en la capa de Stern (modelo 2), (d) en la capa de Stern (modelo 3).

Nótese que, según la condición de electroneutralidad (1.32), la densidad de carga superficial σ_0 sobre la superficie de la partícula vendrá dada, para cada par de valores $(\kappa a, \zeta)$, mediante

$$\sigma_0 = -\sigma_s - \sigma_d \quad (2.63)$$

Esta magnitud, como se puede comprobar sumando los valores de las densidades de carga en la capa de Stern y en la carga difusa en cualquiera de las figuras, no permanece constante a lo largo de las mismas. Por tanto, las figuras *no* representan el comportamiento en sistemas coloidales reales de la densidad de carga superficial, del radio electrocinético y del potencial ζ , en los cuales la densidad de carga superficial presente en la superficie de las partículas permanece aproximadamente constante

cuando variamos la concentración de electrolito (y, por consiguiente, el radio electrocinético κa). En los sistemas experimentales, la densidad de carga superficial σ_0 depende del pH del medio dispersante, ligeramente en el caso de látex de poliestireno y mucho más marcadamente para coloides inorgánicos, como es el caso de partículas coloidales de alúmina. Para sistemas que mantienen constante su densidad de carga superficial, la ecuación (2.61) representa, de hecho, una relación entre el potencial ζ y κa , de forma que no se puede fijar uno mientras variamos el otro arbitrariamente.

Debemos, por tanto, considerar cada gráfica como representación de una colectividad de sistemas coloidales, cada uno de ellos con una densidad de carga superficial σ_0 distinta, definida por un valor común del potencial ζ o del radio electrocinético κa . Es necesario tener claro el significado de lo que se halla representado en las figuras para poder realizar una interpretación correcta de las distintas curvas. Estas consideraciones se aplican a todas las figuras presentadas en este capítulo, en las cuales fijamos una de estas dos variables mientras se varía la otra.

Lo primero que observamos en las figuras es que las isoterms de adsorción de los modelos 1 y 2 se saturan para valores altos de potencial ζ y de κa . Esto quiere decir que la adsorción de contraiones está cercana a la carga máxima permitida para los mismos en la capa de Stern mientras que los coiones están casi ausentes. Esta saturación aparece para valores de potencial ζ más altos cuando κa es más bajo (curvas (b) y (c) de las figuras 3 y 4). En cambio, para el modelo 3 esta saturación desaparece y, en su lugar, existe un crecimiento indefinido de la carga adsorbida en la capa de Stern cuando se aumenta el potencial ζ y κa . Esta situación es físicamente irrealizable y nos resalta el hecho de que el modelo 3 sólo es aplicable en los casos de potencial ζ y κa bajos. Efectivamente, la mayor concordancia entre los valores de carga superficial en la capa de Stern para los tres modelos se puede observar en la figura 3, donde κa toma un valor relativamente pequeño (3.29), para potenciales $0 \leq \zeta \leq -2$.

En general, la presencia de carga en la capa de Stern es significativa y se establece en valores de ζ y κa bajos, mientras que la densidad de carga en la capa difusa aumenta lentamente con ζ y κa , dominando sobre la carga en la capa de Stern para valores de ζ y κa suficientemente elevados (curva (a) de la figura 4).

En las figuras 1 y 2 se observa una diferencia entre los valores de carga superficial en la capa de Stern arrojados por los modelos 1 y 2 en la región de κa alto. Esta diferencia se presenta de forma más acusada para potencial ζ bajo (curvas (b) y (c) de la figura 1). Este comportamiento es consecuencia de la diferente forma en que se establece la adsorción en ambos modelos. Efectivamente, las figuras 5 y 6 muestran la densidad de carga en la capa de Stern debida a los contraiones (curvas (a)) y a los coiones (curvas (b)) en función del radio electrocinético κa para potencial ζ constante ($\zeta = -30$ mV). En la figura 5 se ha utilizado el modelo 1 de adsorción y en la figura 6 el modelo 2. Cuando tenemos en cuenta el modelo 1, la adsorción se efectúa sobre el área libre en la superficie de la partícula, de forma que los contraiones y coiones compiten para ocupar las vacantes en la superficie de la partícula. La acumulación de contraiones en la capa de Stern da lugar a la saturación para κa suficientemente alto, expulsando a los coiones (curva (b) de la figura 5), que no están ligados por vacantes específicas en la superficie. En cambio, en el modelo 2 la adsorción se efectúa sobre vacantes específicas para cada tipo de ion, de manera que la densidad de carga debida a los coiones puede seguir aumentando aunque se hayan saturado las vacantes para los contraiones (curva (b) de la figura 6).

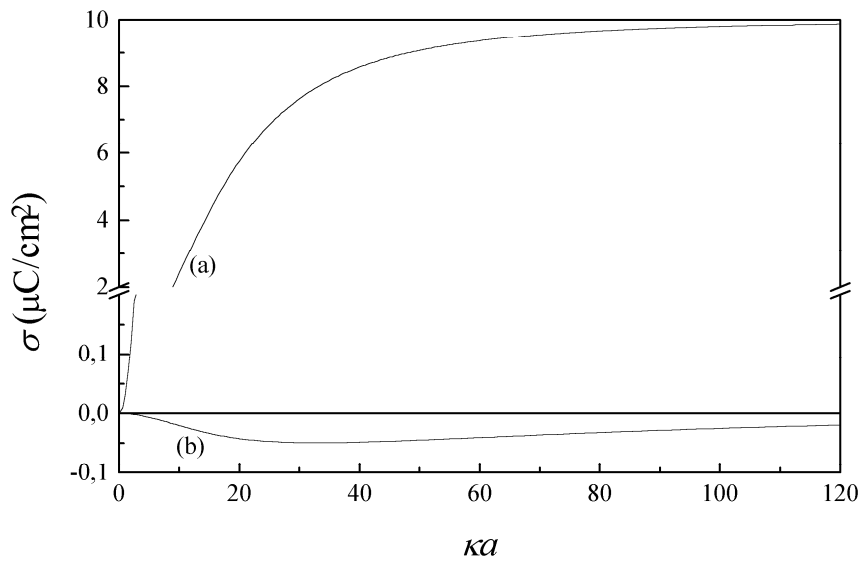


Figura 5.- Densidad de carga superficial en la carga de Stern en función de κa ($\zeta = -30$ mV) (a) para los contraiones y (b) para los coiones (modelo 1).

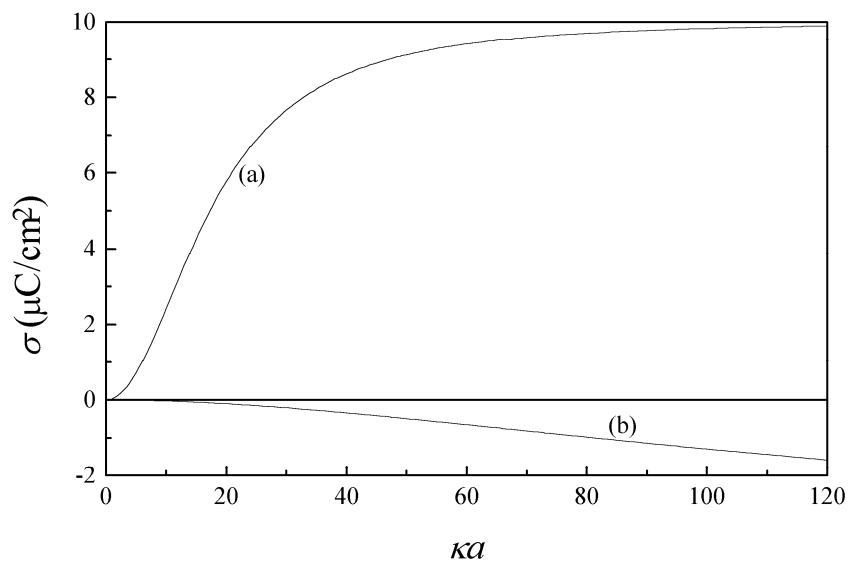


Figura 6.- Densidad de carga superficial en la carga de Stern en función de κa ($\zeta = -30$ mV) (a) para los contraiones y (b) para los coiones (modelo 2).

2.4.2 Coeficiente electroviscoso primario

Las figuras 7 a 11 representan el coeficiente electroviscoso primario frente al radio electrocinético κa para un valor fijo de potencial ζ . En la figura 7 se utilizan los modelos 1 y 2 de adsorción (los dos modelos muestran los mismos resultados para esta figura), en la figura 8 se utiliza el modelo 1, en la figura 9 se utiliza el modelo 2 y en las figuras 10 y 11 se utiliza el modelo 3. Las figuras 7 y 10 están realizadas para un valor de potencial $\zeta = -120$ mV, mientras que las figuras 8, 9 y 11 están realizadas para un valor de potencial $\zeta = -30$ mV. Las distintas curvas de cada figura se corresponden con diferentes valores del radio de la partícula a .

Cuando se introduce la presencia de la capa de Stern dinámica en el modelo del

efecto electroviscoso primario, obtenemos un nuevo resultado: existe una dependencia directa con el radio de la partícula a y con las concentraciones de iones (a través de κ) separadamente, en lugar de hacerlo en el producto κa solamente, como ocurría en el caso de ausencia de la capa de Stern dinámica. Este resultado proviene directamente de la dependencia del parámetro δ_i con el radio de la partícula coloidal a y con las concentraciones de iones n_i^∞ (ecuaciones (2.51) y (2.52)). Para valores de potencial ζ elevados, la reducción de p debida a la influencia de la capa de Stern resulta ser mayor cuando aumentamos el radio de la partícula, en los casos de los modelos 1 y 2 (figura 7), mientras que en potenciales más bajos, esta tendencia no es tan estricta, posiblemente porque la influencia de los coiones es mayor (ver ampliaciones en las figuras 8 y 9).

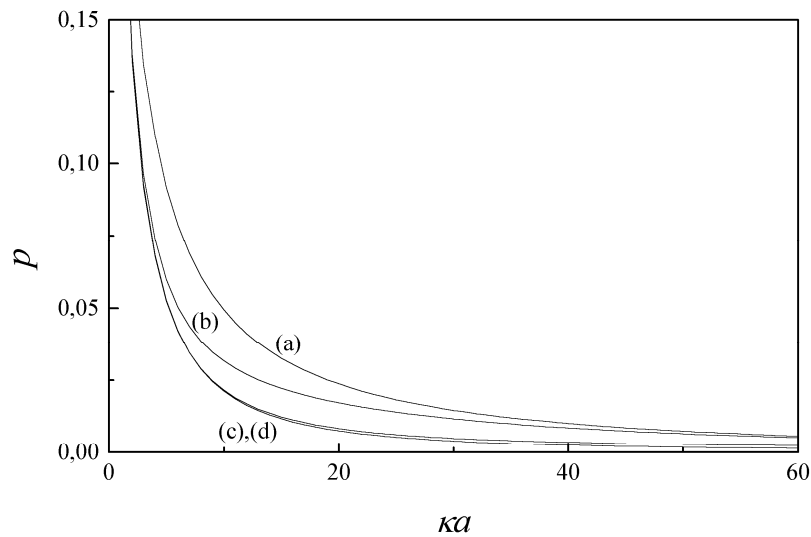


Figura 7.- Coeficiente electroviscoso primario en función de κa y potencial zeta fijo ($\zeta=-120$ mV). (a) sin capa de Stern dinámica, (b) con capa de Stern dinámica y $a=5$ nm, (c) con capa de Stern dinámica y $a=100$ nm, (d) con capa de Stern dinámica y $a=500$ nm. Modelos 1 y 2 de adsorción.

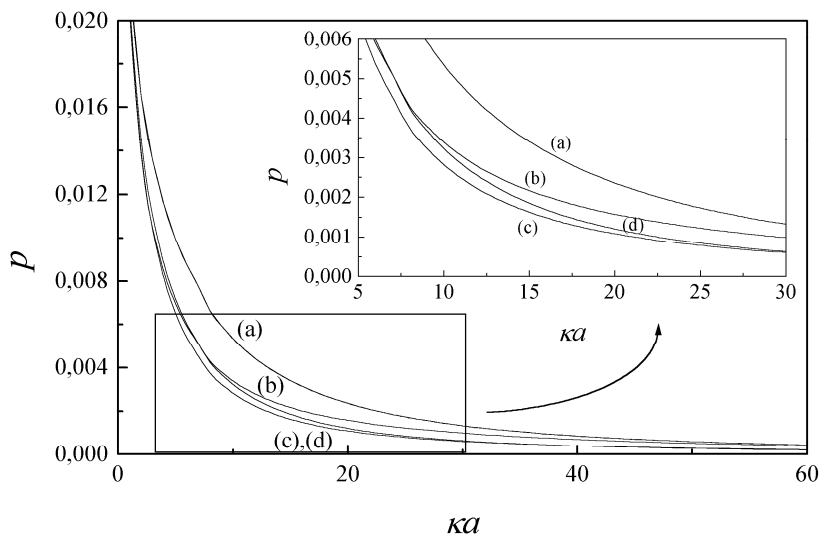


Figura 8.- Coeficiente electroviscoso primario en función de κa y potencial zeta fijo ($\zeta=-30$ mV). (a) sin capa de Stern dinámica, (b) con capa de Stern dinámica y $a=5$ nm, (c) con capa de Stern dinámica y $a=100$ nm, (d) con capa de Stern dinámica y $a=500$ nm. Modelo 1 de adsorción.

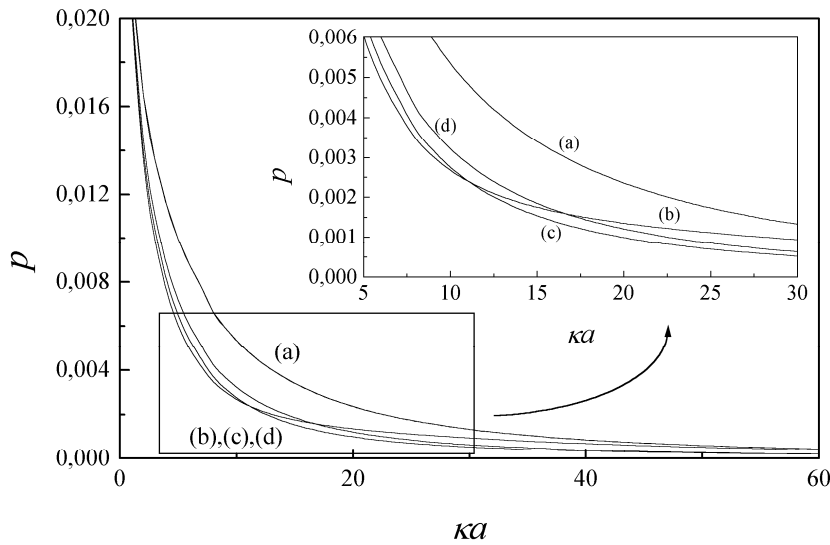


Figura 9.- Coeficiente electroviscoso primario en función de κa y potencial zeta fijo ($\zeta=-30$ mV). (a) sin capa de Stern dinámica, (b) con capa de Stern dinámica y $a=5$ nm, (c) con capa de Stern dinámica y $a=100$ nm, (d) con capa de Stern dinámica y $a=500$ nm. Modelo 2 de adsorción.

Cuando se utiliza el modelo 3, observamos que la tendencia se mantiene para potenciales bajos (figura 11), pero que en potenciales elevados las curvas correspondientes a los distintos radios de las partículas se agrupan (figura 10). Este comportamiento se explica si tenemos en cuenta que la densidad de carga en la capa de Stern alcanza valores elevadísimos (no existe saturación) para el modelo 3, mostrándose la máxima influencia de la capa de Stern sobre el valor de p independientemente del valor del radio de la partícula.

Por otra parte, si mantenemos constante el potencial ζ , la fuerza electrostática que actúa sobre el fluido contenido en la dce es mayor cuanto menor se hace κa (es decir, para capas difusas extensas), y, por tanto, el coeficiente electroviscoso p toma valores más grandes en esta región, como puede observarse en las figuras 7 a 11.

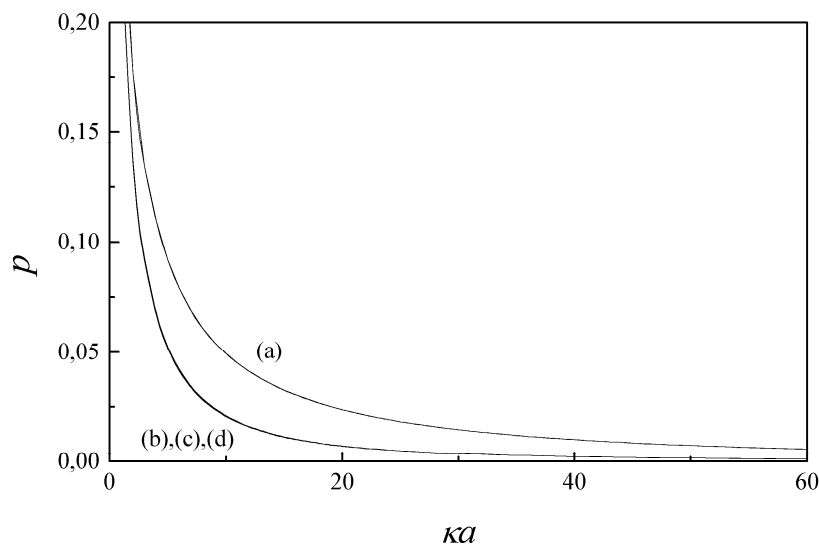


Figura 10.- Coeficiente electroviscoso primario en función de κa y potencial zeta fijo ($\zeta=-120$ mV). (a) sin capa de Stern dinámica, (b) con capa de Stern dinámica y $a=5$ nm, (c) con capa de Stern dinámica y $a=100$ nm, (d) con capa de Stern dinámica y $a=500$ nm. Modelo 3 de adsorción.

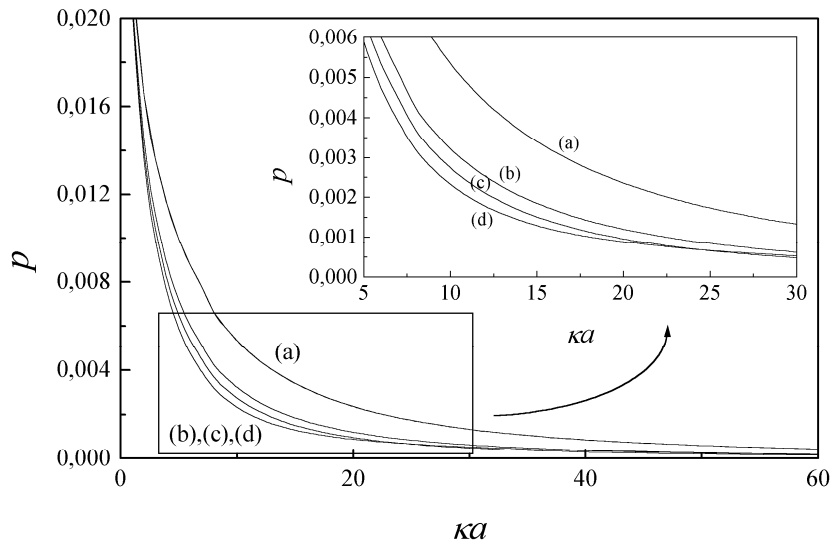


Figura 11.- Coeficiente electroviscoso primario en función de κa y potencial zeta fijo ($\zeta = -30$ mV). (a) sin capa de Stern dinámica, (b) con capa de Stern dinámica y $a=5$ nm, (c) con capa de Stern dinámica y $a=100$ nm, (d) con capa de Stern dinámica y $a=500$ nm. Modelo 3 de adsorción.

Cuando se considera en el modelo una capa de Stern dinámica se establece un camino adicional para el transporte de iones, provocando que la nube de carga existente alrededor de las partículas sea más fácil de deformar por la fuerza convectiva. Este hecho implica que el valor del coeficiente electroviscoso p se vea cuantitativamente reducido. La reducción de p resulta ser más relevante para valores de κa elevados. Esto es debido a que la influencia del transporte en la capa de Stern llega a ser despreciable para valores muy pequeños de κa porque relativamente pocos iones están adsorbidos en la capa de Stern, de acuerdo con el comportamiento observado en las gráficas sobre la densidad de carga superficial. Además, en este caso, la conducción iónica en la inmediata vecindad de la superficie de la partícula (capa de Stern) tiene poca influencia en el movimiento del fluido a largas distancias (del orden de la longitud de Debye) desde la superficie de la partícula.

Conforme κa va aumentando, la dce va tomando la forma de una delgada capa de carga que rodea la superficie de la partícula coloidal, haciendo paulatinamente menos importante la distorsión de las líneas de corriente que es causa del efecto electroviscoso primario. Consecuentemente, la fuerza electrostática en la capa difusa y el valor del coeficiente electroviscoso primario decrecen. Cuando κa es suficientemente alto, la capa de Stern alcanza la saturación, en los casos de los modelos de adsorción 1 y 2, mientras que la densidad de carga de la capa difusa continúa creciendo dominando sobre los efectos creados por la conductividad superficial adicional, de forma que las curvas correspondientes al cálculo con capa de Stern dinámica deben converger con la curva correspondiente al caso de ausencia de la capa de Stern en la misma figura. Es decir, en el límite de κa muy grande nuestro cálculo se aproxima al de Watterson y White, sin capa de Stern dinámica.

Las figuras 12 a 15 representan el coeficiente electroviscoso primario frente al potencial $\tilde{\zeta}$ adimensional para un valor fijo del radio electrocinético κa . En las figuras 12 y 13 se utilizan los modelos 1 y 2 de adsorción (los dos modelos arrojan los mismos resultados para estas figuras) y en las figuras 14 y 15 se utiliza el modelo 3. Las figuras 12 y 14 están realizadas para un valor de radio electrocinético $\kappa a=30$, mientras que las

figuras 13 y 15 están realizadas para un radio electrocinético $\kappa a=3$. Las distintas curvas de cada figura se corresponden con diferentes valores del radio de la partícula a .

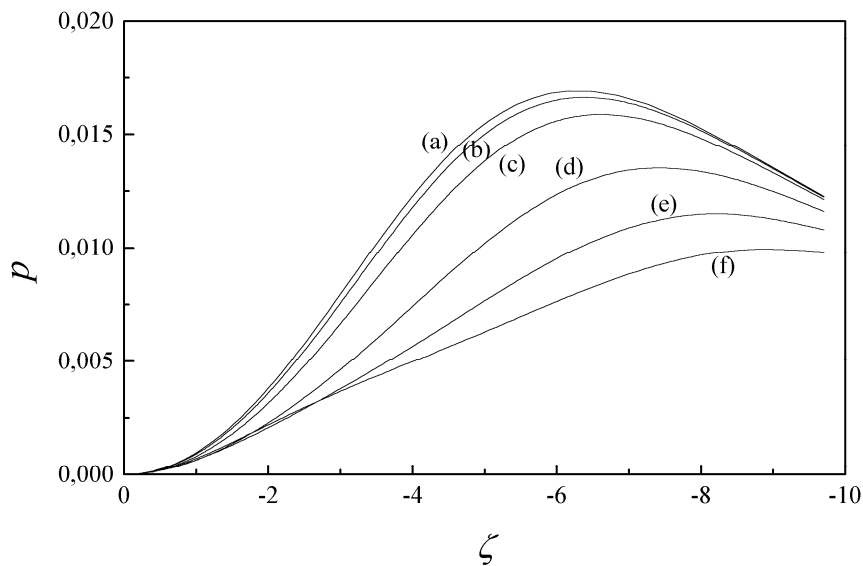


Figura 12.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelos 1 y 2), para $\kappa a=30.0$ constante y varios valores del radio de la partícula. (a) sin capa de Stern dinámica; (b) $a=5$ nm ;(c) $a=20$ nm ; (d) $a=100$ nm; (e) $a=250$ nm; (f) $a=500$ nm.

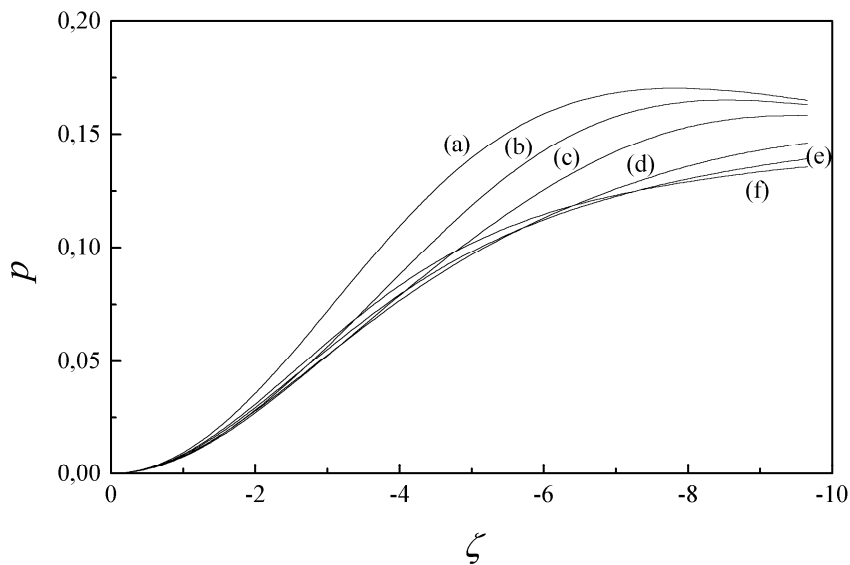


Figura 13.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelos 1 y 2), para $\kappa a=3.0$ constante y varios valores del radio de la partícula. (a) sin capa de Stern dinámica; (b) $a=5$ nm ;(c) $a=20$ nm ; (d) $a=100$ nm; (e) $a=250$ nm; (f) $a=500$ nm.

En las figuras 12 y 13 puede observarse que cuando no se considera la presencia de la capa de Stern dinámica la curva alcanza un máximo en un valor de potencial ζ muy alto. Sin embargo, el hecho más importante es que el máximo en p se mueve a valores más altos de ζ y tiende a desaparecer cuando se considera el efecto de la capa de Stern dinámica y el radio de la partícula aumenta. Este comportamiento puede explicarse de la siguiente forma. Cuanto más alto es el radio de la partícula, mayor es el área superficial libre para la adsorción de contraiones y mayor será el número de éstos adsorbidos, de acuerdo con las distintas isothermas de adsorción en la capa de Stern

consideradas. Por tanto, la influencia de la capa de Stern será más importante para valores mayores del radio de las partículas. En el caso de ausencia de adsorción superficial, para κa fijo, un incremento del potencial ζ puede acomodar más contraiones en la dce y la distorsión de las líneas de corriente será mayor, haciendo que p aumente con el potencial ζ . Pero cuando ζ sobrepasa un cierto valor, la dce no puede aceptar más contraiones debido a la repulsión electrostática entre ellos. Consecuentemente, la fuerza electrostática aumenta y el efecto total es el de reducir la distorsión del flujo dentro de la dce. Como resultado, el coeficiente electroviscoso primario comienza a decrecer a partir de un determinado valor $\zeta_{\text{máx}}$. Cuando la conductancia adicional en la capa de Stern se incluye en el modelo, los contraiones también se pueden acomodar ahora en la capa de Stern hasta que ésta se satura (ver las figuras correspondientes a la densidad de carga superficial) y, consecuentemente, el máximo en p se presenta a potenciales ζ más altos.

En el caso del modelo 3 de adsorción, las curvas correspondientes a los distintos valores del radio tienden a agruparse, haciendo, como ya vimos anteriormente, que el valor de p sea más insensible al radio de la partícula. De todas formas, el razonamiento anterior es igualmente aplicable a este caso y, efectivamente, se observa cómo el máximo de p desaparece en el intervalo de potenciales representado. Sin embargo, se observa que en este caso la influencia de la capa de Stern es ligeramente menor cuanto mayor es el radio de las partículas (ver ampliaciones de las figuras 14 y 15).

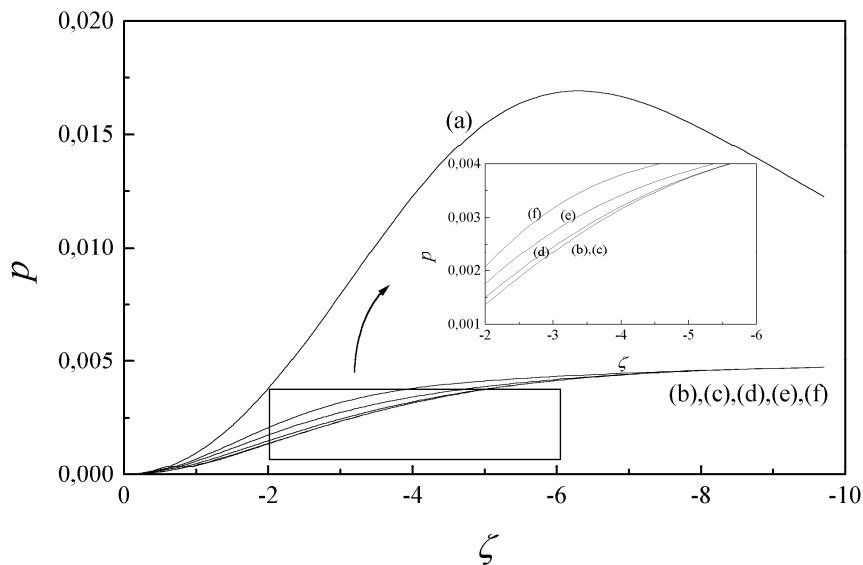


Figura 14.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 3), para $\kappa a=30.0$ constante y varios valores del radio de la partícula. (a) sin capa de Stern dinámica; (b) $a=5$ nm ;(c) $a=20$ nm ; (d) $a=100$ nm; (e) $a=250$ nm; (f) $a=500$ nm.

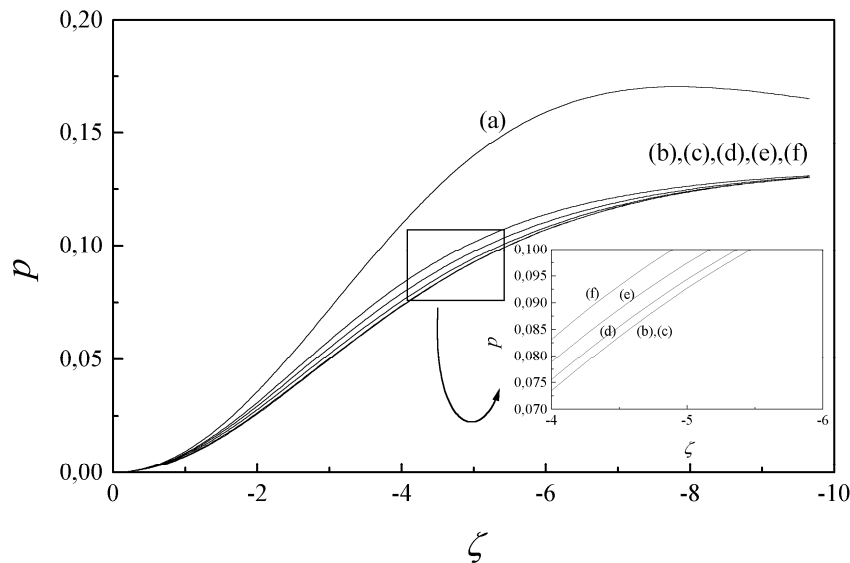


Figura 15.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 3), para $\kappa a = 3.0$ constante y varios valores del radio de la partícula. (a) sin capa de Stern dinámica; (b) $a = 5$ nm; (c) $a = 20$ nm; (d) $a = 100$ nm; (e) $a = 250$ nm; (f) $a = 500$ nm.

2.4.3 Influencia de los parámetros de la capa de Stern

Se ha realizado un estudio de la influencia de los diferentes parámetros de la capa de Stern en el coeficiente electroviscoso primario. Para ello, los valores utilizados en los cálculos deben ser elegidos de forma que se presenten los máximos efectos posibles de la incorporación de una capa de Stern dinámica en el modelo. Por esta razón, y a lo largo de este apartado, hemos tomado el valor de $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para las densidades de carga máxima de contraiones y coiones en la capa de Stern.

2.4.3.1 Influencia de los parámetros del contraión

Las figuras 16 a 21 representan el coeficiente electroviscoso primario frente al potencial ζ para un valor fijo del radio electrocinético $\kappa a = 32.9$. En las figuras 16, 17 y 18 se utilizan los modelos 1 y 2 de adsorción (los dos modelos arrojan los mismos resultados para estas figuras) y en las figuras 19, 20 y 21 se utiliza el modelo 3. Las figuras 16 y 19 muestran curvas correspondientes a diferentes valores de las razones entre los coeficientes de arrastre del contraión, las figuras 17 y 20 muestran curvas correspondientes a diferentes valores de la carga máxima en la capa de Stern debida al contraión y las figuras 18 y 21 muestran curvas correspondientes a diferentes valores de la constante de disociación para el contraión.

Considerando la ecuación (2.51) podemos observar que cuando δ_+ tiende a cero, el problema de la capa de Stern dinámica se reduce al caso en el que está ausente, suponiendo que δ es mucho más pequeño, como a priori parecen indicar los resultados de la densidad de carga en la capa de Stern. Esto ocurre cuando: (i) el coeficiente de arrastre de los contraiones en la capa de Stern es grande en comparación con su valor en el seno del medio dispersante ($\lambda_+ / \lambda_+^i(\beta_1) \rightarrow 0$).

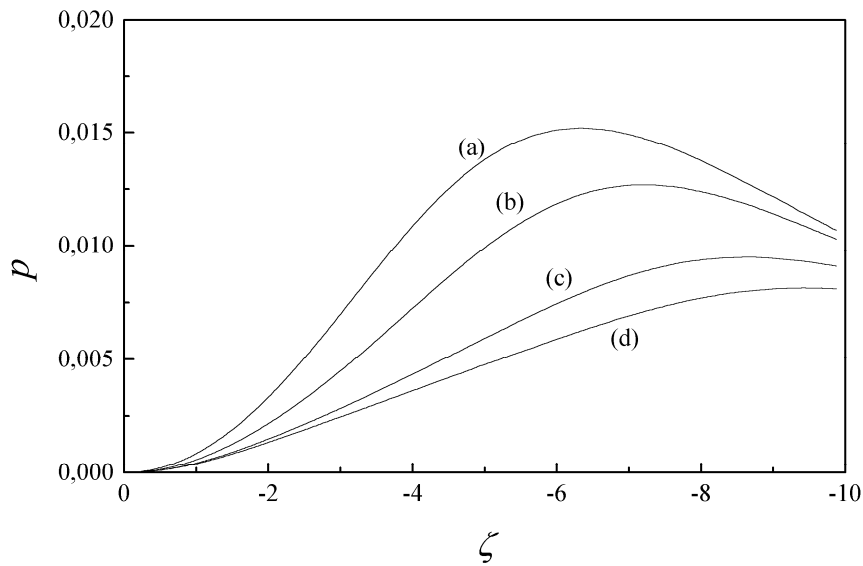


Figura 16.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelos 1 y 2) para $\kappa a = 32.9$ y diferentes razones de los coeficientes de arrastre del contraíón: (a) sin capa de Stern dinámica, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.

Efectivamente, la figura 16 ilustra este efecto sobre el coeficiente electroviscoso primario, conforme la razón entre los coeficientes de arrastre de los contraíones se modifica en las diferentes curvas. Cuando esta razón decrece, el coeficiente de arrastre en la capa de Stern llega a ser muy grande y la correspondiente movilidad iónica en la capa de Stern se reduce. Por consiguiente, el coeficiente electroviscoso primario p se incrementa, tendiendo al caso de ausencia de capa de Stern. (ii) hay pocas vacantes en la capa de Stern disponibles para la adsorción de contraíones ($eN_+ \rightarrow 0$).

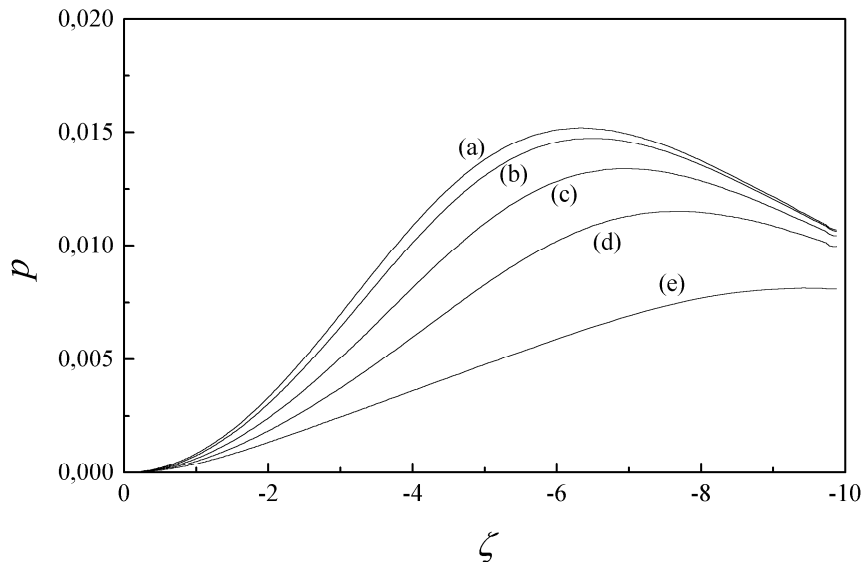


Figura 17.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelos 1 y 2) para $\kappa a = 32.9$ y diferentes valores de la carga máxima en la capa de Stern del contraíón: (a) sin capa de Stern dinámica, (b) 1, (c) 5, (d) 15, (e) $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

La figura 17 muestra el efecto en p de la variación de la densidad de vacantes en

la capa de Stern para los contraiones. El resultado del incremento de la densidad de vacantes para contraiones es aumentar el número de éstos en la capa de Stern y, consecuentemente, el número de iones móviles para el transporte. Observamos, por tanto, que p decrece y que el máximo se mueve a potenciales ζ más altos, se suaviza y desaparece eventualmente conforme N_+ crece. (iii) hay un débil enlace entre vacantes e iones (es decir, la constante de disociación K_+ es grande). La figura 18 muestra la variación del coeficiente electroviscoso primario con el potencial ζ , para diferentes valores de la constante de disociación de los contraiones.

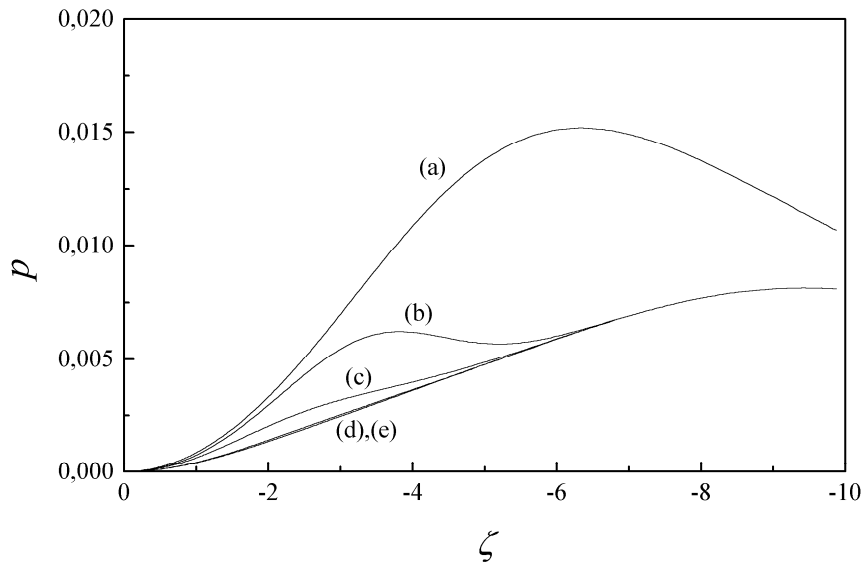


Figura 18.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelos 1 y 2) para $\kappa a = 32.9$ y diferentes constantes de disociación del contraión: (a) sin capa de Stern dinámica. Valores de pK_+ : (b) -1, (c) 0, (d) 1, (e) 2.

Cuando decrece la constante de disociación de los contraiones, el máximo de p se mueve hacia potenciales ζ más bajos, se suaviza y puede llegar a desaparecer. El incremento de la fuerza de enlace entre los contraiones y las vacantes superficiales aumentará el número de iones en la capa de Stern, llegando a la saturación a potenciales ζ más bajos. (iv) valores muy grandes de ζ llevan a una capa de Stern saturada y a un exceso de carga elevado en la dce. En este caso, las curvas para el problema que incluye la presencia de una capa de Stern dinámica deben converger a las que corresponden al problema sin capa de Stern.

Los resultados anteriormente mencionados se observan claramente en las figuras relativas a los modelos 1 y 2 de adsorción. En las figuras donde utilizamos el modelo 3 (figuras 19, 20 y 21) también se aprecian estos resultados, aunque vuelve a aparecer la agrupación de las diferentes curvas. En este caso, el coeficiente electroviscoso primario es menos dependiente (figura 19) del valor que tome la razón entre los coeficientes de arrastre del contraión a no ser que se efectúe el límite $\lambda_+ / \lambda_+^t (\beta_1) \rightarrow 0$ de forma mucho más drástica. Lo mismo puede decirse de la densidad de vacantes en la capa de Stern para los contraiones (figura 20). Sin embargo, sigue manteniéndose una dependencia marcada en la constante de disociación de los contraiones (figura 21). Esto es simplemente consecuencia de que la variación de la constante de disociación de los contraiones de una curva a otra es de varios órdenes de magnitud, puesto que lo que variamos es el logaritmo decimal de la constante de disociación.

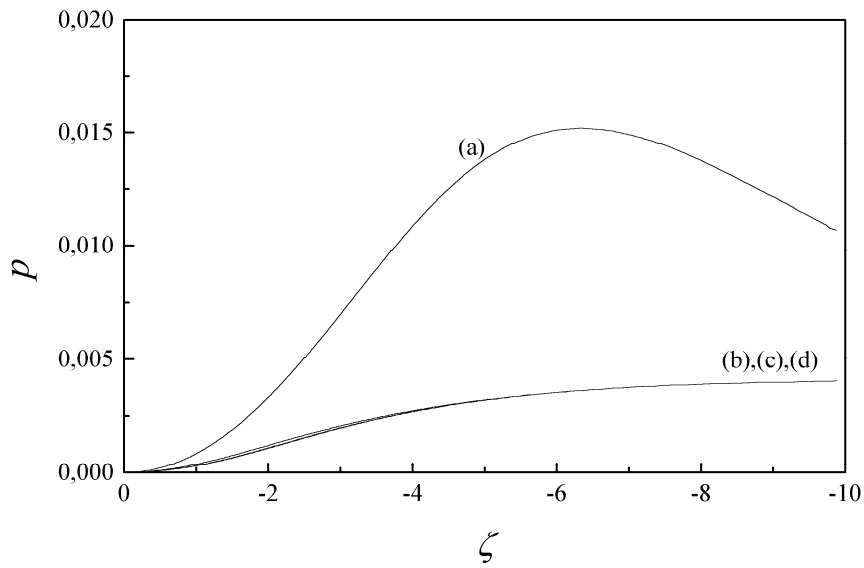


Figura 19.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 3) para $\kappa a=32.9$ y diferentes razones de los coeficientes de arrastre del contraión: (a) sin capa de Stern dinámica, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.

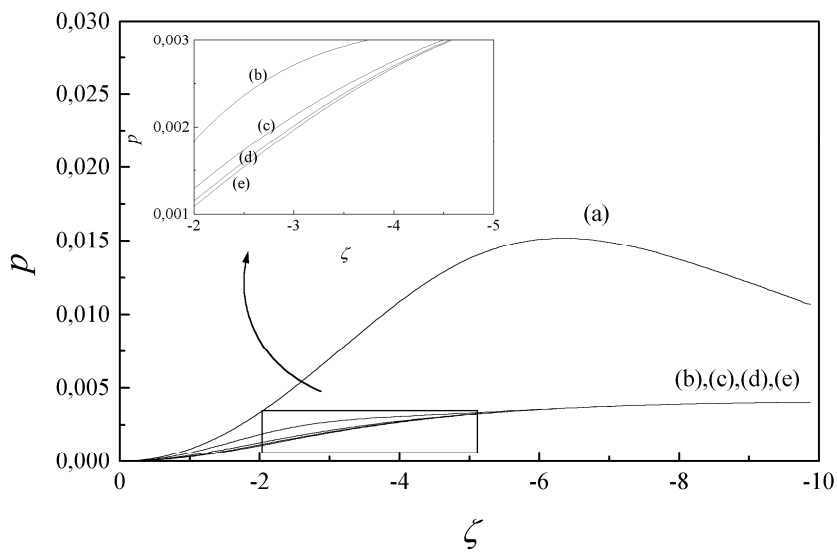


Figura 20.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 3) para $\kappa a=32.9$ y diferentes valores de la carga máxima en la capa de Stern del contraión: (a) sin capa de Stern dinámica, (b) 1, (c) 5, (d) 15, (e) 80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

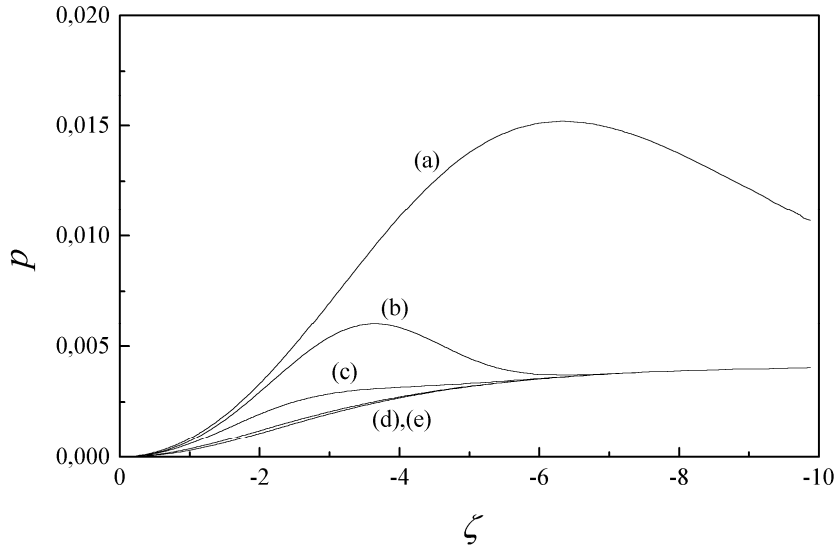


Figura 21.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 3) para $\kappa a=32.9$ y diferentes constantes de disociación del contraión: (a) sin capa de Stern dinámica. Valores de pK_+ : (b) -1, (c) 0, (d) 1, (e) 2.

2.4.3.2 Influencia de los parámetros del coión

Las figuras 22 a 28 representan el coeficiente electroviscoso primario frente al potencial ζ para un valor fijo del radio electrocinético $\kappa a=32.9$. En las figuras 22 y 23 se utilizan los modelos 1 y 2 de adsorción (los dos modelos arrojan los mismos resultados para estas figuras), en la figura 24 se utiliza el modelo 1, en la figura 25 se utiliza el modelo 2 y en las figuras 26, 27 y 28 se utiliza el modelo 3. Las figuras 22 y 26 muestran curvas correspondientes a diferentes valores de las razones entre los coeficientes de arrastre del coión, las figuras 23 y 27 muestran curvas correspondientes a diferentes valores de la carga máxima en la capa de Stern debida al coión y las figuras 24, 25 y 28 muestran curvas correspondientes a diferentes valores de la constante de disociación para el coión.

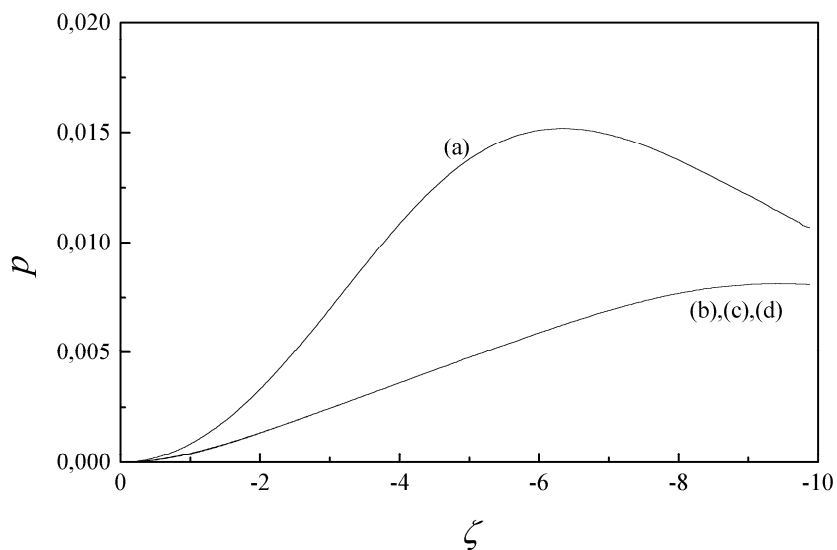


Figura 22.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelos 1 y 2) para $\kappa a=32.9$ y diferentes razones de los coeficientes de arrastre del coión: (a) sin capa de Stern dinámica, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.

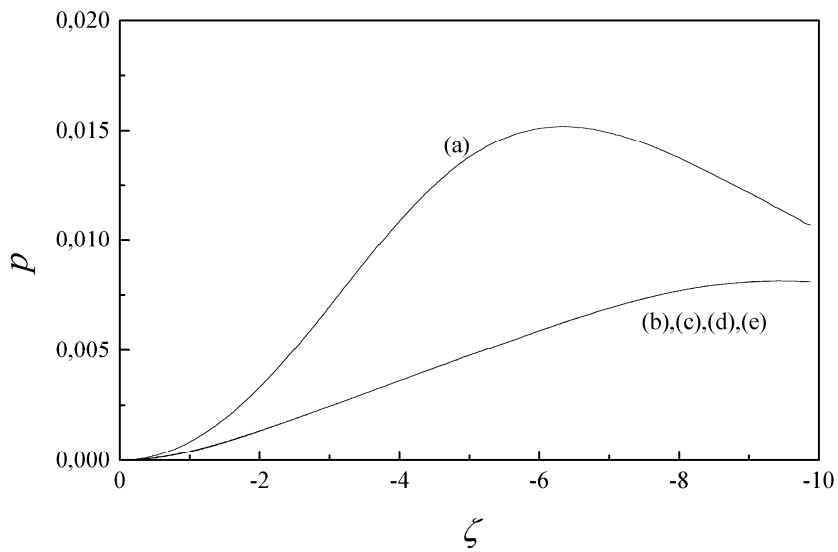


Figura 23.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelos 1 y 2) para $\kappa a = 32.9$ y diferentes valores de la carga máxima en la capa de Stern del coión: (a) sin capa de Stern dinámica, (b) 1, (c) 5, (d) 15, (e) $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

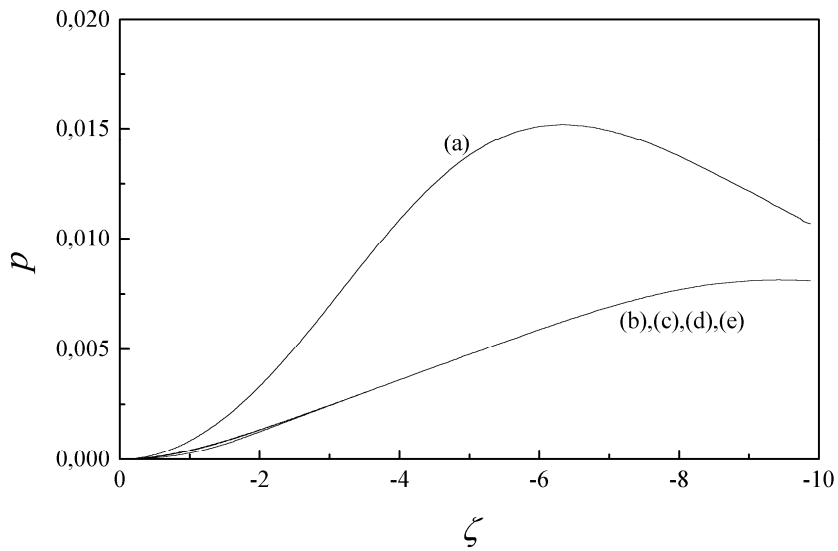


Figura 24.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 1) para $\kappa a = 32.9$ y diferentes constantes de disociación del coión: (a) sin capa de Stern dinámica. Valores de pK : (b) -1, (c) 0, (d) 1, (e) 2.

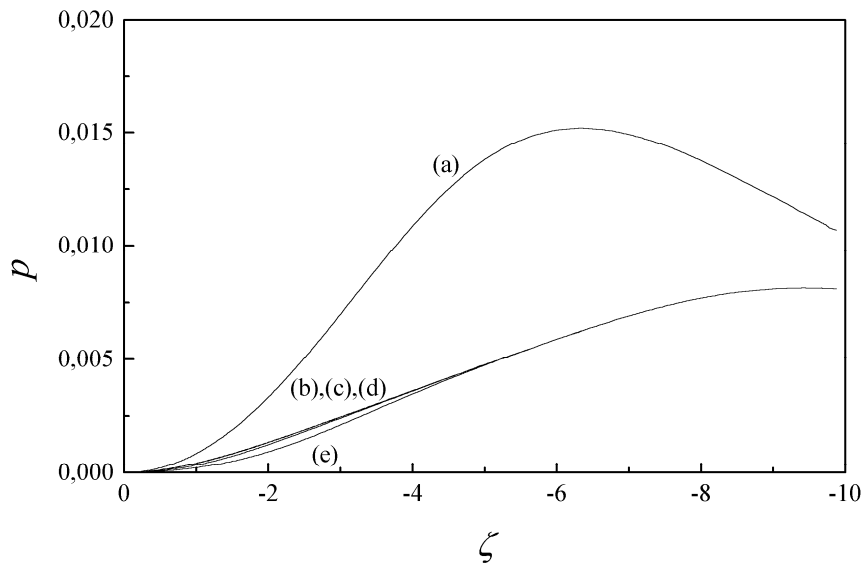


Figura 25.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 2) para $\kappa a=32.9$ y diferentes constantes de disociación del coión: (a) sin capa de Stern dinámica. Valores de pK : (b) -1, (c) 0, (d) 1, (e) 2.

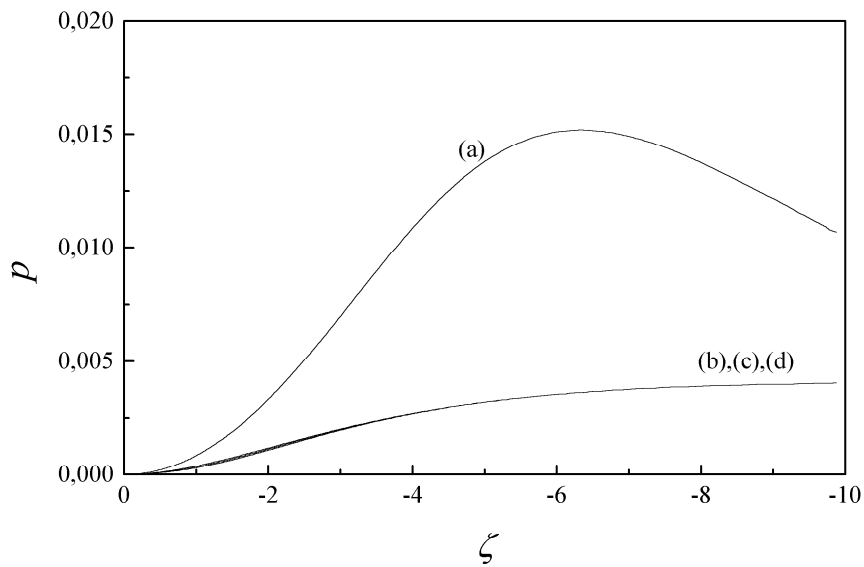


Figura 26.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 3) para $\kappa a=32.9$ y diferentes razones de los coeficientes de arrastre del coión: (a) sin capa de Stern dinámica, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.

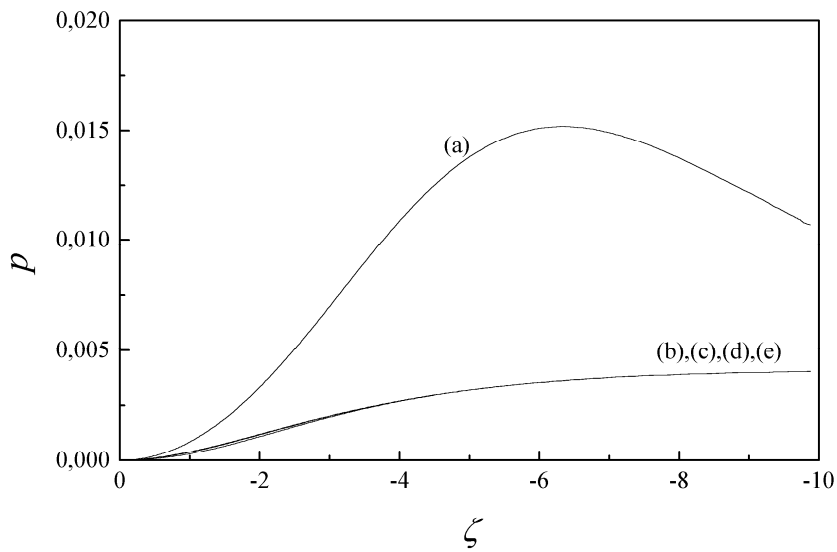


Figura 27.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 3) para $\kappa a = 32.9$ y diferentes valores de la carga máxima en la capa de Stern del coión: (a) sin capa de Stern dinámica, (b) 1, (c) 5, (d) 15, (e) 80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

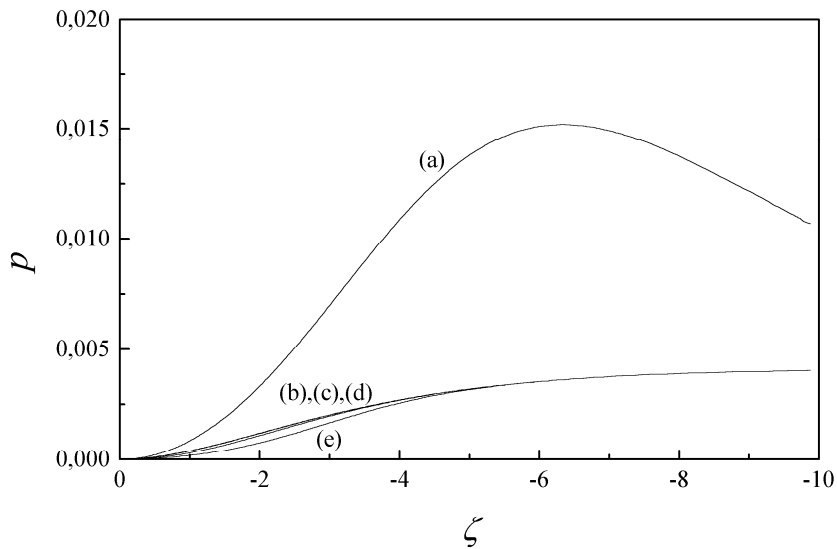


Figura 28.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional (modelo 3) para $\kappa a = 32.9$ y diferentes constantes de disociación del coión: (a) sin capa de Stern dinámica. Valores de pK : (b) -1, (c) 0, (d) 1, (e) 2.

Como se observa en todas las figuras, cuando los parámetros de la capa de Stern para los coiones varían, la influencia sobre las curvas correspondientes al modelo con capa de Stern dinámica es despreciable, debido a la escasa presencia de coiones adsorbidos en la capa de Stern. La diferencia que se aprecia entre estas curvas y las correspondientes al modelo sin capa de Stern es debida, casi exclusivamente, a la contribución de los contraiones adsorbidos. Comparando las figuras 22 a 25 con las figuras 26 a 28, encontramos de nuevo que el modelo 3 presenta una reducción mucho mayor que los otros modelos. La única diferencia que apreciamos entre los modelos 1 y 2 se observa en las figuras 24 y 25. En el modelo 2, el coeficiente electroviscoso primario parece depender ligeramente de la constante de disociación para el coión en el

intervalo $0 \leq \tilde{\zeta} \leq -4$ (curva (e) de la figura 25). Esto es consecuencia de que la densidad de carga en la capa de Stern debida a la presencia de coiones adsorbidos puede ser mucho mayor en el modelo 2 que en el modelo 1. Lo mismo ocurre cuando consideramos el modelo 3 (figura 28).

2.5 EXPRESIÓN ANALÍTICA PARA BAJOS POTENCIALES $\tilde{\zeta}$

En este apartado desarrollaremos una aproximación analítica para el cálculo del coeficiente electroviscoso primario cuando se tiene en cuenta la presencia de una capa de Stern dinámica. El resultado final es equivalente, como veremos, al obtenido por Booth (1950a) en su desarrollo del coeficiente electroviscoso primario en el caso en que la capa de Stern dinámica está ausente en el modelo.

En primer lugar, haremos un desarrollo de todas las funciones que intervienen en el problema en potencias del potencial zeta adimensional,

$$\tilde{\phi}_i = \tilde{\zeta} \tilde{\phi}_i^{(1)} + \tilde{\zeta}^2 \tilde{\phi}_i^{(2)} + \dots \quad (2.64)$$

$$\tilde{F} = \tilde{F}^{(0)} + \tilde{\zeta}^2 \tilde{F}^{(2)} + \dots \quad (2.65)$$

$$\tilde{\Psi}^0 = \tilde{\zeta} \tilde{\Psi}_{(1)}^0 + O(\tilde{\zeta}^2) = \tilde{\zeta} (\kappa a) \frac{e^{\kappa a - x}}{x} + O(\tilde{\zeta}^2) \quad (2.66)$$

$$\delta_i = \delta_i^{(0)} + \tilde{\zeta} \delta_i^{(1)} + O(\tilde{\zeta}^2) = \frac{\tilde{N}_i / \tilde{K}_i}{1 + \sum_{j=1}^N \frac{\tilde{c}_j}{\tilde{K}_j}} \frac{\tilde{\lambda}_i}{\tilde{\lambda}_i'(\beta_1)} + \tilde{\zeta} \delta_i^{(1)} + O(\tilde{\zeta}^2) \quad (2.67)$$

donde, en la última expresión, $\tilde{\lambda}_i'(\beta_1)$ es el coeficiente de arrastre adimensional en la capa de Stern y hemos utilizado las definiciones

$$\tilde{N}_i = \frac{z_i N_i}{a N_A \sum_{j=1}^N c_j z_j^2} \quad \tilde{K}_i = \frac{z_i K_i}{N_A \sum_{j=1}^N c_j z_j^2} \quad (2.68)$$

Al desarrollar el parámetro de la capa de Stern δ_i en potencias del potencial (ecuación (2.67)), hemos utilizado la expresión correspondiente al modelo 1 de adsorción.

Obtenemos, sustituyendo las expresiones (2.64-2.67) en las ecuaciones y condiciones de contorno (2.56-2.61) e igualando las potencias de $\tilde{\zeta}$, la jerarquía de ecuaciones

$$L_4 \tilde{F}^{(0)} = 0 \quad (2.69)$$

$$L_4 \tilde{F}^{(2)} = \frac{-2}{x^2} \left(\frac{d\tilde{\Psi}_{(1)}^0}{dx} \right) \sum_{i=1}^N \tilde{c}_i z_i \tilde{\phi}_i^{(1)} \quad (2.70)$$

$$L_2 \tilde{\phi}_i^{(1)} = \tilde{\lambda}_i z_i \left(\frac{d\tilde{\Psi}_{(1)}^0}{dx} \right) (x - 3\tilde{F}^{(0)}) \quad (2.71)$$

con las siguientes condiciones de contorno sobre la superficie de la partícula,

$$\tilde{F}^{(0)}(x) \Big|_{x=\kappa a} = \frac{\kappa a}{3}, \quad \frac{d\tilde{F}^{(0)}(x)}{dx} \Big|_{x=\kappa a} = \frac{1}{3} \quad (2.72)$$

$$\tilde{F}^{(2)}(x) \Big|_{x=\kappa a} = 0, \quad \frac{d\tilde{F}^{(2)}(x)}{dx} \Big|_{x=\kappa a} = 0 \quad (2.73)$$

$$\left. \frac{d\tilde{\phi}_i^{(1)}(x)}{dx} \right|_{x=\kappa a} - \frac{6\delta_i^{(0)}}{\kappa a} \tilde{\phi}_i^{(1)}(x) \Big|_{x=\kappa a} = 0 \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.74)$$

La solución de la ecuación (2.69) con la condición de contorno (2.72) es

$$\tilde{F}^{(0)} = \frac{5(\kappa a)^3}{6x^2} - \frac{(\kappa a)^5}{2x^4} \quad (2.75)$$

que representa el campo de velocidades alrededor de una esfera sin carga, proporcionando la contribución de Einstein a la viscosidad de la suspensión.

Insertando esta expresión en la ecuación (2.71), encontramos la función $\tilde{\phi}_i^{(1)}$ que satisface la condición de contorno (2.74) como

$$\tilde{\phi}_i^{(1)} = \tilde{\lambda}_i z_i \left\{ (\kappa a)^4 \frac{H'(\kappa a) - \frac{6\delta_i^{(0)}}{\kappa a} H(\kappa a)}{3(1 + 2\delta_i^{(0)})x^3} + H(x) \right\} \quad (2.76)$$

La función $H(x)$ es la solución particular de la ecuación (2.71),

$$H(x) = \frac{-1}{480} \frac{b}{x^4} e^b \left\{ e^{-x} (30b^3(x^5 - x^4 + 2x^3 - 6x^2 - 16x) - b^5(x^5 - x^4 + 2x^3 - 6x^2 + 24x - 120) + 480(x^4 + 3x^3 + 6x^2 + 6x)) + (b^2 - 30)b^3 x^6 \text{Ei}(x) \right\} \quad (2.77)$$

donde $b = \kappa a$ y $\text{Ei}(x)$ es la integral exponencial,

$$\text{Ei}(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \quad (2.78)$$

Introduciendo la expresión (2.76) en la ecuación (2.70), obtenemos

$$L_4 \tilde{F}^{(2)} = \frac{-2}{x^5} \left(\frac{d\tilde{\Psi}_{(1)}^0}{dx} \right) \left\{ \frac{b^4}{3} H'(b)A - 2b^3 H(b)B + x^3 H(x)C \right\} \quad (2.79)$$

donde hemos definido las magnitudes

$$A = \sum_{i=1}^N \frac{z_i^2 \tilde{\lambda}_i \tilde{c}_i}{1 + 2\delta_i^{(0)}} \quad B = \sum_{i=1}^N \frac{z_i^2 \tilde{\lambda}_i \tilde{c}_i \delta_i^{(0)}}{1 + 2\delta_i^{(0)}} \quad C = \sum_{i=1}^N z_i^2 \tilde{\lambda}_i \tilde{c}_i \quad (2.80)$$

La solución de la ecuación (2.79) que satisface la condición de contorno (2.73) es

$$\tilde{F}^{(2)}(x) = -\frac{b^3 \left[G'(b) + \frac{4G(b)}{b} \right]}{2x^2} + \frac{b^5 \left[G'(b) + \frac{2G(b)}{b} \right]}{2x^4} + G(x) \quad (2.81)$$

donde $G(x)$ es la solución particular de la ecuación (2.79). $\tilde{F}^{(2)}(x)$ representa la primera corrección a la velocidad causada por las fuerzas eléctricas. Estamos interesados en el desarrollo de $\tilde{F}^{(2)}(x)$ cuándo $x \rightarrow \infty$ y, en particular, en el coeficiente del término x^{-2} del desarrollo, que puede ser escrito en la forma

$$-\frac{b^3}{2} \left[G'(b) + \frac{4G(b)}{b} \right] = -\frac{b^3}{2} \left[\frac{1}{x^4} \frac{d}{dx} (x^4 G(x)) \right]_{x=b} \equiv -\frac{b^3}{2} L(x) \Big|_{x=b} \quad (2.82)$$

A partir de la ecuación (2.79), $L(x)$ es la solución particular de

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{x^4} \frac{d}{dx} \left(x^4 \frac{d}{dx} L(x) \right) \right] = \frac{-2}{x^5} \left(\frac{d\tilde{\Psi}_{(1)}^0}{dx} \right) \times$$

$$\left\{ \frac{b^4}{3} H'(b)A - 2b^3 H(b)B + x^3 H(x)C \right\} \quad (2.83)$$

y obtenemos, integrando esta ecuación e insertando $x=b$,

$$L(b) = -8\pi C(1+b)^2 Z(b) + \frac{5}{3} BZ_2(b) \quad (2.84)$$

donde $Z(b)$ es una función complicada proporcionada por Booth (1950) y

$$Z_2(b) = \frac{b^2}{172800} (b^5 - b^4 - 28b^3 + 24b^2 - 36b + 60 - (b^2 - 30)b^4 e^b \text{Ei}(b))^2 \quad (2.85)$$

Finalmente, el coeficiente electroviscoso primario viene dado por la expresión

$$p = \left\{ \frac{24\pi}{5} C(1+b)^2 Z(b) - Z_2(b)B \right\} \zeta^2 \quad (2.86)$$

Se demuestra directamente que recuperamos el resultado de Booth cuando no se considera la capa de Stern dinámica en el problema ($B=0$). Nótese que el segundo término de la expresión (2.86) es negativo y que, consecuentemente, el efecto electroviscoso primario se reduce cuando tenemos en cuenta la contribución de los iones móviles dentro de la capa de Stern.

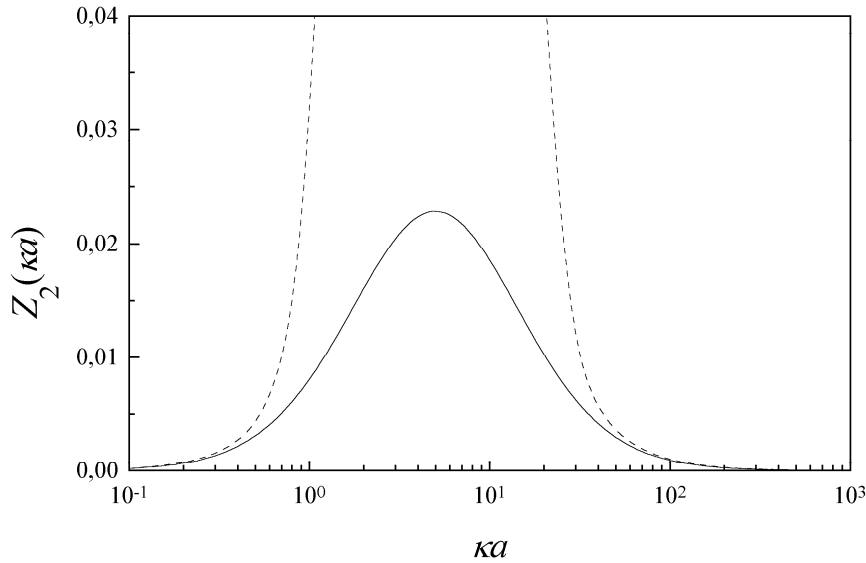


Figura 29.- Función $Z_2(\kappa a)$ (línea continua) y formas límite para valores de κa bajos y altos (líneas punteadas).

En la figura 29 mostramos la función del radio electrocinético $Z_2(\kappa a)$, que es la responsable de la contribución de los iones de la capa de Stern al coeficiente electroviscoso primario. Las formas límite para valores de κa bajos y altos son, respectivamente,

$$Z_2(b) \approx \frac{b^2}{1200} (29b^2 - 30b + 25), \quad b = \kappa a < 0.5 \quad (2.87)$$

$$Z_2(b) \approx \frac{12}{b^2} \left(1 - \frac{13}{b} + \frac{147}{b^2} + \frac{1680}{b^3} + \frac{20160}{b^4} - \frac{257040}{b^5} - \right.$$

$$\left. -\frac{831600}{b^6} + \frac{9979200}{b^7} \right)^2, \quad b > 70 \quad (2.88)$$

Nótese que la función $Z_2(\kappa a)$ tiende a cero en los límites de κa bajo y alto, existiendo una influencia marcada de la capa de Stern dinámica entre $\kappa a=0.6$ y $\kappa a=80$. El máximo está localizado en $\kappa a=5$. La función de Booth $Z(\kappa a)$ tiene las expresiones límite

$$Z(b) \approx \frac{1}{200\pi b} + \frac{11b}{3200\pi}, \quad b \ll 1 \quad (2.89)$$

$$Z(b) \approx \frac{3}{2\pi b^4}, \quad b \gg 1 \quad (2.90)$$

El comportamiento límite para bajo κa se explica mediante el hecho de que una capa eléctrica difusa muy extensa genera la contribución dominante sobre el efecto electroviscoso primario, haciendo despreciable la debida a la presencia de la capa de Stern. Para κa alto, la doble capa eléctrica es muy delgada, y los flujos iónicos tangenciales en la capa de Stern pueden llegar a ser comparables con los flujos iónicos en la nube de carga justo fuera de la capa de Stern. En este límite,

$$p(b, \zeta) \approx \left(\frac{36C}{5} - 12B \right) \frac{\zeta^2}{b^2} + O(b^{-3}) \quad (2.91)$$

De la ecuación (2.80) se encuentra que $B < C/2$. Por tanto, el efecto electroviscoso primario puede llegar a ser pequeño si los iones de la capa de Stern son suficientemente móviles y la capa difusa delgada, pero nunca se anula.

De la forma del parámetro B (ecuaciones (2.80) y (2.67)) se deduce que la dependencia del coeficiente electroviscoso primario con el producto κa desaparece cuando tenemos en cuenta la capa de Stern dinámica, contrariamente a lo que se encuentra en su ausencia. De hecho, la dependencia se establece ahora con el radio de la partícula y con la longitud de Debye separadamente, como fue observado previamente en los resultados numéricos.

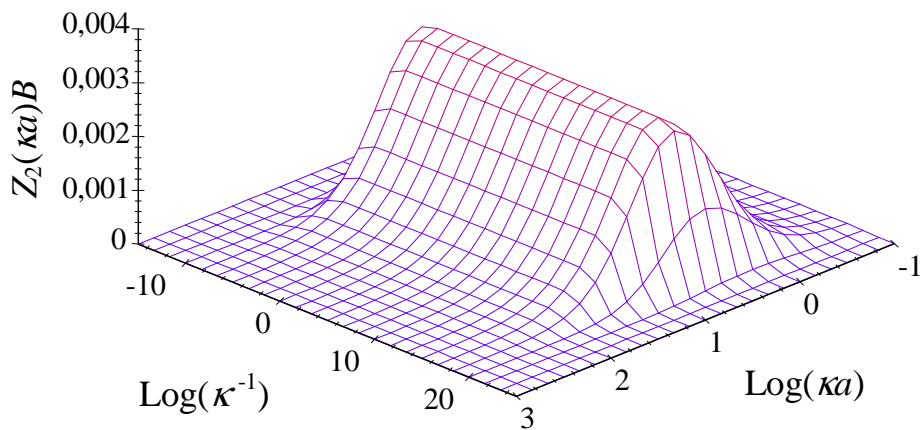


Figura 30.- El término de contribución de la capa de Stern, $Z_2(\kappa a)B$, en función de κa y de la longitud de Debye κ^{-1} (expresada en metros).

La figura 30 representa el término de la capa de Stern $Z_2(\kappa a)B$ mostrando la dependencia separada en κa y en la longitud de Debye cuando consideramos un electrolito de la forma $A_{|z_2|}B_{|z_1|}$, donde z_1 y z_2 son las valencias de las especies iónicas A y B, respectivamente. Los datos usados para generar las figuras 30-34 se muestran en la tabla 1 (con excepción de la carga máxima para los iones en la capa de Stern, que se ha fijado en $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). En este caso,

$$\tilde{c}_i = \frac{z_i}{|z_i|(|z_1| + |z_2|)} \quad (2.92)$$

$$\delta_i^{(0)} = \frac{\frac{N_i}{(\kappa a)K_i} \frac{\tilde{\lambda}_i}{\tilde{\lambda}_i'(\beta_1)}}{\kappa^{-1} + \frac{\epsilon k T}{e^2 \kappa^{-1} (|z_1| + |z_2|)} \left(\frac{1}{|z_1|K_1} + \frac{1}{|z_2|K_2} \right)} \quad (2.93)$$

Nótese que cuando κa permanece fijo, el término de la capa de Stern $Z_2(\kappa a)B$ varía con la longitud de Debye κ^{-1} solo para $\kappa^{-1} < 10^{-8}$ m o para valores irrealísticamente elevados $\kappa^{-1} > 10^{18}$ m. A valores intermedios de κ^{-1} el análisis presentado para $\zeta \ll 1$ predice que el efecto de la capa de Stern dinámica es relativamente insensible frente a cambios en κ^{-1} (para κa fijo). Sin embargo, en los resultados numéricos expuestos anteriormente hemos encontrado que la corrección de la capa de Stern dinámica posee una dependencia más amplia con el espesor de la capa difusa, especialmente a valores altos del potencial ζ .

En los resultados numéricos también encontramos que el coeficiente electroviscoso primario no depende sensiblemente de los parámetros del coión en la capa de Stern. Observamos, en las expresiones (2.80), (2.92) y (2.93) para B , \tilde{c}_i y $\delta_i^{(0)}$, que los contraiones y coiones juegan ahora un papel simétrico en la expresión analítica, ya que $\delta_i^{(0)}$ no depende del potencial ζ . Analizando la ecuación (2.51) podemos ver que los signos que acompañan al potencial en las funciones exponenciales son opuestos para contraiones y coiones, apareciendo así la asimetría observada en los resultados numéricos. Sería necesario, por consiguiente, llegar hasta órdenes más altos en el potencial zeta para recuperar el papel asimétrico de los iones, como sugiere la ecuación (2.67).

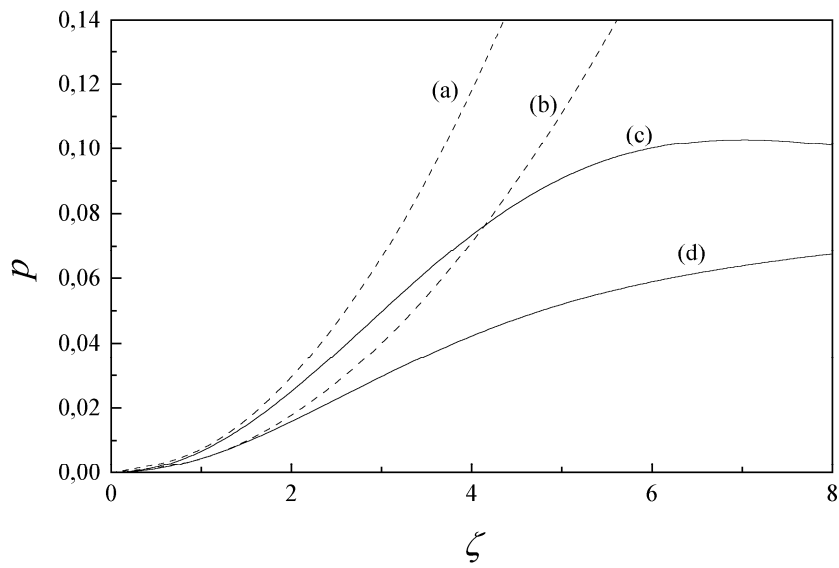


Figura 31.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional para $\kappa a=5$. (a,c) sin capa de Stern dinámica ($B=0$), (b,d) $B=0.13$; (a,b) expresión analítica (2.), (c,d) resultados numéricos.

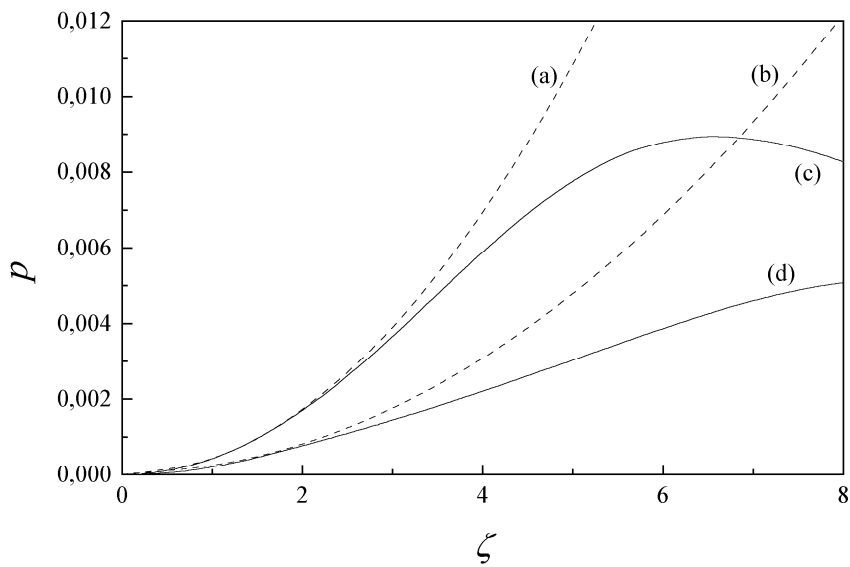


Figura 32.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional para $\kappa a=50$. (a,c) sin capa de Stern dinámica ($B=0$), (b,d) $B=0.13$; (a,b) expresión analítica (2.), (c,d) resultados numéricos.

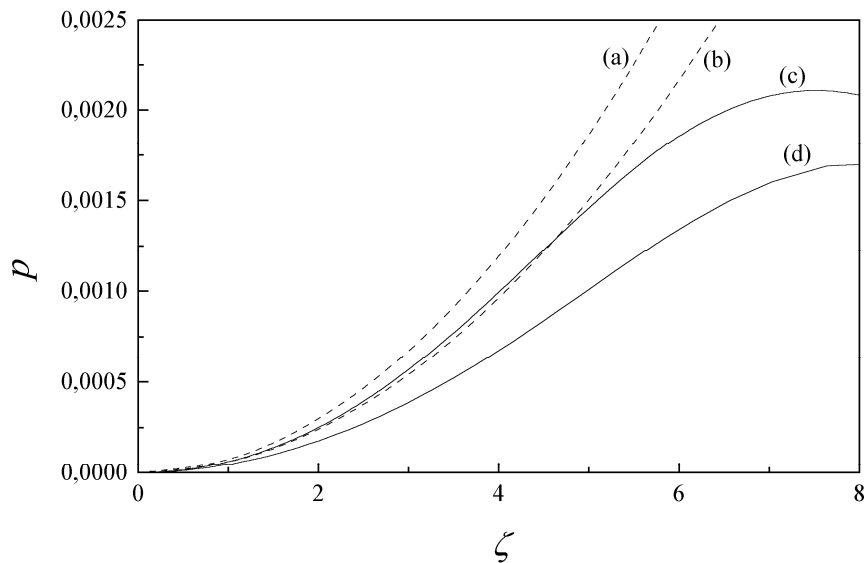


Figura 33.- Coeficiente electroviscoso primario en función del potencial zeta adimensional para $\kappa a=150$. (a,c) sin capa de Stern dinámica ($B=0$), (b,d) $B=0.13$; (a,b) expresión analítica (2.), (c,d) resultados numéricos.

Las figuras 31, 32 y 33 muestran la comparación del coeficiente electroviscoso primario calculado mediante la expresión analítica y el predicho por la resolución numérica de las ecuaciones completas (válido para potencial ζ arbitrario), en los casos de ausencia y presencia de una capa de Stern dinámica. La figura 31 ($\kappa a=5$) y la figura 33 ($\kappa a=150$) muestran buen acuerdo entre el análisis y las predicciones numéricas hasta $\zeta=1$. En la figura 32, para $\kappa a=50$, encontramos acuerdo hasta potenciales más altos $\zeta \approx 2$.

Finalmente, representamos en la figura 34 la desviación entre el coeficiente electroviscoso primario calculado a partir de la expresión analítica y el procedente del cálculo numérico ($p_{num}/p_{analítico}$) como función del potencial ζ para $\kappa a=5$, 50 y 150. Para potenciales altos esta razón tiende a cero en todos los casos porque la expresión analítica es una función cuadráticamente creciente del potencial ζ . Para potenciales bajos y $\kappa a=5$ (curva (a)) la desviación se produce lentamente en dirección negativa, es decir, los resultados analíticos están por encima de los numéricos. Aumentando κa , la desviación pasa a ser positiva (curva (b), $\kappa a=50$) y negativa de nuevo (curva (c), $\kappa a=150$).

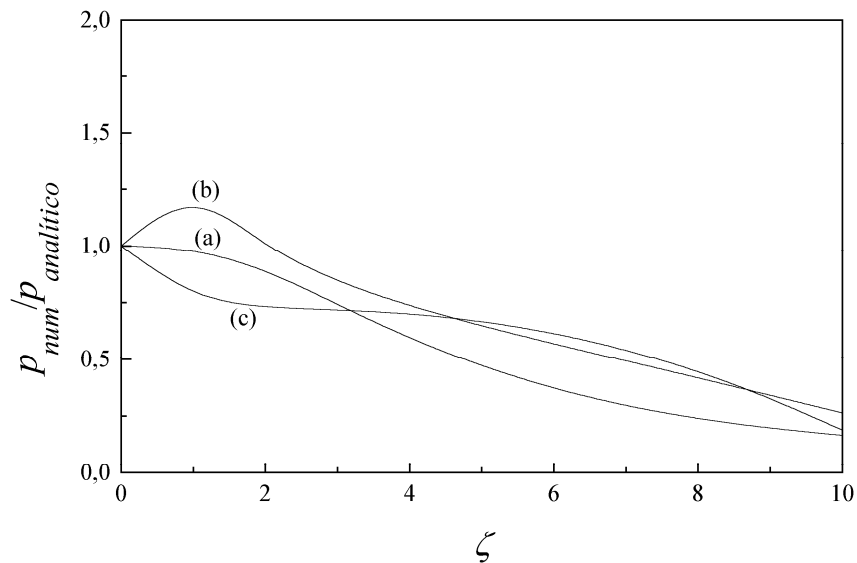


Figura 34.- Razón entre el coeficiente electroviscoso primario numérico, p_{num} y el resultado analítico, $p_{analitico}$ en función del potencial zeta adimensional para (a) $\kappa a=5$, (b) $\kappa a=50$, (c) $\kappa a=150$.

2.6 BIBLIOGRAFÍA

- Booth, F. (1950a). *Proc. Roy. Soc. A*, **203**, 533.
 Booth, F. (1950b). *Proc. Roy. Soc. A*, **203**, 514.
 Einstein, A. (1906). *Ann. Physik*, **19**, 289.
 Einstein, A. (1911). *Ann. Physik*, **34**, 591.
 Hinch, E.J., y Sherwood, J.D. (1983). *J. Fluid Mech.*, **132**, 337.
 Krasny-Ergen, W. (1936). *Kolloid Z.*, **74**, 172.
 Landau, L.D. y Lifshitz, E.M. (1956). "Fluid Mechanics". Pergamon Press.
 Lever, D.A. (1979). *J. Fluid Mech.*, **92**, 421.
 Mangelsdorf, C. S. y White, L. R. (1990). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(16), 2858.
 O'Brien, R.W. y White, L.R. (1978). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1607.
 Rubio-Hernández, F.J., Ruiz-Reina, E. y Gómez-Merino, A.I. (1998). *J. Colloid and Interface Sci.*, **206**, 334.
 Russel, W.B. (1978). *J. Fluid Mech.*, **85**, 673.
 Sherwood, J.D. (1980). *J. Fluid Mech.* **101**, 609.
 Sherwood, J.D., Rubio-Hernández, F.J. y Ruiz-Reina, E. (2000). Enviado para su publicación a *J. Colloid and Interface Sci.*
 von Smoluchowski, M. (1916). *Kolloid Z.*, **18**, 194.
 Watterson, I.G. y White, L.R. (1981). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1115.

CAPÍTULO 3

Suspensiones de poliestireno y de alúmina

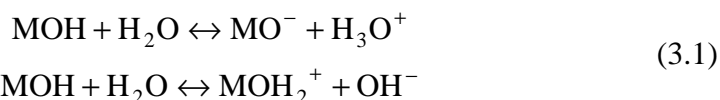
3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo presentaremos los procesos de síntesis, cuando sea pertinente, y la caracterización y limpieza de los sistemas experimentales utilizados en el trabajo, así como una breve descripción de las técnicas experimentales utilizadas para la determinación de las magnitudes físicas empleadas en este estudio. Disponemos de dos tipos de suspensiones: látex de poliestireno (coloide orgánico polimérico) y suspensiones de alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, coloide inorgánico de tipo óxido metálico). Sus características aparecen claramente diferenciadas:

- (i) la densidad de carga superficial de las partículas de poliestireno es prácticamente independiente del pH de la suspensión, al menos en un intervalo de pH relativamente amplio, mientras que en el caso de las suspensiones de alúmina, el valor de la densidad de carga superficial depende fuertemente de la acidez del medio dispersante, encontrándose, incluso, inversiones en el signo de dicha carga. Esta diferencia proviene de los distintos mecanismos de carga que presenta cada tipo de suspensión.
- (ii) el proceso de síntesis de los látices de poliestireno produce partículas que podemos considerar casi perfectamente esféricas (ver micrográficas de los látices de poliestireno) y con un alto grado de monodispersidad, mientras que las partículas de alúmina poseen una geometría irregular, con cavidades y abultamientos, además de una alta polidispersidad.

La densidad de carga superficial de las partículas de poliestireno se debe a la presencia de grupos ionogénicos cargados que están ligados fuertemente en la superficie de las mismas. Estos grupos provienen del iniciador de la reacción de polimerización y quedan adsorbidos en la superficie tras el proceso de síntesis.

En cambio, cuando un óxido metálico se pone en contacto con agua, aparece una densidad de carga superficial por transferencia de protones con el medio líquido, descrita por las reacciones (Hunter, 1986)



donde M representa el catión metálico. La primera ecuación corresponde a la aparición de una densidad de carga negativa en la superficie de la partícula y la segunda a una densidad de carga positiva. La presencia de grupos hidroxilo en la superficie de los óxidos metálicos ha sido ampliamente demostrada mediante espectroscopía infrarroja. Estos grupos pueden ser eliminados por calentamiento, pero siempre aparecen cuando la superficie se encuentra en contacto con agua.

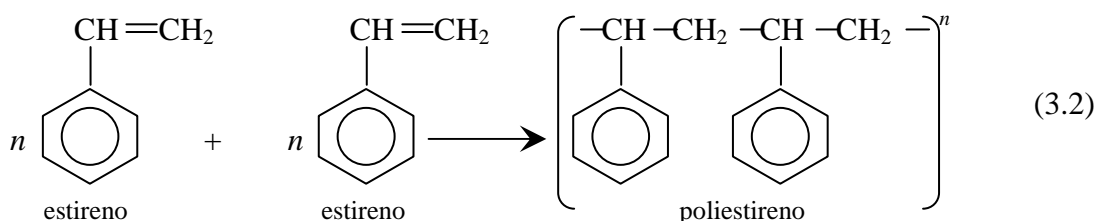
El predominio de una reacción u otra dependerá de la concentración de iones hidronio e hidroxilo presentes en el medio, es decir, del pH de la suspensión. Debido al papel que juegan en el signo y valor de la carga superficial, los iones OH^- y H^+ se denominan *iones determinantes del potencial*.

Todos los productos químicos utilizados en la parte experimental de esta tesis fueron de grado analítico.

El agua utilizada en las reacciones de síntesis y en la preparación de todas las disoluciones y suspensiones fue purificada mediante un sistema (Millipore) de ósmosis inversa seguida de percolación a través de carbón y resinas intercambiadoras de iones.

3.2 SÍNTESIS DE LOS LÁTICES DE POLIESTIRENO SULFATO LP-1 Y LP-2

Los látices de poliestireno monodisperso tipo sulfato LP-1 y LP-2 utilizados en este trabajo fueron preparados mediante el método de Goodwin y col. (1974). Con este método se obtiene un látex de poliestireno sin la presencia de tensioactivos en el proceso de síntesis, lo que nos permite contar con un coloide modelo donde no tendremos que tener en cuenta la adsorción de dicho elemento en la superficie de las partículas. Este hecho constituye una razón adicional para la utilización de este tipo de látex, aparte de la gran monodispersidad y esfericidad de las partículas así obtenidas. El poliestireno es un polímero de adición que procede de la polimerización de estireno (hidrocarburo aromático vinilbenceno), consistente en la apertura del doble enlace del grupo vinilo:



La primera etapa de iniciación se consigue mediante la introducción de iones iniciadores en forma de radicales libres en la emulsión de estireno en agua (Furusawa y col., 1972; Kotera y col., 1970).

El proceso de síntesis de los látices LP-1 y LP-2 es el siguiente. En un reactor esférico de 4 bocas y 2 litros de capacidad, sumergido en un baño termostatzado a 80 °C, se coloca una varilla agitadora a 1 cm del fondo. Se vierte una disolución acuosa de KCO_3H (buffer) y se conecta la agitación a 350 r.p.m. Para evitar la evaporación del agua por efecto de la temperatura se dispone de un serpentín condensador situado en una de las bocas de apertura del reactor. Se añade, a continuación, un cierto volumen de monómero estireno, previamente destilado, se conecta la agitación y se aguarda durante unos 15 minutos hasta que la temperatura se estabilice. Finalmente añadimos el iniciador, que consiste en una disolución acuosa de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. La mezcla se deja en agitación durante 24 horas. Todo el proceso de síntesis se realiza en atmósfera inerte de N_2 . Las condiciones particulares de cada síntesis pueden encontrarse en las tablas 1 y 2. La concentración de iniciador indicada corresponde a la existente en el volumen final en el reactor.

Tabla 1.- Condiciones de síntesis del látex de poliestireno LP-1.

Buffer	Volumen estireno	Iniciador	Volumen final
$[\text{KCO}_3\text{H}]=10^{-4} \text{ M}$ $V=1200 \text{ ml}$	143 ml	$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $V_{\text{añadido}}=90 \text{ ml}$	1433 ml

Tabla 2.- Condiciones de síntesis del látex de poliestireno LP-2.

Buffer	Volumen estireno	Iniciador	Volumen final
$[\text{KCO}_3\text{H}]=10^{-4} \text{ M}$ $V=900 \text{ ml}$	100 ml	$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $V_{\text{añadido}}=100 \text{ ml}$	1100 ml

3.3 LÁTEX SULFONATO LP-3

El látex de poliestireno tipo sulfonato utilizado en nuestro estudio nos fue suministrado por el Dr. J.M. Peula García (Universidad de Málaga).

El proceso de síntesis de este tipo de látex se describe en su tesis doctoral (Peula-García, 1995), por lo que prescindiremos de repetirlo aquí. El radio de las partículas del látex, que denominaremos LP-3, es de 106 ± 5 nm y su densidad de carga superficial es de $-6.85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Los látices sulfonato presentan en su superficie grupos sulfato y sulfonato.

3.4 ALÚMINA A-1

La alúmina utilizada en este estudio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) fue suministrada por la empresa Goodfellow Cambridge Ltd. Este material es suministrado en forma de polvo seco de alúmina con un grado de pureza del 99.995%.

3.5 LIMPIEZA DE LAS SUSPENSIONES 'MADRE'

3.5.1 Látex sulfato LP-1 y LP-2

Los látices, una vez finalizada la reacción de síntesis, fueron filtrados por lana de vidrio con el fin de eliminar los grumos producidos durante su sintetización. Posteriormente fueron sometidos a dos procesos de limpieza consecutivos: a) Centrifugación y redispersión y b) lavado con resinas intercambiadoras de iones (van der Hul y Vanderhoff, 1968).

La centrifugación y redispersión consisten en la sedimentación de las partículas de poliestireno mediante una centrifugadora (Centrífuga Beckman, de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga), desechando el sobrenadante mediante decantación y redispersando las partículas en agua bidestilada. Una vez redispersado el látex, se vuelve a repetir el proceso hasta que la conductividad del sobrenadante sea aproximadamente igual a la del agua bidestilada utilizada. En este momento se considera que se han eliminado los restos iónicos y de monómero que podían permanecer tras el proceso de síntesis en el medio dispersante.

Las condiciones relativas a los ciclos de centrifugación y redispersión se muestran en la tabla 3. La conductividad del agua bidestilada es de $1.45 \mu\text{S}/\text{cm}$.

El lavado con resinas intercambiadoras de iones consiste en la sustitución de iones de la suspensión por los iones presentes en la resina. La resina intercambia los cationes presentes en el medio por iones H^+ y los aniones por iones OH^- . Los contraiones provenientes de los electrolitos utilizados en la reacción de síntesis resultan afectados por esta sustitución, hecho que resultará esencial tener en cuenta, puesto que los contraiones añadidos contribuyen en gran medida a la conductividad de las suspensiones, y es necesario conocer su naturaleza. En nuestro caso, al realizar el lavado con resinas intercambiadoras, los contraiones que quedan en la suspensión contrarrestando la carga superficial de las partículas son iones H^+ .

Las resinas son lavadas en agua bidestilada a 70°C y dejadas enfriar durante una hora, eliminando posteriormente el sobrenadante. La cantidad de resina total empleada para el látex es el doble en peso que el de partículas de poliestireno que se encuentran en la suspensión. Los látices, junto con las resinas, se mantuvieron en un agitador orbital Rotabit (PSelecta) durante una hora a una velocidad de agitación de 60 r.p.m. Después se eliminó la resina mediante filtración y se almacenaron los látices, concluido

ya el proceso de limpieza, en el frigorífico.

Tabla 3.- Centrifugación y redispersión de los látices LP-1 y LP-2.

Látex	nº de ciclos centrifugación-redispersión	Velocidad centrifugación	Conductividad final sobrenadante
LP-1	5	8000 r.p.m.	1.95 $\mu\text{S}/\text{cm}$
LP-2	4	8000 r.p.m.	2.03 $\mu\text{S}/\text{cm}$

3.5.2 Suspensiones de alúmina A-1

Es necesaria la eliminación de sales solubles u otras impurezas que pueden estar presentes en el polvo de alúmina antes de su utilización en la preparación de las suspensiones experimentales. Para conseguir esto, el polvo comercial de alúmina fue dializado en agua bidestilada durante siete días, siendo este agua reemplazada al comienzo y al final de cada día (Zhang y col., 1994). Más tarde, la alúmina se dejó sedimentar durante 24 horas. La suspensión así obtenida fue filtrada a través de un filtro con tamaño de poro de 0.1 μm , secada y almacenada en su forma seca para prevenir cualquier traza de contaminación proveniente de electrolitos o silicatos solubles disueltos en el agua. Este polvo de alúmina lavado es el que se utiliza posteriormente para preparar las distintas suspensiones experimentales.

3.6 TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS

3.6.1 Látex sulfato LP-1 y LP-2

El tamaño de las partículas de poliestireno de los látices LP-1 y LP-2 fue obtenido mediante Microscopía Electrónica de Transmisión en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga. En las figuras 1 y 2 se muestran micrografías del látex LP-1 y en las figuras 3 y 4, micrografías del látex LP-2.

El radio de las partículas se determina directamente sobre las micrografías mediante series de medidas del diámetro realizadas con un calibre (precisión 1/20 mm). Los radios de partículas así determinados resultaron ser 167 ± 2 nm para el látex LP-1 y 209 ± 3 nm para el látex LP-2.

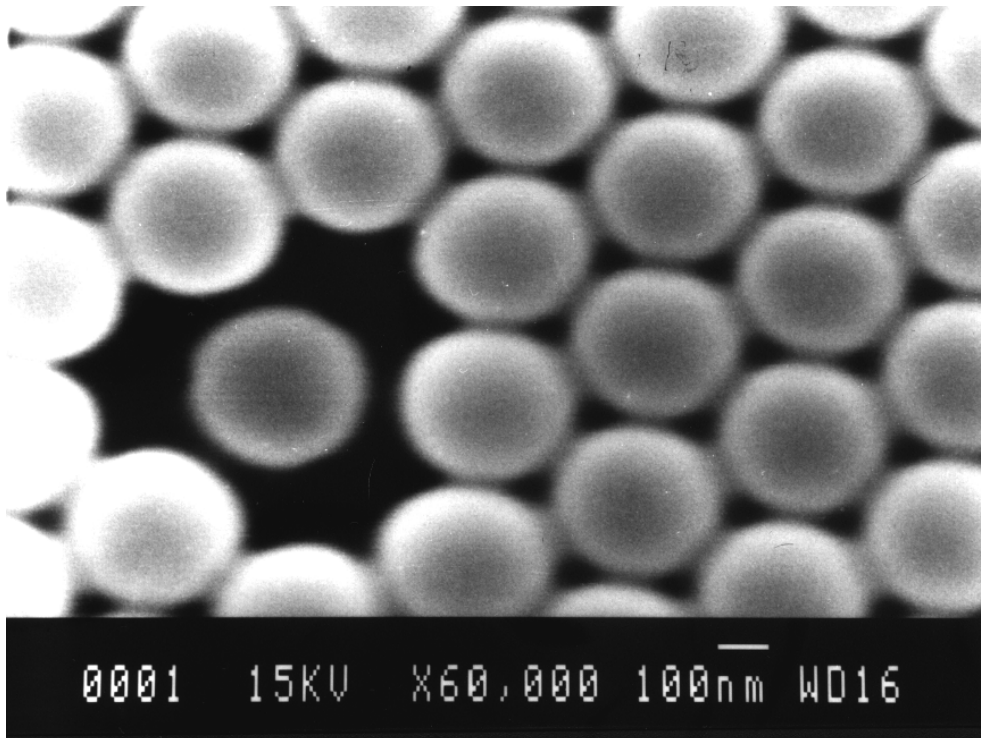


Figura 1.- Micrografía del látex LP-1.

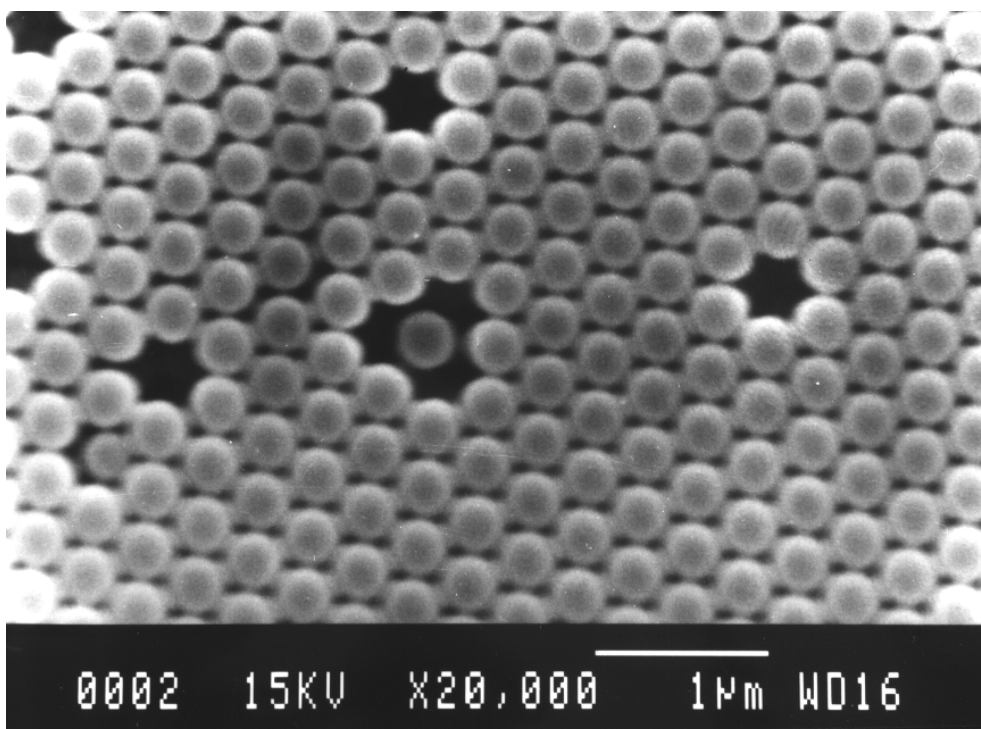


Figura 2.- Micrografía del látex LP-1.

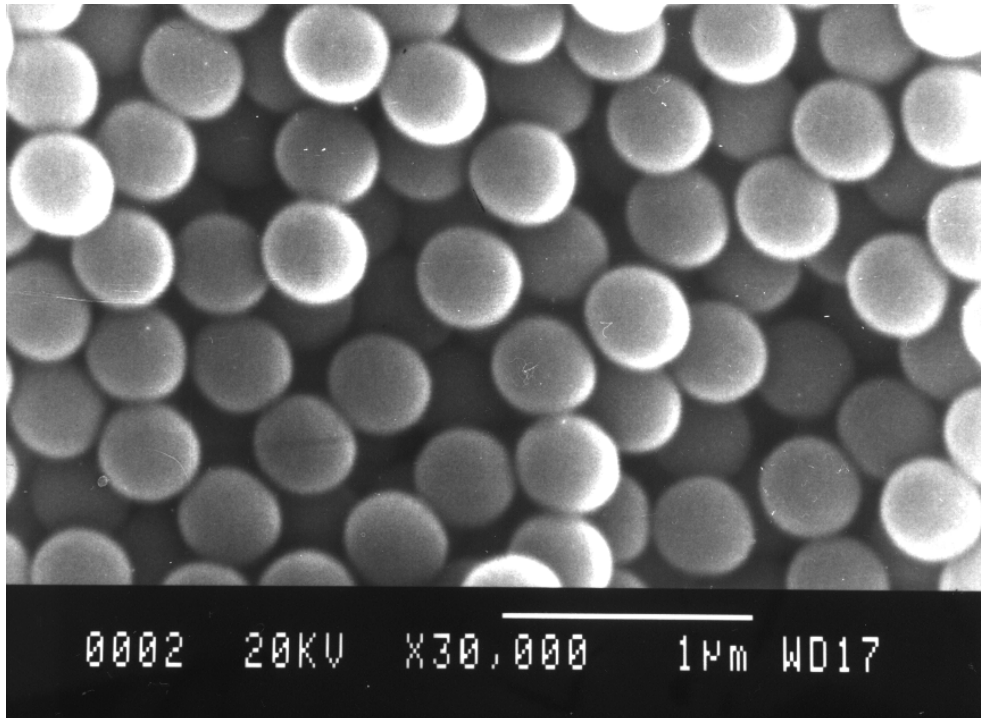


Figura 3.- Micrografía del látex LP-2.

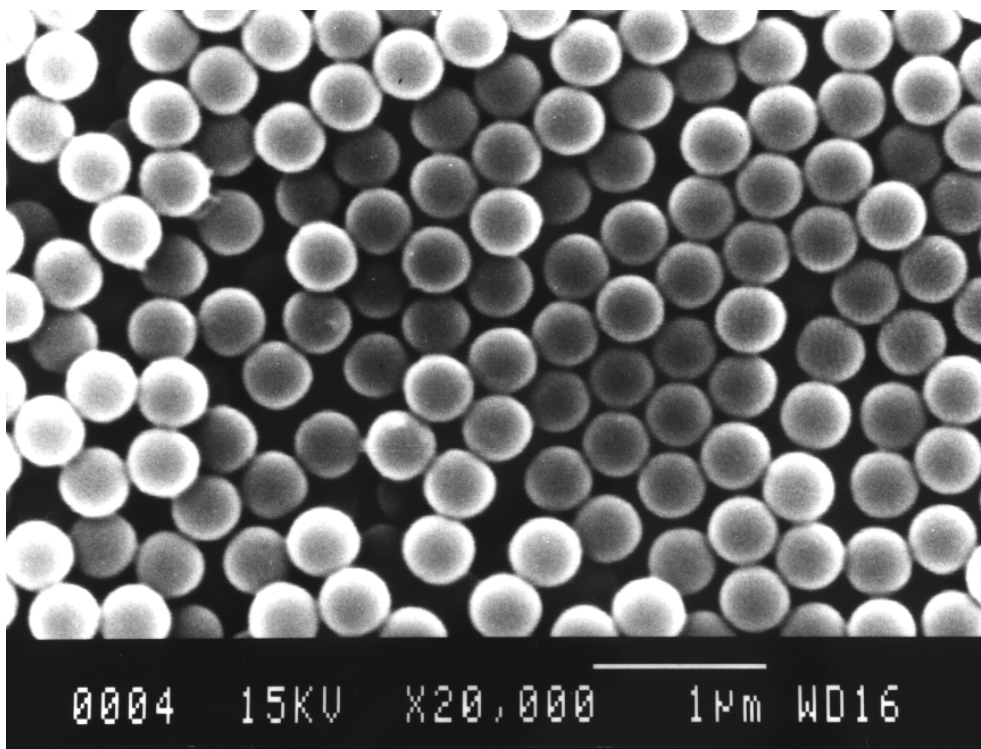


Figura 4.- Micrografía del látex LP-2.

3.6.2 Alúmina A-1

Las figuras 5 y 6 corresponden a micrografías de las partículas de alúmina. Se observa en ellas que los cristales de alúmina no poseen una geometría definida, como ocurre en el caso del poliestireno. Como se puede comprobar, existe una cierta agregación de los cristales cuando se depositan y secan en la placa del microscopio.

Además, su polidispersidad es bastante elevada. Sin embargo, la dimensión media de los microcristales parece situarse alrededor de la suministrada por el fabricante (obsérvese la escala en las micrografías), es decir, 50 nm de radio. Este es el valor que tomaremos a la hora de realizar los cálculos.

El área_{BET} superficial específica aparente A (Brunauer y col., 1938) de las partículas de alúmina fue determinada mediante adsorción de N_2 a una temperatura de 77 K, usando un aparato Autosorb-1 (Quanta Chrome), en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga¹. El resultado fue $A=142 \text{ m}^2/\text{g}$.

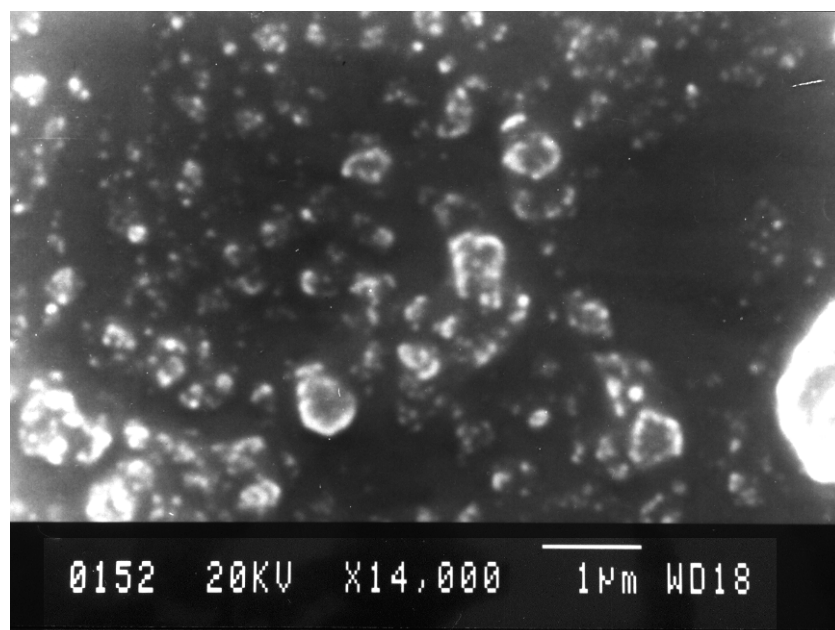


Figura 5.- Micrografía de las partículas de alúmina.

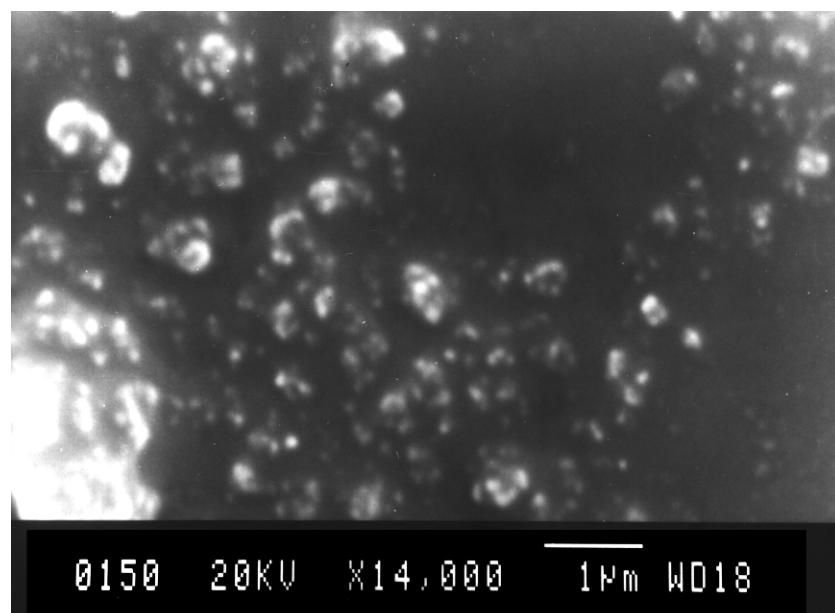


Figura 6.- Micrografía de las partículas de alúmina.

¹ Queremos expresar nuestro agradecimiento al Dr. T. Cordero Alcántara por su amable ayuda en este estudio.

3.7 DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL

3.7.1 Látex de poliestireno LP-1 y LP-2

La densidad de carga superficial de los látices se obtiene mediante valoración conductimétrica (van der Hul y Vanderhoff, 1970). El principio es el mismo que el de la valoración conductimétrica de ácidos y bases. El procedimiento consiste en la adición de una base o un ácido fuerte. Cuando comienza la valoración de un ácido (base) fuerte, los protones H^+ (iones hidroxilos OH^-) presentes en la disolución a valorar empiezan a ser neutralizados por los iones hidroxilos OH^- (protones H^+) procedentes del valorante mediante la formación de moléculas de H_2O . Por la tanto, la conductividad debe disminuir y, consecuentemente, la pendiente inicial de la curva de conductividad frente al volumen de valorante adicionado debe ser negativa. Cuando se han neutralizado todos los iones H^+ u OH^- que había inicialmente en la disolución, la conductividad empieza en este punto a aumentar por efecto de la adición de un exceso de valorante. De esta forma, el cambio de signo en la pendiente de la curva mencionada nos indica el punto de neutralización. En el caso de la valoración de un ácido (base) débil, el comportamiento es algo diferente, puesto que no todas las moléculas de ácido (base) se hallan disociadas en medio acuoso, sino que se mantiene un equilibrio entre las formas iónicas disociadas y la neutra. El comienzo de la valoración no conlleva en este caso un decremento de la conductividad, debido a que se restablece inmediatamente el equilibrio entre ambas formas. El resultado es que la conductividad aumenta desde el principio, primero más lentamente y después más rápidamente, produciéndose el cambio de pendiente en el punto de neutralización. En resumen, los cambios de signo de la pendiente nos indican neutralización de ácidos o bases fuertes, mientras que un cambio de pendiente sin cambio de signo nos indica la neutralización de ácidos o bases débiles.

El comportamiento de la curva de valoración de suspensiones coloidales cargadas nos ofrece la misma información, aunque no de forma tan clara como sucede con ácidos y bases, ya que los iones a valorar forman parte de la dce (para látices aniónicos convenientemente limpios como los nuestros, los contraiones valorados son protones H^+). Los cambios de pendiente de la curva de valoración conductimétrica nos indican los puntos de neutralización de la carga superficial de las partículas. Las figuras 7 y 8 muestran las curvas de valoración conductimétrica de los látices LP-1 y LP-2. En nuestro caso, sólo obtenemos un cambio de pendiente correspondiente a grupos superficiales provenientes de ácido fuerte.

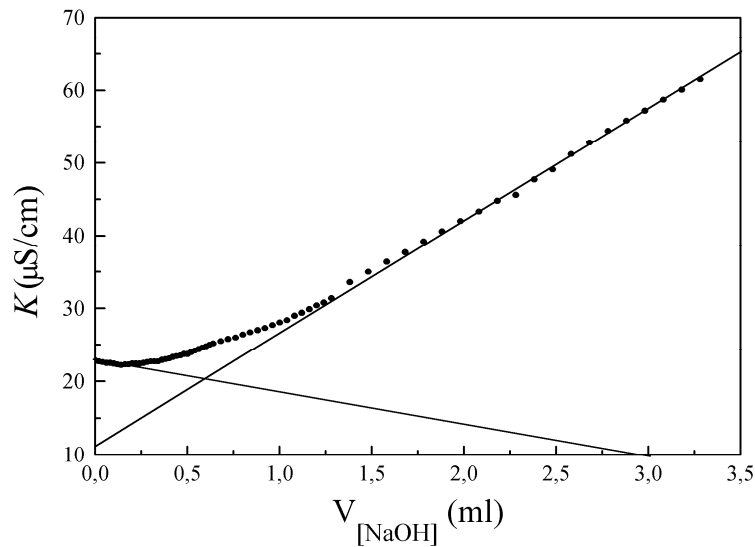


Figura 7.- Curva de valoración conductimétrica del látex LP-1.

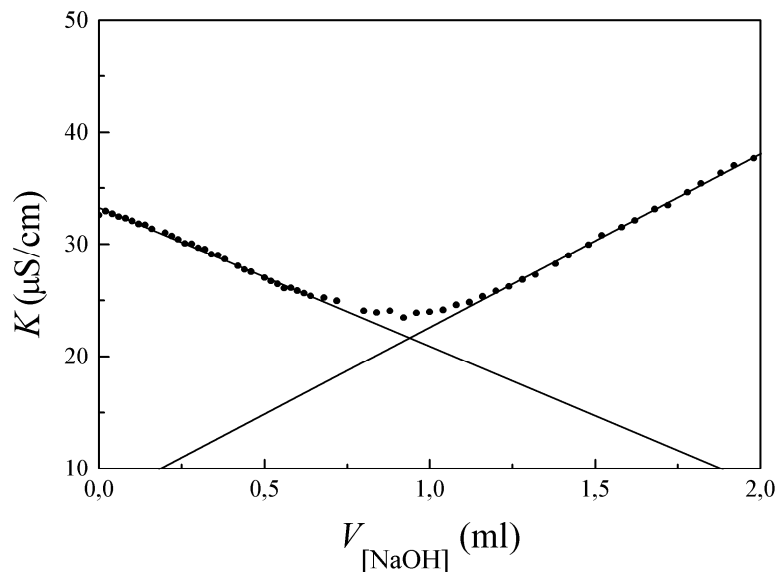


Figura 8.- Curva de valoración conductimétrica del látex LP-2.

Las valoraciones se efectúan añadiendo progresivamente una disolución de NaOH de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M (valorante) con ayuda de una micropipeta. La carga sobre la partícula viene dada por la expresión

$$\sigma_0 = \frac{[\text{NaOH}] \nu f F}{S} = \frac{[\text{NaOH}] \nu f F a}{3\phi V_{\text{susp.}}} \quad (3.3)$$

donde σ_0 es la densidad de carga superficial, a es el radio de las partículas, F la constante de Faraday, ν el volumen de valorante añadido cuando se llega al punto de neutralización, f el factor (valencia) del valorante (en nuestro caso $f=1$), S la superficie total de las partículas presentes en la muestra a valorar, ϕ la fracción en volumen de partículas y $V_{\text{susp.}}$ el volumen de la muestra.

La densidad de carga superficial del látex LP-1 así obtenida es de $-1.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,

y la del látex LP-2 es de $-2.31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

3.7.2 Alúmina A-1

Como ya dijimos anteriormente, el proceso de carga de las partículas de alúmina depende de la transferencia de protones que se establece en la superficie (ecuación (3.1)). La densidad de carga superficial sobre las partículas será

$$\sigma_0 = e(N_{\text{H}^+} - N_{\text{OH}^-}) \quad (3.4)$$

donde N_i es la densidad superficial de iones de tipo i adsorbidos.

Debemos concluir que σ_0 depende del pH. El valor de pH para el cual la densidad de carga se anula se denomina *punto de carga nula* (pcn). Evidentemente, si los iones del electrolito añadido no se adsorben en la superficie de la partícula (electrolitos indiferentes), el pcn no variará debido a su presencia. Opuestamente, si estos iones se adsorben en la superficie de la partícula (específicamente adsorbidos), el pcn se presentará en valores de pH distintos, siendo este valor función de la concentración de electrolito añadida. En este último caso, la densidad de carga superficial vendrá dada por

$$\sigma_0 = e(N_{\text{H}^+} - N_{\text{OH}^-} + \sum z_i N_{I_{z_i}}) \quad (3.5)$$

donde I representa a los iones específicamente adsorbidos, siendo z_i su valencia.

Otro parámetro que nos permite establecer el tipo de ión presente en la superficie es el *punto isoeléctrico* (pie). Este parámetro viene definido desde un punto de vista electrocinético. Cuando variamos el pH del medio líquido, el potencial en el plano de deslizamiento (potencial ζ) se anula para un cierto valor (pH_{pie}). En el caso de electrolitos indiferentes, pH_{pie} será un punto común para todas las concentraciones de electrolito y coincidente con el pcn , $\text{pH}_{pie} = \text{pH}_{pcn}$. La adsorción específica de iones en la superficie causa la desaparición de esta igualdad y la dependencia del pcn y del pie con la concentración de electrolito (no indiferente).

En un estudio realizado en nuestro laboratorio (Gómez-Merino y col., 2000) se ha determinado que $\text{pH}_{pie} = \text{pH}_{pcn} = 9.2$ para las suspensiones de alúmina siendo KCl el electrolito utilizado. Por lo tanto, quedó establecido que el KCl es un electrolito indiferente para la alúmina. Por otra parte, en dicho estudio se encontró que, cuando se utilizan los electrolitos $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y MgCl_2 , los iones $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y Mg^{+2} se adsorben específicamente en la superficie de las partículas de alúmina. Reproducimos aquí en las figuras 9-11 los resultados que muestran el comportamiento descrito.

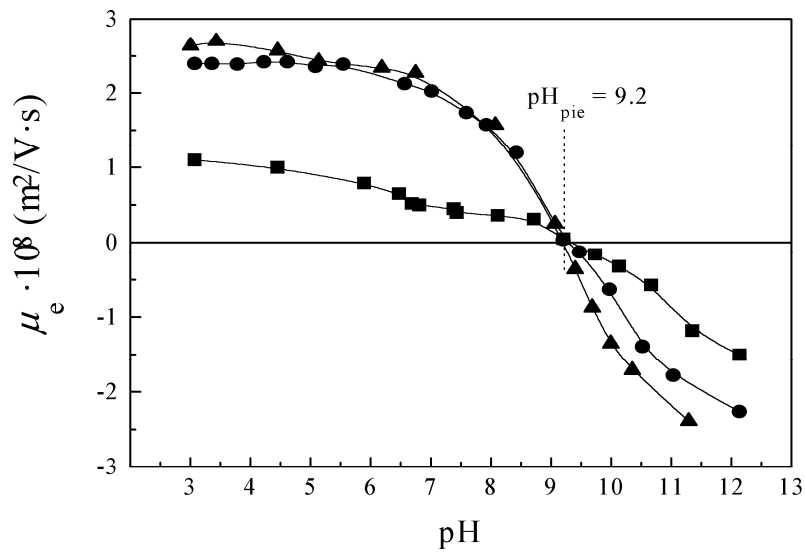


Figura 9.- Movilidad electroforética de las suspensiones de alúmina en función del pH. (■) $[\text{KCl}] = 10^{-2} \text{ M}$, (●) $[\text{KCl}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y (▲) $[\text{KCl}] = 10^{-3} \text{ M}$.

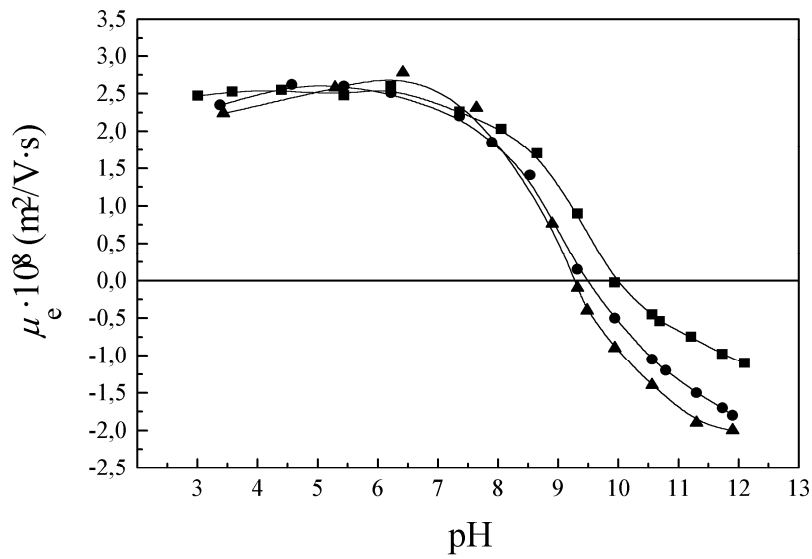


Figura 10.- Movilidad electroforética de las suspensiones de alúmina en función del pH. (■) $[\text{MgCl}_2] = 10^{-4} \text{ M}$, (●) $[\text{MgCl}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y (▲) $[\text{MgCl}_2] = 10^{-5} \text{ M}$.

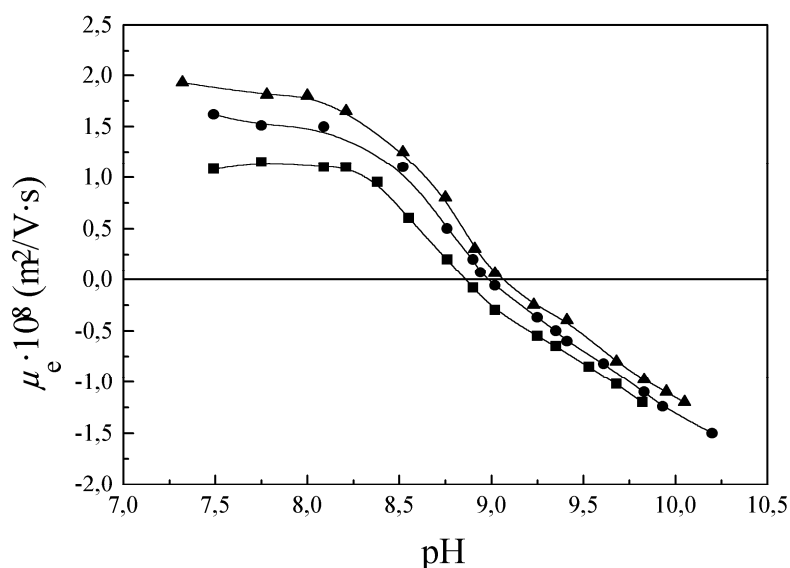


Figura 11.- Movilidad electroforética de las suspensiones de alumina en función del pH. (■) [K₂S₂O₈]=10⁻⁴ M, (●) [K₂S₂O₈]=10⁻⁵ M y (▲) [K₂S₂O₈]=10⁻⁶ M.

3.8 MEDIDAS DE VISCOSIDAD

Las viscosidades de las suspensiones fueron medidas con un viscosímetro de dilución tipo Ubbelohde (Proton). Este viscosímetro resulta especialmente adecuado porque nos permite realizar de manera fiable las medidas de viscosidad cuando variamos la fracción en volumen de partículas al diluir progresivamente la muestra añadiendo cierto volumen de electrolito. Antes de efectuar las medidas debemos calibrar el viscosímetro Ubbelohde. Para ello, utilizamos agua bidestilada a 25 °C y 30 °C. De esta forma obtenemos las dos constantes (K_1 y K_2) necesarias para calcular la viscosidad con este tipo de viscosímetros,

$$\eta = \rho \left(K_1 t + \frac{t}{K_2} \right) \quad (3.8)$$

donde ρ es la densidad de la suspensión coloidal, t es el tiempo de caída y η es su viscosidad. El segundo término de la parte derecha representa la corrección de Hagenbach.

Las densidades de cada suspensión fueron obtenidas a partir de las densidades de las muestras iniciales y del electrolito añadido, las cuales fueron medidas con un densímetro Anton Paar DMA 58.

El Ubbelohde está sumergido en un baño termostatzado a 25.0±0.1 °C y conectado a un dispositivo semiautomático AVS 310 (Schott Geräte), que mide el tiempo de caída de la suspensión entre dos células fotoeléctricas (en el Apéndice C se describe este dispositivo con más detalle).

3.9 MEDIDAS DE MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA

Las medidas de movilidad electroforética fueron realizadas con un aparato de microelectroforesis Zetasizer 2000 (Malvern Inst.). Este dispositivo utiliza la técnica de espectroscopía de fotocorrelación para medir la movilidad electroforética de suspensiones diluidas. Una exposición más detallada sobre el fundamento y

funcionamiento de este aparato puede encontrarse en el apéndice B. La cantidad de partículas presente en las muestras fue fijada en $4 \cdot 10^{-4}$ g de poliestireno o de alúmina por ml de suspensión, tomando una densidad para el poliestireno de 1.052 g/ml y de 3.97 g/ml para la alúmina.

3.10 MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Las medidas de conductividad en la región de bajas frecuencias de las suspensiones fueron realizadas con un conductímetro Crison microCM 2202, que mide con una frecuencia de 3300 Hz. La muestra se encuentra en un vaso termostatzado a 25.0 ± 0.1 °C y en un ambiente inerte de N₂. Las medidas se efectúan por dilución de una muestra inicial de fracción en volumen ϕ_0 . En cada paso se extrae un cierto volumen de suspensión que es reemplazado por el mismo volumen de electrolito, de manera que el volumen de la muestra permanece constante. Del volumen extraído en cada dilución se toma 1 ml de suspensión y se deja secar a 70 °C en un vidrio de reloj con el fin de determinar, de una forma fiable, la fracción en volumen de partículas en la suspensión estudiada.

3.11 BIBLIOGRAFÍA

- Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. (1938). *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309.
- Furusawa, K., Norde, W. y Lyklema, J. (1972). *Kolloid z. u. z. Polymere*, **250**, 908.
- Goodwin, J. W., Hearn, J., Ho, C. C., y Ottewill, R. H. (1974). *Colloid and Polymer Sci.*, **252**, 464.
- Gómez-Merino, A.I., Ruiz-Reina, E. y Rubio-Hernández, F.J. (2000). Enviado para su publicación a *Colloids & Surf. A*.
- Hunter, R.J. (1987). "Fundations of Colloid Science", Oxford University Press, New York.
- Kotera, A., Furusawa, K. y Takeda, Y. (1970). *Kolloid z. u. z. Polymere*, **239**, 677.
- Peula-García, J.M. (1995). Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- van der Hul, H.J. y Vanderhoff, J.W. (1968). *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 336.
- Zhang, Z.Z., Sparks, D.L. y Scrivner, N.C. (1994). *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 244.

CAPÍTULO 4

Potencial zeta de las suspensiones

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo presentaremos las medidas sobre electroforesis y conductividad que se han realizado con los látices de poliestireno LP-1, LP-2 y LP-3 y con las suspensiones de alúmina A-1. Estas medidas consisten, concretamente, en la obtención de la movilidad electroforética y del incremento de conductividad para cada sistema experimental y para unos determinados valores de la concentración de electrolito binario (electrolito 1:1, KCl) añadido a las suspensiones. A partir de estos datos experimentales estimaremos el potencial ζ y los parámetros de la capa de Stern, que necesitaremos en el Capítulo 5, donde se comparan los coeficientes electroviscosos primarios medidos con los arrojados por el modelo del efecto electroviscoso primario expuesto en el Capítulo 2.

El potencial ζ de las suspensiones coloidales ha sido tradicionalmente estimado a través de medidas realizadas sobre algún fenómeno electrocinético (típicamente, electroforesis) y del uso de un modelo sencillo que cuantificase el fenómeno. Este procedimiento tiene la ventaja de que los modelos teóricos que se utilizaban para los fenómenos electrocinéticos contenían el potencial ζ como único parámetro libre. Sin embargo, como ya se mencionó en el Capítulo 1, las fuertes discrepancias encontradas entre los potenciales ζ para un mismo sistema estimados a partir de fenómenos distintos han demostrado que esta forma de proceder no es estrictamente válida si se pretende obtener una correcta estimación del potencial. Desde que Zukoski y Saville (1986a,b) demostraran que la inclusión de una capa de Stern dinámica en los modelos clásicos podía eliminar estas discrepancias, la necesidad de utilizar nuevos modelos para los distintos fenómenos electrocinéticos ha venido en aumento. Por otra parte, puesto que el modelo de efecto electroviscoso primario, objeto de esta tesis, incluye la presencia de una capa de Stern dinámica, es imperativo el uso de modelos de electroforesis y conductividad de las suspensiones que también incluyan esta característica, no sólo como método de obtención de los parámetros de la capa de Stern, que serán necesarios más adelante, sino también porque aseguramos la coherencia entre los diferentes modelos teóricos. El uso combinado de distintas técnicas electrocinéticas es, sin duda, la forma más sólida de obtener resultados fiables sobre la estructura electrohidrodinámica de los sistemas coloidales.

Debido principalmente a la inexistencia de un conocimiento detallado sobre el comportamiento de los iones y de las moléculas del disolvente en la inmediata vecindad de la superficie de las partículas coloidales, los modelos que incorporan una capa de Stern dinámica aumentan de forma considerable el número de parámetros libres que han de ser estimados para la determinación del sistema (por ejemplo, en estos modelos es necesario conocer los coeficientes de arrastre de los iones y contraiones en la capa de Stern). Desgraciadamente, estos parámetros no son accesibles directamente a través de experimentación, lo que ha hecho que algunos autores hayan descartado (Rasmusson y Wall, 1999) la posibilidad de utilizar un modelo de capa de Stern dinámica para justificar sus resultados. Sin embargo, consideramos que el uso combinado de varias técnicas electrocinéticas, de la forma indicada en este trabajo, puede ser un método válido para realizar la estimación de los parámetros de la capa de Stern. Evidentemente, estos parámetros (incluido el potencial ζ) no son independientes entre sí, sino que deben estar relacionados unos con otros de alguna forma, aunque hoy día no sepamos exactamente cuál es. Esta última es la razón por la que, en principio, serán considerados como parámetros libres. El estado de cosas cambiará cuando podamos contar con un modelo fundamental de tipo mecanoestadístico (téngase en cuenta que los modelos clásicos y los más actuales aún siguen partiendo de ecuaciones macroscópicas en su

formulación - Navier-Stokes, Poisson,... – y, por tanto, son en realidad aproximaciones semiclásicas o de campo medio) aplicable a estos fenómenos.

Siguiendo la idea antes descrita, el procedimiento que adoptaremos en este trabajo consistirá en la utilización de dos fenómenos distintos, electroforesis y conductividad de las suspensiones (en el límite de frecuencias bajas) para obtener el potencial ζ . El potencial ζ será estimado a partir del tratamiento de Mangelsdorf y White (1990) para estos dos fenómenos, que incluye la presencia de una capa de Stern dinámica. Puesto que el potencial ζ es un parámetro característico del sistema en equilibrio, no debe depender del método experimental que se utilice para su estimación, y esta es la primera condición que debemos imponer a la hora de determinar los parámetros de la capa de Stern. Una sola condición no resulta suficiente (aunque esta sea ineludible, pues el potencial ζ es el parámetro fundamental cuyo valor debe ser conocido si se pretende efectuar una contrastación experimental del modelo teórico descrito en el Capítulo 2) para determinar completamente el estado de la interfase del sistema, y tendremos que construir nuestro algoritmo de cálculo de dichos parámetros sobre la base de los tres puntos siguientes:

- La ya establecida condición de igualdad de los potenciales ζ estimados mediante técnicas diferentes: $\zeta_{\text{mov}} = \zeta_{\text{cond}}$.
- Como algunos de los parámetros de la capa de Stern aparecen como un producto en las ecuaciones del modelo, podrán ser considerados como encapsulados en uno solo, de tal forma que se reducirá apreciablemente el número de parámetros libres a determinar.
- Impondremos, basándonos en las estimaciones que se encuentran en la literatura, y en argumentos de significado físico, hipótesis sobre el orden de magnitud y valor numérico de algunos de los parámetros. Estableceremos, de esta forma, unos intervalos de variación para los distintos parámetros libres del modelo. Así, por ejemplo, en el caso de la adsorción superficial de contraiones, de acuerdo con el modelo 2 de adsorción, fijaremos la carga máxima presente en la capa de Stern a partir de la densidad de carga superficial valorada, que se obtiene experimentalmente mediante valoración conductimétrica tal como se describió en el Capítulo 3.

En resumen, lo que haremos será suplir la falta de conocimiento que se tiene sobre el valor numérico de los diferentes parámetros que caracterizan a la capa de Stern mediante un volumen mayor de datos (la utilización de dos técnicas experimentales distintas) junto con una serie de hechos y suposiciones simplificadoras basadas en estimaciones anteriores y en el significado físico de dichos parámetros.

Puesto que las técnicas experimentales utilizadas en esta investigación son la electroforesis y la conductividad de suspensiones diluidas, se hará una breve exposición de los fundamentos teóricos de estos fenómenos electrocinéticos. Un desarrollo más extenso y profundo puede encontrarse en cualquiera de los libros específicos sobre el tema como el ya clásico de Hunter (1981). Tras la presentación y discusión de los datos experimentales, realizaremos la estimación del potencial ζ y de los parámetros de la capa de Stern siguiendo el método antes descrito.

4.2 ELECTROFORESIS Y CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES COLOIDALES DILUIDAS

4.2.1 Electroforesis

Cuando se aplica un campo eléctrico externo a un sistema coloidal, consistente

en una suspensión de partículas sólidas en un medio dispersante en estado líquido, las partículas, que poseen una densidad de carga eléctrica en su superficie, se ven forzadas a moverse respecto de la fase líquida. Este es el fenómeno electrocinético conocido como *electroforesis*. Las partículas alcanzan en su movimiento un régimen estacionario caracterizado por una determinada velocidad constante. A la razón entre esta velocidad y el campo externo aplicado se le llama *movilidad electroforética*. La electroforesis es la técnica electrocinética más ampliamente utilizada para la estimación del potencial ζ de las dispersiones coloidales diluidas, dada su versatilidad y fácil manejo en el laboratorio, así como por ser, desde el punto de vista teórico, el fenómeno electrocinético que consta con un desarrollo más elaborado.

Smoluchowski (1916), suponiendo que el campo era uniforme y paralelo en todos los puntos de la superficie de la partícula, propuso la siguiente expresión para la movilidad electroforética,

$$\mu = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \quad (4.1)$$

Más tarde, Hückel (1924) reexaminó el problema y obtuvo un resultado diferente,

$$\mu = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{3\eta} \quad (4.2)$$

La razón de esta discrepancia fue estudiada por Henry (1931) y llegó a la conclusión de que radicaba en la diferente forma en que ambos modelos tenían en cuenta la influencia del campo eléctrico en la vecindad de la partícula sobre el movimiento electroforético de la misma. La expresión de Smoluchowski resultaba válida para $\kappa a \gg 1$ y la de Hückel para $\kappa a \ll 1$. Finalmente, Henry obtuvo que cuando el campo externo era superpuesto al campo local que rodeaba a la partícula coloidal, la movilidad electroforética venía dada por la expresión

$$\mu = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{3\eta} f_1(\kappa a) \quad (4.3)$$

donde $f_1(\kappa a)$ es una complicada función que envuelve integrales exponenciales. Esta expresión incluye los resultados de Smoluchowski y de Hückel en sus respectivos límites ($f_1(\kappa a) \rightarrow 1$ para $\kappa a \gg 1$ y $f_1(\kappa a) \rightarrow 2/3$ para $\kappa a \ll 1$). Por otra parte, los tres modelos son únicamente válidos si se cumple la condición de potenciales ζ bajos.

Overbeek (1943), Booth (1950), Wiersema y col. (1966) y O'Brien y White (1978) incorporaron el efecto de relajación en sus diferentes modelos teóricos, es decir, tuvieron en cuenta la distorsión de los campos (fluido, eléctrico y de carga) provocada por el movimiento de la partícula coloidal. Esta tarea exige partir de las mismas ecuaciones fundamentales (Poisson, Navier-Stokes, etc.) que se utilizan en el estudio del efecto electroviscoso primario.

El tratamiento numérico de O'Brien y White (1978) (que posteriormente fue trasladado a otros fenómenos, entre ellos el efecto electroviscoso primario) es el más efectivo, ya que incluye al de Wiersema y col. (1966) y coincide asintóticamente con las soluciones analíticas de Overbeek (1943) y Booth (1950). Estos autores demostraron que, mediante linealización de las ecuaciones, el problema podía ser separado en dos más simples: (i) el cálculo de la fuerza \vec{F}_1 requerida para mover la partícula a una velocidad \vec{v} sin campo externo aplicado y (ii) el cálculo de la fuerza \vec{F}_2 requerida para mantener la partícula fija en presencia de un campo eléctrico aplicado \vec{E} . Este modelo teórico no tiene las limitaciones de los anteriores y es, por tanto, aplicable para todos los

valores del potencial ζ y del radio electrocinético κa .

La influencia de una capa de Stern dinámica sobre la electroforesis de una suspensión coloidal ha sido estudiada por Zukoski y Saville (1986a) y Mangelsdorf y White (1990), encontrándose en ambos trabajos que la movilidad electroforética disminuye en comparación con el caso en el que la conductividad superficial adicional está ausente. En ambos trabajos se parte del modelo de O'Brien y White (1978) y se incluye el modelo de capa de Stern dinámica de forma análoga a como se ha descrito en el Capítulo 2, para el caso del efecto electroviscoso primario.

4.2.2 Conductividad de las suspensiones

La conductividad es la razón entre la densidad de corriente inducida y el campo eléctrico externamente aplicado al sistema. En general, la conductividad de una dispersión coloidal K^* no coincide con la del medio dispersante K^∞ , ya que la introducción de partículas coloidales en la muestra reemplaza parte del volumen del medio líquido por material de conductividad distinta o incluso aislante.

El primer análisis teórico de la conductividad de una dispersión diluida sólido-líquido, considerando que las partículas eran esféricas y que no poseían carga eléctrica, fue realizado por Maxwell, quien obtuvo la expresión

$$\frac{K^*}{K^\infty} = \frac{(K'/K^\infty) + 2 - 2\phi(1 - (K'/K^\infty))}{(K'/K^\infty) + 2 + \phi(1 - (K'/K^\infty))} \quad (4.4)$$

donde K' es la conductividad del material sólido disperso. Cuando $K'=0$ (partículas aislantes), esta expresión toma la forma

$$\frac{K^*}{K^\infty} = \frac{2 - 2\phi}{2 + \phi} \quad (4.5)$$

y nos indica claramente que la conductividad disminuye, como es previsible, al introducir partículas aislantes en el sistema.

Es frecuente, para valores bajos de ϕ (suspensiones diluidas), expresar alternativamente la conductividad de una suspensión de estas características como

$$K^* = K^\infty (1 + \phi \Delta K) \quad (4.6)$$

donde ΔK se denomina *incremento de conductividad*. El caso estudiado por Maxwell proporciona un valor de $\Delta K = -3/2$.

Cuando las partículas poseen una densidad de carga superficial el problema es mucho más complejo, existiendo una contribución adicional debida a las nubes de carga que rodean a las partículas llamada *conductancia superficial*. Una de las teorías más recientes y completas que permite relacionar la conductividad eléctrica de una suspensión diluida con ϕ , las características eléctricas e hidrodinámicas del medio y el potencial ζ ha sido elaborada por O'Brien (1981). Este modelo es válido para todos los valores de potencial ζ y de radio electrocinético κa . En su desarrollo, O'Brien utilizó un tratamiento de resolución numérica similar al empleado en el problema de electroforesis por O'Brien y White (1978). Ohshima y col. (1983), basándose en las ecuaciones generales de O'Brien, obtuvieron una expresión analítica aproximada para un electrolito simétrico, correcta hasta orden $1/\kappa a$. Saville (1983) obtuvo, por su parte, una expresión analítica aproximada hasta el segundo orden en la carga superficial que, además de la conductividad superficial debida a las nubes de carga alrededor de las partículas coloidales, tiene en cuenta la adsorción inespecífica de cada especie iónica y los contraiones añadidos en el proceso de carga de las partículas. En el trabajo de Saville (1983), la influencia total de las partículas y sus dces en la conductividad de la

suspensión coloidal queda desglosada en tres términos correspondientes a los tres mecanismos que influyen en el valor de K^* y que han sido anteriormente mencionados.

Describiremos brevemente el tratamiento de O'Brien para el cálculo de la conductividad de suspensiones coloidales diluidas, que nos servirá para estimar los potenciales ζ a partir de los datos experimentales. Suponiendo que la distancia media entre las partículas en la suspensión es menor que las dimensiones del aparato de medida, O'Brien define la conductividad como la constante de proporcionalidad entre los valores medios de la densidad de corriente y el campo eléctrico,

$$\langle \vec{i} \rangle = K^* \langle \vec{E} \rangle \quad (4.7)$$

donde \vec{i} es la densidad de corriente y \vec{E} el campo eléctrico aplicado. Estos valores medios $\langle \cdot \rangle$, que para una suspensión homogénea sometida a un campo eléctrico continuo se corresponden con los valores medidos, vienen definidos como promedios en volumen,

$$\langle \vec{i} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \vec{i} dV; \quad \langle \vec{E} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \vec{E} dV \quad (4.8)$$

Suponiendo un valor bajo del campo eléctrico aplicado, la atmósfera iónica que rodea a las partículas sólo diferirán ligeramente de sus valores en equilibrio (sin campo), de forma que

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi^0(r) + \delta\Psi(\vec{r}) \quad (4.9)$$

$$n_j(\vec{r}) = n_j^0(r) + \delta n_j(\vec{r}) \quad (4.10)$$

donde los términos $\delta\Psi(\vec{r})$ y $\delta n_j(\vec{r})$ son tratados como términos de perturbación del potencial y de las densidades iónicas, respectivamente. La densidad de corriente viene dada por

$$\vec{i}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})\vec{u}(\vec{r}) - \sum_{j=1}^N w_j e z_j \left(kT \vec{\nabla} n_j(\vec{r}) + n_j(\vec{r}) e z_j \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) \right) \quad (4.11)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad de carga, $\vec{u}(\vec{r})$ es la velocidad del fluido, w_j es la movilidad y z_j la valencia de la especie iónica j . El primer término de la parte derecha de la ecuación (4.11) representa el movimiento de carga debido al movimiento del fluido, y el segundo al movimiento debido a las fuerzas difusivas y eléctricas sobre los iones. Introduciendo las expresiones (4.9) y (4.10) en la ecuación (4.11) y despreciando términos cuadráticos en las perturbaciones, se obtiene

$$\vec{i}(\vec{r}) = \rho^0(\vec{r})\vec{u}(\vec{r}) - \sum_{j=1}^N w_j e z_j \left(kT \vec{\nabla} \delta n_j(\vec{r}) + n_j^0(r) e z_j \vec{\nabla} \delta\Psi(\vec{r}) + \delta n_j(\vec{r}) e z_j \vec{\nabla} \Psi^0(r) \right) \quad (4.12)$$

En el seno del electrolito, lejos de cualquier partícula coloidal y su nube de carga, la densidad de carga y el potencial en equilibrio se hace aproximadamente nulo, $\rho^0 \approx 0$, $\Psi^0 \approx 0$ y $n_j^0 \approx n_j^\infty$. En esta región, la ecuación anterior toma la forma

$$\vec{i}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^N w_j e z_j \left(kT \vec{\nabla} \delta n_j(\vec{r}) + n_j^\infty e z_j \vec{\nabla} \delta\Psi(\vec{r}) \right) \approx 0 \quad (4.13)$$

Sumando y restando la expresión $\sum_{j=1}^N w_j e z_j \left(kT \vec{\nabla} \delta n_j(\vec{r}) + n_j^\infty e z_j \vec{\nabla} \delta\Psi(\vec{r}) \right)$ en la parte derecha de la ecuación (4.12) y efectuando el promedio en volumen de la densidad de corriente, se obtiene

$$\langle \vec{i} \rangle = \sum_{j=1}^N w_j e^2 z_j^2 n_j^\infty \langle \vec{E} \rangle + \frac{1}{V} \int_V (\vec{i}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^N w_j e z_j (kT \vec{\nabla} \delta n_j(\vec{r}) + n_j^\infty e z_j \vec{\nabla} \delta \Psi(\vec{r}))) dV \quad (4.14)$$

donde se ha utilizado que

$$\frac{1}{V} \int_V \vec{\nabla} \delta n_j(\vec{r}) dV = 0 \quad (4.15)$$

$$\frac{1}{V} \int_V \vec{\nabla} \delta \Psi(\vec{r}) dV = - \langle \vec{E} \rangle \quad (4.16)$$

El integrando de la ecuación (4.14) es aproximadamente nulo en el seno del medio líquido, en las regiones alejadas de cualquier partícula y su dce (ecuación (4.13)). Por tanto, al realizar la integral, solamente contribuye el volumen ocupado por las partículas y sus dces,

$$\langle \vec{i} \rangle = K^\infty \langle \vec{E} \rangle + \frac{1}{V} \sum_k \int_{V_k} (\vec{i}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^N w_j e z_j (kT \vec{\nabla} \delta n_j(\vec{r}) + n_j^\infty e z_j \vec{\nabla} \delta \Psi(\vec{r}))) dV \quad (4.17)$$

donde $K^\infty = \sum_{j=1}^N w_j e^2 z_j^2 n_j^\infty$ es la conductividad del electrolito, V_k es el volumen ocupado

por la partícula k y su dce, y la sumatoria se extiende sobre todas las partículas de la suspensión. De este modo, O'Brien consigue separar la conductividad debida a la disolución electrolítica y la proveniente de la presencia de las partículas y sus dces (conductividad superficial, segundo sumando de la ecuación (4.17)).

Fijando el sistema de ejes en la partícula coloidal k , la densidad de carga no varía con el tiempo en cualquier punto del electrolito, supuesto alcanzado un régimen estacionario. Por tanto, de la ecuación de continuidad para la densidad de carga,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}(\vec{r}) = 0 \quad (4.18)$$

Esta condición permite aplicar el teorema de la divergencia en la ecuación (4.17), transformando la integral de volumen en una integral de superficie, quedando dicha integral en la forma

$$\int_{A_k} \left[\vec{r} \vec{i}(\vec{r}) \cdot \hat{n} + \sum_{j=1}^N w_j e z_j (kT \vec{\nabla} \delta n_j(\vec{r}) + n_j^\infty e z_j \vec{\nabla} \delta \Psi(\vec{r})) \cdot \hat{n} \right] dA \quad (4.20)$$

siendo A_k la superficie que encierra a V_k y \hat{n} el vector unitario saliente de A_k . Se introduce ahora un cambio de variable análogo al utilizado por O'Brien y White (1978) en su modelo de electroforesis y Watterson y White (1981) en el de efecto electroviscoso primario,

$$n_j(\vec{r}) = n_j^\infty \exp \left\{ \frac{-z_j e}{kT} [\Psi(\vec{r}) + \Phi_j(\vec{r})] \right\} \quad (4.21)$$

Linealizando la ecuación anterior e introduciendo las funciones $\Phi_j(\vec{r})$ en la expresión de la densidad de corriente, O'Brien demuestra que la integral (4.20) se puede escribir como

$$\sum_{j=1}^N w_j e^2 z_j^2 n_j^\infty \int_{A_k} (\vec{r} \vec{\nabla} \Phi_j(\vec{r}) \cdot \hat{n} - \Phi_j(\vec{r}) \hat{n}) dA \quad (4.22)$$

Las funciones $\Phi_j(\vec{r})$ tienen el desarrollo asintótico

$$\Phi_j(\vec{r}) \approx \langle \vec{E} \rangle \cdot \vec{r} + \frac{\vec{C}_j \cdot \vec{r}}{r^3} + O\left(\frac{1}{r^3}\right) \quad (4.23)$$

donde los \vec{C}_j son coeficientes asintóticos a determinar. Sustituido el desarrollo (4.23) en la integral (4.22), la densidad de corriente queda, finalmente, como

$$\langle \vec{i} \rangle = K^\infty \langle \vec{E} \rangle - 4\pi N_p \sum_{j=1}^N w_j e^2 z_j^2 n_j^\infty \langle \vec{C}_j \rangle \quad (4.24)$$

donde $N_p = 3\phi / (4\pi a^3)$ es el número de partículas coloidales por unidad de volumen. Para encontrar las constantes \vec{C}_j , es necesario resolver las ecuaciones de Navier-Stokes para un fluido incompresible y la ecuación de conservación para cada especie iónica. Estas ecuaciones pueden escribirse en términos ($j=1, \dots, N$). Posteriormente se linealizan y se utiliza la simetría esférica para restringir la forma de las funciones $\vec{u}(\vec{r})$ y $\Phi_j(\vec{r})$, que se relacionan con funciones radiales $f(r)$ y $\phi_j(r)$, respectivamente. El sistema final de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas que debe resolverse es

$$\frac{d^2 \phi_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi_j}{dr} - \frac{2\phi_j}{r^2} = \frac{z_j e}{kT} \frac{d\Psi^0}{dr} \left(\frac{d\phi_j}{dr} - \frac{2}{rz_j e w_j} \frac{df}{dr} \right), \quad (j=1, \dots, N) \quad (4.25)$$

$$\frac{d}{dr} \bar{\nabla}^2 \bar{\nabla}^2 f = \frac{1}{r\eta_0} \sum_{j=1}^N z_j e \frac{dn_j^0}{dr} \phi_j \quad (4.26)$$

Las condiciones de contorno son

$$\frac{df}{dr} = 0 \text{ y } \frac{d^2 f}{dr^2} = 0 \text{ en } r=a; \quad \frac{df}{dr} \sim \frac{\mu r}{2} \text{ cuando } r \rightarrow \infty \quad (4.27)$$

$$\frac{d\phi_j}{dr} = 0 \text{ en } r=a; \quad \phi_j \sim r \text{ cuando } r \rightarrow \infty \quad (4.28)$$

donde μ es la movilidad electroforética.

Las condiciones de contorno para $\phi_j(r)$ se obtienen a partir de las condiciones de que los iones no puedan penetrar en la superficie de la partícula y de que el potencial tienda al valor $-\langle \vec{E} \rangle \cdot \vec{r}$, correspondiente al creado por el campo eléctrico externo, lejos de la partícula. Las condiciones de contorno para $f(r)$ provienen de los requerimientos de que la velocidad se anule en la superficie de la partícula y de que la velocidad del fluido lejos de la partícula, considerando el sistema de ejes fijo en la misma, sea el opuesto a su movimiento electroforético ($\vec{u} \rightarrow -\mu \langle \vec{E} \rangle$ para $r \rightarrow \infty$).

Los coeficientes asintóticos \vec{C}_j necesarios para el cálculo de la conductividad son obtenidos a partir de la solución de ϕ_j mediante

$$\vec{C}_j = \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 (\phi_j - r) \langle \vec{E} \rangle \quad (4.29)$$

Como puede comprobarse en la condición (4.27), el tratamiento de O'Brien nos proporciona, además de la conductividad de la suspensión, la movilidad electroforética de las partículas. Este hecho representa una ventaja a la hora de realizar los cálculos de ajuste del potencial ζ a partir de la movilidad electroforética y el incremento de conductividad, pues nos permite calcular ambas magnitudes mediante la resolución numérica de un único sistema de ecuaciones (ecuaciones (4.25) y (4.26)), y será utilizado en nuestro estudio.

Finalmente, en su trabajo, Mangelsdorf y White (1990) siguen básicamente el desarrollo de O'Brien, incorporándole la presencia de una capa de Stern dinámica, y éste es el modelo que utilizaremos para encontrar el potencial ζ y los parámetros de la

capa de Stern. La teoría de O'Brien (y la de Mangelsdorf y White, en el caso de presencia de una capa de Stern dinámica) sólo nos proporciona la contribución de la conductividad superficial, de forma que a su resultado debemos sumarle las contribuciones de la adsorción inespecífica de las especies iónicas y de los contraiones añadidos descritas por Saville.

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado procederemos a la presentación de las medidas de movilidad electroforética y conductividad realizadas sobre los látices de poliestireno LP-1, LP-2, LP-3 y sobre las suspensiones de alúmina A-1.

4.3.1 Látex de poliestireno LP-1

La figura 1 muestra la movilidad electroforética frente a la concentración de electrolito KCl para el látex LP-1. Como se puede comprobar, existe un máximo en torno a la concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M, cuando lo que cabría esperar es que la movilidad electroforética disminuyese a medida que aumenta la concentración de electrolito en la fase líquida. Este comportamiento anómalo del poliestireno es un hecho sobradamente conocido y contrastado (Baran y col., 1981; Goff y Luner, 1984; Midmore y Hunter, 1988; Chow y Takamura, 1988; Spitzer y col. 1989; Elimelech y O'Melia, 1990; Rubio-Hernández, 1996; Antonietti y Vorwey, 1997; Folkersma y col., 1998). Midmore y col. (1996) han destacado que este comportamiento es propio de la región correspondiente a baja fuerza iónica, ya que en estudios relativos a la región de alta concentración de electrolito (dobles capas delgadas) han encontrado que la teoría clásica proporciona resultados satisfactorios.

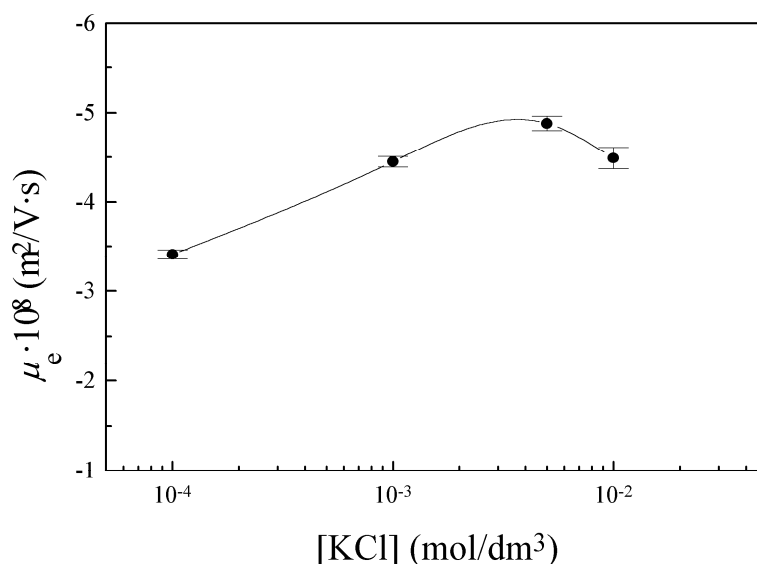


Figura 1.- Movilidad electroforética del látex LP-1 frente a la concentración de electrolito

Se han propuesto varias explicaciones para la existencia de este máximo (Midmore y Hunter, 1988; Chow y Takamura, 1988; Elimelech y O'Melia, 1990), siendo la que se basa en la existencia de un mecanismo de conductancia superficial adicional entre el plano de deslizamiento y la superficie de la partícula (Dukhin y Semenikhin, 1970), que ha llevado al concepto de capa de Stern dinámica y que ha sido

incorporado a la teoría clásica de electroforesis por Mangelsdorf y White (1990), tal y como ha sido descrito, la que ha proporcionado resultados más satisfactorios. En estudios realizados muy recientemente (Huang y col., 2000) se ha puesto de manifiesto la presencia de contraiones en la capa de Stern, lo que sugiere que la explicación construida sobre la base de mecanismos que tengan en cuenta la existencia de una capa de Stern dinámica está bastante fundamentada.

Recientemente (Antonietti y Vorwey, 1997), se ha cuestionado la validez de este mecanismo a la hora de determinar el potencial ζ de este tipo de sistemas a partir de los datos de movilidad electroforética obtenidos. El argumento utilizado por Antonietti y Vorwey se basa en afirmar que de las dos opciones que la teoría de O'Brien y White (1981) proporciona para el potencial ζ por cada valor de la movilidad electroforética del que se parte, todo se resuelve eligiendo aquél que resulte más conveniente. Sin embargo, no se dan argumentos para elegir uno de ellos, además de que este hecho no elimina el resultado experimental de que la movilidad electroforética pasa por un máximo. Por lo tanto, en esta investigación, dado el estado actual del tema, seguiremos confiando en que el mecanismo de conductancia superficial adicional es el más apropiado, por lo que utilizaremos el modelo de Mangelsdorf y White para estimar el potencial ζ de nuestras suspensiones.

En las figuras 2-5 se representan las conductividades experimentalmente obtenidas del látex LP-1 frente a la fracción en volumen de partículas en la suspensión para varias concentraciones del electrolito KCl (10^{-4} M, 10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M y 10^{-2} M). Cuanto mayor es la concentración de electrolito, mayor es la conductividad de la suspensión, lo cual es evidente si tenemos en cuenta que son los iones disueltos los responsables de la conductividad de la suspensión. Observamos en todas estas figuras que existe una dependencia lineal de la conductividad con la fracción de sólido, lo que está en consonancia con el hecho de que nuestros sistemas cumplan la condición de extrema dilución. Por otra parte, el que la linealidad se mantenga incluso a baja concentración de electrolito pone de manifiesto la efectividad del método de limpieza utilizado en la purificación del látex LP-1. Como es de esperar, a relativamente alta concentración de electrolito (10^{-2} M) se produce un cambio de signo en la pendiente de las curvas de conductividad frente a la fracción de sólido, lo cual es consecuencia de que la doble capa eléctrica se vuelve tan delgada que su efecto sobre la conductividad de la suspensión se hace despreciable frente al efecto estudiado por Maxwell, que considera exclusivamente la presencia de partículas sólidas (sin carga) en el medio. De esta forma, ΔK tenderá al valor $-3/2$ al aumentar la concentración de KCl.

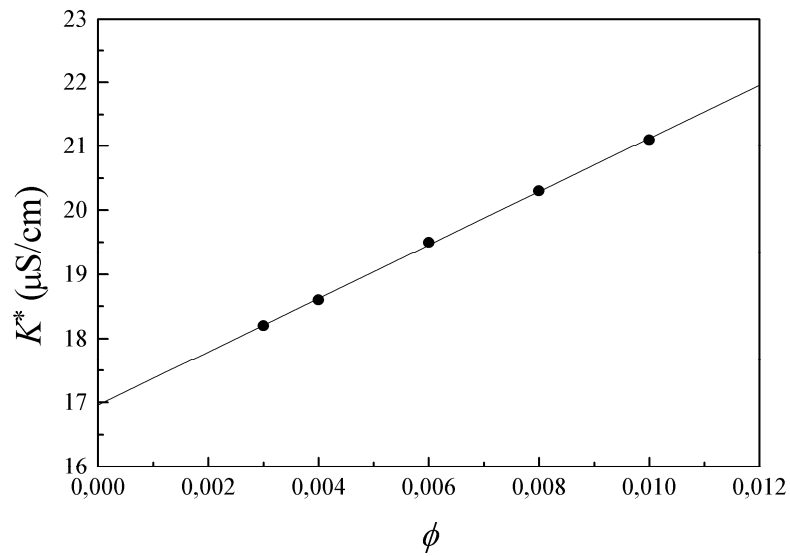


Figura 2.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-1 para $[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$.

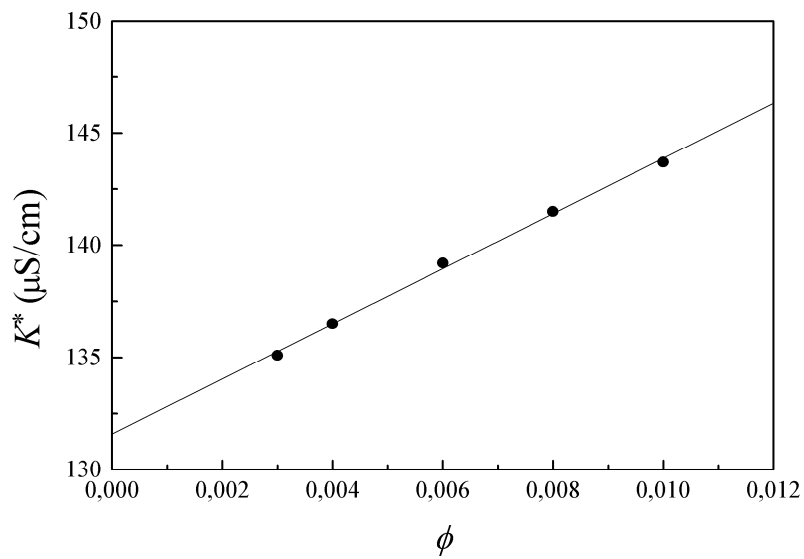


Figura 3.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-1 para $[\text{KCl}] = 10^{-3} \text{ M}$.

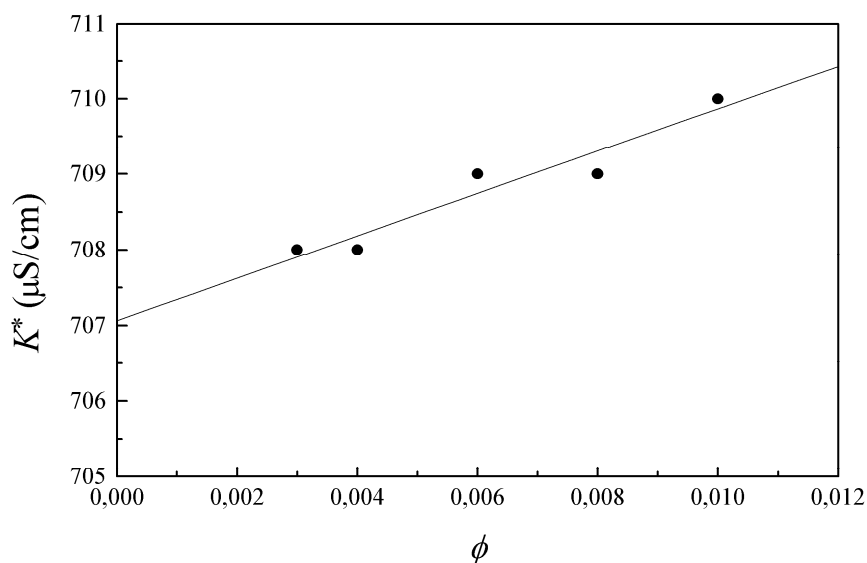


Figura 4.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-1 para $[\text{KCl}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

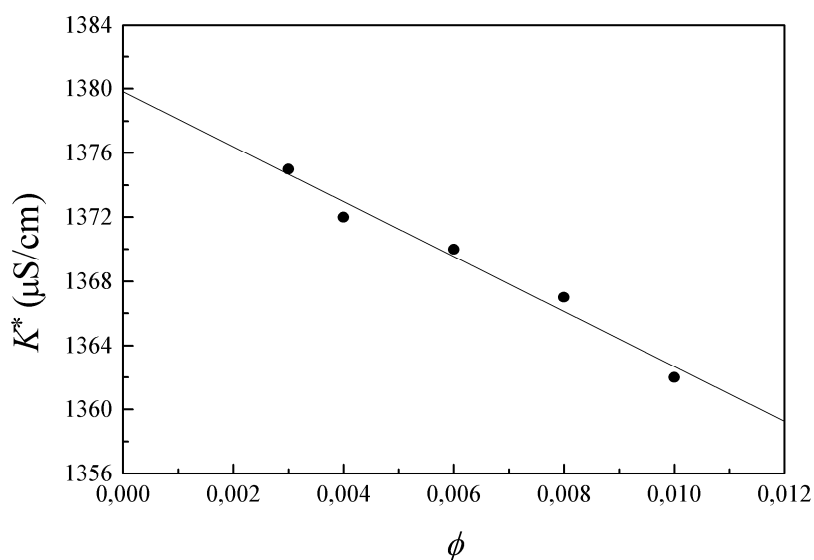


Figura 5.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-1 para $[\text{KCl}]=10^{-2} \text{ M}$.

Se han realizado ajustes lineales de los puntos experimentales presentados en estas curvas con el fin de hallar el incremento de conductividad, de acuerdo con lo establecido por la ecuación (4.6), correspondiente a cada concentración de electrolito.

En la figura 6 se encuentra representado el incremento de conductividad frente a la concentración molar de electrolito. Se puede observar claramente que el incremento de conductividad disminuye y tiende al valor límite $-3/2$ cuando aumentamos la concentración de electrolito, es decir, cuando el radio electrocinético κa aumenta. Este es un resultado esperado, puesto que la contribución de la conductividad superficial es menor para una capa difusa delgada que para una gruesa. Zukoski y Saville (1985) encontraron la misma tendencia utilizando también suspensiones diluidas de

poliestireno. Obsérvese que la posición del máximo de movilidad electroforética coincide aproximadamente con la concentración de electrolito para la que el incremento de conductividad se anula (*punto de isoconductividad*).

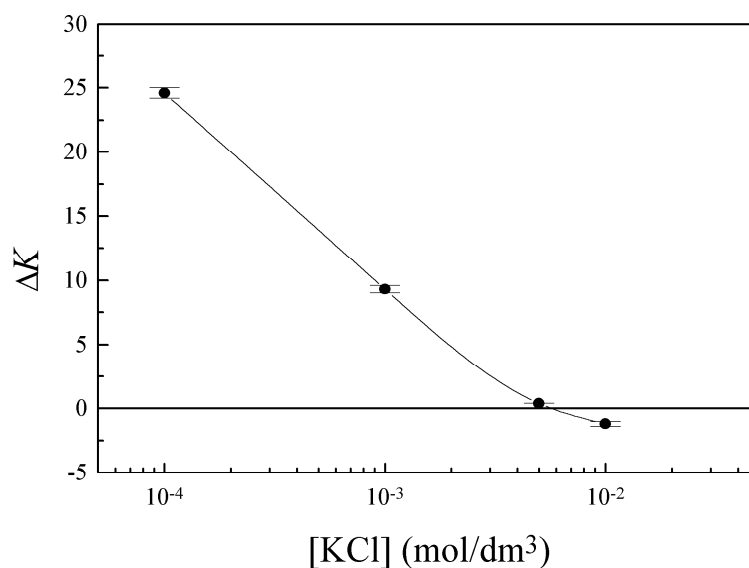


Figura 6.- Incremento de conductividad del látex LP-1 frente a la concentración de electrolito.

4.3.2 Látex de poliestireno LP-2

La figura 7 muestra la movilidad electroforética frente a la concentración de electrolito para el látex LP-2. De nuevo encontramos el esperado máximo (ahora dentro del intervalo de concentraciones $5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-2} M) que se presenta en un valor de concentración de KCl ligeramente más elevado que en el caso del látex LP-1. Este desplazamiento hacia valores mayores de concentración de electrolito está relacionado con un valor mayor de la carga superficial de este látex ($-2.31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) respecto del valor que toma esta magnitud en el caso del látex LP-1 ($-1.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Efectivamente, cuanto mayor es la carga de la partícula coloidal, mayor será el valor de la concentración de electrolito para el que la correspondiente suspensión coagula (concentración crítica de coagulación), por lo que cabe esperar un desplazamiento del máximo de la movilidad electroforética hacia valores mayores de concentración.

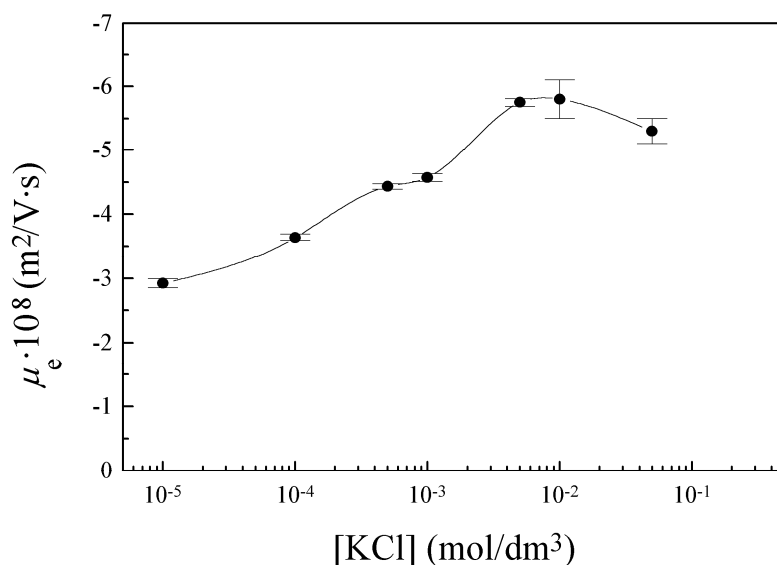


Figura 7.- Movilidad electroforética del látex LP-2 frente a la concentración de electrolito.

En las figuras 8-14 se representan las conductividades medidas del látex LP-2 cuando variamos la fracción en volumen de partículas para varias concentraciones de electrolito KCl (10^{-5} M, 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-2} M y $5 \cdot 10^{-2}$ M). Observamos en todas ellas que existe un comportamiento lineal, verificando, en el intervalo de fracción en volumen de partículas estudiado, la ausencia de términos de orden ϕ^2 , lo que confirma también en este caso que se verifica la condición de sistema diluido, posibilitando la utilización de la teoría de Mangelsdorf y White para determinar el potencial ζ a partir de los datos de incremento de conductividad. De la pendiente de las rectas que se ajustan a los puntos experimentales, obtenemos, haciendo uso de la ecuación (4.6), el incremento de conductividad para cada concentración de electrolito. Nuevamente se observa como a mayor concentración de electrolito resulta una mayor conductividad de la suspensión (nótese el cambio de unidades en la figura 14).

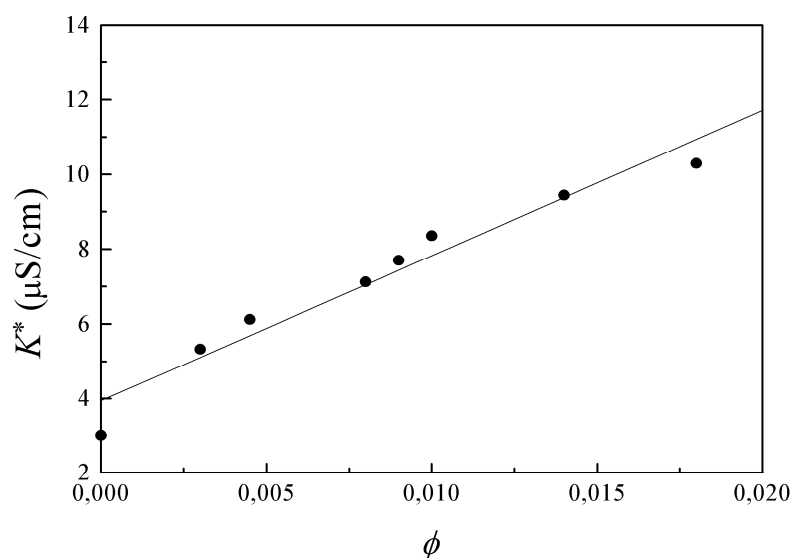


Figura 8.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[\text{KCl}] = 10^{-5}$ M.

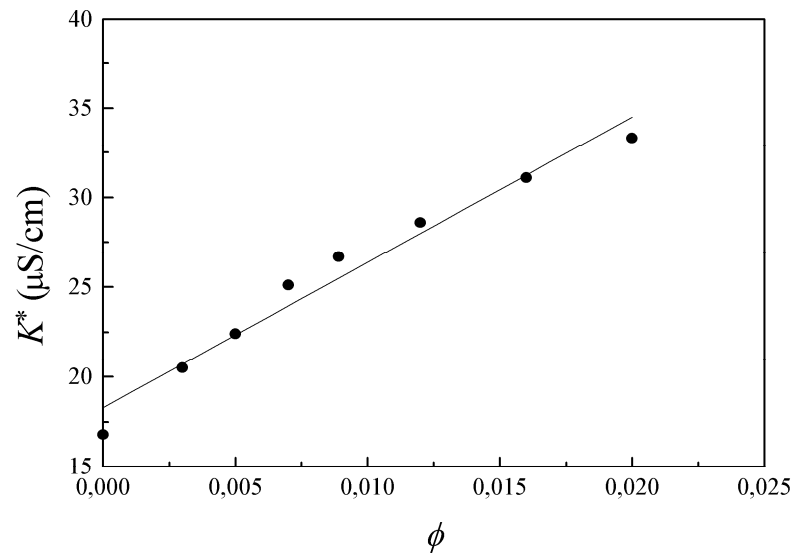


Figura 9.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[\text{KCl}] = 10^{-4} \text{ M}$.

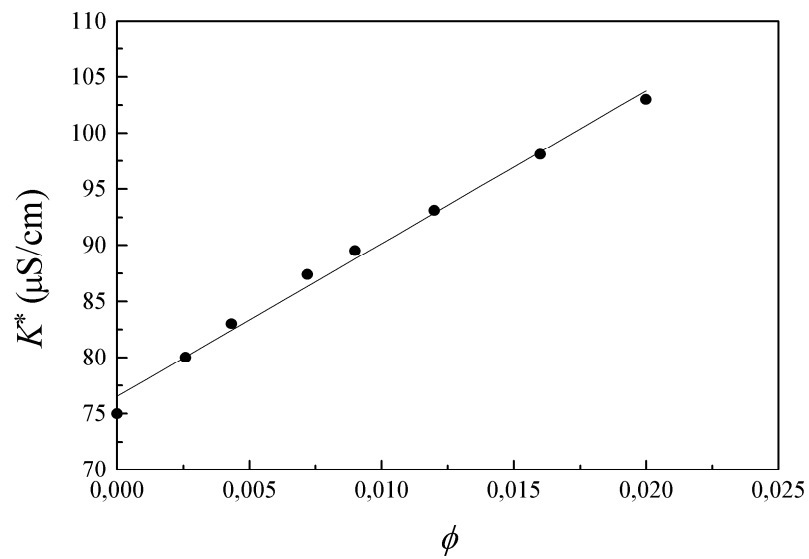


Figura 10.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[\text{KCl}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

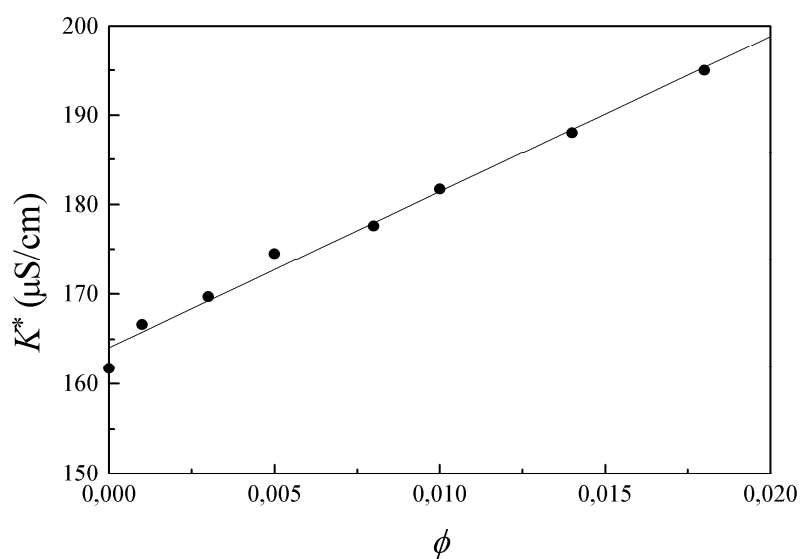


Figura 11.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[\text{KCl}] = 10^{-3} \text{ M}$.

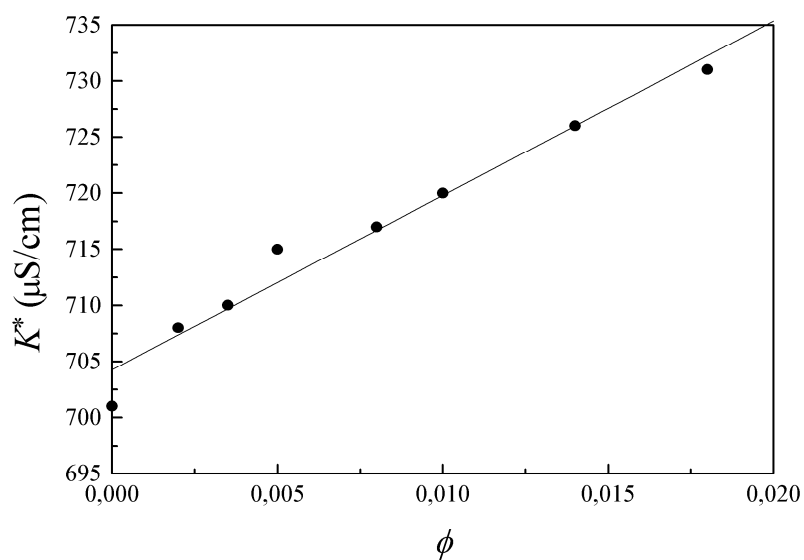


Figura 12.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[\text{KCl}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

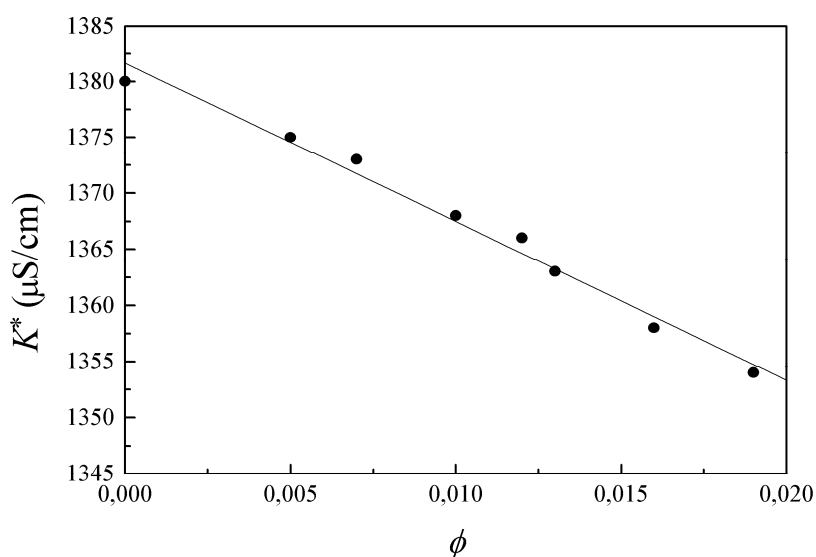


Figura 13.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[\text{KCl}]=10^{-2}$ M.

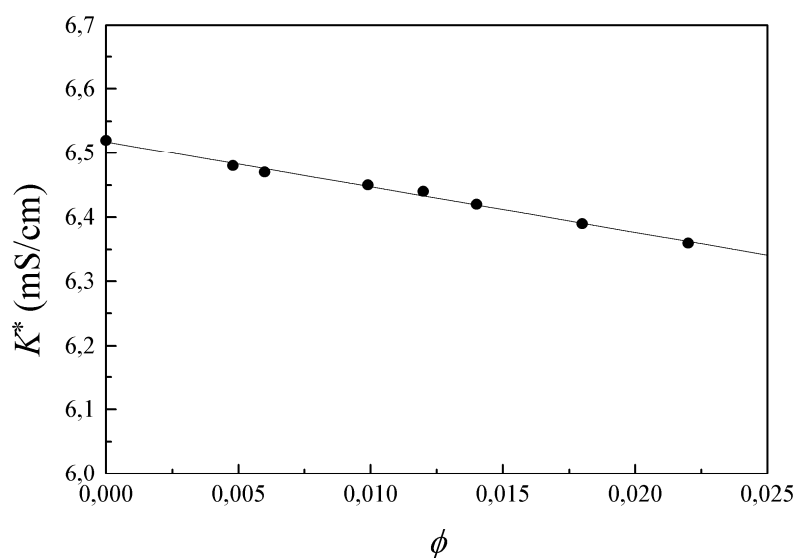


Figura 14.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[\text{KCl}]=5 \cdot 10^{-2}$ M.

En la figura 15 se encuentra representado el incremento de conductividad frente a la concentración molar de electrolito. De nuevo, el incremento de conductividad disminuye y tiende al valor límite $-3/2$ cuando aumentamos la concentración de electrolito KCl. Con el objeto de hacer más fácil la determinación del punto de corte con el eje de abscisas se ha ampliado en la figura 15 la zona próxima a tal región. En este caso se produce el cambio de pendiente entre $5 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-2} M de KCl, coincidiendo, nuevamente, la posición del máximo de movilidad electroforética con la concentración de electrolito para la que $\Delta K = 0$.

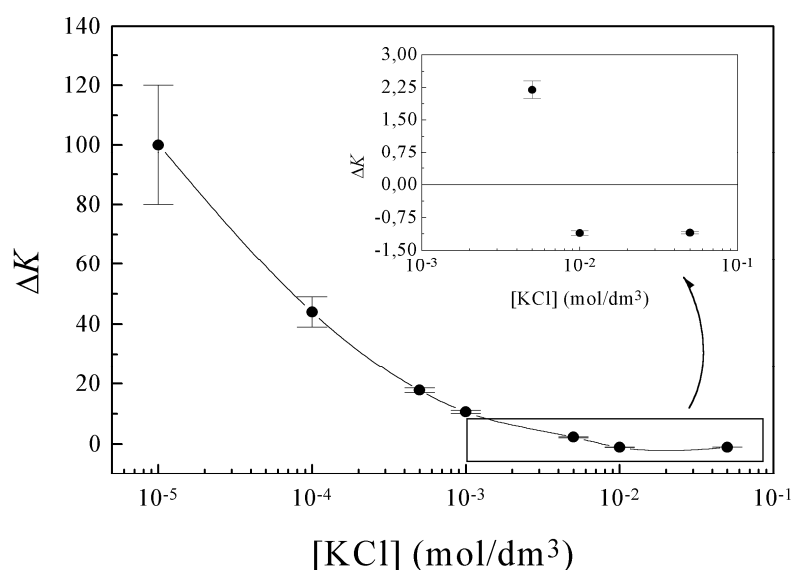


Figura 15.- Incremento de conductividad del látex LP-2 frente a la concentración de electrolito.

4.3.3 Látex de poliestireno LP-3

La figura 16 muestra la movilidad electroforética frente a la concentración de electrolito para el látex LP-3. Se observa que el máximo aparece en el entorno de 10^{-1} M, es decir, en un valor más elevado que en los casos de los látexes LP-1 y LP-2, confirmándose la tendencia mostrada de que cuanto mayor es la carga superficial de las partículas de poliestireno, el máximo de movilidad electroforética se presenta a mayor fuerza iónica en el medio líquido.

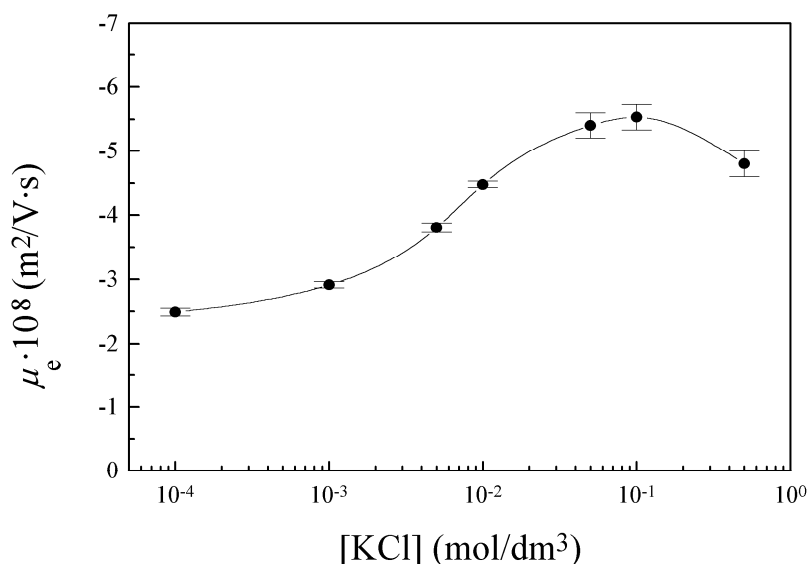


Figura 16.- Movilidad electroforética del látex LP-3 frente a la concentración de electrolito.

En las figuras 17-22 se representan las conductividades medidas del látex LP-3 en función de la fracción en volumen de partículas en la suspensión, para varias concentraciones de electrolito KCl (10^{-4} M, 10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-2} M y 10^{-1} M). En esta ocasión, también encontramos una dependencia lineal para todas las concentraciones de

electrolito, lo que nos permite calcular el incremento de conductividad correspondiente a cada concentración de electrolito como la pendiente que resulta del ajuste lineal de los puntos experimentales.

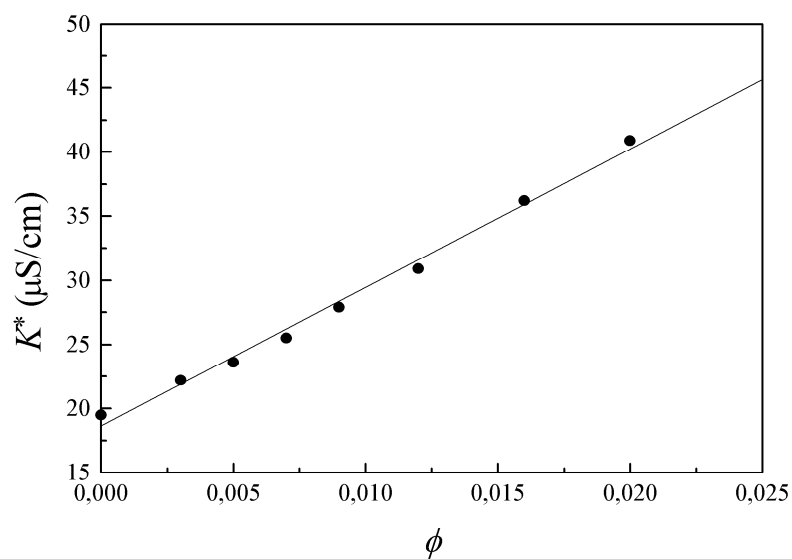


Figura 17.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[\text{KCl}]=10^{-4}$ M.

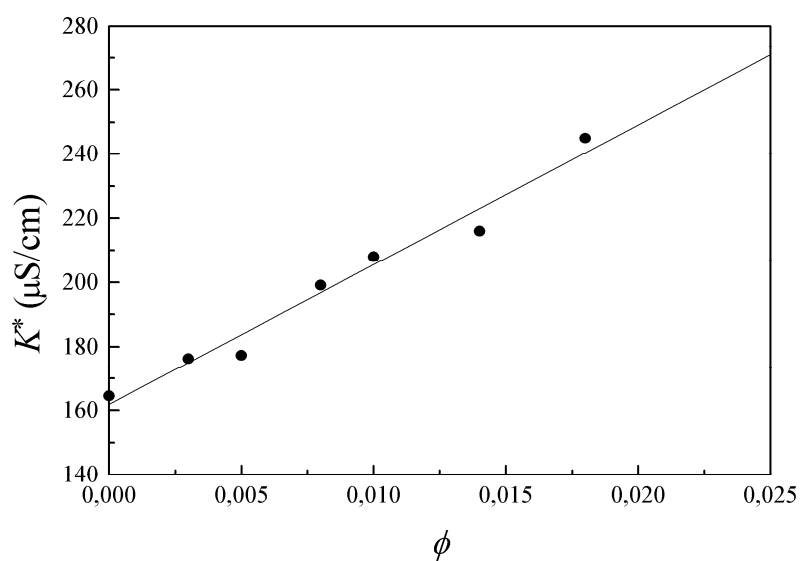


Figura 18.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[\text{KCl}]=10^{-3}$ M.

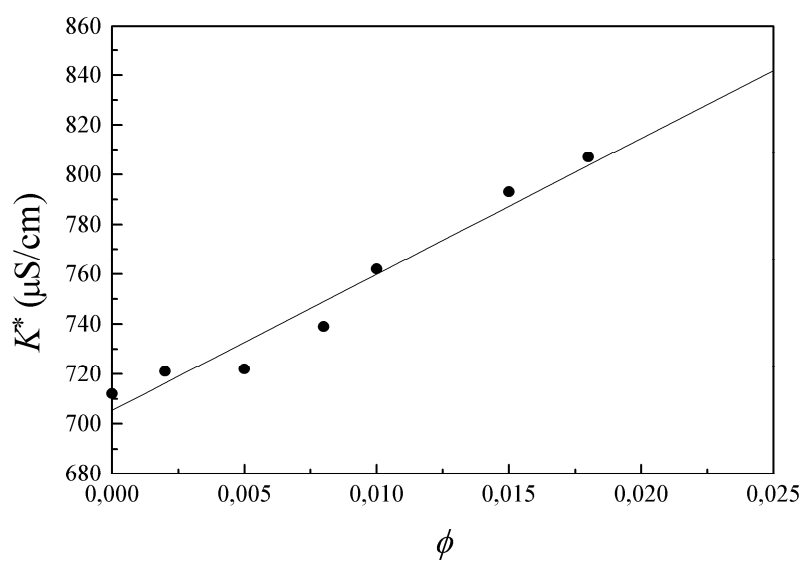


Figura 19.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[\text{KCl}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

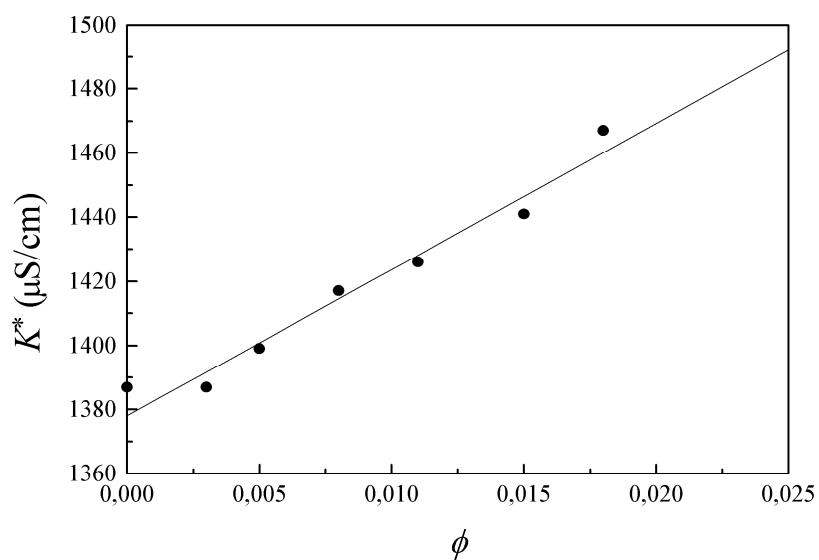


Figura 20.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[\text{KCl}]=10^{-2} \text{ M}$.

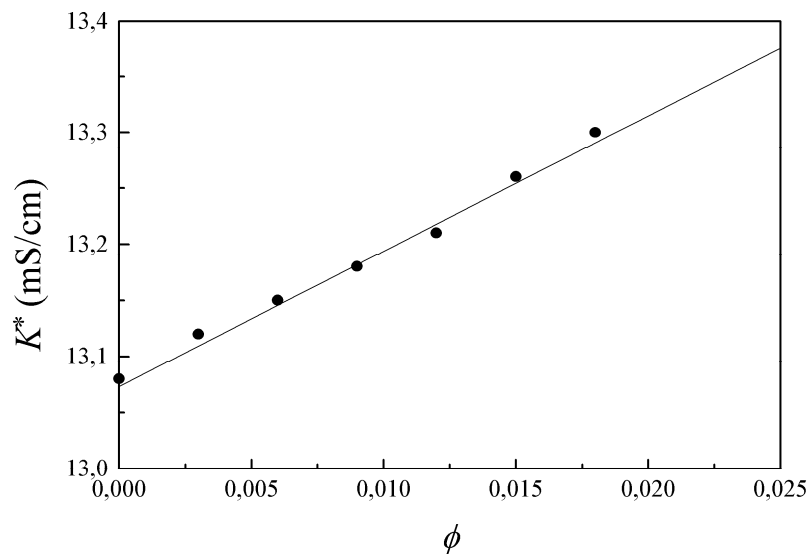


Figura 21.- Conductividad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[KCl]=10^{-1}$ M.

En la figura 22 hemos representado el incremento de conductividad frente a la concentración molar de electrolito KCl. Como vemos, el valor de concentración del electrolito para el que $\Delta K = 0$ coincide con aquél en el que se presenta el máximo de movilidad electroforética. Esta correlación ha sido encontrada en los tres látices estudiados y queremos resaltarla aunque no hayamos encontrado una explicación convincente para tal comportamiento.

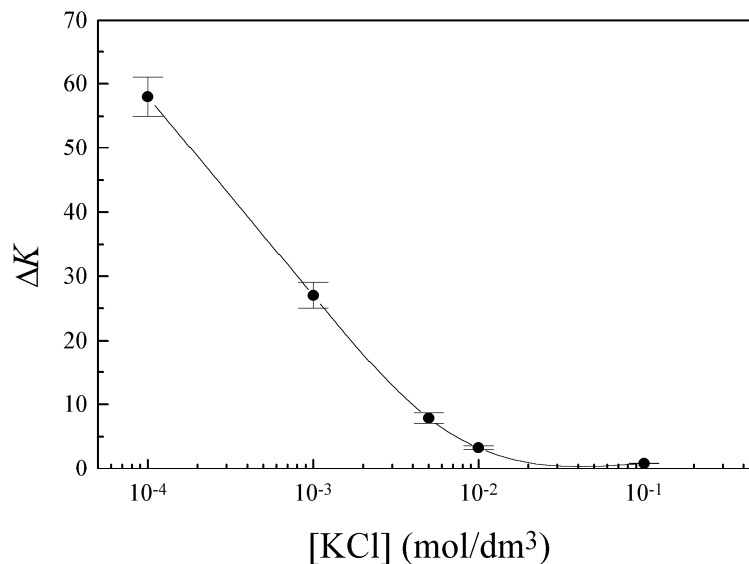


Figura 22.- Incremento de conductividad del látex LP-3 frente a la concentración de electrolito.

4.3.4 Suspensiones de alúmina A-1

En la figura 23 se muestra la movilidad electroforética en función de la concentración de electrolito KCl para suspensiones de alúmina A-1. El electrolito KCl, como vimos en el Capítulo 3, es un electrolito indiferente para las suspensiones de

alúmina, de tal forma que no cabe esperar adsorción en la capa de Stern. En este caso, solamente tenemos un parámetro libre, el potencial ζ , que estimaremos a partir de la movilidad electroforética. Vemos cómo la presencia de iones pertenecientes a un electrolito diferente reduce el valor de la movilidad electroforética (y, consecuentemente, del potencial ζ) a medida que aumenta su concentración, pero no cambia el signo de dicha magnitud. La razón es que, si bien los iones indiferentes no pueden adsorberse sobre la superficie del óxido metálico (en nuestro caso alúmina), influyen en la capacidad de adsorción, por apantallamiento, de los iones determinantes del potencial (H^+ u OH^-). Por tanto, la densidad de carga presente en la superficie de las partículas de alúmina dependerá de la concentración de electrolito indiferente pero sin producir cambios en el signo de la misma, el cual vendrá determinado exclusivamente por el valor de pH de la suspensión.

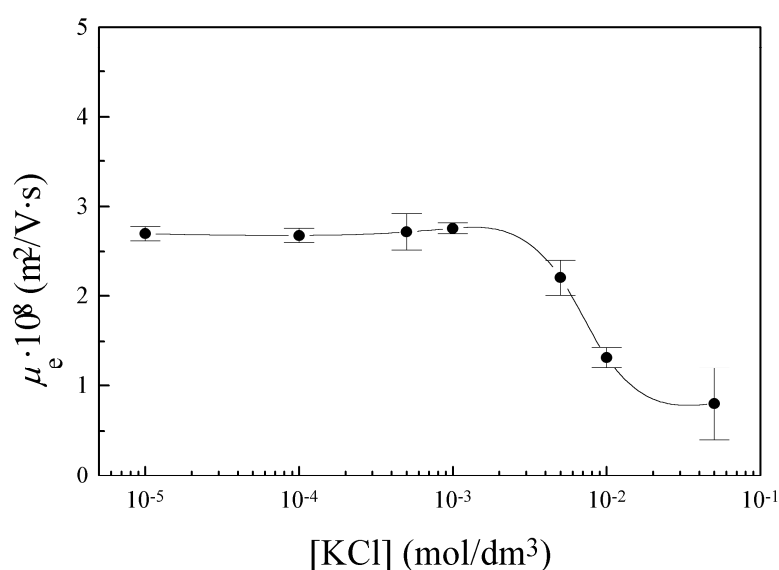


Figura 23.- Movilidad electroforética de las suspensiones de alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito KCl (pH=5).

Sin embargo, ocurre algo muy distinto cuando el electrolito utilizado contiene iones que pueden adsorberse específicamente en la superficie de la partícula coloidal. Este es el caso de los iones divalentes Mg^{+2} y $S_2O_8^-$, tal y como vimos en el Capítulo 3. Efectivamente, en la figura 24 hemos representado la movilidad electroforética de las partículas de alúmina en función de la concentración de $MgCl_2$ a dos valores de pH diferentes. Se observa que a medida que aumenta la concentración de este electrolito la movilidad electroforética disminuye en valor absoluto produciéndose un cambio en el signo de esta magnitud cuando el pH del medio es próximo al valor $pH_{pie}=9.2$ que se obtuvo con el electrolito KCl (ver figura del Capítulo 3 referente a la movilidad electroforética frente al pH con el electrolito KCl).

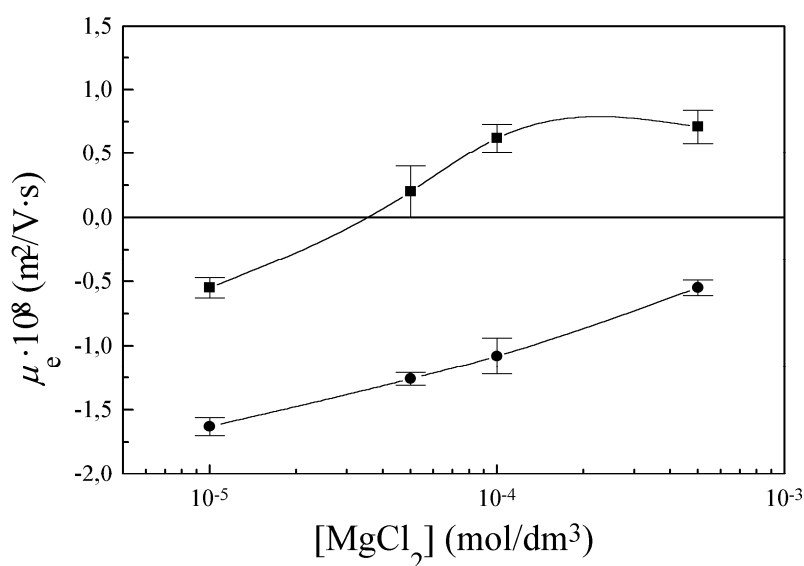


Figura 24.- Movilidad electroforética de las suspensiones de alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito MgCl₂. (●) pH=11, (■) pH=9.5.

De manera análoga se observa en la figura 25 que el ion S₂O₈⁼ se adsorbe específicamente en la superficie de alúmina ya que un aumento de la concentración de dicho ion puede, cuando el pH del medio es el apropiado, invertir el signo de la movilidad electroforética de las partículas.

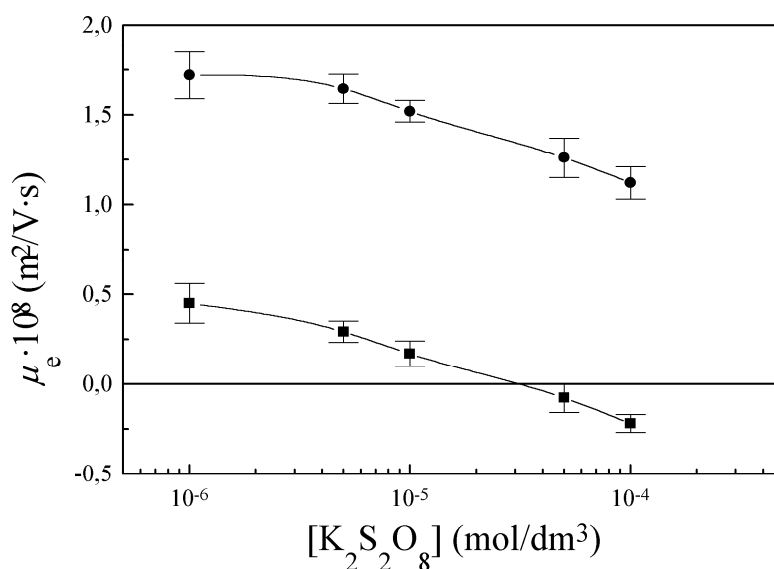


Figura 25.- Movilidad electroforética de las suspensiones de alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito K₂S₂O₈. (●) pH=5, (■) pH=8.75.

En las figuras 26 y 27 hemos representado el incremento de conductividad de las suspensiones de alúmina en función de las concentraciones de los electrolitos MgCl₂ y K₂S₂O₈, respectivamente. No fue posible, en ningún caso, realizar medidas en la región de concentraciones de electrolito mayores de 5 · 10⁻⁴ M, puesto que se observaron indicios de coagulación de las muestras de alúmina (formación de agregados de partículas y atascamiento del capilar en las medidas de viscosidad) para concentraciones

elevadas. Los datos presentados en las figuras 26 y 27 fueron obtenidos a partir de curvas de conductividad de las suspensiones de alúmina en función del pH para una fracción en volumen de partículas constante $\phi=0.005\pm 0.001$. Dada la fuerte dependencia de la densidad de carga superficial en el valor de pH, era necesaria la realización de estas curvas (igual que se hizo con el caso de la movilidad electroforética en el Capítulo 3) con el objeto de encontrar los valores de incremento de conductividad medidos en el mismo valor de pH en el que se realizan el resto de las medidas (de electroforesis y viscosidad, en nuestro caso).

Las curvas de movilidad frente al pH mostraron la existencia de un ‘plateau’ en el intervalo $3 < \text{pH} < 7$, para todos los valores de la concentración de electrolito. En esta zona, por tanto, podemos afirmar que la densidad de carga es relativamente estable frente a pequeñas variaciones de pH y que alcanza su máximo valor positivo (aumentando el pH, la carga en la superficie de la partícula empieza a disminuir y cambia de signo a partir del valor $\text{pH}\approx 9$), resultando ser dicha región, por ello, la más adecuada para la medida del coeficiente electroviscoso primario. Puesto que el ion S_2O_8^- es un contraión en este intervalo de pH, el valor de pH elegido para la realización de las medidas con electrolito $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ es, por consiguiente, $\text{pH}=5$, de forma que las figuras 25 y 27 muestran los datos experimentales correspondientes a esta elección.

En el caso del electrolito MgCl_2 , si queremos que el ion divalente Mg^{+2} sea un contraión específicamente adsorbido, de forma que se presente la máxima influencia posible de la capa de Stern, hemos de elegir un valor de pH que nos proporcione una densidad de carga negativa en la superficie de las partículas de alúmina. Para valores de pH suficientemente mayores que pH_{pie} esta condición se satisface, de forma que es en esta zona donde debemos seleccionar el pH al que realizaremos las medidas con el electrolito MgCl_2 . Puesto que la densidad de carga debe ser lo más elevada posible, a fin de obtener valores de coeficiente electroviscoso primario significativos, hemos elegido el valor $\text{pH}=11$ para las medidas con este electrolito. Las figuras 24 y 26 contienen los datos que se han obtenido para dicho valor de pH.

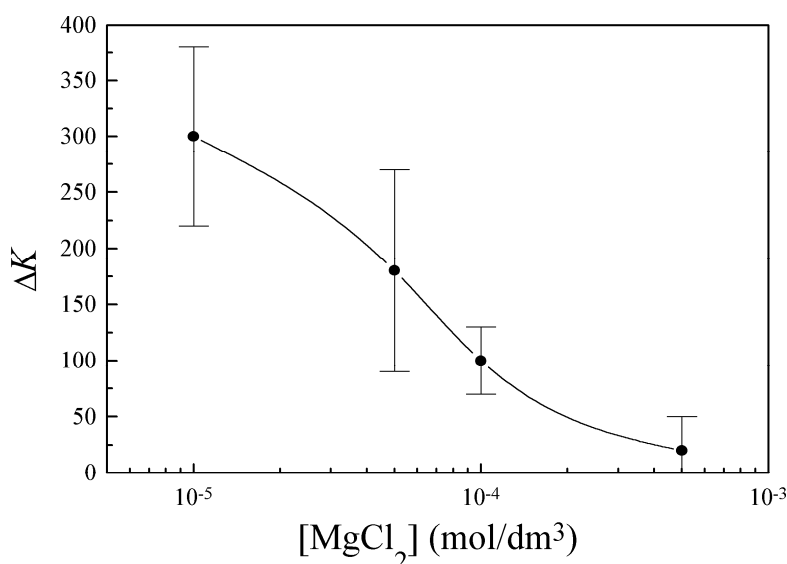


Figura 26.- Incremento de conductividad de las suspensiones de alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito MgCl_2 ($\text{pH}=11$).

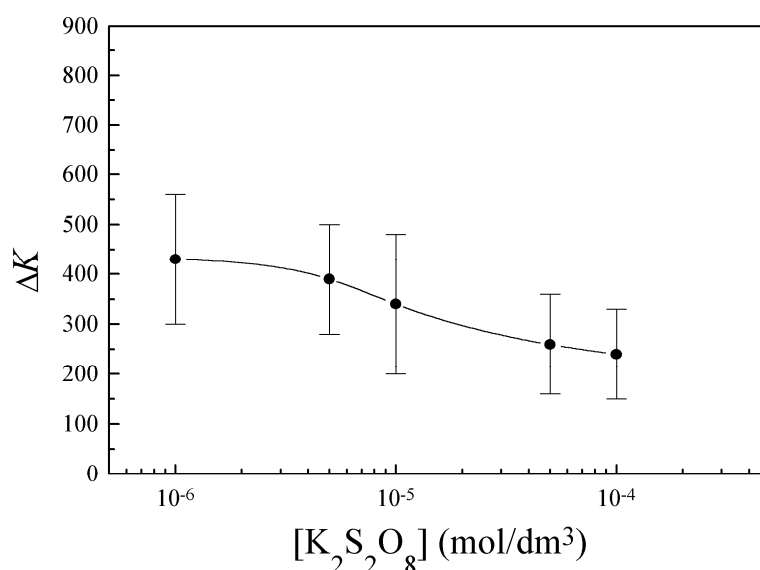


Figura 27.- Incremento de conductividad de las suspensiones de alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito K₂S₂O₈ (pH=5).

4.4 ESTIMACIÓN DE LOS POTENCIALES ζ Y DE LOS PARÁMETROS DE LA CAPA DE STERN

4.4.1 Suspensiones de poliestireno

Con los datos de movilidad electroforética y de incremento de conductividad obtenidos para cada tipo de suspensión, podemos obtener los potenciales $\zeta_{mov.}$ y $\zeta_{cond.}$, respectivamente, a partir de las teorías de O'Brien y White (1978) para electroforesis y de O'Brien (1981) para la conductividad de las suspensiones (con las correcciones apuntadas por Saville (1983)). Zukoski y Saville (1985) encontraron que los valores de potencial ζ estimados a partir de los incrementos de conductividad experimentales son generalmente mayores que los obtenidos a partir de los datos de movilidad electroforética, lo que les llevó a cuestionar la validez de las teorías electrocinéticas estándares y apuntaron a la idea de que las propiedades de transporte electrocinético de las partículas coloidales no podían ser totalmente caracterizada por un único parámetro como el potencial ζ . Consecuentemente, como ya ha sido expuesto en el Capítulo 1, será necesario evaluar los valores de distintos parámetros que resultan de tal consideración, a saber, el potencial ζ y distintas propiedades de los iones más próximos a la superficie de las partículas. De esta forma, consideraremos el esquema de la interfase sólido-líquido que resulta de la incorporación de una capa de Stern dinámica a la teoría electrocinética y plantaremos, siguiendo a Zukoski y Saville (1985), un método de obtención tanto del potencial ζ como de los parámetros que caracterizan dicha región consistente en el análisis combinado de dos técnicas electrocinéticas (electroforesis y conductividad) así como el dato, independientemente obtenido, sobre la carga superficial de las partículas coloidales.

En el caso de los látices de poliestireno, que poseen grupos superficiales ionogénicos cargados (grupos sulfato, en el caso de los látices LP-1 y LP-2, y sulfonato, en el caso del látex LP-3), el modelo de adsorción de iones en la capa de Stern que resulta más apropiado es el modelo 2, pues supondremos que la adsorción de contraiones se produce sobre estos grupos, los cuales representan las vacantes libres

específicas para la adsorción de contraiones. Por lo tanto, tomaremos como densidad máxima de vacantes para los contraiones K^+ en la capa de Stern el valor de la carga superficial obtenida mediante valoración conductimétrica σ_0 . Esta es una elección pertinente ya que permite cuantificar uno de los parámetros libres a partir de un resultado experimental obtenido de manera independiente, supliendo así, en parte, la limitación de este modelo, recientemente destacada (Huang y col., 2000). La adsorción de coiones, por otra parte, se establecerá sobre vacantes neutras en la capa de Stern y será, de esta forma, un parámetro libre a estimar.

Las razones entre los coeficientes de arrastre evaluadas en el seno del medio líquido y en la capa de Stern ($\lambda_{\pm}/\lambda_{\pm}^t(\beta_1)$) aparecen multiplicados por las densidades de vacantes para cada ion eN_{\pm} en la nueva condición de contorno que proporcionan los modelos con capa de Stern (ver ecuación (2.49)). Por consiguiente, estos cuatro parámetros (razón entre los coeficientes de arrastre del contraión y del coión y densidades de vacantes correspondientes al coión y al contraión) se reducen, finalmente, a dos parámetros libres: $eN_+(\lambda_+/\lambda_+^t(\beta_1))$ y $eN_-(\lambda_-/\lambda_-^t(\beta_1))$. Parece razonable admitir que la movilidad de los iones en la capa de Stern será menor que la misma magnitud evaluada en el medio dispersante. Esta suposición implica tomar un valor de las razones entre los coeficientes de arrastre de los iones menor que 1. Sin embargo, y en ausencia de información cuantitativa adicional, nos parece más significativo tomar el valor 1 para las razones de los coeficientes de arrastre de contraiones y coiones, puesto que así maximizamos el efecto de la conductancia superficial adicional en lo que a este parámetro se refiere.

Resumiendo, tenemos en realidad cuatro parámetros de la capa de Stern a determinar: los parámetros $eN_+(\lambda_+/\lambda_+^t(\beta_1))$ y $eN_-(\lambda_-/\lambda_-^t(\beta_1))$ y las constantes de adsorción K_+ y K_- (estas últimas aparecen a través del valor de $pK_i = -\log_{10} K_i$, donde K_i viene dado en mol/dm³). El valor del parámetro $eN_+(\lambda_+/\lambda_+^t(\beta_1))$ será fijado, como hemos dicho, mediante la densidad de carga superficial valorada, $eN_+(\lambda_+/\lambda_+^t(\beta_1)) = -\sigma_0$. Para el resto de parámetros, elegiremos unos intervalos de variación. Utilizando como referencia los valores de estos parámetros que tomaron Zukoski y Saville (1986b), los intervalos de variación que admitiremos en nuestro análisis serán $0.5 < eN_-(\lambda_-/\lambda_-^t(\beta_1)) < 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $0.5 < pK_+ < 7$ y $0.5 < pK_- < 7$.

La forma de determinar el valor cuantitativo de estos parámetros y del potencial ζ se basa, como hemos apuntado anteriormente, en la condición de igualdad de los potenciales calculados a partir de los resultados experimentales de movilidad electroforética y de incremento de conductividad de las suspensiones. En principio, supondremos que los valores de los parámetros serán los mismos para cada sistema experimental, independientemente de la concentración de electrolito añadida en cada caso (Zukoski y Saville, 1986b), ya que éstos se refieren únicamente a propiedades de la superficie de la partícula y del tipo de especie iónica presente en la suspensión. Esta consideración hace imposible encontrar un conjunto de valores de los parámetros que satisfagan la condición de igualdad de los potenciales ζ para todas las concentraciones de electrolito utilizadas en las medidas de movilidad electroforética y de conductividad del mismo sistema. La condición de igualdad de los potenciales ($\zeta_{mov} = \zeta_{cond}$) y los parámetros que la cumplen tienen aquí el significado de minimizar el valor de

$$S = (\tilde{\zeta}_{mov} - \tilde{\zeta}_{cond})^2 \quad (4.7)$$

para el conjunto de todas las concentraciones del mismo electrolito que se han usado con cada sistema. Con este procedimiento no se obtiene un potencial ζ común para los

datos de movilidad electroforética y de incremento de conductividad correspondientes a cada valor de la concentración de electrolito, sino que resultan dos valores diferentes, aunque, en general, más cercanos entre sí que los que resultaban en el caso en que no se tenía en cuenta la presencia de una capa de Stern dinámica. El valor más correcto del potencial se encuentra, presumiblemente, entre ambos valores, de tal forma que admitiremos como valor real del potencial ζ el valor medio de ambos, y será éste el que utilizaremos en la contrastación de los datos experimentales obtenidos del coeficiente electroviscoso primario con los resultados teóricos en el Capítulo 5.

En la tabla 1 se muestran los resultados experimentales de movilidad electroforética y de incremento de conductividad correspondientes al látex LP-1. En las columnas 5 y 6 aparecen reflejados los valores de los potenciales ζ adimensionales calculados a partir de los datos de movilidad electroforética e incremento de conductividad, respectivamente, cuando se utilizan las teorías electrocinéticas estándares. Se observa el desacuerdo de esta magnitud evaluada por ambos métodos y, en general, que los potenciales ζ obtenidos con los datos de conductividad son mayores que los obtenidos a partir de las medidas de movilidad electroforética (Zukoski y Saville, 1985).

Cuando se incluye el efecto de la capa de Stern dinámica se obtiene un aumento del valor del potencial ζ obtenido a partir de los datos de movilidad electroforética y una disminución de la misma magnitud evaluada a partir de datos de incremento de conductividad de las suspensiones. Estos resultados se muestran en las columnas 7 y 8. Finalmente, en la columna 9 se representan los valores medios de estos últimos, que serán, como hemos señalado, considerados como los “verdaderos” valores del potencial ζ .

En las tablas 2 y 3 se presentan los mismos resultados correspondientes, respectivamente, a los látices LP-2 y LP-3. Obsérvese cómo, después del análisis descrito, se obtiene en todos los casos que el potencial ζ toma un valor máximo en las concentraciones 10^{-3} M para los látices LP-1 y LP-3 y 10^{-4} M para el látex LP-2.

[KCl]	κa	$\mu_e \cdot 10^8$ (m ² /V·s)	ΔK	Sin capa de Stern		Con capa de Stern dinámica		
				$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{media}/kT$
10 ⁻⁴ M	5.49	-3.41±0.05	24.6±0.6	-3.10	-4.71	-4.74	-4.66	-4.70
10 ⁻³ M	17.4	-4.45±0.06	9.3±0.3	-2.97	-5.24	-4.44	-5.14	-4.79
5·10 ⁻³ M	38.8	-4.88±0.08	0.396±0.002	-2.85	-3.18	-3.26	-2.60	-2.93
10 ⁻² M	54.9	-4.49±0.12	-1.2±0.2	-2.48	-1.05	-2.66	-0.22	-1.44

Tabla 1.- Datos experimentales y potenciales para el látex LP-1.

[KCl]	κa	$\mu_e \cdot 10^8$ (m ² /V·s)	ΔK	Sin capa de Stern		Con capa de Stern dinámica		
				$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{media}/kT$
10 ⁻⁵ M	2.17	-2.92±0.07	100±20	-2.69	-5.57	-2.83	-5.57	-4.20
10 ⁻⁴ M	6.87	-3.64±0.05	44±5	-3.33	-6.47	-4.46	-6.46	-5.46
5·10 ⁻⁴ M	15.4	-4.43±0.04	17.8±0.8	-3.05	-6.29	-4.40	-6.25	-5.33
10 ⁻³ M	21.7	-4.57±0.06	10.6±0.5	-2.92	-5.96	-3.94	-5.89	-4.92
5·10 ⁻³ M	48.6	-5.75±0.06	2.2±0.2	-3.41	-4.97	-4.15	-4.67	-4.41
10 ⁻² M	68.7	-5.8±0.3	-1.1±0.05	-3.27	-1.60	-3.64	-0.42	-2.03
5·10 ⁻² M	153.6	-5.3±0.2	-1.09±0.03	-2.77	-2.85	-2.84	-2.36	-2.60

Tabla 2.- Datos experimentales y potenciales para el látex LP-2.

[KCl]	κa	$\mu_e \cdot 10^8$ ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	ΔK	Sin capa de Stern		Con capa de Stern dinámica		
				$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{media}/kT$
10^{-4} M	3.48	-2.49 ± 0.06	58 ± 3	-2.07	-5.52	-3.32	-5.50	-4.41
10^{-3} M	11.0	-2.91 ± 0.05	27 ± 2	-1.86	-6.45	-4.09	-6.41	-5.25
$5 \cdot 10^{-3}$ M	24.6	-3.81 ± 0.07	7.9 ± 0.8	-2.26	-5.66	-4.22	-5.43	-4.82
10^{-2} M	34.8	-4.48 ± 0.05	3.3 ± 0.3	-2.61	-4.87	-4.07	-4.33	-4.20
10^{-1} M	110.2	-5.5 ± 0.2	0.91 ± 0.04	-2.94	-5.67	-3.12	-4.57	-4.34

Tabla 3.- Datos experimentales y potenciales para el látex LP-3.

Las tablas 4, 5 y 6 muestran los parámetros de la capa de Stern que satisfacen la condición de minimizar S y que han sido utilizados para la obtención de los potenciales ζ con capa de Stern dinámica presentados en las tablas 1, 2 y 3 (látex de poliestireno LP-1, LP-2 y LP-3, respectivamente).

	$eN_i(\lambda_i/\lambda_i^t(\beta_1))$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	pK_i
Contraión K^+	1.17	1.5
Coión Cl^-	1.5	5.0

Tabla 4.- Parámetros de la capa de Stern utilizados para el látex LP-1.

	$eN_i(\lambda_i/\lambda_i^t(\beta_1))$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	pK_i
Contraión K^+	2.31	0.5
Coión Cl^-	3.0	5.0

Tabla 5.- Parámetros de la capa de Stern utilizados para el látex LP-2.

	$eN_i(\lambda_i/\lambda_i^t(\beta_1))$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	pK_i
Contraión K^+	6.85	5.0
Coión Cl^-	5.0	7.0

Tabla 6.- Parámetros de la capa de Stern utilizados para el látex LP-3.

4.4.2 Suspensiones de alúmina

La tabla 7 muestra los datos de movilidad electroforética y los potenciales estimados a partir de los mismos usando el cálculo de O'Brien y White (1978) para las suspensiones de alúmina A-1 con electrolito KCl. Puesto que el KCl es un electrolito indiferente para la alúmina, no tiene sentido realizar ningún tipo de ajuste para los parámetros de la capa de Stern.

[KCl]	κa	$\mu_e \cdot 10^8$ ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	$e\zeta_{mov.}/kT$
10^{-5} M	0.52	2.70 ± 0.08	3.65
10^{-4} M	1.64	2.68 ± 0.08	2.40
$5 \cdot 10^{-4}$ M	3.67	2.74 ± 0.2	2.33
10^{-3} M	5.20	2.76 ± 0.06	2.24
$5 \cdot 10^{-3}$ M	11.6	2.2 ± 0.2	1.34
10^{-2} M	16.4	1.32 ± 0.11	0.76
$5 \cdot 10^{-2}$ M	36.7	0.8 ± 0.4	0.43

Tabla 7.- Datos experimentales y potenciales para las suspensiones de alúmina A-1.

En los casos de electrolitos MgCl_2 y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, las curvas de movilidad frente a pH han mostrado la existencia de adsorción específica de los iones Mg^{+2} y S_2O_8^- en la capa de Stern. La superficie de alúmina obtiene su carga a través de la adsorción de los iones determinantes del potencial, por lo que no podremos hablar ahora de grupos

ionogénicos cargados estables donde se produzca la adsorción de los iones Mg^{+2} y $S_2O_8^{=}$, como ocurría en el caso de las partículas de poliestireno. Por tanto, supondremos la adsorción de estos iones sobre el área superficial libre, resultando aplicable la isoterma 1 de adsorción. Para el valor $pH=5$, la densidad de carga sobre la superficie de las partículas es positiva, y los contraiones añadidos a la disolución durante el proceso de carga son iones OH^- , que tienen una conductancia límite equivalente de $198.0 \text{ cm}^2/(\text{ohm}\cdot\text{g}\cdot\text{eq.})$. En estas condiciones, los iones $S_2O_8^{=}$ son contraiones adsorbidos específicamente. Para el valor $pH=11$, la densidad de carga sobre la superficie de las partículas es negativa, y los iones Mg^{+2} actúan como contraiones específicamente adsorbidos. Los contraiones añadidos a la disolución durante el proceso de carga son ahora los iones H^+ , que tienen una conductancia límite equivalente de $349.65 \text{ cm}^2/(\text{ohm}\cdot\text{g}\cdot\text{eq.})$. Los iones K^+ y Cl^- no se adsorben específicamente, como ya hemos mencionado, de forma que en cada caso sólo esperamos adsorción de contraiones, nunca de coiones. Este hecho nos reduce el número de parámetros libres a dos: $eN_{Mg^{+2}}(\lambda_{Mg^{+2}}/\lambda_{Mg^{+2}}^t(\beta_1))$ y $K_{Mg^{+2}}$ en el caso de electrolito $MgCl_2$ y $eN_{S_2O_8^{=}}(\lambda_{S_2O_8^{=}}/\lambda_{S_2O_8^{=}}^t(\beta_1))$ y $K_{S_2O_8^{=}}$ en el caso de electrolito $K_2S_2O_8$. Las conductancias límites equivalentes de los iones Mg^{+2} y $S_2O_8^{=}$ son, respectivamente, $53 \text{ cm}^2/(\text{ohm}\cdot\text{g}\cdot\text{eq.})$ y $86 \text{ cm}^2/(\text{ohm}\cdot\text{g}\cdot\text{eq.})$.

En las tablas 8 y 9 se muestran los resultados experimentales de movilidad electroforética y de incremento de conductividad correspondientes a las suspensiones de alúmina con electrolitos $MgCl_2$ y $K_2S_2O_8$, respectivamente. En las columnas 5 y 6 aparecen reflejados los valores de los potenciales ζ adimensionales calculados a partir de los datos de movilidad electroforética e incremento de conductividad, respectivamente, cuando se utilizan las teorías electrocinéticas estándares. De nuevo, se observa el desacuerdo de esta magnitud evaluada por ambos métodos y el hecho de que, en general, los potenciales ζ obtenidos con los datos de conductividad sean mayores que los obtenidos a partir de las medidas de movilidad electroforética.

Cuando se incluye el efecto de la capa de Stern dinámica se obtiene un aumento del valor del potencial ζ obtenido a partir de los datos de movilidad electroforética y una disminución de la misma magnitud evaluada a partir de datos de incremento de conductividad de las suspensiones. Estos resultados se muestran en las columnas 7 y 8. Finalmente, en la columna 9 se representan los valores medios de estos últimos, que serán, como hemos señalado, considerados como los “verdaderos” valores del potencial ζ .

Los parámetros de la capa de Stern que satisfacen la condición de minimizar S y que han sido utilizados para la obtención de los potenciales ζ con capa de Stern dinámica presentados en las tablas 8 y 9 han sido $eN_{Mg^{+2}}(\lambda_{Mg^{+2}}/\lambda_{Mg^{+2}}^t(\beta_1)) = 5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $pK_{Mg^{+2}} = 5.5$ en el caso de electrolito $MgCl_2$ y $eN_{S_2O_8^{=}}(\lambda_{S_2O_8^{=}}/\lambda_{S_2O_8^{=}}^t(\beta_1)) = 6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $pK_{S_2O_8^{=}} = 5.0$ en el caso de electrolito $K_2S_2O_8$.

[MgCl ₂]	κa	$\mu_e \cdot 10^8$ (m ² /V·s)	ΔK	Sin capa de Stern		Con capa de Stern dinámica		
				$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{media}/kT$
10 ⁻⁵ M	0.9	-1.63±0.07	300±80	-1.95	-2.86	-2.24	-2.86	-2.55
5·10 ⁻⁵ M	2.01	-1.26±0.05	180±90	-1.32	-3.32	-1.97	-3.32	-2.64
10 ⁻⁴ M	2.85	-1.08±0.14	100±30	-1.37	-3.09	-3.44	-3.09	-3.27
5·10 ⁻⁴ M	2.21	-0.55±0.06	20±30	-0.55	-2.31	-1.16	-2.27	-1.71

Tabla 8.- Datos experimentales y potenciales para las suspensiones de alúmina con electrolito MgCl₂.

[K ₂ S ₂ O ₈]	κa	$\mu_e \cdot 10^8$ (m ² /V·s)	ΔK	Sin capa de Stern		Con capa de Stern dinámica		
				$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{mov.}/kT$	$e\zeta_{cond.}/kT$	$e\zeta_{media}/kT$
10 ⁻⁶ M	0.28	1.71±0.13	430±130	2.31	2.26	2.37	2.25	2.31
5·10 ⁻⁶ M	0.64	1.64±0.08	390±110	2.70	3.98	3.02	3.98	3.50
10 ⁻⁵ M	0.9	1.52±0.06	340±140	2.57	4.29	3.22	4.29	3.76
5·10 ⁻⁵ M	2.01	1.26±0.11	260±100	1.83	4.92	5.00	4.92	4.96
10 ⁻⁴ M	2.85	1.12±0.09	240±90	1.08	5.20	1.82	5.20	3.51

Tabla 9.- Datos experimentales y potenciales para las suspensiones de alúmina con electrolito K₂S₂O₈.

4.5 BIBLIOGRAFÍA

- Antonietti, M. y Vorwey, L. (1997). *Colloid Polymer Sci.*, **275**, 883.
- Baran, A.A., Dudkina, L.M., Soboleva, N.M. y Chechik, O.S. (1981). *Kolloidn Zh.*, **43**, 211.
- Booth, F. (1950). *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **203**, 514.
- Chow, R.S. y Takamura, K. (1988). *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, 226.
- Dukhin, S.S. y Semnikhin, N.M. (1970). *Kolloidn Zh.*, **31**, 36.
- Elimelech, M. y O'Melia, Ch. (1990) *Colloids Surfaces*, **44**, 165.
- Folkersma, R. van Diemen, A.J.G. y Stein, H.N. (1998). *Langmuir*, **14**, 5973.
- Goff, J.R. y Luner, P. (1984). *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 468.
- Henry, D.C. (1931). *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **133**, 106.
- Hirata, X. y Wakita, H. (1999). *J. Ceramic Soc. Japan*, **107**, 303.
- Huang, Q.R., Dubin, P.L., Moorefield, C.N. y Newkome, G.R. (2000). *J. Phys. Chem. B*, **104**, 898.
- Hückel, E. (1924). *Physik. Z.*, **25**, 204.
- Hunter, R.J. (1981). "Zeta potential in Colloid Science", Academic Press., New York.
- Krasny-Ergen, W. (1936). *Kolloid Z.*, **74**, 172.
- Mangelsdorf, C. S. y White, L. R. (1990). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(16), 2858.
- Midmore, B.R. y Hunter, R.J. (1988). *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 521.
- Midmore, B.R., Pratt, G.V., Herrington, T.M. (1996). *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 170.
- Müller, H. (1928). *Kolloidchem. Beihefte*, **26**, 257.
- O'Brien, R.W. (1981). *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 234.
- O'Brien, R.W. y White, L.R. (1978). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1607.
- Ohshima, H., Healy, T.W. y White, L.R. (1983). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **79**, 1613.
- Overbeek, J. Th. G. (1943). *Kolloid Beih.*, **54**, 287.
- Rasmusson, M. y Wall, S. (1999). *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 312.
- Rubio-Hernández, F.J. (1996). *J. Non-Eq. Thermodyn.*, **21**, 30.
- Saville, D.A. (1983). *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 34.
- Spitzer, J.J., Midgley, C.A., Sooten, H.S.G. y Lok, K.P. (1989). *Colloids Surfaces*, **39**, 237.
- von Smoluchowski, M. (1916). *Kolloid Z.*, **18**, 194.
- Watterson, I.G. y White, L.R. (1981). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1115.
- Wiersema, P.H., Loeb, A.L. y Overbeek, J. Th. G. (1966). *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 78.
- Zukoski IV, C.F. y Saville, D.A. (1985). *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 322.
- Zukoski IV, C.F. y Saville, D.A. (1986a). *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 32.
- Zukoski IV, C.F. y Saville, D.A. (1986b). *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 45.

CAPÍTULO 5

Efecto electroviscoso primario: contrastación experimental

5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo presentaremos los resultados experimentales sobre el efecto electroviscoso primario para los látices de poliestireno LP-1, LP-2 y LP-3 y las suspensiones de alúmina A-1. Serán discutidos con relación a la teoría elaborada en el Capítulo 2.

Los resultados experimentales previos que se pueden encontrar en la literatura (Schaller y Humphrey, 1966; Chang y Goring, 1966; Stone-Masui y Watillon, 1968; Wang, 1970; McDonogh y Hunter, 1983; Alados, 1985; Delgado y col., 1987; Honig y col., 1990; Yamanaka y col., 1992, 1993, 1995; Zurita y col., 1994; Rubio-Hernández y col., 1998; Ali y Sengupta, 1998; Ise, 1998) muestran, en general, un total desacuerdo entre los datos experimentales y los valores que se obtienen a partir de los distintos modelos teóricos del efecto electroviscoso primario en la región de bajas fuerzas iónicas.

Los látices de poliestireno han sido muy utilizados debido a la forma esférica de las partículas y a su alta monodispersidad (Stone-Masui y Watillon, 1968; Delgado y col., 1987; Yamanaka y col., 1995; Rubio-Hernández y col., 1998). Mientras que algunos autores han encontrado un acuerdo razonable con la teoría de Booth (Stone-Masui y Watillon, 1968) cuando utilizan suspensiones de poliestireno con emulsificadores, los resultados más recientes con suspensiones de poliestireno libres de emulsificadores ponen de manifiesto que el desacuerdo cuantitativo con cualquier modelo teórico es total, aunque la tendencia general cualitativa sea reproducible (Delgado y col., 1987). Otros sistemas coloidales, como el óxido de silicio (sílica), han sido elegidos por el pequeño tamaño de sus partículas (Honig y col., 1990; Zurita y col., 1994), lo que, en principio, los convierte en sistemas apropiados para la medida del efecto electroviscoso primario. Mientras que Honig y col. (1990) afirman haber conseguido un buen acuerdo con la teoría de Booth, lo cual es consecuencia de la imposición de un valor de la carga de la partícula arbitrariamente elegido para que los datos experimentales “encajen” con los resultados teóricos, además de admitir que la carga de las partículas de sílica es constante, cuando es sobradamente conocida su fuerte dependencia con el pH de la fase líquida, Zurita y col. (1994) encuentran que los modelos teóricos subestiman los datos experimentalmente obtenidos. En general, las discrepancias encontradas entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas muestran una subestimación teórica de incluso un orden de magnitud respecto de los resultados experimentales. Dado el estado del tema, resulta necesario elaborar un modelo teórico que se ajuste, de una manera inequívoca, a los resultados experimentales sobre el efecto electroviscoso primario de suspensiones diluidas. En el Capítulo 2 hemos desarrollado el modelo de Watterson y White (1981) ampliado con la inclusión del modelo de capa de Stern dinámica propuesto por Zukoski y Saville (1986) y será contrastado con nuevos datos experimentales obtenidos en esta investigación. Una cuestión esencial es contar con datos experimentales que sean realmente fiables. El cambio de la viscosidad de una suspensión diluida ocasionado por la distorsión de la atmósfera iónica que rodea a la partícula coloidal, como consecuencia de un gradiente de cizalla (efecto electroviscoso primario), es un efecto realmente pequeño, por lo que resulta imprescindible controlar todas las variables del sistema reduciendo a su mínima expresión las fuentes de error. Especialmente cuidadosos debemos ser a la hora de controlar la temperatura de la muestra dada la fuerte dependencia de la viscosidad con dicho parámetro. Para ello, hemos utilizado un baño termostatzado en el que el viscosímetro permanecía totalmente sumergido con la muestra objeto de estudio en su interior, durante al menos 15 minutos antes de iniciar la serie de medidas (nunca menos

de 6) con el mismo sistema. El baño tenía una sensibilidad de 0.01 °C. La temperatura era medida constantemente con varios termómetros de la misma sensibilidad situados en diferentes posiciones del baño termostatzado. Otro aspecto fundamental, que debe ser controlado en el proceso de medida de la viscosidad de las suspensiones, es el tiempo de caída de la muestra en el viscosímetro capilar. Para reducir a su mínima expresión el error que resulta del tiempo de respuesta del experimentador, considerando las pequeñas diferencias ocasionadas por la adición de una mínima cantidad de electrolito en los tiempos de caída de las muestras, lo más seguro es contar con un dispositivo que mida automáticamente dicha magnitud. Este dispositivo, que se describe con detalle en el Apéndice C, es el viscosímetro AVS 310 de Schott-Geräte. Con este sistema es posible medir tiempos de caída con una sensibilidad de 0.01 s. Durante las medidas de viscosidad no se detectó sedimentación de las partículas coloidales ni en el caso del poliestireno ni en el de la alúmina. A la hora de obtener la viscosidad dinámica de una suspensión es preciso conocer su densidad. Para ello hemos utilizado un densímetro de alta precisión (densímetro Anton Paar DMA 58) que permite conocer esta magnitud con una sensibilidad de 0.00001 g/cm³. Por otra parte, dado el tipo de medidas que debemos realizar, es decir, viscosidad de las suspensiones en función de la fracción en volumen de sólido, es necesario conocer el valor de esta magnitud de forma fiable. Para ello, hemos utilizado viscosímetros tipo Ubbelohde *de dilución*, que permite disminuir la fracción en volumen de una muestra inicial añadiendo en cada paso un cierto volumen de disolución de electrolito.

Volumen muestra	ϕ	Tiempos de caída (s) (± 0.01 s)	Densidad (g/cm ³) (± 0.00001 g/cm ³)	Viscosidad η (cP) (± 0.00006 cP)
15 ml	0.02	192.98; 192.81 193.14; 192.87 192.16; 193.06	0.99830	0.94279
20 ml	0.015	190.42; 190.68 190.80; 190.56 190.49; 190.84	0.99804	0.93073
25 ml	0.012	189.06; 189.03 189.86; 189.16 189.25; 189.00	0.99789	0.92412
30 ml	0.01	186.88; 187.79 187.69; 187.54 187.63; 187.78	0.99778	0.91445
37.5 ml	0.008	186.78; 186.80 186.32; 185.99 186.58; 186.46	0.99768	0.91092
50 ml	0.006	185.69; 185.49 185.56; 186.29 185.85; 185.69	0.99758	0.90610
60 ml	0.005	185.63; 185.23 185.19; 185.26 185.55; 185.29	0.99753	0.90591
75 ml	0.004	184.40; 184.99 184.95; 184.59 184.73; 184.87	0.99735	0.90060

Tabla 1.- Ejemplo de mediciones de viscosidad.

En la tabla 1 se muestra a modo de ejemplo una serie de medidas y el resultado obtenido para la viscosidad de una muestra arbitraria. Los datos corresponden a suspensiones de látex de poliestireno LP-2, con una concentración de electrolito $[KCl]=5 \cdot 10^{-3}$ M. La temperatura fue mantenida a 25.00 °C. Las densidades de las muestras se calculan a partir de la densidad experimental de la muestra inicial ($\phi=0.02$, $V=15$ ml) y de la densidad experimental del electrolito puro $[KCl]=5 \cdot 10^{-3}$ M, que fue de 0.99727 ± 0.00001 g/cm³.

De manera análoga se procedió para la obtención de los distintos puntos experimentales. Como se observará en las gráficas del coeficiente electroviscoso primario, para altas concentraciones de electrolito el error relativo cometido es mayor. La razón es que con estas concentraciones el espesor de la dce se reduce tanto que el coeficiente electroviscoso primario deberá tomar un valor muy pequeño (tendiendo a cero), por lo que el resultado estará enmascarado por la propia cota de error. En estos casos sencillamente no se admite el valor de p_{exp} y se opta por ajustar el resto de puntos experimentales. No obstante, hemos procurado tomar directamente valores lo más próximos al caso $\phi=0$, evitando así la metodología menos rigurosa de tomar valores a ϕ relativamente altos y tomar después el límite cuando $\phi \rightarrow 0$ (Honig y col., 1990; Yamanaka y col., 1992, 1995), siempre que ha sido posible.

Otra fuente de error que es determinante a la hora de obtener el coeficiente electroviscoso primario a partir de datos experimentales de viscosidad de las suspensiones es la incertidumbre existente con relación al verdadero valor de la constante hidrodinámica k_1 . La viscosidad de una suspensión coloidal puede escribirse, de forma genérica, como

$$\eta = \eta_0 \left(1 + k_1(1+p)\phi + O(\phi^2) \right) \quad (5.1)$$

donde $k_1(1+p)$ es el *coeficiente electrohidrodinámico*, responsable de la contribución a la viscosidad debida a la distorsión del flujo producida tanto por las partículas como por las nubes de carga que las rodean. Los modelos del efecto electroviscoso primario calculan este coeficiente, y el coeficiente electroviscoso primario p se determina asumiendo un valor para la constante $k_1=2.5$, cuando las partículas son esféricas, tal y como calculó Einstein (1906, 1911). Los términos de orden ϕ^2 y mayores se desprecian sobre la base de la ausencia de interacciones entre las partículas para suspensiones diluidas. Sin embargo, Happel (1957) encontró mediante un análisis teórico que, incluso para suspensiones diluidas, las interacciones hidrodinámicas (que pueden llegar a distancias mucho mayores que el radio de las partículas) pueden afectar al término lineal en ϕ , proporcionando este autor un valor $k_1=5.5$ en el límite $\phi \rightarrow 0$. La existencia de dichas interacciones interpartícula no es, en principio, descartable en nuestro caso, ya que la estabilidad mostrada por nuestras suspensiones en el intervalo de fracciones en volumen estudiado es un síntoma de su existencia. Este argumento es tanto más sólidamente defendible cuanto menor sea la concentración de electrolito añadida a la suspensión, ya que las dces se extienden más y, por tanto, la interacción hidrodinámica puede llegar más lejos, elevando el valor de k_1 . Recientemente, Adachi y col., (1998) han estudiado la viscosidad de suspensiones diluidas de montmorillonita electrostáticamente estabilizadas. Estos autores han sugerido que, incluso a muy bajas concentraciones de partículas, existe una interacción entre las mismas, relacionada con el tamaño de la dce, por lo que cuanto menor sea la concentración de electrolito mayor será el efecto. Es importante destacar que esta interacción no debe confundirse con el efecto electroviscoso secundario (que está relacionado con el término ϕ^2), que vendría determinado por el solapamiento de las dobles capas eléctricas. Podemos pensar, entonces, en una dependencia del valor de k_1 (y no sólo de p) con la concentración de

electrolito, tendiendo al límite 2.5 cuando las partículas sean esféricas y la suspensión monodispersa para concentraciones de electrolito elevadas. El análisis cuantitativo de este nuevo punto de vista nos llevaría a la formulación de un nuevo modelo teórico del efecto electrohidrodinámico, a partir del modelo desarrollado por Happel para el caso de partículas coloidales sin carga (la diferencia entre el modelo de Happel y el de Einstein estriba en las diferentes condiciones de contorno para el flujo que se establecen en puntos alejados de las partículas y, por consiguiente, en la forma de obtener la viscosidad cuando se hace el límite $\phi \rightarrow 0$). En esta tesis nos limitamos a dar una breve visión cualitativa de este análisis, el cual queda planteado como continuación lógica de este trabajo.

5.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.2.1 Viscosidad de las suspensiones del látex LP-1

En las figuras 1-4 se presenta la viscosidad del látex LP-1 en función de la fracción en volumen de partículas para varias concentraciones de electrolito KCl (10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M y 10^{-4} M). Observamos en todas ellas, como ocurría en el caso de la conductividad, que existe un comportamiento lineal frente a la fracción en volumen ϕ de poliestireno, lo que significa que únicamente se manifiestan efectos de primer orden en ϕ para estos intervalos de fracciones de sólido ($\phi \leq 0.01$). Consecuentemente, se han realizado ajustes lineales para calcular el coeficiente electroviscoso primario correspondiente a cada concentración de electrolito. En términos generales, en este caso, un aumento del 1% en la fracción de sólido supone un aumento del 4% en la viscosidad de la suspensión. A partir de la pendiente de estas curvas, considerando la dependencia mostrada por la ecuación (5.1), vemos que el coeficiente electroviscoso primario experimental será,

$$p_{\text{exp}} = \frac{\text{pendiente}}{\eta_0 k_1} - 1 \quad (5.2)$$

siendo η_0 la ordenada en el origen y $k_1 = 2.5$, de acuerdo con Einstein (1911). No fue posible efectuar medidas de viscosidad a fuerzas iónicas superiores a 10^{-2} M de KCl ya que el viscosímetro capilar quedaba obstruido. Pensamos que la pequeña carga superficial de estas partículas es la causa de tal comportamiento.

En la figura 5 se muestran los valores del coeficiente electroviscoso primario así obtenido, del látex LP-1, en función de la concentración de electrolito. Parece apreciarse un máximo en el entorno de la región correspondiente a 10^{-2} M de KCl. La presencia de un máximo en la dependencia del coeficiente electroviscoso primario de suspensiones de poliestireno en función de la concentración de electrolito es un hecho conocido (Delgado y col., 1987; Rubio-Hernández y col., 1998), aunque suele presentarse a concentraciones de electrolito más bajas.

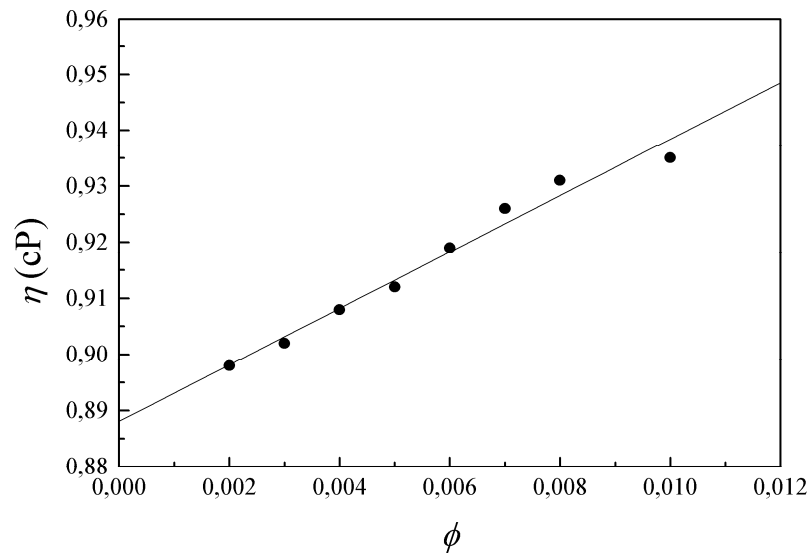


Figura 1.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-1 para $[KCl]=10^{-2}$ M.

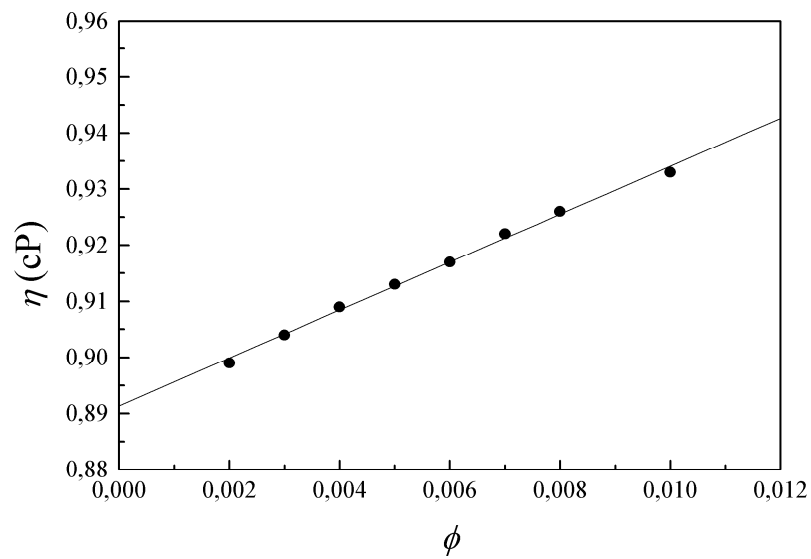
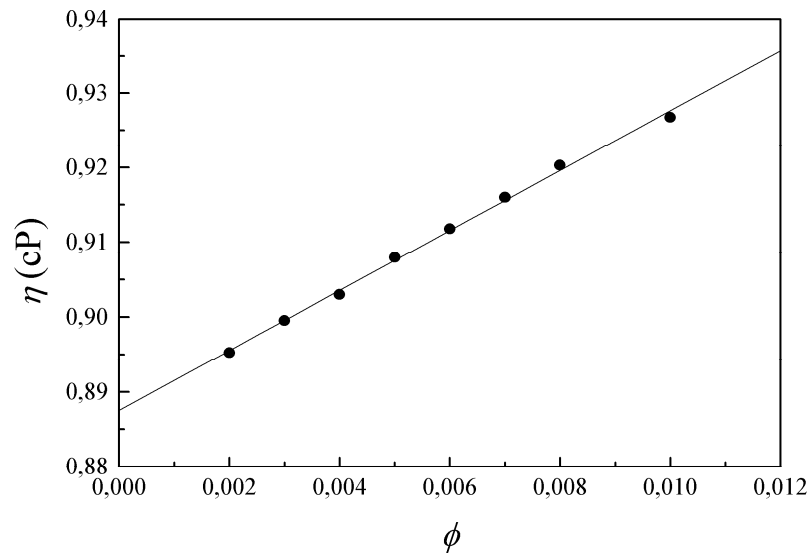
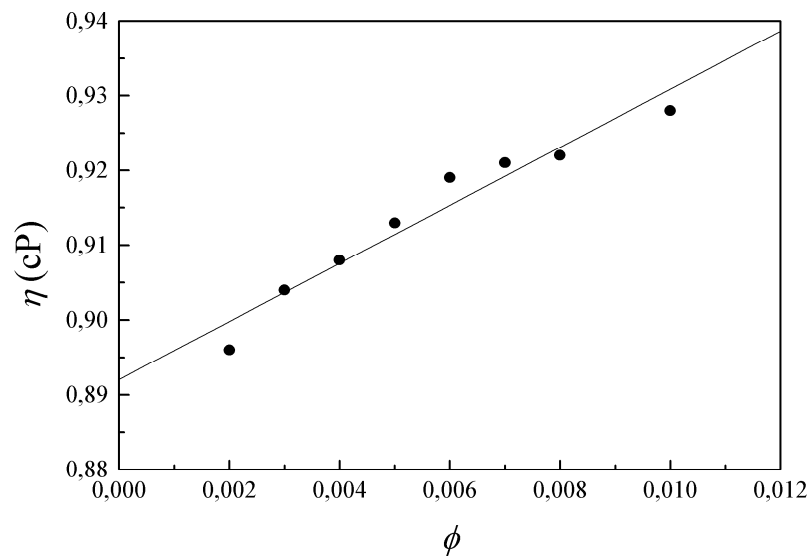


Figura 2.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-1 para $[KCl]=5 \cdot 10^{-3}$ M.



³ M. Figura 3.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-1 para [KCl]=10⁻³



⁴ M. Figura 4.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-1 para [KCl]=10⁻⁴

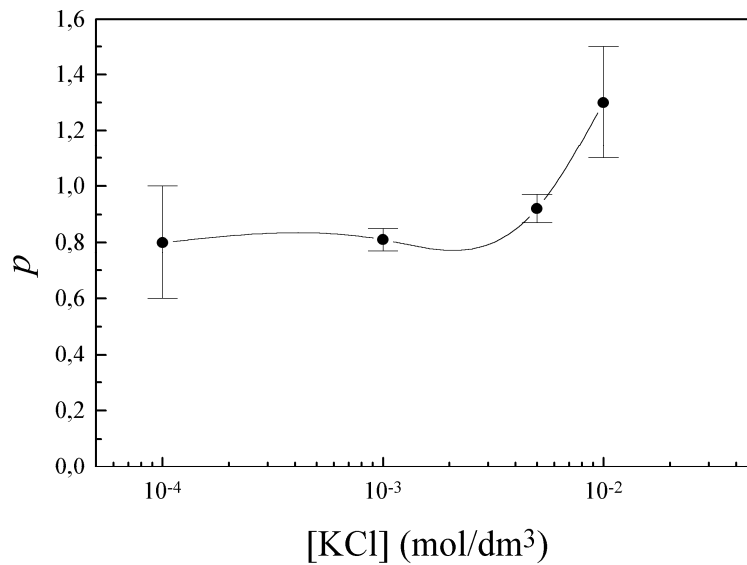


Figura 5.- Coeficiente electroviscoso primario del látex LP-1 frente a la concentración de electrolito.

5.2.2 Viscosidad de las suspensiones del látex LP-2

En las figuras 6-11 se representa la viscosidad experimentalmente obtenida del látex LP-2 en función de la fracción en volumen de partículas para distintas concentraciones del electrolito KCl (10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-4} M y 10^{-5} M). Observamos, de nuevo, que el comportamiento es lineal, por lo que puede deducirse nuevamente que únicamente aparecen efectos de primer orden a estas fracciones de sólido. El coeficiente electroviscoso primario se calcula de la misma forma que antes se indicó a partir de las pendientes de las rectas que han sido ajustadas por análisis de regresión lineal. En este caso se observa que un aumento del 2% en la fracción de sólido se traduce en un incremento del 5% en la viscosidad de la suspensión respecto del valor que dicha magnitud toma para la fase líquida sola.

En la figura 12 representamos el coeficiente electroviscoso primario para el látex LP-2 en función de la concentración del electrolito KCl. Este látex presenta un máximo relativo en el entorno de la concentración de KCl en torno a $5 \cdot 10^{-3}$ M. No obstante, a bajas concentraciones de electrolito, este sistema se comporta de la manera que cabría esperar, es decir, cuanto mayor es el tamaño de la dce mayor es la distorsión de las líneas de corriente y, por tanto, mayor es su influencia en la viscosidad de la suspensión.

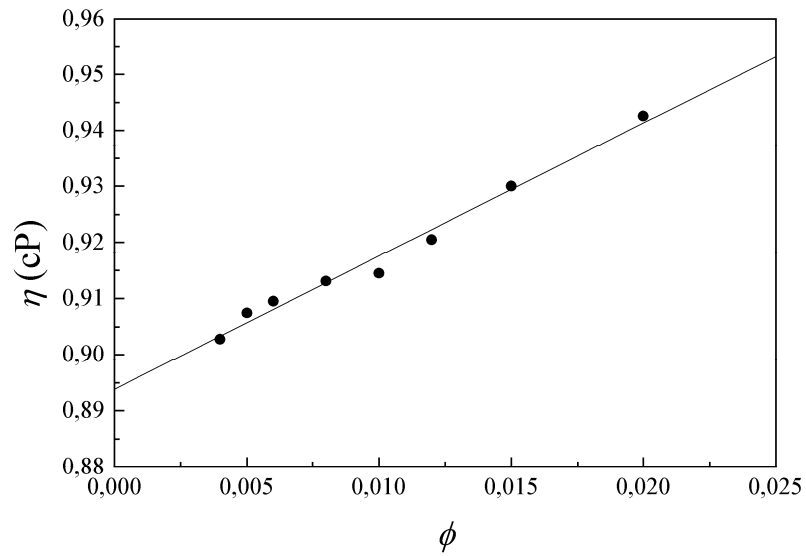


Figura 6.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[KCl]=10^{-2}$ M.

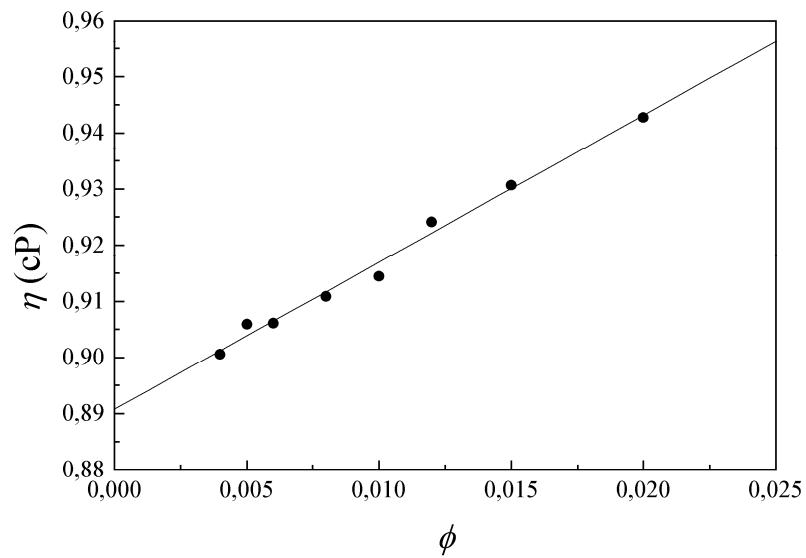


Figura 7.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[KCl]=5 \cdot 10^{-3}$ M.

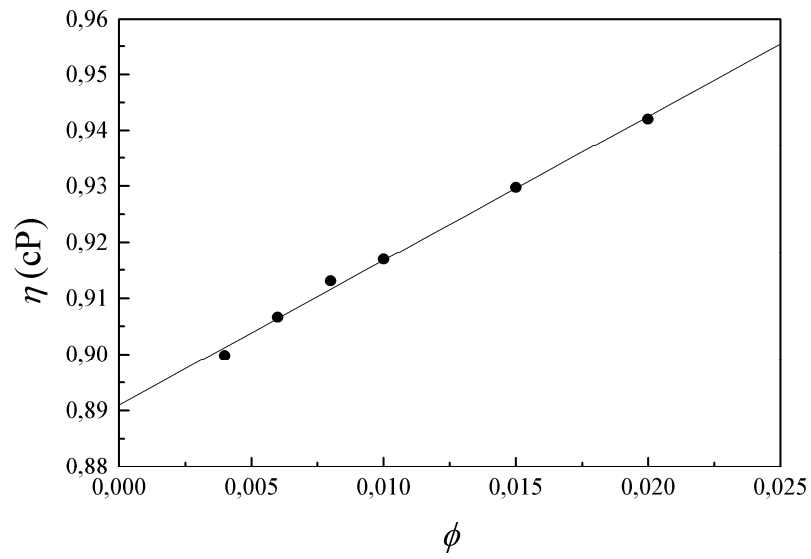


Figura 8.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[KCl]=10^{-3}$ M.

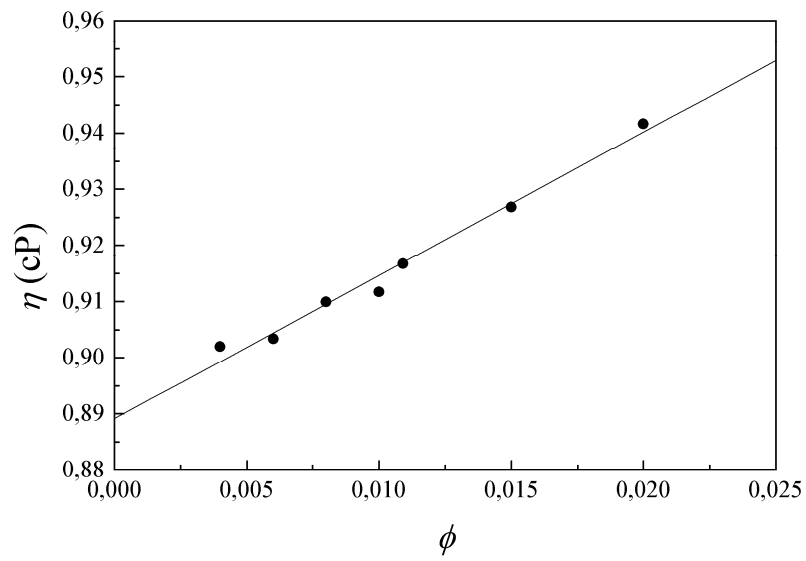


Figura 9.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[KCl]=5 \cdot 10^{-4}$ M.

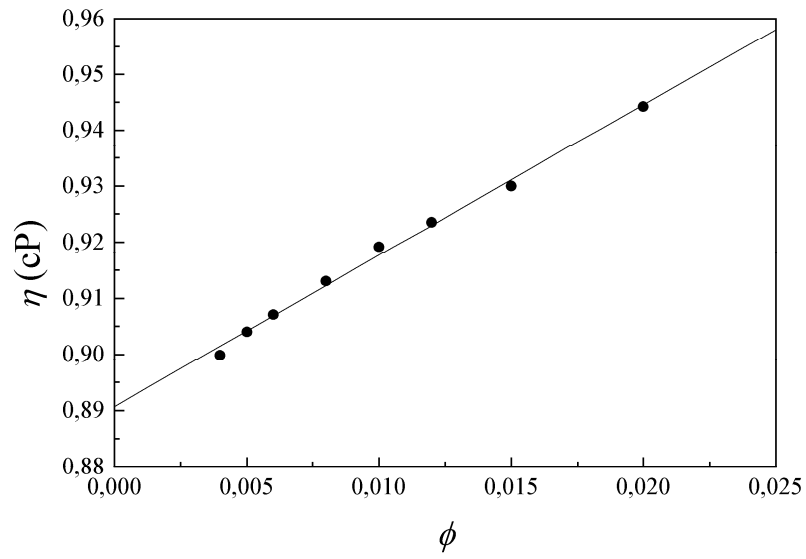


Figura 10.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[KCl]=10^{-4}$ M.

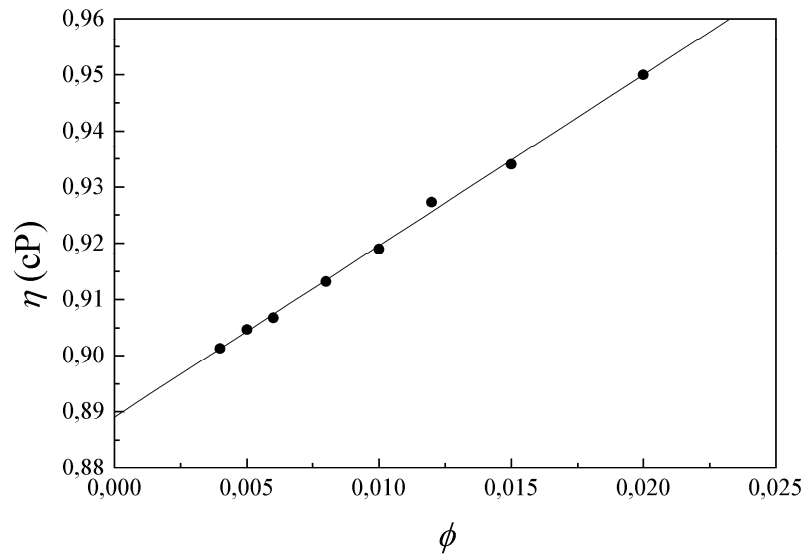


Figura 11.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-2 para $[KCl]=10^{-5}$ M.

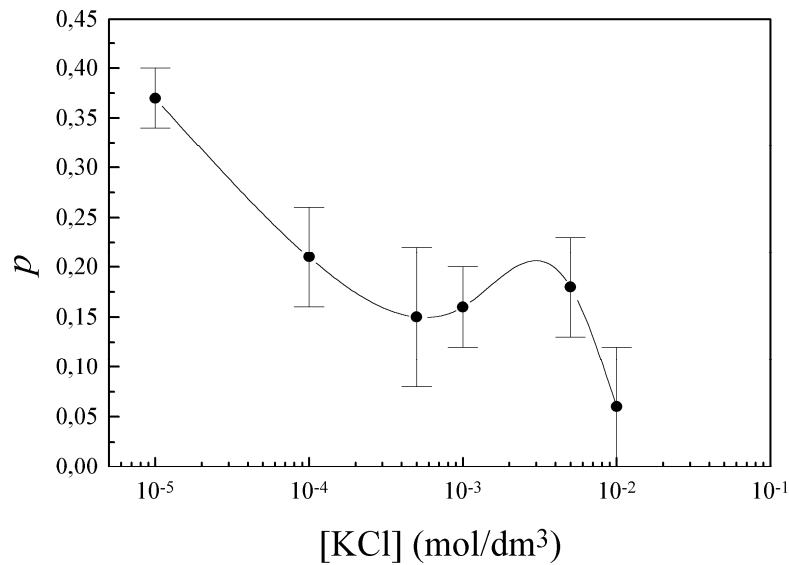


Figura 12.- Coeficiente electroviscoso primario del látex LP-2 frente a la concentración de electrolito.

5.2.3 Viscosidad de las suspensiones del látex LP-3

Para terminar con la serie de resultados obtenidos con relación al efecto electroviscoso primario de las suspensiones de látex de poliestireno, presentamos en este apartado los correspondientes al látex LP-3.

En las figuras 13-18 hemos representado las viscosidades obtenidas experimentalmente del látex LP-3 en función de la fracción en volumen de partículas para varias concentraciones del electrolito KCl (10^{-1} M, 10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M, 10^{-4} M y 10^{-5} M). El comportamiento es, una vez más, lineal, por lo que únicamente tendremos efecto electroviscoso primario reflejado en estos resultados experimentales y podremos calcular el coeficiente electroviscoso primario a partir de las pendientes de estas curvas de la manera descrita en los apartados anteriores. La adición de hasta un 1% de sólido en la suspensión hace que la viscosidad aumente hasta un 4%.

En la figura 19 representamos el coeficiente electroviscoso primario del látex LP-3 en función de la concentración del electrolito KCl. Se observa que a muy bajas concentraciones del electrolito, el sistema presenta una desviación respecto del comportamiento que cabría esperar. Este hecho se traduce en la aparición de un 'plateau' en torno al valor de concentración 10^{-5} M de KCl, cuando lo que esperaríamos es un crecimiento mayor de p para concentraciones muy bajas. Esta tendencia podría estar relacionada con la presencia de un máximo de p en esta región de concentraciones, aunque no se llega a observar en la figura 19. Este comportamiento de los látices sulfonato ha sido encontrado también por Ganter y col. (1992).

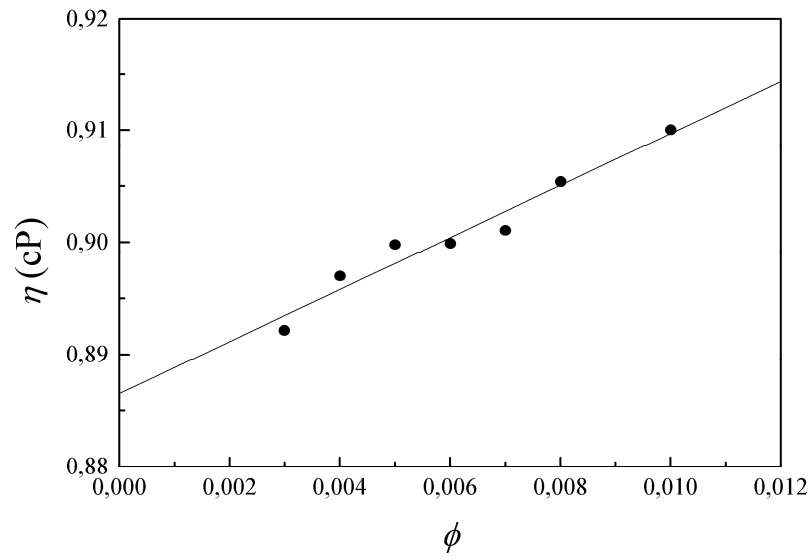


Figura 13.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[KCl]=10^{-1}$ M.

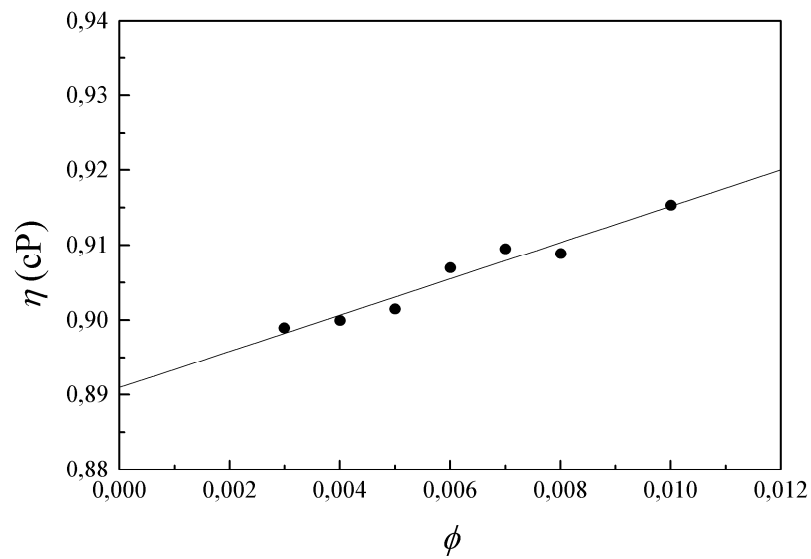


Figura 14.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[KCl]=10^{-2}$ M.

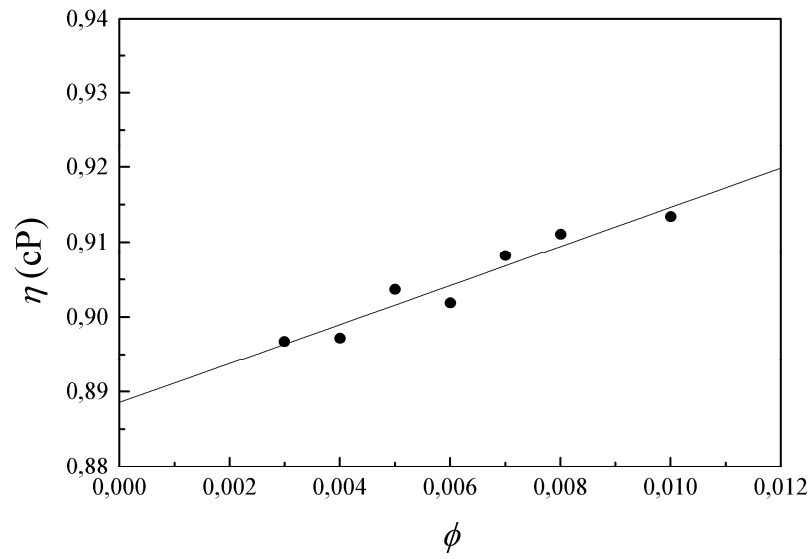


Figura 15.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[KCl]=5 \cdot 10^{-3}$ M.

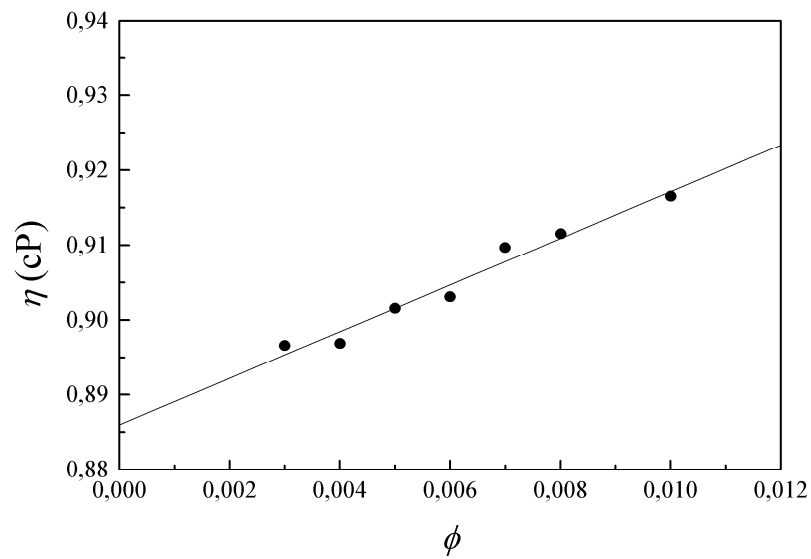


Figura 16.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[KCl]=10^{-3}$ M.

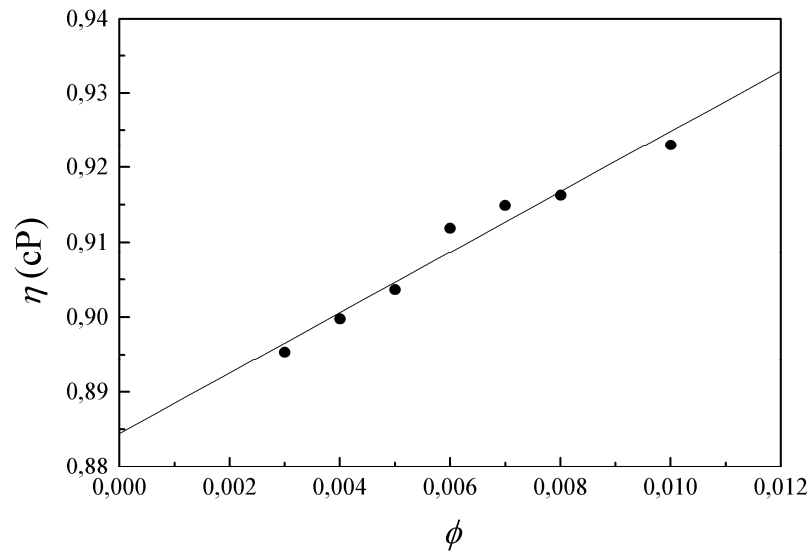


Figura 17.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[KCl]=10^{-4}$ M.

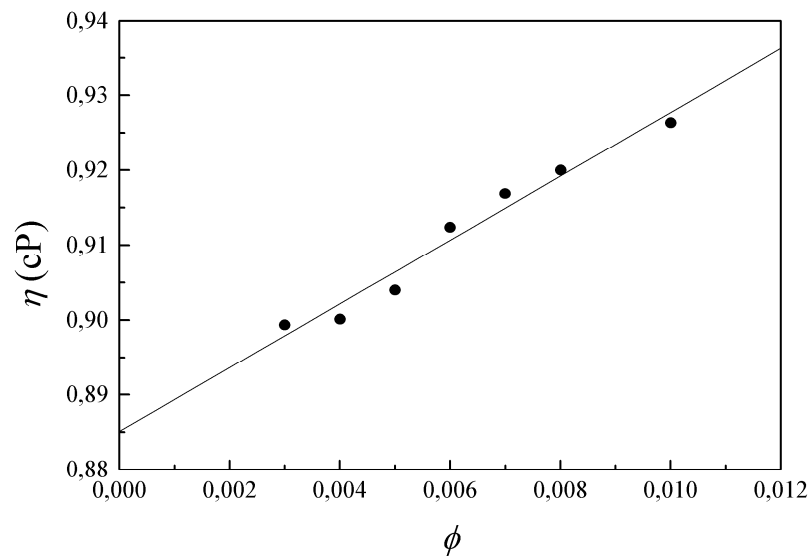


Figura 18.- Viscosidad frente a la fracción en volumen de partículas del látex LP-3 para $[KCl]=10^{-5}$ M.

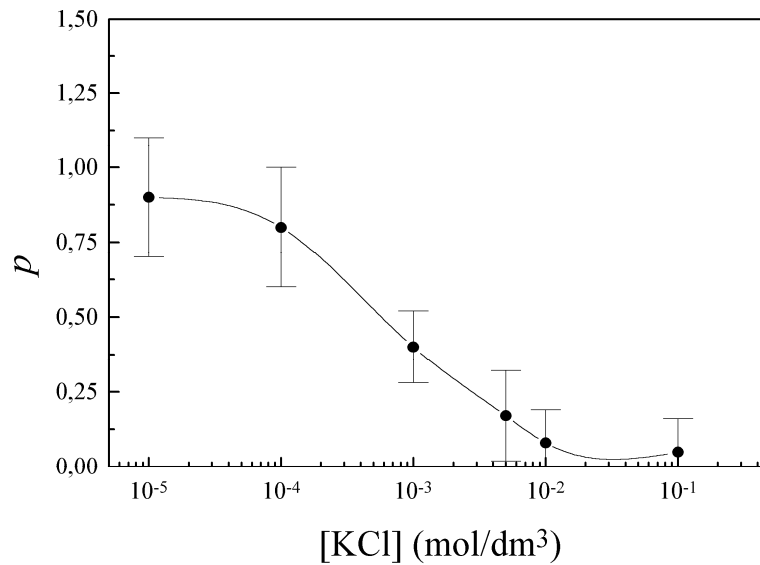


Figura 19.- Coeficiente electroviscoso primario del látex LP-3 frente a la concentración de electrolito.

5.2.4 Viscosidad de las suspensiones de alúmina A-1

En las figuras 20-26 se representan las viscosidades experimentales relativas η/η_0 de las suspensiones de alúmina A-1 cuando variamos la fracción en volumen de partículas para varias concentraciones de electrolito KCl ($5 \cdot 10^{-2}$ M, 10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-4} M y 10^{-5} M). El valor de η_0 se ha calculado a partir de la ordenada en el origen que ofrecen los ajustes lineales de la viscosidad frente a la fracción en volumen de alúmina, de forma que todas las rectas ofrecen $\eta/\eta_0=1$ cuando $\phi \rightarrow 0$. Observamos en todas las figuras, como ocurría con los látices de poliestireno, que existe un comportamiento lineal correspondiente a cada concentración de electrolito.

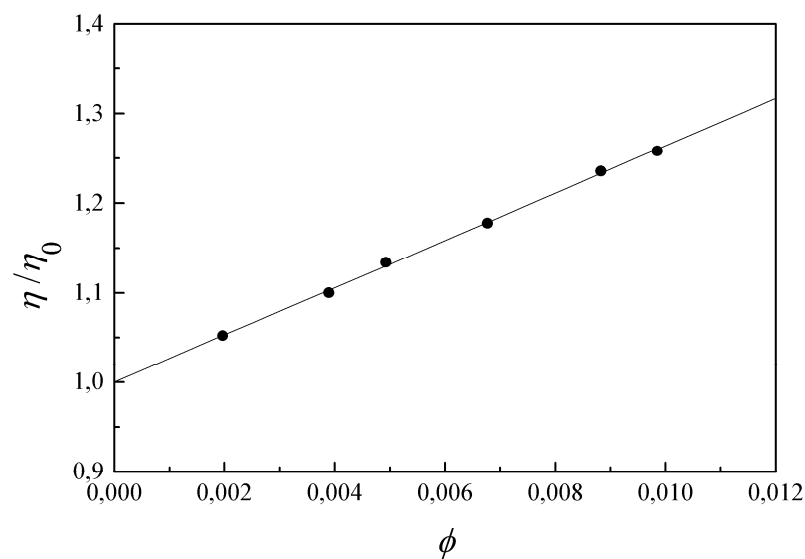


Figura 20.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[\text{KCl}] = 5 \cdot 10^{-2}$ M.

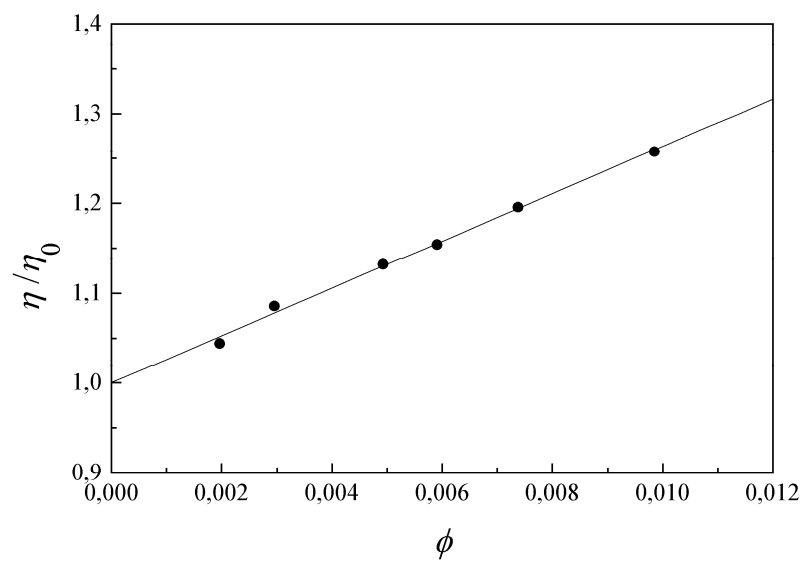


Figura 21.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[KCl]=10^{-2}$ M.

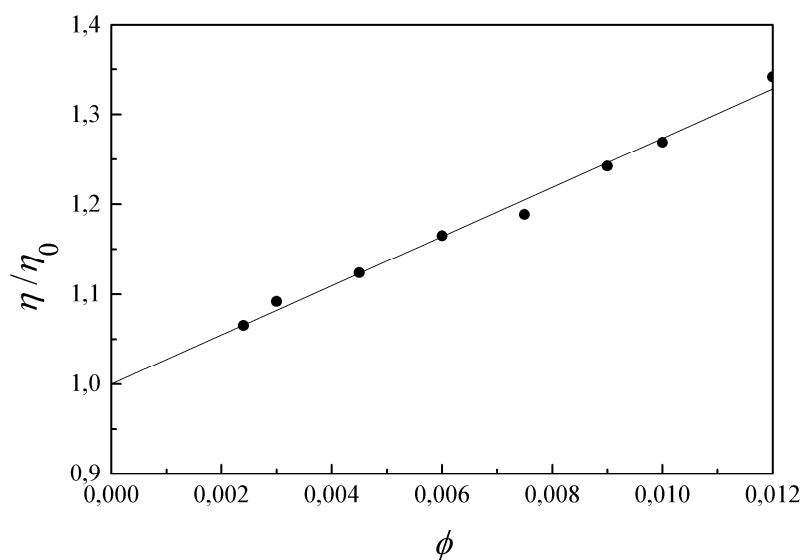


Figura 22.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[KCl]=5 \cdot 10^{-3}$ M.

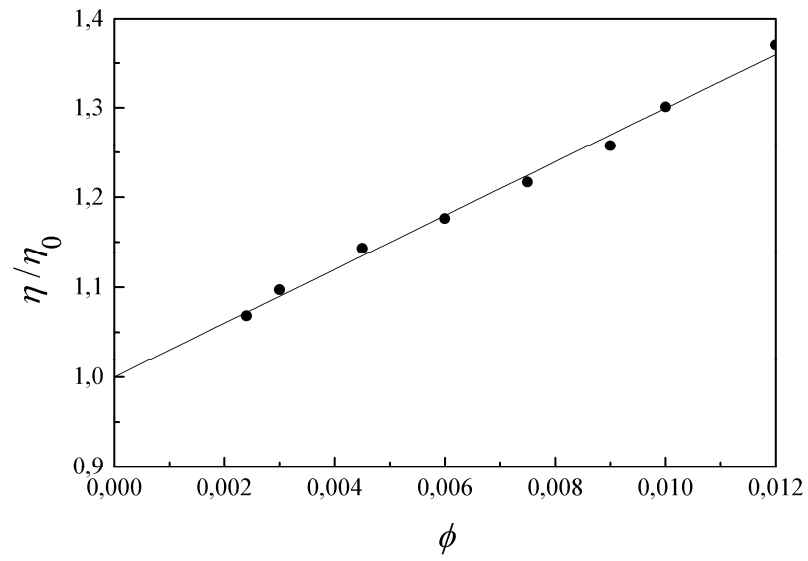


Figura 23.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[\text{KCl}]=10^{-3}$ M.

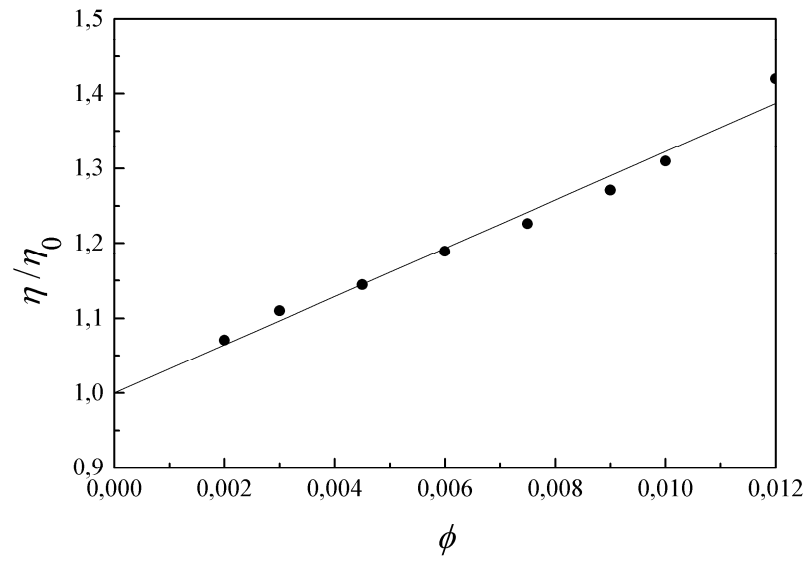


Figura 24.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[\text{KCl}]=5 \cdot 10^{-4}$ M.

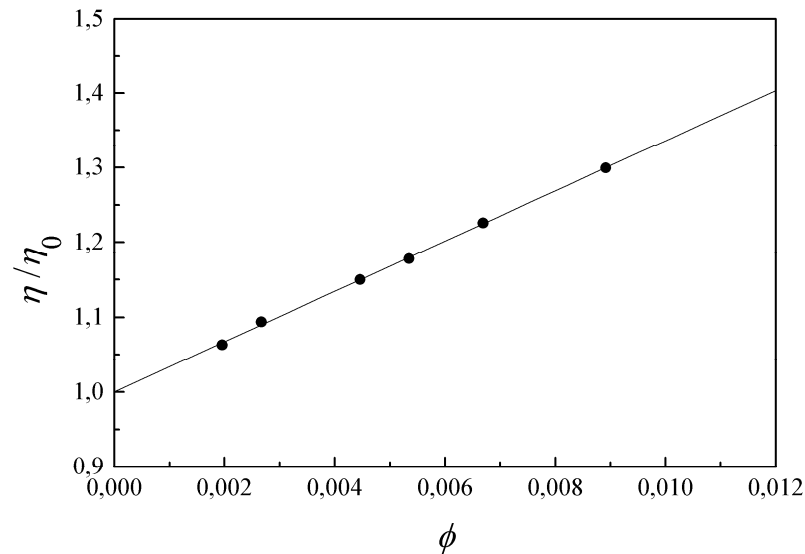


Figura 25.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[\text{KCl}]=10^{-4}$ M.

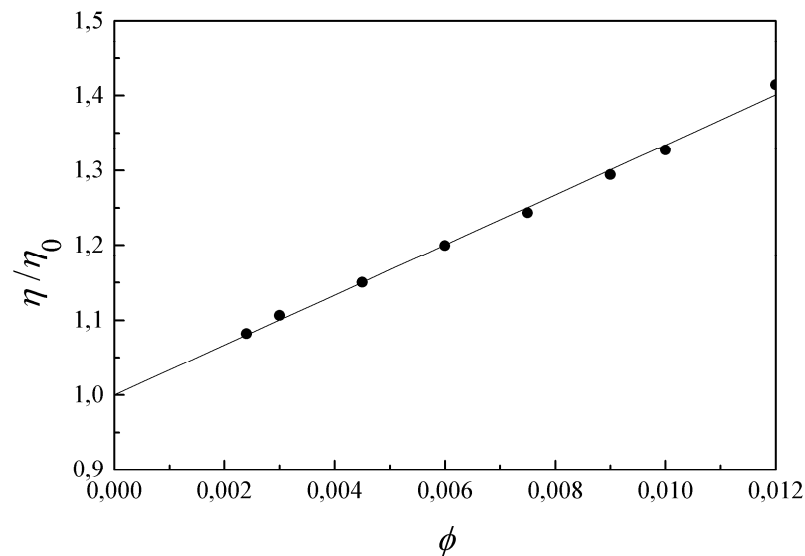


Figura 26.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[\text{KCl}]=10^{-5}$ M.

En la figura 27 representamos el coeficiente electrohidrodinámico $k_1(1+p)$ para las suspensiones de alúmina A-1 en función de la concentración de electrolito KCl. Para determinar el coeficiente electroviscoso primario, necesitamos conocer el valor del coeficiente hidrodinámico k_1 (en el caso de partículas esféricas, el cálculo de Einstein (1906, 1911) arroja $k_1=2.5$). Las partículas de alúmina, como ya hemos visto, no poseen una geometría regular y, por tanto, no es posible *a priori* conocer el valor de la constante k_1 . Sin embargo, sabemos que a concentraciones de electrolito elevadas la anchura de la dce es pequeña y que, por consiguiente, su distorsión puede ser despreciada ($p \rightarrow 0$). El ajuste de los puntos experimentales mediante un decaimiento exponencial nos sirve para hallar la constante k_1 . Este ajuste sólo tiene sentido para hallar el valor de 'plateau' observado a concentraciones altas. De esta forma, obtenemos

el valor $k_1=26.3\pm 0.5$ para las suspensiones de alúmina. Una vez conocida la constante k_1 , podemos determinar el coeficiente electroviscoso primario.

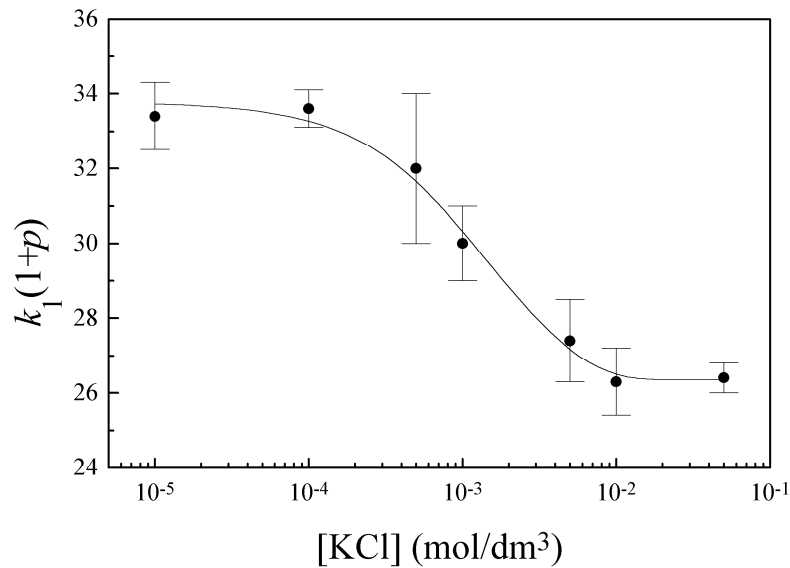


Figura 27.- Coeficiente electrohidrodinámico $k_1(1+p)$ de la alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito KCl.

En la figura 28 representamos el coeficiente electroviscoso primario para las suspensiones de alúmina A-1 en función de la concentración de electrolito KCl. En este caso, parece apreciarse un 'plateau' en el intervalo de concentraciones 10^{-5} - 10^{-4} M.

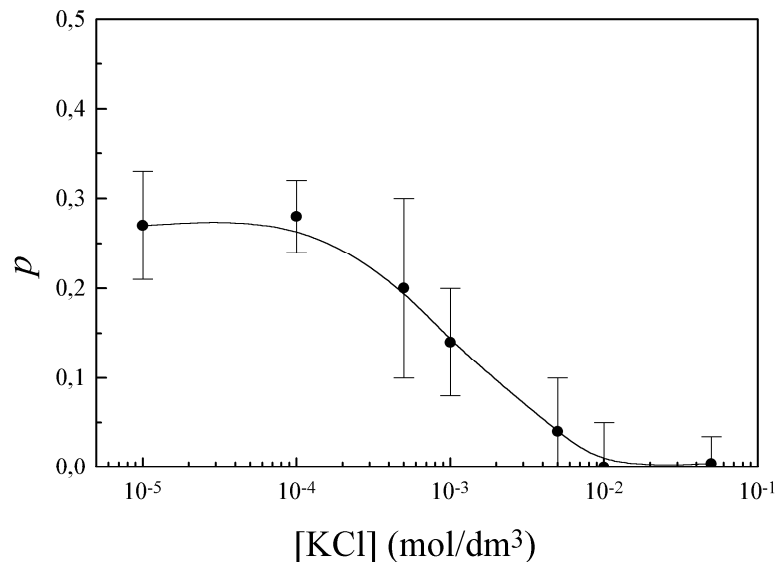


Figura 28.- Coeficiente electroviscoso primario de la alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito KCl.

En las figuras 29-32 se representan las viscosidades experimentales relativas η/η_0 de las suspensiones de alúmina A-1 cuando variamos la fracción en volumen de partículas para varias concentraciones de electrolito MgCl_2 (10^{-5} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-4} M y $5 \cdot 10^{-4}$ M). El valor de η_0 se ha calculado a partir de la ordenada en el origen que ofrecen

los ajustes lineales de la viscosidad frente a la fracción en volumen de alúmina, de forma que todas las rectas ofrecen $\eta/\eta_0=1$ cuando $\phi \rightarrow 0$. Se observa en todas las figuras, como en el caso del electrolito KCl, que existe un comportamiento lineal para cada concentración de electrolito.

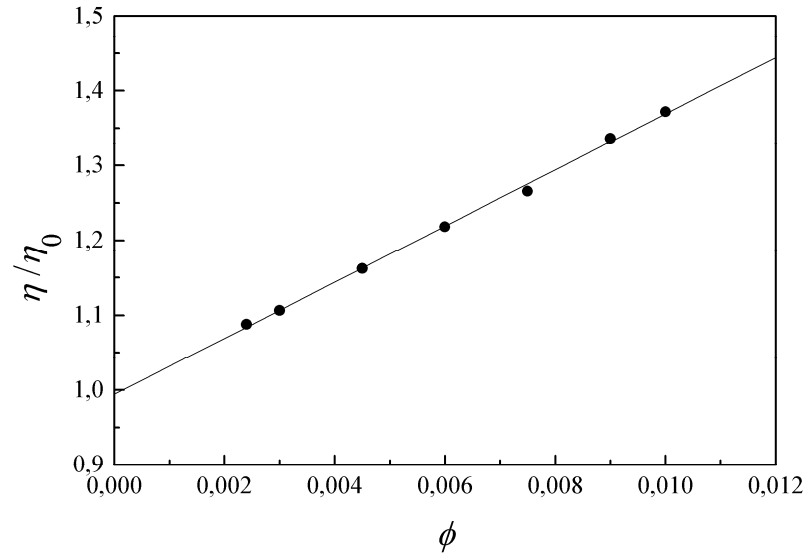


Figura 29.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[MgCl_2]=10^{-5}$ M.

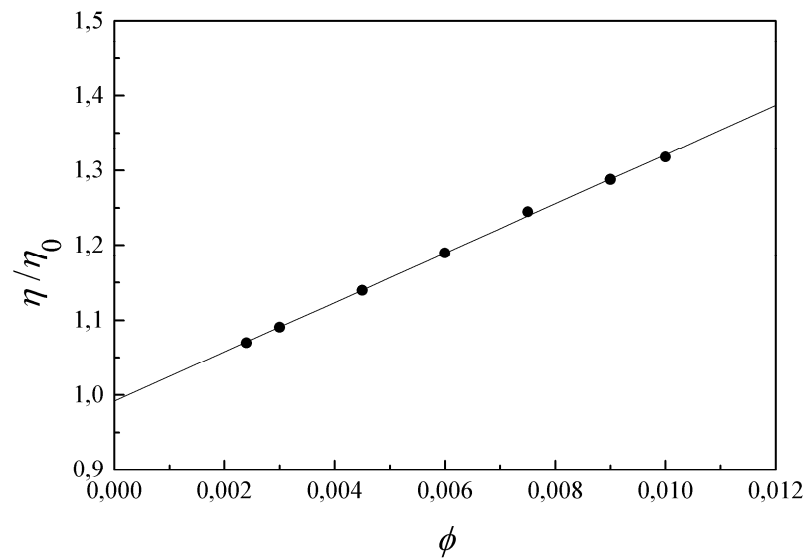


Figura 30.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[MgCl_2]=5 \cdot 10^{-5}$ M.

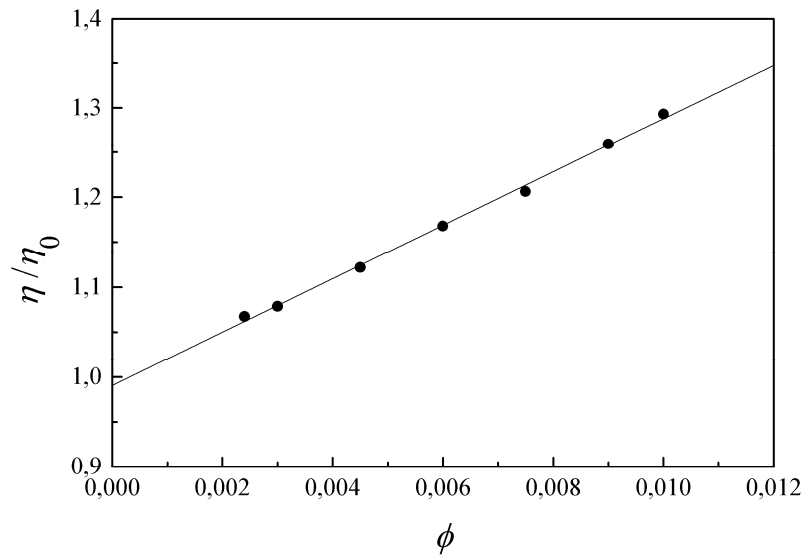


Figura 31.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[\text{MgCl}_2]=10^{-4}$ M.

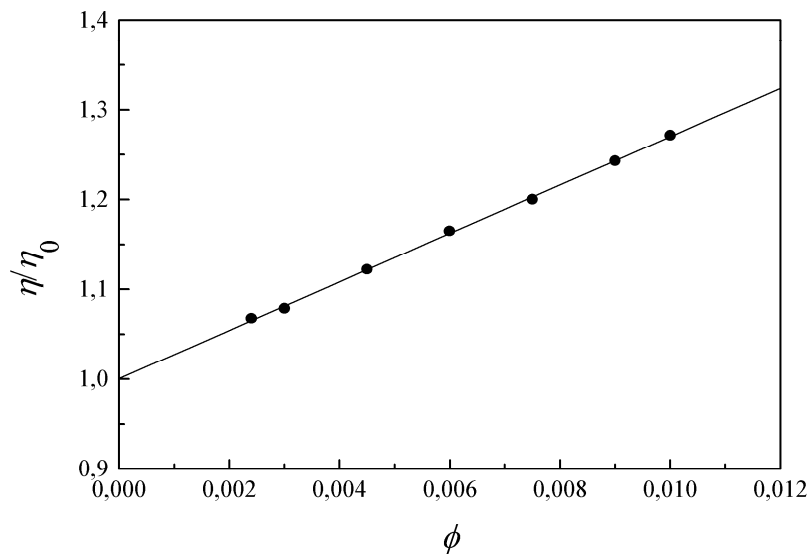


Figura 32.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[\text{MgCl}_2]=5 \cdot 10^{-4}$ M.

En la figura 33 representamos el coeficiente electrohidrodinámico $k_1(1+p)$ para las suspensiones de alúmina A-1 en función de la concentración de electrolito MgCl_2 . Para determinar el coeficiente electroviscoso primario, tomaremos para k_1 el valor 26.3 ± 0.5 que se ha obtenido en el caso de electrolito KCl . Nótese que para la concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M, el valor del coeficiente electrohidrodinámico está próximo al valor de k_1 , indicándonos que para el electrolito MgCl_2 , la carga sobre la partícula es pequeña en este valor de concentración. Esto explica también el que no se pudiera llegar a concentraciones más elevadas debido a la coagulación de las muestras, que producía un atascamiento en el capilar del viscosímetro y unos tiempos de caída inaceptablemente grandes en esta región de concentraciones.

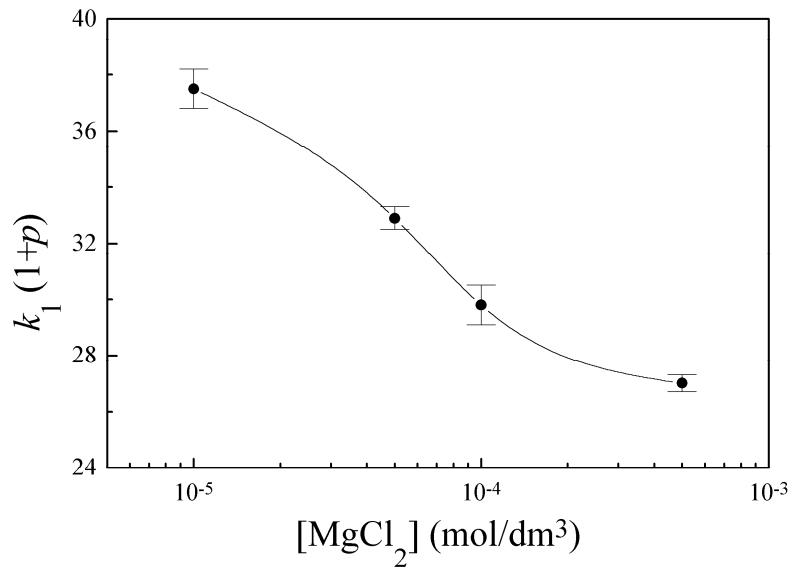


Figura 33.- Coeficiente electrohidrodinámico $k_1(1+p)$ de la alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito MgCl_2 .

En la figura 34 representamos el coeficiente electroviscoso primario para las suspensiones de alúmina A-1 en función de la concentración de electrolito MgCl_2 .

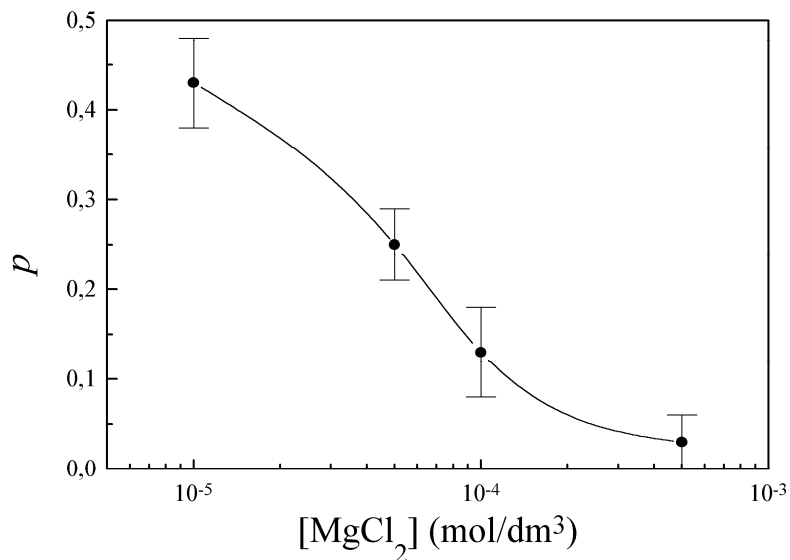


Figura 34.- Coeficiente electroviscoso primario de la alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito MgCl_2 .

En las figuras 35-39 se representan las viscosidades experimentales relativas η/η_0 de las suspensiones de alúmina A-1 cuando variamos la fracción en volumen de partículas para varias concentraciones de electrolito $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10^{-6} M, $5 \cdot 10^{-6}$ M, 10^{-5} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M y 10^{-4} M). El valor de η_0 se ha calculado a partir de la ordenada en el origen que ofrecen los ajustes lineales de la viscosidad frente a la fracción en volumen de alúmina, de forma que todas las rectas ofrecen $\eta/\eta_0=1$ cuando $\phi \rightarrow 0$. Se observa en todas las figuras, como en los casos anteriores, que existe un comportamiento lineal

para cada concentración de electrolito.

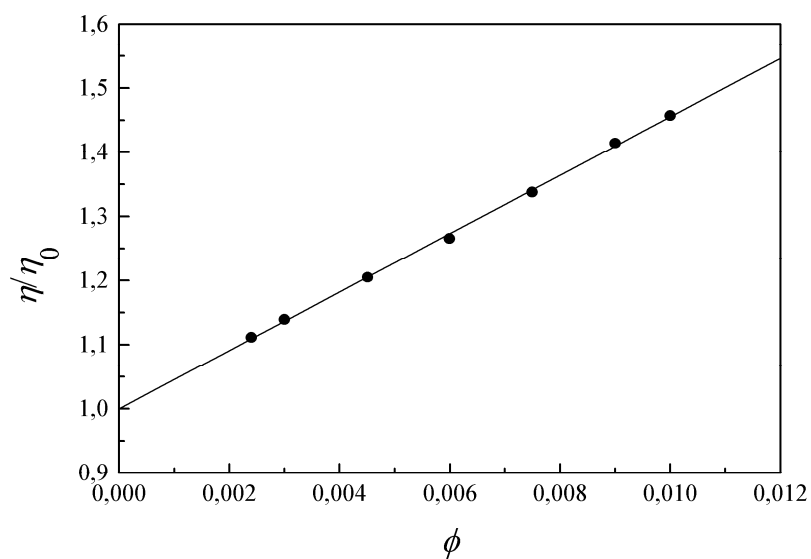


Figura 35.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[K_2S_2O_8]=10^{-6}$ M.

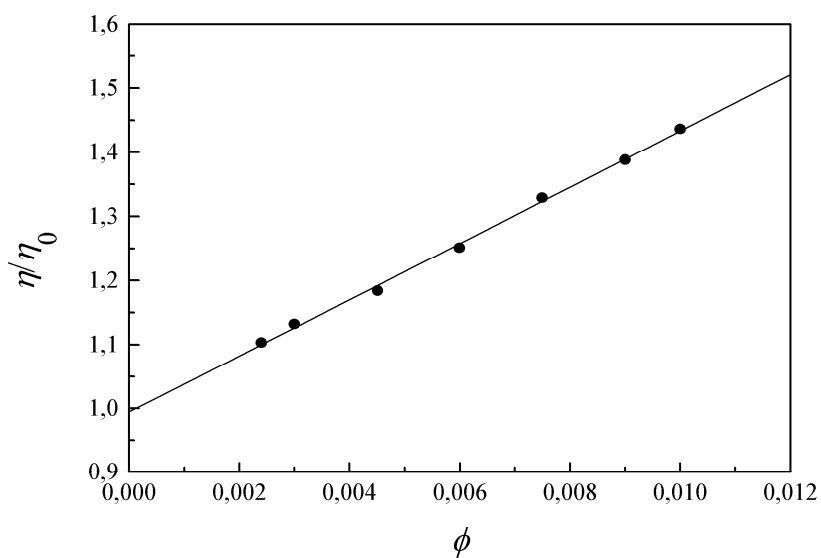


Figura 36.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[K_2S_2O_8]=5 \cdot 10^{-6}$ M.

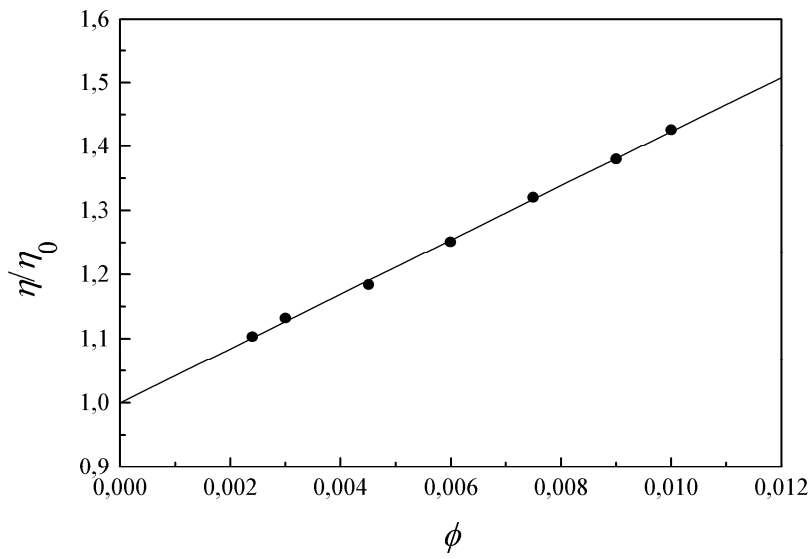


Figura 37.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[K_2S_2O_8]=10^{-5}$ M.

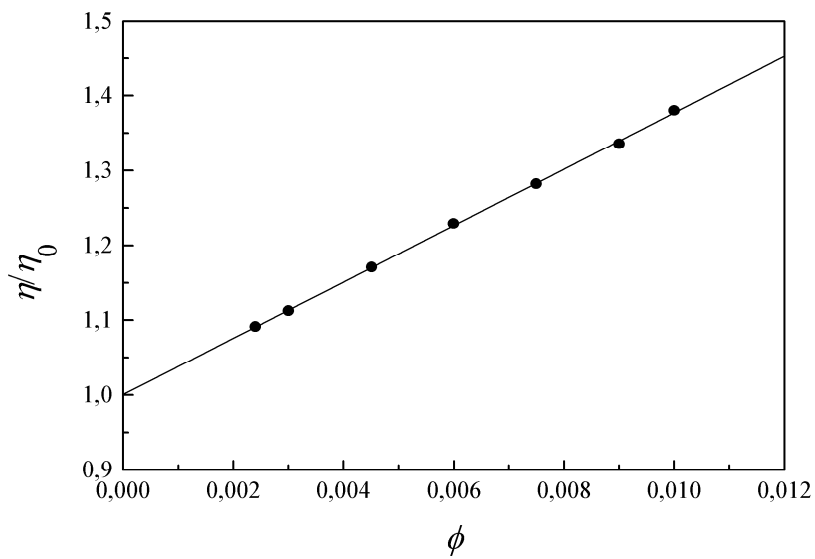


Figura 38.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[K_2S_2O_8]=5 \cdot 10^{-5}$ M.

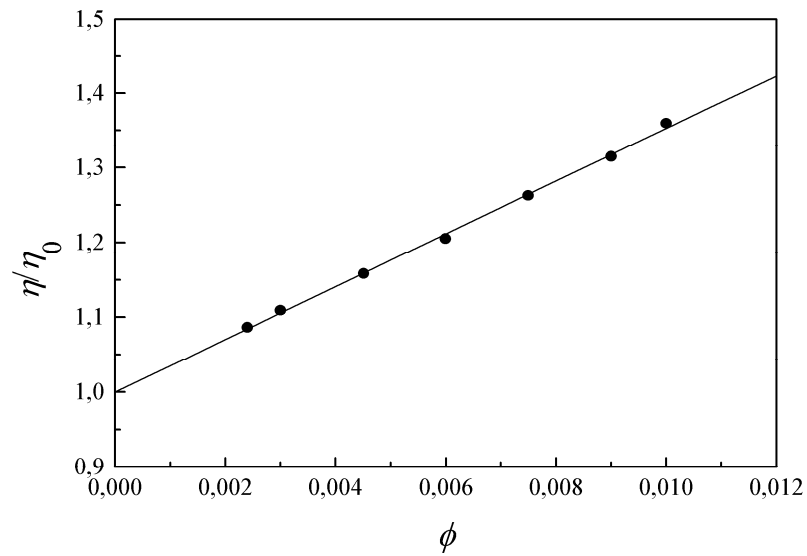


Figura 39.- Viscosidad relativa frente a la fracción en volumen de partículas de alúmina A-1 para $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=10^{-4}$ M.

En la figura 40 representamos el coeficiente electrohidrodinámico $k_1(1+p)$ para las suspensiones de alúmina A-1 en función de la concentración de electrolito $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. En la figura 41 representamos el coeficiente electroviscoso primario para las suspensiones de alúmina A-1 en función de la concentración de electrolito $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

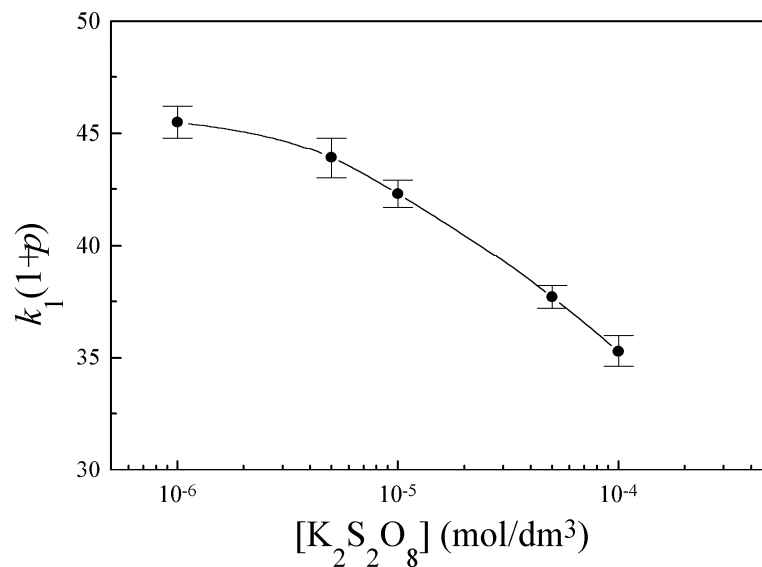


Figura 40.- Coeficiente electrohidrodinámico $k_1(1+p)$ de la alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

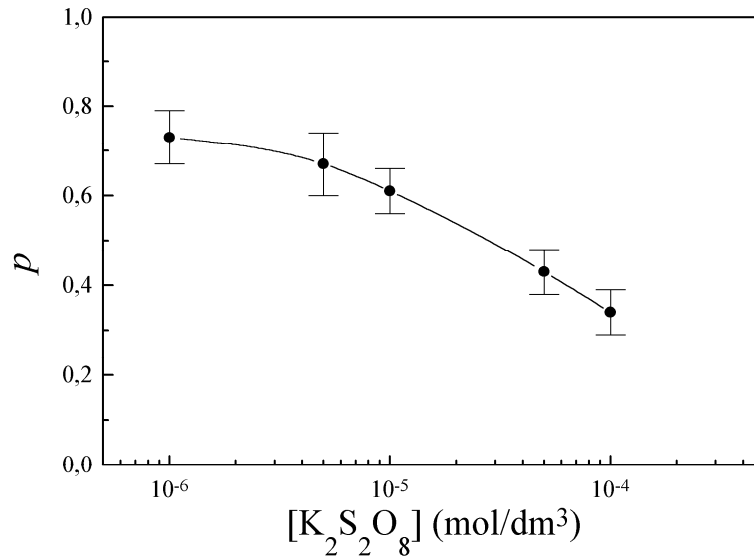


Figura 41.- Coeficiente electroviscoso primario de la alúmina A-1 frente a la concentración de electrolito K₂S₂O₈.

5.3 COMPARACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES DEL COEFICIENTE ELECTROVISCOSO PRIMARIO

5.3.1 Suspensiones de poliestireno

La comparación de los resultados experimentales con el modelo teórico del coeficiente electroviscoso primario exige el conocimiento de una serie de parámetros que sólo son accesibles a través de la correlación de distintos procesos de transporte electrocinéticos. La tarea de estimar estos parámetros y el potencial ζ de las suspensiones ya ha sido realizada en el Capítulo 4. Utilizaremos dichos resultados para calcular el coeficiente electroviscoso primario que arroja el modelo que incluye la presencia de la capa de Stern dinámica desarrollado en el Capítulo 2. En las tablas 1, 2 y 3 se pueden encontrar los coeficientes electroviscosos primarios experimentales y teóricos de los látices de poliestireno LP-1, LP-2 y LP-3. Los coeficientes electroviscosos primarios teóricos presentados en las columnas 4 y 5 de dichas tablas corresponden al obtenido mediante la teoría de Watterson y White (1981), p_{ww} , calculado con el potencial $\tilde{\zeta}_{mov}$, estimado a partir de las medidas de electroforesis sin tener en cuenta la capa de Stern, y al obtenido mediante el nuevo modelo que incorpora la capa de Stern dinámica, p_{St} , calculado con el potencial $\tilde{\zeta}_{media}$ ajustado y los parámetros de la capa de Stern para cada látex. La columna 5 muestra el tanto por ciento de variación entre el coeficiente electroviscoso primario correspondiente al nuevo modelo, p_{St} , y el proveniente de los modelos sin capa de Stern, p_{ww} ,

$$\text{Variación (\%)} = \frac{p_{St} - p_{ww}}{p_{ww}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

Una variación positiva nos indica que el nuevo modelo arroja valores de coeficiente electroviscoso primario mayores que el modelo clásico de Watterson y White (1981). Nótese cómo, en la mayoría de los casos, esta variación es positiva y significativamente elevada, llegando a alcanzar hasta un 130%. En la zona en la que el coeficiente electroviscoso primario es más pequeño (concentraciones de electrolito

elevadas), la variación se hace más pequeña y, excepcionalmente, puede volverse negativa. Las variaciones más grandes se presentan para el caso del látex LP-3, y las menores para el látex LP-1. Este comportamiento guarda relación con el valor de densidad de carga superficial de cada látex. Cuanto mayor es la densidad de carga de las partículas del látex, y puesto que se ha utilizado el modelo 2 de adsorción en la capa de Stern, mayor es la contribución de la conductancia superficial adicional, ya que puede adsorberse de forma específica un número mayor de contraiones.

Independientemente de que se considere la presencia o no de una capa de Stern dinámica, los coeficientes electroviscosos primarios calculados están en desacuerdo cuantitativo con los experimentales, presentando diferencias que alcanzan varios órdenes de magnitud en los peores casos.

[KCl]	κa	p_{exp}	p_{ww}	p_{St}	Variación
10^{-4} M	5.49	0.8 ± 0.2	0.052	0.071	36.5 %
10^{-3} M	17.4	0.81 ± 0.04	0.016	0.023	43.8 %
$5 \cdot 10^{-3}$ M	38.8	0.92 ± 0.05	0.0050	0.0045	-10 %
10^{-2} M	54.9	1.3 ± 0.2	0.0025	0.0007	-72 %

Tabla 1.- Coeficientes electroviscosos primarios del látex LP-1.

[KCl]	κa	p_{exp}	p_{ww}	p_{St}	Variación
10^{-5} M	2.17	0.37 ± 0.03	0.076	0.15	97.4 %
10^{-4} M	6.87	0.21 ± 0.05	0.048	0.070	45.8 %
$5 \cdot 10^{-4}$ M	15.4	0.15 ± 0.07	0.019	0.028	47.4 %
10^{-3} M	21.7	0.16 ± 0.04	0.012	0.018	50 %
$5 \cdot 10^{-3}$ M	48.6	0.18 ± 0.05	0.0049	0.0060	22.4 %
10^{-2} M	68.7	0.06 ± 0.06	0.0026	0.00095	-63.5 %

Tabla 2.- Coeficientes electroviscosos primarios del látex LP-2.

[KCl]	κa	p_{exp}	p_{ww}	p_{St}	Variación
10^{-4} M	3.48	0.8 ± 0.2	0.037	0.075	102.7 %
10^{-3} M	11.0	0.40 ± 0.12	0.012	0.028	133.3 %
$5 \cdot 10^{-3}$ M	24.6	0.17 ± 0.14	0.0063	0.012	90.5 %
10^{-2} M	34.8	0.08 ± 0.11	0.0050	0.0070	40 %
10^{-1} M	110.2	0.05 ± 0.11	0.00096	0.0018	87.5 %

Tabla 3.- Coeficientes electroviscosos primarios del látex LP-3.

5.3.2 Suspensiones de alúmina

La tabla 4 muestra los coeficientes electroviscosos primarios experimentales y teóricos de las suspensiones de alúmina A-1 con electrolito KCl. En este caso, sólo calculamos los coeficientes electroviscosos primarios teóricos correspondientes al obtenido mediante la teoría de Watterson y White, p_{ww} , ya que el electrolito KCl no presenta adsorción en la capa de Stern. El potencial $\tilde{\zeta}_{mov}$ utilizado ha sido el obtenido a partir de las medidas de electroforesis.

[KCl]	κa	p_{exp}	p_{ww}
10^{-5} M	0.52	0.27 ± 0.06	0.26
10^{-4} M	1.64	0.28 ± 0.04	0.07
$5 \cdot 10^{-4}$ M	3.67	0.20 ± 0.10	0.044
10^{-3} M	5.20	0.14 ± 0.06	0.032
$5 \cdot 10^{-3}$ M	11.6	0.04 ± 0.06	0.0059
10^{-2} M	16.4	0.00 ± 0.05	0.0013
$5 \cdot 10^{-2}$ M	36.7	0.004 ± 0.03	0.00013

Tabla 4.- Coeficientes electroviscosos primarios de las suspensiones de alúmina A-1 con electrolito KCl.

Las tablas 5 y 6 presentan los coeficientes electroviscosos primarios experimentales y teóricos de las suspensiones de alúmina A-1 con electrolitos $MgCl_2$ y $K_2S_2O_8$, respectivamente. De nuevo, en este caso, las variaciones son generalmente positivas y elevadas, aunque no se alcanza acuerdo cuantitativo con los datos experimentales.

[$MgCl_2$]	κa	p_{exp}	p_{ww}	p_{St}	Variación
10^{-5} M	0.9	0.43 ± 0.05	0.13	0.16	23 %
$5 \cdot 10^{-5}$ M	2.01	0.25 ± 0.04	0.044	0.077	75 %
10^{-4} M	2.85	0.13 ± 0.05	0.040	0.059	47.5 %
$5 \cdot 10^{-4}$ M	6.36	0.03 ± 0.03	0.0042	0.013	209.5 %

Tabla 5.- Coeficientes electroviscosos primarios de las suspensiones de alúmina A-1 con electrolito $MgCl_2$.

[$K_2S_2O_8$]	κa	p_{exp}	p_{ww}	p_{St}	Variación
10^{-6} M	0.28	0.73 ± 0.06	0.21	0.20	-4.8 %
$5 \cdot 10^{-6}$ M	0.64	0.67 ± 0.07	0.16	0.18	12.5 %
10^{-5} M	0.9	0.61 ± 0.05	0.12	0.14	16.7 %
$5 \cdot 10^{-5}$ M	2.01	0.43 ± 0.05	0.048	0.0088	-81.7 %
10^{-4} M	2.85	0.34 ± 0.05	0.017	0.039	129.4 %

Tabla 6.- Coeficientes electroviscosos primarios de las suspensiones de alúmina A-1 con electrolito $K_2S_2O_8$.

Claramente, la discrepancia cuantitativa (Stone-Masui y Watillon, 1968; Rubio-Hernández y col., 1998) entre el experimento y la teoría sigue manteniéndose, aunque el modelo que incluye la conductancia superficial adicional proporciona valores superiores, generalmente, para el coeficiente electroviscoso primario. El incremento en el coeficiente electroviscoso primario, que se debe principalmente a la nueva estimación que del potencial ζ se ha realizado, es especialmente significativo en la región de concentraciones bajas. Volviendo a la discusión que se realizó al comienzo de este Capítulo, resulta claro que la consideración de un modelo de efecto electroviscoso primario que pueda incluir las interacciones hidrodinámicas de largo alcance, análogo al tratamiento de Happel (1957) para partículas coloidales sin carga, ofrecería unos coeficientes electrohidrodinámicos calculados sensiblemente mayores, especialmente en la región de concentraciones de electrolito bajas. Tal teoría no sería compatible con la consideración de un coeficiente hidrodinámico k_1 constante para cualquier valor de la concentración de electrolito, como se asume en este trabajo, y nos llevaría a una reducción drástica de la diferencia entre los valores experimentales y teóricos. Puestos

en el caso de que se disponga de dicho modelo, la corrección debida a la presencia de una capa de Stern dinámica sí podría ser determinante a la hora de conseguir acuerdo cuantitativo. En apoyo de esta última afirmación, fijémonos de nuevo en el hecho de que la variación porcentual relativa entre el coeficiente electroviscoso primario calculado a partir de los modelos que incluyen la presencia de la capa de Stern dinámica y el obtenido de los modelos estándares puede rondar el 130%.

5.4 BIBLIOGRAFÍA

- Adachi, Y., Nakaishi, K. y Tamaki, M. (1998). *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 100.
- Alados, I. (1985). Tesis de Licenciatura, Universidad de Granada.
- Ali, S.A. y Sengupta, M. (1998). *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 219.
- Chang, F.S. y Goring, D.A.I. (1966). *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 371.
- Delgado, A., González-Caballero, F., Cabrerizo, M. y Alados, I. (1987). *Acta Polym.*, **38**, 66.
- Einstein, A. (1906, 1911). *Ann. Physik*, **19**, 289; **34**, 591.
- Ganter, J.L.M.S., Milas, M. y Rinaudo, M. (1992). *Polymer*, **33**, 113.
- Happel, J. (1957). *J. Appl. Phys.*, **28**, 1288.
- Honig, E.P., Pünt, W.F.J. y Offermans, P.H.G. (1990). *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 169.
- Ise, N. (1998). *Proc. Japan Acad. Ser. B*, **74**, 192.
- McDonogh, R.W. y Hunter, R.J. (1983). *J. Rheol.*, **27**, 189.
- Rubio-Hernández, F.J., Gómez-Merino, A.I., Ruiz-Reina, E. y Carnero-Ruiz, C. (1998). *Colloids and Surfaces A*, **140**, 295.
- Schaller, E.J. y Humphrey, A.E. (1966). *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 573.
- Stone-Masui, J. y Watillon, A. (1968). *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 187.
- Wang, Y.L. (1970). *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 633.
- Watterson, I.G. y White, L.R. (1981). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1115.
- Yamanaka, J., Hashimoto, S., Matsuoka, H., Kitano, H., Ise, N., Yamaguchi, T., Saeki, S. Y Tsubokawa, M. (1992). *Langmuir*, **8**, 338.
- Yamanaka, J., Hashimoto, S., Matsuoka, H., Kitano, H., Ise, N., Yamaguchi, T., Saeki, S. Y Tsubokawa, M. (1992). *Polymer Int.*, **30**, 233.
- Yamanaka, J., Ise, N., Miyoshi, H. y Yamaguchi, T. (1995). *Phys. Rev. E*, **51**, 1276.
- Zukoski, C.F. y Saville, D.A. (1986). *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 32.
- Zurita, L., Carrique, F. y Delgado, A.V. (1994). *Colloids Surfaces A*, **92**, 23.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

6.1 CONCLUSIONES

- La incorporación de una capa de Stern dinámica en el modelo de efecto electroviscoso primario nos lleva a un aumento del número de parámetros que deben ser determinados para describir el sistema y efectuar el cálculo del coeficiente electroviscoso primario, al igual que ocurre con los fenómenos de electroforesis y conductividad de las suspensiones.
- La influencia de la capa de Stern dinámica en el efecto electroviscoso primario depende de las características del modelo de adsorción particular que se elija o presuponga para cada sistema. Aunque las tendencias cualitativas generales son similares para cada modelo de adsorción, existen diferencias cuantitativas, por ejemplo, en el número de coiones adsorbidos y su influencia en los valores calculados de movilidad electroforética, conductividad de las suspensiones y coeficiente electroviscoso.
- La presencia de la capa de Stern dinámica en el modelo de efecto electroviscoso primario reduce cuantitativamente el valor del coeficiente electroviscoso primario para un mismo valor de potencial zeta y radio electrocinético.
- La capa de Stern influye en el efecto electroviscoso primario de las suspensiones no sólo directamente en el cálculo del coeficiente electroviscoso primario, sino también a través del potencial zeta que se estima para cada sistema experimental. Este hecho nos dice que el coeficiente electroviscoso primario calculado con el nuevo modelo puede ser mayor, en contra de lo que parecería a primera vista, que el obtenido a través de la teoría estándar para los sistemas experimentales.
- La correlación de fenómenos electrocinéticos, junto con la inevitable formulación de algunas hipótesis simplificadoras, puede servirnos para obtener una descripción más detallada de la interfase sólido-líquido, proporcionándonos un valor de potencial zeta más coherente entre los distintos fenómenos y una estimación de los parámetros característicos de la adsorción en la capa de Stern.
- En relación con lo anterior, la eliminación de toda arbitrariedad es, hoy día, imposible, debido a la falta de información que se tiene *a priori* de los parámetros de la capa de Stern, que solamente pueden ser estimados mediante un procedimiento de ajuste. Esto constituye uno de los puntos más débiles del tratamiento presentado. Es necesaria la búsqueda de algún modelo de tipo mecanoestadístico que pueda relacionar estos parámetros entre sí y con el potencial zeta.
- Los potenciales zeta que se obtienen de las medidas de movilidad electroforética difieren y generalmente son menores que los inferidos a partir de los datos experimentales de incremento de conductividad cuando se utilizan los modelos estándares. La presencia de una capa de Stern dinámica reduce drásticamente esta diferencia.
- El mecanismo de carga de las partículas de cada tipo de suspensión nos puede servir como indicación de la isoterma de adsorción que debemos elegir, aunque sería necesaria la realización de otras experiencias para comprobar la adecuación de cada modelo de adsorción.
- Los coeficientes electroviscosos primarios experimentales son mucho mayores, incluso en órdenes de magnitud, que los teóricos, independientemente de que se tenga en cuenta la presencia o no de la capa de Stern dinámica.
- Los coeficientes electroviscosos primarios calculados mediante la utilización de modelos que incorporan la capa de Stern dinámica son, en general,

significativamente mayores que los obtenidos a partir de los modelos estándares. La diferencia relativa entre los dos cálculos puede llegar a ser muy grande, del orden del 130%.

- La obtención del coeficiente electroviscoso primario pasa por el conocimiento previo de la constante hidrodinámica k_1 , que hemos tomado con el valor de 2.5 calculado por Einstein, en el caso de los látices de poliestireno. Para las suspensiones de alúmina, hemos admitido para k_1 el valor de 'plateau' que se presenta en la región de altas concentraciones. Sin embargo, el valor de k_1 podría depender de las interacciones hidrodinámicas de largo alcance que se presentan incluso en suspensiones muy diluidas y, por tanto, de la concentración de electrolito.

APÉNDICE A

Resolución Numérica: Efecto Electroviscoso Primario

A.1 RESOLUCIÓN NUMÉRICA

El problema consiste en obtener las soluciones numéricas del sistema de ecuaciones diferenciales acopladas

$$L_4 \tilde{F}(x) = \frac{-2}{x^2} \left(\frac{d\tilde{\Psi}^0}{dx} \right) \sum_{i=1}^N \tilde{c}_i z_i e^{-z_i \tilde{\Psi}^0} \tilde{\phi}_i \quad (\text{A.1})$$

$$L_2 \tilde{\phi}_i(x) = z_i \left(\frac{d\tilde{\Psi}^0}{dx} \right) \left[\frac{d\tilde{\phi}_i}{dx} + \tilde{\lambda}_i (x - 3\tilde{F}) \right], \quad (i=1, \dots, N) \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{d^2 \tilde{\Psi}^0}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\tilde{\Psi}^0}{dx} = - \sum_{i=1}^N \tilde{c}_i e^{-z_i \tilde{\Psi}^0} \quad (\text{A.3})$$

donde L_2 y L_4 son los operadores diferenciales definidos en (2.33) y (2.34). Las condiciones de contorno sobre las funciones $\tilde{F}(x)$, $\tilde{\phi}_i(x)$ y $\tilde{\Psi}^0(x)$ son

$$\tilde{F}(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0, \quad x \frac{d\tilde{F}(x)}{dx} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0, \quad \tilde{F}(x) \Big|_{x=\kappa a} = \frac{\kappa a}{3}, \quad \frac{d\tilde{F}(x)}{dx} \Big|_{x=\kappa a} = \frac{1}{3} \quad (\text{A.4})$$

$$\tilde{\phi}_i(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0, \quad \frac{d\tilde{\phi}_i(x)}{dx} \Big|_{x=\kappa a} - \frac{6\delta_i}{\kappa a} \tilde{\phi}_i(x) \Big|_{x=\kappa a} = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\tilde{\Psi}^0(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0, \quad \tilde{\Psi}^0(\kappa a) = \zeta \quad (\text{A.6})$$

Describiremos brevemente el método de O'Brien y White (1978) y Watterson y White (1981) que permite realizar la integración numérica. La función potencial eléctrico $\tilde{\Psi}^0(x)$, para distancias grandes a partir de la superficie de la partícula, tiene el comportamiento asintótico

$$\tilde{\Psi}^0(x) \approx \frac{e^{-x}}{x}, \quad \text{para } (x - \kappa a) \gg 1 \quad (\text{A.7})$$

Las formas asintóticas de las ecuaciones diferenciales (A.1) y (A.2) para puntos alejados de la superficie de la partícula son

$$L_4 \tilde{F}(x) = 0; \quad L_2 \tilde{\phi}_i(x) = 0 \quad (\text{A.8})$$

Resolviendo las ecuaciones (A.8), se obtiene que las funciones $\tilde{F}(x)$ y $\tilde{\phi}_i(x)$ tienen las soluciones asintóticas

$$\tilde{\phi}_i(x) \approx \frac{\tilde{C}_i}{x^3}; \quad \tilde{F}(x) \approx \frac{\tilde{C}_{N+1}}{x^2} + \frac{\tilde{C}_{N+2}}{x^4}, \quad \text{cuando } (x - \kappa a) \gg 1 \quad (\text{A.9})$$

donde \tilde{C}_i ($i=1, \dots, N+2$) son constantes a determinar.

Se trata de un sistema de ecuaciones diferenciales lineales acopladas que consta de N ecuaciones de segundo orden (una para cada especie iónica) y una de cuarto orden. Por tanto, existen $2N+4$ soluciones linealmente independientes de las ecuaciones homogéneas del sistema,

$$L_4 \tilde{F}(x) = \frac{-2}{x^2} \left(\frac{d\tilde{\Psi}^0}{dx} \right) \sum_{i=1}^N \tilde{c}_i z_i e^{-z_i \tilde{\Psi}^0} \tilde{\phi}_i \quad (\text{A.10})$$

$$L_2 \tilde{\phi}_i(x) = z_i \left(\frac{d\tilde{\Psi}^0}{dx} \right) \left[\frac{d\tilde{\phi}_i}{dx} - 3\tilde{\lambda}_i \tilde{F}(x) \right], \quad (i=1, \dots, N) \quad (\text{A.11})$$

de las cuales $N+2$ deben ser eliminadas por divergir en el infinito. Las $N+2$ soluciones restantes que se anulan en el infinito pueden obtenerse de la siguiente forma. Asignamos

a los coeficientes asintóticos, para cada valor de $j=1, \dots, N+2$, los valores

$$\tilde{C}_i^{(j)} = \delta_{ij}, \quad (i=1, \dots, N) \quad (\text{A.12})$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.

Comenzando desde un punto x_0 tal que $(x_0 - \kappa a) \gg 1$ resolvemos las ecuaciones (A.10) y (A.11) hasta la superficie $x = \kappa a$ para cada valor de j , obteniendo el conjunto de funciones $\{\tilde{\phi}_i^{(j)}(x), \tilde{F}^{(j)}(x)\}$ donde los valores iniciales $\{\tilde{\phi}_i^{(j)}(x_0), \tilde{F}^{(j)}(x_0)\}$ que se utilizan en cada integración vienen dados por las ecuaciones (A.9) y (A.12). Finalmente, haciendo los valores iniciales de todas las funciones iguales a cero en x_0 y resolviendo las ecuaciones (A.1) y (A.2) hasta $x = \kappa a$, obtenemos una solución particular $\{\tilde{\phi}_i^{(p)}(x), \tilde{F}^{(p)}(x)\}$ del sistema inhomogéneo. Por linealidad, la solución general será una combinación lineal de la forma

$$\phi_i(x) = \tilde{\phi}_i^{(p)}(x) + \sum_{j=1}^{N+2} D_j \tilde{\phi}_i^{(j)}(x) \quad (\text{A.13})$$

$$\tilde{F}(x) = \tilde{F}^{(p)}(x) + \sum_{j=1}^{N+2} D_j \tilde{F}^{(j)}(x) \quad (\text{A.14})$$

Los coeficientes D_j se obtienen a partir del requerimiento de que las soluciones satisfagan las condiciones de contorno (A.4) y (A.5) en $x = \kappa a$,

$$\tilde{F}^{(p)} \Big|_{x=\kappa a} + \sum_{j=1}^{N+2} D_j \tilde{F}^{(j)} \Big|_{x=\kappa a} = \frac{\kappa a}{3} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{d\tilde{F}^{(p)}}{dx} \Big|_{x=\kappa a} + \sum_{j=1}^{N+2} D_j \frac{d\tilde{F}^{(j)}}{dx} \Big|_{x=\kappa a} = \frac{1}{3} \quad (\text{A.16})$$

$$\left. \frac{d\tilde{\phi}_i^{(p)}}{dx} \Big|_{x=\kappa a} - \frac{6\delta_i}{\kappa a} \tilde{\phi}_i^{(p)} \Big|_{x=\kappa a} + \sum_{j=1}^{N+2} D_j \left[\frac{d\tilde{\phi}_i^{(j)}}{dx} \Big|_{x=\kappa a} - \frac{6\delta_i}{\kappa a} \tilde{\phi}_i^{(j)} \Big|_{x=\kappa a} \right] = 0 \quad (\text{A.17})$$

Al haber elegido las soluciones linealmente independientes del sistema homogéneo de forma que, asintóticamente

$$\tilde{\phi}_i^{(j)}(x) \approx \frac{\delta_{ij}}{x^3} \quad (\text{A.18})$$

$$\tilde{F}^{(j)}(x) \approx \frac{\delta_{N+1,j}}{x^2} + \frac{\delta_{N+2,j}}{x^4} \quad (\text{A.19})$$

$$\left. \begin{array}{l} \phi^{(p)}(x) \\ \tilde{F}^{(p)}(x) \end{array} \right\} \approx e^{-x+\kappa a} \quad (\text{A.20})$$

los coeficientes D_i que se hallan al resolver en el sistema formado por las ecuaciones (A.15), (A.16) y (A.17) coinciden con los coeficientes asintóticos \tilde{C}_i ($i=1, \dots, N+2$) definidos en (A.9). De esta forma se obtiene el coeficiente \tilde{C}_{N+1} y el coeficiente electroviscoso primario mediante la expresión

$$p = \frac{6}{5(\kappa a)^3} \tilde{C}_{N+1} - 1 \quad (\text{A.21})$$

A.2 PROGRAMA VISTERN

Para realizar el cálculo del coeficiente electroviscoso primario con la incorporación de una capa de Stern dinámica se ha escrito el programa ViStern, en

lenguaje Fortran, cuyo listado se muestra a continuación. La integración numérica se efectúa mediante el algoritmo de Nordsieck (1962). Este programa pide en pantalla los datos de entrada necesarios y ofrece el coeficiente ya calculado. Funciona correctamente en Microsoft FORTRAN Versión 5.00.

```

C*****VISTERN*****
C
C   Cálculo del coeficiente electroviscoso primario según la teoría de Watterson-White
C   con inclusión de la capa de Stern.
C
C*****
C
C   DOUBLE PRECISION COND(16),RADIO,TEMP,ZETA,KBOLTZ,AR(18,18)
C   DOUBLE PRECISION ELEM,RZETA,KAPPA,EPSCERO,AKAPPA,CU(18)
C   DOUBLE PRECISION EPSLON,EPSREL,SUM,SUMC,RCONC(16)
C   DOUBLE PRECISION CONC(16),VISC,AVOGAD,RLAMDA(16),CU0(18)
C   DOUBLE PRECISION PASO,YASMP0,X0,X,YASMP,XSTOP,CORTE,DIF
C   DOUBLE PRECISION Y(38),A(38),B(38),C(38),D(38),DYDX(38)
C   DOUBLE PRECISION CAS(18),H,CAPAC,NMAX(16),NIONES(16)
C   DOUBLE PRECISION RAZON(16),PK(16),K(16),AR0(18,18)
C   DOUBLE PRECISION FI(16,18),FIP(16),DELTA(16),CAS1
C   DOUBLE PRECISION DER,RZETAC,LAMDA(16)
C   INTEGER Z(16),NION,NZETA,NEC,N2,N3,COEF(19),I2,I3,MODEL
C
C   Constantes físicas.
C
C   AVOGAD=6.022045D23
C   KBOLTZ=1.380662D-23
C   ELEM=1.6021892D-19
C   EPSCERO=8.8544D-12
C
C   NZETA es el signo del potencial zeta.
C
C   NZETA=-1
C
C   DO 1 I=1,23
1   WRITE(*,*)
C   WRITE(*,*) ("*****DATOS GENERALES*****")
C   WRITE(*,*)
C
C   Entrada de datos y conversión a MKS.
C
12  FORMAT(1X,'¿Radio de la partícula (nm)? ',\ )
C   WRITE(*,12)
C   READ(*,*) RADIO
C   RADIO=RADIO*1.0E-9
13  FORMAT(1X,'¿Potencial zeta (mV)? ',\ )
C   WRITE(*,13)
C   READ(*,*) ZETA
C   ZETA=ZETA/1000.0
32  FORMAT(1X,'¿Temperatura del experimento (°C)? ',\ )
C   WRITE(*,32)
C   READ(*,*) TEMP
C   TEMP=TEMP+273.16
15  FORMAT(1X,'¿Constante dieléctrica relativa del medio? ',\ )
C   WRITE(*,15)
C   READ(*,*) EPSREL
C   EPSLON=EPSREL*EPSCERO
16  FORMAT(1X,'¿Viscosidad del medio (cP)? ',\ )

```

```

WRITE(*,16)
READ(*,*) VISC
VISC=VISC/1000.0
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) ("***DATOS DEL ELECTROLITO Y CAPA DE STERN***")
WRITE(*,*)
17 FORMAT(1X,'¿Número de especies iónicas (de 1 a 16)? ',\ )
WRITE(*,17)
READ(*,*) NION
WRITE(*,14)
14 FORMAT(1X,'¿Modelo de Stern a utilizar (1 ó 2)? ',\ )
READ(*,*) MODEL
WRITE(*,8)
WRITE(*,9)
READ(*,*) CAPAC
CAPAC=CAPAC/100.0
8 FORMAT(1X,'¿Capacidad de la capa de Stern externa ',\ )
9 FORMAT('(microF/cm**2)? ',\ )
DO 22 I=1,NION
WRITE(*,*)
WRITE(*,18) I
READ(*,*) CONC(I)
CONC(I)=CONC(I)*1000.0
WRITE(*,19) I
WRITE(*,20) TEMP-273.0
READ(*,*) COND(I)
COND(I)=COND(I)/10000.0
WRITE(*,21) I
READ(*,*) Z(I)
WRITE(*,4) I
WRITE(*,5)
READ(*,*) NMAX(I)
NMAX(I)=NMAX(I)/100.0
NIONES(I)=NMAX(I)/ELEM
WRITE(*,6) I
READ(*,*) RAZON(I)
WRITE(*,7)
WRITE(*,31) I
READ(*,*) PK(I)
K(I)=AVOGAD*(10**(-PK(I)))*1000.0
4 FORMAT(1X,'¿Carga máxima del ión',I2,\ )
5 FORMAT(1X,'en la capa de Stern (microC/cm**2)? ',\ )
6 FORMAT(1X,'¿Razón de los coeficientes de arrastre del ión',I2,' en la capa de',
+ 'Stern? ',\ )
7 FORMAT(1X,'¿pK de la constante de',\ )
31 FORMAT(1X,'disociación del ión',I2,'? ',\ )
18 FORMAT(1X,'¿Concentración molar del ión',I2,'? ',\ )
19 FORMAT(1X,'¿Conductividad límite equiv. del ión',I2,' a ',\ )
20 FORMAT(F4.1,' °C (en ohm/cm**2)? ',\ )
21 FORMAT(1X,'¿Valencia del ion',I2,'? ',\ )
22 CONTINUE
C
C Cálculo del potencial zeta reducido.
C
RZETA=ELEM*ZETA/(KBOLTZ*TEMP)
C
C Cálculo de las movilidades iónicas.
C
DO 23 I=1,NION
23 LAMDA(I)=AVOGAD*ELEM**2*ABS(Z(I))/COND(I)

```

```

C
C Cálculo de las movilidades iónicas reducidas.
C
DO 24 I=1,NION
24 RLAMDA(I)=EPSLON*KBOLTZ*TEMP*LAMDA(I)/(VISC*Z(I)*ELEM**2)
C
C Cálculo de las concentraciones reducidas.
C
SUM=0.0
SUMC=0.0
DO 30 I=1,NION
SUM=SUM+CONC(I)*Z(I)**2
30 SUMC=SUMC+CONC(I)*Z(I)
IF(DABS(SUMC).LT.1.0D-7) GO TO 40
WRITE(*,*) ("Error: no hay electroneutralidad")
GO TO 1000
40 DO 50 I=1,NION
50 RCONC(I)=CONC(I)*Z(I)/SUM
C
C Cálculo de Kappa y Kappa*Radio.
C
KAPPA=DSQRT(ELEM**2*AVOGAD*SUM/(EPSLON*KBOLTZ*TEMP))
AKAPPA=KAPPA*RADIO
C
C Salida de datos.
C
DO 60 I=1,23
60 WRITE(*,*)
WRITE(*,*) ("*****DATOS GENERALES*****")
WRITE(*,*)
WRITE(*,70) NOMBRE
70 FORMAT(1X,Nombre del sistema: ',15A2)
WRITE(*,80) RADIO*1.0E9
80 FORMAT(1X,Radio de las partículas (nm): ',F6.1)
WRITE(*,90) TEMP
90 FORMAT(1X,Temperatura del experimento (°K): ',F5.1)
WRITE(*,100) VISC*1000.0
100 FORMAT(1X,Viscosidad del medio (cP): ',F6.4)
WRITE(*,105) CAPAC*100.0
105 FORMAT(1X,Capacidad de la capa de Stern externa: ',F5.1)
WRITE(*,108) MODEL
108 FORMAT(1X,Modelo de capa de Stern utilizado: ',I2)
WRITE(*,110) RZETA
110 FORMAT(1X,Potencial zeta reducido: ',F6.2)
WRITE(*,120) AKAPPA
120 FORMAT(1X,Kappa*Radio: ',F6.2)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) ("*****DATOS DEL ELECTROLITO*****")
WRITE(*,*)
WRITE(*,125) NION
125 FORMAT(1X,Número de iones:',I2)
WRITE(*,*)
DO 190 I=1,NION
WRITE(*,130) I
WRITE(*,131) Z(I)
130 FORMAT(1X,Valencia del ión',I2,',',\))
131 FORMAT(1X,I2)
WRITE(*,140) I
WRITE(*,141) CONC(I)/1000.0
140 FORMAT(1X,Concentración del ión',I2,' (moles/l):',\))

```

```

141 FORMAT(1X,F7.5)
    WRITE(*,150) I
    WRITE(*,151) COND(I)*10000.0
150 FORMAT(1X,'Conductividad límite equiv. del ión',I2,' (ohm/cm**2):',)
151 FORMAT(1X,F5.2)
    WRITE(*,160) I
    WRITE(*,161) NMAX(I)*100.0
160 FORMAT(1X,'Carga máxima del ión',I2,' en la capa de Stern (microC/cm**2):',)
161 FORMAT(1X,F4.1)
    WRITE(*,170) I
    WRITE(*,171) RAZON(I)
170 FORMAT(1X,'Razón de los coeficientes de arrastre del ión',I2,' en la capa de',
+ 'Stern:',)
171 FORMAT(1X,F3.1)
    WRITE(*,180) I
    WRITE(*,181) PK(I)
180 FORMAT(1X,'pK de la constante de disociación del ión',I2,' en la capa de Stern:',)
181 FORMAT(1X,F3.1)
    WRITE(*,*)
190 CONTINUE
C
C   Comenzamos a resolver las ecuaciones.
C
    PASO=0.25
    YASMP0=0.0
    X0=AKAPPA+1.0D1
C
249 CONTINUE
    N3=NION+3
    N2=NION+2
    NEC=2*NION+6
    DO 600 NY=1,1000
    YASMP=PASO*NZETA*NY+YASMP0
    DO 350 J=1,N3
C
C   Matriz de coeficientes coef(i)=delta(i,j)
C
    DO 300 I=1,N3
    COEF(I)=0.0
    IF(I.EQ.J) COEF(I)=1
300 CONTINUE
C
C   Cálculo de los valores iniciales de Y usando la matriz de coeficientes y las formas C   asíntóticas.
C
    CALL YINIC(YASMP,X0,Y,AKAPPA,NION,COEF)
C
C   Cálculo de los valores iniciales para las derivadas.
C
    H=-1.0
    DO 310 I=1,NEC
    A(I)=0.0
    B(I)=0.0
    C(I)=0.0
310 D(I)=0.0
C
    CALL AUTO(NEC,H,X0,Y,DYDX,A,B,C,D,Z,COEF,RLAMDA,RCONC)
C
C   Resolución de las ecuaciones acopladas hasta llegar a la superficie X=AKAPPA.
C
    CORTE=10.0

```



```

X=X0
XSTOP=AKAPPA
C
C  Ciclo de integración.
C
320 CONTINUE
CALL ARNOLD(NEC,H,X,Y,DYDX,A,B,C,D,2,NERR,Z,COEF,RLAMDA,
+ RCONC)
C
C  Este proceso se limita hasta YASMP=10 (ZETA=250 mV). Para valores más altos C de ZETA
hay que incrementar CORTE.
C
IF(DABS(Y(1)).GT.CORTE) GO TO 650
DIF=XSTOP-X
DD=DABS(DIF)
DH=DABS(H)
IF(DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 345
IF(DH.LT.DD) GO TO 320
BETA=DD/DH
H=DIF
DO 336 I=1,NEC
A(I)=A(I)/BETA
B(I)=B(I)/BETA**2
C(I)=C(I)/BETA**3
336 D(I)=D(I)/BETA**4
GO TO 320
C
C  Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la frontera para esta
C  elección de la matriz de coeficientes.
C
345 IF(J.GT.N2) GO TO 347
AR0(1,J)=Y(3)
AR0(2,J)=Y(4)
DO 346 I=1,NION
I3=I+2
I1=2*I+5
I2=I1+1
AR0(I3,J)=Y(I2)
346 FI(I,J)=Y(I1)
GO TO 350
347 CU0(1)=-Y(3)+AKAPPA/3.0
CU0(2)=-Y(4)+1.0/3
DO 348 I=1,NION
I3=I+2
I1=2*I+5
I2=I1+1
FIP(I)=Y(I1)
348 CU0(I3)=-Y(I2)
350 CONTINUE
RZETAC=Y(1)
DER=Y(2)
IF(DABS(RZETAC).GE.DABS(RZETA)) GO TO 700
600 CONTINUE
C
650 IF(NY.GT.15) GO TO 1000
PASO=PASO/15.0
GO TO 249
C
700 IF(DABS(RZETA-RZETAC)/DABS(RZETA).LE.1.0D-4) GO TO 800
YASMP0=NZETA*PASO*(NY-1)+YASMP0

```

```

PASO=PASO/10.0
GO TO 249
C
C Resolución del problema.
C
800 CONTINUE
C
C Se calculan los valores del parámetro de Stern DELTA(I)
C
CALLPARAM(NION,RADIO,KAPPA,Z,RZETAC,EPSLON,DER,CONC,K,
+ NIONES,RAZON,MODEL,CAPAC,DELTA)
C
C Se calculan los elementos de matriz incluyendo los parámetros de la capa de Stern.
C
CALL ACT(NION,AR0,CU0,AR,CU,DELTA,FI,FIP,AKAPPA)
C
C Se resuelve el sistema de ecuaciones y se obtiene el dato deseado.
C
CALL RESOL(AR,CU,CAS,N2)
CAS1=CAS(NION+1)
P=((6.0*CAS1)/(5.0*AKAPPA**3))-1.0
WRITE(*,810) P
810 FORMAT(1X,'Coeficiente electroviscoso: ',F10.6)
GO TO 1000
C
1000 CONTINUE
STOP
END

SUBROUTINE YINIC(YASM,X0,Y,AKAP,N,COF)
DOUBLE PRECISION YASM,X0,Y(38),FAC,AKAP
INTEGER COF(19),N
FAC=DEXP(AKAP-X0)/X0
Y(1)=YASM*AKAP*FAC
Y(2)=YASM*AKAP*(-1)*FAC*(1/X0+1)
Y(3)=COF(N+1)/X0**2+COF(N+2)/X0**4
Y(4)=(-2)*COF(N+1)/X0**3+(-4)*COF(N+2)/X0**5
Y(5)=6*COF(N+1)/X0**4+20*COF(N+2)/X0**6
Y(6)=(-24)*COF(N+1)/X0**5+(-120)*COF(N+2)/X0**7
DO 10 I=1,N
I1=2*I+5
I2=I1+1
Y(I1)=COF(I)/X0**3
Y(I2)=(-3)*COF(I)/X0**4
10 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE AUTO(N,H0,X0,Y0,DYDX0,A,B,C,D,Z,COEF,RLAMDA,
+ RCONC)
DOUBLE PRECISION Y(38),Y0(38),DYDX(38),DYDX0(38),A(38)
DOUBLE PRECISION B(38),C(38),D(38),H0,X0,X
DOUBLE PRECISION RLAMDA(16),RCONC(16)
INTEGER NOPT,Z(16),COEF(19)
C
C Procedimiento de comienzo automatico para inicializar la rutina ARNOLD dando C valores
iniciales a las matrices DYDX0,A,B,C,D y un tamaño de paso optimizado.

```

```

C
C   Datos de entrada.
C       N número de variables dependientes Y
C       X0 valor inicial de la variable independiente
C       Y0 valores de Y en X=X0
C       DERIV nombre de la función que calcula DYDX
C       A,B,C,D valores iniciales de las derivadas superiores (puede ser algún
C           valor aproximado ó 0)
C
C   DYDX0 se calcula a partir de (X0,Y0)
C
C   Datos de salida.
C       Valores iniciales de DYDX0,A,B,C,D en (X0,Y0), y H0
C
C
C   NOPT=1
C   NN=0
C   CALL DERIV(X0,Y0,DYDX0,RLAMDA,RCONC,(N-6)/2,Z,COEF)
3   X=X0
C   NN=NN+1
C   DO 5 I=1,N
C   Y(I)=Y0(I)
5   DYDX(I)=DYDX0(I)
C
C   Primer paso, H0 se reduce a la mitad hasta que se pasa el test 1
C
C   CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR,Z,COEF,RLAMDA,
+ RCONC)
C
C   Los siguientes 3 pasos son con H0 fijo
C
C   DO 10 J=1,3
10  CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR,Z,COEF,RLAMDA,
+ RCONC)
C
C   Se invierte la dirección y se ajustan las derivadas
C
C   H0=-H0
C   DO 15 I=1,N
C   A(I)=-A(I)
15  C(I)=-C(I)
C
C   4 pasos hasta X=X0 con H0 dado
C
C   DO 16 I=1,4
16  CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR,Z,COEF,RLAMDA,
+ RCONC)
C   H0=-H0
C   DO 17 I=1,N
C   A(I)=-A(I)
17  C(I)=-C(I)
C   IF(NN.EQ.2) GO TO 30
C
C   Se hacen 4 pasos hacia adelante y 4 hacia atrás con el mismo H0
C
C   NOPT=0
C   GO TO 3
C
C   Una vez completados 16 pasos se intenta el test 2
C

```

```

30 IF(NERR.EQ.0) GO TO 20
C
C   No se ha pasado el test 2
C
C   H0 se divide por 2 y se empieza de nuevo.
C
   H0=H0/2.0
   DO 18 I=1,N
   A(I)=A(I)/2.0
   B(I)=B(I)/4.0
   C(I)=C(I)/8.0
18  D(I)=D(I)/16.0
   NOPT=1
   NN=0
   GO TO 3
C
C   Se han pasado todos los tests. Pasamos al procedimiento de aumento de precisión
C
20  H0=H0/2.0
   DO 19 I=1,N
   A(I)=A(I)/2.0
   B(I)=B(I)/4.0
   C(I)=C(I)/8.0
   D(I)=D(I)/16.0
   Y(I)=Y0(I)
19  DYDX(I)=DYDX0(I)
   DO 21 J=1,4
21  CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR,Z,COEF,RLAMDA,
+ RCONC)
   H0=-H0
   DO 22 I=1,N
   A(I)=-A(I)
   C(I)=-C(I)
22  CONTINUE
   DO 23 J=1,4
23  CALL ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR,Z,COEF,RLAMDA,
+ RCONC)
   H0=-H0*2.0
   DO 24 I=1,N
   A(I)=-A(I)*2.0
   B(I)=B(I)*4.0
   C(I)=-C(I)*8.0
24  D(I)=D(I)*16.0
   RETURN
   END

```

```

SUBROUTINE ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR,Z,COEF,
+ RLAMDA,RCONC)
DOUBLE PRECISION Y(38),DYDX(38),A(38),B(38),C(38),D(38)
DOUBLE PRECISION FP(38),Y1(38),Y2(38),Y3(38),DEL(38),F(38)
DOUBLE PRECISION H0,X,FY,FA,FB,FC,FD,BETA,PRECIS
DOUBLE PRECISION XNUEVA,ADEL,YMAX12,YMAX23,DL
DOUBLE PRECISION H,DELF,ADL,FMAX,FDIF,RLAMDA(16),RCONC(16)
INTEGER NOPT,Z(16),COEF(19)

```

```

C
C*****
C
C   Esta rutina calcula la solución Y(X+H) de un sistema de N ecuaciones
C   diferenciales (hasta 38) acopladas de primer orden:

```

```

C      dy/dx=f(x,y)
C      datos Y(X),DYDX(X),A(X),B(X),C(X),D(X) usando el algoritmo de 5 grado de
C      Nordsieck. El tamaño de paso H se elige automáticamente usando H0 como valor
C      de partida, de manera que se maximicen la precisión y la estabilidad si NOPT=2.
C      No hay esta posibilidad si NOPT=0.
C      Los datos de entrada son:
C          N número de variables dependientes Y
C          X valor de la variable independiente
C          Y matriz de valores de las variables dependientes
C          DYDX matriz de valores de dy/dx
C          A matriz de valores de (d2y/dx2)*H0/2
C          B matriz de valores de (d3y/dx3)*(H0**2)/3
C          C matriz de valores de (d4y/dx4)*(H0**3)/4
C          D matriz de valores de (d5y/dx5)*(H0**4)/5
C          NOPT opción de incremento del tamaño de paso (0 1 2)
C
C      Los sucesivos valores de dy/dx se calculan mediante la rutina DERIV(X,Y,F)
C
C      Las salidas en X,Y,A,B,C,D son los valores en X+H
C
C      Si el test 2 falla NERR=1; si no, NERR=0
C
C*****
C
C      Factores de corrección optimizados
C
C      FY=95.0/288.0
C      FA=25.0/24.0
C      FB=35.0/72.0
C      FC=5.0/48.0
C      FD=1.0/120.0
C
C      BETA es el parámetro modificador del tamaño de paso.
C
C      BETA=2.0
C
C      NITN es el número de cambios de tamaño de paso permitidos.
C
C      NITN=10
C
C      NOPT=0 -> H no cambia, H=H0 siempre.
C      NOPT=1 -> H se divide por BETA hasta que se pasa el test 1; a continuación se
C      realiza el test 2 y se anota el valor de NERR sin modificar ya H.
C      NOPT=2 -> H toma el valor óptimo.
C
C      NPRECIS es el parámetro de precisión = número de dígitos significativos de Y
C      después de la aplicación de ARNOLD.
C
C      NPRECIS=4
C      PRECIS=10.0*(-NPRECIS)
C
C      Etapa de corrección-predicción.
C
C      NIT=0
C      NERR=0
C      H=H0
70  XNUEVA=X+H
C      DH=DABS(H)
C      NIT=NIT+1
C

```

```

C   Valor predicho para  $y(x+h)=Y1$  y  $dy/dx(x+h)=dy/dx(x+h,y)=FP$ 
C
  DO 75 I=1,N
  Y1(I)=Y(I)+H*(DYDX(I)+A(I)+B(I)+C(I)+D(I))
  FP(I)=DYDX(I)+2.0*A(I)+3.0*B(I)+4.0*C(I)+5.0*D(I)
75  CONTINUE
C
C   Primera corrección de  $y(x+h)=Y2$  y  $dy/dx(x+h)=dy/dx(x+h,Y1)=F$ 
C
  YMAX12=0.0
  CALL DERIV(XNUEVA,Y1,F,RLAMDA,RCONC,(N-6)/2,Z,COEF)
  DO 80 I=1,N
  DEL(I)=F(I)-FP(I)
  ADEL=DABS(DEL(I))
  IF(ADEL.GT.YMAX12) YMAX12=ADEL
  Y2(I)=Y1(I)+DEL(I)*FY*H
80  CONTINUE
C
C   Segunda corrección de  $y(x+h)=Y3$  y  $dy/dx(x+h)=dy/dx(x+h,Y2)=F$ 
C
  YMAX23=0.0
  CALL DERIV(XNUEVA,Y2,F,RLAMDA,RCONC,(N-6)/2,Z,COEF)
  FMAX=0.0
  DO 85 I=1,N
  DL=F(I)-FP(I)
  ADL=DABS(DL-DEL(I))
  DEL(I)=DL
  FDIF=DABS(DL)
  IF(ADL.GT.YMAX23) YMAX23=ADL
  IF(FDIF.GT.FMAX) FMAX=FDIF
  Y3(I)=Y1(I)+FY*DEL(I)*H
85  CONTINUE
  IF(NOPT.EQ.0) GO TO 95
C
C   Tests para la optimización del tamaño de paso.
C
C   Test 1 -> Estabilidad.
C
  IF(YMAX23.LE.YMAX12/8.0) GO TO 95
C
C   Falla el test 1 por lo que debemos (1) disminuir H, (2) reajustar todas las derivadas
C   A,B,C,D y (3) empezar de nuevo el test.
C
  NT=1
89  H=H/BETA
  DO 90 I=1,N
  A(I)=A(I)/BETA
  B(I)=B(I)/BETA**2
  C(I)=C(I)/BETA**3
  D(I)=D(I)/BETA**4
90  CONTINUE
  IF(NIT.LT.NITN) GO TO 70
  WRITE (*,*) NITN,NT," No se han pasado los Tests"
  H0=H
  RETURN
95  CONTINUE
C
C   Test 2 -> Precisión.
C
  IF(FMAX*DH.LE.PRECIS) GO TO 101

```

```

NERR=1
IF(NOPT.LE.1) GO TO 101
C
C   Falla el test 2. Debemos (1) disminuir H, (2) reajustar todas las derivadas A,B,C,D
C   y (3) empezar de nuevo.
C
NT=2
GO TO 89
C
C   Ambos tests se han pasado.
C
101 CONTINUE
DO 105 I=1,N
Y(I)=Y3(I)
DYDX(I)=F(I)
DELF=DEL(I)
A(I)=A(I)+3.0*B(I)+6.0*C(I)+10.0*D(I)+FA*DELF
B(I)=B(I)+4.0*C(I)+10.0*D(I)+FB*DELF
C(I)=C(I)+5.0*D(I)+FC*DELF
D(I)=D(I)+FD*DELF
105 CONTINUE
X=XNUEVA
H0=H
C
C*****
C
RETURN
END

SUBROUTINE DERIV(X,Y,F,RLAM,RCON,N,Z,COF)
C
C   Calcula las derivadas dy/dx=f(x,y) y las almacena en la matriz F.
C
DOUBLE PRECISION Y(38),F(38),X,RCON(16),RLAM(16)
DOUBLE PRECISION SUM1,SUM2,RCONCX,RI,SUM3
INTEGER I1,I2,CN3,Z(16),COF(19),N
CN3=COF(N+3)
SUM1=0.0
SUM3=0.0
SUM2=0.0
DO 5 I=1,N
RCONCX=RCON(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))
SUM1=SUM1+RCONCX
I1=2*I+5
SUM2=SUM2+RCONCX*Z(I)*Y(I1)
5 CONTINUE
SUM2=SUM2*Y(2)**2.0/X**2
F(1)=Y(2)
F(2)=-2.0*Y(2)/X-SUM1
F(3)=Y(4)
F(4)=Y(5)
F(5)=Y(6)
F(6)=-SUM2-24.0*Y(3)/X**4+24.0*Y(4)/X**3-8.0*Y(6)/X
DO 10 I=1,N
RI=RLAM(I)
I1=2*I+5
I2=I1+1
SUM3=6.0*Y(I1)/X**2-2.0*Y(I2)/X
F(I1)=Y(I2)

```

```

10 F(I2)=Z(I)*Y(2)*(Y(I2)-3.0*RI*Y(3)+CN3*RI*X)+SUM3
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE RESOL(AA,B,X,NP)

```

```

C*****

```

```

C

```

```

C Esta rutina resuelve la ecuación matricial AA*X=B usando el método de
C eliminación de Gauss con pivoteo máximo.

```

```

C

```

```

C*****

```

```

DOUBLE PRECISION AA(18,18),A(18,18),B(18),C(18),X(18)

```

```

DOUBLE PRECISION ALMACEN,D1,SUM

```

```

INTEGER NCOL(18),NP1,NP2

```

```

NP1=NP-1

```

```

NP2=NP

```

```

DO 111 I=1,NP

```

```

DO 111 J=1,NP

```

```

111 A(I,J)=AA(I,J)

```

```

DO 5 I=1,NP2

```

```

NCOL(I)=I

```

```

5 CONTINUE

```

```

DO 60 I=1,NP1

```

```

IP=I+1

```

```

JN=1

```

```

DO 10 J=IP,NP2

```

```

IF(DABS(A(I,JN)).GE.DABS(A(I,J))) GO TO 10

```

```

JN=J

```

```

10 CONTINUE

```

```

C

```

```

C A(I,JN) es el mayor elemento de la fila I y será usado como pivote.

```

```

C

```

```

NA=NCOL(JN)

```

```

NCOL(JN)=NCOL(I)

```

```

NCOL(I)=NA

```

```

DO 20 K=1,NP2

```

```

ALMACEN=A(K,I)

```

```

A(K,I)=A(K,JN)

```

```

A(K,JN)=ALMACEN

```

```

20 CONTINUE

```

```

D1=A(I,I)

```

```

A(I,I)=1.0

```

```

IP=I+1

```

```

DO 30 J=IP,NP2

```

```

A(I,J)=A(I,J)/D1

```

```

30 CONTINUE

```

```

B(I)=B(I)/D1

```

```

IF(I.EQ.NP2) GO TO 60

```

```

DO 50 M=IP,NP2

```

```

D1=A(M,I)

```

```

DO 40 N=1,NP2

```

```

A(M,N)=A(M,N)-A(I,N)*D1

```

```

40 CONTINUE

```

```

B(M)=B(M)-B(I)*D1

```

```

50 CONTINUE

```

```

60 CONTINUE

```

```

I=NP2

```

```

C(I)=B(I)/A(I,I)

```

```

70 I=I-1

```



```

SUM=0.0
IP=I+1
DO 80 J=IP,NP2
SUM=SUM+A(I,J)*C(J)
80 CONTINUE
C(I)=B(I)-SUM
IF(I.NE.1) GO TO 70
DO 90 I=1,NP2
X(NCOL(I))=C(I)
90 CONTINUE
C
C*****
C
RETURN
END

SUBROUTINE PARAM(N,RAD,KAP,Z,RZET,EPS,DE,CON,K,NIO,RAZ,MOD,
+ CAP,DELT)
C*****
C
C Rutina para el cálculo de los parámetros DELTA(I) de la capa de Stern.
C
C*****
C
DOUBLE PRECISION RAD,KAP,RZET,EPS,DE,CON(16),K(16),CAP
DOUBLE PRECISION AVOG,DELT(16),SUMA,DEN,RAZ(16),NIO(16)
INTEGER N,Z(16),MOD
C
SUMA=0.0
AVOG=6.022045D23
DO 801 I=1,N
SUMA=SUMA+AVOG*CON(I)*RAD*
+ DEXP(-Z(I)*RZET)*DEXP(Z(I)*EPS*KAP*DE/CAP)
801 CONTINUE
C
DO 805 I=1,N
IF(MOD.EQ.1) DEN=K(I)*RAD+SUMA
IF(MOD.EQ.2) DEN=K(I)*RAD+AVOG*CON(I)*RAD*DEXP(-Z(I)*RZET)
+ *DEXP(Z(I)*EPS*KAP*DE/CAP)
DELT(I)=NIO(I)*RAZ(I)*DEXP(Z(I)*EPS*KAP*DE/CAP)/DEN
805 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE ACT(N,ARINI,CUINI,ARFIN,CUFIN,DELT,F,FP,AKAP)
C*****
C
C Rutina para calcular los nuevos coeficientes de matriz ARFIN y CUFIN a partir de C ARINI y
CUINI, añadiéndoles los parámetros de Stern DELT.
C
C*****
C
DOUBLE PRECISION AKAP,ARINI(18,18),CUINI(18),ARFIN(18,18)
DOUBLE PRECISION CUFIN(18),DELT(16),F(16,18),FP(16)
INTEGER N
C
DO 806 J=1,N+2
ARFIN(1,J)=ARINI(1,J)
ARFIN(2,J)=ARINI(2,J)

```

```
806 CONTINUE
C
  DO 808 I=1,N
    I3=I+2
    DO 807 J=1,N+2
      ARFIN(I3,J)=ARINI(I3,J)-6*DELT(I)*F(I,J)/AKAP
807 CONTINUE
808 CONTINUE
C
  CUFIN(1)=CUINI(1)
  CUFIN(2)=CUINI(2)
  DO 809 I=1,N
    I3=I+2
    CUFIN(I3)=CUINI(I3)+6*DELT(I)*FP(I)/AKAP
809 CONTINUE
C
  RETURN
  END
```

A.3 BIBLIOGRAFÍA

- Nordsieck, A. (1962). *Math. Comp.*, **6**, 22.
O'Brien, R.W. y White, L.R. (1978). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1607.
Watterson, I.G. y White, L.R. (1981). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1115.

APÉNDICE B

Dispositivo Malvern Zetasizer 2000

B.1 DESCRIPCIÓN Y PRINCIPIOS DE OPERACIÓN

El dispositivo Malvern Zetasizer 2000 ha sido utilizado en este trabajo para realizar las medidas de electroforesis de nuestras suspensiones experimentales.

La esencia de un sistema de microelectroforesis es una célula capilar con electrodos en ambos extremos mediante los cuales se aplica un campo eléctrico en el volumen de la muestra. Las partículas se mueven hacia el electrodo opuestamente cargado, y se registra su velocidad. Los métodos clásicos de electroforesis consisten en la medida de la velocidad de las partículas por observación directa con un microscopio. Esta técnica tiene la desventaja de que no es utilizable para partículas coloidales pequeñas.

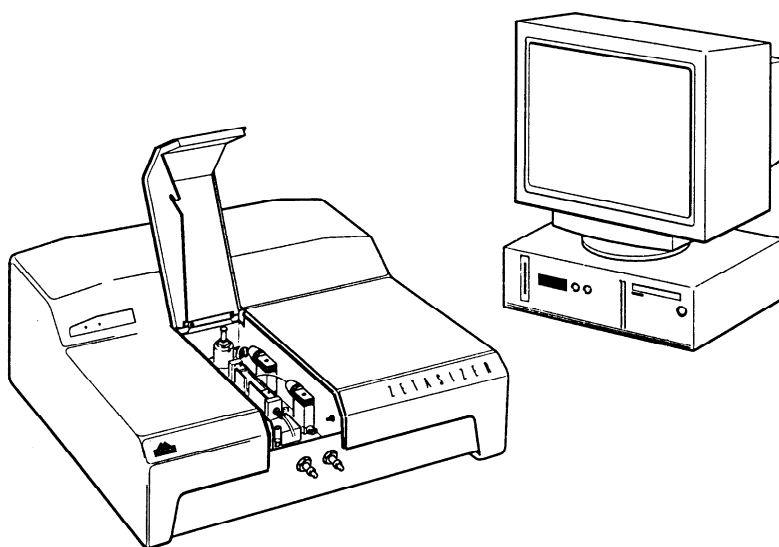


Figura 1.- Dispositivo Malvern Zetasizer 2000 conectado a un ordenador.

Los equipos automatizados más recientes, como es el caso del sistema que estamos describiendo, obtienen la velocidad de las partículas mediante la dispersión de luz láser que incide sobre las partículas. Esta técnica se denomina *velocimetría láser por efecto Doppler*.

Nuestro sistema posee un láser de He-Ne de 10 mW de potencia máxima y 633 nm de longitud de onda, y puede ser utilizado con suspensiones diluidas de partículas coloidales cuyas dimensiones estén comprendidas entre 10 nm y 30 μm .

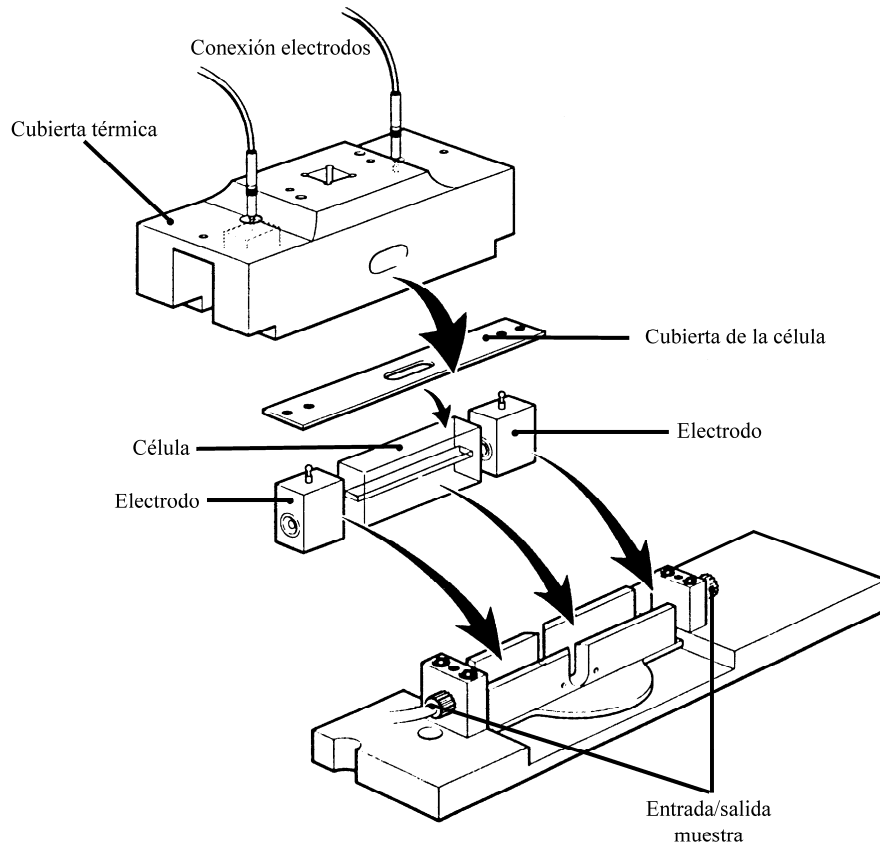


Figura 2.- Montaje de la célula capilar.

Cuando aplicamos el campo eléctrico, se produce un movimiento electroosmótico en las paredes de la célula, debido a la carga superficial que éstas poseen. Esto significa que aparece un flujo de iones cerca de la pared. Al estar la muestra encerrada en la célula, tal flujo crea un contraflujo en la zona central de la célula. La región adecuada para medir la velocidad de las partículas se denomina *capa estacionaria*, y corresponde a los puntos donde ambos flujos se contrarrestan (Hunter, 1981).

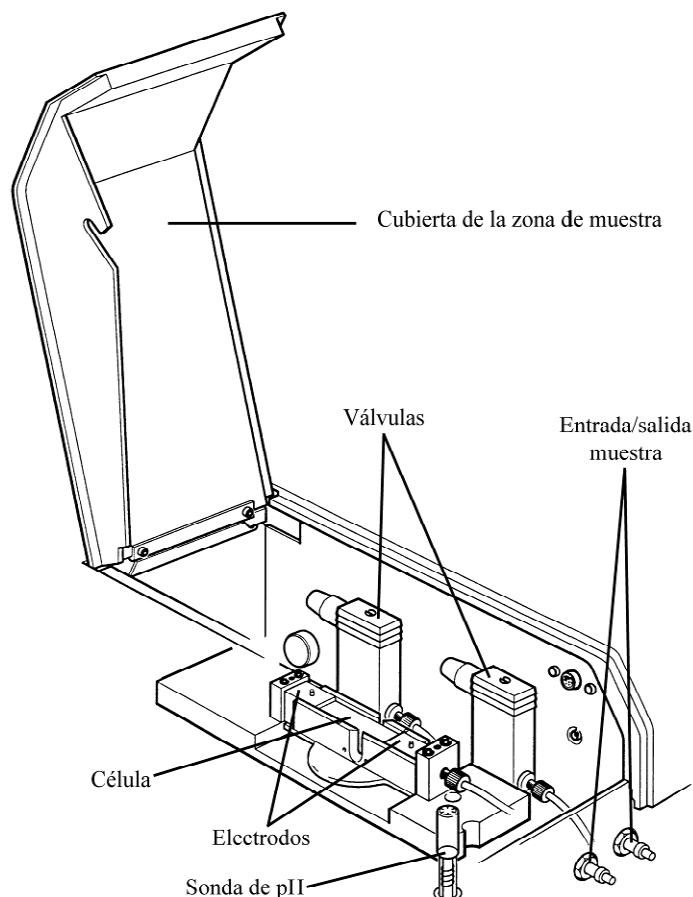


Figura 3.- Esquema de la zona de medición.

En un experimento de electroforesis, el haz láser es dividido en dos, que se hacen converger en un punto perteneciente a una capa estacionaria en el interior de la muestra. En la convergencia de los dos haces se forman franjas de interferencia de separación conocida. Las partículas que se mueven a través de estas franjas bajo la influencia del campo eléctrico externo producen una dispersión de la luz cuya intensidad fluctúa con una frecuencia que está relacionada con la velocidad de la partícula. Los fotones dispersados son detectados por un fotomultiplicador que pueden detectar incluso un fotón aislado. Tal sensibilidad es importante a la hora de observar pequeñas partículas con baja capacidad dispersiva. Las señales provenientes del fotomultiplicador son enviadas a un correlador digital. Finalmente, se analiza la función de correlación resultante mediante una transformada de Fourier para determinar el espectro de frecuencias y, a partir de aquí, la velocidad de las partículas coloidales.

Un refinamiento del sistema consiste en la modulación de uno de los haces láser mediante un espejo oscilante (modulador óptico). Esto causa una oscilación del patrón de interferencia con una frecuencia conocida. Las partículas que se muevan en el mismo sentido que las franjas de interferencia dispersarán la luz con una frecuencia menor que la del modulador óptico, y las que se muevan en sentido opuesto lo harán con una frecuencia mayor. Esto permite conocer también el signo del potencial zeta de las partículas. Un beneficio adicional del modulador óptico es que las partículas con movilidad electroforética nula o muy baja generan también una frecuencia en la intensidad de la luz dispersada aproximadamente igual a la del modulador óptico y, por tanto, fácilmente medible. Por consiguiente, la precisión del aparato para partículas

poco cargadas es similar al caso en que la movilidad es muy grande.

El problema de la polarización de los electrodos se subsana invirtiendo el sentido del campo eléctrico aplicado con una frecuencia aproximada de 2 Hz. El sentido del movimiento de las franjas de interferencia producido por el modulador óptico debe invertirse también junto con el campo eléctrico, para que la función de correlación pueda obtenerse tanto tiempo como sea necesario hasta producir un espectro de frecuencias estable.

La temperatura de las muestras se estabiliza mediante una placa Peltier situada debajo de la célula. Para solventar el problema del calentamiento de la muestra, se establece una interrupción del campo eléctrico aplicado durante un breve lapso de tiempo entre cada ciclo si la intensidad de corriente que atraviesa la célula es demasiado alta. Estas interrupciones permiten la necesaria disipación de calor. Evidentemente, la transmisión de datos se detiene también en estos intervalos de tiempo.

La realización de cada medida de movilidad electroforética pasa por tres fases: (i) chequeo del dispositivo y medida inicial de la intensidad de luz dispersada, para comprobar que se encuentre en el intervalo adecuado; (ii) medida en campo eléctrico aplicado nulo, para determinar la magnitud del movimiento browniano y utilizarla en cálculos posteriores y (iii) la medida propiamente dicha.

El instrumento está conectado a un ordenador que tiene instalado un programa que permite el tratamiento de los datos adquiridos, el control de los parámetros de medida del aparato, el chequeo del mismo y la realización automática de series de medidas.

B.2 BIBLIOGRAFÍA

Hunter, R.J. (1981). "Zeta potential in Colloid Science", Academic Press, London.
Manual de usuario Malvern Zetasizer 2000, (1996). Malvern Instruments Ltd., Reino Unido.

APÉNDICE C

Instrumentos de viscosimetría capilar

C.1 VISCOSÍMETROS CAPILARES

En este trabajo hemos medido la viscosidad de nuestras suspensiones mediante viscosímetros capilares tipo Ubbelohde de dilución. Existen varios tipos de viscosímetros capilares: viscosímetro tipo Ostwald, tipo Cannon y tipo Ubbelohde (figura 1).

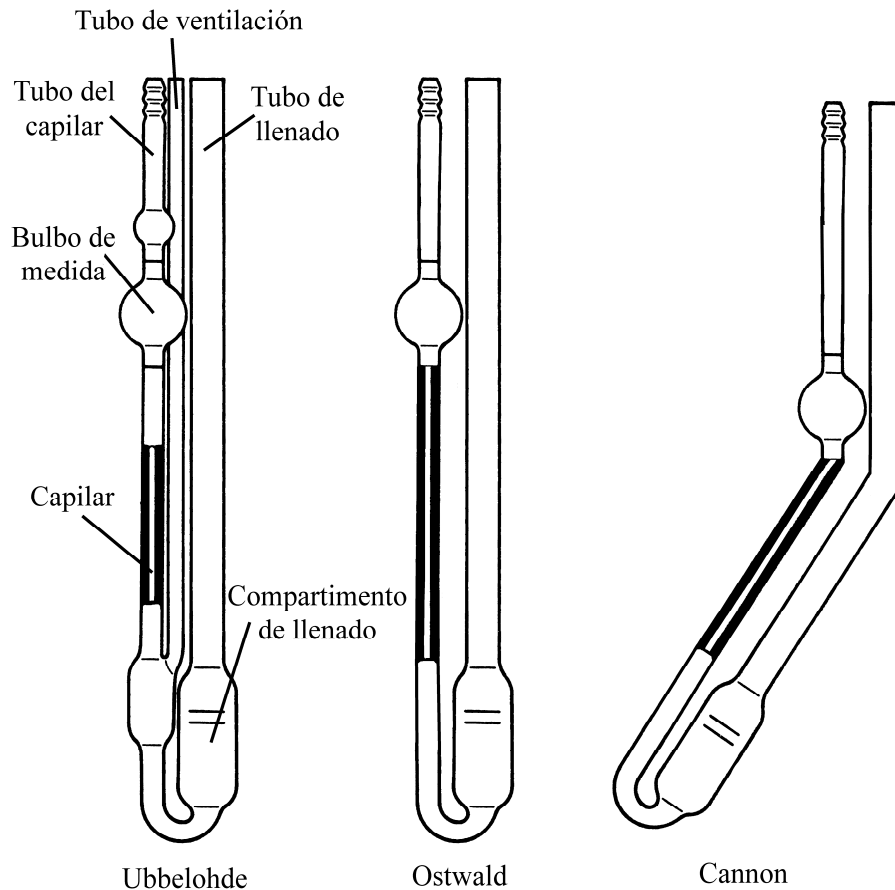


Figura 1.- Viscosímetros capilares.

Todos estos viscosímetros se basan en el mismo principio, es decir, la medida del tiempo de paso de un cierto volumen de muestra a través de un capilar delgado.

La muestra se sitúa en el compartimento de llenado a través del tubo de llenado. Para efectuar la medida, el líquido es bombeado hacia el tubo del capilar, ocupando completamente el bulbo de medida. En este momento, se deja caer el líquido por el capilar y se registra el tiempo que el menisco tarda en pasar entre dos marcas que existen en ambos lados del bulbo de medida.

En los viscosímetros tipo Ostwald o Cannon, la diferencia de presión que impulsa el líquido por el capilar y, por tanto, también el tiempo de paso, dependen del volumen de la muestra, por lo que debe ser rigurosamente controlado. En los viscosímetros tipo Ubbelohde no ocurre así, gracias a un tubo de ventilación que mantiene la presión atmosférica a la salida del capilar (Alados, 1985). Esto permite la construcción de viscosímetros tipo Ubbelohde de dilución, donde el volumen de la muestra inicial va aumentando en cada paso de dilución, consiguiéndose una serie de medidas de viscosidad frente a la concentración o fracción de algún compuesto de forma fiable. Además, en este tipo de viscosímetros, las fuerzas de tensión superficial en

la salida del capilar tienden a contrarrestar las que siente el menisco en el bulbo de medida.

El Ubbelohde de dilución empleado en nuestro trabajo es de la casa Schott-Geräte. El volumen de muestra inicial mínimo que se puede utilizar es de 15 ml y el volumen final máximo es de 75 ml. Es conveniente, en cada paso de dilución, homogeneizar la muestra mediante un agitador magnético, que hace girar un pequeño imán colocado en el compartimento de dilución.

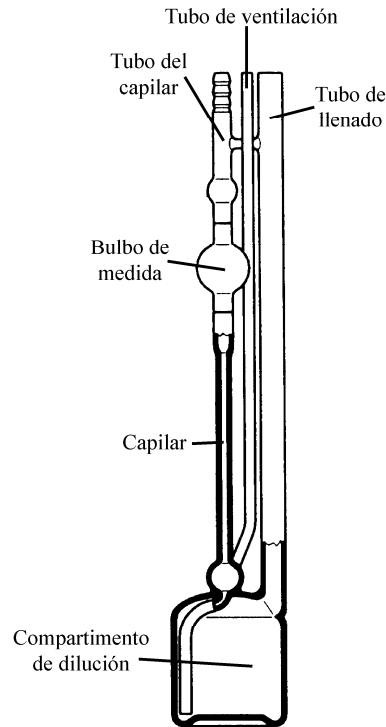


Figura 2.- Viscosímetro Ubbelohde de dilución.

La relación entre la viscosidad absoluta y el tiempo de paso t de un cierto volumen V de suspensión viene dada por la ley de Poiseuille,

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8Vl} \rho g h_m t \quad (\text{C.1})$$

donde r es el radio del capilar y l su longitud, g es la aceleración de la gravedad, ρ es la densidad de la muestra y h_m es la altura media del líquido. Existen dos correcciones que deben hacerse a la ecuación (C.1). En primer lugar, hay una pérdida de energía debida a la convergencia y divergencia de las líneas de corriente a la entrada y salida del capilar. Este efecto se tiene en cuenta suponiendo un aumento λ de la longitud del capilar. En segundo lugar, existe otra cantidad de energía que se invierte en energía cinética del líquido, además de la necesaria para vencer las fuerzas de rozamiento interno causantes de la viscosidad. Esta corrección se denomina *de energía cinética* o *de Hagenbach*, y su magnitud es inversamente proporcional al tiempo de paso t . Con estas correcciones, la ecuación (C.1) queda en la forma (Alados, 1985)

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8V(l + \lambda)} \rho g h_m t - \frac{m\rho V}{8\pi(l + \lambda)t} \quad (\text{C.2})$$

donde m es un parámetro próximo a la unidad.

En la práctica, lo que se suele hacer es sustituir los parámetros dependientes de

la forma del viscosímetro por dos constantes de calibración K_1 y K_2 ,

$$\eta = \rho \left(K_1 t + \frac{K_2}{t} \right) \quad (\text{C.3})$$

La calibración se realiza con agua a dos temperaturas diferentes, en las que se conocen su densidad y viscosidad.

C.2 DISPOSITIVO AUTOMÁTICO AVS 310

Las pequeñas diferencias de viscosidad que necesitamos apreciar cuando variamos la fracción en volumen de nuestras suspensiones hacen que el error cometido en la determinación manual de los tiempos de caída (con un cronómetro y controlando el paso del líquido por las marcas ‘a ojo’) sea inaceptable. Para solventar este problema, disponemos de un aparato automático AVS 310 de Schott-Geräte que registra el tiempo de caída entre dos células fotoeléctricas que se sitúan en ambos lados del bulbo de medición. El paso del menisco a través del haz de luz pone en marcha o detiene el cronómetro del aparato.

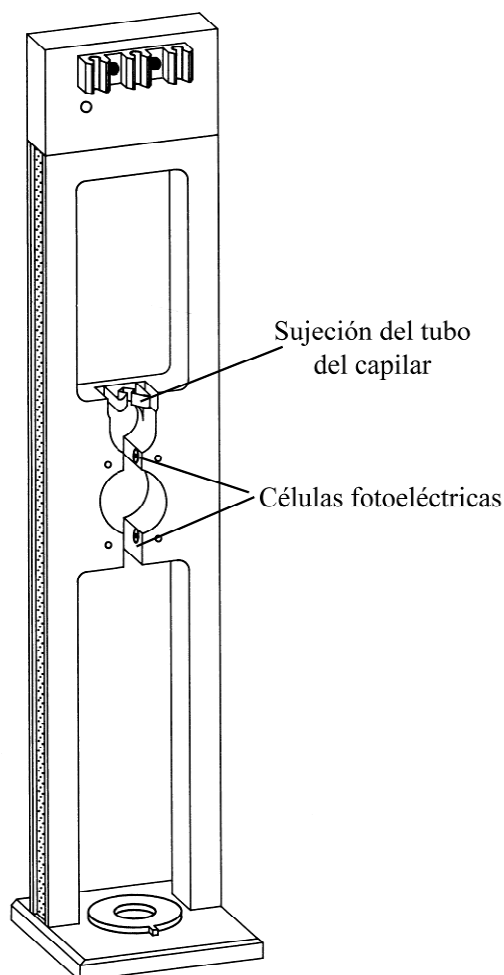


Figura 3.- Soporte de medición AVS/S para viscosímetros capilares.

Del dispositivo salen dos tubos de goma que se conectan al tubo de ventilación y al tubo de llenado. Cuando comienza una medida, aumenta la presión en el tubo de llenado, a la vez que se cierra el tubo de ventilación, de forma que el líquido empieza a

ascender por el tubo del capilar. La presión de bombeo se ajusta automáticamente.

La ascensión del líquido por el tubo del capilar se detiene cuando alcanza el bulbo situado por encima del bulbo de medida en el viscosímetro Ubbelohde, controlando el paso por la célula fotoeléctrica superior. En este momento, se establece la presión atmosférica en los tubos de llenado y de ventilación y la muestra comienza a descender, contabilizándose el tiempo de paso del menisco entre las dos células fotoeléctricas.

El sistema permite la programación de medidas consecutivas, hasta un número máximo de diez, que son almacenadas en memoria para su posterior consulta. También puede preseleccionarse un tiempo de atemperación, desde 1 hasta 20 minutos, en el cual el líquido es bombeado y dejado caer. Una vez pasado este tiempo, el aparato pasa automáticamente a la realización de las medidas

El soporte, junto con el viscosímetro, se sumerge en un baño termostatzado para controlar la temperatura.

C.3 BIBLIOGRAFÍA

Alados, I. (1985). Tesis de Licenciatura, Universidad de Granada.

Manual de usuario Viscosímetro Ubbelohde para series de dilución. Schott-Geräte GmbH, Alemania.

Manual de usuario Sistema AVS 310. Schott-Geräte GmbH, Alemania.

RESUMEN

El trabajo presentado contiene dos partes bien diferenciadas. Por un lado, la parte teórica, que está dedicada al estudio y ampliación de los modelos teóricos del efecto electroviscoso primario más desarrollados. Al igual como está ocurriendo actualmente con la mayoría de los fenómenos relacionados con la estructura eléctrica de la interfase sólido-líquido, se ha procedido a la inclusión en el modelo del efecto electroviscoso primario de la contribución debida al transporte de iones en la capa de Stern. Esta contribución resulta relevante para completar los modelos clásicos que se han venido aplicando hasta muy recientemente. En concreto, como ya demostraron Zukoski y Saville, permite explicar las discrepancias encontradas en los experimentos donde se correlacionan varios fenómenos distintos, ofreciendo al mismo tiempo una imagen más realista y detallada de la interfase. Evidentemente, este avance conlleva un considerable aumento de la complejidad del problema, traduciéndose esto en la nada deseable aparición de nuevos parámetros libres desconocidos *a priori*.

Se ha desarrollado la inclusión de la presencia de una capa de Stern dinámica en el modelo del efecto electroviscoso primario de Watterson y White, encontrando las condiciones de contorno adecuadas a tal fin. El estudio que dicha inclusión genera es bastante extenso, pues también depende de las características particulares que podamos establecer para la adsorción de iones en la capa de Stern. Así, se han analizado los resultados de tres modelos de adsorción distintos. También se desarrolla una expresión analítica válida para valores bajos del potencial ζ , que resulta valiosa a la hora de realizar los cálculos para suspensiones que cumplan esta condición, además de que puede proporcionarnos una visión más profunda de los mecanismos físicos que subyacen a la inclusión de la contribución de la capa de Stern. Esta solución analítica es el análogo de la teoría de Booth del efecto electroviscoso primario cuando incluimos la capa de Stern dinámica.

Por otro lado, en la parte experimental del trabajo, se ha realizado una nueva contrastación experimental del efecto electroviscoso primario con látex de poliestireno y suspensiones de alúmina. Los primeros han sido elegidos por la monodispersidad y esfericidad de sus partículas, mientras que la alúmina es interesante por el diferente proceso de carga que presenta y la posibilidad de determinar la existencia de adsorción específica en la capa de Stern. El principal problema que se encuentra es la estimación de los parámetros de la capa de Stern y del potencial ζ de las suspensiones. El procedimiento que se ha seguido aquí es la correlación de fenómenos electrocinéticos, mediante la imposición de la condición de igualdad de potenciales ζ provenientes de fenómenos distintos. Esta forma de proceder nunca se había puesto en práctica en la contrastación experimental de los modelos. Generalmente, la obtención del potencial ζ era su evaluación a través de un único fenómeno electrocinético, típicamente electroforesis, dejando de lado el hecho sobradamente conocido de que los potenciales derivados de técnicas experimentales distintas ofrecían valores de potencial ζ no coincidentes. Las técnicas experimentales utilizadas en nuestro trabajo han sido electroforesis y conductividad de las suspensiones en el límite de frecuencias bajas. Los parámetros de la capa de Stern y el potencial ζ son obtenidos así a través de un método de ajuste. Sin embargo, la eliminación de toda arbitrariedad es imposible, lo que constituye uno de los puntos más débiles en relación con la aplicabilidad de la teoría.

Los valores de coeficiente electroviscoso primario obtenidos cuando se utilizan los modelos que tienen en cuenta la capa de Stern dinámica son significativamente mayores que los calculados a través de los modelos clásicos, especialmente en la región

de concentraciones bajas, donde el efecto es más grande. Desgraciadamente, sigue sin explicarse la subestimación de los valores experimentales, aunque se pueden adelantar algunas hipótesis para desarrollos futuros. La obtención del coeficiente electroviscoso primario pasa por el conocimiento previo de la constante hidrodinámica k_1 , que repetidamente se ha venido tomando con el valor de 2.5 calculado por Einstein. Como señala Happel, el valor de k_1 puede depender de las interacciones hidrodinámicas de largo alcance que se presentan incluso en suspensiones muy diluidas. Recordando la discusión a este respecto hecha en el Capítulo 5, en dispersiones coloidales cargadas la constante hidrodinámica k_1 podría depender de la concentración de electrolito. También puede depender de agregaciones reversibles o irreversibles de las partículas, de la polidispersidad y de pequeñas desviaciones en la esfericidad de las partículas. Para hacernos una idea del grado de dependencia que puede existir en la geometría de las partículas y en la polidispersidad de las suspensiones, bástenos recordar el dato de $k_1=26.3\pm 0.5$ que hemos obtenido para las partículas de alúmina. En realidad, la separación de los efectos hidrodinámicos y eléctricos sobre la viscosidad de suspensiones coloidales diluidas no deja de ser artificiosa. Lo que podemos calcular con los modelos teóricos del efecto electroviscoso primario es la constante electrohidrodinámica $k_1(1+p)$, y éste es el parámetro que deberemos evaluar y medir.

Una vez que esté en nuestra mano un modelo del efecto electroviscoso primario que pueda tener en cuenta las correcciones mencionadas anteriormente, la inclusión de la capa de Stern dinámica representará una contribución importante para el acuerdo con los datos experimentales, sobre todo teniendo en cuenta las pruebas que confirman la existencia e influencia de dicha región en otros fenómenos electrocinéticos.