T. Prov. 94/44
T 10/66

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 6133784(2
N.º Copia i1637531(2

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

TESIS DOCTORAL

EFECTO ELECTROVISCOSO Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS COLOIDALES MODELO Y MICROGELES

María José García Salinas

GRANADA, 2000

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin mi director, D. Javier de las Nieves López, a quien le agradezco su labor científica, y también su dedicación y comprensión.

Deseo dar las gracias también al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, por permitirme realizar y presentar este trabajo. Agradezco a D. Ramón Román su amable disposición como tutor.

A todos los compañeros del Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides, por la colaboración que me han prestado, haciendo más agradables mis estancias en Granada.

A mis compañeros del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Almería, les agradezco el interés que me han demostrado.

Quiero especialmente dar las gracias a mis compañeros, que son mucho más que eso, del Grupo de Investigación de Física de Fluidos Complejos. A veces pienso lo duro que habría sido esto sin ellos. A Alberto Fernández, por traer y presentarme a mi microgel y por su agradable compañia en estos dias difíciles; a Antonio Fernández, por saber comunicar esa visión tan clara de los hechos (y por dejarme su ordenador y sus discos), a Pilar Fernández que es una gran amiga con la que espero colaborar en las futuras líneas de investigación; a Antonio Puertas, que nunca se cansa de resolver mis dudas de programación (ya se cansará cuando compartamos despacho), y a Manuel Romero, por escuchar mis ideas y aún desde tan lejos, saber transmitirme constantemente ánimos (via e-mail).

Estoy muy agradecida también a mi familia y amigos por su paciencia, por el interés que han mostrado, y por no olvidarme aunque no me vean a menudo. Espero compensarles ahora por ese tiempo que no les he dedicado. Gracias a Mateo por permitirme descargar adrenalina desde su actitud totalmente ajena a la Ciencia.

Y un millón de gracias a mis padres, a quienes dedico este trabajo.

ÍNDICE

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO II
MATERIALES, DISPOSITIVOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES 9

II.1.- MATERIALES 11
II.1.1.- Sistemas "modelo" 13
Preparación y limpieza 13
Determinación del tamaño 14
Determinación de la carga superficial 16
Estabilidad Coloidal 20
II.1.2.- Microgel 22
Preparación y limpieza 22
Determinación de tamaños 24
Determinación de la carga 26

II.2.- DISPOSITIVOS Y MÉTODOS 29
II.2.1.- Medidas de tamaños y movilidades 29
Espectroscopía de Fotocorrelación 30
Determinación de tamaños 32
Electroforesis 33
II.2.2.- Medidas de viscosidad 36
Dispositivo 37
Metodología 40

REFERENCIAS 44

CAPÍTULO III
COMPORTAMIENTO ELECTROCINÉTICO DE LOS SISTEMAS MODELO 45

III.1.-MODELOS DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA 48
Modelo de Helmholtz 48
Modelo de Gouy-Chapman 48
Modelo de Stern 49

III.2.- OBTENCIÓN DEL POTENCIAL ZETA 51
Teorías primitivas 51
Teoría de Henry 51
Teorías clásicas: Resolución de O'Brien y White 52
Planteamiento y Descomposición del problema 56
Simplificación del problema 56

Resolución 58
La conducción superficial 59

III.3.- RESULTADOS 65

III.3.1.- LÁTEX CARBOXILO 65
Movilidad electroforética 65
Potencial zeta 69
III.3.2.- LÁTEX SULFONATO 72
Movilidad electroforética 72
Potencial zeta 76

REFERENCIAS 82

CAPÍTULO IV
REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE SISTEMAS MODELO:
EL EFECTO ELECTROVISCOSO PRIMARIO. 85

IV.1.- REOLOGÍA GENERAL DE FLUIDOS 87
IV.1.1. Viscosidad 88
IV.1.2. Fluidos newtonianos 90
IV.1.3. Fluidos no newtonianos 92

IV.2.- REOLOGÍA DE SUSPENSIONES COLOIDALES 95
Viscosidad en una dispersión coloidal 96
Ecuaciones que relacionan viscosidad y concentración 97

IV.3.- EFECTO ELECTROVISCOSO PRIMARIO 101
Efectos electroviscosos en una suspensión coloidal 101
Determinación del efecto electroviscoso primario (EEVP) 102
Teoría de Booth 105
Teoría de Watterson-White 111
Comportamiento del efecto electroviscoso 117
Origen del efecto electroviscoso máximo p^M 124

IV.4.- RESULTADOS 131
IV.4.1.-Procedimiento experimental para la determinación de p 131
IV.4.2.- LÁTEX CARBOXILO 134
Determinación de eevp para pH =5 134
Determinación de eevp para otros pHs 139
IV.4.3.-LÁTEX SULFONATO 141
Determinación para electrolito NaCl 141
Comparación con los resultados del carboxilo 143
Resultados obtenidos con otros electrolitos 147

REFERENCIAS 152

CAPÍTULO V
CARACTERIZACIÓN DE UN MICROGEL 155

V.1. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DE PARTÍCULAS TIPO NÚCLEO-CORTEZA 158
V.1.1. Teoría de Ohshima 159

V.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROCINÉTICA. 168
V.2.1. Determinación de las condiciones óptimas de medida 168
V.2.2. Influencia de la carga débil 168
V.2.3. Determinación de tamaños 171
Influencia de la concentración de electrolito en el tamaño 171
Influencia de la temperatura en el tamaño 173

V.3 MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA: RESULTADOS 176
V.3.1. Comportamiento previsto 176
Resultados previos 179
V.3.2. Resultados 182
Movilidad en función de la concentración de electrolito 182
Movilidad en función de la temperatura 189

V.4. ESTABILIDAD 192
V.4.1. Estabilidad coloidal 192
V.4.2. Interacción estérica 194
V.4.3. Resultados 197

V.5. VISCOSIDAD 209
V.5.1. Viscosidad del solvente 209
V.5.1. Efecto de la concentración de sólido 213

REFERENCIAS 218

CONCLUSIONES 221

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Esta Tesis Doctoral, realizada en el *Grupo Interdisciplinar de Física de Fluidos Complejos* del *Departamento de Física Aplicada* de la *Universidad de Almería*, es una contribución al estudio y caracterización de sistemas coloidales desde el punto de vista de investigación básica.

Los ejemplos de sistemas coloidales son abundantes en diferentes disciplinas, como por ejemplo en Ciencias de Materiales (arcillas, cerámicas, cementos, fibras, plásticos...) e industria (pinturas y recubrimientos de superficies, tintas, adhesivos, agentes espesantes y lubricantes...). En Bioquímica (virus, membranas, proteínas...) y Ciencias de la Tierra (aerosoles, medios porosos...) se estudian actualmente algunas de las más interesantes aplicaciones (liberación controlada de medicamentos, tratamiento de aguas, extracciones petrolíferas...). Incluso muchos productos de consumo cercano (comestibles, detergentes, cosméticos...) se incluyen dentro de esta clasificación.

Un *sistema coloidal* es un fluido complejo, en el que una sustancia formando partículas (de tamaño comprendido entre 1 nm y 1 μm) se encuentra dispersada en otra sustancia (cuyas moléculas son de tamaño muy inferior) denominada solvente. De entre las diversas posibilidades, según la naturaleza de las dos fases de la dispersión, en este trabajo se tratan sistemas en los que la fase dispersa es sólida (concretamente partículas de látex de poliestireno o de microgel) y el solvente es un medio líquido (solución acuosa).

Distinguiremos a lo largo del trabajo entre dos tipos de sistemas según sea la fase sólida de la dispersión. En primer lugar se analizan los denominados *sistemas 'modelo'*, en los que las partículas, obtenidas por polimerización de estireno (El-Aasser 87), se pueden considerar partículas compactas o 'duras'. La síntesis de estas partículas de látex permite controlar la carga, que les confiere estabilidad, y el tamaño final. Estas características han hecho que estos coloides, aparte del interés debido a sus múltiples aplicaciones, sean considerados como referencia para el estudio y comprobación de las teorías existentes sobre fenómenos fundamentales en el ámbito coloidal. Desde el punto de vista práctico estos coloides modelo se utilizan en el calibrado de aparatos (microscopía óptica y electrónica), en diagnósticos médicos, en la determinación de tamaños de poros en filtros y membranas, etc. Sin embargo, a pesar de tratarse de sistemas muy conocidos y bien estudiados, sigue habiendo aspectos abiertos o no resueltos sobre las características de la interfase sólido-líquido formada, En concreto, es habitual encontrar en la literatura diferencias superiores a un orden de magnitud, cuando se comparan resultados teóricos y experimentales del efecto electroviscoso (cambio en la viscosidad de una suspensión debido a la

carga de las partículas dispersadas). Este efecto puede correlacionarse con la caracterización electrocinética a través del potencial zeta que caracteriza el estado eléctrico en la interfase. Para ello se necesitan "sistemas modelo" bien conocidos y con posibilidad de presentar diferentes características, como pueden ser los coloides poliméricos, o látex, de poliestireno.

El segundo tipo de sistema tratado en esta Memoria, es fruto de una colaboración entre nuestro Grupo de Investigación y el que dirige el profesor Brian Vincent en la Universidad de Bristol. Recientemente se están estudiando en nuestro grupo nuevos coloides poliméricos, denominados *microgeles*. En un microgel, la partícula dispersa es una red polimérica entrecruzada. La distinción entre los dos tipos de sistemas estudiados en este trabajo queda por tanto establecida desde el principio por la naturaleza de las partículas: los sistemas modelo se obtienen mediante una polimerización global; para los microgeles, polímeros lineales se entrecruzan mediante un agente entrecruzante que es básicamente una molécula simétrica (Pelton 86, Saunders 97). En consecuencia, el comportamiento de un microgel presentará ciertas características novedosas respecto a los sistemas modelo, siendo la más significativa la existencia de cierta dualidad coloide-polímero en las propiedades de una dispersión de partículas de microgel. Por ejemplo, la estabilidad de la suspensión está determinada por la solubilidad del polímero que constituye la red.

La característica básica de un microgel es la posibilidad de inflarse o colapsarse dependiendo del entorno en el que se le sitúe. Ello le confiere un amplio y apasionante campo de aplicaciones (Murray 95, Saunders 99) de entre las que podemos citar algunos ejemplos. En Biomedicina se estudia su aplicación como sistemas aptos para la liberación controlada de medicamentos (Okano 98), puesto que pueden diseñarse para inflarse en las proximidades de determinados órganos o zonas en el cuerpo, actuando como microcápsulas capaces de liberar las moléculas de su interior en ambientes específicos (Dong 91, Kreuter 94). También se han utilizado dispersiones de microgeles en la mejora de los procesos de extracción de petróleo, aprovechando la posibilidad de desestabilizar las suspensiones mediante un aumento de la temperatura y la concentración de sales. Ello permite el bloqueo de las conducciones subterráneas de alta permeabilidad y la inundación de canales menos permeables donde se encuentran las reservas de crudo (Snowden 93a). Los microgeles se pueden utilizar como sistemas alternativos a partículas de poliestireno recubiertas de surfactantes, que son estables en agua de mar y se desestabilizan con cambios en la temperatura (Romero-Cano 99). Otra importante aplicación concierne a la detoxificación de aguas: la eliminación de iones de metales pesados en disolución. El control del grado de inflamiento mediante variables fácilmente accesibles (pH, concentración de electrolito o temperatura) permite la adsorción y liberación o recuperación de los iones metálicos (Snowden 93b, Morris 97). En la industria (textiles, cosmética, pinturas...) las aplicaciones son numerosas. De hecho fue en la fabricación de pinturas donde, tras eliminar componentes volátiles, se comenzó a usar el microgel como componente añadido para incrementar la viscosidad (Boggs 96). Es en

este último campo, en la industria, donde cobran especial importancia las propiedades reológicas de los microgeles.

Las potenciales aplicaciones de estos nuevos coloides están sólo en su fase inicial. El desarrollo de las técnicas de síntesis de estos materiales, la creciente experimentación demandada por industrias y empresas, junto con la existencia de tratamientos teóricos diversos, pero aún no cerrados, hacen de estos nuevos sistemas un interesante campo de investigación en el que el punto de vista físico puede aportar nuevos conocimientos. Por todo esto, una investigación básica encaminada a caracterizar las propiedades y el comportamiento de estas partículas es necesaria para optimizar su utilidad en los campos mencionados y es a la vez punto de partida para futuras posibilidades.

Esta memoria se estructura en dos líneas fundamentales, considerando que en el estudio de estos nuevos materiales es imprescindible la comparación con sistemas de los denominados modelo.

Un primer objetivo del trabajo es analizar las propiedades de dos sistemas coloidales modelo o de referencia. Se trata de dos látex de poliestireno de distinta funcionalidad, carga y tamaño. Para estos sistemas se realiza una caracterización electrocinética básica de interés en sí misma y como punto de partida para el posterior estudio de los microgeles. La caracterización realizada engloba la determinación de la movilidad electroforética, el potencial zeta y el efecto electroviscoso primario, correlacionando las tres magnitudes a la luz de las teorías existentes.

Al tratar la *caracterización electrocinética* se revisan los modelos clásicos propuestos para la doble capa eléctrica de una partícula esférica cargada, y las teorías electroforéticas para la determinación, a partir de medidas de movilidad electroforética, del potencial eléctrico en la superficie de deslizamiento, superficie que engloba a la partícula y a la capa de líquido adherida a ella (Hunter 81). La obtención, mediante el uso de las distintas teorías, de este potencial, denominado *potencial zeta*, y el estudio comparativo de los valores obtenidos, busca la determinación detallada de la estructura de la doble capa.

Para comprobar los resultados obtenidos para el potencial zeta se suele recurrir a su determinación mediante otra técnica (Zukoski 85, Hidalgo-Álvarez 92, de las Nieves 99). En esta memoria, en cambio, se utilizará otro fenómeno electrocinético, el efecto electroviscoso primario, para contrastar los potenciales obtenidos de la electroforesis. Como ya hemos mencionado, el *efecto electroviscoso primario* consiste esencialmente en un incremento en la viscosidad de una suspensión de partículas cargadas, debido a que la deformación de la doble capa eléctrica de las partículas conlleva una disipación adicional de energía con respecto a la que existiría si sólo se

tratase de partículas neutras (Hiemenz 97). Este efecto es estudiado en profundidad, analizando y comparando las teorías existentes, para determinar el comportamiento previsto del coeficiente que cuantifica el efecto electroviscoso. El potencial zeta es un dato necesario para calcular dicho coeficiente electroviscoso primario, que a su vez se determina experimentalmente. Este dato experimental estará más o menos próximo a los distintos valores esperados teóricamente según qué potencial haya sido utilizado. Al contrastar los dos fenómenos, electroforesis y efecto electroviscoso, con la conexión del potencial zeta, se puede aportar un nuevo enfoque al estudio de la doble capa. Este enfoque es relativamente novedoso pues, dadas las dificultades experimentales en la determinación del efecto electroviscoso, son pocos los trabajos que se han planteado un estudio electrocinético desde esta perspectiva.

Tras el estudio de los sistemas modelo, se aborda la caracterización del microgel utilizado en esta investigación. En primer lugar se trata el comportamiento electroforético de estas partículas, que, en oposición a los sistemas anteriores, se suelen denominar partículas 'blandas' ("soft particles"), dada la flexibilidad de la red polimérica que las constituye. Se describen las principales teorías que tratan la influencia ejercida por un campo eléctrico (Ohshima 95), y se aplican a los datos experimentales obtenidos, considerando que el tamaño de la partícula es también una variable, función de las condiciones del medio. Especial interés merece a continuación la estabilidad del sistema, y la posibilidad de controlar a voluntad y de forma reversible su agregación. Y finalmente, se presentan unas primeras medidas de viscosidad de estos sistemas, que dados los resultados pueden ser la base de una futura línea de investigación relacionada con su comportamiento reológico.

Los objetivos expuestos se estructuran según se indica a continuación:

En el Capítulo I se hace una presentación general de contenidos y objetivos planteados en esta Memoria.

En el Capítulo II se compendia la información referente a las características básicas (síntesis, funcionalidad, propiedades, tamaño y densidad de carga) de los sistemas utilizados a lo largo del trabajo. En primer lugar se tratan los sistemas "modelo", aprovechando para incluir la descripción de los procedimientos preliminares (limpieza, determinación del tamaño por microscopía y valoración) y de los dispositivos implicados. Posteriormente se describe el sistema microgel.

El comportamiento electrocinético de los sistemas 'modelo' es el tema del Capítulo III. En primer lugar se describen los fundamentos de las teorías electroforéticas para la obtención del potencial zeta. Posteriormente se presentan los resultados de la movilidad electroforética para los

dos sistemas, discutiéndose éstos a la luz de las distintas teorías y modelos de doble capa. Posteriormente se realiza la conversión de dichos datos a potencial zeta, con el objetivo adicional de aplicar la información obtenida en la posterior determinación teórica del efecto electroviscoso, efecto que depende explícitamente del potencial zeta.

La determinación, teórica y experimental, del efecto electroviscoso primario, es el contenido del Capítulo IV y uno de los objetivos fundamentales de esta Tesis. En primer lugar se introducen de forma genérica los conceptos básicos de la Reología de fluidos, particularizando después para el caso de fluidos complejos, concretamente de suspensiones coloidales. A continuación, la descripción teórica se centra en el caso de suspensiones de partículas cargadas, para finalmente describir lo que ocurre en lo que respecta a la viscosidad si la suspensión es diluida: es el efecto electroviscoso primario. Se detallan dos de las teorías que determinan este efecto, las teorías de Booth y de Watterson-White, profundizando en algunos aspectos novedosos. Por último se determina experimentalmente este efecto para los dos sistemas modelo, en diversas condiciones del medio, ratificándose con muy buen acuerdo las predicciones teóricas, y valorándose en éstas la influencia del potencial zeta determinado en el capítulo anterior.

Una vez completada la caracterización de los sistemas modelo, que nos ha permitido un conocimiento profundo de las teorías involucradas y su verificación, en el Capítulo V se plantea el análisis del nuevo sistema. En primer lugar, se describe la teoría electroforética para estas partículas, destacando las novedades frente a los modelos expuestos en el Capítulo III. Después, tras evaluar las condiciones óptimas de medida, se realiza la determinación de la movilidad electroforética para las distintas condiciones experimentales, analizando la influencia de la temperatura y la concentración de electrolito. A continuación se hace un estudio de la estabilidad del sistema. Los resultados muestran la importancia de la interacción estérica y la posibilidad de controlar mediante la temperatura, y de forma reversible, la agregación del sistema. Por último, y de forma preliminar, se analiza la viscosidad de estas suspensiones en función de la concentración de sólido. Se plantea una futura línea de investigación relacionada con el comportamiento reológico de estos sistemas.

El último capítulo resume las principales ideas aportadas en esta memoria.

REFERENCIAS

Boggs L.J., Rivers M., Bike S.G., *J Coat Tech* **68**, 63 (1996)

de las Nieves F.J., Fernández-Barbero A., Hidalgo-Álvarez R. *Electrokinetic Behaviour of Polymer Colloids*, en "Polymer Interfaces and Emulsions" cap. 5, ed. K. Esumi. Dekker, Nueva York (1999)

Dong L., Hoffman A.S., *J. Controlled Release* **15**, 141 (1991)

El-Aasser M.S.,*"Future Directions in Polymer Colloids"* NATO ASI Series, seiries E: Applied Sciences. Ed. M.S. El-Aasser y R.M. Fitch. vol. 138 (1987)

Hidalgo-Álvarez R., Moleon J.A., de las Nieves F.J., Bijsterbosch B.H., *J Colloid Interface Sci* **149**, 23 (1992)

Hiemenz P.C., Rajagopalan R., en *"Principles of Colloid and Surface Chemistry"*, cap. 4. Marcel Dekker, New York (1997)

Hunter R.J., *"Zeta potential in Colloid Science. Principles and Applications"*. Academic Press (1981)

Kreuter J., *"Colloidal drug delivery systems" Drugs and Pharmaceutical Sciences* **66**, Dekker , New York (1994)

Morris G.E., Vincent B., Snowden M.J., *J Colloid Interface Sci* **190**, 198 (1997)

Murray M.J., Snowden M.J., *Adv Colloid Interface Sci* **54**, 73 (1995)

Okano, T, ed. *Biorelated Polymers and Gels. Controlled Release and Applications in Biomedical Engineering.* Academic Press (1998)

Ohshima H., *Adv Colloid Interface Sci* **62**, 189 (1995)

Pelton R.H., Chibante P., *Colloid and Surfaces* **20**, 247 (1986)

Romero-Cano M.S., Martín-Rodríguez A., Chaveteau G., Nabzr L. de las Nieves F.J. *Progr Colloid Polym Sci* **110**, 275 (1998)

Saunders B.R., Vincent B., *Colloid Polym Sci* **275**, 9 (1997)

Saunders B.R., Vincent B., *Adv Colloid Interface Sci* **80**, 1 (1999)

Snowden M.J., Vincent B., Morgan J.C., *UK Patent* GB 226 2117A (1993a)

Snowden M.J., Thomas D., Vincent B., *Analyst* **118**, 1367 (1993b)

Zukoski C.F., Saville D.A. *J Colloid Interface Sci*, **107**, 322 (1985)

CAPÍTULO II

MATERIALES, DISPOSITIVOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.1.- MATERIALES

II.1.1.- Sistemas "modelo"

Preparación y limpieza

Determinación del tamaño

Determinación de la carga superficial

Estabilidad coloidal

II.1.2.- Microgel

Preparación y limpieza

Determinación de tamaños

Determinación de la carga

II.2.- DISPOSITIVOS Y MÉTODOS

II.2.1.- Medidas de tamaños y movilidades

Espectroscopía de Fotocorrelación

Determinación de tamaños

Métodos

Electroforesis

Métodos

II.2.2.- Medidas de viscosidad

Dispositivo

Metodología

REFERENCIAS

MATERIALES, DISPOSITIVOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

De forma preliminar a la presentación de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral, es conveniente introducir un compendio previo sobre materiales, dispositivos y metodología.

Este capítulo describe en primer lugar los sistemas físicos utilizados: qué tipo de suspensiones coloidales son, cómo se han obtenido y purificado y qué características básicas poseen: tamaño y densidad de carga, describiendo además ésta cuando es función del pH del medio. En este apartado se incluye por tanto la descripción de los procedimientos preliminares (síntesis y limpieza, determinación del tamaño por microscopía y valoración) y de los dispositivos implicados.

Un segundo bloque resume los dispositivos empleados en las distintas medidas: movilidades, tamaños y viscosidades; así como la metodología básica seguida en la realización de cada una de ellas.

II.1.- MATERIALES

En una dispersión coloidal, una sustancia formando partículas (de tamaño comprendido entre 1 nm y 1 μm) se encuentra dispersada en otra sustancia (cuyas moléculas son de tamaño muy inferior) denominada solvente. De entre las diversas posibilidades, según la naturaleza de las dos fases de la dispersión, nos interesa el sistema denominado *sol* o, simplemente, *dispersión*, en el que la fase dispersa es sólida y el solvente es líquido. Tal es el caso de los sistemas en estudio en este trabajo, en los que partículas sólidas (partículas de látex de poliestireno o de microgel) se dispersan en un medio líquido (solución acuosa).

Un amplio grupo dentro de estos materiales lo constituyen los coloides poliméricos. Las partículas se obtienen mediante polimerización, suelen ser esféricas y de similar tamaño (monodispersas); presentan además carga superficial, lo que les confiere estabilidad. La síntesis de estas partículas de látex permite controlar la carga y el tamaño final. Estas características han

hecho que estos coloides, aparte del interés debido a sus múltiples aplicaciones, sean considerados como referencia o "modelo" para el estudio y comprobación de las teorías existentes sobre los fenómenos fundamentales en el ámbito coloidal. Desde el punto de vista práctico estos coloides modelo se utilizan en el calibrado de aparatos (microscopía óptica y electrónica), en diagnósticos médicos, en la determinación de tamaños de poros en filtros y membranas, etc.

En la actualidad, el estudio de los materiales coloidales se centra en la obtención de nuevos coloides con determinadas propiedades para diversas aplicaciones posteriores, así como en su caracterización y el análisis de los aspectos que determinan su comportamiento. En esta memoria se estudia uno de esos nuevos coloides, las partículas de microgel. La partícula es una red de polímero entrecuzado cuya característica básica es la posibilidad de inflarse o colapsarse dependiendo del entorno en el que se la sitúe. Ello confiere a los microgeles un apasionante campo de aplicaciones en muy diversas disciplinas (Murray 95, Saunders 99). Por ejemplo en Biomedicina se estudia su aplicación como sistemas aptos para la liberación controlada de medicamentos; también se han utilizado dispersiones de microgeles en la mejora de los procesos de extracción de petróleo, o en la detoxificación de aguas para eliminar iones de metales pesados en disolución, así como en numerosas aplicaciones industriales.

Para abordar el estudio de estos nuevos materiales es imprescindible la comparación con sistemas de los denominados modelo. Por ello en esta memoria se estudian en primer lugar las propiedades de dos sistemas coloidales de referencia (son látex de poliestireno de distinta funcionalidad, carga y tamaño). Para estos sistemas se realiza una caracterización electrocinética y reológica básica de interés en sí misma y como punto de partida para el posterior estudio de los microgeles.

En este apartado se compendia la información referente a las características básicas (síntesis, funcionalidad, propiedades, tamaño y densidad de carga) de los sistemas utilizados a lo largo del trabajo. En primer lugar se tratan los sistemas "modelo", aprovechando para incluir la descripción de los procedimientos preliminares (limpieza, determinación del tamaño por microscopía y valoración) y de los dispositivos implicados. Posteriormente se describe el sistema microgel, comentando en líneas generales los procesos de preparación y limpieza, y las características básicas de este sistema coloidal (tamaño y densidad de carga).

II.1.1.- Sistemas "modelo"

Preparación y limpieza

Los dos látex utilizados en el trabajo fueron sintetizados por nuestro grupo, mediante polimerización en emulsión pero en ausencia de emulsificantes.

El látex sulfonato se obtuvo por copolimerización de estireno con estirensulfonato de sodio, mediante polimerización con una segunda inyección, siguiendo los trabajos de Kim y colaboradores (Kim 89). Como iniciador se utiliza un sistema redox (persulfato potásico y bisulfito sódico) que es el que aporta los radicales sulfonato que proporcionarán finalmente los grupos superficiales sulfonato que confieren la carga a las partículas junto con los grupos aportados por el comonómero (Nieves 91).

El látex carboxilo se obtuvo mediante una reacción discontinua (Bastos 95) siendo el iniciador, 4,4'-azo-bis(4-acido cianopentanoico), el que aporta los grupos superficiales carboxilo. Este método tiene la ventaja respecto a otros que utilizan ácido acrílico para aportar los grupos carboxilo, de que las características superficiales son las del poliestireno sin ningún otro comonómero ni agente emulsificante presente.

La limpieza de los látex se efectúa en un primer paso tras la síntesis, filtrando el producto a través de lana de vidrio sobre una malla de nylon. Después se realiza durante varias horas o incluso días el proceso de intercambio de suero o "serum replacement" (Ahmed 80). El dispositivo utilizado consiste (ver figura II.1) en una cámara de policarbonato cuyo fondo es una membrana de tamaño de poro inferior al tamaño de partícula. En dicha cámara se sitúa el látex a limpiar, haciendo entrar continuamente agua ultrapura por la parte superior y permitiendo la salida por la parte inferior a través de la membrana. La fase líquida se va renovando continuamente, eliminándose así las sustancias disueltas en el agua, hasta que la conductividad del agua a la salida de la célula sea semejante a la del agua en la entrada (en torno a 1 μS/cm). En estadios posteriores de la investigación se realiza de nuevo el proceso de limpieza para eliminar posibles agregados, reciclar látex ya utilizado en medidas previas no destructivas o simplemente concentrar muestras.

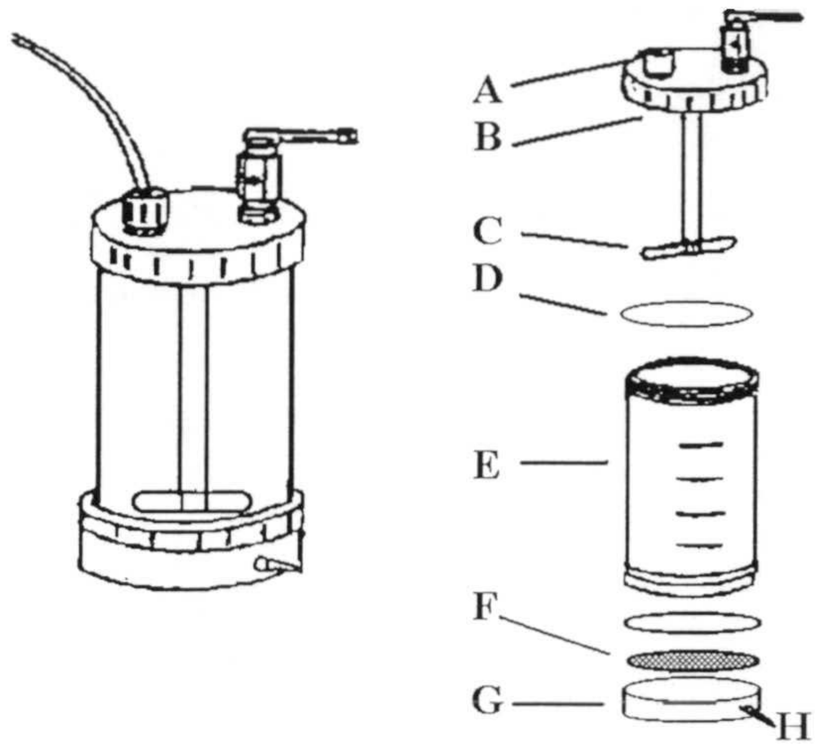


Figura II.1. Esquema del dispositivo de intercambio de suero. A: válvula de entrada de gases, B: tapa de poliacetato; C: agitador magnético; D: :anillo de polipropilenoetileno; E cámara de policarbonato; F: disco poroso de polietileno; G: tapa inferior de poliacetato; H: salida exterior.

Determinación del tamaño

Para la determinación del tamaño de las partículas se ha utilizado, además de la Espectroscopía de Fotocorrelación que se comenta en el siguiente apartado, otra técnica: la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La preparación de muestras y la realización de fotografías de las mismas se han llevado a cabo en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, gestionados por el Centro de Instrumentación Científica. El posterior análisis de los resultados se hizo en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada utilizando el programa informático Bolero©, realizado por el Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de Granada, que automatiza la obtención de la distribución de tamaños de la muestra analizada. Los datos que se reflejan en la tabla resumen son los diámetros promedio en número (II.1), peso (II.2) y volumen (II.3), así como el índice de polidispersidad (II.4) :

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \qquad \text{(II.1)}$$

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \qquad \text{(II.2)}$$

$$D_v = \left(\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} \qquad \text{(II.3)}$$

$$IPD = \frac{D_w}{D_n} \qquad \text{(II.4)}$$

Para evitar errores en la elección de la escala se realizan también fotografías de un látex patrón certificado, es decir, de tamaño conocido, que en este caso fue el comercial suministrado por Duke Scientific Corp. (Cat. nº 3220A), de diámetro (220 ± 6) nm.

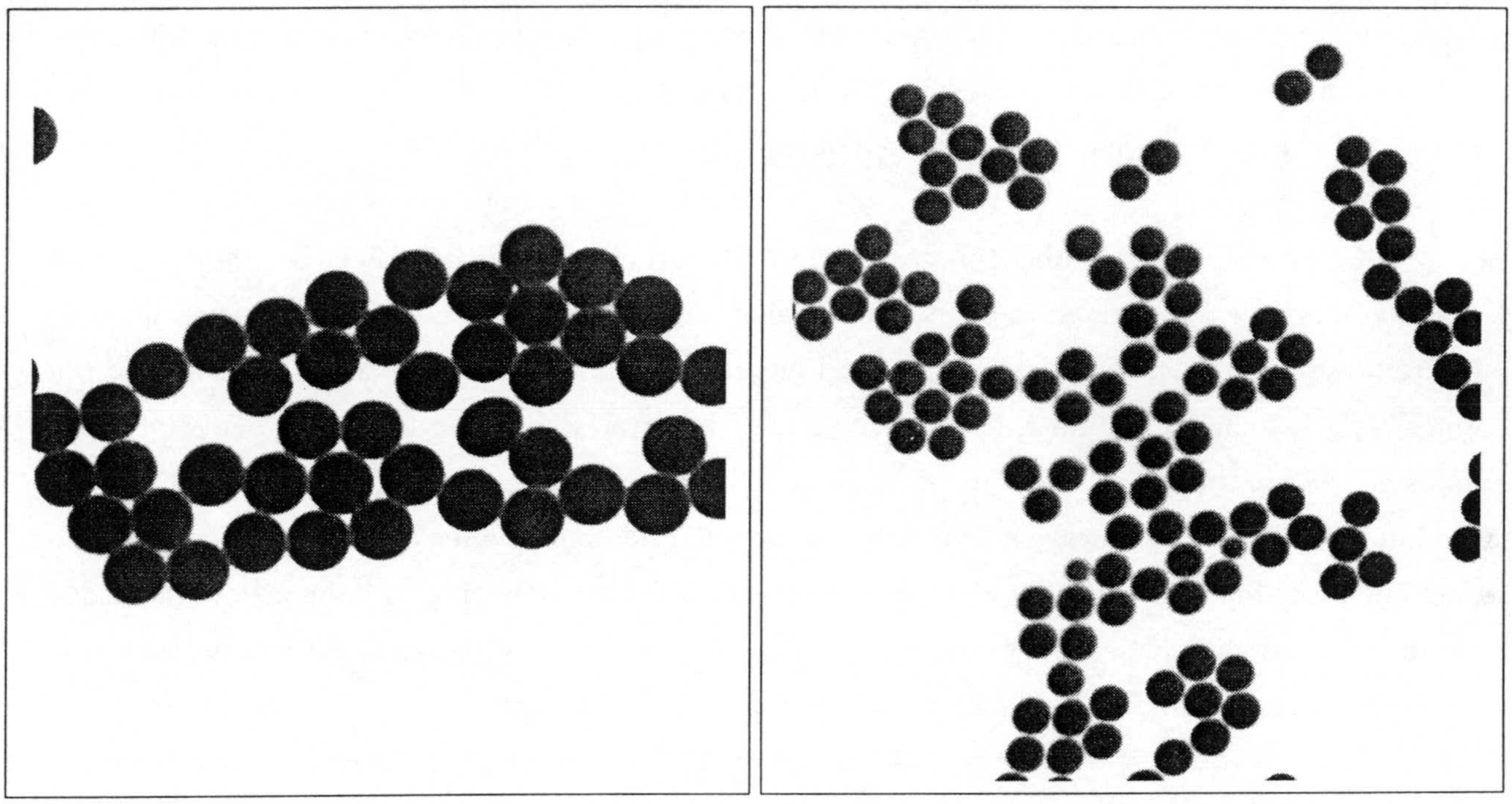


Figura II.2.. Fotografías obtenidas por microscopía electrónica de Transmisión de los látex sulfonato (izquierda) y carboxilo (derecha).

Las figuras muestran las fotografías obtenidas por TEM de los látex sulfonato (izquierda) y carboxilo (deerecha). Ambas han sido tomadas con la misma escala, lo que ya hace ver la diferencia de tamaños. Los resultados del análisis estadístico se recogen en la tabla II.1.

Látex	D_n (nm)	D_w (nm)	D_v (nm)	I.P.D.	Desviación estándar (nm)
Sulfonato	288	288	288	1.0018	7
Carboxilo	188	188	188	1.0037	7

Tabla II.1. Parámetros de la distribución de tamaños para los látex.

Determinación de la carga superficial

La carga eléctrica de las partículas les confiere estabilidad debido a la formación de la doble capa eléctrica. Ésta es a su vez origen de las alteraciones del comportamiento hidrodinámico de las suspensiones de partículas cargadas, debido a la energía puesta en juego cuando las dobles capas se deforman o interaccionan. En suspensiones diluidas la deformación de la doble capa origina el efecto electroviscoso primario. Es esencial, por tanto, para caracterizar la doble capa y realizar el posterior estudio del efecto electroviscoso, determinar la densidad de carga superficial, lo cual se hará mediante valoración conductimétrica. En esta técnica se estudia la evolución de la conductividad de la muestra a valorar (de concentración conocida) conforme se añade un agente valorante. La conductividad es función de la cantidad y tipo de iones presentes en el medio, por lo que los cambios en la pendiente de los valores de conductividad frente al volumen añadido de agente valorante determinan los puntos de equivalencia.

En el caso de partículas con grupos tipo ácido fuerte (sulfonato) las curvas de valoración presentan primero un tramo descendente debido a que los grupos OH^- del agente añadido (hidróxido sódico) se unen a los protones del medio. Se puede decir que éstos son sustituidos por iones Na^+, de menor movilidad, lo que hace que disminuya la conductividad. Una vez eliminados todos los H^+ se tiene un aumento de la conductividad como consecuencia del aumento de la presencia de iones OH^- libres en el medio. La cantidad de equivalentes de sosa añadidos hasta el punto de inflexión es la misma que la de protones que había inicialmente en la muestra. Puesto que se conoce el tamaño de partícula y la cantidad de sólido presente en la muestra a valorar, se puede determinar la cantidad de carga por partícula o por unidad de superficie.

En la figura II.3 se ve la curva de valoración par el látex sulfonato. La densidad superficial de carga obtenida fue de (22 ± 4) $\mu C / cm^2$.

En el caso de partículas con grupos tipo ácido débil (látex carboxilo) no se puede valorar directamente la carga, puesto que varía con las condiciones del medio según el equilibrio químico existente para los grupos superficiales. La carga máxima se determina mediante una valoración indirecta o retrovaloración, cuyo resultado se muestra en la figura II.4.

El procedimiento consiste en cargar las partículas (en este caso llevando el sistema a pH básico) y realizar la retrovaloración: la conductividad de la suspensión frente al agente retro-valorante añadido presentará tres tramos. Un tramo inicial de pendiente negativa en el que se elimina el exceso de OH^-; un segundo tramo de pendiente ligeramente positiva debido a la valoración de los grupos débiles; y un último tramo de pendiente mucho mayor, donde ya se han

protonado todos los grupos y se mide el exceso de agente retro-valorante. El segundo tramo es el que nos indica la carga total máxima que puede adquirir el sistema en condiciones extremas. Para nuestro sistema el valor obtenido es $\sigma_{max} = 22.2 \pm 0.3\ \mu C/cm^2$.

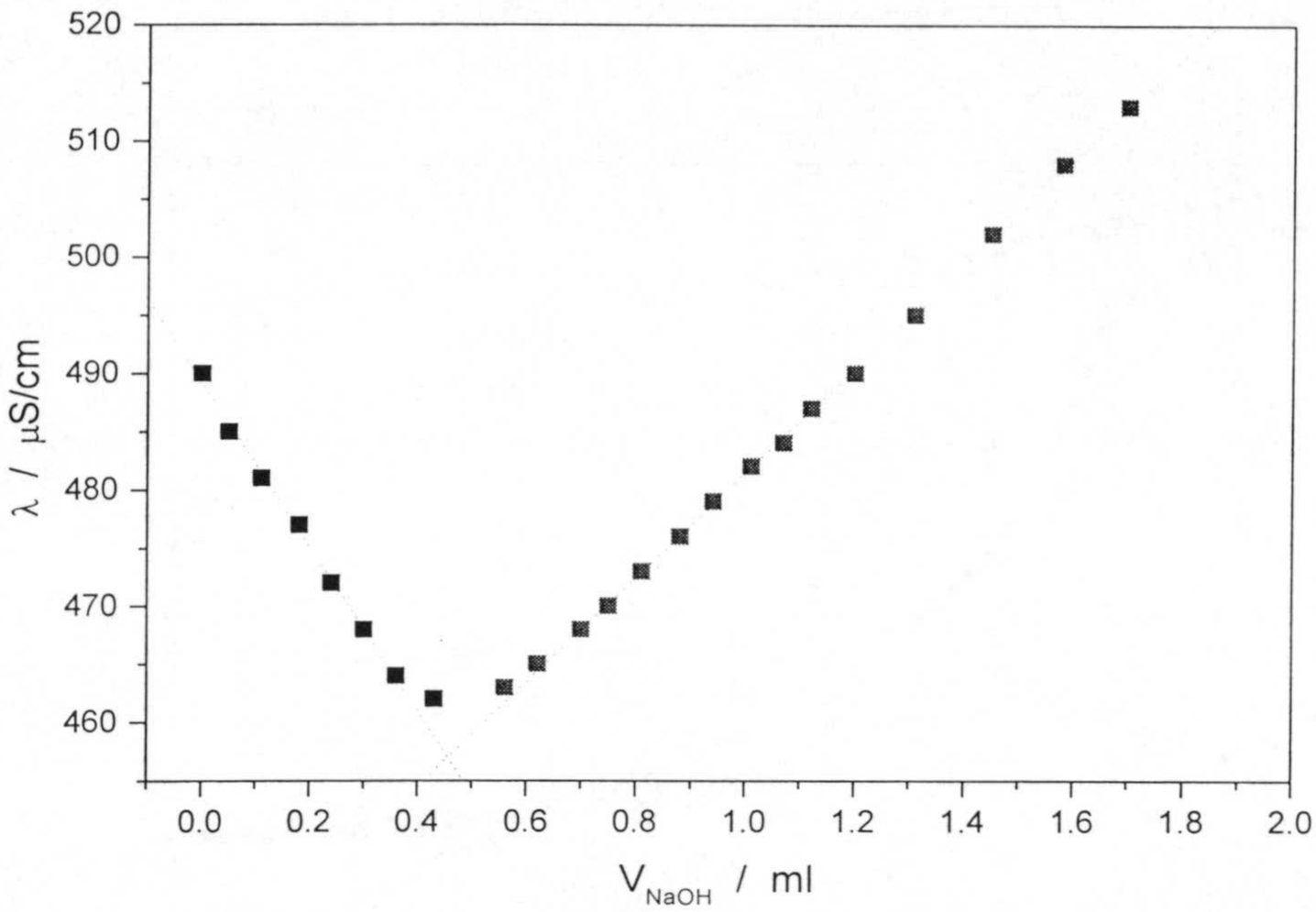


Figura II.3. Valoración conductimétrica del látex sulfonato.

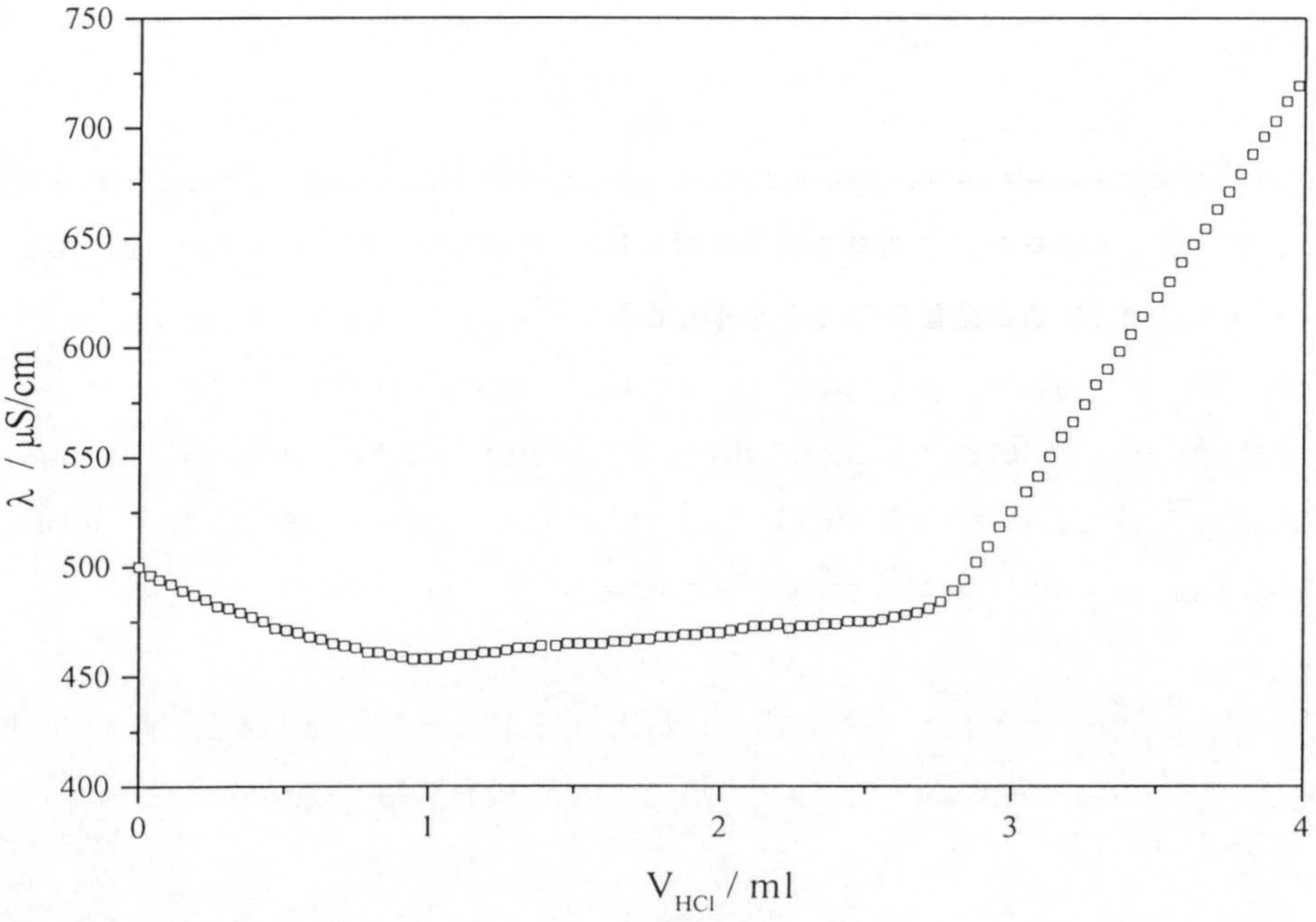


Figura II.4. Retrovaloración conductimétrica del látex carboxilo

El grado de ionización de los grupos carboxilo dependerá del pH del medio. Por tanto, para encontrar la densidad de carga para cada valor de pH se realiza una doble valoración potenciométrica. Una para el sistema a valorar (en realidad, como se ha indicado anteriormente es una retrovaloración, puesto que las partículas se cargan por completo llevándolas a pH básico). Y otra para un sistema "blanco" idéntico pero sin partículas (figura II.5).

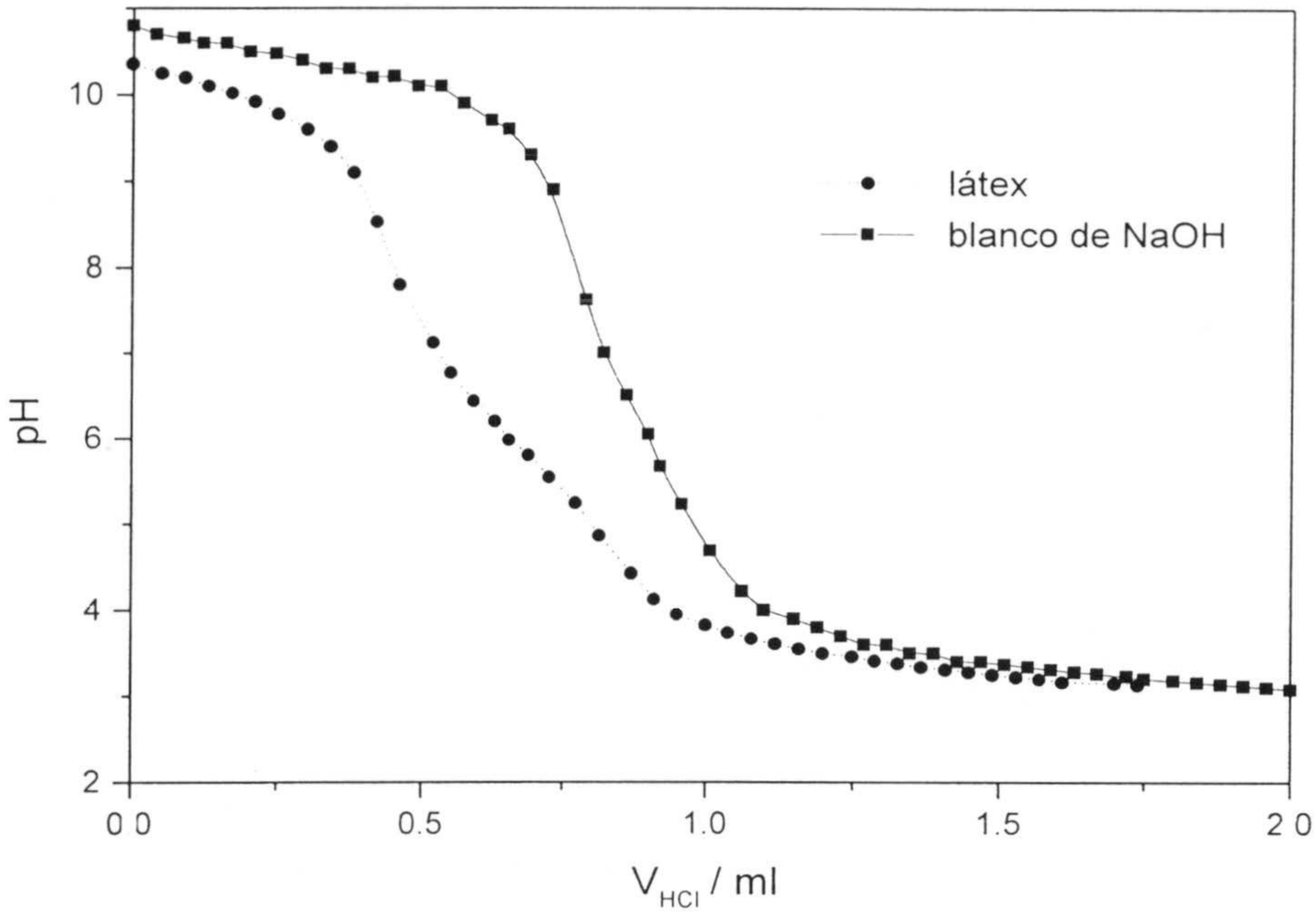


Figura II.5. Valoración potenciométrica del látex carboxilo; blanco de NaOH.

De la comparación de ambas valoraciones se obtiene la densidad de carga en función de pH. Cada valor de pH se alcanza con menor cantidad de agente valorante para el sistema con partículas que para el blanco. Ello se debe a la presencia extra de H^+ en la disolución procedentes de la disociación de los grupos en la superficie de las partículas. En el caso de los grupos carboxilo, se observa que la diferencia disminuye conforme baja el pH: los grupos se van cargando, hasta hacer que el equilibrio se desplace totalmente y no queden grupos ionizados, lo cual implica que las dos curvas de las valoraciones coincidan.

La curva de valoración del látex carboxilo en la figura II.5 muestra las diferencias respecto de un blanco de sosa, que se traducen en una carga superficial variable según el pH como se indica en la figura II.6.

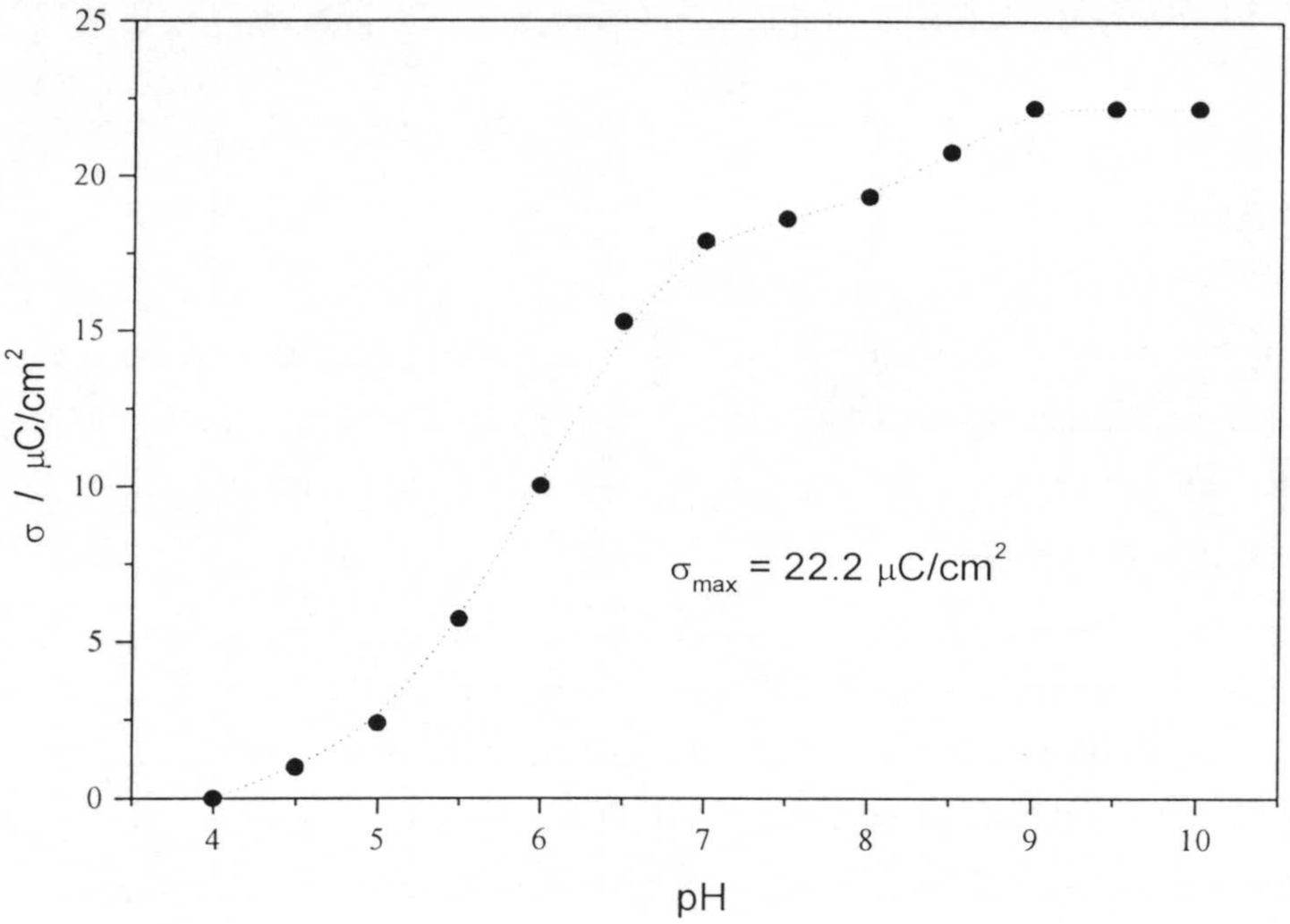


Figura II.6. Densidad superficial de carga en función del pH.

Por último, mencionaremos que el equipo utilizado en las valoraciones consta de un pHmetro, un conductímetro y como dosificador una bureta o un dosímetro (Dosimat, Metrohm).

El pHmetro (micropH 2002, Crison Instruments), controlado internamente por un microprocesador, tiene una resolución de 0.001 unidades de pH y posee un sistema interno de autocalibrado que reconoce las soluciones tampón y compensa automáticamente la temperatura. El electrodo es combinado, es decir, posee un electrodo indicador de vidrio y un electrodo de referencia en una única pieza. Con este electrodo pueden medirse la mayoría de las disoluciones acuosas, pero una limitación importante la constituyen las disoluciones de muy baja conductividad eléctrica.

El conductímetro (microCM 2201, Crison Instruments) también incorpora un microprocesador que facilita la determinación de la conductividad de una muestra, ya que mide conductividad específica y temperatura simultáneamente y determina automáticamente la constante de célula.

El pHmetro, conductímetro y dosificador se pueden controlar por ordenador, de manera que los datos experimentales se recogen automáticamente y se ajustan para proporcionar los resultados finales. Estos dispositivos están en el Departamento de Física Aplicada de la

Universidad de Granada, y la automatización y programas necesarios fueron realizados por el grupo de Física de Fluidos y Biocoloides, al que agradecemos la colaboración prestada.

Estabilidad coloidal

Para completar la caracterización básica de los látex estudiados es necesario conocer las condiciones bajo las cuales nuestro sistema coloidal es estable, así como aquellas donde deja de serlo. Para ello se han determinado las concentraciones críticas de coagulación (c.c.c.) de las diferentes dispersiones coloidales.

Se estudiará el proceso de agregación de una suspensión midiendo la variación de absorbancia de la muestra con el tiempo, en diferentes condiciones iónicas. El pH será también una variable importante en el estudio de la estabilidad coloidal en aquellas dispersiones con carga pH-dependiente. El proceso de medida está completamente automatizado gracias aun programa de ordenador realizado por el Dr. A. Puertas, que nos permite obtener la velocidad de agregación.

Experimentalmente nos encontramos con dos regímenes de agregación. A elevada concentración iónica, el potencial superficial de las partículas estará completamente apantallado por lo que el proceso de agregación estará dirigido por el fenómeno de la difusión (régimen DLA). Sin embargo, para concentraciones iónicas inferiores las partículas tendrán una barrera repulsiva eléctrica que limita la velocidad de agregación (régimen RLA).

Esta situación fue solventada por Fuchs (Fuchs 34) definiendo el factor de estabilidad W como el cociente entre la velocidad de agregación rápida (limitada solo por la difusión, es decir, en régimen DLA) y la velocidad de agregación "lenta" (en régimen RLA). Este cociente es igual al cociente entre las constantes cinéticas :

$$W = \frac{k_r}{k_l} \qquad \text{(II.5)}$$

siendo k_r la constante cinética rápida y k_l la constante cinética para la concentración de electrolito a la que tiene lugar la agregación.

Para determinar experimentalmente la c.c.c. se mide la velocidad de agregación de una suspensión a partir de la variación con el tiempo de la absorbancia de la muestra. La agregación provoca un incremento en la absorbancia, que es lineal inicialmente debido a la formación de dímeros. Posteriormente se pierde la linealidad debido a la aparición de agregados de mayor tamaño. El factor de estabilidad puede obtenerse como cociente entre las pendientes iniciales de los procesos de agregación rápida y lenta:

$$W = \frac{\left(\frac{dA}{dt}\right)_r\Big|_0}{\left(\frac{dA}{dt}\right)_l\Big|_0} \qquad \text{(II.6)}$$

Se asume que cuando el factor de estabilidad es mínimo, W = 1, estamos en las condiciones de agregación rápida. Para baja concentración de electrolito, la velocidad de agregación será lenta, la pendiente inicial de la curva de absorbancia tendrá un valor bajo y por tanto W será elevado. Al incrementar la concentración de electrolito (y por tanto disminuir la repulsión entre partículas) aumenta la velocidad de agregación y disminuye W. La mínima concentración de electrolito necesaria para que W valga la unidad se identifica con la concentración crítica de coagulación. De esta forma se determinaron los valores de la c.c.c. para los sistemas estudiados en este trabajo.

Los resultados obtenidos para la c.c.c. siendo el electrolito NaCl se reflejan en la tabla II.2:

látex	Carboxilo(*)				sulfonato
pH	4.5	5	6	7	libre
c.c.c. (mM)	185 ± 30	300 ± 40	470 ± 24	700 ± 30	730 ± 21

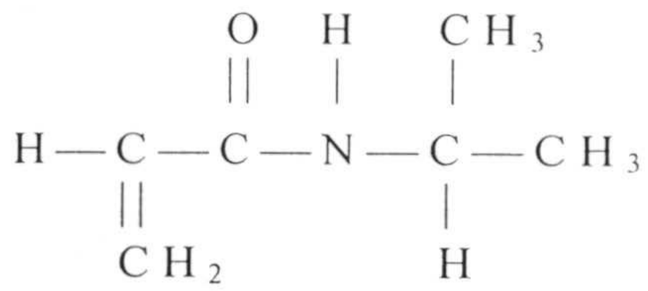
(*) Los datos reflejados, junto con la determinación del potencial difuso y la constante de Hamaker se han utilizado en un estudio del potencial de interacción repulsivo (Puertas 99).

Tabla II.2. Concentraciones críticas (NaCl) de coagulación de los sistemas modelo.

Para el látex con carga variable, la c.c.c. disminuye con el pH, ya que disminuye la repulsión eléctrica al descargarse (protonarse) los grupos carboxilo, resultado confirmado también en las medidas de movilidad. Es interesante observar cómo en las condiciones en que los dos sistemas tienen carga superficial similar (pH básico para el látex carboxilo), σ = 22 $\mu C/cm^2$, las concentraciones críticas de coagulación son similares, no teniendo influencia el tamaño de partícula. Estas concentraciones críticas son lo suficientemente elevadas como para garantizar la estabilidad de los sistemas, dado que en los posteriores estudios realizados nos situamos siempre en condiciones muy alejadas de la c.c.c. Esto es importante sobre todo en la experimentación relacionada con las medidas de viscosidad, asegurando que no se produce agregación de las muestras a su paso por el capilar.

II.1.2.- Microgel

Una partícula de microgel es una red polimérica entrecruzada con la propiedad de inflarse o colapsarse según las condiciones del medio. Fueron preparadas por primera vez en 1935, pero ha sido en los últimos años cuando se ha despertado un interés creciente en estos sistemas tanto por sus propiedades como por sus aplicaciones. El sistema más estudiado es el obtenido mediante polimerización de N-isopropilacrilamida (poliNIPAM):



Los primeros investigadores que lo prepararon fueron Pelton y Chibante en 1986 utilizando un método de polimerización en emulsión sin emulsificantes que proporcionaba partículas estables siempre que el contenido total de sólido no excediese el 2.5 % en peso (Pelton 86). En la página siguiente, la figura II.7 muestra las características básicas de una reacción. Las distintas etapas que transcurren son: a) descomposición del iniciador, b) iniciación de la reacción, c) propagación, d) nucleación, e) agregación, f) formación de partículas (en un mas solvente) y g) inflado de partícula en un buen solvente. Por tanto, una vez sintetizado el microgel, las partículas pueden cambiar su conformación según sea el solvente; también se observó que comenzaban a colapsar si la temperatura excedía los 31^0 C, temperatura a la que se denomina temperatura inferior crítica de solución (LCST). Este efecto se atribuye a la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos amida del polímero (Pelton 89, Mukae 93).

Preparación y limpieza

En este trabajo se utiliza un microgel basado en poliNIPAM, pero conteniendo otro comonómero (aMPS) que confiere carga. Las partículas de microgel fueron sintetizadas por D. Alberto Fernández en la Universidad de Bristol, mediante polimerización en emulsión sin emulsificantes, según los trabajos desarrollados por Goodwin (Goodwin 73). El monómero utilizado es N-isopropilacrilamida (NIPAM) que copolimeriza con el comonómero 2-acrilamido-2 ácido metilpropanosulfonico (aMPS) en presencia de persulfato amónico (iniciador) y el agente entrecruzante BA (N,N-metilen bisacrilamida) a una temperatura de aproximadamente 70^0 C y una velocidad de agitación de 350 rpm. Las cantidades de los reactivos y la descripción detallada de procedimientos, así como el grado de conversión pueden encontrarse en (Saunders 96, Crowther 98).

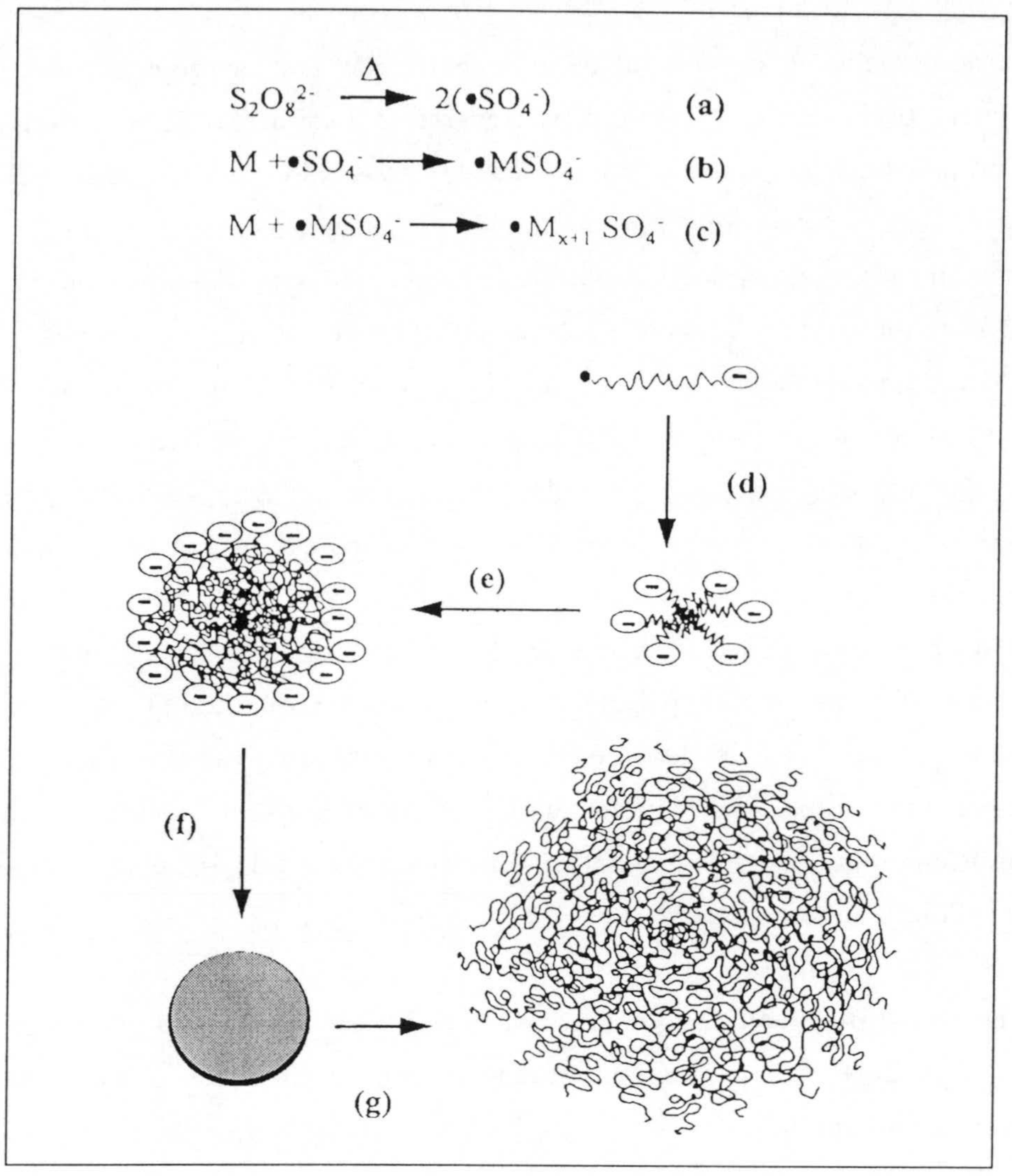


Figura II.7. Mecanismo para la preparación de partículas de microgel mediante polimerización en emulsión sin emulsificantes.

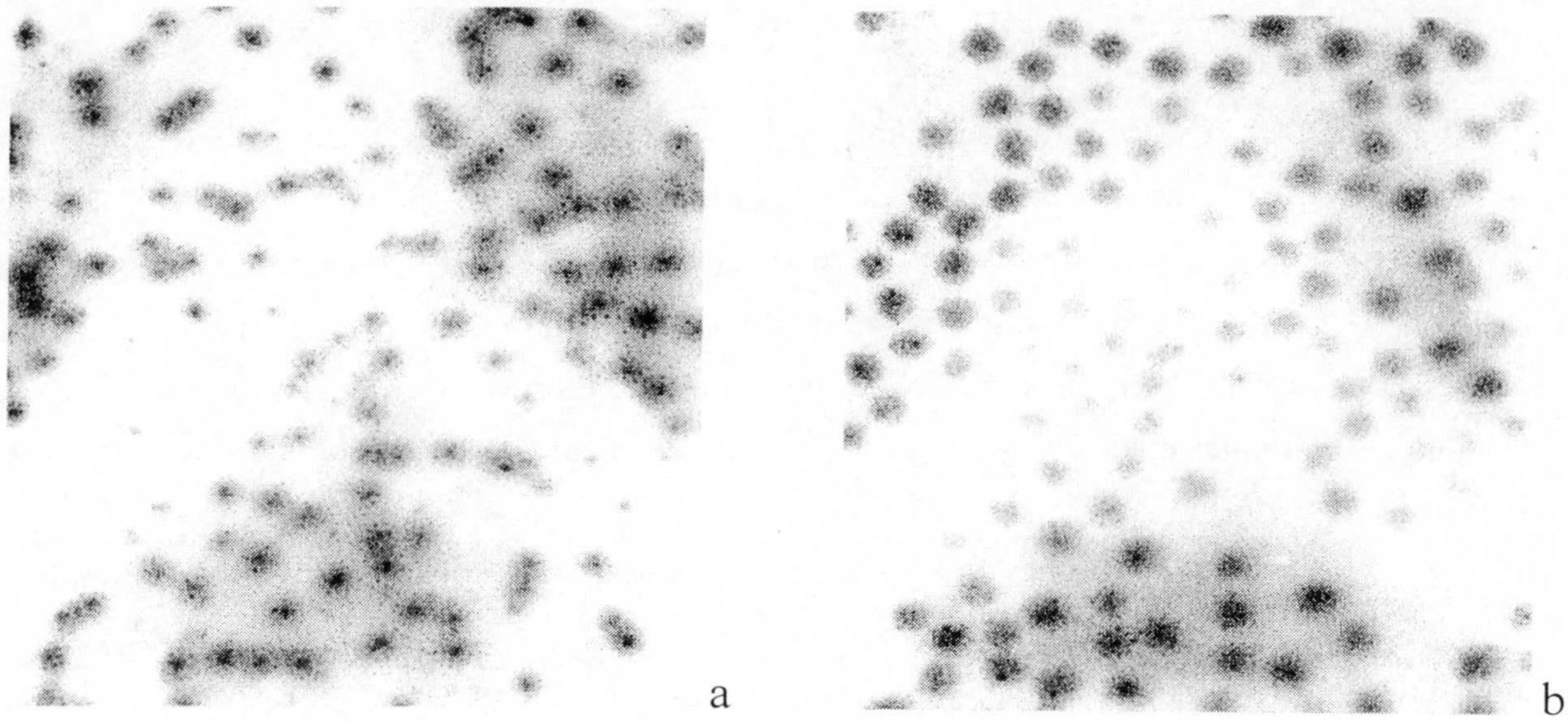
Después del proceso de síntesis, el sistema coloidal obtenido se somete a una primera etapa de limpieza filtrando el producto a través de lana de vidrio, lo que permite la eliminación de grumos y restos de monómero. Luego se somete a diálisis, utilizando una membrana permeable sólo a la fase líquida. Este método se usa ampliamente para eliminar tanto contaminantes iónicos como restos de monómero que no ha reaccionado, y aunque es un método simple, es muy lento. Los intentos de emplear métodos de limpieza más rápidos y conocidos presentaron problemas de estabilidad coloidal del microgel.

Determinación de tamaños

Ya se ha comentado la versatilidad de estas partículas por su propiedad de inflarse en presencia de un buen solvente, siendo este proceso reversible. Este hecho tiene dos implicaciones inmediatas. En primer lugar, el tamaño no es una constante sino una variable cuyo estudio (mediante espectroscopía de fotocorrelación) en función de las características del medio será parte de los resultados expuestos en posteriores capítulos. En segundo lugar, el análisis por microscopía electrónica de transmisión ha de hacerse teniendo en cuenta diversas consideraciones, puesto que no se trata de sistemas convencionales (tipo esferas "duras"). De hecho, hay ya algunas referencias en la bibliografía en la que se indican algunas peculiaridades. En general, las partículas no colapsan hasta su tamaño original (antes del inflado) una vez que se ha eliminado el solvente (Saunders 97), por lo que esta técnica no proporciona una buena estimación del diámetro "esfera dura" de partícula. Por otra parte las partículas depositadas en la rejilla presentan un aspecto bastante distinto al de los látex. Las partículas de éstos suelen aparecer en racimos o grupos y algunas aisladas, pero no siguen ningún patrón en su disposición. La partículas del microgel no se ven unidas e incluso parecen estar situadas de forma equidistante (ver por ejemplo la figura 8c). Hay trabajos que presentan fotografías similares en los que se atribuye la disposición ordenada de las partículas a su propia repulsión, a la tensión superficial y al hecho de que durante el secado las partículas encogen (Pelton 86, Saunders 96).

De entre las fotografías realizadas se muestran a continuación (figura II.8) tres en distintas condiciones: a) muestra depositada a temperatura ambiente, b) muestra depositada a 60 ^{0} C, y c) muestra a esa misma temperatura pero en una disolución 500mM de cloruro sódico. En la tabla adjunta aparecen los parámetros de la distribución de tamaños.

La detección de las partículas en las fotografías se realizó de forma automática sólo en el último caso, donde las partículas, al igual que las de los látex, presentaban elevado contraste. Los recuentos de partículas en la primera y segunda muestra se realizaron de forma manual. En los datos tabulados en la tabla II.3 se puede apreciar la disminución de tamaño en las sucesivas muestras: las partículas colapsan cuando aumenta la temperatura y cuando se incrementa la concentración de electrolito en el medio. Estos cambios, debidos entre otros factores a la variación del parámetro de solvencia del polímero, y a la variación de la presión osmótica en la partícula, se determinarán específicamente en el capítulo dedicado al estudio del microgel.



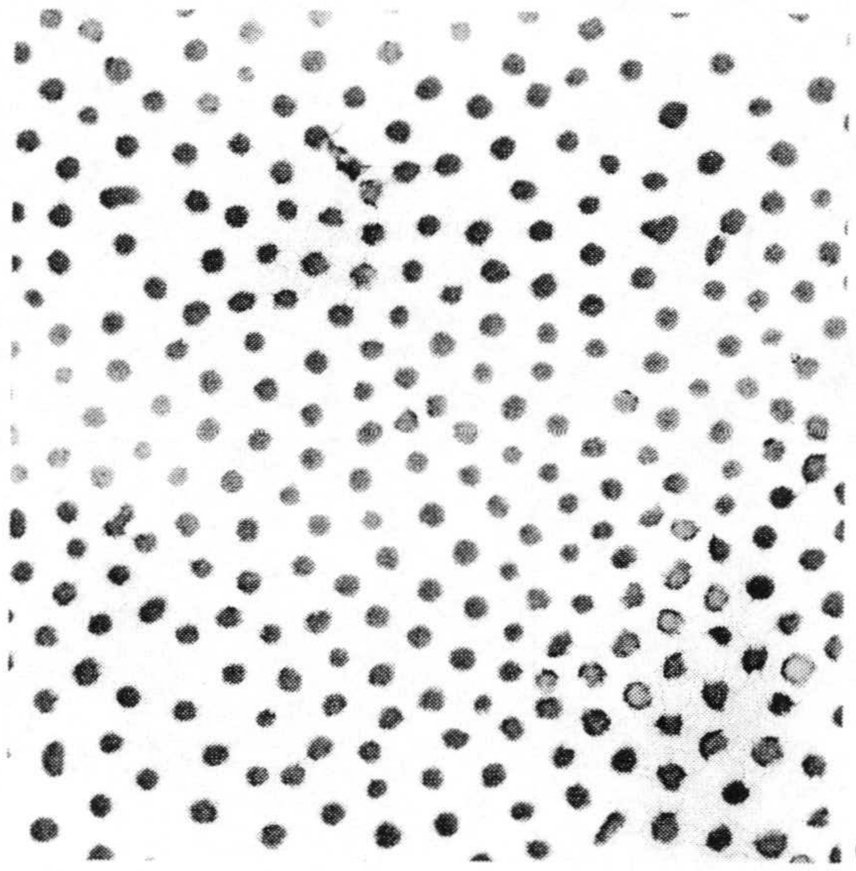


Figura II.8. Fotografías obtenidas por microscopía electrónica de Transmisión de suspensiones de microgel. a) muestra depositada a temperatura ambiente, b) muestra depositada a 60 ^{0} C, y c) muestra a esa misma temperatura pero en una disolución 500mM de cloruro sódico.

Muestra	D_n (nm)	D_w (nm)	D_v (nm)	I.P.D.	Desviación Estándar (nm)
T = ambiente	313	324	317	1.034	33
T = 60 ^{0} C	211	214	212	1.012	13
T=60 ^{0}C, [NaCl]=500 mM	105	107	106	1.022	9

Tabla II.3. Parámetros de la distribución de tamaños para distintas muestras de microgel.

Determinación de la carga

Para realizar la valoración recordamos que en la síntesis de este microgel intervienen en principio dos componentes que confieren carga: el iniciador y el comonómero aMPS. El primero es persulfato amónico, por lo que aportará grupos sulfato |-O-SO_3^-. El segundo contiene grupos sulfonato |-O-SO_2^-. En ambos casos se trata de grupos ácido fuerte. Sin embargo, en las valoraciones realizadas aparecen tramos en las curvas que se corresponderían con grupos cargados tipo ácido débil, después analizaremos la posible procedencia de esa carga débil.

Se realizaron valoraciones conductrimétricas controlando el volumen de agente valorante añadido y el tiempo de espera para realizar la lectura. El sistema se mantuvo termostatizado durante las valoraciones, ensayando con temperaturas de 25 y 55° C, no encontrándose diferencias, dentro de los márgenes de error, entre las valoraciones realizadas a distintas temperaturas.

Las siguientes figuras muestran una de las valoraciones y la retrovaloración correspondiente, realizadas a 25 ° C.

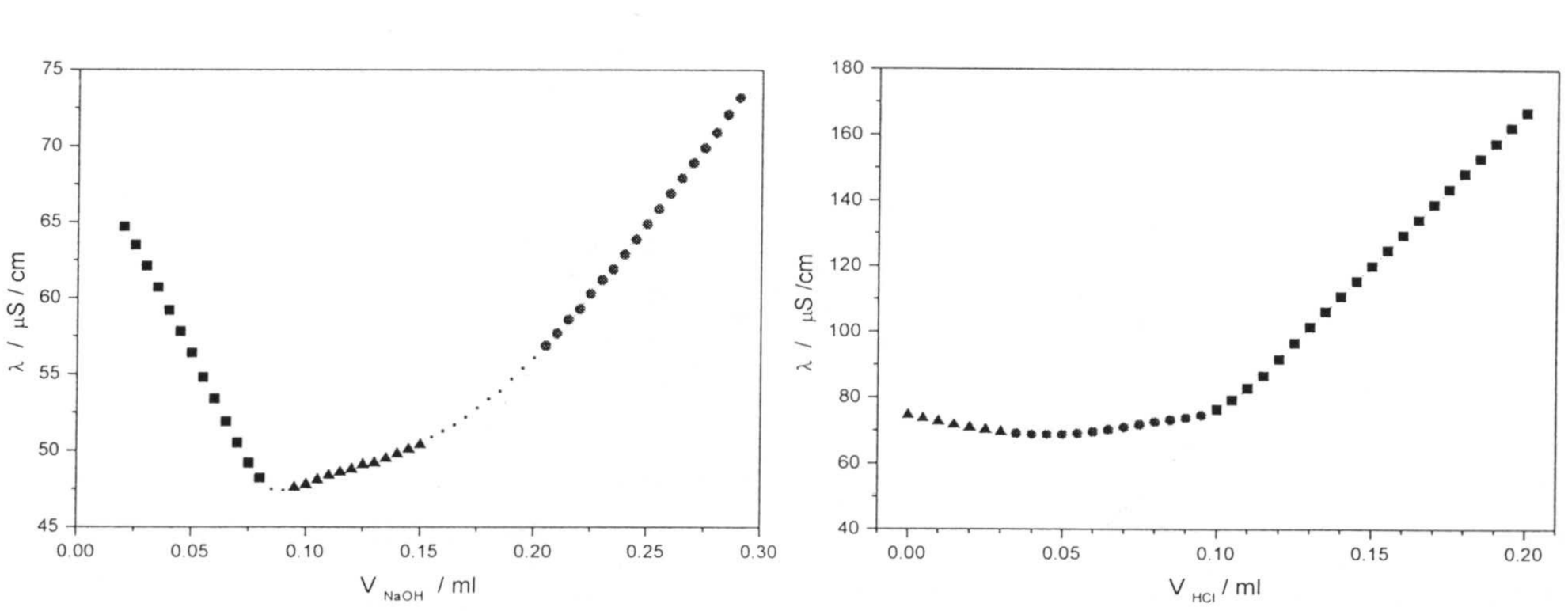


Figura II.9. Valoración conductrimétrica del microgel (izquierda). Retrovaloración (derecha).

Los resultados obtenidos se expresan en función de microequivalentes por gramo de sólido (para el látex de poliestireno, por ejemplo, la carga es del orden de 40 µeq/g).

Densidad de carga fuerte	Densidad de carga débil
129 ±15 µeq / g	240 ± 80 µeq / g

A 25ºC la partícula se encuentra inflada. Utilizando como diámetro de la partícula el obtenido por PCS y admitiendo una densidad prácticamente igual a la del solvente, se obtiene una carga del orden de $5 \cdot 10^{-13}$ C/partícula ó 10^{-12} C/partícula (para los látex se tiene un valor de entre $2 \cdot 10^{-14}$ y $6 \cdot 10^{-14}$ C/partícula).

En cuanto a la obtención de la carga tipo ácido débil, hay que hacer una serie de observaciones.

En primer lugar, el entrecruzante, bisacrilamida (BA), es un producto derivado del ácido acrílico. Pudiera ser que restos o impurezas procedentes de este compuesto aportaran la carga débil. Sin embargo esto es bastante improbable, puesto que todos los reactivos utilizados en la síntesis fueron previamente purificados, en concreto el BA fue recristalizado, con lo que el grado de pureza esperado es máximo.

En segundo lugar, en la polimerización se puede producir la reacción de Kolthoff (Kolthoff 51), por la que radicales sulfato reaccionan con agua, generando grupos hidroxilo (reacción que se ve favorecida a pH ácido). Los grupos carboxilo pueden proceder de la oxidación de los grupos hidroxilo o directamente de la oxidación de grupos sulfato, siendo esto último más probable conforme aumenta el tiempo y la temperatura de reacción. Este hecho ha sido estudiado en los látex de poliestireno (Bastos-González 96). Pero según las condiciones de reacción en nuestro caso (5 horas de reacción, y unos 70º C) es poco probable que la generación de grupos carboxilo tenga lugar y de forma tan significativa, según los estudios realizados por Goodall (Goodall 77).

Por último, se ha de tener en cuenta que el monómero principal, el comonómero y el entrecruzante poseen 1 ó 2 átomos de nitrógeno en su estructura (...-CO-NH-C...). Debido a la presencia del grupo carbonilo, el hidrógeno que se encuentra unido al átomo de nitrógeno es muy reactivo presentando un cierto carácter ácido-base. La valoración de este hidrógeno sería una posible explicación del tramo de pendiente positiva (grupo débil) obtenido experimentalmente.

Por tanto, la alta carga de tipo ácido débil encontrada puede ser debida a la combinación de estos dos últimos efectos, siendo probablemente más determinante el último.

Finalmente, para concluir este apartado sobre los sistemas coloidales utilizados, se resumen sus características en la siguiente tabla:

Sistema	Funcionalidad	D_{TEM} (nm)	I.P.D.	D_{PCS} (nm)	σ ($\mu C / cm^2$)
látex	sulfonato	288 ± 7	1.0018	300 ± 5	22 ± 4 ($\approx$ 40 μeq/g)
	carboxilo	188 ± 7	1.0037	188 ± 4	22 ± 3 (pH básico)

Sistema	Funcionalidad	D_{TEM} (nm)	D_{PCS} (nm)	carga fuerte (μeq/g)	carga débil (μeq/g)
microgel	sulfonato	106 - 317	190-450	129 ± 15	240 ± 80

Tabla II.4. Resumen de las características de los materiales utilizados

II.2.- DISPOSITIVOS Y MÉTODOS

La realización de medidas electrocinéticas es parte esencial de los resultados presentados en esta tesis doctoral. En este ámbito, la caracterización de los sistemas utilizados conlleva el estudio de su movilidad electroforética y su tamaño bajo distintas condiciones del medio, así como de su viscosidad. En este apartado se describen los dispositivos y la metodología empleados en estas medidas.

II.2.1.- Medidas de tamaños y movilidades

El dispositivo experimental utilizado para la determinación de tamaños y de movilidades electroforéticas es el Zetamaster (Malvern Instruments) cuyo esquema puede verse en la figura:

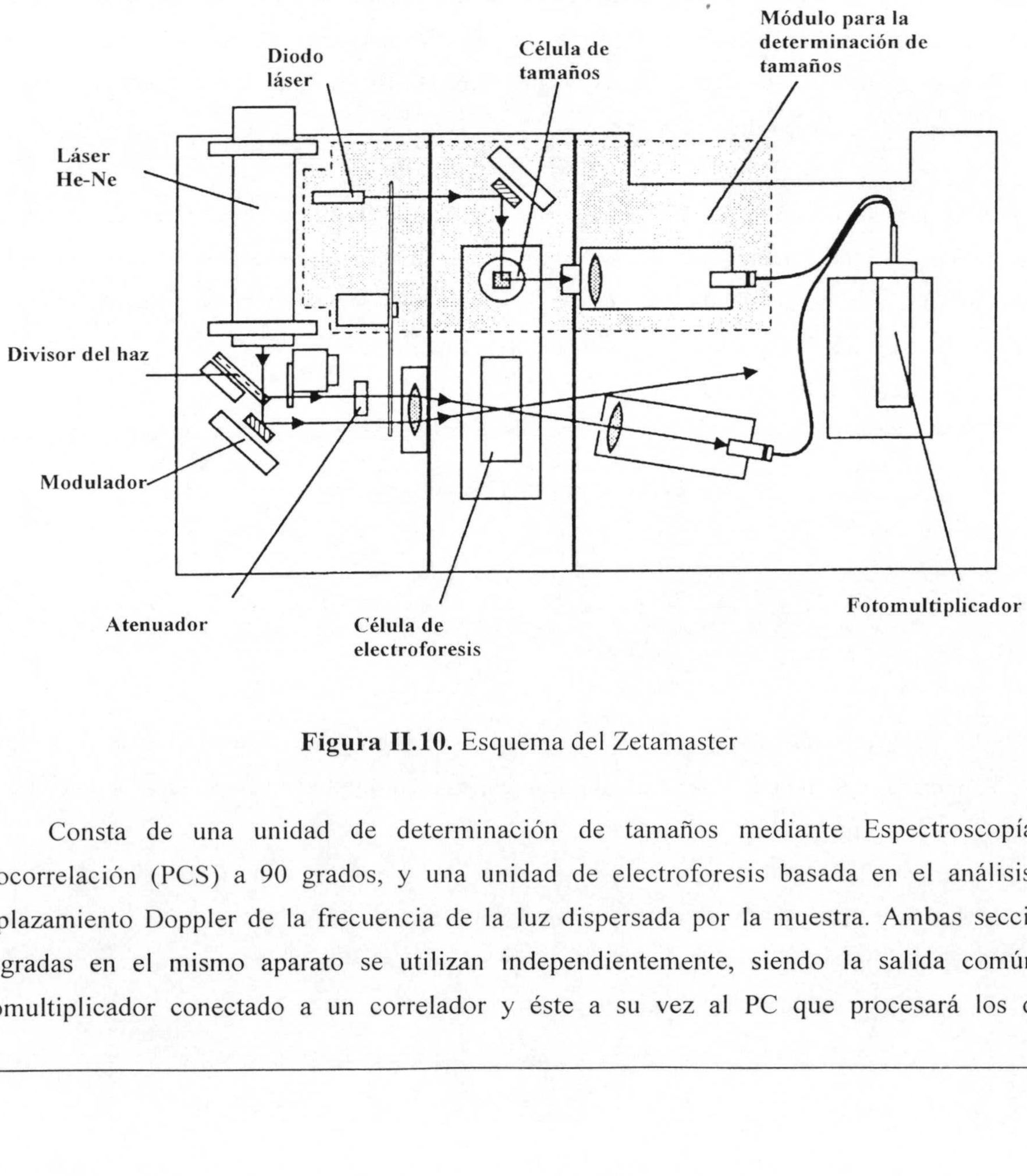


Figura II.10. Esquema del Zetamaster

Consta de una unidad de determinación de tamaños mediante Espectroscopía de Fotocorrelación (PCS) a 90 grados, y una unidad de electroforesis basada en el análisis del desplazamiento Doppler de la frecuencia de la luz dispersada por la muestra. Ambas secciones integradas en el mismo aparato se utilizan independientemente, siendo la salida común un fotomultiplicador conectado a un correlador y éste a su vez al PC que procesará los datos

recibidos. Esta doble posibilidad (medida de tamaños y movilidad) nos permite, por ejemplo, controlar casi simultáneamente las variaciones que se producen en las partículas de microgel debido a los cambios en las características del medio (pH, temperatura, etc.). A continuación se comenta brevemente la técnica denominada espectroscopía de fotocorrelación, base de este dispositivo en sus dos aplicaciones.

Espectroscopía de Fotocorrelación

El estudio de la dispersión (scattering) de luz en cualquier interfase, en concreto en las partículas coloidales en suspensión, permite obtener información sobre el sistema que la produce (Berne 90). En la dispersión dinámica, para tiempos cortos (del orden de la escala de tiempo difusiva, hasta aproximadamente 1 microsegundo), se analiza la intensidad instantánea dispersada, de la que se puede obtener información sobre el comportamiento dinámico de la muestra (coeficientes de difusión, tamaño y velocidad de las partículas...) En el modo de dispersión estática, el estudio de la intensidad dispersada se realiza promediando a tiempos largos (del orden del segundo), es decir, sobre distintas configuraciones del sistema, para obtener información sobre el estado de agregación y la estructura. Todas las medidas de dispersión de luz presentadas en esta memoria corresponden al método dinámico.

Para el análisis de un sistema mediante un experimento de dispersión de luz, ésta, siendo una fuente conocida y de características adecuadas, se hace incidir sobre la muestra en estudio; la luz dispersada por ésta es detectada a un determinado ángulo, y posteriormente se analizan las funciones de correlación (ecuación II.7) del campo eléctrico o de la intensidad o bien sus densidades espectrales (ecuación II.8):

$$< A(0)\, A(t) > = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\tau)\, A(\tau + t)\, d\tau \qquad \text{(II.7)}$$

$$I_A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} < A^*(0)\, A(t) > e^{-i\omega t}\, dt \qquad \text{(II.8)}$$

En los dispositivos basados en dispersión de luz, se distinguen tres métodos de detección de la luz dispersada, dependiendo de la escala de tiempo, t, en que tienen lugar las fluctuaciones, siendo el elemento común y principal en todos ellos un fotomultiplicador:

a) Filtrado: la luz dispersada pasa por una red de difracción ($t < 10^{-10}$ s) o un interferómetro Fabry-Perot ($10^{-10} < t < 10^{-6}$ s) que actúan como filtros (barriendo un determinado intervalo de frecuencias) antes de llegar al fotomultiplicador. La salida de éste es proporcional a la densidad espectral del campo eléctrico de la luz dispersada.

b) Método homodino: la luz dispersada incide directamente en el fotomultiplicador.

c) Método heterodino: el fotomultiplicador recibe la superposición de la luz dispersada y una parte de la no dispersada.

Estos dos últimos métodos son los de nuestro interés, ya que el primero es el empleado en la medida de tamaños y el segundo en la medida de movilidades electroforéticas. Ambos se emplean cuando el tiempo característico de las fluctuaciones es $t > 10^{-6}$ s.

Bajo cierta aproximación (denominada aproximación gaussiana), la información contenida en dos experimentos que difieran sólo en el método de detección b) ó c) debe ser la misma. Por ejemplo, para el estudio de la difusión, si el sistema está suficientemente concentrado como para despreciar las fluctuaciones en el número de partículas dentro del volumen de dispersión, se cumple la aproximación gaussiana, lo que sucede en nuestro caso.

La salida del fotomultiplicador es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo incidente, y por tanto a la intensidad de la luz (o número de fotones):

$$i(t) \propto |E(t)|^2 \tag{II.9}$$

Dicha salida pasa a un correlador que calcula la función de autocorrelación.

$$< i(t)\, i(0) > = C <|E(t)|^2 \, |E(0)|^2 > \tag{II.10}$$

donde C es una constante de proporcionalidad relacionada con la eficiencia del tubo fotomultiplicador.

Para las medidas de tamaño y movilidad realizadas con el Zetamaster, la cantidad medida se denomina coeficiente de correlación:

$$\frac{< i(t)\, i(0) >}{< i >^2} - 1 \tag{II.11}$$

donde el primer término es la función de autocorrelación de la intensidad, normalizada con el cuadrado del promedio de la intensidad recibida:

$$< i > = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T i(\tau)\, d\tau \tag{II.12}$$

El procesador multicanal obtiene los coeficientes de correlación para un conjunto de tiempos de muestreo (canales) que pueden ser hasta 1024, aunque suele ser suficiente con 256 canales. Dichos tiempos suelen ser, 10^{-6} s $< t < 10^{-3}$ s para un sistema coloidal difusivo y $5 \cdot 10^{-4}$ s $< t < 10^{-1}$ s para un sistema coloidal bajo la acción de un campo eléctrico externo.

El conjunto de coeficientes de correlación forman una exponencial decreciente en el primer caso, cuya constante de tiempo se relaciona con el tamaño de partícula en un sistema monodisperso. En el segundo caso determinan una función coseno (en general amortiguada, puesto que suele notarse

la influencia de los factores anteriores) cuya periodicidad depende de la velocidad de las partículas. Una vez ajustada y normalizada la función de autocorrealción, mediante la transformada de Fourier se obtiene el espectro en frecuencias que nos dará la información sobre las movilidades electroforéticas.

Determinación de tamaños

Las partículas coloidales, en ausencia de campos eléctricos u otros factores externos aplicados, se encuentran en agitación térmica constante (movimiento browniano), lo cual conlleva que la intensidad de la luz que dispersan varíe con el tiempo. Esta variación será más lenta en partículas mayores, puesto que se mueven más despacio. Por tanto, analizando las fluctuaciones en la intensidad dispersada por una muestra se puede obtener información sobre la distribución de tamaños de las partículas.

El proceso de detección en estas medidas es tipo "homodino", es decir, la luz dispersada (en este caso a 90°) incide directamente en el fotomultiplicador. La salida de éste es proporcional a la intensidad de la luz dispersada, de la que se calcula la función de autocorrelación I_2 (denominada a veces función de correlación homodina):

$$I_2(t) = \langle |E_d(t)|^2 |E_d(0)|^2 \rangle \propto \langle i(t)\, i(0) \rangle \qquad \text{(II.13)}$$

El proceso de difusión en una suspensión de partículas monodispersas da lugar a una función de autocorrelación de la intensidad dispersada cuya forma es (Berne 90):

$$I_2(\vec{q}, \tau) = B + A \exp(-2q^2 D\tau) \qquad \text{(II.14)}$$

donde τ es el tiempo de correlación, q el vector de ondas (diferencia entre el vector de onda de la radiación incidente y el de la dispersada, que forma con el anterior un ángulo θ) y D el coeficiente de difusión traslacional, que para partículas esféricas se puede relacionar con el tamaño mediante la relación de Einstein-Sokes

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \qquad \text{(II.15)}$$

Por tanto, se puede obtener el tamaño de la partícula conocidas la viscosidad y temperatura, una vez obtenida la función de autocorrelación.

El software utilizado realiza el análisis de los datos de un experimento de dispersión mediante el método de los cumulantes. Consiste en realizar un ajuste polinomial del logaritmo de la función de autocorrelación normalizada,

$$\ln\left(\frac{I_2(t)}{B} - 1\right) = a + bt + ct^2 + \ldots \qquad \text{(II.16)}$$

de donde b da la información sobre el coeficiente de difusión y c/2b es la polidispersidad de la muestra.

El dispositivo de medida de tamaños (recuadrado en la figura II.10) consta de una fuente de luz láser, en este caso un diodo láser de 4 mW de potencia y 670 nm de longitud de onda, que incide sobre la muestra en una célula transparente situada en un soporte metálico. El contacto de la célula con el soporte metálico y de éste con la base (común a la célula de electroforesis) facilita la termostatización de la muestra cuyo tamaño se desea medir, y permite realizar de forma relativamente sencilla un estudio en función de la temperatura, como se ha realizado para el caso de las partículas de microgel. La luz dispersada a 90 grados pasa a través de un diafragma (100, 200 ó 400 micras) para controlar la cantidad de luz detectada y enviada mediante fibra óptica al fotomultiplicador.

Métodos

En los sistemas modelo la determinación de tamaños se ha realizado en tres casos. Primeramente con la finalidad de determinar el diámetro hidrodinámico y comparar con los resultados obtenidos mediante microscopía. Una segunda finalidad es la comprobación de la posible existencia de una capa de polímero sobre la superficie ("hairy layer") que pudiera cambiar su conformación según la concentración de electrolito presente en el medio. Con este objetivo se realizaron series de medidas de tamaño para diferentes concentraciones de electrolito. Por último, se midieron las muestras utilizadas en las medidas de viscosidad antes y después de dichas medidas con la finalidad de detectar posibles agregados. En este último caso se realizaron también medidas complementarias de absorbancia.

Para las suspensiones de microgel el tamaño es una variable, por lo que su estudio por PCS cobra un significado totalmente distinto. Puesto que la conformación inflada o colapsada de estas partículas depende de la temperatura y de la concentración de electrolito, se realizaron medidas de tamaño variando independientemente cada uno de estos parámetros.

Electroforesis

La electroforesis es la medida del movimiento de partículas coloidales bajo la influencia de un campo eléctrico, lo que permite determinar el signo de su carga y su movilidad electroforética, relacionada con la carga superficial y el potencial zeta (Hunter 81). La suspensión coloidal en estudio se sitúa en un capilar, en el que también se produce el fenómeno de electroósmosis, por lo que la medida de la velocidad de las partículas debe hacerse en el denominado nivel estacionario, donde la velocidad es debida sólo a la carga. Si el voltaje aplicado

se mantiene mucho tiempo se producen una serie de efectos no deseables como el calentamiento de la muestra (sobre todo si la concentración de sal es elevada) o la polarización de los electrodos. Además en casos de baja movilidad, el movimiento difusivo de las partículas dificulta la medida correcta. El dispositivo utilizado incorpora la tecnología desarrollada para solucionar estos problemas, como se comenta al final de esta sección.

La unidad óptica de electroforesis (ver figura II.10) contiene un láser He-Ne de 2 mW de potencia y 633 nm de longitud de onda. Su luz es desdoblada en dos haces, que son de nuevo enfocados en el nivel estacionario de la célula de medida, donde se producirá un patrón de interferencias. Uno de ellos es el haz de referencia, que es atenuado y está alineado directamente hacia el receptor, mientras que el otro, al atravesar la muestra, es parcialmente dispersado por la partículas en la suspensión. El método de detección es heterodino: un fotomultiplicador recoge la luz dispersada por la muestra y el haz de referencia, enviando una señal al correlador que detecta la intensidad (cuentas por segundo) y construye la función de autocorrelación de la luz dispersada. Esta función es recogida en el PC para el estudio del movimiento de las partículas.

La función de autocorrelación es

$$< i(t)\, i(0) > = C <|E_0(t) + E_d(t)|^2 \, |E_0(0) + E_d(0)|^2 > \qquad \text{(II.17)}$$

donde E_0 es el haz de referencia y E_d es el haz dispersado. Realizando las operaciones, y asumiendo una serie de simplificaciones,

$$< i(t)\, i(0) > \cong C \left(<|E_0(t)|^2 >^2 + 2 <|E_0(t)|^2 > \mathrm{Re} < E_d^{\,*}(0)\, E_d(t) > \right) \qquad \text{(II.18)}$$

El término que nos interesa, para partículas en movimiento uniforme con velocidad v tiene la forma:

$$\mathrm{Re} < E_d^{\,*}(0)\, E_d(t) > = < N > \exp(-q^2 D t) \cos(\vec{q} \bullet \vec{v}\, t) \qquad \text{(II.19)}$$

Por tanto la función de autocorrelación obtenida de un experimento de electroforesis tendrá la forma dada por la ecuación (18) sustituyendo en ella la (19). Como habrá una distribución de velocidades, no se trata de una función coseno exclusivamente; también interviene la difusión, y hay siempre un "fondo" de la parte no correlacionada de la señal. Por ello se realiza la trasformada de Fourier, y el espectro de frecuencias dará los valores de la movilidad.

La célula de medida (figura II.11) contiene la muestra en un capilar de cuarzo de sección 5x2 mm, sección suficientemente grande como para poder determinar el nivel estacionario donde se ha de medir, pero a la vez no demasiado grande para que al aplicar el voltaje necesario para conseguir una buena resolución no se genere una intensidad elevada. La longitud del capilar es de 5 cm, lo que implica que el área superficial en contacto con la base de la célula es grande, para facilitar la termostatización. Un sensor situado en la base de la célula de medida mide la temperatura de ésta, que puede ser estabilizada o regulada haciendo circular agua procedente de un baño termostatizado.

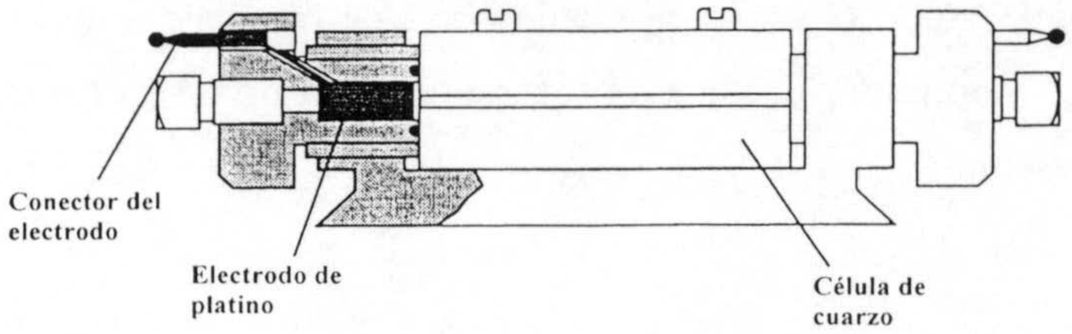


Figura II.11. Esquema de la célula de electroforesis

En los extremos de la célula se sitúan unos electrodos de platino, de sección mayor que la del capilar para minimizar pérdidas de voltaje y maximizar el gradiente de potencial en el volumen de medida. La resistencia de los electrodos debe ser mucho menor que la del capilar, para que sea en éste donde se produzca la mayor diferencia de potencial.

En cuanto a los problemas tradicionales de la electroforesis mencionados anteriormente, se solucionan con este dispositivo de la siguiente forma:

1º) El voltaje no ha de aplicarse durante mucho tiempo, porque la detección del movimiento mediante el sistema de interferometría laser es muy rápida. La intersección de los dos haces del láser en el nivel estacionario define el volumen de muestra, donde se producen unas franjas de interferencia. Al pasar las partículas dispersan la luz, que es recogida por el fotomultiplicador. La estadística de la medida es buena, puesto que hay un gran número de partículas en el volumen de muestra.

2º) El problema de la detección de partículas de baja movilidad se soluciona modulando el haz de referencia, con el objeto de que las franjas de interferencia se muevan a lo largo de la célula en un sentido, con una frecuencia (máximos de interferencia en la unidad de tiempo) entre 125 Hz y 1 kHz. Esta frecuencia es siempre detectada, de forma que si las partículas no se mueven, ésta será la única frecuencia. Si las partículas se mueven, la señal recibida tendrá, debido al desplazamiento Doppler, otra frecuencia, que será mayor o menor según el sentido del movimiento de la partícula, es decir, según el signo de su carga. De la función de autocorrelación se obtiene mediante la transformada de Fourier el espectro de frecuencias, y de éste las movilidades.

3º) Durante la medida, el voltaje aplicado puede ser de hasta 400 V. El calentamiento de la muestra puede evitarse si, al detectar una elevada corriente en la muestra, se deja de aplicar voltaje durante un pequeño intervalo de tiempo entre cada ciclo de medidas.

4º) Por último, el problema de la posible polarización de los electrodos se elimina invirtiendo la dirección del campo eléctrico aplicado con una frecuencia de 2Hz. Cuando se hace esto también se cambia el modulador del haz de referencia para invertir el sentido de movimiento de las franjas de interferencia.

Métodos

Primero se establecen las condiciones de medida relativas al dispositivo, calibrándolo con un látex patrón para verificar las condiciones de limpieza de la célula y los electrodos, asi como el buen recubrimiento de éstos. En determinadas circunstancias, si tras desmontar la célula de medida y efectuar una exhaustiva limpieza, no se obtienen los parámetros del estándar, se realizará el replatinizado de los electrodos. A continuación se realiza un barrido en concentración de partículas para determinar el valor óptimo de ésta. Para determinar cada valor se deja equilibrar la muestra unos 10-20 minutos, y se realizan seis series de 10 medidas, aunque el número total de medidas a realizar viene finalmente determinado por criterios estadísticos.

Para los sistemas modelo se realizaron medidas de movilidad en función de la concentración de electrolito para distintos tipos de electrolitos (NaCl, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $CaCl_2$) a temperatura ambiente y pH libre. Para el látex de carga variable, además, esta serie se repite a distintos pHs.

La movilidad del microgel se determinó en función de la concentración de electrolito, de la temperatura, y del pH.

II.2.2.- Medidas de viscosidad

El método empleado para la determinación de la viscosidad de una muestra es la viscosimetría capilar, que es quizá el más exacto para fluidos de comportamiento newtoniano. Esencialmente se mide el tiempo que tarda una cierta cantidad de líquido en pasar por un capilar de radio y longitud determinados. Basándonos en la ley de Hagen-Poisseuille para el caudal de un fluido viscoso a través de una tubería:

$$C = \frac{\pi D^4 \Delta p}{128 \eta L} \qquad \text{(II.20)}$$

donde C es el caudal, D el diámetro del tubo, L su longitud y Δp la diferencia de presión entre sus extremos, podemos determinar la viscosidad η del fluido. Dicha ley se deduce para un tubo horizontal en régimen laminar (número de Reynolds inferior a 2000). Si la aplicamos a un tubo vertical, donde la diferencia de presión entre sus extremos es $\Delta p = \rho g h$, siendo h la longitud del tubo, se obtiene la viscosidad cinemática ν como

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi R^4 g h}{8LV} t \qquad \text{(II.21)}$$

donde V es el volumen de líquido considerado y t el tiempo empleado en caer. Aunque aquí varía h, lo hace de igual forma para todos los líquidos, por lo que es considerada como una constante del instrumento. Por tanto, para un tubo viscosímetro concreto se puede establecer que la viscosidad es proporcional al tiempo de caída de un volumen de líquido:

$$\nu = K_1 t \qquad \text{(II.22)}$$

Se debe hacer una corrección a la ecuación anterior, debido a que la ley de Hagen-Poiseuille no se aplica exactamente a los extremos del tubo. En la entrada, sobre todo si el fluido proviene de una reserva en la parte superior, el perfil de velocidad tiende a ser uniforme inicialmente, y luego sufre una transición a perfil parabólico: las paredes tienden a frenar el movimiento, por lo que, como consecuencia de la continuidad, la velocidad se incrementa hacia el centro. Esta corrección se denomina corrección Hagenbach, y es inversamente proporcional al tiempo (Streeter 83):

$$\nu = K_1 t + \frac{K_2}{t} \qquad \text{(II.23)}$$

Las constantes K_1 y K_2 son evaluadas calibrando el viscosímetro, suministrándose sus valores junto con el instrumento, el cual es diseñado generalmente para que el término de corrección sea muy pequeño. Esencialmente el viscosímetro es un tubo en U, una de cuyas ramas es un fino capilar conectado en sus extremos a reservas para el almacenamiento del fluido. Es en este capilar donde el fluido se deja caer por gravedad, midiéndose el tiempo que tarda un volumen conocido en caer pasando entre dos marcas hechas en la reserva superior. Se utiliza un tubo capilar porque en general el régimen de flujo en una tubería es turbulento, salvo en el caso de elevada viscosidad o pequeño diámetro.

Dispositivo

El sistema de medida de viscosidades es un dispositivo Schott Geräte cuyo esquema puede verse en la figura II.12 en la página siguiente, y a continuación se da una breve descripción de los componentes.

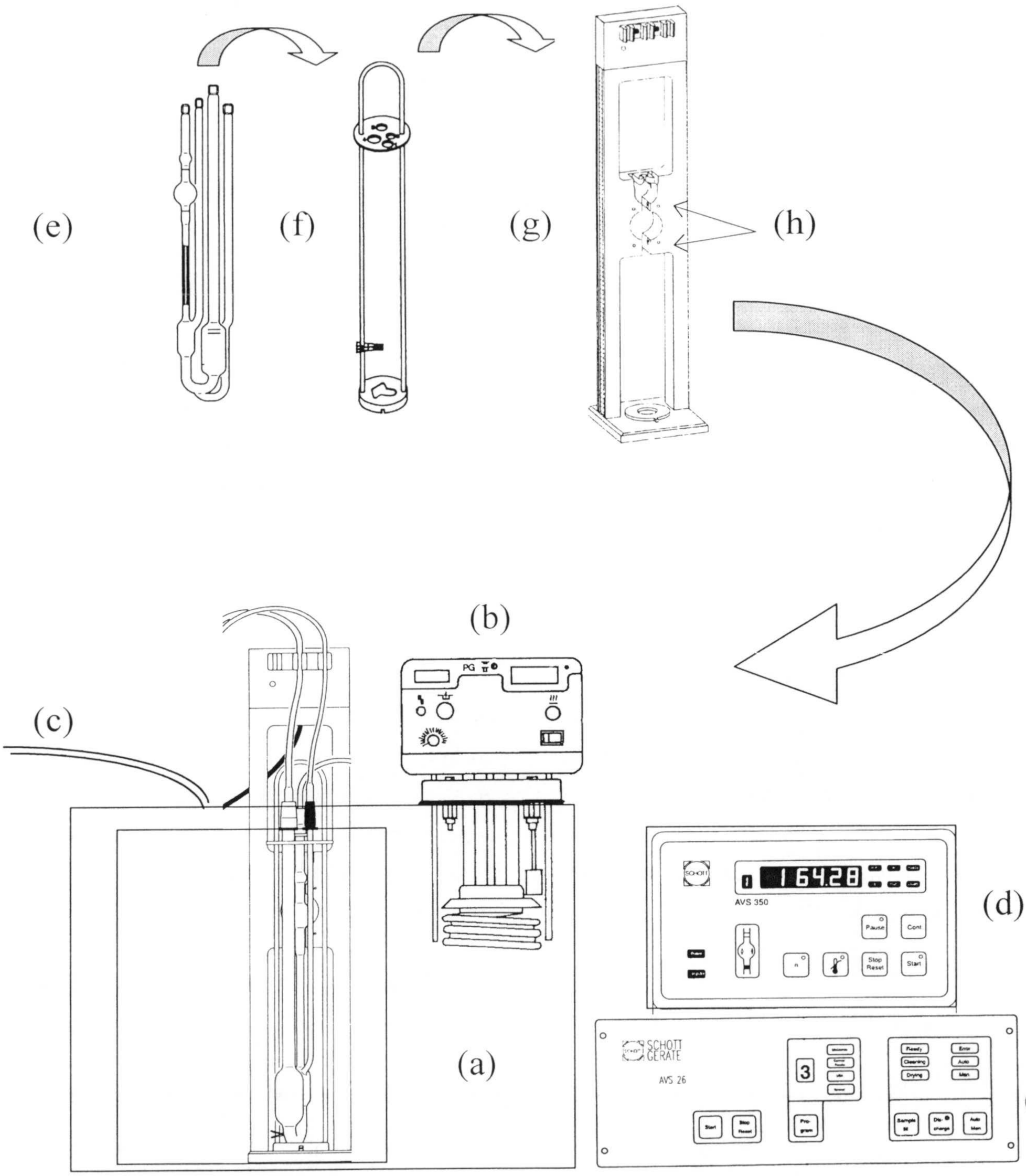


Figura II.12. Esquema del dispositivo de medida de viscosidades

El **baño termostatizado** (a) CT 1450/2 dispone de un termostato (b) (sensor de temperatura Pt 100) con calefactor eléctrico para calentamiento del agua. El enfriamiento se ha de realizar mediante un circuito cerrado inmerso en el baño por el que circula agua o un refrigerante a baja temperatura. Para conseguir la temperatura de trabajo deseada con una tolerancia de ± 0.1 °C se utiliza un baño refrigerador (c) SELECTA (modelo Frigiterm-10).

La **unidad de medida** AVS 350 (d) realiza medidas automáticas de los tiempos de flujo en los viscosímetros capilares (e). Una vez transcurrido el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de equilibrio, cada secuencia de medida comienza con el bombeo del líquido hacia la parte superior del capilar. Éste se sitúa en un **porta-capilares** (f) cuya misión es protegerlo frente a golpes e insertarlo en la torre-soporte (g) de forma vertical. En la **torre-soporte** AVS / S donde se encuentra el capilar hay unos sensores optoelectrónicos (h) para la detección del menisco del líquido. Un led en la parte superior del soporte genera una luz infrarroja que es trasmitida mediante fibra óptica hasta los niveles de medida distantes entre sí 4 cm. La luz atraviesa el capilar y llega al otro lado de la torre-soporte donde se encuentra el extremo de otra fibra que conduce la luz hasta un receptor. Cuando el menisco del líquido pasa por el nivel de medida, produce el mismo efecto que una lente sobre la luz: un oscurecimiento seguido de una breve intensificación. Esta fluctuación es detectada, produciendo una señal que activa el cronómetro hasta que, cuando el líquido alcanza el nivel inferior, otra señal procedente de éste lo desactiva. Se pueden realizar un total de 10 medidas de forma automática que quedan almacenadas en la memoria de la unidad.

Adicionalmente se dispone de una **unidad de lavado** AVS 26 (i) para la limpieza automática de los capilares. Durante un ciclo de limpieza un disolvente es bombeado alternativamente por todas las ramas del viscosímetro. Esta unidad puede emplear dos disolventes, debiendo ser el primero de particular actividad contra los restos del líquido medido y el segundo ha de ser lo suficientemente volátil como para eliminar al primer disolvente y permitir un secado efectivo. Aun así, se ha utilizado además una unidad de ultrasonidos como medio más eficaz de limpieza.

Los **capilares** (e) son de tipo Ubbelohde, teniendo la ventaja frente a otros tipos de capilares como el Ostwald o Cannon, de que el tiempo de paso entre los dos niveles de medida es independiente del volumen total del líquido, con lo que dicho volumen no ha de ser rigurosamente controlado (puede prepararse un volumen de entre 18 y 22 ml de muestra).

El viscosímetro Ubbelohde básico (ver esquema detallado en la figura II.13) es esencialmente un tubo con tres ramas de distinta sección. Una de ellas (1) es el capilar propiamente dicho (7), con dos bulbos, superior (9) e inferior (5), de almacenamiento de líquido y el bulbo de medida (8), antes y después del cual hay dos marcas M1 y M2 que sitúan los niveles de

medida, donde se encuentran los sensores. Estas marcas definen el volumen de fluido y la altura media h. De la parte superior de la reserva inferior del capilar (6) parte otro tubo (2) que permite que el extremo inferior del capilar esté a presión atmosférica. La rama (3) se utiliza para el llenado (el fluido quedará en la reserva (4) entre las líneas que delimitan los niveles máximo y mínimo) y también como entrada del disolvente en el posterior proceso de limpieza. El viscosímetro utilizado en este trabajo tiene una cuarta rama (10) para la conexión a la unidad de lavado automático, a través de la que se vacía el contenido del viscosímetro.

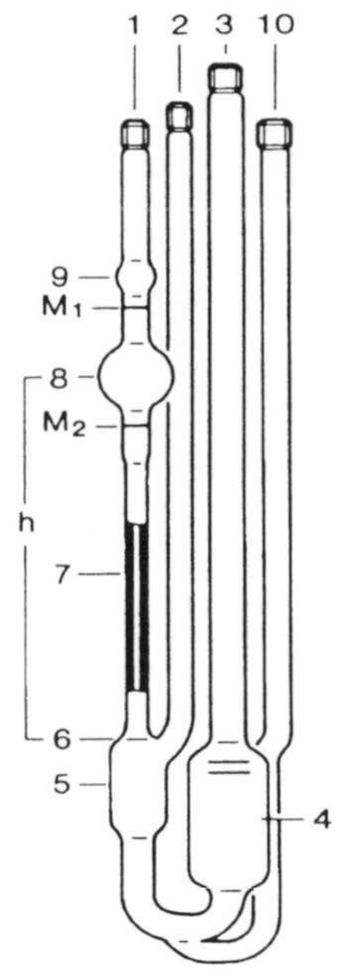


Figura II.13. Capilar tipo Ubbelohde

A partir de la medida de tiempos se determina la viscosidad cinemática de la muestra, multiplicando el tiempo de flujo por la constante K del capilar. Dicha constante se determina mediante medidas comparativas en el Instituto Físico-Técnico Alemán (PTB) y es suministrada por la casa junto con el viscosímetro y un certificado de calibración donde el error relativo en la determinación de dicha constante suele ser del 1%. En cualquier caso, periódicamente se comprueba su valor, realizando una nueva calibración si es necesario.

Metodología

A continuación se describen las líneas generales de funcionamiento en lo que a las medidas de viscosidad se refiere; una descripción más detallada se expondrá con la presentación de los resultados.

Para la determinación del coeficiente electroviscoso fijada la concentración de electrolito, hay que efectuar una serie de medidas de viscosidad variando la concentración de sólido. La viscosidad dependerá linealmente, para suspensiones diluidas, de la concentración. Si representamos la viscosidad frente a la fracción de volumen de sólido podemos obtener de la pendiente de la recta calculada el coeficiente electroviscoso. Cada serie consta de un mínimo de ocho datos o valores de viscosidad. La preparación de las sucesivas muestras de una misma serie se realiza preparando un volumen de 25 ml de suspensión fijando la concentración de electrolito y añadiendo una cantidad creciente (cuya masa también se determina) de suspensión madre, cuyo porcentaje en peso es conocido. En todos los casos se aplica ultrasonidos para homogeneizar la suspensión preparada. Una vez completada la serie se procede de igual forma para la siguiente, en la que se fijará una nueva concentración de electrolito. El objetivo es caracterizar el comportamiento viscoso de una suspensión con un electrolito, por lo que tendremos un conjunto de valores del coeficiente electroviscoso primario para distintos valores de concentración de electrolito.

Además de la sistemática descrita para la realización de las series de medidas, hay tres factores destacados que requieren un estricto y constante control: la temperatura, el análisis de la muestra y la limpieza.

Resulta imprescindible mantener constante la temperatura al valor seleccionado durante todas las medidas. Para ello se utiliza el baño termostatizado y el refrigerador, este último con control automático de sobretemperatura, con el efecto de cortar la calefacción si la temperatura asciende por encima del nivel seleccionado; también indica en pantalla una alarma si la temperatura desciende por debajo de lo seleccionado.

Respecto a la muestra, se realizan medidas de conductividad y pH como parámetros de control para asegurar su correcta preparación en las condiciones exigidas. Se realiza también la determinación del tamaño por PCS antes y después de la medida de viscosidad, con el objetivo de controlar la posible aparición de agregados. Esto también se realizó mediante medidas de absorbancia para un sistema no incluido en esta memoria. El objetivo es proporcionar un criterio para la selección posterior de medidas: cuando se realiza el ajuste de los datos el control realizado de las muestras puede ser el criterio de apoyo para eliminar las medidas menos fiables o no coincidentes con el ajuste.

Por último, una parte muy importante de la metodología experimental engloba los procesos de limpieza del equipo, como se describe a continuación.

Limpieza del capilar

Una limpieza exhaustiva es imprescindible para la obtención de buenos resultados. Teniendo en cuenta que el estudio busca experimentalmente una pequeña perturbación a la viscosidad de la suspensión, cualquier error sistemático o accidental en la metodología tiene como consecuencia un elevado error relativo en la determinación final del efecto electroviscoso. La presencia de impurezas, de restos de muestras anteriores o incluso un secado incorrecto del capilar son causas de error que se han podido eliminar en el trabajo aquí presentado mediante la realización de una sistemática de limpieza y preparación del equipo antes de su uso.

Al terminar una medida, el capilar se vacía manualmente, para evitar que la muestra pase por el circuito de gomas y la propia bomba del equipo. A continuación se realiza una primera limpieza manual del capilar con agua, para retirar la mayor parte de restos de la muestra que hayan podido quedar. Después se llena por completo el bulbo de medida (9) del capilar o rama 1 (ver figura 2.13) con una disolución de ácido clorhídrico; ésta irá cayendo por el capilar con lo que arrastrará los restos que hayan quedado. Esta operación se puede repetir varias veces e incluso si es necesario se puede llenar por completo el viscosímetro (cuidando de inundar todas las secciones de los tubos) con la disolución limpiadora y se deja actuar en reposo unos minutos o el tiempo oportuno. Después se vacía el capilar y, conectándolo de nuevo a la unidad de lavado, se realiza una limpieza automática con dos disolventes (acetona y agua) y un secado en último lugar.

Para asegurar que el proceso de limpieza ha sido correcto y que los datos obtenidos de la medida siguiente serán fiables se efectúa además un test, consistente en medir la viscosidad de agua ultrapura termostatizada. Si el resultado obtenido es el esperado se retira el agua y se realizan de nuevo uno o varios secados para evitar alteraciones en la fracción de volumen de la siguiente suspensión a medir. El equipo está ya preparado para la próxima medida. Si el test no es superado se repite el proceso de limpieza, incluyendo si es necesario un paso que, en cualquier caso, se debe realizar periódicamente (incluso varias veces en una misma serie): la limpieza en la unidad de ultrasonidos. El viscosímetro, conteniendo en todas las ramas una disolución limpiadora y con los extremos de éstas cerrados, se introduce en el baño de ultrasonidos con la precaución de que no toque las paredes de éste. Se ultrasonica durante unos minutos, para que el efecto de cavitación en el interior de los tubos ejerza una limpieza molecular.

Por último, es importante limpiar periódicamente los filtros utilizados en las tomas que absorben los disolventes, para que no se obturen. Su limpieza se realiza también mediante ultrasonidos.

Antes de concluir este capítulo conviene mencionar los dispositivos adicionales. Para la preparación de las muestras se ha utilizado agua ultrapura procedente de un sistema de purificación de agua ATAPA mediante ósmosis inversa, con doble filtro de resinas y carbón activado, siendo la conductividad de salida inferior a 1μS/cm. La masas se determinaron con un balanza electrónica Scaltec (sensibilidad 0.1 mg). Esencial en la limpieza de los capilares fue el baño de limpieza por ultrasonidos Selecta (modelos 513 y 839 de 0.7 y 4.5 A respectivamente).

REFERENCIAS

Ahmed S.H., El-Aasser M.S., Pauli G.H. Poehlein G.W. y Vanderhoff J.W. *J Colloid Interface Sci* **73**, 388 (1980).

Bastos-González D, Ortega-Vinuesa JL, de las Nieves FJ, Hidalgo-Álvarez R, *J Colloid Interface Sci* **176**, 232 (1995).

Bastos-González D, Hidalgo-Álvarez R, de las Nieves FJ, *J Colloid Interface Sci* **177**, 372 (1996).

Berne B.J., Pecora R. *Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics* , R.E. Krieger P. C. Florida (1990).

Crowther H.M., Vincent B., *Colloid Polym Sci* **276**, 46 (1998).

Fuchs N. *Z Physik* **89**,736 (1934)

Goodall A.R., Hearn J.,Wilkinson H.C., *Polym Sci Chem Ed* **15**, 2193 (1977).

Goodwin J.W., Hearn J., Ho C.C., Ottewill RH, Br Polym J 5 347 (1973).

Hiemenz P.C., Rajagopalan R., *"Principles of Colloid and Surface Chemistry"* Marcel Dekker (1997)

Hunter R.J., *"Zeta potential in Colloid Science. Principles and Applications"*. Academic Press (1981).

Kim J.H., Chainey M., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W., *J Polym Sci: Polym Chem De* **27**, 3187, (1989).

Kolthoff I.M., Miller I.K., *J Am Chem Soc* **73**, 3055 (1951).

Mukae K., Sakurai M., Sawamura S., Makino K., Kim S.W., Shirahama K., J *Chem Phys* **97**, 737 (1993).

Murray M.J., Snowden M.J., *Adv Colloid Interface Sci* **54**, 73 (1995).

Nieves de las F.J., Daniels E.S., El-Aasser M.S., *Colloids and Surfaces* **60**, 107 (1991).

Pelton R.H., Chibante P., *Colloid and Surfaces* **20**, 247 (1986).

Pelton R.H., Pelton H.M., Morphesis A., Rowell R.L., *Langmuir* **5,** 816 (1989).

Puertas AM, de las Nieves FJ, J Colloid Interface Sci 216, 221 (1999)

Saunders B.R., Vincent B., *J Chem Soc Faraday Trans* **92**(18), 3385 (1996).

Saunders B.R., Vincent B., *Progr Colloid Polym Sci* **105**, 11 (1997).

Saunders B.R., Vincent B., *Adv Colloid Interface Sci* **80**, 1 (1999).

Streeter V.L., Wylie E.B., *"Fluid Mechanics"* Mc Graw Hill (1983).

CAPÍTULO III

COMPORTAMIENTO ELECTROCINÉTICO DE LOS SISTEMAS MODELO

III.1.-MODELOS DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Modelo de Helmholtz

Modelo de Gouy-Chapman

Modelo de Stern

III.2.- OBTENCIÓN DEL POTENCIAL ZETA

Teorías primitivas

Teoría de Henry

Teorías clásicas: Resolución de O'Brien y White

Planteamiento y Descomposición del problema

Simplificación del problema

Resolución

La conducción superficial

III.3.- RESULTADOS

III.3.1.- LÁTEX CARBOXILO

Movilidad electroforética

Potencial zeta

III.3.2.- LÁTEX SULFONATO

Movilidad electroforética

Potencial zeta

REFERENCIAS

COMPORTAMIENTO ELECTROCINÉTICO DE LOS SISTEMAS MODELO

Los fenómenos electrocinéticos (cargas + movimiento) ocurren cuando se produce movimiento relativo entre dos fases en contacto entre las que existe una diferencia de potencial. Se distinguen cuatro tipos de fenómenos atendiendo a la forma en que se induce el movimiento y a la fase que se mueve (Hunter 81): i) *potencial de flujo*: un gradiente de presión origina el movimiento de la fase líquida a través de la fase sólida cargada, generándose una diferencia de potencial. ii) *potencial de sedimentación*: el movimiento de la fase sólida (por gravedad, por ejemplo) es el que origina la diferencia de potencial. iii) *electroósmosis*: la fase líquida se mueve en respuesta a un campo eléctrico externo, y iv) ***electroforesis***: una fase en forma de partículas cargadas (sólidas en nuestro caso) se mueve respecto a la otra (líquida) por efecto de un campo eléctrico externo aplicado. Es este último fenómeno el de nuestro interés, dado que midiendo la velocidad adquirida por las partículas podemos obtener información sobre su carga o potencial superficial. En realidad mediremos la **movilidad electroforética** μ, que se define como la relación entre la velocidad adquirida por la partícula y el campo aplicado.

En este punto conviene introducir el concepto de **superficie de deslizamiento**: la partícula se mueve llevando consigo una capa de líquido adherida limitada por una superficie cerrada imaginaria, en general muy próxima a la superficie sólida, llamada superficie de deslizamiento. Esta superficie delimita por tanto la unidad cinética. Como la capa de líquido incluida en la unidad cinética también contiene carga, la velocidad adquirida por la partícula al aplicar un campo eléctrico se debe a la carga neta dentro de la superficie de deslizamiento, llamada carga electrocinética. El potencial en esta superficie es el potencial electrocinético o potencial zeta (ζ).

La determinación del potencial zeta de las partículas coloidales es el objetivo de diversas técnicas basadas en los fenómenos electrocinéticos descritos anteriormente. No es una variable directamente accesible, por lo que se han desarrollado diversas teorías para calcularlo y realizado estudios comparativos de los datos de potencial obtenidos mediante distintas técnicas. La técnica utilizada en este trabajo ha sido la electroforesis. Y el objetivo del trabajo es doble: por una parte se aborda la caracterización electrocinética de los sistemas como estudio básico sobre el comportamiento de los sistemas coloidales; por otra parte la información obtenida se aplicará posteriormente en la determinación teórica del efecto electroviscoso, efecto que depende explícitamente del potencial zeta.

III.1.-MODELOS DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA

En una dispersión coloidal, las partículas sólidas están cargadas (o adquieren carga en la disolución). Si el medio líquido es polar, sus moléculas se orientarán en las proximidades de la partícula. En general, en el medio habrá iones, que se distribuirán no uniformemente cerca de la superficie cargada de la partícula, pudiéndose ésta afectar también según las características del medio. En definitiva, la interfase se caracterizará por una separación de cargas eléctricas, de forma que la fase sólida tendrá un exceso de carga, que se ve neutralizado por una distribución de cargas en la región próxima de la fase líquida. Esta disposición de cargas en la interfase se denomina *doble capa eléctrica*, porque idealmente consistiría en dos regiones o capas de carga opuesta. Diversos autores han modelizado de forma más o menos elaborada esta distribución de cargas, con el objetivo de calcular el potencial eléctrico y la densidad de carga. Revisamos a continuación los principales modelos.

Modelo de Helmholtz

Presentó el modelo más simple, en el que dos capas de carga (una formada por las cargas de la partícula y la otra por las cargas del líquido) conforman dos planos paralelos, como si de un condensador molecular se tratase. El potencial eléctrico disminuye linealmente desde la superficie de la partícula hasta el final de la doble capa.

Modelo de Gouy-Chapman

La suposición de que la carga que neutraliza a la partícula se encuentra en una capa paralela a dicha superficie es poco realista, pues en el líquido existen además de las eléctricas, fuerzas térmicas difusivas. Teniendo éstas en cuenta, Gouy (1910) y Chapman (1913) desarrollaron la teoría de una **doble capa difusa** (Hunter 81, p 21).

Para calcular la distribución de potencial en la doble capa, es necesario aplicar la ecuación de Poisson. La densidad volumétrica de carga se obtiene a partir de la concentración de iones dada por la distribución de Boltzmann, por lo que a la ecuación que describe el potencial ψ se la denomina ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2\psi = -\frac{1}{\varepsilon}\sum_i e n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right) \qquad \text{(III.1)}$$

donde ε es la permitividad eléctrica del medio, n_i^0 y z_i la densidad y valencia de los iones tipo i, y e la carga del electrón.

Para una partícula esférica, la ecuación se puede resolver analíticamente si consideramos la aproximación de Debye-Hückel, es decir, si suponemos suficientemente pequeño el valor del potencial como para desarrollar en serie la exponencial y tomar los dos primeros términos. En ese caso

$$\psi = \psi_0 a \frac{\exp(-\kappa(r - a))}{r} \qquad \text{(III.2)}$$

siendo ψ_0 el potencial en la superficie, a el radio de la partícula y κ el parámetro de Debye-Hückel, cuya inversa se denomina "espesor" de la doble capa:

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum n_i^0 z_i^2}{\varepsilon k T} \right)^{1/2} \qquad \text{(III.3)}$$

Para valores elevados del potencial la aproximación no es aplicable, y la resolución se realiza por métodos numéricos.

La carga en la superficie de la partícula se puede obtener de la condición de electroneutralidad:

$$Q = -\int_a^\infty 4\pi r^2 \rho dr = 4\pi\varepsilon a \psi_0 (1 + \kappa a) \qquad \text{(III.4)}$$

siendo ρ la densidad de carga.

Modelo de Stern

Las principales correcciones al modelo anterior suponen considerar por una parte que el elevado campo eléctrico cerca de la superficie de la partícula provocará una reordenación de los dipolos del disolvente. Por otra parte se descarta la hipótesis de iones puntuales: el tamaño de los iones influirá en la máxima concentración y la máxima distancia posible de acercamiento.

Básicamente, el modelo de Stern (Stern 24) consiste en redefinir la doble capa, considerando dos regiones en su interior: la *región interna*, cercana a la partícula, y la *externa o difusa*, donde la ecuación de Poisson-Boltzmann da una descripción razonable del potencial. En la región interna existen interacciones entre los iones, las cargas superficiales y los dipolos adyacentes, así como restricciones geométricas, que determinan la distribución de potencial. Podemos adoptar una visión de la doble capa semejante a la esquematizada en la figura III.1:

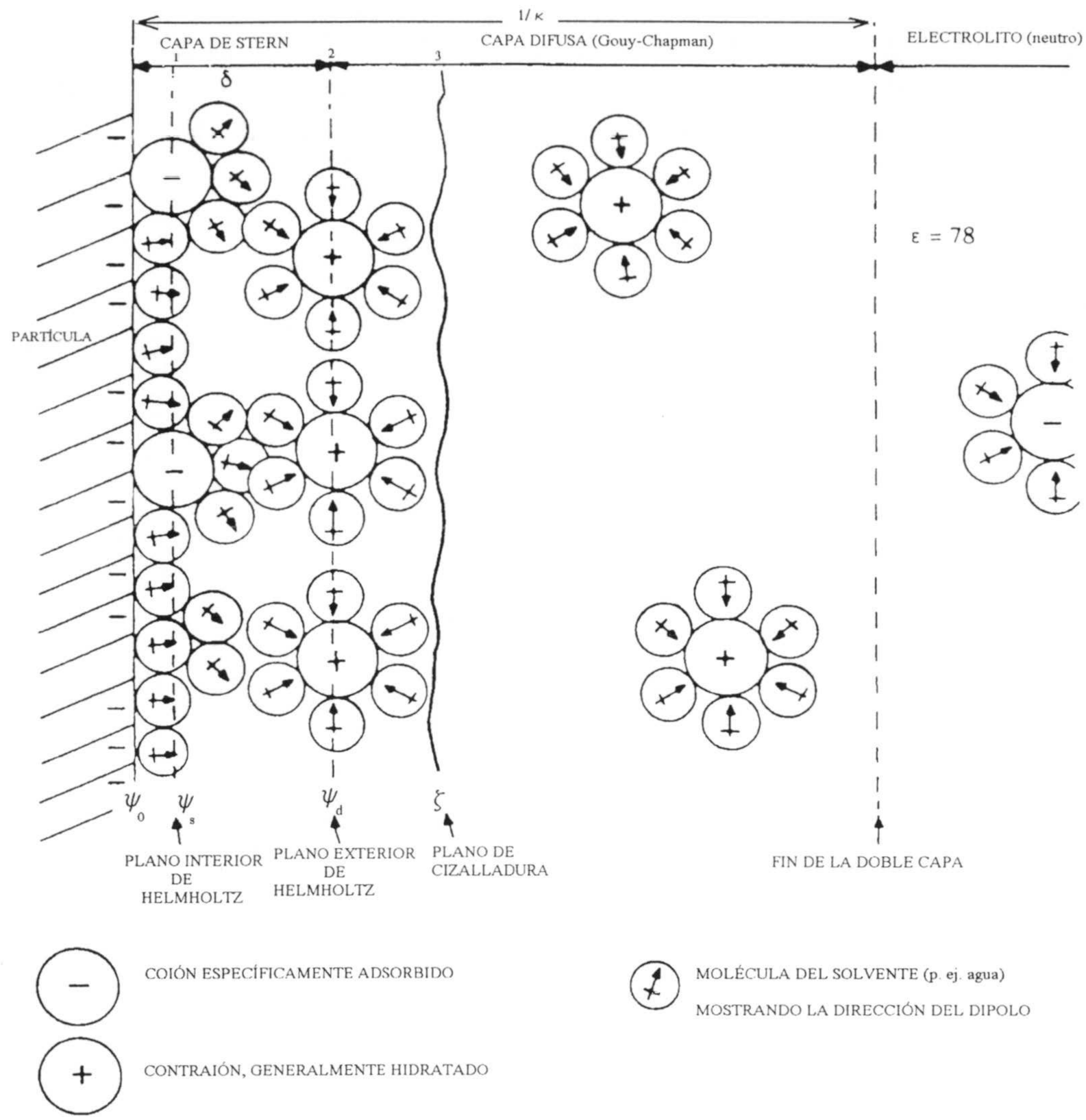


Figura III.1. Representación esquemática de la doble capa eléctrica.

-La superficie de la partícula tiene un potencial superficial ψ_0 .

-Hay una primera capa de iones adsorbidos específicamente. El plano determinado por sus centros geométricos, situado a una distancia x_1, se denomina plano interior de Helmholtz (PIH). El potencial aumentará linealmente hasta este plano, denominándose aquí potencial de Stern, ψ_s.

- Se considera una segunda capa desde el PIH hasta el Plano exterior de Helmholtz (PEH), situado a una distancia x_2, a partir del cual se considera que comienza la capa difusa. El potencial en el PEH se denomina potencial difuso ψ_d. La capa comprendida desde la superficie hasta el PEH se denomina capa de Stern.

- Un último plano es el de deslizamiento o cizalladura, siendo ζ el valor del potencial sobre él. Este plano está situado muy cerca del PEH, por lo que los potenciales difuso y zeta a menudo se consideran iguales.

III.2.- OBTENCIÓN DEL POTENCIAL ZETA

El potencial eléctrico en las partículas coloidales determina directa o indirectamente muchas propiedades importantes (adsorción, estabilidad, sedimentación o flotación...etc.). El estudio de la viscosidad de los sistemas modelo realizado en este trabajo se centra en la determinación experimental y teórica del efecto electroviscoso, efecto que depende explícitamente del potencial zeta.

Daremos, pues, un breve repaso a las teorías de conversión que permiten obtener el potencial zeta ζ a partir de los valores de movilidad electroforética μ.

Teorías primitivas

Las primeras relaciones establecidas se obtuvieron igualando las fuerzas eléctrica y viscosa sobre la partícula, sin considerar deformación de la doble capa debida al arrastre o al campo eléctrico externo:

$$\eta \nabla^2 v = -\rho E \qquad \text{(III.5)}$$

η es la viscosidad del medio, v la velocidad de la partícula y E el campo eléctrico.

Smoluchowski consideró el campo uniforme y paralelo a la superficie de la partícula (lo que supone una doble capa pequeña), tomando la densidad ρ dada por la ecuación de Poisson, por lo que integrando en una dimensión (Smoluchowski 18):

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \qquad \text{(III.6)}$$

La siguiente relación encontrada por Hückel (1924) no considera que la partícula (pequeña en comparación con su doble capa) deforme las líneas de campo. La fuerza viscosa viene dada por la ley de Stokes y despejando la movilidad:

$$\mu = \frac{2\varepsilon \zeta}{3\eta} \qquad \text{(III.7)}$$

Teoría de Henry

Henry tiene ya en cuenta el campo debido a la doble capa (Henry 31). Se aplica la ecuación de Navier Stokes considerando flujo laminar. El campo eléctrico aplicado se superpone al de la doble capa produciendo una pequeña perturbación en el potencial y en la densidad de

carga, por lo que su tratamiento es válido para potenciales zeta pequeños. Pero la doble capa no se distorsiona y su constante dieléctrica, conductividad y viscosidad tienen el mismo valor que en el resto del fluido. Bajo estas hipótesis la relación μ-ζ es:

$$\mu = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f_1(\kappa a) \qquad \text{(III.8)}$$

con

$$f_1(x) = 1 + \frac{x^2}{16} - \frac{5x^3}{48} - \frac{x^4}{96} + \frac{x^5}{96} - (\frac{x^4}{8} - \frac{x^6}{96}) e^x \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \qquad \text{(III.9)}$$

La función f_1 tiene como casos límites los dos anteriores: Smoluchowski (para $\kappa a >> 1$) y Hückel (para $\kappa a << 1$).

Henry consideró además el caso de una partícula conductora, encontrando en vez de f_1 una nueva función F_1:

$$F_1(\kappa a, \kappa') = 1 + 2\lambda(f_1(\kappa a) - 1) \qquad \text{(III.10)}$$

donde

$$\lambda = \frac{1-\kappa'}{2+\kappa'}, \quad \text{y} \quad \kappa' = \frac{\lambda_p}{\lambda_0} \qquad \text{(III.11)}$$

siendo λ_p y λ_0 las conductividades de la partícula y de la disolución, respectivamente.

Teorías clásicas

Una vez revisadas las primeras aproximaciones al cálculo del potencial zeta, consideraremos de forma más realista la influencia del campo eléctrico externo sobre la distribución de cargas y potencial, así como los efectos hidrodinámicos en la doble capa. Esencialmente la presencia de la doble capa afectará a las fuerzas **eléctrica (efecto de relajación)** y **viscosa** (**retardo electroforético**) que actúan sobre la partícula. En el primer caso, el movimiento de los contraiones en dirección opuesta a la de la partícula origina una asimetría (*polarización*) en la doble capa y en consecuencia un campo eléctrico opuesto al externo y al movimiento de la partícula. En el segundo caso, el arrastre de las moléculas del líquido debido al movimiento de los iones provoca un incremento en el rozamiento viscoso sobre la partícula respecto al que existiría si no hubiese iones en el medio.

Antes de plantear las ecuaciones que rigen el problema, determinaremos el sistema de referencia y coordenadas y la notación empleada.

- El origen del sistema de coordenadas esféricas está fijo en el centro de la partícula.

- Consideramos un radio hidrodinámico efectivo a (partícula+capa de líquido adherida). Por tanto la velocidad es cero para $r < a$ y valdrá $-\mu\vec{E}$ cuando $r \to \infty$.

Las ecuaciones de movimiento (ecuación de Navier Stokes para un fluido newtoniano incompresible, donde se ha despreciado el término de inercia o transporte convectivo) y continuidad para el fluido son:

$$\eta\nabla^2\bar{u} - \nabla p = \rho\nabla\psi \qquad \text{(III.12)}$$

$$\nabla\cdot\bar{u} = 0 \qquad \text{(III.13)}$$

con las condiciones de contorno exigidas (velocidad nula en la superficie de la partícula, y -μE lejos de la partícula):

$$\bar{u}(r = a) = 0 \qquad \text{(III.14)}$$

$$\vec{u}(r \to \infty) = -\vec{u}^{\infty} = -\mu\vec{E}$$

Análogamente, las ecuaciones de movimiento (equilibrio entre las fuerzas viscosa, eléctrica y difusiva) y continuidad para los iones son:

$$-\lambda_i(\vec{v}_i - \vec{u}) - z_i e\nabla\psi - kT\nabla\ln n_i = 0 \qquad \text{(III.15)}$$

$$\nabla\cdot(n_i\vec{v}_i) = 0 \qquad \text{(III.16)}$$

con las condiciones de contorno exigidas (la concentración de iones tiende a su valor de equilibrio lejos de la partícula y los iones no pueden entrar en la partícula, es decir, su velocidad no puede tener componente normal a la superficie de la partícula):

$$(\vec{v}_i\cdot\hat{n})_{r=a} = 0 \qquad \text{(III.17)}$$

$$n_i(r \to \infty) = n_i^0(\infty)$$

Relacionando las variables mediante la ecuación de Poisson, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, con las incógnitas $\bar{u}$, ψ, n_i y ρ. En líneas generales, una vez resuelto el sistema se calcularían los esfuerzos en la superficie de la partícula y su velocidad se obtendría imponiendo la condición de equilibrio.

Sin embargo, el problema es bastante complicado. Para simplificarlo (linealizarlo),

suponemos que el campo externo aplicado es pequeño en comparación con el campo debido a la doble capa, por lo que ésta sólo sufre al aplicar el campo externo una pequeña distorsión que se traduce en pequeñas perturbaciones en la densidad de carga y en el potencial:

$$n_i(r) = n_i^0(r) + \delta n_i(r) \qquad \text{(III.18)}$$

$$\psi(r) = \psi^0(r) + \delta\psi(r) \qquad \text{(III.19)}$$

donde el superíndice 0 hace referencia a los valores en equilibrio en ausencia de campo externo aplicado y δ denota esa pequeña perturbación. Sustituyendo estos valores en las ecuaciones y despreciando términos de segundo orden (productos de cantidades pequeñas) se obtiene un sistema de ecuaciones lineales:

$$\nabla^2\delta\psi = -\frac{1}{\varepsilon}\sum_i \delta n_i z_i e \qquad \text{(III.20a)}$$

$$\eta\nabla^2\vec{u} - \nabla p = \rho^0\nabla\delta\psi + \delta\rho\nabla\psi^0 \qquad \text{(III.20b)}$$

$$\nabla\cdot(-\lambda_i n_i^0\vec{u} + z_i e\delta n_i\nabla\psi^0 + z_i e n_i^0\nabla\delta\psi + kT\nabla\delta n_i) = 0 \qquad \text{(III.20c)}$$

Overbeek (Overbeek 43) abordó la resolución de las ecuaciones realizando un desarrollo en serie para el potencial zeta pero evaluando sólo los primeros términos. Sus resultados fueron confirmados por Booth (Booth 50), siendo en ambos casos resultados fiables para valores altos del potencial. Mas tarde, Wiersema y sus colaboradores (Wiersema 66) amplían el desarrollo para tener en cuenta un mayor intervalo de potenciales zeta, pero la resolución es ya numérica y la relación movilidad-potencial se debía obtener interpolando en una serie de gráficas.

Resolución de O'Brien y White

Básicamente, la resolución del problema de la electroforesis efectuada por O'Brien y White (O'Brien 78) contiene tres pasos importantes que se sintetizan a continuación:

Planteamiento y descomposición del problema

a) El punto de partida es el sistema de ecuaciones (III.20), lo cual lleva implícita la hipótesis de campo externo pequeño en comparación con el campo en la doble capa, y por tanto los efectos de retardo y de relajación serán pequeñas perturbaciones.

b) El método de resolución, a diferencia de sus predecesores que efectúan un desarrollo en serie para computar sólo los primeros términos, se basa en la **descomposición del problema** en dos, que se resuelven íntegramente.

Simplificación del problema

c) Para resolver la ecuación de Poisson y encontrar el potencial se necesitan dos condiciones de contorno. Claramente si $r \to \infty$, $\nabla\psi = -E$. La otra condición se impone para el potencial o su derivada en la superficie (efectiva) de la partícula, es decir, en la superficie de deslizamiento. Esta última condición dependerá del modelo de doble capa elegido. Los autores demuestran que la movilidad es independiente del tipo de condición exigida en la superficie de deslizamiento durante el movimiento de la partícula, siempre bajo la condición de que el campo externo sea pequeño en comparación con el campo en la doble capa.

d) Debido a lo anterior, se puede efectuar una **simplificación del problema** a resolver. Todas la pequeñas variaciones en el potencial o la densidad de iones, que sean debidas a cambios en la condición de contorno exigida en la superficie, no afectarán a la movilidad, por lo que se eliminan de las ecuaciones.

e) Un último paso previo a la resolución y que la simplifica, consiste en analizar las funciones incógnita para, utilizando la simetría del problema, imponerles una serie de restricciones que darán información sobre la forma de dichas funciones.

Resolución del problema

f) Se llega al planteamiento de un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias que se resuelve numéricamente.

g) Por último, se calcula la fuerza neta que actúa sobre la partícula, para obtener la movilidad a partir de las condiciones de contorno exigidas.

Detallaremos un poco algunos de los aspectos esenciales en la determinación de la relación μ-ζ efectuada por estos autores según los tres pasos mencionados más arriba, teniendo muy en cuenta además que el mecanismo es el punto de partida para abordar la teoría del efecto electroviscoso.

Planteamiento y Descomposición de problema

O'Brien y White (O'Brien 78), parten del sistema de ecuaciones (20). Para evitar la complicación de tener la movilidad en una condición de contorno para la velocidad del fluido, descomponen el problema en dos partes, puesto que ya las ecuaciones son lineales. En ambos subproblemas el objetivo es calcular la fuerza necesaria para mantener la partícula en equilibrio:

1) en un fluido con velocidad $\vec{u} = -\mu\vec{E} = -\vec{u}^{\infty}$, pero sin campo eléctrico externo aplicado, y

2) en un fluido en reposo pero bajo la acción del campo externo.

Las fuerzas calculadas en cada uno de los casos anteriores serán:

$$\vec{F}^{1} = \alpha\vec{u}^{\infty} \qquad (III.21^{1})$$

$$\vec{F}^{2} = \beta\vec{E} \qquad (III.21^{2})$$

Aplicando el principio de superposición, la fuerza que actúa sobre la partícula es la suma de las dos y ha de ser cero, por lo que

$$\mu = -\frac{\beta}{\alpha} \qquad (III.22)$$

Las constantes α y β se obtienen en la resolución de los problemas 1 y 2.

Simplificación del problema

Previamente a la resolución se efectúa una simplificación adicional basada en el hecho de que la movilidad no depende de las condiciones de contorno electrostáticas en la superficie de la partícula, ni de la constante dieléctrica de ésta. Esto es válido para campos eléctricos externos pequeños en comparación con los campos originados en la doble capa. A continuación se redefine la densidad de iones

$$n_i(r) = n_i^0(\infty)\exp\left(\frac{-z_i e}{kT}(\psi + \Phi_i + \vec{E}\cdot\vec{r})\right) \qquad (III.23)$$

donde se introduce la función Φ_i para eliminar del sistema de ecuaciones a resolver los cambios en la densidad de iones y potencial que resultan de cambios en las condiciones de contorno en la superficie de la partícula. Con esta nueva expresión para la densidad de iones, la perturbación será (linealizando la ecuación):

$$\delta n_i(r) = -\frac{z_i e n_i^0(r)}{kT}\delta\psi(r) - \frac{-z_i e n_i^0(r)}{kT}(\Phi_i(r) + \vec{E}\cdot\vec{r}) \qquad (III.24)$$

donde

$$n_i^0(r)=n_i^0(\infty)\exp\left(\frac{-z_i e}{kT}\psi^0(r)\right) \tag{III.25}$$

Si se sustituye la expresión obtenida para $\delta n_i(r)$ en el sistema de ecuaciones:

$$\nabla^2\delta\psi=\frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}\left[\delta\psi\sum_i z_i n_i^0+\sum_i z_i^2 n_i^0(\Phi_i(r)+\vec{E}\cdot\vec{r})\right] \tag{III.26a}$$

$$\eta\nabla^2\vec{u}-\nabla p=\rho^0\nabla\delta\psi+\sum_i ez_i\nabla n_i^0\Phi_i+\nabla\rho^0\vec{E}\cdot\vec{r} \tag{III.26b}$$

$$\nabla\cdot(\lambda_i n_i^0\vec{u}+ez_i n_i^0\vec{E}+z_i en_i^0\nabla\Phi_i)=0 \tag{III.26c}$$

Las condiciones de contorno son ahora:

$$\Phi_i(r\to\infty)\to 0$$
$$(\nabla\Phi_i+\vec{E})\cdot\hat{n}\Big|_{(r=a)}=0 \tag{III.27}$$

Puesto que la perturbación en el potencial solo interviene en la ecuación hidrodinámica (III.26b) como gradiente de un escalar, se puede eliminar aplicando el rotacional a la ecuación. La nueva ecuación,

$$\eta\nabla^2(\nabla\times\vec{u})=\sum_i ez_i\nabla\Phi_i\times\nabla n_i^0+\nabla\times(\rho^0\vec{E}) \tag{III.28}$$

junto con las ecuaciones (III.13) y (III.26c) y las condiciones de contorno (III.14) y (III.27) permiten resolver el problema sin utilizar la ecuación (III.26a).

Debido a la simetría y linealidad del problema se puede obtener información previa a la resolución sobre la forma de las funciones incógnita. Se introducen las funciones f (Landau 91), (Dhont 96) y ϕ_i relacionadas con la velocidad del fluido y con el potencial debido a cada especie iónica según se indica en las siguientes expresiones:

$$\vec{u}=\begin{cases}\nabla\times\nabla\times\left[f(r)\vec{u}^{\infty}\right]-\vec{u}^{\infty} & (1)\\ \nabla\times\nabla\times\left[f(r)\vec{E}\right] & (2)\end{cases} \tag{III.29}$$

$$\Phi_i(r) = \begin{cases} \phi_i(r)\vec{u}^{\infty} \cdot \hat{r}(1) \\ \phi_i(r)\vec{E} \cdot \hat{r}(2) \end{cases} \qquad \text{(III.30)}$$

La llave indica la opción para elegir la expresión (1) o (2) según qué subproblema se esté resolviendo.

Resolución

La resolución del sistema de ecuaciones se efectúa numéricamente para estas dos nuevas funciones sustituyendo las expresiones anteriores en (III.26c) y (III.28)

$$\frac{d^2\phi_i}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\phi_i}{dr} - \frac{2}{r^2}\phi_i = \left(\frac{z_i e}{kT} \quad \frac{d\psi^0}{dr}\right)\left[\frac{d\phi_i}{dr} - \frac{2}{r}\left(\frac{\lambda_i}{ez_i}\right)\left(\frac{df}{dr}\right) + \begin{cases} -\lambda_i / ez_i & (1) \\ 1 & (2) \end{cases}\right] \qquad \text{(III.31a)}$$

$$\eta\frac{d}{dr}\nabla^2\nabla^2 f = \frac{1}{r}\sum_{i=1}^{N} ez_i\left(\frac{dn_i^0}{dr}\right)\left[\phi_i + \begin{cases} 0 & (1) \\ r & (2) \end{cases}\right] \qquad \text{(III.31b)}$$

Y las condiciones de contorno:

$$\left.\frac{d^2 f}{dr^2}\right|_{\infty} = \frac{1}{r}\left.\frac{df}{dr}\right|_{\infty} = 0$$

$$\left.\frac{df}{dr}\right|_a = \begin{cases} -a/2 & (1) \\ 0 & (2) \end{cases} \qquad \text{y} \qquad \left.\frac{d^2 f}{dr^2}\right|_a = \begin{cases} -1/2 & (1) \\ 0 & (2) \end{cases} \qquad \text{(III.32a)}$$

$$\left.\frac{d\phi_i}{dr}\right|_a = \begin{cases} 0 & (1) \\ -1 & (2) \end{cases} \qquad \text{y} \qquad \left.\phi_i\right|_{\infty} = 0 \qquad \text{(III.32b)}$$

La resolución numérica del sistema de ecuaciones se realiza en los siguientes pasos:

i) resolución numérica de la ecuación de Poisson-Boltzmann para ψ^0.

ii) resolución del sistema (III.31) para f y ϕ_i

iii) cálculo de la fuerza sobre la partícula en cada uno de los dos problemas y, por tanto, determinación de la movilidad.

Esto último se lleva a cabo aplicando las ecuaciones hidrodinámicas que nos permiten obtener la fuerza sobre la partícula a partir del tensor de esfuerzos hidrodinámico σ_H

$$F = -\int_{S(V)} \sigma_H \cdot \hat{n} dS \qquad \text{(III.33)}$$

$$\sigma_H = -pI + 2\eta\left[(\nabla\vec{u}) - (\nabla\vec{u})^T\right] \qquad \text{(III.34)}$$

Como la integral para el cálculo de la fuerza F se evalúa sobre la superficie que envuelve a un volumen suficientemente grande que rodea a la partícula, la velocidad del fluido $\vec{u}$ se puede obtener a partir del comportamiento asintótico de la función f. Tras obtener la velocidad $\vec{u}$, sustituyendo en (20b) se obtiene la presión (también en su forma asintótica), y por último el tensor de esfuerzos. Integrando este último para cada problema se obtiene finalmente para la movilidad:

$$\mu = -\frac{C_{N+1}^{(2)}}{C_{N+1}^{(1)}} \qquad \text{(III.35)}$$

Las constantes C_{N+1} son los coeficientes que caracterizan el comportamiento asintótico de la función f:

$$f\big|_{r\to\infty} \approx C_{N+1} r + \frac{C_{N+2}}{r} \qquad \text{(III.36)}$$

La Conducción superficial

En el problema de la electroforesis, la conducción puede darse en la propia partícula y en la doble capa. El caso de una partícula conductora ya fue tratado por Henry (ver ecuaciones III.8 a III.11). Los mecanismos de conducción iónica asociados a la doble capa pueden dividirse en dos categorías: movimientos de cargas en la parte difusa de la doble capa (polarización) y movimientos tangenciales (paralelos a la superficie) de cargas en la parte externa o interna de la superficie de deslizamiento.

En el caso más sencillo, ya considerado en las teorías clásicas, se producen en general movimientos de cargas en la parte difusa de la doble capa, con lo que ésta queda polarizada una vez alcanzado el estado estacionario. Este efecto (de relajación) debido al campo externo se considera una pequeña perturbación, es decir, se linealiza para poder abordar su tratamiento.

Un segundo tipo de conducción se debe al movimiento tangencial de las cargas que tiene lugar sobre la superficie de la partícula o la unidad cinética. A este tipo de conducción se la denomina conducción superficial. Una primera aproximación para considerar la conducción sobre la superficie se obtiene al generalizar la expresión de Henry (III.11) incluyendo el parámetro conductividad superficial específica λ_S:

$$\lambda = \frac{1 - \kappa' - 2\kappa'_S}{2 + \kappa' + 2\kappa'_S}; \qquad \kappa' = \frac{\lambda_p}{\lambda_0} \qquad \kappa'_S = \frac{\lambda_s}{a\lambda_0} \tag{III.37}$$

Este tratamiento es válido cuando la conducción superficial tiene lugar en una capa de espesor muy pequeño en comparación con el radio de la partícula. Para valores bajos de κa, utilizar la expresión (III.37) en vez de la (III.11) supone aumentar el error cometido en el cálculo de la movilidad (III.8).

Si se considera que este fenómeno de conducción superficial tiene lugar sobre la superficie de deslizamiento, se puede relacionar λ_S con el potencial zeta. Bikerman obtuvo una aproximación considerando una capa difusa plana (Bikerman 78), que permitiría comparar información sobre la doble capa difusa obtenida mediante medidas de conductividad y electroforéticas.

Dukhin y sus colaboradores desarrollaron un tratamiento alternativo (denominado tratamiento de la doble capa polarizada) para la electroforesis de partículas esféricas y doble capa delgada ($\kappa a > 20$). Primero se justificó que para valores grandes de κa los iones de la doble capa están en equilibrio local con el resto del fluido (neutro), para después incorporar una corrección a la ecuación de Smoluchowski. Asumiendo la condición de equilibrio local, el flujo por difusión desde la parte externa de la doble capa es el mismo para iones y contraiones, mientras que el flujo debido a la electromigración es igual en magnitud pero de signo opuesto para cada especie. Por tanto, hay una transferencia neta de contraiones (conducción superficial) hacia una zona de la doble capa difusa. Este flujo tangencial de iones es inherente a la electroforesis, pues es consecuencia de la aplicación de un campo externo.

El efecto de la polarización (conducción) en la doble capa se plantea de nuevo en dos etapas: conducción en la región difusa, fuera de la superficie de deslizamiento, y conducción en la región difusa dentro de la superficie de deslizamiento.

En adelante la relación μ-ζ se escribirá en función de las variables adimensionales:

$$\tilde{\mu} = \frac{3\eta e}{2\varepsilon kT}\mu, \qquad \tilde{\zeta} = \frac{e}{kT}\zeta$$

1) Conducción en la región difusa.

Dada la aproximación de doble capa delgada, se puede considerar la ecuación obtenida para este caso como una corrección a la ecuación de Smoluchowski debida a la polarización (Dukhin 70):

$$\tilde{\mu} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta} - 6\left(\frac{\tilde{\zeta}\mathrm{M}\,\mathrm{senh}^2(z\tilde{\zeta}/4) + \left[2z^{-1}\mathrm{M}\,\mathrm{senh}(z\tilde{\zeta}/2) - 3m\tilde{\zeta}\right]\ln\cosh(z\tilde{\zeta}/4)}{\kappa a + 8\mathrm{M}\,\mathrm{senh}^2(z\tilde{\zeta}/4) - (24m/z^2)\ln\cosh(z\tilde{\zeta}/4)} \right) \qquad \text{(III.38)}$$

con $M = 1 + 3m/z^2$, y

$$m = m^+ = m^- = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon}{\eta D}\left(\frac{kT}{e}\right)^2 \qquad \text{(III.39)}$$

es el coeficiente adimensional de arrastre viscoso de los iones (no se distingue entre coiones y contraiones).

El primer término de (III.38) es la relación de Smoluchowski, y el segundo representa la influencia de la polarización. Esta expresión se ha deducido bajo la condición de doble capa delgada y sin restricciones para el valor del potencial. De su comparación con otras teorías se puede concluir que la expresión es válida para $\kappa a > 20$.

2) Conducción en la región interior a la superficie de deslizamiento: conducción superficial anómala.

Si el plano de deslizamiento no coincide con el plano exterior de Helmholtz, es posible considerar la conducción iónica en esa región, delimitada por las dos superficies; el potencial en la interna es ψ_d (difuso) y en la externa es ζ. A esta corriente se le denomina conducción superficial anómala, y reduce el valor de la movilidad electroforética para un determinado valor del potencial zeta. La ecuación para la movilidad es ahora (Semenikhin 75):

$$\tilde{\mu} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta} - \frac{3}{2}\left(\frac{\tilde{\zeta}\left[4\mathrm{M}\,\mathrm{senh}^2(z\tilde{\zeta}/4) + 2g_1\right] + \left[2z^{-1}\mathrm{M}\,\mathrm{senh}(z\tilde{\zeta}/2) - 3m\tilde{\zeta} + 2g_2\right]4\ln\cosh(z\tilde{\zeta}/4)}{\kappa a + 8\mathrm{M}\,\mathrm{senh}^2(z\tilde{\zeta}/4) - (24m/z^2)\ln\cosh(z\tilde{\zeta}/4) + 4g_1} \right) \qquad \text{(III.40)}$$

donde

$$g_1 = p\left[\cosh(\tilde{\psi}_d/2) - \cosh(\tilde{\zeta}/2)\right]$$

$$g_2 = p\left[\mathrm{senh}(\tilde{\psi}_d/2) - \mathrm{senh}(\tilde{\zeta}/2)\right] \qquad \text{(III.41)}$$

siendo p la relación entre los coeficientes de difusión de los contraiones cerca de la superficie de la

partícula y en el seno de la disolución.

Para valores de los potenciales adimensionales superiores a 2, la ecuación (III.40) se puede simplificar a:

$$\tilde{\mu} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta}\left(\frac{1+\frac{4R_{el}}{\tilde{\zeta}}\ln\cosh(z\tilde{\zeta}/4)}{1+2R_{el}}\right) \qquad \text{(III.42)}$$

donde

$$R_{el} = \frac{\lambda_s}{a\lambda} = \frac{\exp(\psi_d/2)+3m\exp(\tilde{\zeta}/2)}{\kappa a} \qquad \text{(III.43)}$$

cuantifica el efecto de la conductividad superficial anómala (Dukhin 74, Baran 81).

El potencial difuso se puede calcular bajo ciertas restricciones a partir de la densidad superficial de carga (Baran 81):

$$\sigma_d = \left(\frac{2\varepsilon n kT}{\pi}\right)^{1/2}\left[\operatorname{senh}(z\tilde{\psi}_d/2)+\frac{2}{\kappa a}\tanh(z\tilde{\psi}_d/4)\right] \qquad \text{(III.44)}$$

donde se asume una estructura difusa para la doble capa, se supone el potencial difuso igual al superficial, y se incluye una corrección por curvatura de la superficie.

Contribuciones recientes

Aunque las teorías de O'Brien-White y Dukhin-Semenikhin son utilizadas para obtener el potencial zeta, hay algunas contribuciones recientes a la teoría de la electroforesis que conviene destacar.

Mangelsdorf y White (Mangelsdorf 90) revisaron y ampliaron la teoría de O'Brien-White, modificando las ecuaciones para permitir el movimiento lateral de iones (conducción) en la capa de Stern. Como consecuencia de este modelo "dinámico" de la capa de Stern la movilidad disminuye (para cualquier tipo de isoterma de adsorción elegido). El inconveniente principal es el gran número de parámetros necesarios para conocer la influencia de la conductividad superficial.

Otros autores (Shubin 93) propusieron el modelo de la triple capa eléctrica (TLM), que básicamente se corresponde con la figura III.1, para interpretar las medidas de movilidad

electroforética. En la publicación citada se estudia la movilidad y la conductividad compleja de un látex con grupos carboxilo. Se concluye que el mecanismo que subyace en el TLM es que el potencial zeta se mide en el plano exterior de Helmholtz, y la conducción superficial tiene lugar en la capa de Stern.

Una reciente contribución (Minor 97) presenta un nuevo e interesante método para la medida de movilidad: dado que al aplicar un campo eléctrico, la respuesta de la partícula es mucho más rápida que la del fluido, a frecuencia suficientemente elevada se puede suprimir el efecto de la electroósmosis. Los autores muestran que el perfil parabólico de velocidades obtenido según la posición en el capilar, se convierte en un valor constante (e igual al alcanzado en los niveles estacionarios) cuando se aumenta la frecuencia. Esto presenta un interés experimental, puesto que pudiendo controlar la frecuencia del campo aplicado se exige menos precisión en la óptica y el alineamiento de los dispositivos de medida. Sin embargo, este mismo efecto se puede aplicar a la partícula y su doble capa, por lo que lo más interesante radica en la expresión obtenida para la movilidad en función de la frecuencia, el potencial zeta y un parámetro relacionado con la conductividad superficial. Esta expresión tiene claramente dos límites: para frecuencias bajas se tiene la relación de Dukhin-Semenikhin, y para frecuencias altas se tiene una expresión análoga a la de Henry-Booth salvo por un término que refleja la conducción dentro de la superficie de deslizamiento. Si se realizan medidas de movilidad en este intervalo de frecuencias, se puede obtener mucha y fiable información. De la frecuencia de relajación se puede obtener el radio de la partícula conocidos los coeficientes de difusión de los iones, y de los dos valores límite de la movilidad se puede obtener el potencial zeta y el parámetro que cuantifica la conducción dentro de la superficie de deslizamiento.

Como resumen de esta sección, hay que destacar que en el trabajo realizado se asume un modelo de Stern para la doble capa, y se utilizarán las relaciones de Smoluchowsi (ecuación III.6), O'Brien-White (ecuación III.35) y Dhukin-Semenikhin (ecuación III.42) para obtener el potencial zeta a partir de las medidas de movilidad. Con ello compararemos los potenciales obtenidos por aplicación de

a) la teoría primitiva válida para doble capa muy comprimida;

b) la teoría clásica que incluye los efectos de la polarización de la doble capa difusa "móvil", es decir, exterior a la superficie de deslizamiento; no hay restricciones en cuanto al valor del potencial o al espesor de la doble capa, y

c) la teoría que considera además la polarización de la región difusa entre el plano exterior de Helmholtz y la superficie de deslizamiento. Los iones de la capa de Stern no se mueven, no contribuyen a la conducción superficial, pero sí lo hacen los iones que definen el PEH dando lugar

a la conducción superficial anómala que reduce el valor de la movilidad para un determinado potencial zeta. La conducción anómala aumenta conforme lo hace la densidad de carga según la ecuación de Bikerman (Bikerman 78). En este último caso también se tiene una restricción: la teoría es aplicable para $\kappa a > 20$. Esta teoría aporta los potenciales zeta más elevados, dado que considera conducción tras la superficie de deslizamiento (Moleón 91). Sin embargo las diferencias entre los distintos potenciales van desapareciendo al comprimir la doble capa.

La obtención del potencial zeta a partir de medidas de movilidad electroforética mediante el uso de las distintas teorías, y el estudio comparativo de los valores obtenidos, busca la determinación detallada de la estructura de la doble capa. Para comprobar los resultados obtenidos para el potencial zeta se recurre a su determinación mediante otra técnica. En esta memoria, en cambio, se utilizará otro fenómeno electrocinético, el efecto electroviscoso, para contrastar los potenciales obtenidos de la electroforesis. El potencial zeta es un dato necesario para calcular el coeficiente electroviscoso primario, que a su vez se determina experimentalmente. Este dato experimental estará más o menos próximo a los distintos valores esperados teóricamente según qué potencial haya sido utilizado. La contrastación de los dos fenómenos, electroforesis y efecto electroviscoso, con la conexión del potencial zeta, permitirá aportar un nuevo enfoque al estudio de la doble capa. También debemos mencionar que este enfoque es relativamente novedoso pues, dadas las dificultades experimentales en la determinación del efecto electroviscoso, son pocos los trabajos que se han planteado un estudio electrocinético desde esta perspectiva.

III.3.- RESULTADOS

III.3.1.-LÁTEX CARBOXILO

Movilidad electroforética

La figura III.2 muestra la movilidad electroforética frente a la concentración de electrolito (NaCl) para distintos pHs (5, 6, 7, 8 y 10). El valor 5 se obtuvo ajustando con HCl, el valor 6 es en realidad pH libre (en torno a 5'8); el resto de valores se obtuvieron tamponando. La densidad de carga superficial cambia con el pH del medio (recordar figura II.6, capitulo II). Sin embargo, no se produce ningún otro efecto sobre el tamaño o cualquier propiedad superficial, ya que los grupos carboxilo provienen del iniciador, y el único monómero es el poliestireno.

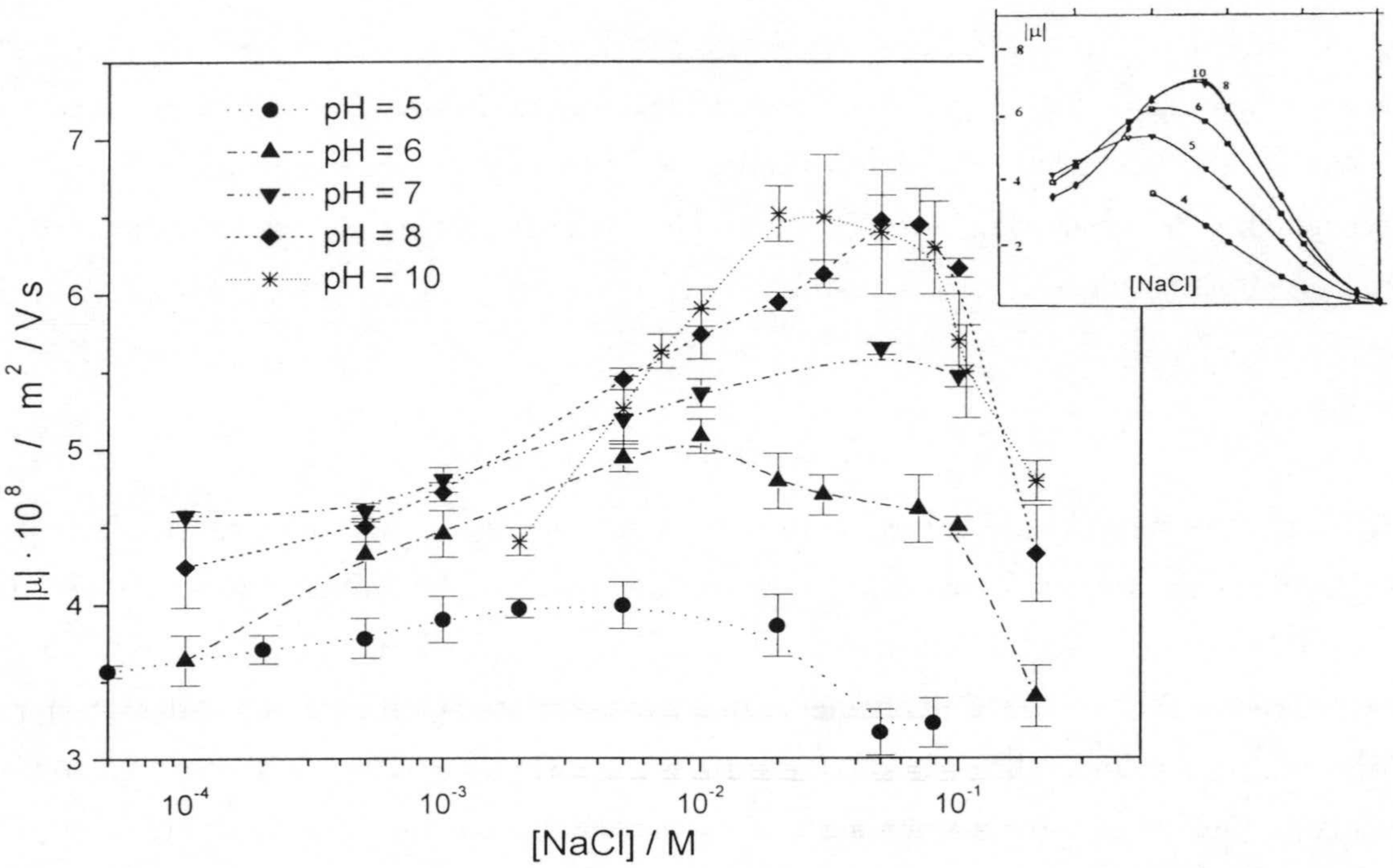


Figura III.2. Movilidad electroforética del látex carboxilo en función de la concentración de electrolito para distintos pH.

En primer lugar, las movilidades aumentan conforme lo hace el pH (y por tanto la carga superficial), como es lógico a priori. Pero conviene recordar estudios previos en los que sistemas de diferente carga tienen valores de movilidad similares. Por ejemplo, para sistemas con funcionalidad sulfonato y látex catiónicos se han encontrado este tipo de aparentes contradicciones: sistemas de tamaño similar, con distinta carga pero movilidad similar (Hidalgo-Álvarez 86, de las Nieves 91); e incluso sistemas que, presentando mayor carga superficial que otros, tienen valores inferiores de la movilidad (Bastos 93, Peula-Garcia 97). Esto se atribuyó en un

principio a la presencia, como consecuencia del proceso de síntesis, de una capa de polímero soluble que cubre las partículas y desplaza el plano de cizalladura, y por tanto disminuye el potencial zeta y la movilidad. Esta posibilidad será tratada en el estudio del látex sulfonato, pero por ahora nos interesa aclarar que el látex carboxilo se ha sintetizado mediante polimerización en emulsión convencional, sin segunda inyección, por lo que en principio no se dan las condiciones para que exista esa capa de polímero. Además para distintos pHs comparamos el mismo sistema en diferentes condiciones, no diferentes sistemas preparados añadiendo distinta cantidad de comonómero iónico. En cualquier caso, el comportamiento de la movilidad (carga electrocinética) para distinta densidad superficial de carga presenta en general el comportamiento esperado. Este resultado confirma la importancia del método de preparación en el comportamiento final de las partículas de látex.

Otro hecho destacable es la aparición de un máximo en todas las curvas movilidad versus concentración de electrolito. En prácticamente la totalidad de los estudios sobre movilidad aparece el máximo, y se ha escrito mucho sobre su posible explicación, siendo tres las propuestas más debatidas: "hairy layer", adsorción de coiones, y conductividad superficial (Hidalgo-Álvarez 91, 96). En general, aunque aún hay controversia, se puede decir que dependiendo del sistema experimental, y del proceso de síntesis, algunas de las explicaciones se pueden aceptar o descartar como causa del máximo.

Hairy layer

Ya se ha cuestionado la posible presencia de una capa de polímero cubriendo la partícula. Como técnica para detectar dicha capa, a varios sistemas se les ha aplicado un tratamiento térmico, (Wu 96, Bastos-Gonzalez 96, Dunstan 93, Seeberg 95), pero para los látex carboxilo no se puede concluir de estos estudios inequívocamente que exista (Bastos-Gonzalez 96). Además, durante los estudios realizados con el látex carboxilo utilizado en este trabajo se han llevado a cabo medidas de tamaño mediante espectroscopía de fotocorrelación en función de la concentración de electrolito, pero no se ha encontrado tendencia clara alguna en los resultados, por lo que no se puede postular la hipotética "compresión" de la capa de polímero.

En la figura III.3 se muestran algunos de los datos obtenidos en la medida de tamaños (PCS, Zetamaster). La gráfica en la esquina superior muestra los tamaños promediados para las distintas concentraciones de sal en función del pH. Parece que a pH 5 el tamaño es algo mayor, lo que puede deberse a la presencia de agregados. Si existiese alguna tendencia relacionada con cambios en la conformación de una capa superficial de polímero sería la contraria, es decir, encontraríamos tamaños mayores a pH mayor, que es cuando los grupos superficiales presentarían repulsión. Para pH 5 y 8 se muestra la variación de tamaño en función de la concentración de NaCl, y tampoco hay una tendencia clara que permita afirmar una disminución de tamaño.

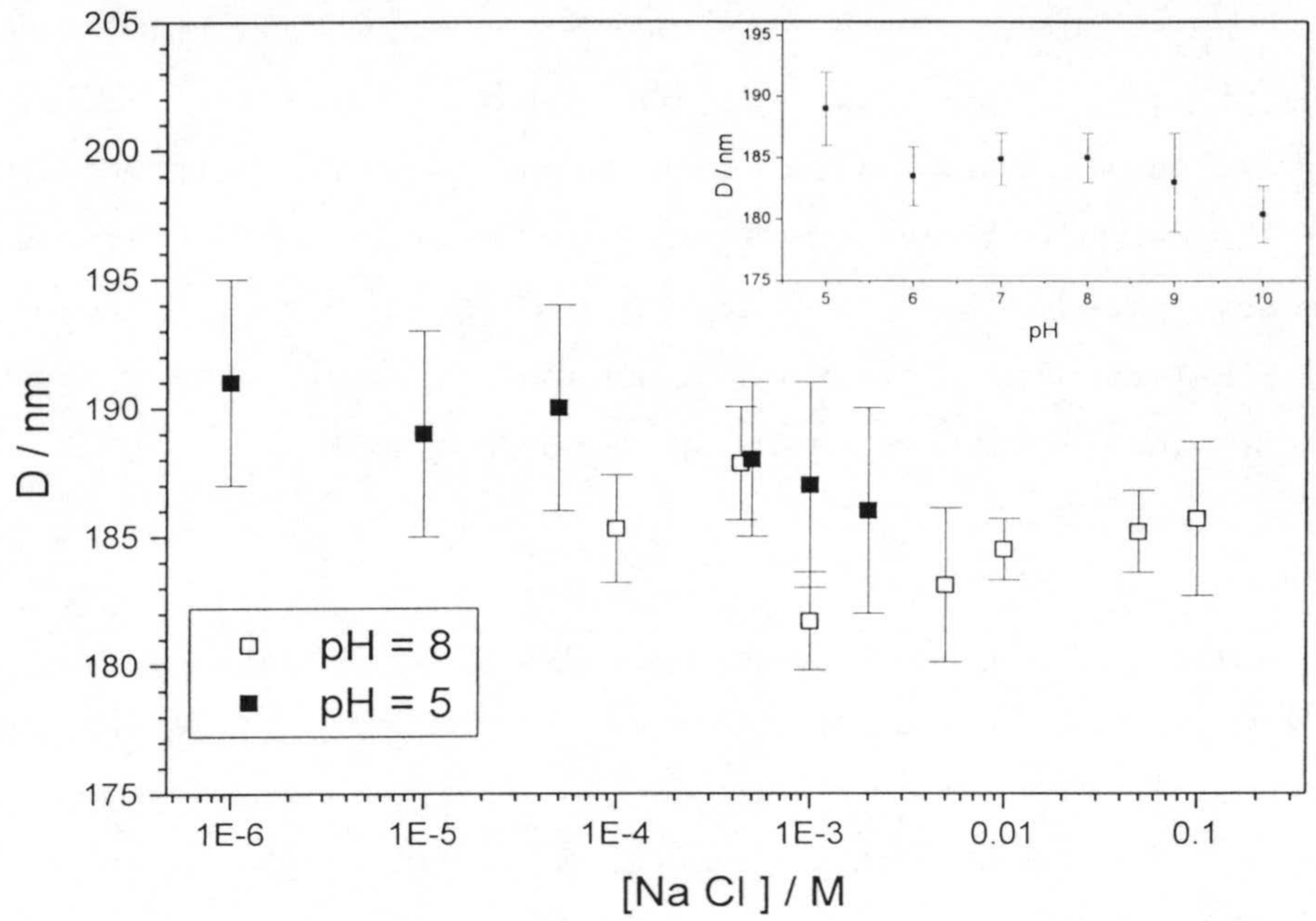


Figura III.3. Influencia del pH y la concentración de electrolito en el tamaño del látex carboxilo.

En este punto recordamos las contribuciones de Rowell y colaboradores relacionadas con la "huella" hidrodinámica y electroforética (Marlow 88, Marlow 91, Prescott 93). En particular, destacamos que los autores encuentran una característica común en los látex de poliestireno comerciales estudiados: la tendencia del tamaño a crecer conforme disminuye la conductividad del medio (Prescott 93). No se da en este caso ninguna explicación, aunque en un artículo previo (Marlow 91) se postula un desplazamiento en el plano de cizalladura para justificar el máximo encontrado en los valores de la movilidad electroforética frente a la concentración iónica. De hecho se encuentra teóricamente un desplazamiento en dos etapas, situándose el plano desde 0.5 nm hasta 1-2 nm y sufriendo después un desplazamiento más brusco hasta unos 9 nm. Esto supondría un cambio en el tamaño hidrodinámico del orden de un 2%, para las partículas de su látex carboxilo, que los propios autores consideran de difícil detección mediante PCS. En cualquier caso, se sugiere un mecanismo explicativo de este fenómeno. A elevada concentración de electrolito las cadenas que pueda haber en la superficie (el látex es comercial, aunque se señala que no tiene emulsificantes) están colapsadas. Al disminuir la concentración estas cadenas, que contienen grupos carboxilo que experimentan repulsión, se extienden causando el desplazamiento del plano de cizalladura. Pero conforme ocurre este proceso aparece un mecanismo adicional. Entre la superficie de la partícula y la de deslizamiento se tiene un volumen creciente en el que se producirá conducción iónica (superficial). Esto quizá implica que el descenso en la movilidad se debe en primer lugar al desplazamiento del plano de cizalladura, y en segundo lugar a la aparición de conducción superficial.

Además, los autores mencionados (Marlow 91) calculan teóricamente las curvas de movilidad (modelo de Gouy-Chapman y teoría de O'Brien-White) frente a la presencia iónica en el medio para distintos pHs para un látex carboxilo, obteniendo resultados muy similares a los presentados en la figura 2 de esta memoria. 1) La movilidad tiene mayor valor (absoluto) conforme aumenta el pH, pero las curvas se cruzan a baja concentración iónica. 2) El incremento de la movilidad con el pH cesa para pH > 8. 3) El máximo encontrado en la movilidad (para todos los pHs superiores a 4) se desplaza hacia mayor concentración iónica conforme aumenta el pH. Estos datos corresponden a la gráfica insertada en la parte superior de la figura III.2.

Aproximación de coiones

También se considera que la causa de que exista un incremento de movilidad conforme aumenta la concentración de electrolito es el acercamiento de coiones a la superficie, con el consiguiente incremento del potencial electrocinético (Elimelech 90, Voegtli 91, Zukowski 86). Elimelech y O'Melia (Elimelech 90) ya encontraron que el máximo en la movilidad aparecía a mayores concentraciones de electrolito para sistemas con mayor carga superficial, aunque no se dio ninguna explicación. En la figura III.2 se puede observar claramente esa misma tendencia. Al incrementar la concentración de electrolito, los coiones se aproximan a la partícula incrementando el potencial. Por otro lado, los contraiones neutralizan la carga y la doble capa se comprime. Estos dos mecanismos opuestos causan el máximo, puesto que el primero predomina en la parte ascendente de la curva. Si el máximo se alcanza cuando los contraiones y la neutralización de la carga pasan a ser dominantes, parece lógico que cuanto mayor sea la carga superficial inicial, más contraiones son necesarios, y por lo tanto el máximo se desplaza hacia mayores concentraciones de electrolito. En la figura III.2 ocurre así excepto para pH 10, pero en este caso la carga superficial es muy grande (22.2±0.3 $\mu C /cm^2$) por lo que los coiones encuentran una mayor repulsión para aproximarse a la partícula. Un estudio reciente sobre la estabilidad coloidal de este látex (Puertas 99), también sugiere la posibilidad de adsorción de coiones, favorecida cuando la partícula se descarga.

Conductividad superficial

Este fenómeno, ya descrito en el apartado de teoría anterior, implica que para baja concentración de electrolito, el dipolo inducido como consecuencia de la polarización de la doble capa retarda el movimiento de la partícula. Este efecto disminuye al aumentar la concentración de electrolito, lo que conllevaría un incremento en la velocidad de la partícula. Cuando la concentración es suficientemente elevada, este efecto es superado por el apantallamiento de carga, con lo que se alcanza el máximo. Esta es la única causa posible para el máximo que se tiene en cuenta explícitamente en un modelo teórico, que podemos usar para obtener el potencial zeta. Hay

trabajos previos que aceptan esta explicación para el comportamiento de la movilidad (Hidalgo-Álvarez 86, Baran 81, Moleón-Baca 91, Hidalgo-Álvarez 92) pero en otros casos específicos (por ejemplo para doble capa delgada) se descarta que tenga lugar la conducción superficial (Midmore 96).

Potencial zeta

La figura III.4 muestra los potenciales zeta obtenidos mediante la teoría de conversión de O'Brien-White. Para pHs 8 y 10 aún se mantiene el máximo en las curvas, y en la misma posición en la que aparece en las curvas de movilidad.

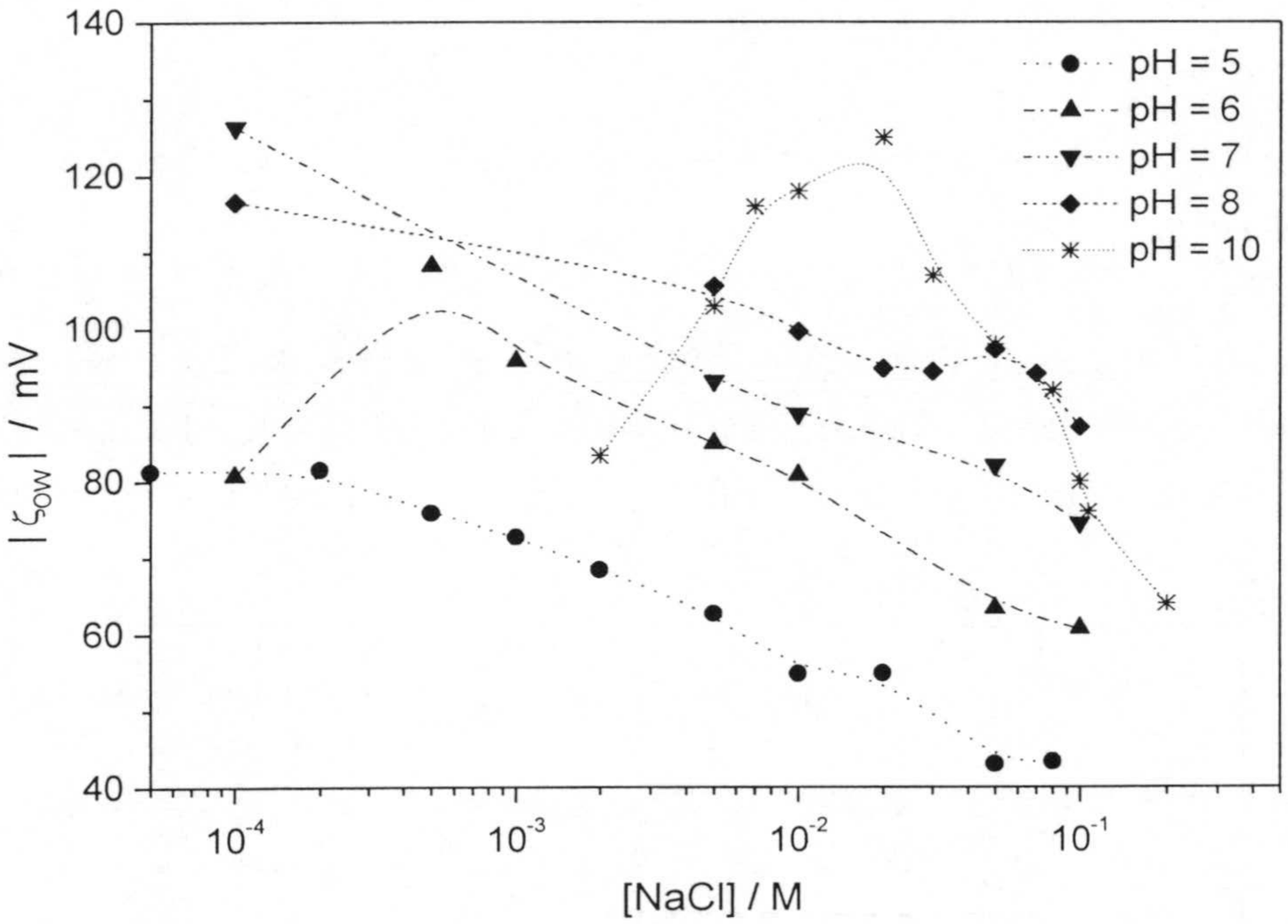


Figura III.4. Potenciales zeta obtenidos mediante la teoría de O'Brien-White para el látex carboxilo.

La figura III.5 muestra los potenciales zeta obtenidos mediante la teoría de Dukhin-Semenikhin. Hay claramente una tendencia descendente en todo el intervalo de pHs estudiados, excepto para pH 10 y 6, aunque el máximo esté mucho más suavizado que el mostrado en la figura III.3. En principio, esto puede sugerir que el incremento en movilidad puede ser debido a la conducción superficial, más importante para mayor densidad de carga. Por tanto, al utilizar una teoría que considera el efecto de la conducción superficial, el máximo en movilidad se elimina al convertir a potencial zeta.

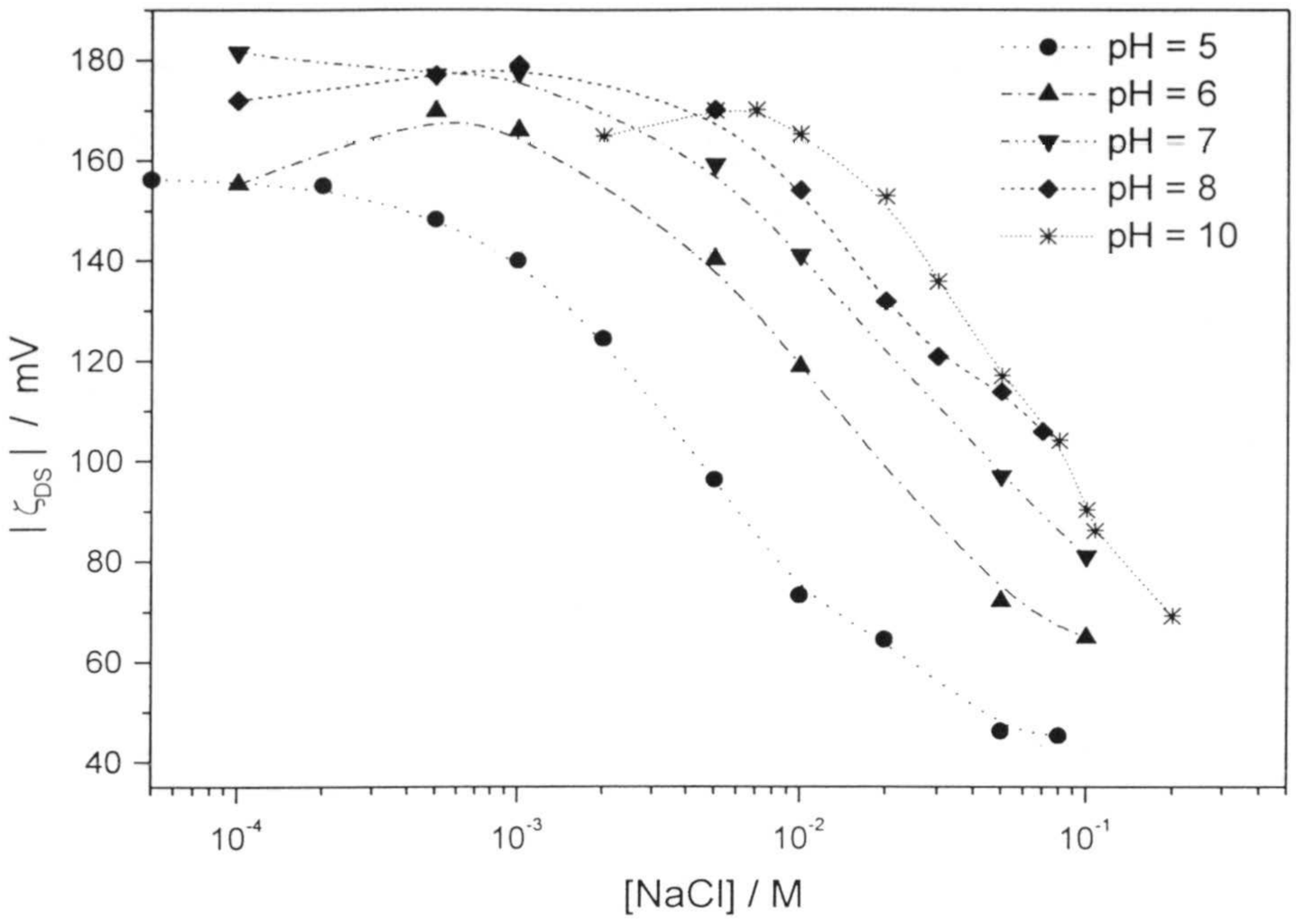


Figura III.5. Potenciales zeta obtenidos mediante la teoría de Dukhin-Semenikhin para el látex carboxilo.

En cuanto al potencial difuso, para valores elevados de κa coincide con el potencial zeta para pH 5, cuando la partícula está poco cargada. Para los restantes pHs los dos potenciales no llegan a converger (figura III.6), aumentando las diferencias al ser más elevada la carga superficial.

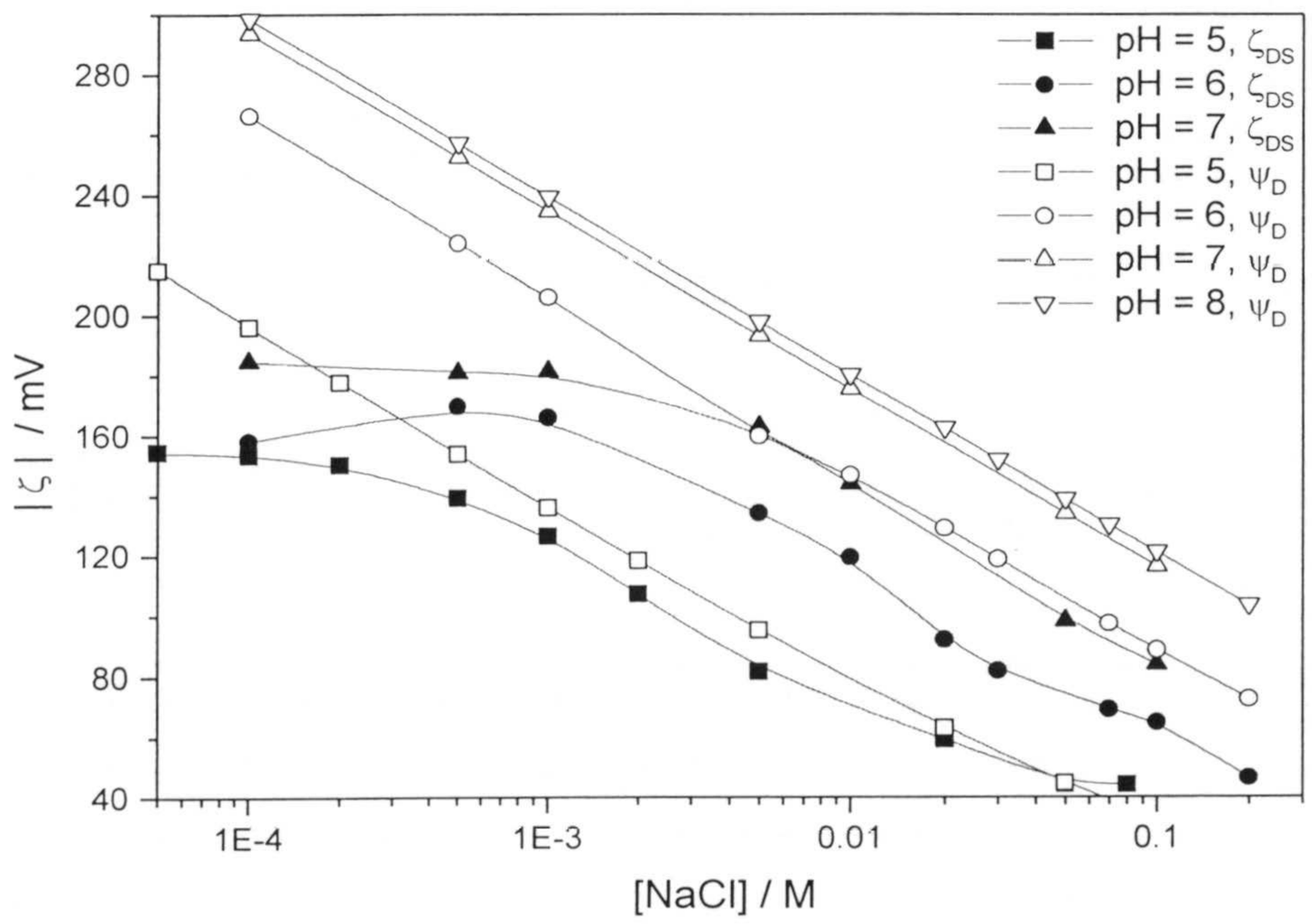


Figura III.6. Potencial difuso (símbolos abiertos) para el látex carboxilo. Se incluye por comparación el potencial zeta (símbolos sólidos).

Es importante destacar que para los pHs mayores, a baja concentración de electrolito la movilidad alcanza valores inferiores a los alcanzados a pH más ácidos, cuando el sistema está menos cargado. Esta aparente contradicción casi desaparece al convertir a potenciales zeta mediante esta teoría. Ello parece reafirmar que esos valores tan bajos de movilidad eran debidos a una elevada conducción superficial (que supone un efecto de retardo en el movimiento de la partícula).

Si se estudia el factor R_{el} (ecuación III.43) que cuantifica la conducción superficial (figura III.7), se puede apreciar que para un valor dado de κa, crece conforme crece el pH, pero prácticamente no hay diferencias para pHs superiores a 7, lo que confirma que a pHs básicos la partícula está ya casi completamente cargada y la polarización ha alcanzado su valor máximo. Por otra parte, este factor disminuye más rápidamente a pH 5 y lo hace más lentamente conforme aumenta el pH (los elevados valores encontrados para bajo κa no deben interpretarse como exactos, puesto que la teoría es válida para valores de $\kappa a \geq 20$). Este hecho se puede correlacionar de nuevo con la presencia del máximo en la movilidad: un incremento más abrupto en el tramo ascendente y un máximo alcanzado a mayor κa, se corresponde con mayores valores del factor R_{el} y disminución más lenta de éste. Por tanto, la conducción superficial explica de forma lógica el comportamiento de la movilidad electroforética para este sistema.

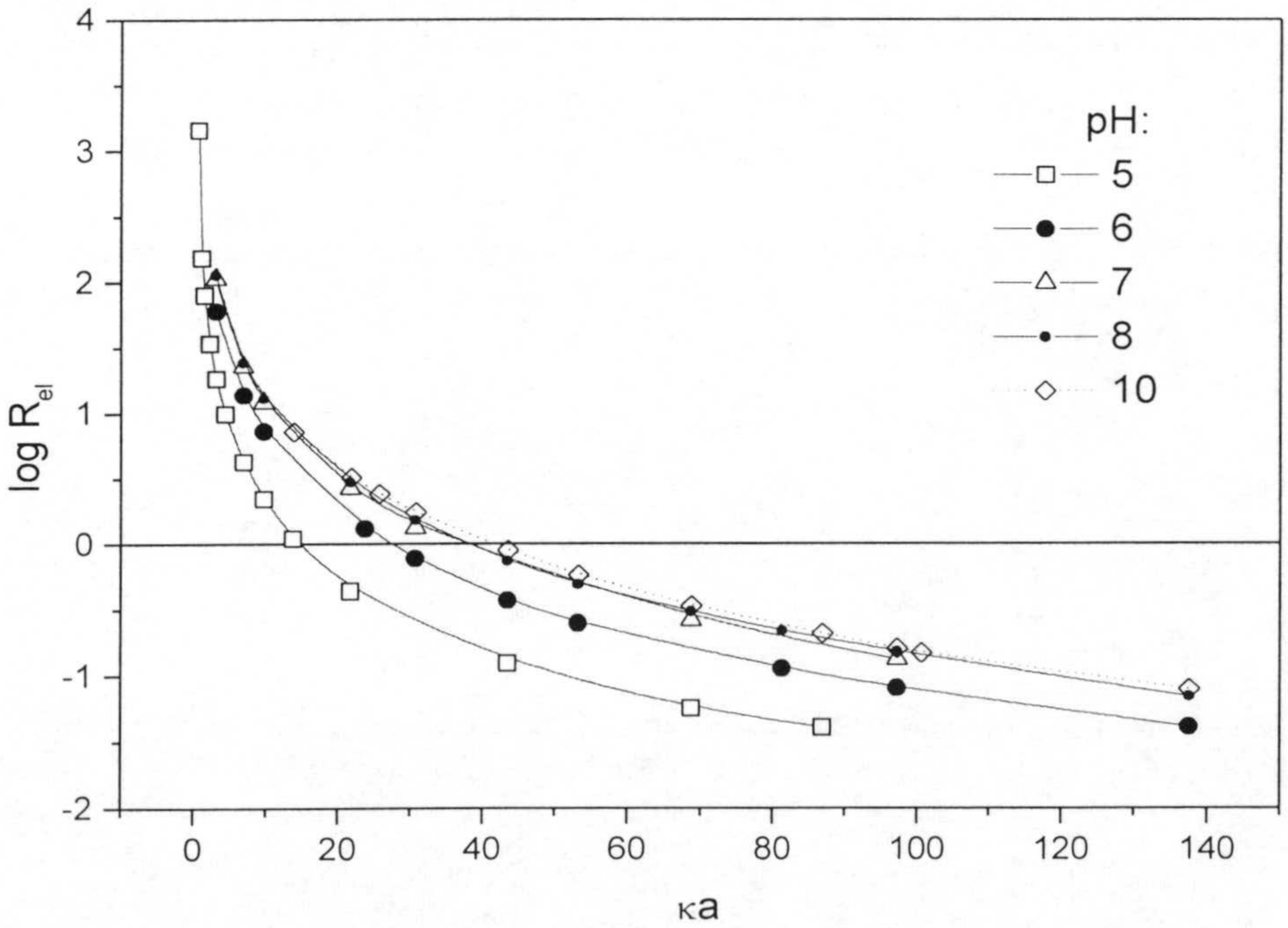


Figura III.7. Factor R_{el} para el látex carboxilo

De este análisis de los datos de movilidad y potencial se puede concluir por tanto, que para entender el comportamiento electrocinético de las partículas coloidales, además de la teoría electrocinética clásica, se deben considerar otros fenómenos, como la aproximación de coiones a la superficie de la partícula y la conducción superficial. Para este látex carboxilo, en concreto, es posible que tenga lugar la aproximación de coiones, y también la conducción superficial, lo cual se ha tenido en cuenta en la teoría de conversión utilizada. En el posterior estudio sobre la determinación del efecto electroviscoso, se discutirá de nuevo sobre el mecanismo subyacente en este comportamiento electrocinético y sobre el conveniente uso de una u otra teoría de conversión.

III.3.2.-LÁTEX SULFONATO

Para el látex sulfonato la movilidad no depende del pH. La figura III.8 muestra las medidas realizadas para comprobar este hecho. Se han utilizado tampones y una concentración 0.01 M de NaCl, para evitar inhomogeneidades en la presencia iónica en el medio. La conductividad indicada de cada muestra corrobora este hecho. No hay tendencias en los valores de movilidad con el pH del medio, lo que era de esperar puesto que la valoración dio como resultado la presencia de grupos tipo ácido fuerte exclusivamente. Sólo a pH 4 se encuentra un descenso significativo de movilidad, lo que es usual para un látex de estas características (Bastos 93).

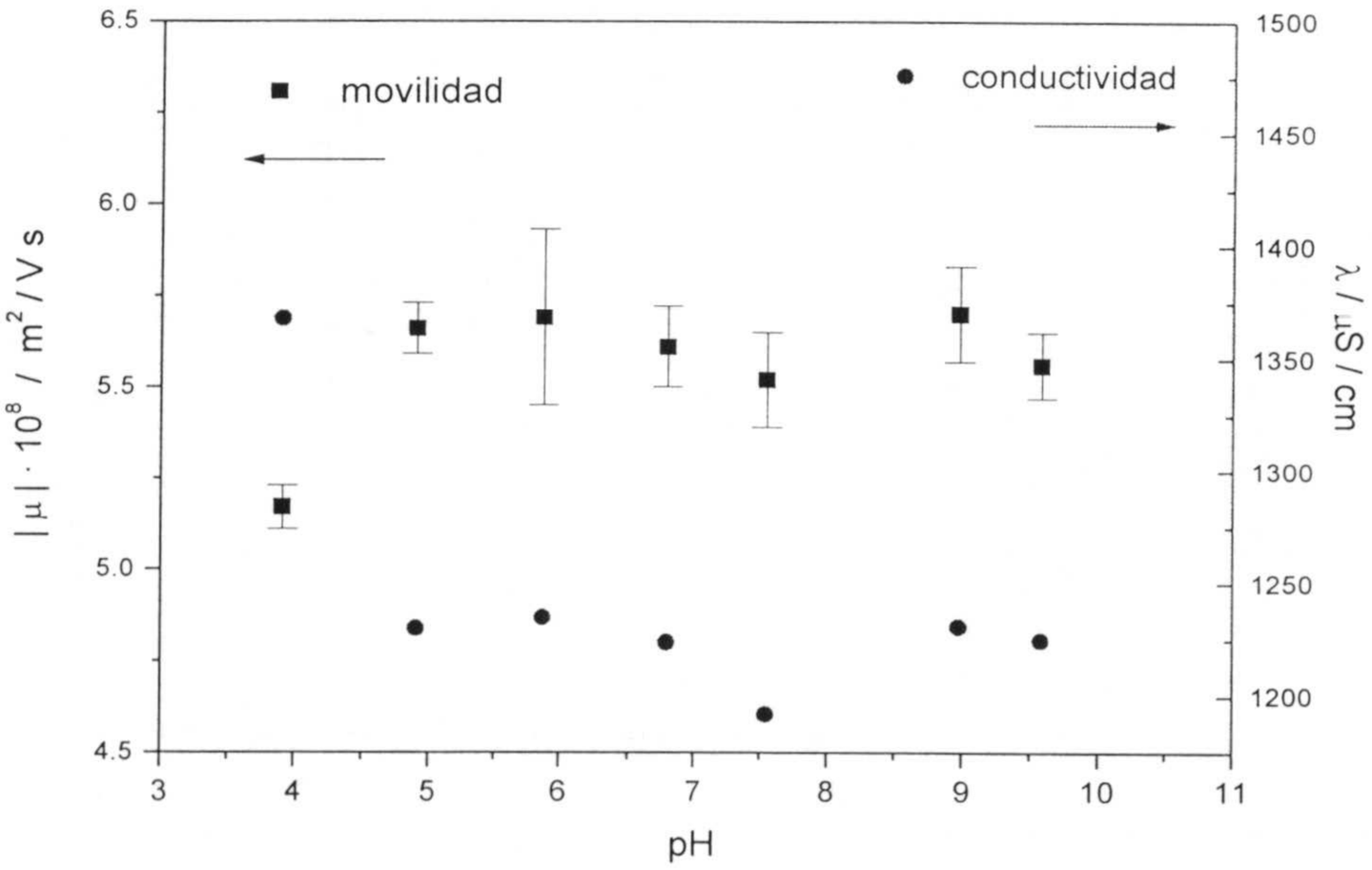


Figura III.8. Movilidad electroforética del látex sulfonato en función del pH .

La movilidad en función de la concentración de electrolito se ha determinado para cuatro tipos distintos de electrolito: NaCl, $MgSO_4$, $CaSO_4$ y $CaCl_2$, con el objetivo de estudiar la

influencia del tipo de iones que forman la doble capa en el comportamiento electrocinético de las partículas. Los resultados se muestran en la figura III.9. Se observan cuatro curvas similares, con tres zonas o regiones diferentes delimitadas por un mínimo y un máximo. De nuevo aparece el máximo ya tratado extensamente.

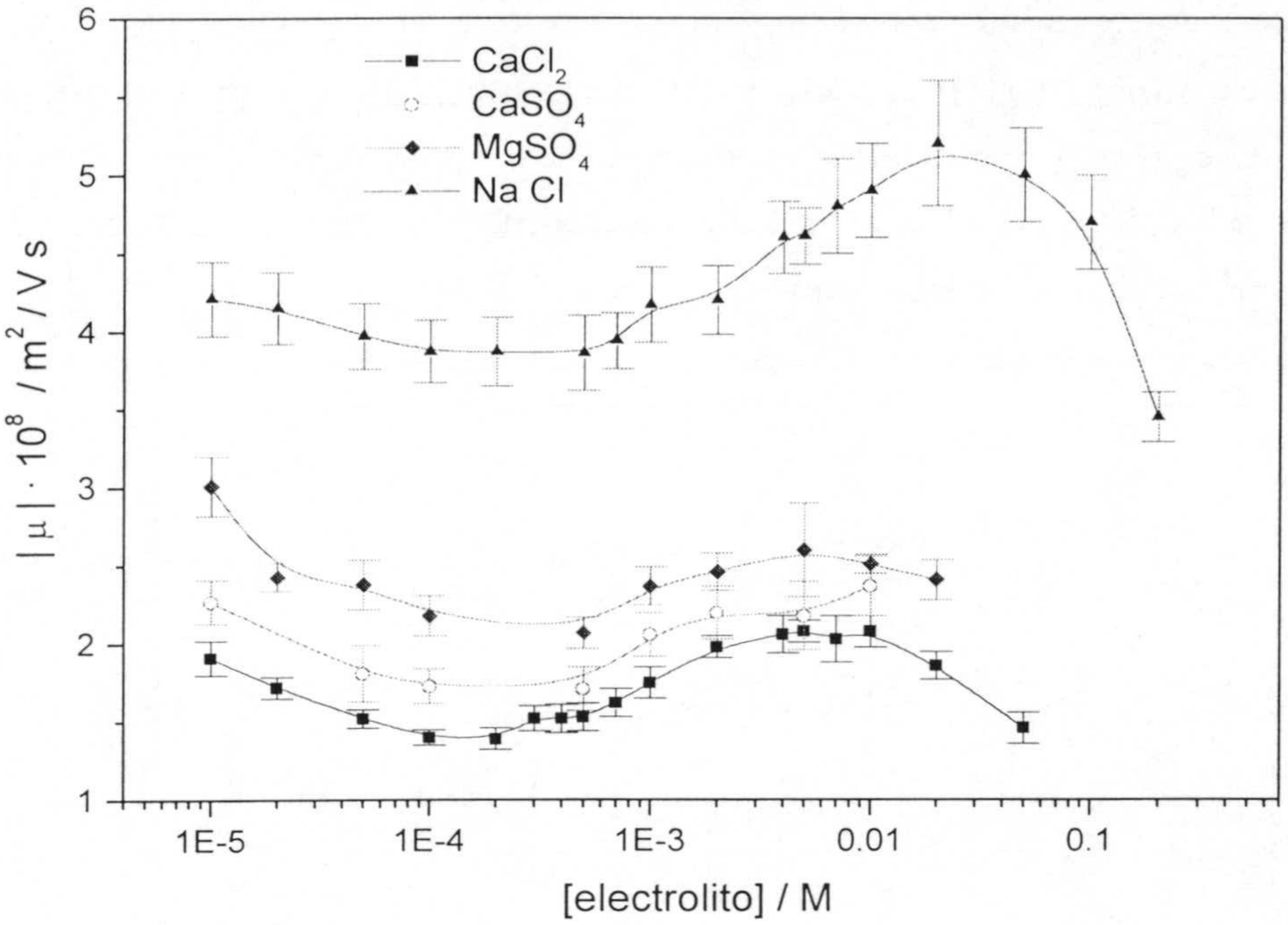


Figura III.9. Movilidad electroforética del látex sulfonato en función de la concentración para distintos electrolitos

Según Elimelech y O'Melia (Elimelech 90), la primera región (I) descendente de la curva de movilidad es debida a que los contraiones neutralizan la carga. En la región ascendente (II), los coiones pueden aproximarse ahora a la partícula produciendo un incremento de potencial (negativo en este caso) que supera a la reducción del potencial electrocinético. Finalmente, el último tramo de la curva (región III) se debe al comportamiento clásico de neutralización de la carga y compresión de la doble capa. Estos autores no obtenían la primera región para electrolitos 1/1 y comentaban que ello se debía a que los contraiones eran menos efectivos en la reducción del potencial. En la figura III.9 se muestran medidas realizadas por debajo del límite inferior (10^{-4} M) de dichos autores. En ellas se aprecia para el electrolito 1/1 (NaCl) la aparición de un mínimo, aunque poco pronunciado. Esto confirma la idea de que esta primera región se debe a la presencia de contraiones. Como los Na^+ tienen la menor valencia, su efecto es menos importante, y el apantallamiento de la carga es menos efectivo, dando mayores valores de movilidad.

Según la figura III.9, el mínimo en la movilidad se alcanza entre 2 y $5 \cdot 10^{-4}$ M, y no es posible hacer distinciones entre los distintos electrolitos, aunque la tendencia parece ser que se

alcanza antes, cuanto menor sea. Sin embargo el máximo parece alcanzarse para $2 \cdot 10^{-2}$ M para el NaCl y un poco antes (en torno a $5 \cdot 10^{-3}$ M) para los demás electrolitos.

En la figura III.10 se representan los valores de movilidad en función del radio electrocinético, κa, para intentar tener en cuenta la influencia del espesor de la doble capa, mas que el tipo concreto de iones que la constituyen. En este caso encontramos que el máximo de movilidad ocurre en torno a κa=60 para todos los electrolitos. Ello confirma al menos que la última región de descenso en la movilidad comienza para cualquier tipo de electrolito para una longitud dada de la doble capa: el comportamiento clásico, por tanto, es realmente debido al predominio de la compresión de la doble capa sobre otros efectos.

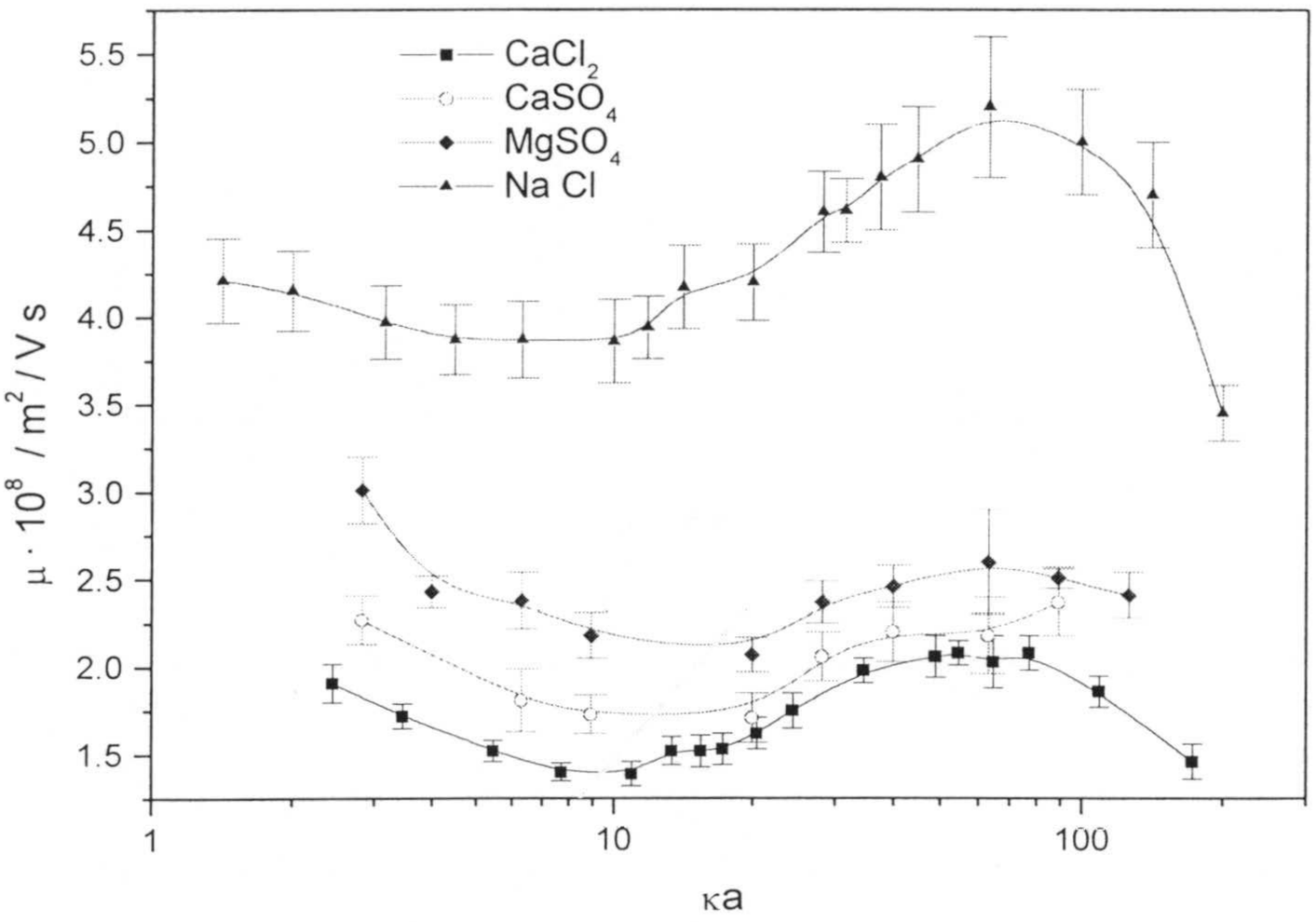


Figura III.10. Movilidad electroforética del látex sulfonato en función del radio electrocinético para distintos electrolitos.

La influencia del contraión, según algunos autores (Baran 81), se relaciona con el tamaño y la movilidad iónica. Los autores citados obtuvieron valores mayores de la movilidad y del máximo para los contraiones situados más arriba en la tabla periódica. En su estudio de la movilidad de partículas de látex en función de la concentración de diferentes cloruros de los metales alcalinos, encuentran que todas las curvas pasan por un máximo en torno a $5 \cdot 10^{-4}$ M, y los valores de dicho máximo aumentan conforme disminuye el radio del contraión: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Los radios atómicos guardan la misma relación creciente: 1.55 >1.9>2.35>2.48>2.67 (10^{-10} m) y también los radios iónicos, aunque estos pueden variar según el número de coordinación en la red cristalina (Handbook 97-98). El coeficiente de difusión de los iones en

disolución diluida también conserva casi la relación: 1.029<1.334<1.957<2.072>2.056 ($\cdot 10^{-9}$ m^2/s). En general, para baja concentración de electrolito, cuando el efecto de la polarización es importante, a menor presencia de electrolito, mayor longitud de la doble capa y por tanto mayor es el término que cuantifica la polarización, R_{el} (ecuación III.43), y la movilidad disminuye. Esta es en esencia la explicación del máximo en la movilidad. Pero además, al comparar distintos tipos de contraiones damos un paso más. Cuanto mayor sea el número atómico de estos elementos, mayor es su radio y su difusividad, lo que en definitiva implica una mayor dificultad de aproximación a la superficie y una mayor presencia en la capa difusa; ello supone que aumenta el término R_{el}, ya que la doble capa está mas extendida (κ disminuye). En definitiva, al aumentar la polarización de la doble capa, disminuye la movilidad de la partícula.

También otros autores han presentado resultados en los que diferentes contraiones hacen que una partícula tenga mayor movilidad cuanto menor sea el número atómico del elemento o contraión que forma la doble capa (Tuin 96). Estos autores, además, explican el máximo en la movilidad como una consecuencia de la adsorción de NO_3^-.

En un estudio para látex positivos Hidalgo-Álvarez y colaboradores (Hidalgo-Álvarez 86) encuentran la misma tendencia en la movilidad. Para diferentes haluros potásicos, la movilidad es mayor cuanto más arriba en la tabla periódica se encuentra el elemento, y el máximo alcanza también valor superior, aunque en este caso su localización sí parece depender del tipo de contraión.

En los resultados obtenidos en este trabajo se demuestra que este análisis también es válido para contraiones divalentes, según podemos apreciar en la figura III.9. Si nos limitamos a comparar los contraiones Ca^{2+} y Mg^{2+}, la movilidad de la partícula en presencia del ión magnesio alcanza valores mayores.

Por último, es interesante destacar una explicación alternativa para este comportamiento de la movilidad: el modelo de intercambio de iones (Goof 84). Según este modelo, en ausencia de electrolito la carga negativa de una partícula está compensada por iones H^+, principalmente dentro de la superficie de deslizamiento, por lo que la movilidad electroforética y el potencial zeta son menores en valor absoluto. Al añadir electrolito, por ejemplo NaCl, los protones son reemplazados por los cationes Na^+, que quedan en la parte difusa de la doble capa, por lo que el potencial y la movilidad aumentan (en valor absoluto). Esta tendencia se invierte cuando la compresión de la doble capa hace disminuir el potencial y la movilidad según lo esperado clásicamente. Este mecanismo, según sus autores, es válido cuando la carga es debida a grupos fuertes. Este es un punto débil del modelo. Además de las Nieves y colaboradores (de las Nieves 91) encontraron para látex similares al aquí estudiado resultados que no validaban dicho modelo. Sin embargo, veremos

que estas consideraciones aportan una explicación razonable al comportamiento anómalo detectado en el efecto electroviscoso primario.

Potencial zeta

Se han realizado las conversiones de los datos de movilidad a potencial zeta, utilizando las teorías de conversión de Smoluchowski (como comparación), de O'Brien-White y de Dukhin-Semenikhin (esta última no se ha aplicado al $CaCl_2$, pues fue desarrollada con la simplificación de electrolito simétrico). El potencial difuso no se incluye en la gráficas para facilitar la visualización. Debemos decir que teóricamente, este potencial debería coincidir con el potencial zeta para altos valores de κa, y no sucede así para este látex con ninguno de los electrolitos. El máximo valor representado corresponde a κa ≈ 100, valor para el que el potencial difuso presenta aún diferencias respecto al potencial zeta de entre 50 y 60 mV. De nuevo, el hecho de que este látex esté muy cargado supone esta no coincidencia (Bastos 93).

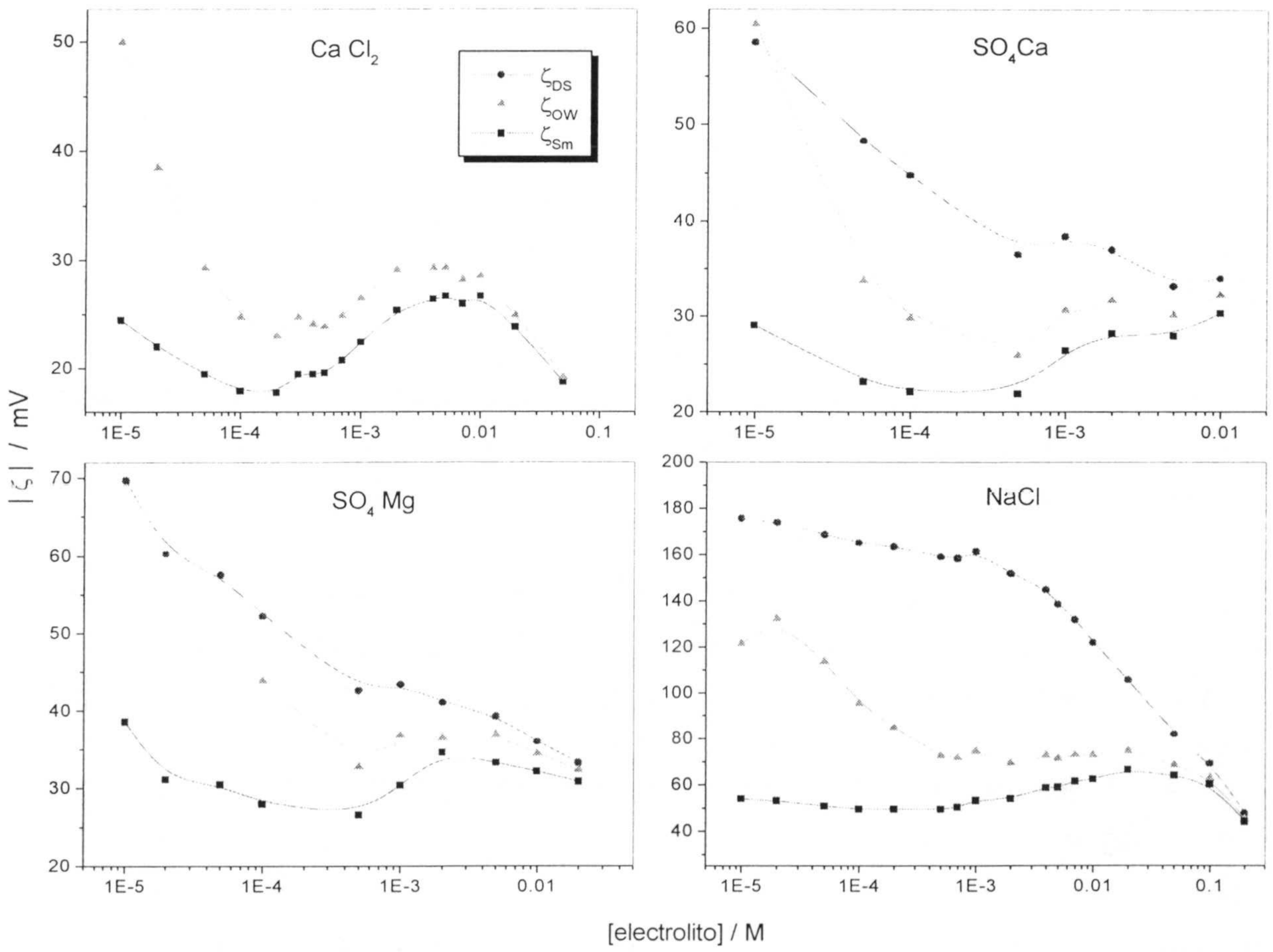


Figura III.11. Potenciales zeta del látex sulfonato en función de la concentración para distintos electrolitos.

La figura III.11 muestra los resultados de la conversión. De nuevo, al igual que sucede con el látex carboxilo, sólo el potencial obtenido mediante la teoría de Dukhin-Semenikhin presenta una tendencia decreciente en todo el intervalo de concentraciones de electrolito considerado y para todos los electrolitos. Esta teoría, por tanto, es la única que logra eliminar el máximo en la movilidad. De todas formas, aún en el comportamiento del potencial se puede distinguir el comienzo de la región II, es decir, del tramo creciente en la movilidad. Para el cloruro sódico, esta región comienza en torno a 10^{-3} M. Al convertir a potencial se distingue una zona de disminución más suave hasta esa concentración, y a partir de ahí el descenso se hace más abrupto: podemos hablar de un incremento de la pendiente. Para los sulfatos de calcio y magnesio sucede algo parecido. La movilidad comienza a crecer en torno a $5 \cdot 10^{-4}$ M, y es para esa misma concentración para la que podemos distinguir un cambio en el comportamiento del potencial, pero en este caso se produce una disminución en la pendiente a partir de dicha concentración.

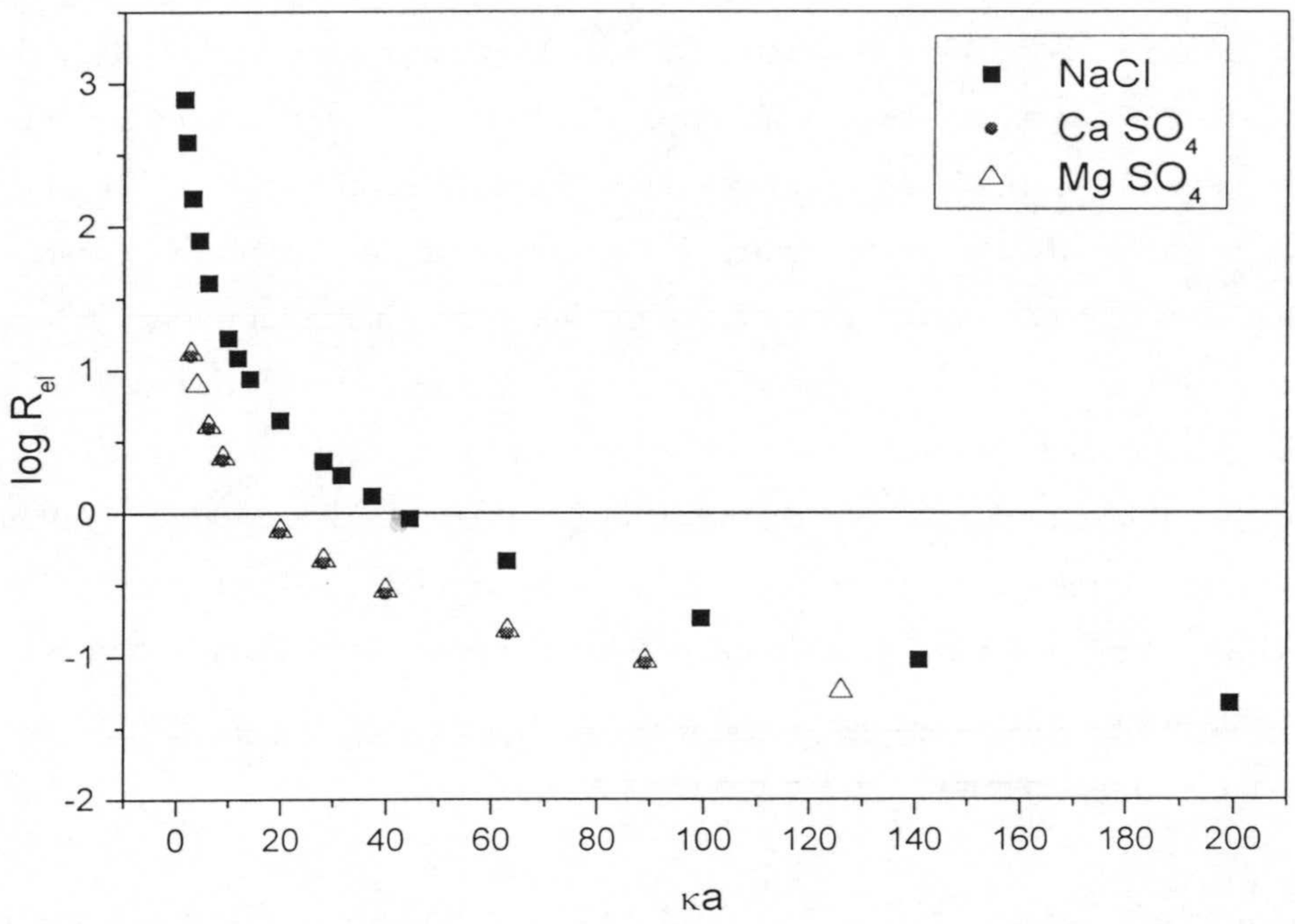


Figura III.12. Factor R_{el} para el látex sulfonato en función del radio electrocinético

En este punto nos debemos de plantear la validez de la teoría de conversión, y ésta es estrictamente válida para $\kappa a \geq 20$, por lo que los potenciales obtenidos para valores del radio electrocinético inferiores a 20 se deben considerar sólo como aproximaciones. Y precisamente el límite entre las regiones I y II de la movilidad se alcanza para ese valor de κa. Aún así, los resultados de la conversión sugieren que efectivamente se da el fenómeno de conducción superficial, y que éste causa, o por lo menos contribuye a, la aparición del máximo en las curvas de movilidad. Si se representa de nuevo el factor R_{el} que cuantifica la conducción superficial (figura

III.12), se puede apreciar que prácticamente no hay diferencias para los electrolitos 2/2 y que el factor es mayor para el caso del NaCl, pero debido simplemente al mayor valor que toman los potenciales.

Respecto a los otros potenciales, el de Smoluchowski, claramente proporcional a la movilidad, es el que da los valores más bajos. El potencial de O'Brien-White toma valores intermedios, pero no elimina el máximo salvo para el cloruro sódico, aunque en vez de continuarse la tendencia decreciente inicial, la parte creciente en movilidad (región II) pasa a ser una zona prácticamente plana en el potencial.

Antes de concluir, es conveniente retomar, como ya se indicó al estudiar el sistema carboxilo, la posibilidad de la presencia sobre la partícula de una capa de polímero que sea la responsable del máximo en la curva de movilidad.

Seebergh y Berg (Seebergh 95) estudiaron la posible presencia de una capa de polímero sobre partículas de látex de poliestireno con grupos sulfato. Encontraron una disminución significativa del tamaño de partícula (medido mediante Espectroscopía de Fotocorrelación) al incrementar la concentración de electrolito: entre 7 y 14 nm cuando aumenta la concentración hasta 10^{-2} M. Esto se interpretó como un colapso gradual por apantallamiento de carga del polímero anclado en la superficie. Una vez que se realizó el tratamiento térmico (muestras a 120ºC durante 12-16 horas), las nuevas medidas de tamaño frente a la concentración iónica, dieron un resultado prácticamente constante. También encontraron que los valores de carga y por tanto la movilidad electrocinética se redujeron después del tratamiento, e incluso el comportamiento de la movilidad se aproximaba más a la tendencia descendente. Aunque concluyeron la evidencia de la existencia de una capa de polímero, no descartaron la ocurrencia de otros fenómenos causantes también del máximo, como por ejemplo la adsorción de coiones.

En una publicación posterior, Bastos-González y colaboradores (Bastos-González 96) también aplicaron tratamiento térmico a látex de poliestireno con diferente funcionalidad: sulfato, sulfonato, aldehído y carboxilo, pero para el sulfonato no se pudo concluir la presencia de una capa de polímero en la superficie.

No hay por tanto unanimidad en cuanto a la presencia de una capa de polímero en la superficie de las partículas; más bien parece depender del proceso y tipo de síntesis. Pero el látex sulfonato que estamos estudiando ya fue sometido a tratamiento térmico antes de su caracterización electrocinética y de cualquier otro estudio de estabilidad, tamaño y viscosidad. Por tanto, una hipotética capa "hairy" habría sido ya eliminada, como lo demuestra el hecho de que no se ha podido detectar disminución de tamaño con la concentración creciente de electrolito. Esto se

muestra en las siguientes figuras. En primer lugar, la figura III.13 muestra el tamaño en función del pH, obteniéndose pequeñas fluctuaciones en torno a 298 ± 7 nm (valor medio). Las siguientes figuras muestran las medidas de tamaño en función de la concentración de electrolito: NaCl (figura III.14) y $CaCl_2$ (figura III.15). En ambas no se puede afirmar tendencia alguna.

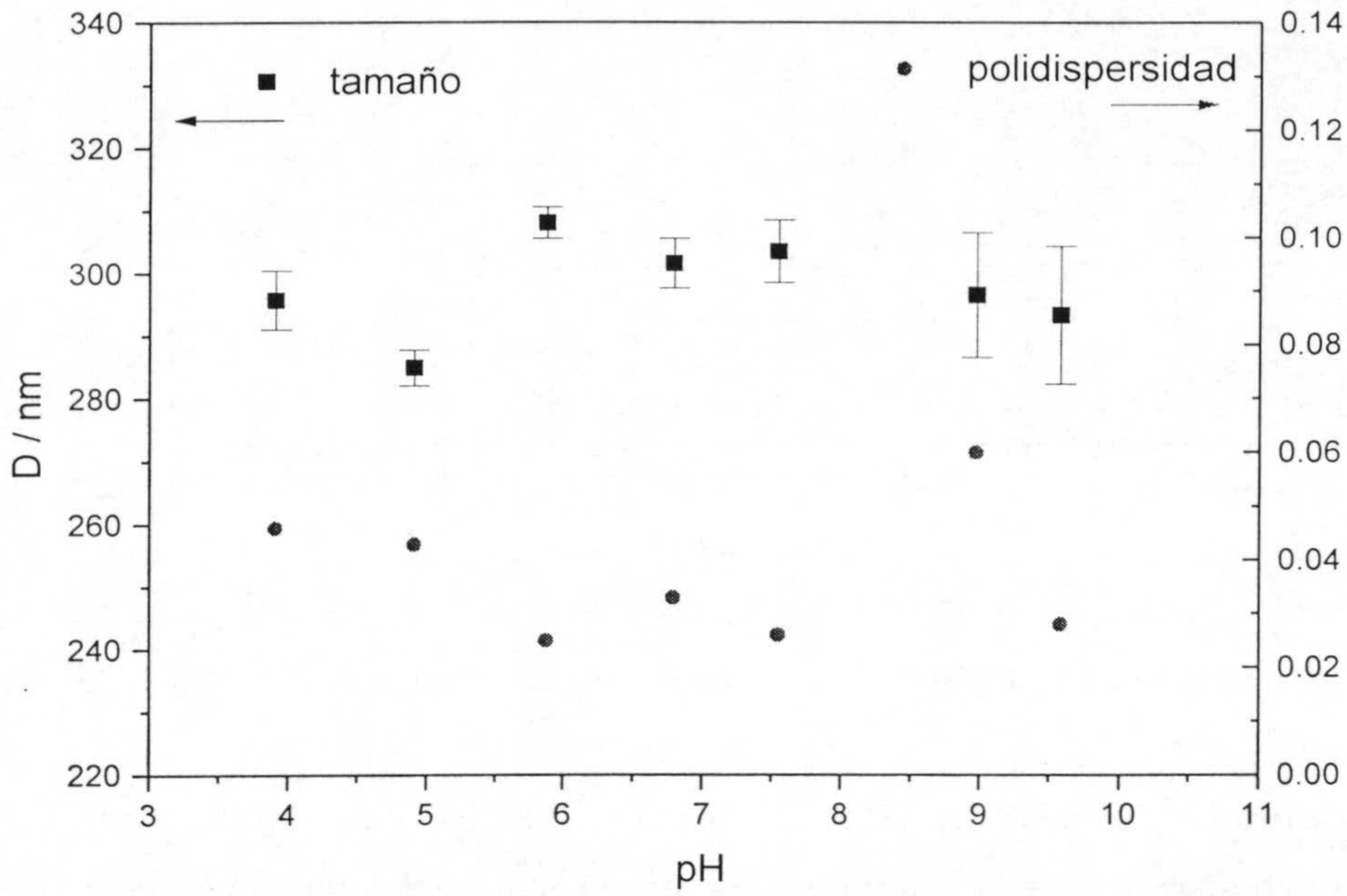


Figura III.13. Tamaño en función del pH para el látex sulfonato

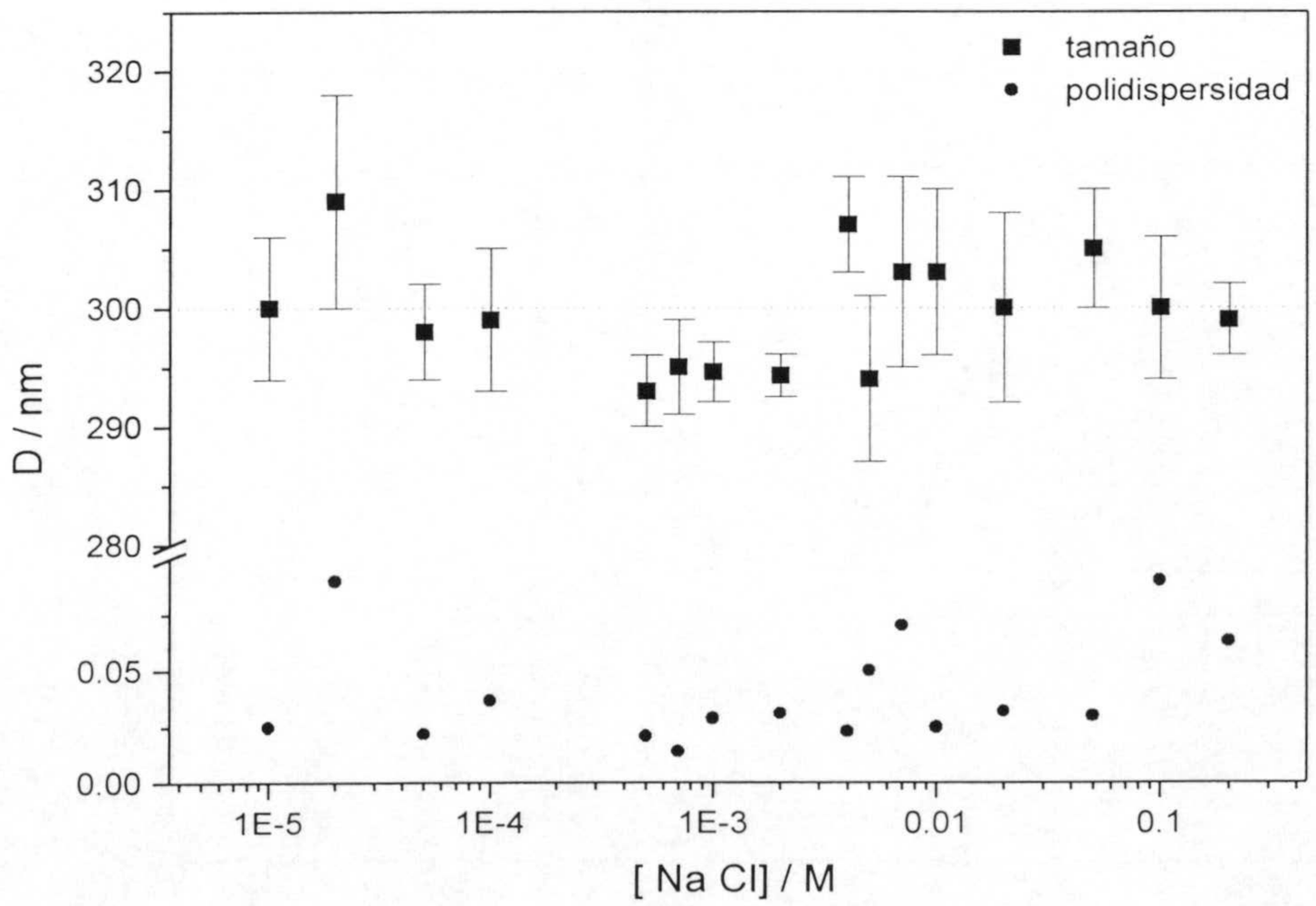


Figura III.14. Tamaño en función de la concentración de NaCl para el látex sulfonato

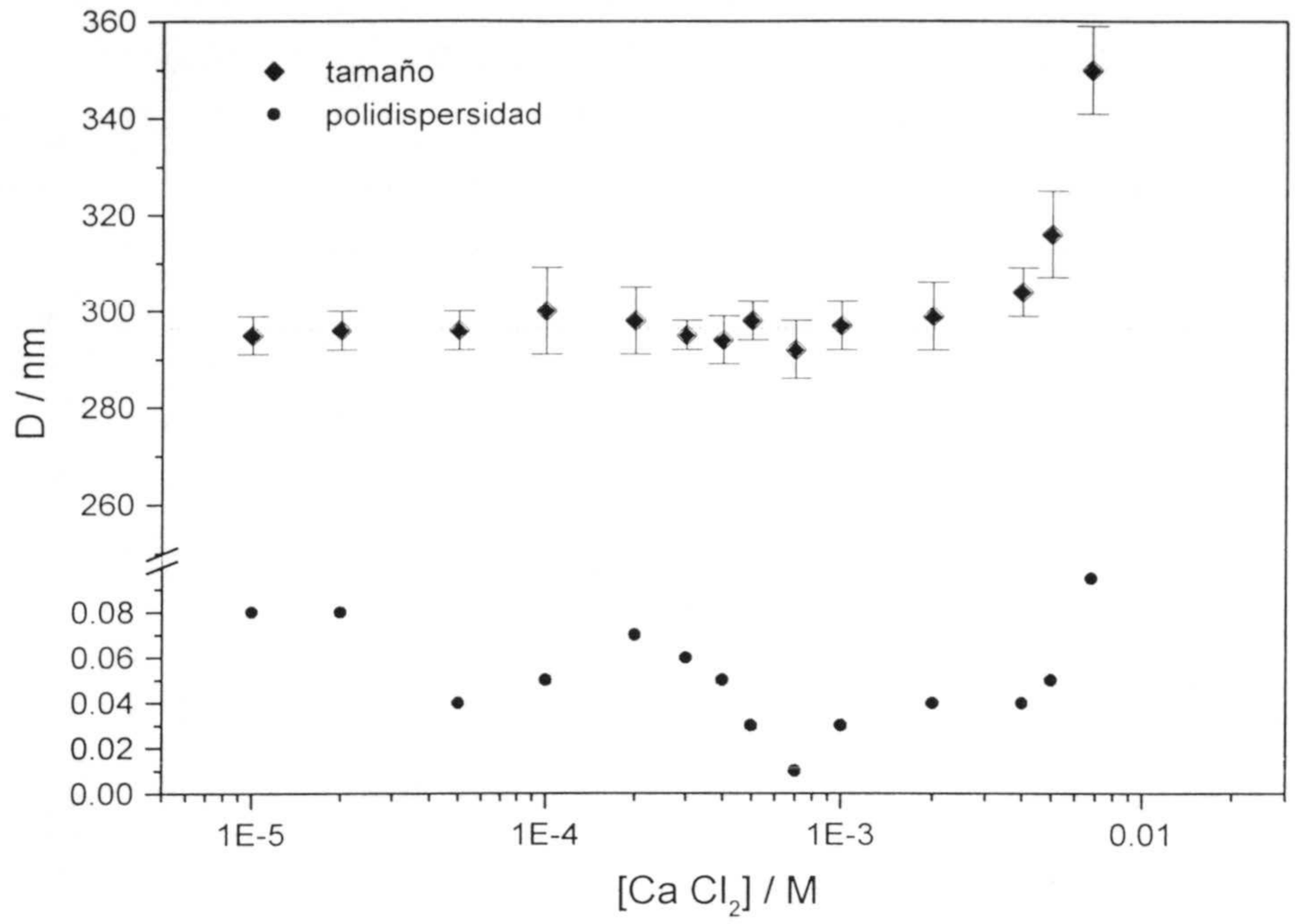


Figura III.15. Tamaño en función de la concentración de NaCl para el látex sulfonato

Se han realizado además medidas de tamaño con el dispositivo 4700 (Malvern Instruments) para intentar realizar una determinación más exacta (incluyendo en el estudio medias respecto a la concentración de $MgSO_4$) y encontrar posibles cambios. Los resultados (figura III.15) no ofrecen duda. Los tamaños son aproximadamente constantes dentro del pequeño margen de error (indicado por la flecha vertical sobre la línea del valor medio).

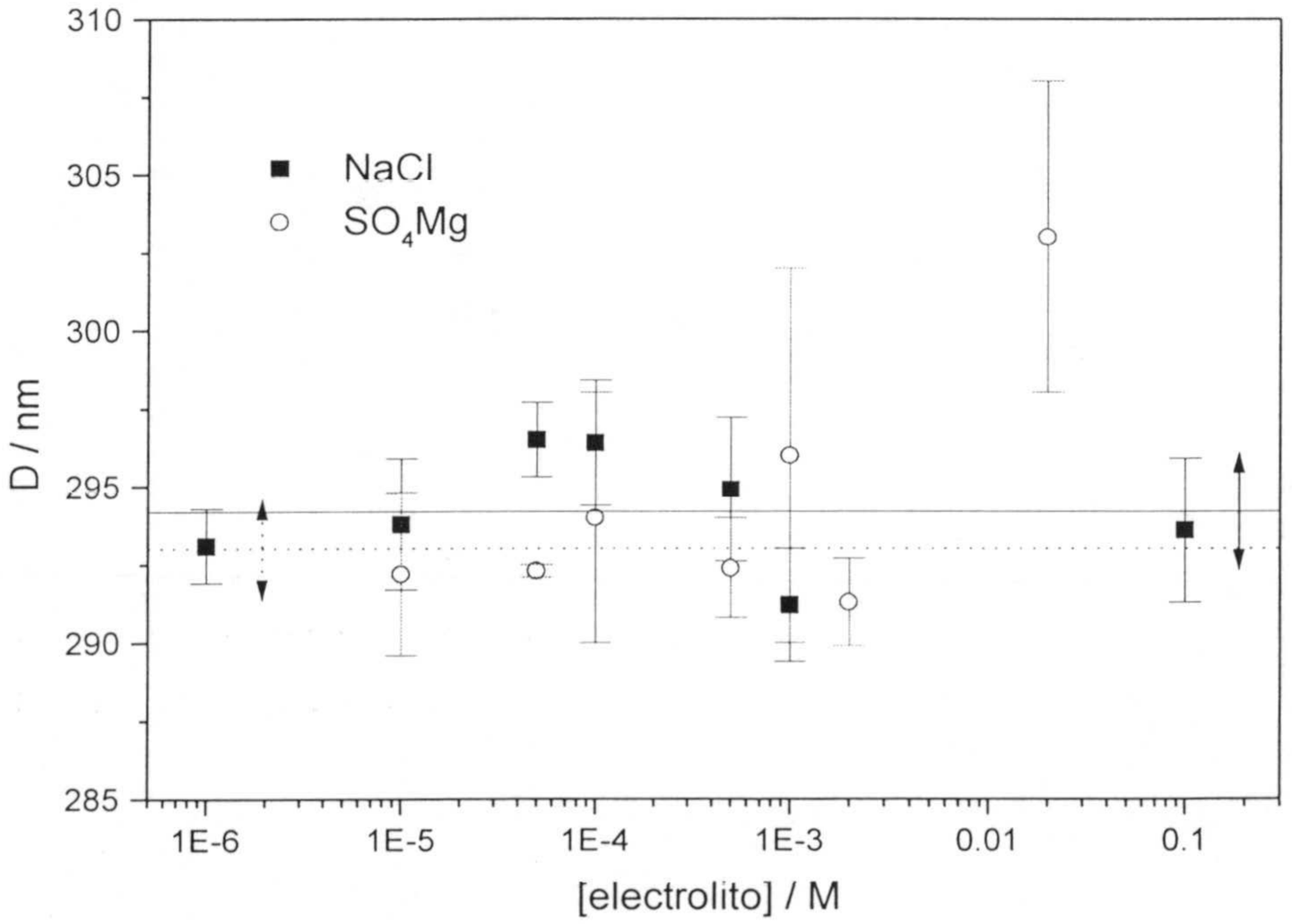


Figura III.16. Tamaño en función de la concentración de NaCl y SO_4Mg para el látex sulfonato.

La controversia suscitada respecto al máximo en la movilidad sigue aún vigente. En un artículo reciente, Vorwerg y colaboradores (Vorwerg 99) estudian la influencia del tamaño de partícula y la estructura superficial en la movilidad. Para estimar teóricamente la movilidad, obtienen el potencial superficial a partir de la densidad de carga suponiendo un modelo de Gouy-Chapman para la doble capa. A continuación obtienen el potencial zeta suponiendo que el plano de cizalladura se encuentra a una determinada distancia y obtienen de éste la movilidad según la teoría de O'Brien-White, utilizando una expresión aproximada para $\kappa a > 10$ (Frenández-Barbero 94). Los resultados se ajustan bastante bien a las medidas, por lo que los autores concluyen que se tiene un máximo en la movilidad pero un potencial zeta decreciente, todo ello sin postular conducción superficial anómala ni adsorción específica de iones. Como conclusiones obtienen la marcada influencia del tamaño de partícula en la movilidad, y además, el carácter hidrofílico de la superficie de la partícula puede hacer disminuir la movilidad. Esto último se explica por el alejamiento de la superficie del plano de deslizamiento.

Por tanto, para el látex sulfonato, de nuevo parece posible explicar el máximo en la movilidad como una consecuencia tanto de la aproximación de coiones como de la existencia de conducción superficial. El primer fenómeno es difícil de asumir físicamente, y tiene el inconveniente de no poder ser modelizado. En el caso de la conducción superficial nos encontramos con otro problema: la teoría desarrollada es válida para valores del radio hidrodinámico, κa, relativamente grandes, donde precisamente el fenómeno de la conducción sería menos significativo. De hecho, al estudiar la reología de la suspensiones, y en concreto el efecto electroviscoso, nuestro interés se centrará en la región de bajo κa, es decir, de doble capa extensa, por lo que este tipo de estudios presenta ya una dificultad intrínseca. Pretendemos correlacionar dos fenómenos electrocinéticos experimentales: la electroforesis y el efecto electroviscoso. El nexo es el potencial zeta, que se puede obtener en el primer caso mediante diferentes teorías de conversión, y que se ha de utilizar en el segundo caso para la determinación teórica del efecto a fin de comparar con el resultado experimental. La determinación del efecto electroviscoso se debe realizar en la región de doble capa extendida, precisamente donde no se debe aplicar una de la teorías de conversión movilidad-potencial zeta más avanzadas, que permite considerar la conducción superficial.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
3 0 MAYO 2000
COMISION DE DOCTORADO

REFERENCIAS

Baran A.A., Dudkina, L.M., Soboleva, N.M. Chechik O.S., *Kolloidn. Z.* **43**, 211 (1981)

Bastos D., de las Nieves F.J:, *Colloid & Polymer Sci* **271**, 860 (1993)

Bastos-Gonzalez D, Hidalgo-Álvarez R, de las Nieves FJ, *Colloid Interface Sci* **177**, 372 (1996)

Bikerman, J.J., *Surface Chemistry*, Academic Press, New York (1978)

Booth F, *Proc Roy Soc London A* **203**, 514 (1950)

de las Nieves FJ, Daniels ES, EL-Aasser MS, *Colloids and Surfaces* **60**, 107 (1991)

Dhont, J.K.G., *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier (1996)

Dukhin S.S., Derjaguin, B.V., en: *Surface and Colloid Science*, De. E. Matijevic, vol 7. J Wiley & Sons, New York (1974)

Dukhin S.S., Semenikhin N.M., *Kolloidn. Zn.* **32**, 366 (1970)

Dunstan DE, *J Chem Soc Faraday Trans* **89(3),** 521 (1993)

Elimelech M, O'Melia CR, *Colloids and Surfaces* **44**, 165 (1990)

Fernández-Barbero A., Martínez-García R., Cabrerizo-Vilchez M.A., Hidalgo-Álvarez R. *Colloids Surfaces A* **92**, 121 (1994)

Goof JR, Luner P, *J Colloid Interface Sci* **99**, 468 (1984).

Handbook of Chemistry and Physics. Ed. D.R. Lide. CRC Press (1997)

Henry DC, *Proc Roy Soc Phys A*, **133**, 106 (1931)

Hidalgo-Alvarez R, de las Nieves FJ, van der Linde AJ, Bijsterbosch BH, *Colloids and Surfaces* **21**, 259 (1986)

Hidalgo-Alvarez R, *Adv Colloid Interface Sci* **34**, 217 (1991)

Hidalgo-Alvarez R, Moleon JA, de las Nieves Lopez FJ, Bijsterbosch BH, *J Colloid Interface Sci* **149**(1), 23 (1992)

Hidalgo-Alvarez R, Martin A, Fernandez A, Bastos D, Martinez F, de las Nieves FJ, *Adv Colloid Interface Sci* **67**, 1 (1996)

Hückel E., *Physik Z* **25**, 204 (1924)

Hunter RJ, *"Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications".* Academic Press (1981)

Landau, L.D. y Lifshitz, E.M. *Mecánica de Fluidos*. Reverté (1991)

Mangelsdorf, C.S., White L.R., *J. Chem.Soc. Faraday Trans*. **86**, 2859 (1990)

Marlow B.J., Fairhurst D., Schutt W., *Langmuir* **4**, 776 (1988)

Marlow B.J., Rowell R.L., *Langmuir* 7, 2970 (1991)

Midmore, B.R., Pratt, G.V., Herrington, T.M. *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 170 (1996)

Minor, M., van der Linde A.J., van Leeuwen, H.P., Lyklema, J. *J Colloid Interface Sci* **189**, 370 (1997)

Moleón-Baca, J.A., Rubio-Hernández, F.J., De las Nieves, F.J., Hidalgo-Álvarez, R. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **16**, 187 (1991)

O'Brien RW, White LR, *J Chem Soc Faraday Trans II* **74**, 1607 (1978)

Overbeek J Th G, *Kolloid Beih* **54**, 287 (1943)

Peula-Garcia JM, Hidalgo-Alvarez R, de las Nieves FJ *Colloids and Surfaces* **127**, 19(1997)

Prescott J.H., Shiau S., Rowell R.L., *Langmuir* **9**, 2071 (1993)

Puertas AM, de las Nives FJ, *J Colloid Interface Sci* **216**, 221 (1999)

Seeberg JE, Berg JC, *Colloids and Surfaces A* **100**, 139 (1995)

Semenikhin, N.M., Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.*, **37**, 1127 (1975)

Shubin V.E., Hunter R.J., O'Brien R. W., *J Colloid Interface Sci* **159**, 174 (1993)

Smoluchowski, M.v. *Z. Phys. Chem.* **93**, 129 (1918)

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

Tuin, G. Senders, J.H.J.E., Stein H.N. *J Colloid Interface Sci* **179**, 522 (1996)

Voegtli LP, Zukowski CF *J Colloid Interface Sci* **141**, 92(1991)

Vorwerg, L. Antonientti, M. Tauer, *K. Colloids Surf. A* **150**, 129 (1999)

Wiersema PH, Loeb AL, Overbeek J Th G, *J Colloid Interface Sci* **22,** 78 (1966)

Wu X, van de Ven TGM*Langmuir* **12**: 3859 (1996)

Zukowski, CF, Saville DA *J Colloid Interface Sci* **114**, 32 (1986)

CAPÍTULO IV

REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE SISTEMAS MODELO: EL EFECTO ELECTROVISCOSO PRIMARIO.

IV.1.- REOLOGÍA GENERAL DE FLUIDOS

IV.1.1. Viscosidad

IV.1.2. Fluidos newtonianos

IV.1.3. Fluidos no newtonianos

IV.2.- REOLOGÍA DE SUSPENSIONES COLOIDALES

IV.2.1. Viscosidad en una dispersión coloidal

IV.2.2. Ecuaciones que relacionan viscosidad y concentración

IV.3.- EFECTO ELECTROVISCOSO PRIMARIO

IV.3.1. Efectos electroviscosos en una suspensión coloidal

IV.3.2. Determinación del efecto electroviscoso primario (EEVP)

Teoría de Booth

Teoría de Watterson-White

IV.3.3. Comportamiento del efecto electroviscoso

Origen del efecto electroviscoso máximo p^M

IV.4.- RESULTADOS

IV.4.1.-Procedimiento experimental para la determinación de p

IV.4.2.- LÁTEX CARBOXILO

Determinación de eevp para pH =5

Determinación de eevp para otros pHs

IV.4.3.-LÁTEX SULFONATO

Determinación para electrolito NaCl

Comparación con los resultados del carboxilo

Resultados obtenidos con otros electrolitos

REFERENCIAS

REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE SISTEMAS MODELO: EL EFECTO ELECTROVISCOSO.

IV.1.- REOLOGÍA GENERAL DE FLUIDOS

A principios de siglo, el desarrollo de la industria proporcionó la producción de materiales de novedoso comportamiento en cuanto a su respuesta ante esfuerzos aplicados. El profesor Bingham, en la universidad de Lehigh, acuñó el término Reología (del griego *rheos* que significa fluir), para englobar el estudio de dichos comportamientos.

La Reología es la rama de la Física que estudia el flujo y la deformación de la materia. Por tanto, es una disciplina que abarca campos como la aeronáutica, la hidráulica e incluso la mecánica de sólidos. Sin embargo se restringe en la práctica al estudio de las relaciones fundamentales (relaciones constitutivas) entre fuerzas y deformaciones en materiales, principalmente los líquidos.

Los campos de aplicación de la Reología son diversos (Eirich 68, Barners 89). Se realiza investigación básica en Medicina (estudio de la sangre, fisiología), en química, en la industria minera, en la industria alimentaria, etc. En investigación aplicada, tiene interés medir la viscosidad en función de una serie de parámetros, (presión, temperatura, condiciones del medio, tiempo...) para optimizar resultados en la obtención de objetivos concretos perseguidos, que pueden ser, por citar algunos ejemplos:

- determinación de espesores de revestimiento en recubrimiento de papel y textiles, barnizado de hojas metálicas y barnizado por inmersión (carrocerías de coches);
- determinación del grosor de gotas (en pinturas a pistola, en inyección de combustible en la cámara de combustión...)
- determinación del efecto de los aportes de energía, bombeando, amasando, etc. en fábricas de alquitranes, fábricas de masillas o resinas, y en la industria del automóvil (masas de insonorización);
- determinación del comportamiento de η en función del tiempo, para el estudio del envejecimiento o endurecimiento de plásticos;
- determinación del comportamiento de η en función de la temperatura en las industrias de vidrio, cerámica, ceras y aceites.
- control de calidad y aptitud para el consumo de productos alimenticios, cosméticos, etc.

En el estudio de los fluidos las propiedades más importantes son la densidad y, sobre todo, la viscosidad.

IV.1.1. Viscosidad

Los fluidos reales, en oposición a los fluidos ideales, presentan **viscosidad,** que en primera aproximación se puede considerar como una especie de rozamiento interno. Cuando un elemento de fluido se mueve respecto a los elementos contiguos, este movimiento es obstaculizado por la existencia de esfuerzos tangenciales o cortantes que tienden a disminuir la velocidad relativa del elemento considerado respecto a los contiguos.

Consideramos un elemento de volumen en un fluido, entre dos placas paralelas (figura IV.1). Si se aplica una fuerza F en la dirección x a una de las placas, debido a la condición de ausencia de deslizamiento, en el volumen de fluido entre las placas se produce un gradiente de velocidad (consideramos que el flujo es laminar, es decir, no hay turbulencias).

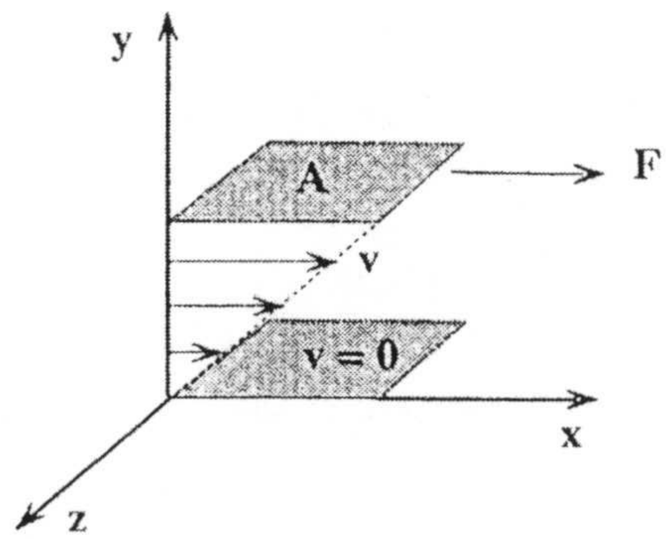


Figura IV.1.- Relación entre fuerza aplicada por unidad de área y velocidad del fluido.

El **esfuerzo cortante o tensión de cizalladura** es la fuerza tangencial aplicada a un elemento de área dividida por dicho elemento. El subíndice de la fuerza indica su dirección y el de la superficie su perpendicular:

$$\tau_{xy} = \frac{dF_x}{dS_y} \qquad \text{(IV.1)}$$

El **gradiente transversal de velocidad** es

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{d\,v_x}{dy} \qquad \text{(IV.2)}$$

donde v_x es la velocidad que adquiere el elemento de fluido; como $\gamma = \frac{dx}{dy}$ es la deformación unitaria, al gradiente de velocidad se le denomina también velocidad de deformación.

En general, para extender las definiciones a tres dimensiones, consideraremos dos direcciones cualesquiera, por lo que τ_{ij} son las componentes del tensor de esfuerzos y $\dot{\gamma}_{ij}$ los componentes del tensor gradiente de velocidad, con i, j =1,2,3.

La **ley de Newton de la viscosidad** establece que se cumple la relación (para cualesquiera direcciones i y j perpendiculares):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \qquad \text{(IV.3)}$$

siendo η un coeficiente de proporcionalidad constante denominado viscosidad dinámica, cuyas dimensiones son $ML^{-1}T^{-1}$ y cuya unidad de medida usual es en el sistema cgs el *poise* (g/cm s).
Se define también el coeficiente de viscosidad cinemática $\upsilon = \eta / \rho$, cuyas dimensiones son $L^2 T^{-1}$ y cuya unidad de medida en el sistema cgs, cm^2/s, se denomina *stoke*.

Otra definición equivalente para la viscosidad de un fluido es :

$$\left(\frac{dE_V}{dt}\right) = \eta \left(\frac{dv}{dy}\right)^2 \qquad \text{(IV.4)}$$

de forma que la velocidad de disipación de energía por unidad de volumen es proporcional al cuadrado del gradiente de velocidad.

De las relaciones anteriores se puede extraer la conclusión de que la viscosidad representa la resistencia al flujo. Para distintos líquidos de diferentes viscosidades, cuanto mayor sea la viscosidad, mayor será la fuerza que se debe aplicar para mantener una misma velocidad de deformación (ecuación IV.3). Por otra parte, al mantener esa velocidad de deformación, se disipará más rápidamente la energía por unidad de volumen cuanto mayor sea la viscosidad (ecuación IV.4).

Hemos definido por tanto la viscosidad operacionalmente, como una constante. Posteriormente extenderemos la definición, pues la ley de Newton no se cumple para todos los fluidos ni bajo cualquier condición.

Se denomina **reograma** a la representación de la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$, frente al esfuerzo de cizalla aplicado, τ. La curva $\dot{\gamma} = f(\tau)$ caracteriza el comportamiento reológico de una

sustancia. Según sea la relación causa-efecto entre τ y $\dot{\gamma}$ tendremos distintos tipos de comportamiento reológico:

1) newtoniano

2) no newtoniano

- pseudoplástico ("shear-thining")
- dilatante ("shear-thickening")
- plástico
- tixotrópico

Se define la **viscosidad límite** η^0 como la viscosidad para la que la velocidad de deformación es nula. Se define también la **tensión umbral** τ^0 como la mínima tensión de cizalladura para la que la velocidad de deformación es distinta de cero.

La figura IV.2 muestra el reograma para distintos comportamientos reológicos.

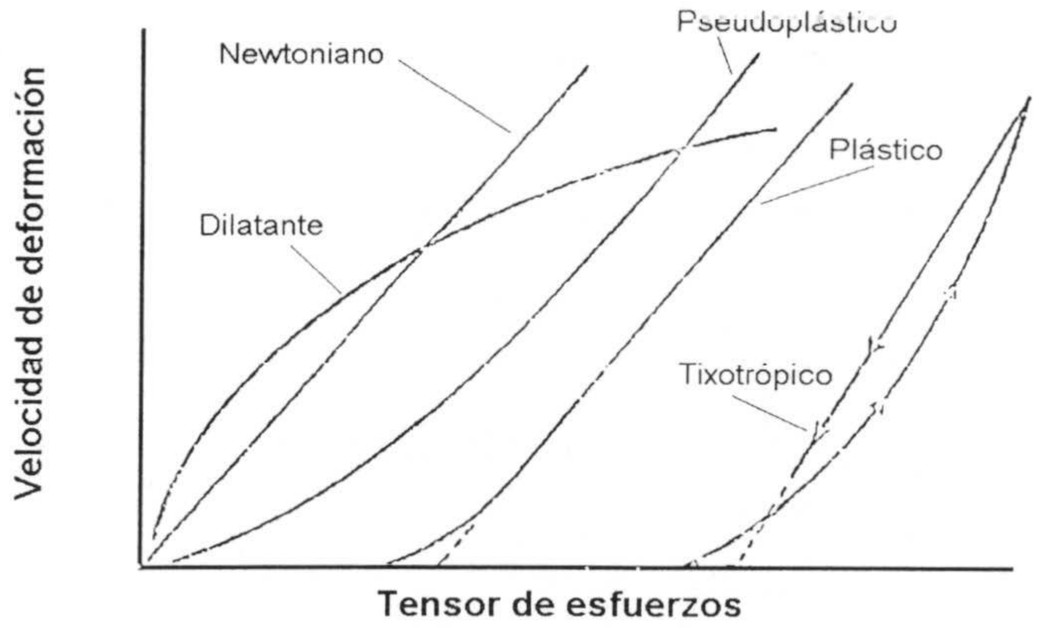


Figura IV.2.- Reogramas

IV.1.2. Fluidos newtonianos

Son aquellos para los que se cumple la relación:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{IV.3}$$

La relación anterior (ley de Newton de la viscosidad) se aplica a flujos laminares paralelos, y es un caso particular de la más general ley de la viscosidad de Stokes, válida para cualquier tipo de flujo laminar:

$$\tau_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) + \eta' \delta_{ij} (\nabla \cdot \vec{v}) \tag{IV.5}$$

donde η' es el segundo coeficiente de viscosidad, relacionado con la dilatación o contracción del fluido; este segundo término es nulo en el caso de fluidos incompresibles ($\nabla \cdot \vec{v} = 0$).

Se denomina tensor velocidad de deformación al tensor $2\overline{D}$

$$2D_{ij} = \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \qquad \text{(IV.6)}$$

por lo que la ley de Newton (o de Stokes para un fluido incompresible) tiene la expresión tensorial

$$\overline{\sigma} = -p\bar{I} + \eta\, 2\overline{D} \qquad \text{(IV.7)}$$

donde $\overline{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos total. Este tensor incluye, además de la contribución del tensor "viscoso", $\overline{\tau} = 2\eta\overline{D}$, la debida al tensor de esfuerzos normales o presión hidrostática $p\bar{I}$, que es el único tensor que puede actuar sobre un fluido en reposo.

Si queremos particularizar la ley de Newton generalizada a tres dimensiones al ejemplo utilizado para introducir el concepto de viscosidad (figura IV.1),

$$\sigma_{ij} = -p\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} + \eta\begin{pmatrix}0 & \dot{\gamma} & 0\\ \dot{\gamma} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \qquad \text{(IV.8)}$$

es decir,

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_{xy} = \tau_{xy} = \eta\dot{\gamma}_{xy} \qquad \text{(IV.9)}$$

La viscosidad en líquidos newtonianos es consecuencia fundamentalmente de la fuerzas de cohesión entre moléculas vecinas, que se oponen a los movimientos relativos entre moléculas. Para expresar la dependencia de la viscosidad de un líquido respecto de la temperatura y la presión se ha de recurrir a fórmulas semiempíricas.

Puesto que en el **comportamiento newtoniano** la relación entre el esfuerzo y la deformación es una constante (la viscosidad) el reograma de un fluido newtoniano es una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es $1/\eta$. Además $\eta^0 = \eta$ y $\tau^0 = 0$.

En general son newtonianos los líquidos de pequeña viscosidad con moléculas sin ramificar (agua, lubricantes...).

Las suspensiones utilizadas en este trabajo pueden presentar o no, comportamiento newtoniano, según las condiciones experimentales. Aunque se pretenden estudiar suspensiones diluidas que presenten comportamiento newtoniano, es conveniente conocer las desviaciones que se pueden presentar respecto a éste. A continuación se expone un resumen de algunos de los comportamientos no newtonianos; se puede ampliar información en Macosko 94, capítulo 2.

IV.1.3. Fluidos no newtonianos

La ley de Newton (IV.3) es la ecuación constitutiva más simple para la viscosidad. Es el primer tratamiento al que se recurre al afrontar un nuevo problema. En general describirá bien el comportamiento de líquidos simples, con moléculas de bajo peso molecular e incluso el de polímeros para velocidades de deformación pequeñas.

Se denominan fluidos no newtonianos a aquellos para los que la viscosidad no es constante a presión y temperatura constantes. Por tanto, estrictamente hablando, el coeficiente de viscosidad definido en (IV.3) tiene sentido sólo para líquidos newtonianos. Entonces se vio que η es la inversa de la pendiente de la recta del reograma representativo del comportamiento newtoniano. Puesto que para fluidos no newtonianos la viscosidad depende de la velocidad de deformación, podemos admitir que la viscosidad aparente en determinadas condiciones de esfuerzo-deformación es la inversa de la pendiente de la curva representativa del reograma en el punto en cuestión.

Básicamente podemos distinguir tres tipos de comportamiento no newtoniano:
- fluidos en los que el tensor de esfuerzos depende sólo de la velocidad de deformación;
- fluidos en los que la relación esfuerzo-deformación depende del tiempo, y
- fluidos viscoelásticos.

En el primer caso tenemos que, de forma general,

$$\bar{\sigma} = f(2\bar{D}) \qquad \text{(IV.10)}$$

y veremos a continuación tres tipos de comportamiento: pseudoplástico, dilatante y plástico.

a.- Comportamiento pseudoplástico (shear-thining):

Se caracteriza porque la viscosidad disminuye cuando aumenta la tensión de cizalladura. Este comportamiento es característico de materiales de elevada viscosidad, disueltos o fundidos y está relacionado con la orientación de las moléculas de la sustancia en la dirección de la deformación. Es un comportamiento muy variado, y no hay una única relación matemática que lo represente en todos los casos. La forma mas típica para la relación constitutiva de la viscosidad es la ecuación de **Ostwald** o ley de potencia:

$$\tau = m\,\dot{\gamma}^{\,n} \;,\; n < 1 \qquad \text{(IV.11)}$$

En el reograma (figura IV.2) se observa como la pendiente inicial de la curva característica

es cero, lo que supone $\eta = \infty$ teóricamente, aunque en la práctica es un valor grande pero finito. En este tipo de comportamiento también $\tau^0 = 0$.

Para muchos líquidos poliméricos y suspensiones esta ley es una buena aproximación para los datos de viscosidad frente a velocidad de deformación y se ha utilizado en diversos modelos (Tanner 85, Bird 87), ya que casi todos los materiales no newtonianos presentan este tipo de comportamiento. Sin embargo, algunas sustancias, como las suspensiones concentradas, presentan comportamiento dilatante.

b. Comportamiento dilatante (thickening)

Lo presentan las sustancias que se "espesan" al agitarlas: un aumento de τ origina un aumento sobreproporcional de la viscosidad, que tiende a infinito para una tensión de cizalladura elevada. Este comportamiento se explica admitiendo la interacción eléctrica repulsiva entre las partículas o en otros casos por la disminución de tamaño de las partículas (aumentando así la superficie interfasial). Para estas sustancias la ecuación de Ostwald es:

$$\tau = m\,\dot{\gamma}^{n} \quad , n > 1 \tag{IV.12}$$

Localmente, esta ecuación puede ajustar un comportamiento dilatante, pero hay que tener en cuenta otros inconvenientes (inestabilidad, separación de fases, irreversibilidad, etc.).

c.- Comportamiento plástico

Se caracteriza porque $\tau^0 \neq 0$, es decir, existe una tensión mínima para producir deformación continua. La plasticidad se da en diversos materiales, como los metales. Las suspensiones concentradas de partículas en líquidos newtonianos muestran a menudo una tensión umbral, seguida de un comportamiento newtoniano. En el caso de los geles, se favorece la absorción de iones y moléculas del disolvente, lo que también supone la solvatación y en definitiva la retención de cantidades notables de líquido, impidiendo la deformación hasta un esfuerzo mínimo. Este comportamiento, característico también de pinturas y alimentos (margarina, mayonesa...) se denomina viscoplástico o de Bingham; es el comportamiento plástico ideal que obedece a la expresión

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} 0 & \tau < \tau_0 \\ (\tau - \tau_0)/\eta & \tau \geq \tau_0 \end{cases} \tag{IV.13}$$

Otros modelos para describir el comportamiento plástico se denominan no ideales, porque describen una transición gradual de la región newtoniana a la umbral. Por ejemplo el modelo

debido a Casson

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} 0 & \tau < \tau_0 \\ (\tau^{1/2} - \tau_0{}^{1/2})^2 / \eta & \tau \geq \tau_0 \end{cases} \qquad \text{(IV.14)}$$

proporciona mejores ajustes para materiales como sangre y alimentos.

Cuando la relación esfuerzo-deformación (en definitiva, la viscosidad del fluido) depende del tiempo, se habla de tixotropía o reopexia.

d.- Comportamiento tixotrópico

La viscosidad depende de la velocidad de deformación y también del tiempo de cizalladura, volviéndose a recuperar la estructura original después de un cierto tiempo de reposo. Este fenómeno presenta un reograma con un ciclo de histéresis; inicialmente disminuye la viscosidad para recuperarse después el valor original.

Como la viscosidad disminuye al aumentar el esfuerzo aplicado, se tiene una propiedad interesante para las pinturas: al aplicar la pintura actúa un esfuerzo que rompe los agregados y aumenta su fluidez; después de la aplicación de nuevo se forman los agregados, reduciendo la fluidez y evitando por tanto que la pintura resbale sobre la pared o caiga del techo.

A veces el esfuerzo aplicado propicia la formación local de estructuras, por lo que la viscosidad aumenta con el tiempo de cizalladura. A este comportamiento se suele llamar reopexia.

En otras ocasiones la viscosidad varía con el tiempo de cizalladura, pero no se recupera el estado inicial durante el tiempo de reposo. Esta transformación permanente de la viscosidad se suele denominar falsa tixotropía.

Por último, los **materiales viscoelásticos**, tienen comportamiento viscoso (fluyen como líquidos normales) pero bajo ciertas condiciones muestran comportamiento elástico como los sólidos.

El módulo elástico que relaciona esfuerzo aplicado y deformación unitaria (ley de Hooke) se convierte en un módulo de relajación, que puede depender sólo del tiempo (viscoelasticidad lineal) o también de la deformación (viscoelasticidad no lineal):

$$G(t,\gamma) = \frac{\tau(t,\gamma)}{\gamma} \qquad \text{(IV.15)}$$

IV.2.- REOLOGÍA DE SUSPENSIONES COLOIDALES

La adición de partículas a un fluido simple altera su comportamiento hidrodinámico. La viscosidad se incrementa ligeramente (para suspensiones diluidas) o hasta en más de un orden de magnitud para suspensiones de partículas pequeñas (con fuertes interacciones) o muy concentradas.

Por otra parte, en las suspensiones no sólo se produce un incremento en la viscosidad, sino que también se producen desviaciones respecto al comportamiento newtoniano (Tadros 86).

El control sobre la reología de las suspensiones es fundamental para mantener su estabilidad y aplicabilidad. En general, las propiedades reológicas de las suspensiones vienen determinadas por la fracción de volumen de la fase dispersa, el tipo de fuerzas de interacción y su intensidad y la estructura de los agregados que se formen.

Para suspensiones diluidas se han realizado tratamientos teóricos rigurosos, muchos de los cuales se han confirmado experimentalmente. Pero casi todos los sistemas de interés práctico son no diluidos. La teoría está en este caso menos desarrollada, y puede ser muy complicada. Se han de estudiar las interacciones entre partículas, y normalmente se consideran casos límite en los que una sola fuerza está presente o predomina sobre las demás.

Por tanto las propiedades reológicas de las suspensiones presentan un doble interés. Por un lado, desde el punto de vista práctico, los coloides son materia de muchas aplicaciones industriales (pinturas, tintas, recubrimientos, pesticidas, preparados farmacéuticos....) por lo que sus propiedades reológicas son objeto de estudio para optimizar características en el preparado, almacenamiento, procesamiento y calidad final del producto. Por otro lado, dichas propiedades reológicas reflejan la intensidad y alcance de las fuerzas entre partículas, que dependen de la concentración, temperatura, electrolito, etc.

Las propiedades reológicas de los látex tienen interés teórico e importancia práctica. La mayoría del trabajo experimental sobre las dispersiones de látex concierne a las relaciones viscosidad-concentración y el comportamiento no newtoniano. Esta memoria sin embargo, se ha enfocado deesde un punto de vista de investigación básica, por lo que se ha analizado el efecto de la carga de las partículas sobre la viscosidad de suspensiones diluidas, de forma que no se consideran interacciones eléctricas o hidrodinámicas entre las propias partículas. Para asegurar esta última condición es por lo que se ha trabajado con suspensiones diluidas. Esto nos permitirá el empleo de diversos desarrollos teóricos que no son aplicables a sistemas concentrados.

IV.2.1.Viscosidad en una dispersión coloidal

La sola presencia de las partículas en la suspensión, aunque ésta sea diluida, supone un aumento de la viscosidad del sistema respecto a su valor en ausencia de partículas. Tendremos en cuenta la siguiente notación:

η_0	viscosidad del medio líquido (para $\phi=0$)
η	viscosidad de la suspensión
$\eta_r = \eta/\eta_0$	viscosidad relativa
$\eta_r - 1 = \eta_{sp}$	viscosidad específica
$\eta_{red} = \eta_{sp}/\phi$	viscosidad reducida
$[\eta] = \{\eta_{sp}/\phi\}_{\phi\to 0}$	viscosidad intrínseca

La viscosidad de las suspensiones depende en gran medida de la concentración. Cuando se considera la reología de las suspensiones coloidales se distinguen tres regiones (Acarlar 85) en lo que respecta a la concentración.

1) Concentraciones muy bajas
- una partícula no se ve influenciada por sus vecinas, por tanto las contribuciones de las partículas individuales a la viscosidad son puramente aditivas
- el flujo es newtoniano
- la relación entre la viscosidad y la concentración viene dada por la ecuación tipo:

$$\eta_r = 1 + [\eta]\,\phi + O(\phi^2) \qquad \text{(IV.16)}$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca (pendiente inicial de la curva $\eta = \eta(\phi)$) cuyo significado es la medida del primer incremento en la viscosidad debido a la presencia de partículas en suspensión, y es por tanto, una característica de dichas partículas. El término de orden ϕ^2 se puede despreciar.

2) Concentraciones intermedias:
- aproximadamente para $\phi<0'25$
- las interacciones entre partículas son ya significativas
- la relación entre la viscosidad y la concentración ya no es lineal
- η_r es mayor que la obtenida aplicando la ecuación (IV.16)
- el flujo aún es newtoniano

3) Concentraciones más elevadas
- la reología está determinada por las interacciones entre partículas
- el flujo es no newtoniano

- la viscosidad es función tanto de la concentración como del gradiente de velocidad

La figura IV.3 muestra la dependencia de la viscosidad con la concentración.

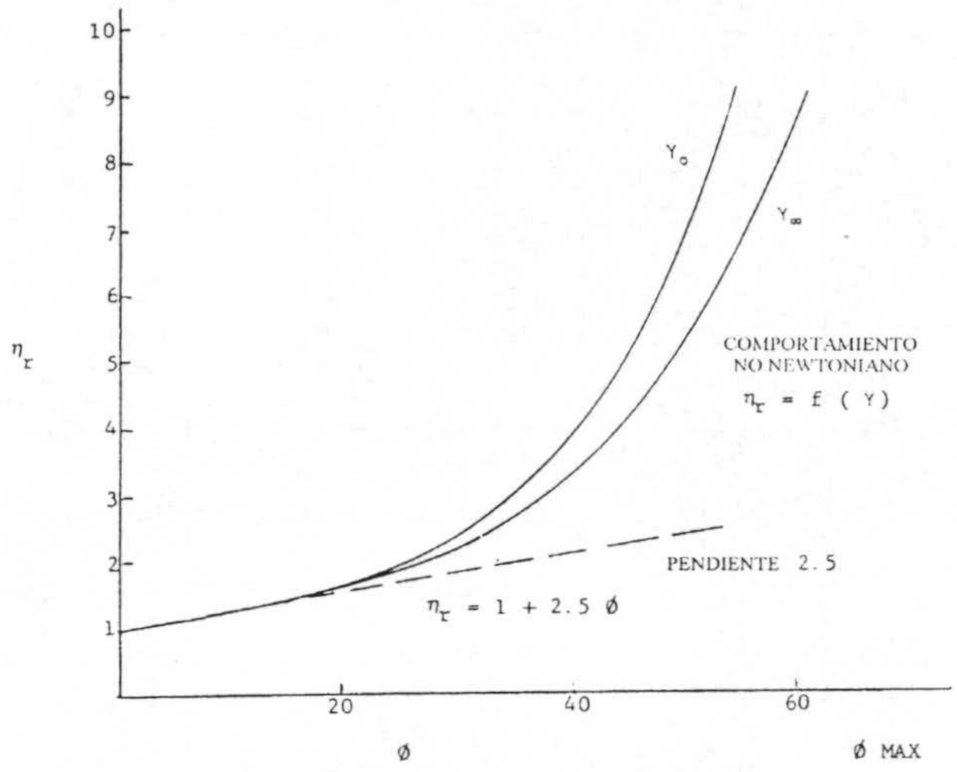


Figura IV.3.- Dependencia de la viscosidad con la concentración.

La pendiente inicial (viscosidad intrínseca), vale 2'5, según la teoría de Einstein, para suspensiones de esferas rígidas. El valor ϕ_{max} es la fracción de volumen para la cual la viscosidad sería aparentemente infinita; es la fracción de volumen de máximo empaquetamiento. Su valor depende del tipo de empaquetamiento de las partículas; por ejemplo, para partículas esféricas, la fracción de máximo empaquetamiento aleatorio es ϕ_{max} = 0'64 y ϕ_{max} = 0'71 para el empaquetamiento ordenado más compacto (Barners 89).

IV.2.2. Ecuaciones que relacionan viscosidad y concentración

Una suspensión puede considerarse como un medio homogéneo cuando se tratan fenómenos cuyas longitudes características son grandes en comparación con el tamaño de las partículas. Dicho medio tiene una viscosidad efectiva η diferente de la viscosidad η_0 del fluido en el que están las partículas en suspensión. La presencia de las partículas incrementa la viscosidad dado su efecto sobre el diagrama de flujo. En la figura IV.4 se ilustra esta idea. Si por hipótesis la partícula no rota (b), la condición de no deslizamiento sobre su superficie implica que las capas de fluido adyacentes a ésta tienen la misma velocidad que la partícula; por tanto se ha reducido el gradiente de velocidad, lo que supone un aumento en la viscosidad. Alternativamente, podemos suponer que la partícula rota como consecuencia del gradiente de velocidad (c), por lo que parte de

la energía que debería invertirse en mantener el movimiento del fluido ha de hacer rotar a la partícula. En general, por tanto, la viscosidad de la suspensión aumentará con la concentración de partículas.

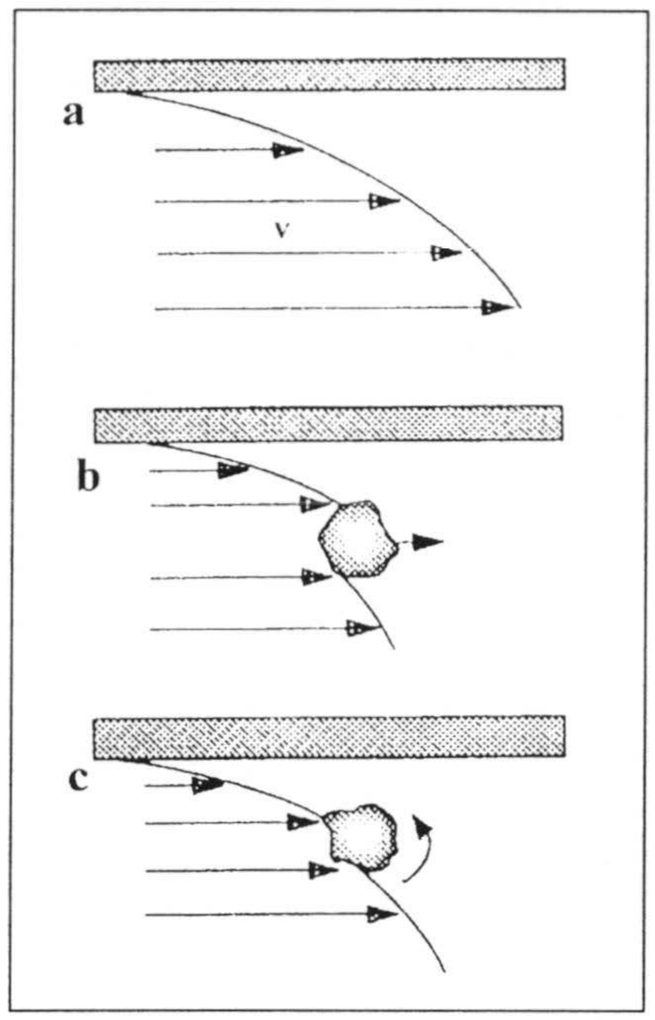


Figura IV.4.- Ilustración esquemática de las líneas de flujo cerca de una pared estacionaria para un liquido simple (a), para una suspensión cuyas partículas no rotan (b) y para una suspensión que contiene partículas que rotan (c).

Para suspensiones diluidas, siendo η y ρ constantes y cuando la velocidad de flujo es baja, la relación entre la viscosidad y la concentración viene dada por la ecuación de Einstein, que es la relación (IV.16) para partículas esféricas rígidas (Einstein 5,11) :

$$\eta_r = 1 + 2'5\,\phi \qquad \text{(IV.17)}$$

La relación anterior puede obtenerse a partir de las ecuaciones hidrodinámicas para el flujo de un fluido considerando la presencia de una partícula sólida, y obteniendo la velocidad y presión para obtener el tensor de esfuerzos, y finalmente la viscosidad efectiva (Landau 91). De forma equivalente, también se puede deducir la ecuación IV.17 a partir del cálculo de la velocidad de disipación de energía por unidad de volumen para una suspensión (Hiemenz 97).

Esta ecuación no tiene en cuenta la presencia de cargas en las partículas ni otros efectos, por lo que el valor del coeficiente de la fracción de volumen puede diferir del valor 2'5 si:

- El fluido puede deslizarse sobre la superficie de la partícula.
- El tamaño de la partícula es apreciable en comparación con el diámetro del capilar del viscosímetro.
- Las partículas son anisométricas.
- La fase dispersa no es rígida (por ej. las emulsiones)
- Las partículas poseen carga y su doble capa es relativamente extensa.

Esta última condición da lugar al efecto electroviscoso que se estudiará en el siguiente apartado.

Para concentraciones superiores la viscosidad relativa depende de forma más compleja de la fracción de volumen, puesto que han de tenerse en cuenta las interacciones eléctricas e hidrodinámicas entre partículas. Se han propuesto varias ecuaciones empíricas para describir esta dependencia y se distinguen dos tipos de ecuaciones $\eta = \eta(\phi)$:

i) Desarrollo de $\eta(\phi)$ en series de potencias:

$$\eta_r = 1 + k_1 \phi + k_2 \phi^2 + k_3 \phi^3 + \ldots \qquad \text{(IV.18)}$$

donde k_1 toma el valor 2'5.

La obtención de la ecuación de Einstein está basada en la restricción de que la suspensión es muy diluida, por lo que no es factible intentar retener términos de orden superior en el desarrollo. Se han hecho intentos para evaluar k_2 siguiendo el método de Einstein pero superponiendo los efectos de las partículas vecinas. k_2 toma diversos valores según distintas teorías, valores comprendidos entre 7 y 14; k_3 varía entre 16 y 50 (Vand 52, Guth 36, Manley 55, Kynch 56, Batchelor 77, De Kruif 85).

ii) Se han propuesto también varias expresiones o formas cerradas (Vand 45, Brinkman 52, Roscoe 52) de las cuales destacan las de:

Mooney (Mooney 51):

$$\ln \eta_r = \frac{k_1 \phi}{1 - s \phi} \qquad \text{(IV.19)}$$

donde $s = 1/\phi_{max}$ es el factor de autoempaquetamiento.

Krieger y Dougherty (Krieger 59)

$$\ln \eta_r = -2'5\ \phi_{max}\ \ln (1- \phi / \phi_{max}) \qquad \text{(IV.20)}$$

Esta ecuación ajusta bastante bien los resultados experimentales para velocidades de deformación extremas. Por ejemplo se han obtenido los valores (Krieger 59, De Kruif 85):

$$\phi_{max} = 0.632; \quad [\eta] = 3.13\,, \text{ para } \dot{\gamma} \to 0 \qquad \text{(IV.21)}$$

$$\phi_{max} = 0.708; \quad [\eta] = 2.71\,, \text{ para } \dot{\gamma} \to \infty \qquad \text{(IV.22)}$$

lo que indica que cuando la velocidad de deformación es baja las partículas se empaquetan aleatoriamente, mientras que para velocidades mayores se produce empaquetamiento ordenado compacto.

Se han publicado revisiones sobre las relaciones $\eta = \eta(\phi)$, destacando la realizada por Rutgers en 1961 en la que encontró que las 96 ecuaciones que habían sido propuestas por diversos autores podían reducirse a solo cinco. Bedeaux (Bedeaux 87) propone una única expresión $\eta = \eta(\phi)$ para todo el intervalo de concentraciones, en la que suma a la fracción de volumen una función $S(\phi)$ que engloba los efectos de la interacción hidrodinámica entre las partículas esféricas. Goodwin (Goodwin 75) ha publicado una revisión mas reciente.

En general, en los estudios experimentales sobre la reología de las suspensiones se han de controlar o tener en cuenta los siguientes factores: concentración de electrolito, temperatura, gradiente de velocidad, tamaño de partícula y distribución de tamaños.

A continuación se expone en qué consisten los efectos electroviscosos, para centrarnos en el efecto electroviscoso primario. Se describirán las teorías que lo tratan y se estudiará el comportamiento previsto de las suspensiones que presentan este efecto.

IV.3- EFECTO ELECTROVISCOSO PRIMARIO

Después de esta revisión sobre la reología general de suspensiones, vamos a precisar los puntos de interés que han sido objeto de esta memoria. De todo lo expuesto anteriormente, que da una idea del amplio contenido abarcado por esta disciplina, nos centraremos en analizar algo muy concreto, denominado efecto electroviscoso primario. Básicamente, se estudiará cómo se modifica la ecuación de Einstein (IV.18) cuando no se cumple una de las restricciones exigidas: la neutralidad de las partículas de la suspensión.

IV.3.1.Efectos electroviscosos en una suspensión coloidal

Los denominados efectos electroviscosos (eev) ocurren en suspensiones de partículas cargadas y son debidos a la presencia de la doble capa eléctrica, que afecta considerablemente las características hidrodinámicas del fluido. Se distinguen tres tipos de eev:

Efecto electroviscoso primario

Es un incremento en la viscosidad intrínseca debido a la disipación adicional de energía que supone la distorsión de la doble capa eléctrica. Para los látex es un efecto muy pequeño: se produce un ligero incremento en la viscosidad intrínseca respecto del valor de Einstein para esferas sin carga. Este apartado se dedicará al estudio de este efecto, resumiendo las contribuciones más relevantes.

Efecto electroviscoso secundario

Es un incremento en la viscosidad debido a la interacción culombiana entre las dobles capas eléctricas de las diferentes partículas.

El incremento de la viscosidad se atribuye a un incremento en el radio hidrodinámico efectivo de la partícula debido al espesor de la doble capa, que depende de la carga superficial y el contenido de electrolito (Fryling 63, Brodnyan 64,65). O, según una explicación alternativa, se debe a los desplazamientos de las partículas vecinas debido a repulsiones electrostáticas (Harmsen 53). El concepto subyacente en estas teorías es el de los dobletes de colisión, que se producen por el movimiento de las partículas. Estos dobletes rotan, y la energía disipada debido a la formación de estos dobletes hace que la viscosidad reducida se incremente con ϕ. Cuando la partícula está cargada la repulsión electrostática incrementa la distancia entre partículas en el doblete, y se incrementa por tanto la disipación de energía en el flujo viscoso. La viscosidad puede alterarse en un orden de magnitud (ver, p. ej. Yamanaka 90) y el efecto es más pronunciado en látex desionizados, aunque en este caso la viscosidad se ve fuertemente afectada por trazas de impurezas. Bonincontro y sus colaboradores (Bonincontro 82) han estudiado la dependencia con la temperatura de este efecto en látex de poliestireno.

Una expresión para el efecto electroviscoso secundario (eevs) es:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\phi} = K + K' \phi \qquad \text{(IV.23)}$$

donde K' es el coeficiente del eevs.

Los primeros análisis teóricos (Harmsen 53, Chan 66) dieron un valor

$$K' = 1.125\left(1 + \frac{\delta_c}{a}\right)^5 \qquad \text{(IV.24)}$$

donde $2\delta_c$ es la distancia de máxima aproximación entre las partículas (que depende de ζ).

Recientemente, Russel (Russel 78) establece una expresión analítica para el eevs, para valores arbitrarios del potencial zeta y κa, asumiendo el predominio de las fuerzas eléctricas, lo cual es válido en las situaciones en que el eevs se puede determinar experimentalmente. Se define el parámetro α:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon \frac{\zeta^2 a}{kT} \kappa a \exp(2\kappa a) \qquad \text{(IV.25)}$$

que expresa la relación entre las energías electrostática y térmica. Y la viscosidad para velocidad de deformación pequeña (número de Peclet[1] bajo) tiene la expresión:

$$\eta_{sp} = [\eta]\phi + \frac{2}{5}([\eta]\phi)^2 + \frac{3}{40}\ln\left(\frac{\alpha}{\ln\alpha}\right)\left(\ln\frac{\alpha}{\ln(\alpha/\ln\alpha)}\right)^4 \frac{\phi^2}{(\kappa a)^5} \qquad \text{(IV.26)}$$

donde el primer término es el efecto electroviscoso primario.

Efecto electroviscoso terciario

Se aplica este término para designar el efecto que sobre la viscosidad tienen los cambios en la conformación de polielectrolitos debido a interacciones intramoleculares entre los diversos segmentos. La definición se extiende para incluir todos los efectos que suponen una alteración de la geometría de un sistema por las interacciones entre las dobles capas. Por tanto, las partículas dispersas sufren cambios de volumen debido a los cambios de los polielectrolitos que se encuentran sobre su superficie, aunque este efecto no está muy estudiado. Las suspensiones coaguladas también presentan un efecto similar, puesto que la viscosidad depende de las fuerzas entre partículas y los cambios que éstas pueden producir en la geometría del sistema (Hunter 81).

IV.3.2. Determinación teórica del Efecto electroviscoso primario.

[1] El número de Peclet, P_e, es un coeficiente adimensional que expresa la influencia del movimiento de la partícula en la distorsión de la doble capa: $P_e = \frac{a\,u}{\omega\,kT}$, siendo u la velocidad de la partícula y ω la velocidad por unidad de fuerza aplicada para un ion.

La modificación de la ecuación de Einstein para incluir la variación de la viscosidad debida a este efecto consiste en incluir un factor corrector:

$$\eta_r = 1 + 2'5\,(1 + p)\,\phi \qquad \text{(IV.27)}$$

donde p es el coeficiente electroviscoso primario, que es función de las características de la partícula (tamaño y potencial zeta), y del electrolito.

Desde principios de siglo se han postulado varios valores para el coeficiente electroviscoso. Smoluchowski (1916) publicó sin demostración la siguiente expresión,

$$p_{SM} = \frac{1}{k_0\,\eta_0\,a^2}\,(\varepsilon_r\ \varepsilon_0\ \zeta)^2 \qquad \text{(IV.28)}$$

válida para valores elevados del radio electrocinético ($\kappa a >> 1$); por tanto la doble capa está comprimida y el efecto electroviscoso es pequeño.

Krasny-Ersgen (1936) confirma teóricamente la expresión de Smoluchowski, salvo por un factor numérico:

$$p_{KE} = \frac{3}{2\ k_0\ \eta_0\ a^2}\,(\varepsilon_r\ \varepsilon_0\ \zeta)^2 = \frac{3}{2}\ p_{SM} \qquad \text{(IV.29)}$$

Booth (50b) revisa el análisis anterior y efectúa un desarrollo más completo, encontrando el coeficiente electroviscoso, p_{Bo}, como desarrollo en serie de potencias de la carga de la partícula (o el potencial zeta).

$$p_{BO} = \sum_{n}^{\infty}\ b_n\ \left(\frac{e\,\zeta}{K\,T}\right)^n \qquad \text{(IV.30)}$$

En dicho desarrollo el término lineal es nulo y sólo se obtiene el segundo coeficiente. Por tanto, este coeficiente se puede considerar una aproximación válida para partículas con baja carga. En cualquier caso la distorsión de la doble capa debida al movimiento se considera pequeña, por lo que p_{Bo} sería estrictamente válido cuando se dan estas circunstancias, lo que se produce cuando el número de Peclet es bajo.

Russel (1978) extendió el análisis de Booth para mayores valores del número de Peclet, aunque aún para potenciales o carga pequeños, y obtiene otra expresión relacionada con la de Smoluchowski:

$$p_{Ru} = 6\ p_{SM}\ \frac{1}{1 + P_e^2} \qquad \text{(IV.31)}$$

Para mayores velocidades la viscosidad diminuye, lo que supone que el efecto electroviscoso podría dar lugar a un comportamiento pseudoplástico.

Watterson y White (1981), bajo las mismas hipótesis de Booth, plantean la solución al problema mediante un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que resuelven mediante integración numérica.

$$p_{WW} = \frac{6}{5a^3} C_{N+1} - 1 \qquad \text{(IV.32)}$$

donde C_{N+1} es una constante que determina el comportamiento asintótico de una de las funciones incógnita en el sistema a resolver, relacionada con la velocidad de la partícula.

Para determinar el efecto electroviscoso se debe describir la situación física en el electrolito, es decir, se deben determinar: el potencial, la densidad de carga, las densidades en número y las velocidades de las distintas especies iónicas, la velocidad del fluido y la presión.

A continuación se expone el fundamento de las teorías desarrolladas por Booth y Watterson y White. Ambas contienen básicamente las mismas hipótesis y parten del mismo punto: las ecuaciones hidrodinámicas que rigen el problema. Se trata de las ecuaciones de movimiento y continuidad para el fluido y los iones; se asume una partícula en reposo con el origen del sistema de coordenadas esféricas fijo en su centro. En definitiva, el punto de partida es el conjunto de ecuaciones 12, 13, 15 y 16 del capítulo III, ya utilizadas en el estudio de la movilidad. En este caso las condiciones de contorno se ven modificadas sólo por el hecho de que ahora no existe un campo eléctrico externo. Recopilamos dichas ecuaciones de partida:

$$\begin{aligned} &\eta\nabla^2\vec{u} - \nabla p = \rho\nabla\psi \\ &\nabla\cdot\vec{u} = 0 \\ &-\lambda_i(\vec{v}_i - \vec{u}) - z_i e\nabla\psi - kT\ln n_i = 0 \\ &\nabla\cdot(n_i\vec{v}_i) = 0 \end{aligned} \qquad \text{(IV.33)}$$

Con las condiciones de contorno para la velocidad de flujo:

$$\begin{aligned} &\vec{u}(r = a) = 0 \\ &\vec{u}(r \to \infty) = \overline{\alpha}\,\vec{r} \end{aligned} \qquad \text{(IV.34)}$$

donde la velocidad no perturbada del fluido viene dada por un tensor constante, de traza nula y que se postula simétrico dado que cualquier término antisimétrico no contribuye a la disipación de energía:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}; \quad \sum \alpha_{ii} = 0 \tag{IV.35}$$

Para los iones, su concentración tiende al valor de equilibrio lejos de la partícula, y no puede haber flujo de iones a través de la superficie de deslizamiento:

$$\begin{aligned} n_i(r \to \infty) &= n_i^0(\infty) \\ (v_i \cdot \hat{r})_{r=a} &= 0 \end{aligned} \tag{IV.36}$$

Las dos teorías que vamos a considerar difieren en la forma de abordar la resolución de las ecuaciones y en el método de cálculo final de la viscosidad efectiva de la suspensión y, por tanto, del coeficiente p. Puesto que ambas van a ser utilizadas en la comprobación de los resultados experimentales, detallaremos la resolución del problema efectuada por cada autor.

Teoría de Booth

Para abordar la resolución de las ecuaciones, se consideran las magnitudes velocidad, presión y potencial como suma de dos contribuciones

$$\begin{aligned} \vec{u} &= \vec{u}^{\,*} + \vec{u}^{\,c} \\ p &= p^* + p^c \\ \psi &= \psi_1 + \phi \end{aligned} \tag{IV.37}$$

donde el superíndice * indica la solución para la velocidad y la presión del fluido en el caso de una partícula sin carga, y el superíndice ^{c} denota la perturbación debida a la presencia de carga en la partícula; de igual forma ψ_1 supone la solución para el potencial electrostático en el caso de que la velocidad del fluido sea nula, es decir es la distribución de potencial en equilibrio, mientras que ϕ representa perturbación a ψ_1 cuando la velocidad es no nula, o sea, la influencia de la distorsión de la doble capa debida al movimiento del fluido.

A continuación se aborda la resolución de los casos simplificados, obteniendo la velocidad $\vec{u}^{\,*}$ en ausencia de carga (Fröhlich 46) y el potencial ψ_1 en ausencia de velocidad (Booth 50a); éste último se expresa en serie de potencias de Q, la carga de la partícula.

A partir de estos resultados se calcularán $\vec{u}^{\,c}$ y ϕ con la precisión requerida para el siguiente paso, que es calcular la solución general para la velocidad del fluido $\vec{u}$ y la presión p.

Tras estos pasos preliminares, se dispone ya de la información necesaria para calcular la viscosidad con el grado de aproximación requerido. El método empleado se debe a Fröhlich y Sack

(Fröhlich 46). La idea es determinar la viscosidad η que tendría un determinado volumen de un fluido 'A' homogéneo si en su superficie se dieran las mismas relaciones esfuerzo-deformación que se tendrían para un volumen suficientemente grande de una suspensión 'B'. Consideraremos geometría esférica para este planteamiento.

En una esfera de radio R conteniendo el fluido homogéneo 'A' de viscosidad η (figura IV.5a) se tiene una distribución de velocidades $\vec{u} = \overline{\alpha}\,\vec{r}$, cumpliéndose las propiedades (IV.35), y un tensor de esfuerzos $\overline{\sigma} = \overline{\tau} - p\overline{I}$; las expresiones explícitas para $\vec{u}$ y $\overline{\sigma}$ en coordenadas esféricas fueron obtenidas previamente (Fröhlich 46).

Se sustituye un volumen en el centro del fluido por su estructura "microscópica" ('B'), lo que supone considerar una suspensión de partículas en un fluido de viscosidad η_0. Sin pérdida de generalidad se toma un volumen de radio r_0 que contiene una única partícula de radio *a* situada en el centro (figura IV.5b). En principio esta sustitución afectará a las relaciones esfuerzo-deformación establecidas en la superficie r = R, pero éstas se pueden considerar invariantes si R es suficientemente grande.

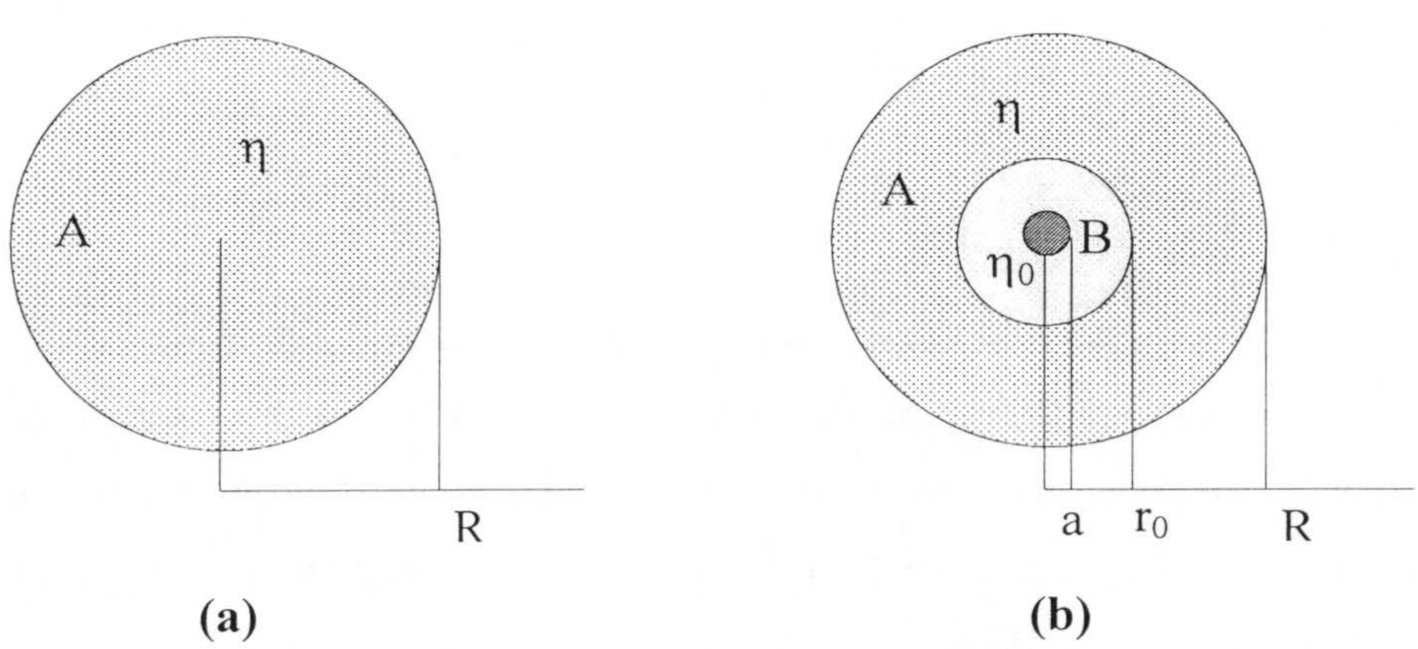


Figura IV.5 Ilustración del método utilizado por Booth para el cálculo de la viscosidad efectiva.

Ahora, las expresiones explícitas para $\vec{u}$ y $\overline{\sigma}$ para $r < r_0$, son las obtenidas por Booth. Tras obtener la velocidad y la presión como se ha comentado anteriormente, el tensor de esfuerzos viene dado por (IV.7).

Con esta consideración, y exigiendo las condiciones de contorno en $r = a$ (velocidad nula) y en $r = r_0$ (continuidad de la velocidad y el tensor de esfuerzos) se puede obtener η. Como el problema se resuelve en coordenadas esféricas, dichas condiciones son

$$\begin{aligned} u_r^B(r=a) &= 0 \\ u_\theta^B(r=a) &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(IV.38)}$$

$$u_r^B(r = r_0) = u_r^A(r = r_0)$$
$$u_\theta^B(r = r_0) = u_\theta^A(r = r_0) \qquad \text{(IV.39)}$$

$$\sigma_{rr}^B(r = r_0) = \sigma_{rr}^A(r = r_0)$$
$$\sigma_{r\theta}^B(r = r_0) = \sigma_{r\theta}^A(r = r_0) \qquad \text{(IV.40)}$$

donde se han utilizado las componentes estrictamente necesarias para resolver el problema.

Las expresiones con el superíndice 'A' correspondientes a un fluido homogéneo ya fueron obtenidas (Fröhlich 46); las que llevan el superíndice 'B' para una suspensión de partículas cargadas son obtenidas por Booth. En definitiva, se tiene un sistema de seis ecuaciones y seis incógnitas, una de las cuales es la viscosidad η de nuestro interés. Resolviendo el sistema se obtiene la siguiente expresión para η

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2} \left\{ 1 + q^* \left(\frac{e\zeta}{kT} \right)^2 (1+b)^2 \, Z(b) \right\} \right] \qquad \text{(IV.41)}$$

El término entre llaves es 1+p, y $b = \kappa a$, el radio electrocinético. Es importante tener en cuenta una doble limitación. En realidad la expresión se ha obtenido en función de la carga de la partícula y se ha sustituido ésta por el potencial zeta utilizando la aproximación de Debye, válida sólo para potenciales pequeños. Por otra parte p se obtiene de un desarrollo en serie en Q, pero no se calculan términos de orden Q^3 o superiores y además el término lineal es nulo.

El factor q* es adimensional y dependiente de las movilidades iónicas y de las proporciones de las distintas especies iónicas, pero no (en principio) de la concentración de electrolito. Posteriormente se puntualizará cuando puede existir esta dependencia.

$$q^* = \frac{\varepsilon \, kT}{\eta_0 \, e^2} \quad \frac{\sum_{i=1}^{N} n_i z_i^2 \lambda_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i z_i^2} \qquad \text{(IV.42)}$$

En la expresión (IV.42) n_i, z_i y λ_i son la concentración, valencia y coeficiente de arrastre (respectivamente) de la especie i.

Y por último Z(b) es una complicada función semianalítica que expresa la deformabilidad de la doble capa (por lo que aumenta con el espesor de ésta):

$$Z(b) = \frac{1}{250\,\pi\,(1+b)^2}\left[-\frac{75}{4b^2} - \frac{25}{4b} - \frac{25}{8} + \frac{75b}{8} - \frac{2785b^2}{336} - \frac{265b^3}{168} - \frac{1037b^4}{224}\right.$$

$$+ \frac{593b^5}{672} - \frac{67b^6}{42} - \frac{b^7}{14} + \frac{b^8}{7} + e^{2b}E_1(2b)\left(-25b^2 + \frac{25b^5}{3} + \frac{10b^7}{3} - \frac{2b^9}{7}\right)$$

$$+ e^{b}E_1(b)\frac{75}{16}\left(1 - \frac{b^2}{30}\right)\left(2b^2 + 2b^3 + b^4\right) + F'_1(b,b)(1+b)\bullet$$

$$\left.\left(-\frac{25b}{24} + \frac{5b^2}{8} - \frac{5b^3}{12} + \frac{35b^4}{72} + \frac{5b^5}{288} - \frac{5b^6}{288} - \frac{25}{48}\,e^{b}\,E_1(b)\,b^5\left(1 - \frac{b^2}{30}\right)\right)\right] \qquad \text{(IV.43)}$$

donde

$$F'_1(b,b) = \left.\frac{dF(b,x)}{dx}\right|_{x=b} \qquad \text{(IV.44)}$$

siendo

$$F_1(b,x) = \frac{b\,e^{b-x}}{5(1+b)}\left[5\left(1 + \frac{3}{x} + \frac{6}{x^2} + \frac{6}{x^3}\right)\right.$$

$$- \frac{5b^3}{2}\left(-\frac{x}{8} + \frac{1}{8} - \frac{1}{4x} + \frac{3}{4x^2} + \frac{2}{x^3} + \frac{x^2\,E_1(x)\,e^{x}}{8}\right)$$

$$\left. + \frac{3}{2}\,b^5\left(-\frac{x}{144} + \frac{1}{144} - \frac{1}{72x} + \frac{1}{24x^2} - \frac{1}{6x^3} + \frac{5}{6x^4} + \frac{x^2E_1(x)e^{x}}{144}\right)\right] \qquad \text{(IV.45)}$$

y

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t}\,dt \qquad \text{(IV.46)}$$

Yamanaka y sus colaboradores (Yamanaka 95) realizaron un estudio experimental de la función Z, encontrando que disminuía al incrementar κa, tal y como se espera teóricamente, pero independientemente de si se incrementa κ ó a. Comprobaron por tanto que Z depende del producto κa, es decir, de la relación entre el espesor de la doble capa y el radio de la partícula.

El cálculo numérico de la función Z(κa) presenta ciertas dificultades, graves para κa > 10 (los artículos citados de Booth y Yamanaka, por ejemplo, no presentan resultados por encima de dicho valor). El problema para valores elevados de κa radica en que la función ha de decrecer como $(\kappa a)^{-4}$, por lo que toma ya valores muy pequeños. Es entonces cuando los errores de discretización y redondeo (presentes siempre en el cálculo, para cualquier valor de κa) adquieren gran importancia y provocan un comportamiento anómalo. Básicamente tenemos una expresión

polinomial que a su vez incluye términos en los que aparece otra expresión polinomial, y en ambas puede aparecer un término que contenga la integral E_i que se ha de resolver mediante un desarrollo en serie (Abramowitz 65) o una aproximación polinomial (Hastings 55) cometiendo en ambos casos un error de discretización. Pero los polinomios son precisamente los casos típicamente mal condicionados, propensos a la aparición y amplificación de errores de redondeo. Una alternativa a la evaluación directa, más robusta frente a errores, es el algoritmo de Horner, también conocido como multiplicación anidada (Kincaid 91).

Para el polinomio $p(x) = \sum_{i=p}^{q} a_i x^i$ con $p \leq q$ y $p,q \in Z$, tenemos:

- algoritmo de evaluación directa :

```
sum = 0 ;
for (i = p ; i ≤ q ; i++) sum += a_i * pow(x, i) ;
```

- algoritmo de Horner :

```
sum = 0 ;
for (i = q ; i ≥ p ; i--)  sum = sum * x + a_i ;
sum *= pow(x,p) ;
```

No es aconsejable aplicar el algoritmo a polinomios individuales para después sumarlos, dado que la suma (resta) puede introducir graves errores de redondeo. Sí es correcto aplicarlo aunque después se vayan a realizar multiplicaciones o divisiones, dado que las operaciones multiplicativas no producen errores de redondeo apreciable.

Como la función Z se compone aditivamente de varios grupos polinomiales que a su vez contienen otros polinomios y otros factores polinomiales menores, debemos aplicar Horner, pero globalmente. La idea consiste en desarrollar y mezclar bien todo el contenido de Z, incluyendo las expresiones desarrolladas de F_1, $E_1(b)$ y $E_1(2b)$, y agrupar por potencias de b. Pero los coeficientes resultantes de este enfoque resultan ser un reto a las memorias de los programas utilizados. Otra opción es evaluar primero las funciones $E_1(b)$ y $E_1(2b)$, para utilizar a continuación su valor numérico obtenido y seguidamente calcular el valor numérico de la derivada parcial de F_1 para, finalmente, evaluar Z como polinomio.

Dados los problemas técnicos que presenta la evaluación de la función Z tal cual aparece en el artículo original de Booth, optamos por abordar su tratamiento previo buscando una forma más simple. Encontramos que la simplificación de Z ya había sido realizada. Honig y colaboradores (Honig 90) presentaron la ecuación de Booth para el efecto electroviscoso de una forma más simple, que salvo pequeñas modificaciones coincide con la que aparece a continuación:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2} \left\{ 1 + \frac{6\, e\, \varepsilon}{\eta_0\, kT} \zeta^2\, G(\mu_i)\, (1+b)^2\, F(b) \right\} \right] \qquad \text{(IV.47)}$$

La función G juega el mismo papel que el coeficiente q*:

$$G(\mu_i) = \frac{\sum_{i=1}^{N} n_i\, z_i^{\,2}\, \mu_i^{-1}}{\sum_{i=1}^{N} n_i\, z_i^{2}} \qquad \text{(IV.48)}$$

Para cualquier electrolito es un coeficiente adimensional que refleja la composición y depende de las movilidades iónicas, μ_i, relacionadas con los coeficientes de arrastre (Lyklema 91) por:

$$\lambda_i = \frac{e}{\mu_i} \qquad \text{(IV.49)}$$

Y la función F(κa) es la equivalente a Z(κa). Comparando las expresiones (IV.41) y (IV.47)

$$F(\kappa a) = \frac{2\pi}{3} Z(\kappa a) \qquad \text{(IV.50)}$$

Pero la expresión de F es ahora más sencilla:

$$F(b) = \frac{b^2 H^2 + 6H\left(\frac{2}{b} + 2 + b\right) - 1 + \frac{D}{2}}{10 b^2 (1+b)^2} \qquad \text{(IV.51)}$$

siendo

$$\begin{aligned} H &= b\left(E_5(b) - E_7(b)\right)\exp(b) \\ D &= b\left(-54\, E_{11}(2b) + 28\, E_9(2b) + 5\, E_7(2b) + E_4(2b)\right)\exp(2b) \end{aligned} \qquad \text{(IV.52)}$$

y donde

$$E_n(x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-xt}}{t^n}\, dt \qquad \text{(IV.53)}$$

es la integral exponencial de orden n.

En la figura IV.6 se representan las funciones Z y F. Para valores grandes de κa se observa el comportamiento no deseado de Z (círculos) debido a los errores de redondeo mencionados anteriormente. La función se separa del comportamiento asintótico predicho (dado por la línea punteada). La función F se obtiene mediante computación directa, donde las integrales se evalúan previamente mediante el método trapezoidal. Utilizar una expansión asintótica da peores resultados para valores pequeños de la variable. Claramente se cumple la relación (IV.50).

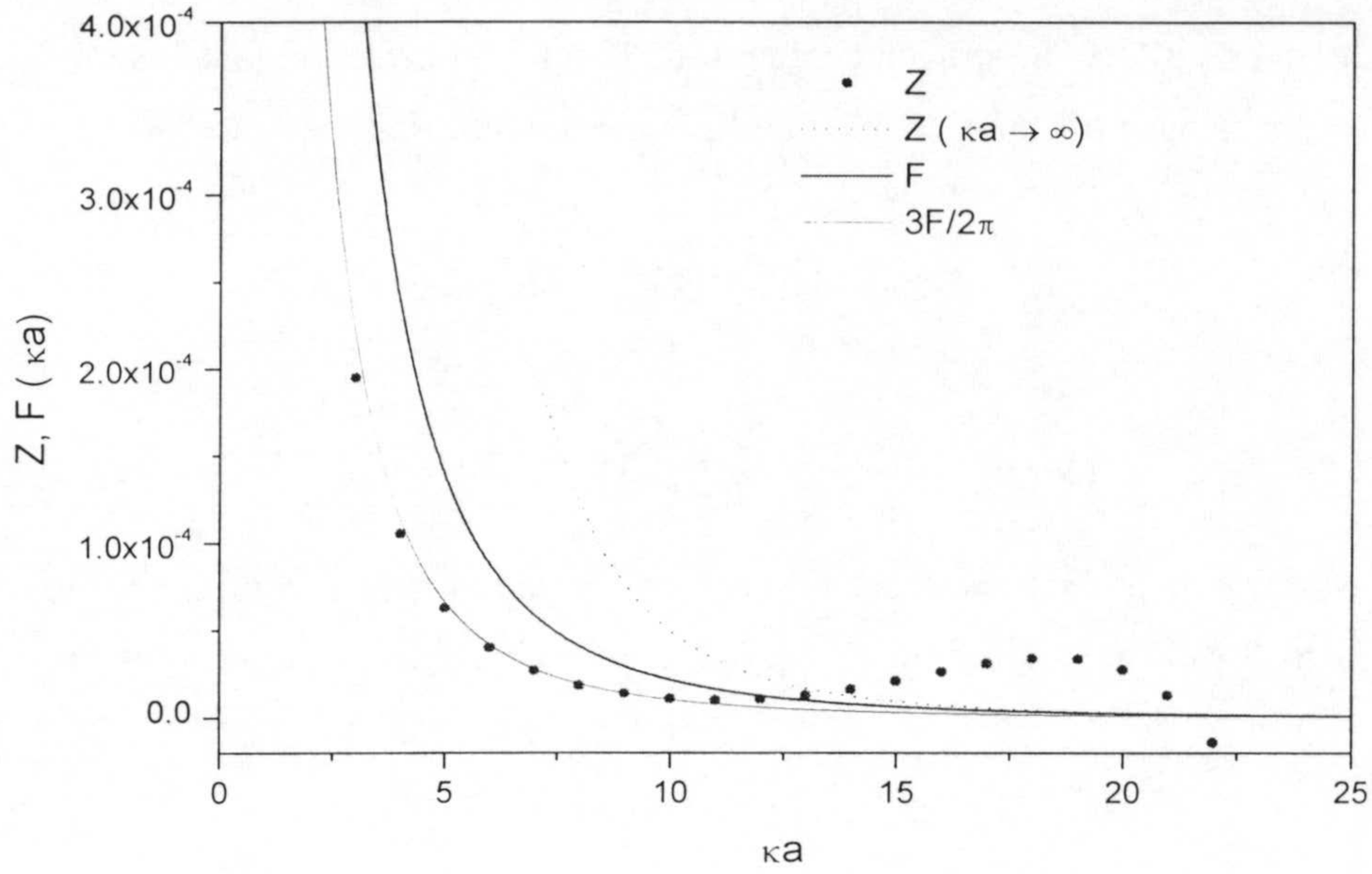


Figura IV.6.- Comportamiento de la funciones F y Z en el cálculo del efecto electroviscoso de Booth.

Tras este análisis de la teoría de Booth, la expresión que utilizaremos para determinar el coeficiente electroviscoso de Booth, p_{Bo}, es

$$p_{Bo} = \frac{6\, e\, \varepsilon}{\eta_0\ kT}\zeta^2\ \ (1+\kappa a)^2 G(\mu_i)\, F(\kappa a) \qquad \text{(IV.54)}$$

Teoría de Watterson y White

El análisis que estos autores hacen del efecto electroviscoso es muy semejante al realizado por O'Brien y White para la determinación de la movilidad electroforética, que se expuso en el capítulo III. Básicamente, se trata ahora de resolver uno de los dos subproblemas, el (1), en que se descompuso el problema de la electroforesis.

Retomando el problema, el punto de partida vuelve a ser el mismo sistema de ecuaciones (IV.33), con las condiciones de contorno modificadas por la ausencia de campo (IV.34, IV.35). Resumo brevemente el tratamiento del problema; en todas las ecuaciones citadas a continuación, se anularán los términos dependientes explícitamente del campo eléctrico externo, puesto que éste es ahora nulo.

Para la resolución, se consideran las perturbaciones en la concentración de iones y el potencial dadas por III.18 y III.19. Se introduce de nuevo la función Φ_i según la ecuación III.23. Se llega de nuevo a las ecuaciones III.26c y III.28, que ligeramente modificadas son:

$$\nabla^2\Phi_i = \frac{ez_i}{kT}\left(\frac{d\psi^0}{dr}\right)\left(\frac{\partial\Phi_i}{\partial r} + \frac{\lambda_i}{ez_i}\hat{r}\cdot\vec{u}\right) \qquad \text{(IV.55)}$$

$$\nabla^2(\nabla\times\vec{u}) = \frac{e^2}{\eta_0\ kT}\left(\frac{d\psi^0}{dr}\right)\sum_i z_i^2 n_i^0 \hat{r}\times\nabla\Phi_i \qquad \text{(IV.56)}$$

De nuevo por la simetría y linealidad del problema se puede obtener información previa a la resolución sobre la forma de las funciones incógnita. En este caso se toman las expresiones (Landau 91):

$$\vec{u} = \overline{\alpha}\cdot\vec{r} + \nabla\times\nabla\times\left[\alpha\cdot\nabla\tilde{f}(r)\right] \qquad \text{(IV.57)}$$

$$\Phi_i(r) = \phi_i(r)\,\vec{u}^{\infty}\cdot\hat{r} \qquad \text{(IV.58)}$$

Y se introduce F(r) (no confundir con la función F(κa) introducida por Honig)

$$F(r) = \frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}\frac{d\tilde{f}}{dr}\right) \qquad \text{(IV.59)}$$

Sustituyendo las expresiones de estas dos nuevas funciones en las ecuaciones (56) y (57) se obtiene el sistema de ecuaciones

$$L_4\ F(r) = -\frac{2e^2}{r^2\eta_0\ kT}\left(\frac{d\psi^0}{dr}\right)\sum_{i=1}^{N} n_i^0(r) z_i^2 \phi_i(r) \qquad \text{(IV.60a)}$$

$$L_2\ \phi_i(r) = -\frac{e\ z_i}{kT}\left(\frac{d\psi^0}{dr}\right)\left(\frac{d\phi_i}{dr} + \frac{\lambda_i}{e\ z_i}(r-3F)\right) \qquad \text{(IV.60b)}$$

donde los operadores diferenciales L vienen dados por:

$$L_4 F = \frac{d}{dr}\left\{\frac{1}{r^4}\frac{d}{dr}\left[r^4\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r^4}\frac{d}{dr}(r^4F)\right)\right]\right\} \qquad \text{(IV.61)}$$

$$L_2\phi = \frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\phi}{dr} - \frac{6\phi}{r^2} \qquad \text{(IV.62)}$$

Y las condiciones de contorno:

$$F|_{\infty} = r\frac{dF}{dr}\bigg|_{\infty} = 0 \qquad \text{(IV.63)}$$

$$F|_{a} = \frac{a}{3} \quad ; \quad \frac{dF}{dr}\bigg|_{a} = \frac{1}{3} \qquad \text{(IV.64)}$$

$$\frac{d\phi_i}{dr}\bigg|_{a} = 0 \quad ; \quad \phi_i|_{\infty} = 0 \qquad \text{(IV.65)}$$

La resolución numérica del sistema de ecuaciones se aborda de igual forma que en el problema de la electroforesis, siendo este último más complicado. El método seguido en ambos casos, que no se describió detalladamente en el capítulo III, se comenta a continuación, para este caso concreto.

La idea principal que simplifica la resolución se basa en el conocimiento de los comportamientos asintóticos de las funciones que intervienen en el problema. Como el potencial decrece a grandes distancias de la partícula en la forma:

$$\psi^0 \approx \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \qquad \text{(IV.66)}$$

claramente las formas asintóticas de las funciones incógnita deben satisfacer:

$$L_4\ F(r) = 0 \qquad \text{(IV.67)}$$

$$L_2\ \phi_i(r) = 0 \qquad \text{(IV.68)}$$

cuya solución es, insistimos, para $\kappa a >> 1$:

$$\phi_i(r) \approx \frac{C_i}{r^3}\ ,\ i=1,2,...N \qquad \text{(IV.69)}$$

$$F(r) \approx \frac{C_{N+1}}{r^2} + \frac{C_{N+2}}{r^4} \qquad \text{(IV.70)}$$

donde las constantes C_i, con i=1,2,...N+2 se determinarán posteriormente.

El sistema (IV.60) consta de N ecuaciones diferenciales no homogéneas de segundo orden, y una ecuación diferencial homogénea de cuarto orden. Hay por tanto 2N+4 soluciones linealmente independientes.

Considerando primero el sistema homogéneo,

$$L_4\ F(r) = -\frac{2e^2}{r^2 \eta_0\ kT}\ \left(\frac{d\psi^0}{dr}\right)\ \sum_{i=1}^{N} n_i^0(r) z_i^2 \phi_i(r) \qquad \text{(IV.71a)}$$

$$L_2\ \phi_i(r) = -\frac{e\ z_i}{kT}\ \left(\frac{d\psi^0}{dr}\right)\ \left(\frac{d\phi_i}{dr} - \frac{3\lambda_i}{e\ z_i} F\right) \qquad \text{(IV.71b)}$$

podemos eliminar la mitad de las 2N+4 soluciones, pues son soluciones sin significado físico, ya que divergen para r tendiendo a infinito.

Las N+2 soluciones restantes del sistema homogéneo (IV.71) se obtienen eligiendo las constantes que determinan el comportamiento asintótico como:

$$C_i^{(j)} = \delta_{ij},\ i, j = 1,2,...N+2 \qquad \text{(IV.72)}$$

donde el superíndice designa la solución considerada y el subíndice indica de qué función se trata. Integrando desde $r = r_0 >> a$ (donde los valores de las funciones vienen dados por las expresiones (IV.69) y (IV.70)) hasta $r = a$, se obtienen estas funciones

$$\left\{\phi_i^{(j)}(r), F^{(j)}(r)\right\} \qquad \text{(IV.73)}$$

cuyo comportamiento asintótico es, evidentemente:

$$\phi_i^{(j)}(r) \approx \frac{\delta_{ij}}{r^3},\ i=1,2,...N \qquad \text{(IV.74)}$$

$$F^{(j)}(r) \approx \frac{\delta_{N+1,j}}{r^2} + \frac{\delta_{N+2,j}}{r^4} \qquad \text{(IV.75)}$$

Una solución particular del sistema no homogéneo se puede obtener de igual forma, pero tomando ahora los valores iniciales en $r = r_0 >> a$ como nulos:

$$\left\{\phi_i^{(0)}(r), F^{(0)}(r)\right\} \qquad \text{(IV.76)}$$

Puesto que el sistema es lineal, su solución es una combinación lineal de las N+2 soluciones del sistema homogéneo y la solución particular del no homogéneo.

$$\phi_i(r) = \phi_i^o(r) + \sum_{j=1}^{N+2} C_j\ \phi_i^{(j)},\ i=1,2,...N \qquad \text{(IV.77)}$$

$$F(r) = F^o(r) + \sum_{j=1}^{N+2} C_j\ F^{(j)}(r) \qquad \text{(IV.78)}$$

Para obtener los coeficientes C_j de la combinación lineal, se exigen a las soluciones IV.77 y IV.78 que cumplan las condiciones de contorno IV.64 y IV.65, con lo que se obtiene el sistema lineal de ecuaciones

$$F^{(0)}\Big|_a + \sum_{j=1}^{N+2} C_j F^{(j)}\Big|_a = \frac{a}{3}$$

$$\left.\frac{dF^{(0)}}{dr}\right|_a + \sum_{j=1}^{N+2} C_j \left.\frac{dF^{(j)}}{dr}\right|_a = \frac{1}{3} \qquad \text{(IV.79)}$$

$$\left.\frac{d\phi_i^{(0)}}{dr}\right|_a + \sum_{j=1}^{N+2} C_j \left.\frac{d\phi_i^{(j)}}{dr}\right|_a = 0$$

Debido a la especial elección mediante deltas de Kroneker efectuada para los coeficientes asintóticos de las soluciones del sistema homogéneo, $C_i^{(j)}$, los coeficientes C_j solución de (IV.79) son los de las expresiones (IV.69) y (IV.70).

Determinación de la viscosidad efectiva

La viscosidad efectiva viene dada por la relación entre el tensor de esfuerzos y el de deformaciones (ecuación IV.7):

$$\bar{\sigma} = -p\bar{I} + \eta\left[(\nabla\vec{v}) + (\nabla\vec{v})^T\right] \qquad \text{(IV.80)}$$

Para calcular la viscosidad tomaremos el valor medio (promediando respecto a un volumen suficientemente grande) del tensor de esfuerzos

$$\bar{\sigma}_M = \frac{1}{V}\int \bar{\sigma}\, dV \qquad \text{(IV.81)}$$

La presión media es cero. La integral de volumen se transforma en una de superficie. El tensor de esfuerzos se puede expresar también como suma del tensor para el fluido simple más una perturbación (en primer orden) debida a la presencia de partículas (Landau 91):

$$\bar{\sigma}_M \approx \eta_0\left[(\nabla\vec{v}) + (\nabla\vec{v})^T\right] + c\oint_S \left[\bar{\sigma}\cdot\hat{r}\vec{r} - \eta_0(\vec{u}\hat{r} + \hat{r}\vec{u})\right] dS \qquad \text{(IV.82)}$$

donde, puesto que la suspensión es diluida, se ha evaluado la integral para una sola esfera, y se ha multiplicado por la concentración c de la suspensión. La integral se evalúa sobre la superficie que envuelve a un volumen suficientemente grande que rodea a una partícula; el tensor de esfuerzos en

el integrando y las velocidades son los apropiados para el fluido en presencia de dicha partícula (es algo análogo al fluido 'B' mencionado en el método de Booth). Para dicha superficie, alejada de la partícula, sólo se necesita conocer el comportamiento asintótico de la velocidad del fluido $\vec{u}$, que se puede obtener a partir del comportamiento asintótico de la función F(r). Tras obtener la velocidad, se obtiene el tensor de esfuerzos. Integrando se obtiene finalmente para el tensor de esfuerzos efectivo:

$$\bar{\sigma}_M \approx \eta_0 \left[(\nabla \vec{v}) + (\nabla \vec{v})^T \right] + 8\pi\eta_0 C_{N+1} \bar{\alpha} c \qquad \text{(IV.83)}$$

Como para suspensiones diluidas

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{2} \left[(\nabla \vec{v}) + (\nabla \vec{v})^T \right] \qquad \text{(IV.84)}$$

y recordando que la fracción de volumen es

$$\phi = \frac{4\pi}{3} a^3 c \qquad \text{(IV.85)}$$

se tiene la siguiente relación para la viscosidad efectiva y la viscosidad del fluido simple:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{3}{a^3} C_{N+1} \phi \right) \qquad \text{(IV.86)}$$

con lo que el coeficiente p del efecto electroviscoso primario es:

$$p_{WW} = \frac{6}{5a^3} C_{N+1} - 1 \qquad \text{(IV.32)}$$

Recordemos que C_{N+1} es el coeficiente que caracteriza el comportamiento asintótico de F(r).

Una primera ventaja de este tratamiento respecto al de Booth es que el potencial zeta se introduce en el problema exigiendo que ese sea el valor del potencial en la superficie de la partícula $\psi_{(r=a)} = \zeta$. Por tanto, se obtiene un valor para el coeficiente p dado ζ sin mediar ninguna aproximación que restrinja los posibles valores de ζ.

En las figuras presentadas en el artículo original de Watterson y White se representan los cálculos realizados: p en función del potencial zeta adimensional, siendo el electrolito KCl. El coeficiente p crece conforme crece el potencial, pero para valores elevados del potencial se produce una inversión de esa tendencia dando lugar a un máximo valor de p. Para valores pequeños del potencial, la dependencia es la encontrada por Booth ($p \propto \zeta^2$), pero para valores mayores los términos del desarrollo en serie de potencias de órdenes superiores no calculados por Booth cobran más importancia. Los autores comprobaron que, aunque la posición del máximo no mostraba tendencia concreta, el valor de dicho máximo es proporcional a $1/\kappa a$.

A continuación analizaremos el comportamiento del efecto electroviscoso primario.

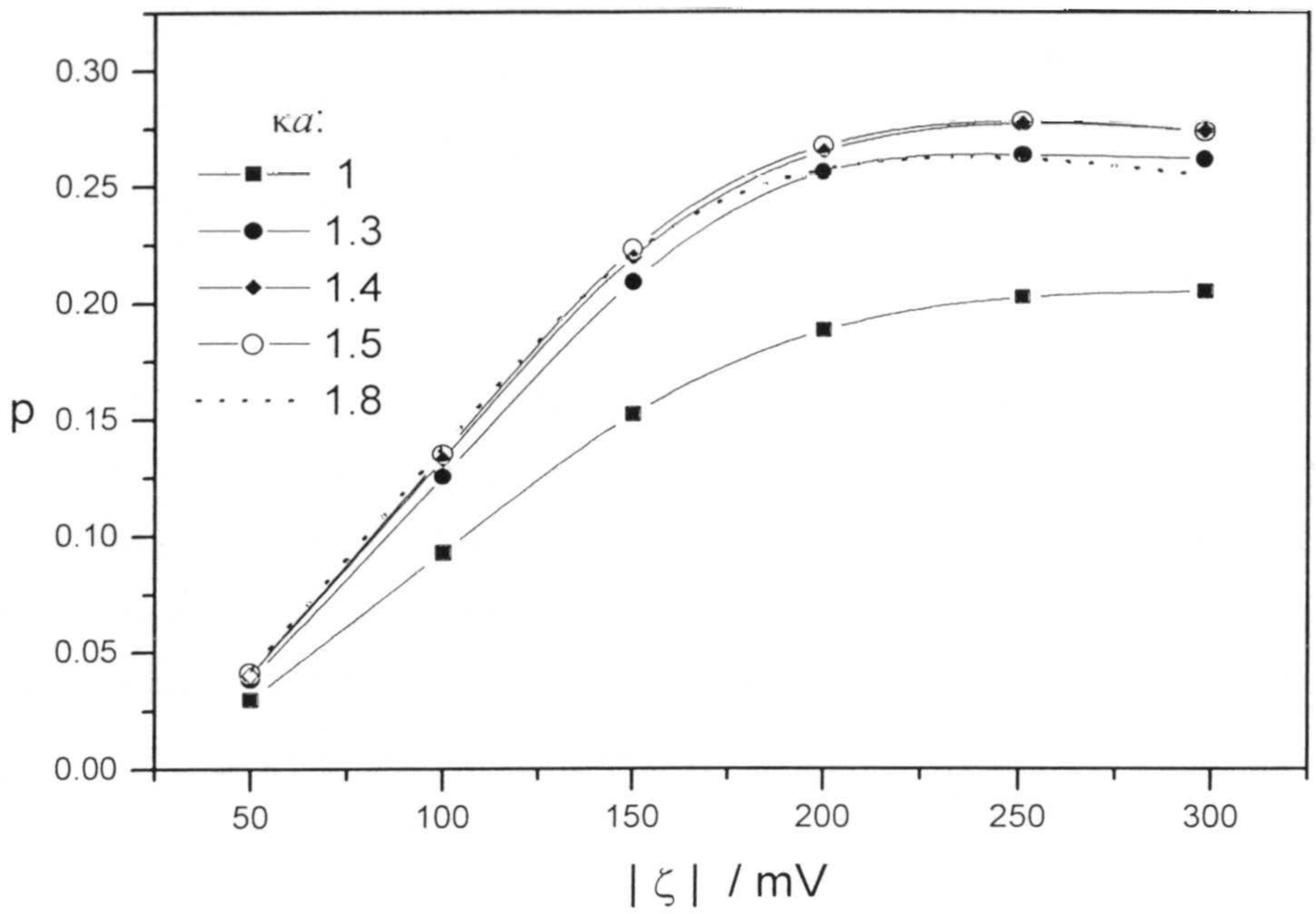
IV.3.3. Comportamiento del efecto electroviscoso

Antes de pasar a presentar los resultados experimentales obtenidos para los látex de poliestireno, haremos un análisis del comportamiento del efecto electroviscoso según las condiciones impuestas a cualquier sistema modelo respecto a tamaño, potencial zeta, y tipo y cantidad de iones presentes en la doble capa.

Nos centraremos en la teoría más reciente y completa debida a Watterson y White, cuyo desarrollo y resultado se ha expuesto en el apartado anterior. En algún punto concreto, sin embargo, se hará uso del resultado obtenido por Booth, ya que por ser una expresión semianalítica que no implica la resolución de un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, puede permitir una visualización más directa del comportamiento de este efecto. Se indicará explícitamente cuando es ésta la teoría utilizada; de no ser así se entenderá que el cálculo se ha realizado mediante la teoría de Watterson-White.

En primer lugar se muestra en la figura IV.7 el coeficiente electroviscoso obtenido mediante la teoría de Watterson-White en función del potencial zeta, para una suspensión ideal de partículas monodispersas de radio a = 100 nm. Se muestran distintas curvas para diversos valores de κa, siendo el electrolito NaCl, y suponiendo pH = 5. Como primera observación, encontramos el incremento del coeficiente conforme aumenta el potencial zeta, pero se llega a un valor máximo, p^{max}, ya obtenido en el artículo original de Watterson-White para electrolito KCl.

Aunque los autores no encontraron tendencia obvia en la posición de dicho máximo, según nuestros cálculos parece ser que el máximo se alcanza para menores valores del potencial conforme aumenta κa. En la figura IV.8 se muestra el valor del potencial zeta ζ^{pmax} para el que se alcanza el máximo en cada valor de κa. Los autores citados comprobaron que p^{max} era proporcional a $1/\kappa a$, lo cual se aprecia también en la figura IV.8, donde se representa en escala doble logarítmica p^{max} (eje derecho) frente a κa .



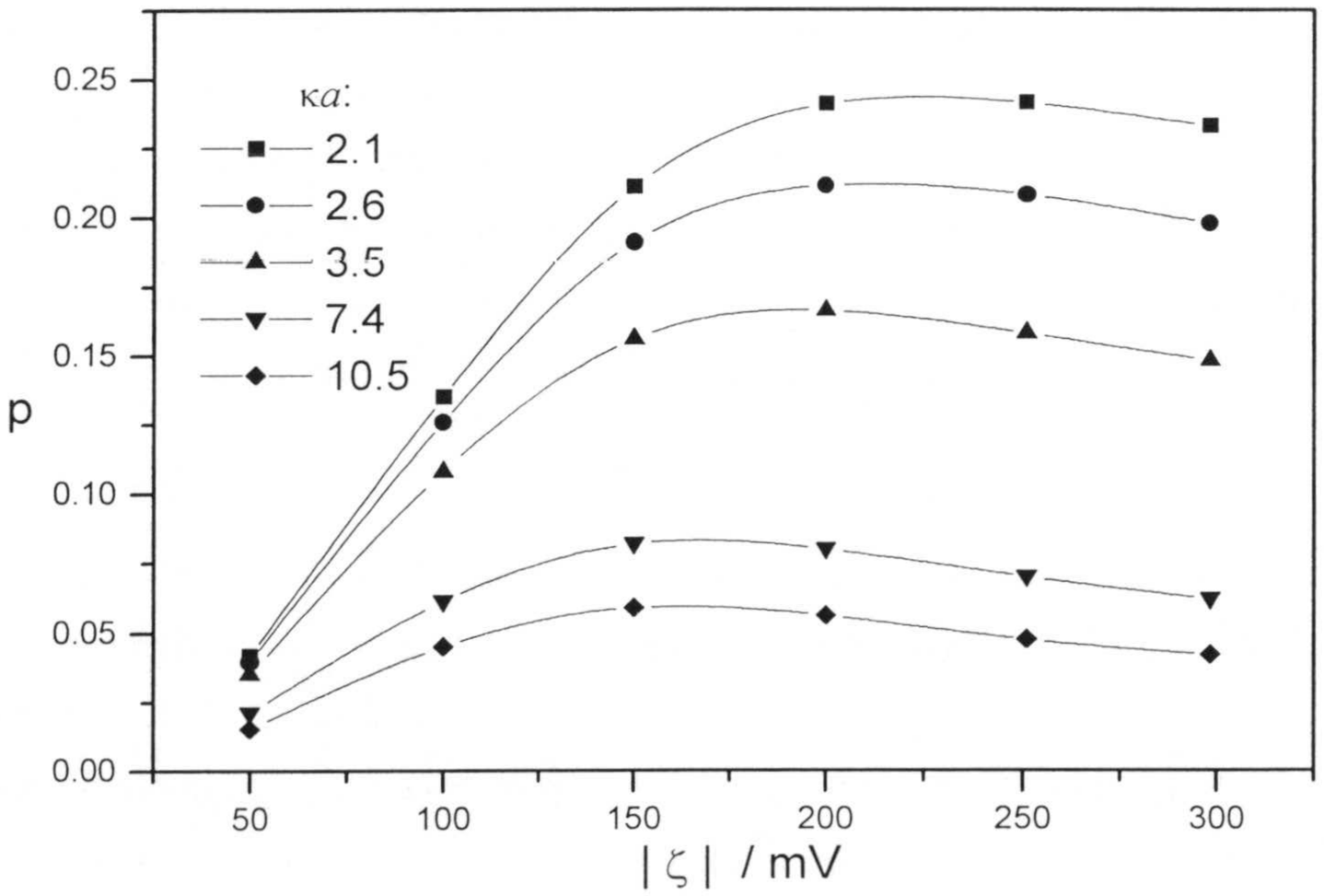


Figura IV.7. Coeficiente electroviscoso primario para NaCl en función del potencial zeta para valores de κa comprendidos entre 1 y 1.8 (figura superior) y 2.1 y 10.45 (figura inferior).

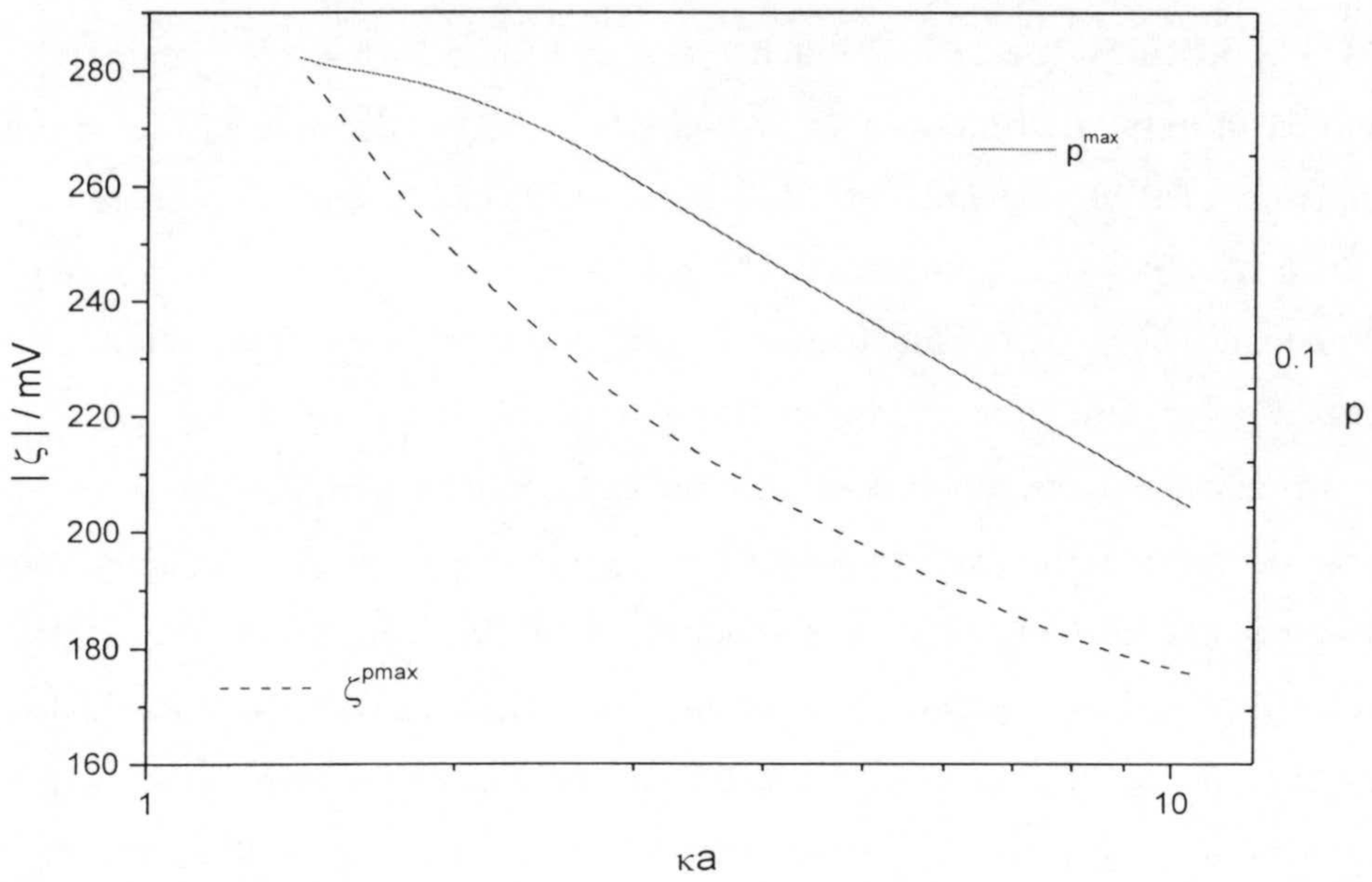


Figura IV.8. Máximo en el coeficiente electroviscoso primario, p^{max}, en función de κa (eje derecho). Valor del potencial zeta ζ^{pmax} para el que se alcanza dicho máximo en función de κa.

Se puede apreciar también que hay proporcionalidad entre p^{max} y ζ^{pmax}, lo que se muestra explícitamente en la figura IV.9.

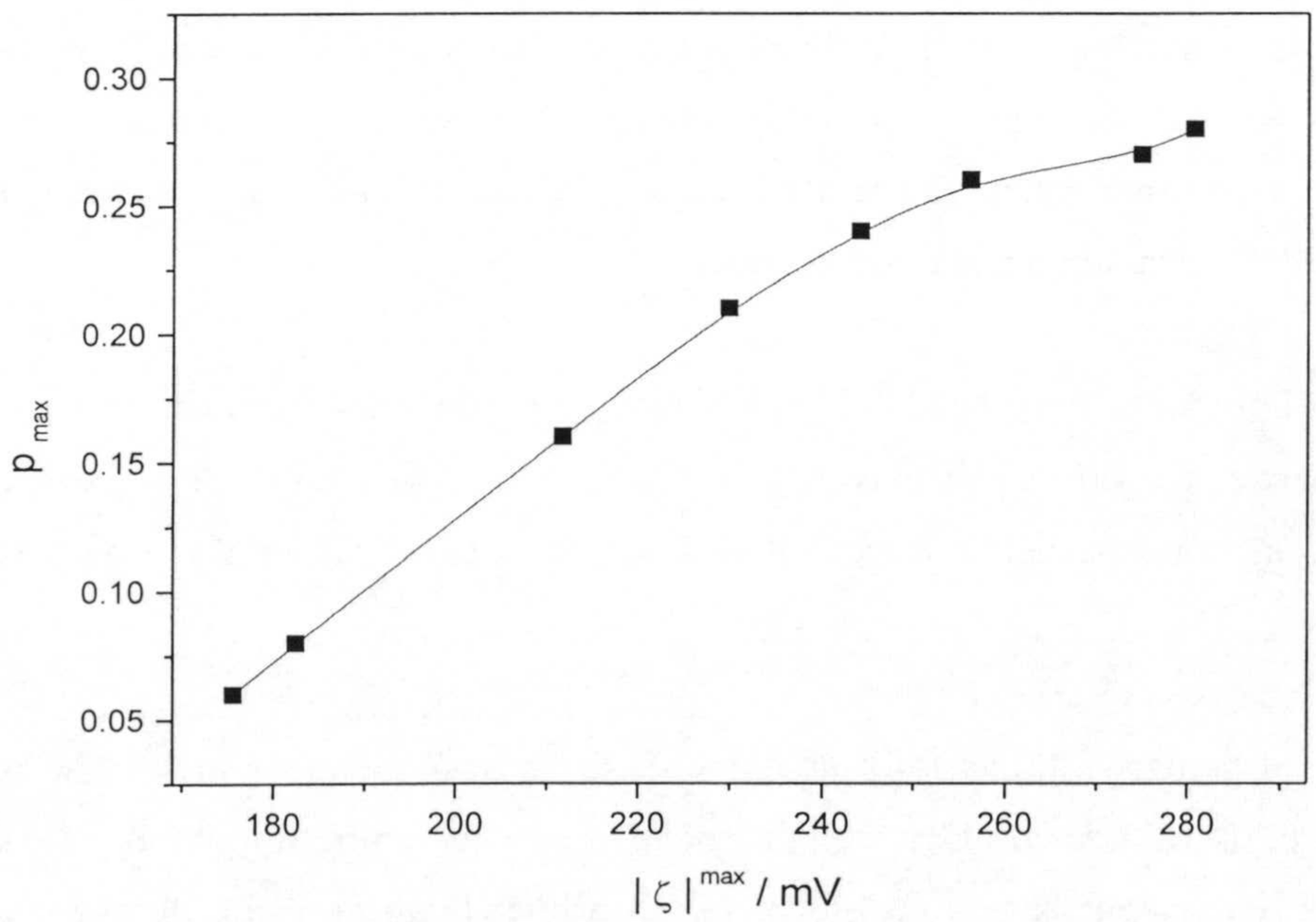


Figura IV.9. Máximo en el coeficiente electroviscoso primario en NaCl en función de ζ^{pmax} .

Este comportamiento es semejante al de movilidad electroforética en función del potencial zeta (O'Brien 78). Recordemos que la movilidad crecía confome lo hacía el potencial, pero se obtenía un máximo en la movilidad para un valor dado de ζ. Se explicó que la fuerza de retardo electroforético aumenta más rápidamente que la fuerza eléctrica, lo cual es coherente con el comportamiento de μ^{max} y del potencial zeta $\zeta^{\mu max}$ para el que se produce. Para describir este máximo se han de considerar la fuerza eléctrica aplicada y de retardo electroforético. La primera es qE, donde q, que es la carga de la partícula, es proporcional a ζ. La segunda incluye el producto de la carga de la partícula y el campo debido a la doble capa, ambos términos proporcionales a ζ. Esta última fuerza, por tanto, aumentará de forma más rápida que la primera cuando aumente el potencial zeta. Si el máximo en la movilidad se produce, fijado κa, para un potencial zeta para el que la fuerza de retardo ($\propto \zeta^2$) comienza a superar a la fuerza eléctrica ($\propto \zeta$), cuando la doble capa esté más comprimida (κa mayor) el efecto de retardo será menor, por lo que la compensación de fuerzas se producirá para un potencial zeta mayor. Efectivamente, los cálculos encuentran que $\zeta^{\mu max}$ crece con κa, para $\kappa a > 4$.

Este razonamiento no parece en principio extrapolable al efecto electroviscoso, porque no existe en este caso campo externo aplicado, la fuerza de retardo electroforético es ahora la fuerza electroviscosa. Además básicamente, tenemos que ζ^{pmax} decrece conforme aumenta κa, es decir, la tendencia contraria a lo que sucede para las movilidades.

En este caso, en el análisis teórico, una partícula se encuentra en reposo en el seno de un fluido con velocidad u. Cerca de la partícula, los contraiones, atraídos por ella, ejercen una fuerza de retardo. Se puede decir que la partícula "retiene" a los contraiones y éstos a su vez, como están solvatados, a las moléculas de líquido a su alrededor. Ello hace que aparezca el efecto electroviscoso: frente a un mismo esfuerzo aplicado, una partícula cargada permite una velocidad de flujo menor, es decir, hace aumentar la viscosidad.

Al aumentar el potencial zeta, fijado el valor de κa, se produce un decaimiento más brusco del potencial de la partícula $\psi(r)$, y una mayor concentración iónica cerca de la superficie. Ello implica, en principio, un aumento de la fuerza de retardo debida a los iones y por tanto un aumento en p.

Sin embargo, el aumento de p conforme aumenta ζ, va decreciendo e incluso se produce una disminución ya para valores grandes del potencial. Este comportamiento puede parecer anómalo en principio, pero intentaremos ver su causa. En primer lugar el hecho de que p deje de aumentar con ζ puede ser intuitivo si consideramos qué sucede en la región difusa de la doble capa. Conforme aumenta ζ, la concentración de iones en la región adyacente a la superficie de la

partícula aumenta mucho, mientras que su incremento a cierta distancia de la superficie (por ejemplo r/a=1'2) es mucho menor e incluso prácticamente nulo para potenciales zeta elevados. Si se tienen concentraciones iónicas similares en la doble capa difusa el arrastre debido a estos iones debe ser similar también.

Por otra parte, el hecho de que aumente mucho la concentración cerca de la superficie supone un apantallamiento mayor de la carga, lo que implica una fuerza atractiva menor que la esperada a priori por parte de la partícula sobre los iones de la capa difusa, y por tanto el efecto de "frenado" de éstos se verá reducido.

Se han planteado por tanto dos razones para que el efecto electroviscoso, fijado κa, deje de aumentar al hacerlo el potencial zeta de la partícula:

1) La concentración iónica en la capa difusa llega a hacerse similar a partir de un valor dado de potencial zeta.

2) La concentración iónica cerca de la superficie de la partícula sí se ve incrementada con el potencial zeta; de hecho son estos iones los que garantizan la electroneutralidad cuando aumenta la carga de la partícula sin aumentar prácticamente los iones de la capa difusa. Esto implica un apantallamiento de la carga superficial, lo que supone que la atracción que ejerce la partícula sobre los iones de la capa difusa también deja de aumentar, o al menos no aumenta tanto como se esperaría del incremento del potencial zeta.

Por último, sería interesante contrastar si esta explicación es coherente con el hecho de que ζ^{pmax} decrece conforme aumenta κa. Cualitativamente, al comprimir la doble capa, el efecto de arraste de los iones sobre el líquido debe disminuir. Si para una doble capa mas comprimida, variamos el potencial zeta, la condición 1) se alcanza antes y la condición 2) se intensifica. Veamos esto. Al ser más elevada la concentración iónica, el valor de 'saturación' de la capa difusa se alcanza para un potencial zeta inferior, y la concentración iónica cerca de la superficie aumenta en mayor cuantía. Por tanto, los efectos que causan el cese del incremento en p suceden para potencial zeta inferior.

En la figura IV.10 se plantean estos argumentos, donde además se observa la confirmación de la descripción planteada.

En la figura superior la dobla capa está más extendida. Se observa que cerca de la superficie la densidad de contraiones no es muy elevada, y que a cierta distancia (20 nm, p. ej.) las curvas se superponen para $\zeta > 200$ mV. La figura inferior muestra la densidad de contraiones para

una doble capa más comprimida. Se observa que a la misma distancia de la superficie las curvas se superponen para $\zeta > 150$, y además cerca de la superficie la concentración aumenta mucho más significativamente al aumentar el potencial zeta por encima de dicho valor.

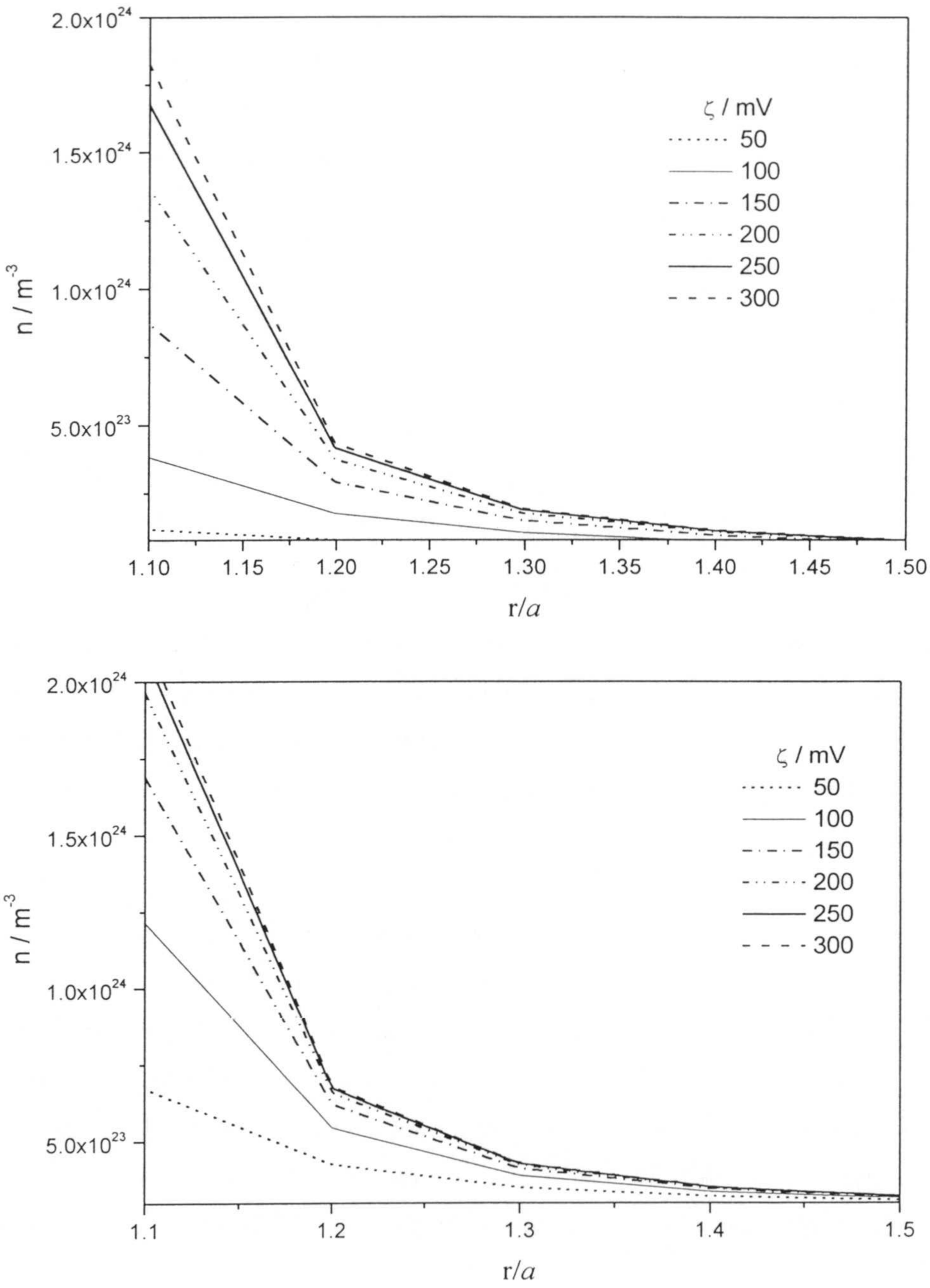


Figura IV.10. Concentración de contraiones en la doble capa en función de la distancia a la superficie, para distintos potenciales; valores de κa: 2.4 (figura superior) y 7.4 (figura inferior).

A continuación, y antes de visualizar otros datos, conviene matizar la figura IV.7. No debe pasar desapercibido el comportamiento del coeficiente electroviscoso para bajos valores de κa. En principio, conforme va disminuyendo κa, las curvas de la figura IV.7 (gráfica inferior) van quedando sucesivamente por encima de las anteriores, es decir, para valores inferiores de κa (doble capa más extensa) el coeficiente electroviscoso es mayor. Claramente hay una mayor distorsión de la doble capa y una mayor contribución a la viscosidad. Sin embargo se llega a un punto en que esta tendencia se invierte. En la gráfica superior (valores bajos de κa) para κa 1.4 y 1.5 se tienen dos curvas prácticamente superpuestas, y para valores inferiores de κa las curvas descienden de nuevo. Conforme disminuye ahora el valor de κa, lo hacen también los coeficientes electroviscosos, de forma que para κa = 1.3 se tiene una curva próxima a la de κa=1.8, y para el valor mas pequeño, κa =1, la curva desciende hasta valores cercanos a los obtenidos para κa = 2.6.

Para profundizar en este aspecto y encontrar una explicación, representamos en la figura IV.11 el coeficiente electroviscoso primario (Watterson-White) en función de κa, para diversos valores del potencial zeta. El sistema sigue en las mismas condiciones (a = 100 nm, pH = 5, NaCl), salvo en lo que se refiere al potencial.

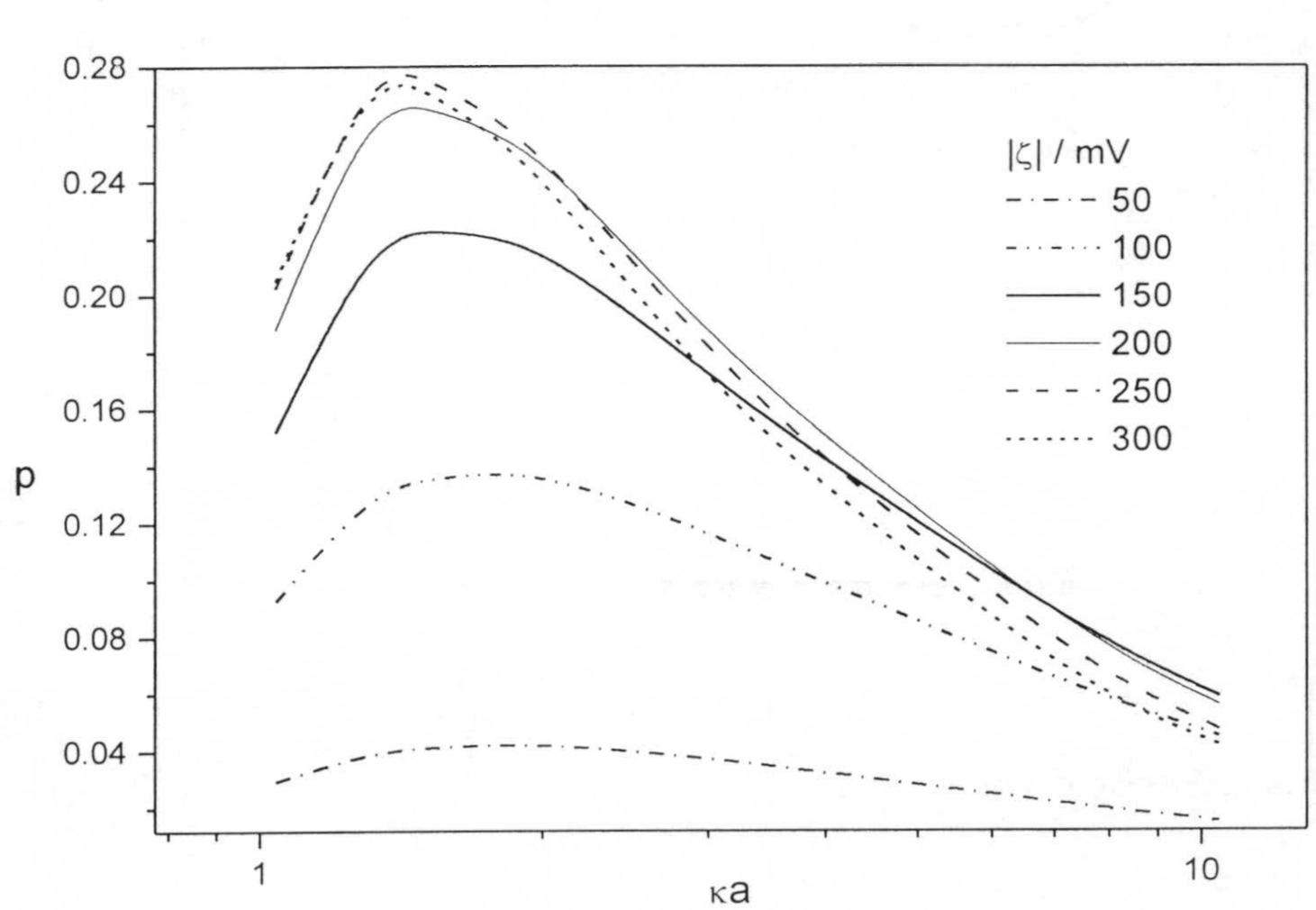


Figura IV.11.- Coeficiente electroviscoso primario en función de κa para diversos potenciales zeta.

Se aprecia claramente que todas las curvas p versus κa presentan un máximo no obtenido en el artículo original de Watterson-White, p^M, siempre para valores bajos de κa. Denominamos a

este valor máximo p^M para distinguirlo del máximo encontrado por Watterson y White, p^{max}, al variar el potencial zeta. De hecho, este último también se aprecia en la figura IV.11: las curvas de los distintos potenciales se cruzan, luego para cada κa fijo hay una inversión de la tendencia.

Conforme aumenta el valor del potencial zeta, aumenta el valor de p^M, y se produce para valores de κa, que denominaremos κa^M, inferiores. Esto queda reflejado en la figura IV.12, en la que se aprecia que el incremento en p^M y la disminución en el valor de κa^M casi dejan de producirse para valores elevados del potencial.

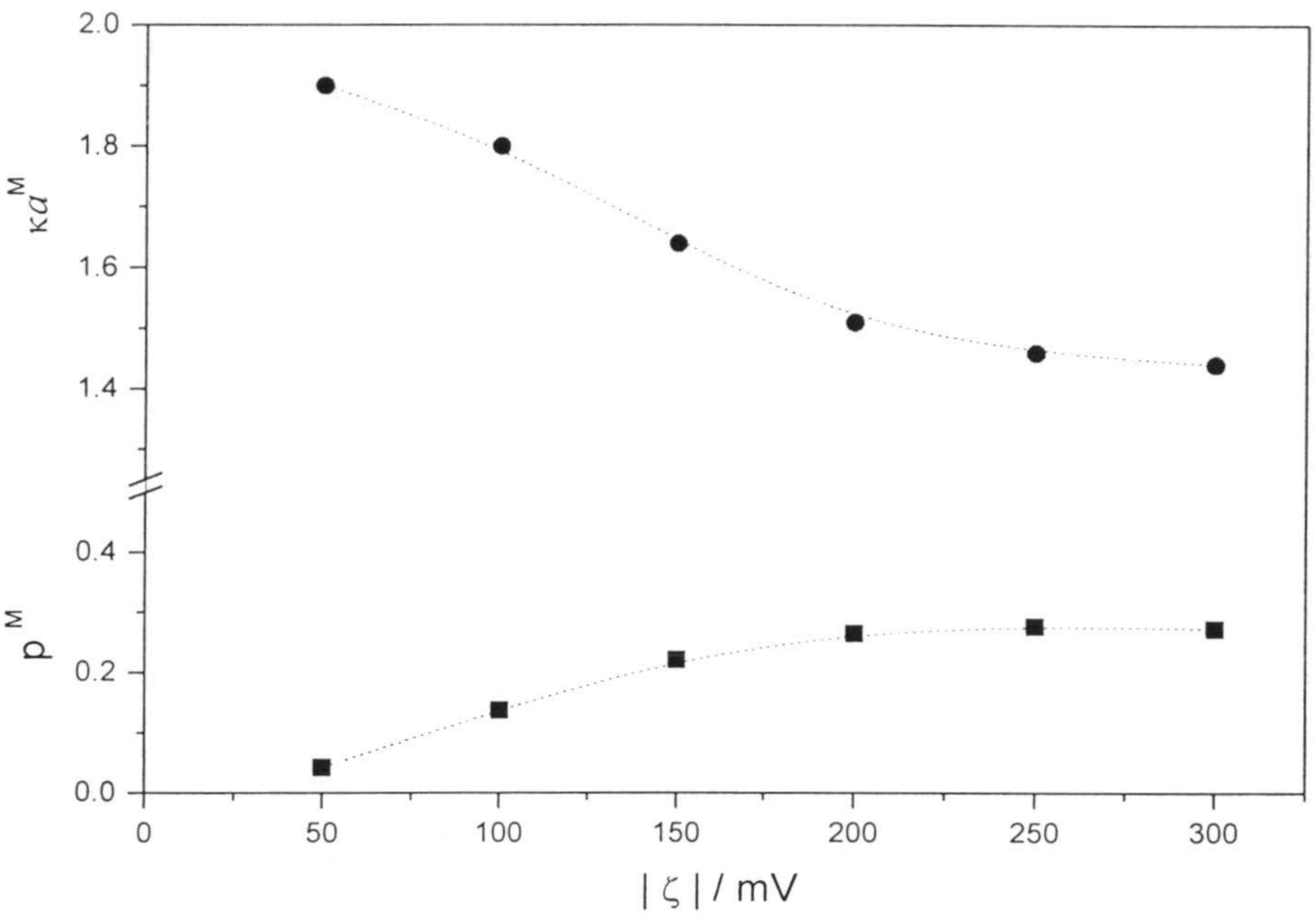


Figura IV.12. Valor del coeficiente electroviscoso máximo, p^M, y valor de κa donde se alcanza el máximo en función del potencial zeta.

Origen del efecto electroviscoso máximo p^M

Los valores máximos encontrados para el efecto electroviscoso se han obtenido mediante cálculos realizados con la teoría más completa (Watterson-White), para un sistema ideal con las características especificadas anteriormente. Nos planteamos los siguientes tres pasos. En primer lugar surge la necesidad de comprobar si otra teoría predice también valores p^M. A continuación, mediante el análisis del desarrollo que proporciona el valor final del coeficiente electroviscoso, y de las condiciones del sistema coloidal, se debe plantear una explicación o modelo que justifique la aparición del máximo. Por último interesará corroborar si experimentalmente se reproducen dichas tendencias.

Respecto al primer punto, la teoría de Booth predice también valores máximos. Para un sistema en las mismas condiciones, no hay coincidencia numérica, pero sí se encuentra la misma tendencia para el efecto electroviscoso. Además, para abordar una primera explicación, esta teoría (ecuaciones IV.47 a IV.54) nos proporciona un claro punto de partida.

Para cualquier electrolito considerado, la ecuación (IV.48) para $G(\mu_i)$ nos da un coeficiente G adimensional que refleja las movilidades de los iones presentes en la doble capa y su proporción (según el tipo de electrolito, simétrico o no), y que es constante, no depende de la concentración de electrolito.

Sin embargo, si consideramos una tercera especie iónica presente en la disolución, es decir, en la doble capa, el valor de G deja de ser constante, y ya sí depende de las concentraciones de los iones presentes en la disolución. El caso más simple, pero también más usual, es que la tercera especie iónica en cuestión sean los iones determinantes del pH del medio. Consideraremos un sistema con NaCl como electrolito y pH ácido, por lo que tendremos en cuenta los H^+.

Las expresiones para G son las siguientes, en las que se ha sustituido el subíndice numérico por el símbolo atómico de la especie iónica de que se trate:

$$G^*_{NaCl} = \frac{n_{Na}\,\mu^{-1}_{Na} + n_{Cl}\,\mu^{-1}_{Cl}}{n_{Na} + n_{Cl}} = \frac{1}{2}\,\left(\mu^{-1}_{Na} + \mu^{-1}_{Cl}\right) \qquad \text{(IV.87)}$$

$$G_{NaCl} = \frac{n_{Na}\,\mu^{-1}_{Na} + n_{Cl}\,\mu^{-1}_{Cl} + n_H\,\mu^{-1}_H}{n_{Na} + n_{Cl} + n_H} = \frac{n\mu^{-1}_{Na} + (n + n_H)\,\mu^{-1}_{Cl} + n_H\,\mu^{-1}_H}{2n + 2n_H} \qquad \text{(IV.88)}$$

En el primer caso (ecuación IV.87) se tiene un coeficiente constante, denominado G^* para cualquier concentración de electrolito. La ecuación IV.88, en cambio, muestra el valor de G al incluir la contribución de los protones. Ahora, aunque la concentración de protones, n_H, es constante (para pH fijo), G depende de la concentración de electrolito, n. Se ha supuesto que la concentración de Cl^- es inicialmente igual a la de H^+, para conservar la electroneutralidad en la expresión IV.88.

En la figura IV.13 se muestran reescaladas la funciones que intervienen en el cálculo de p frente a κa. Se han representado F (ecuación 52), G^* (ecuación IV.87), G (ecuación IV.88) y F·G. Claramente se aprecia que el incremento de F conforme disminuye κa, que causaría un incremento en los valores de p, es compensado por la disminución de G, causando la aparición de un máximo en p (para un valor bajo de κa).

Esto nos permite interpretar la física. Para un valor fijo de pH, hay inicialmente en el sistema una mínima concentración de iones (puede haber incluso electrolito residual) que determina el espesor máximo de la doble capa (κ^{-1}). En estas condiciones se puede calcular el valor inicial del coeficiente electroviscoso, para el valor inicial (mínimo) de κa.

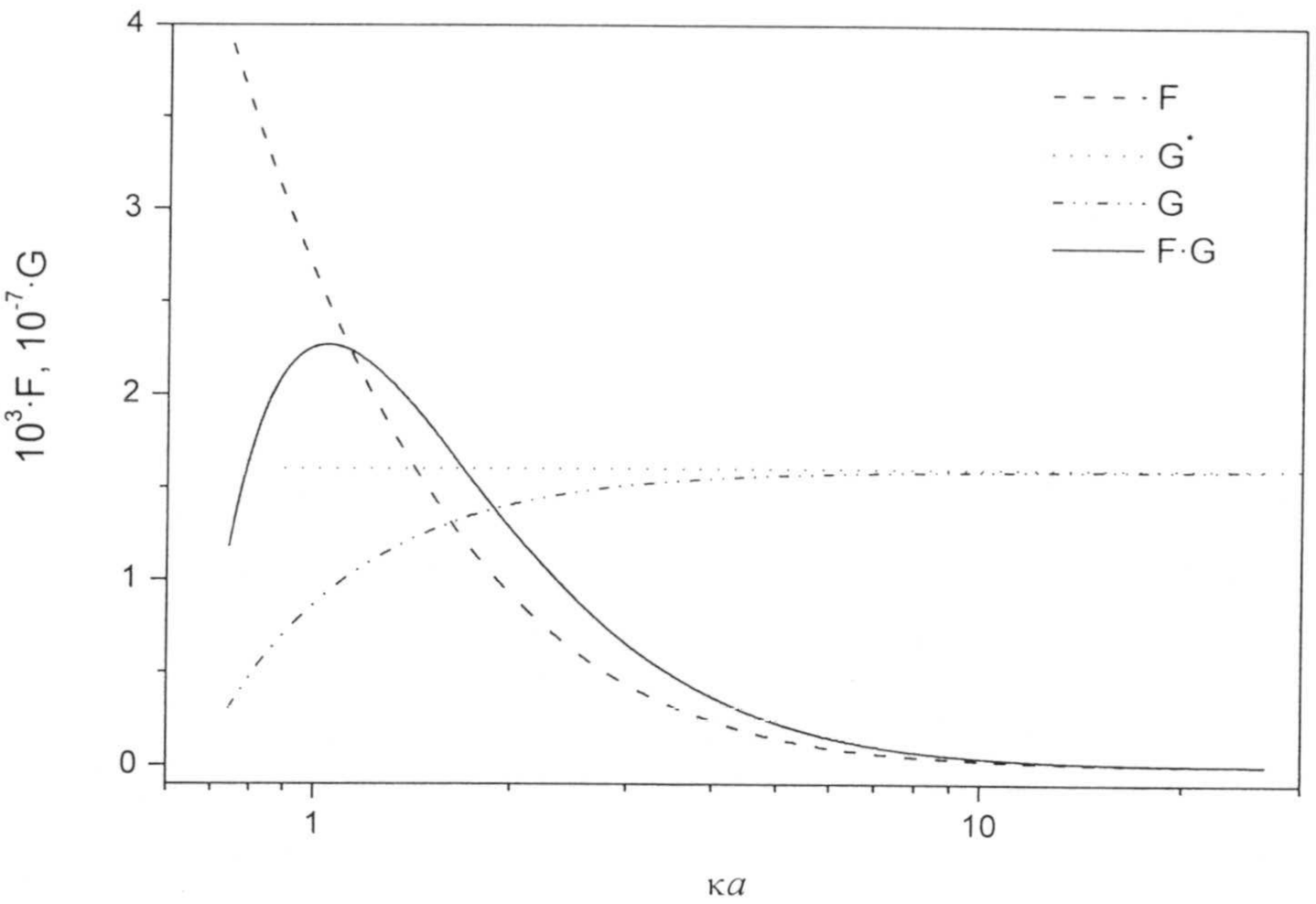


Figura IV.13. Funciones que intervienen en el cálculo del efecto electroviscoso (Teoría de Booth)

Al añadir una pequeña cantidad de electrolito, se incrementa κa, es decir, disminuye el espesor de la doble capa, y el coeficiente electroviscoso debe disminuir también. Sin embargo, se han introducido nuevos iones. Si se consideran sólo los contraiones, los protones que formaban la doble capa pueden ser reemplazados por iones Na^+. Como éstos tienen menor movilidad, la distorsión de la doble capa debe suponer un mayor incremento en la viscosidad de lo que supondría si sólo hubiese H^+. Por tanto, concluimos un incremento en p. Estas dos tendencias mencionadas compiten para bajos valores de κa, y al principio domina la segunda. Una vez que la concentración de electrolito añadido es suficiente para que las concentraciones de ambos iones sean similares, se alcanza el máximo p^M, y para concentraciones superiores de electrolito la presencia de los iones determinantes del pH es despreciable.

En la figura IV.14 se muestra el coeficiente electroviscoso calculado mediante la teoría de Booth frente a κa para un sistema ideal, de partículas de radio 100 nm y potencial zeta constante igual a -100 mV para diferentes valores de pH. Se alcanza un máximo para cada pH. Se observa que p, y por tanto p^M, toma los mayores valores para pH neutro. Al alejarnos de la neutralidad, para pHs ácidos o básicos, p toma valores inferiores y se comporta de forma similar (casi

simétrica) respecto al valor pH =7. Las pequeñas diferencias entre pH 6 y 8 ó 5 y 9... se deben a las movilidades ligeramente diferentes (Lyklema 91) de los iones H^+ y OH^-. El máximo en p, p^M, aparece para mayor κa, es decir, mayor concentración de electrolito, conforme el valor del pH se aleja de 7, y ello confirma la descripción física planteada anteriormente. Considerando pH ácido, cuanto menor es el pH, mayor es la concentración inicial de protones, y mayor es por tanto la concentración de sal añadida necesaria para igualarla y dar lugar al máximo.

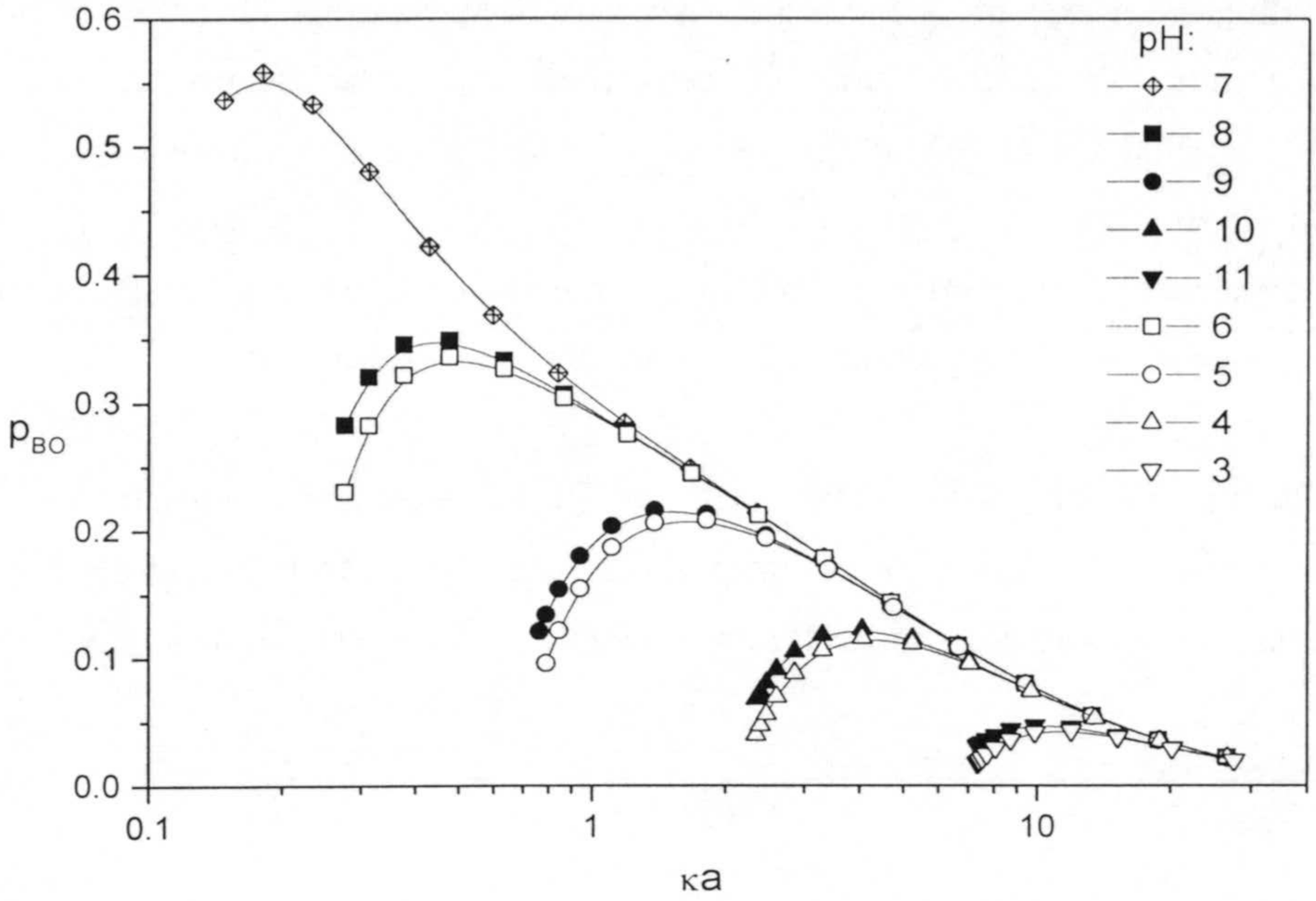


Figura IV.14. Coeficiente electroviscoso de Booth en función de κa (a = 100 nm y ζ = -100 mV) para diferentes valores de pH.

Pero para concluir este análisis del comportamiento del efecto electroviscoso según la teoría de Booth, hay que señalar dos carencias importantes. La primera ya se ha comentado con anterioridad, y es la restricción que supone el hecho de que el potencial zeta entre en los cálculos mediante la aproximación de Debye, lo que invalida la aplicación de esta teoría para potenciales altos. Pero no invalida los resultados comentados sobre la figura IV.14, ya que aunque los valores representados no sean estrictamente exactos, el comportamiento relativo si está justificado y la obtención de p^M también.

En segundo lugar, dado que tanto las valencias de los iones como el potencial zeta intervienen al cuadrado, el cálculo de p_{Bo} resulta invariante frente a cambios de signo, bien en la carga de la partícula o en los iones. Esto hace que el comportamiento de p_{Bo} frente a κa aparezca simétrico respecto a pHs ácidos o básicos (ver figura IV.14). Este no es el comportamiento real, como se verá a continuación. Aceptemos que el máximo surge como se ha comentado, por un intercambio de (contra)iones, en concreto de Na^+ por H^+ en el caso de pH ácido. Si se traslada el

mismo sistema a pH básico, la doble capa estará inicialmente formada por iones procedentes de la preparación del tampón o del ajuste del pH (probablemente contraiones Na^+). Los iones OH^- no estarán presentes en una concentración comparable. Por tanto, el hecho de añadir electrolito no supone cambios esenciales en la composición de la doble capa, aunque sí se comprimirá. No parece por tanto justificado que aparezca un valor máximo para el efecto electroviscoso.

Esta argumentación queda respaldada al utilizar la teoría más correcta de Watterson-White. Un inconveniente sin embargo es que no disponemos de ninguna función analítica para realizar este tipo de estudio. Claramente, conocido el método descrito anteriormente, la inclusión de cualquier nueva contribución al efecto, es decir, la inclusión de una nueva especie iónica, supone la inclusión de una nueva ecuación diferencial acoplada, y una modificación de las anteriores. A nivel teórico el planteamiento genérico efectuado en la exposición de la teoría de Watterson-White no cambia, pero su implementación para obtener resultados sí.

La figura IV.15 muestra los valores del coeficiente electroviscoso en las mismas condiciones que en el caso de la figura IV.14, pero ahora se ha utilizado la teoría de Watterson-White. De la comparación de estas dos figuras tenemos una serie de observaciones:

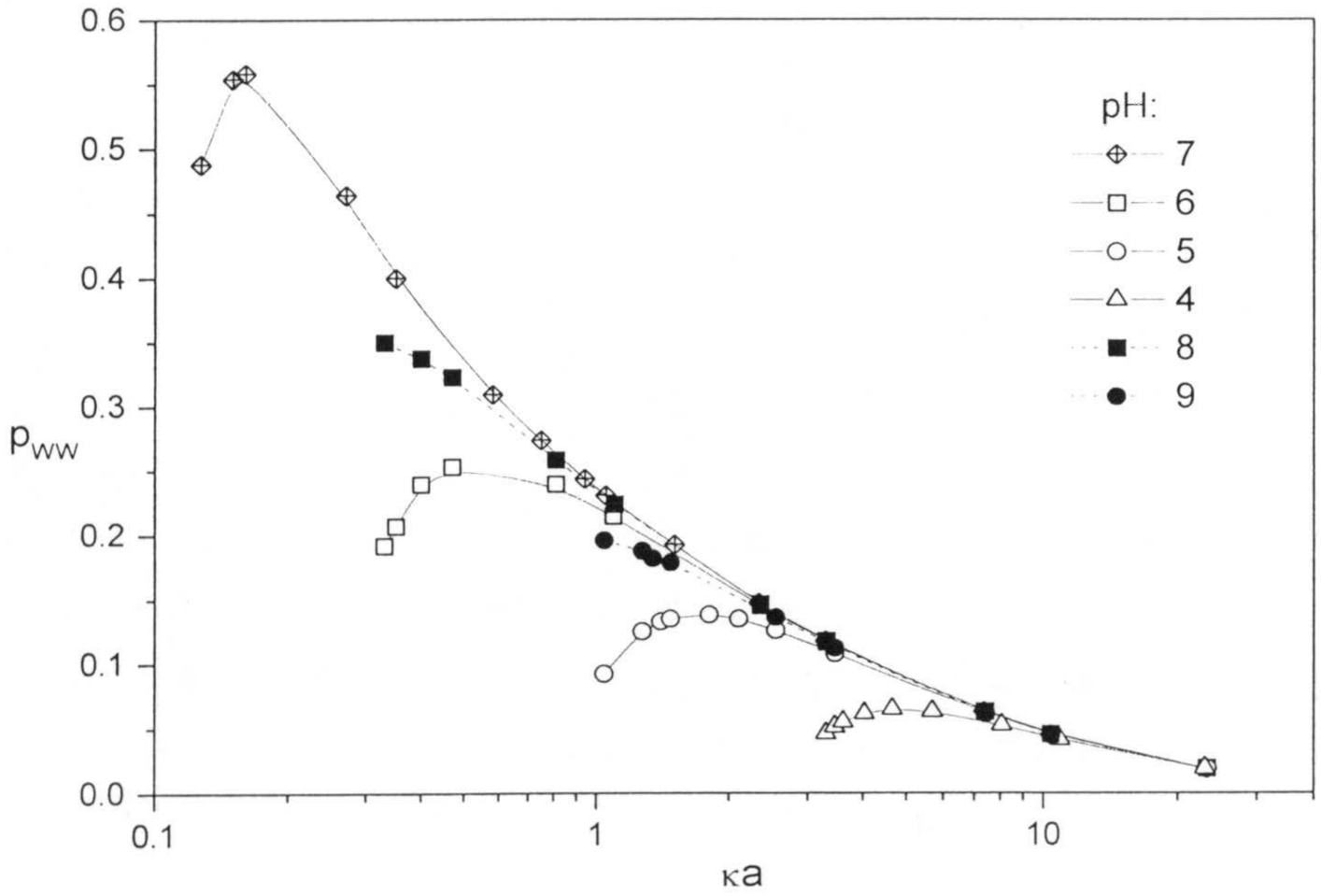


Figura IV.15. Coeficiente electroviscoso de Watterson-White en función de κa (a = 100 nm y ζ = -100 mV) para diferentes valores de pH.

-En primer lugar, y tal y como se obtuvo en el artículo de Watterson y White, p_{Bo} es mayor que el cálculo más exacto p_{WW}, y las diferencias se hacen menores al disminuir el coeficiente.

- La diferencia cualitativa más importante entre ambas figuras está en el comportamiento para pH básico. Según Watterson-White no se alcanza ningún máximo: para una suspensión diluida de partículas con a = 100 nm y ζ = -100 nm, no existe p^M a pHs básicos. Por consiguiente se confirma que el máximo predicho por la teoría de Booth cuando se tiene pH básico y carga negativa es ficticio. Es una consecuencia del hecho de que p_{Bo} dependa de ζ^2 y de que la función G no haga intervenir el signo de las valencias de los iones. Cuando esto errores se eliminan, se demuestra que el reemplazamiento de coiones no es un fenómeno decisivo a considerar en la contribución a la viscosidad de la doble capa.

- También se observa, comparando las figuras 14 y 15 que tanto la teoría de Booth como la de Watterson-White predicen valores máximos p^M para medio ácido, y dichos máximos se alcanzan para el mismo κa, κa^M, en ambos casos. Este valor de κa^M corresponde a una concentración de electrolito aproximadamente por encima de la concentración inicial de protones, n_H, fijada para cada valor de pH.

Para finalizar, conviene destacar el aspecto más novedoso encontrado en este apartado. La obtención de p^M mediante el análisis de las teorías existentes para el efecto electroviscoso no se ha descrito previamente en la literatura ni se ha buscado expresamente en la experimentación. La justificación planteada de este comportamiento del efecto para describir el máximo frente a la concentración de electrolito, si tiene un precedente en otro fenómeno electrocinético, el máximo en la movilidad electroforética, cuya descripción y principales modelos explicativos se expusieron en el capítulo tres. Se ha descrito el modelo de intercambio de iones (Goff 84) basado también en la sustitución de H^+ por Na^+. No obstante hay aspectos muy diferentes en el tratamiento y las consecuencias de este modelo, que debemos comentar.

Básicamente, el modelo de intercambio de iones debido a Goff y Luner (Goff 84) asume que inicialmente la carga de la partícula está contrarrestada por protones, que se encuentran principalmente dentro de la superficie de deslizamiento y no contribuyen a la carga difusa ni por tanto al potencial zeta. Al añadir electrolito (NaCl), los protones son reemplazados gradualmente por iones Na^+, que se sitúan en la capa difusa, lo que hace que aumente tanto la movilidad como el potencial zeta (en valor absoluto). Esto sucede hasta que el efecto de la compresión de la doble capa predomina, y el potencial zeta disminuye. El máximo en el potencial se alcanza para concentraciones de electrolito entre 1 y 10 mM. Este modelo no ha sido decisivo en la controversia respecto al máximo en la movilidad electroforética. De hecho, sus autores, aunque dicen que el modelo es consistente con las medidas conductimétricas realizadas en las valoraciones, y plantean

una ecuación donde con tres parámetros aproximan los resultados experimentales, consideran también que no hay suficiente evidencia de que realmente los protones estén en la capa de Stern y más fuertemente ligados a la superficie que los iones Na^+. Además, trabajos experimentales posteriores no encontraron diferencias en los valores de la movilidad si los iones que inicialmente forman la doble capa eran protones o sodios (de las Nieves 91).

En la descripción planteada en esta memoria sobre el comportamiento del efecto electroviscoso primario se asume simplemente que los contraiones que neutralizan la carga de la partícula serán inicialmente protones, y más tarde Na^+, al ir aumentando la concentración de NaCl añadido. No se plantea su posición dentro o fuera de la superficie de deslizamiento. El tratamiento teórico asume $\psi^0_{(r = a)} = \zeta$.

Por otra parte hay una distinción muy clara en cuanto a la posición del máximo encontrado en la movilidad y el encontrado en el coeficiente electroviscoso. El primero se obtiene para concentraciones elevadas de electrolito (entre 1 y 100 mM, por considerar un amplio intervalo genérico), mientras que el segundo se produce siempre por debajo de 0.1 mM, alcanzándose esta concentración sólo para pHs extremos. Es claro, por tanto, que el hecho de que el máximo p^M suceda para una concentración similar o ligeramente superior a la concentración inicial de protones, está directamente relacionado con su causa, es decir, con la presencia inicial de dichos iones. Cuando son los protones los constituyentes de la doble capa, debido a que el arrastre ejercido es inferior al que se tiene con otros contraiones la viscosidad es también inferior. Una sustitución de estos protones por cualquier otro contraión de menor movilidad iónica supondrá un aumento de la contribución a la viscosidad de la doble capa.

Tras este análisis previo del comportamiento previsto para el coeficiente p que cuantifica el efecto electroviscoso primario, se exponen a continuación los resultados experimentales obtenidos para los sistemas modelo caracterizado en el capítulo III.

IV.4.-RESULTADOS

En este último apartado del capítulo se presentan los resultados obtenidos en la investigación experimental sobre el efecto electroviscoso primario en suspensiones de látex de poliestireno.

Como se ha comentado ya, se persigue un doble objetivo. En primer lugar, se trata de determinar experimentalmente el efecto electroviscoso primario para sistemas modelo y bajo distintas condiciones, para estudiar su comportamiento cualitativo y cuantitativo y comparar con las predicciones teóricas. En segundo lugar se aporta una nueva herramienta para discutir las teorías de conversión de movilidad electroforética en potencial zeta, ya que este último es un dato necesario para calcular el efecto electroviscoso primario. De esta forma, y mediante una técnica totalmente distinta, se puede determinar cuál es el valor más adecuado de potencial zeta para calcular el coeficiente electroviscoso primario, comparándolo con los valores obtenidos experimentalmente.

IV.4.1. Procedimiento experimental para la determinación de p

Antes de presentar los resultados para los dos sistemas modelo, se presentará un ejemplo de realización de una serie de medidas para la determinación de un valor de p, según la metodología indicada en el capítulo II.

Se ha de medir la viscosidad para distintas fracciones de volumen. Obviaremos los datos relativos a cada medida de viscosidad, recordando simplemente que se realiza un exhaustivo protocolo de limpieza, test de reproducibilidad y el tratamiento de datos usual en la realización de medidas.

Como los datos obtenidos corresponden a medidas de viscosidad cinemática, necesitamos la densidad de la muestra para obtener la viscosidad dinámica η. Determinaremos la densidad a partir de la expresión para la densidad de una suspensión:

$$\rho_{sus} = \rho_0 + c\,\frac{\rho - \rho_0}{\rho} \qquad \text{(IV.89)}$$

siendo ρ_{sus} la densidad de la suspensión, ρ la densidad del soluto. ρ_0 es la densidad del medio líquido:

$$\rho_0 = \rho^* + \frac{P_M - \rho^* \phi_{v^0}}{1000} M - \frac{S_{v^*}\,\rho^*}{1000} M^{3/2} \qquad \text{(IV.90)}$$

donde ρ^* es la densidad del agua, P_M y M son el peso molecular y la concentración molar de electrolito, respectivamente, y $\phi_{v^\circ} = 6.4$, y $S_{v^*} = 2.153$ (Millero 71).

La figura IV.16 muestra un ejemplo; concretamente es la determinación del coeficiente electroviscoso p para el látex sulfonato, siendo la concentración de electrolito [NaCl] = $5 \cdot 10^{-4}$ M, y la temperatura T = 25° C.

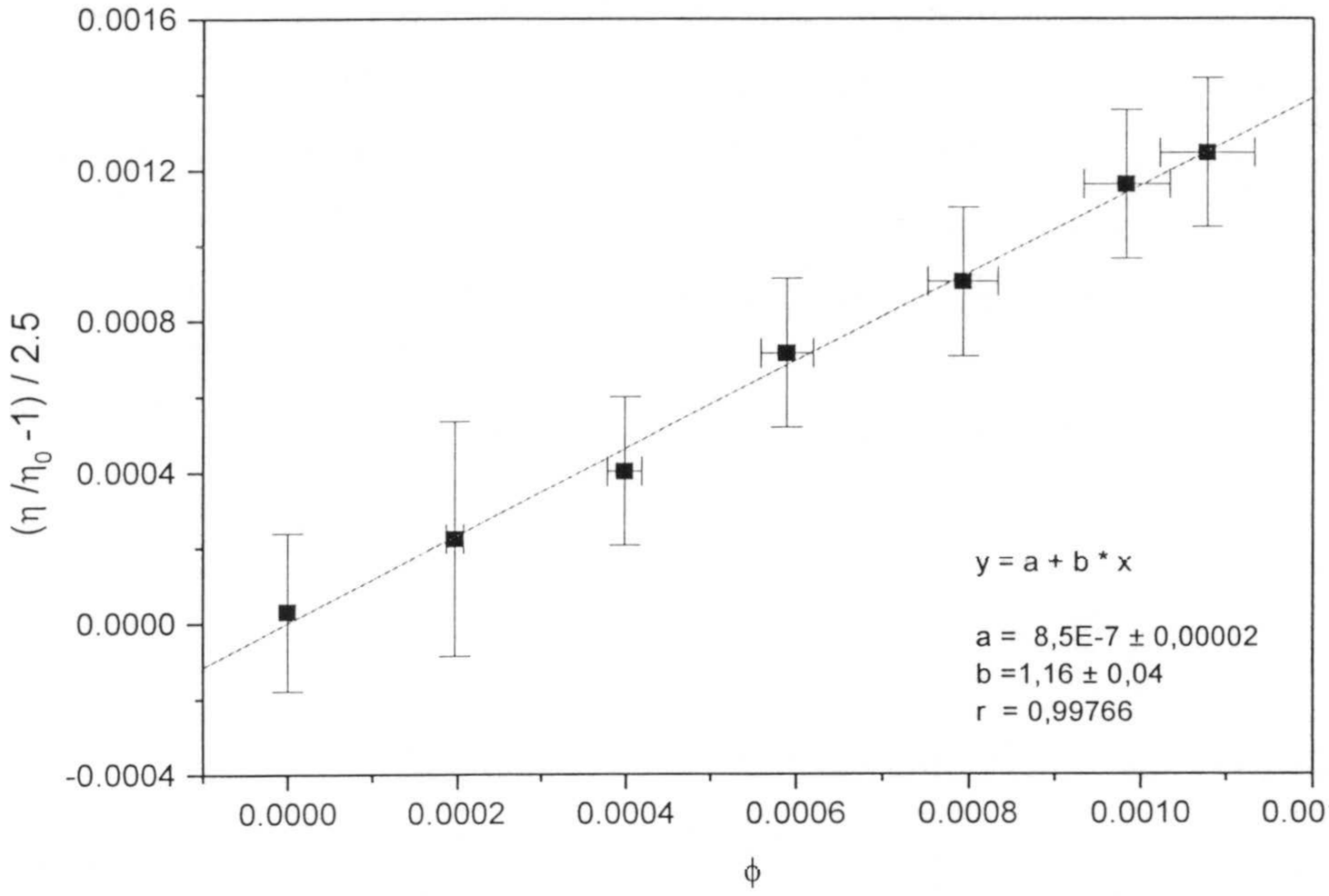


Figura IV.16.- Viscosidad específica de una suspensión en función de la fracción de volumen de sólido.

Se trata de una serie de medidas de viscosidad de suspensiones para concentración creciente de sólido, que, con pocos puntos, proporciona un buen ajuste. De los resultados mostrados del análisis de regresión lineal para los datos de este ejemplo, se obtiene el valor de p como la pendiente menos una unidad de la recta de regresión mostrada. Aunque se toma como error de p el de la pendiente, se intenta garantizar la fiabilidad del resultado exigiendo que el valor obtenido para la ordenada en el origen sea prácticamente nulo, y que el coeficiente de correlación supere a 0.99. Para cumplir estas condiciones normalmente se realizan series de entre 8 y 15 medidas. Si aún así no se obtiene un resultado óptimo se analizan dichas medidas y con ayuda del control efectuado para cada muestra se descartan las menos fiables.

En la figura IV.17 aparece un ejemplo de cómo se efectúa el mencionado control de las muestras. Se realizan medidas de tamaño y polidispersidad (figura IV.17.a), pH y conductividad (figura IV.17.b) de las muestras antes y después de medir su viscosidad. Se espera que dichas

magnitudes permanezcan constantes, salvo ligeras variaciones en la conductividad y pH debidas a la presencia cada vez de un número mayor de partículas. La primera gráfica muestra las medidas de conductividad, que coinciden con lo esperado para la concentración de sal de trabajo (podemos considerar válida la relación aproximada λ (μS /cm) =12.7 $\cdot 10^{-4}$ M), y se produce un incremento debido a la adición de partículas cargadas, que además aportan protones al medio. Esto se aprecia en la curva inferior de la gráfica donde el pH desciende ligeramente para las concentraciones más elevadas de sólido. Para ambas magnitudes no se aprecia diferencia significativa entre la determinación previa a la medida de viscosidad (símbolos abiertos) y la posterior (símbolos rellenos).

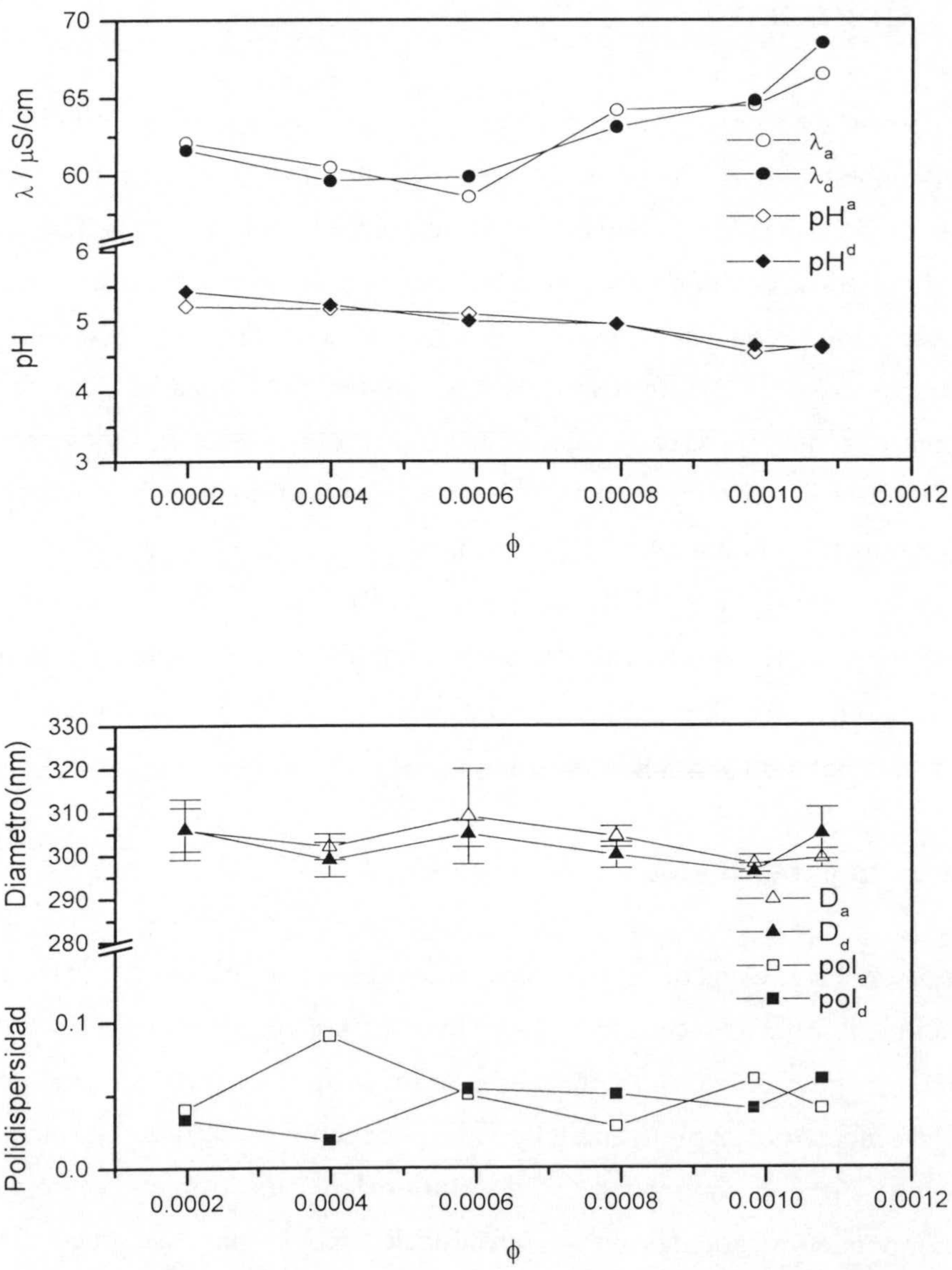


Figura IV.17.- Características de las suspensiones utilizadas en la determinación del coeficiente electroviscoso primario.

En cuanto al tamaño y polidispersidad tampoco apreciamos desviaciones significativas respecto al comportamiento esperado, lo que indicaría presencia de agregados. Por tanto no hay indicios de que alguna de las muestras se halle en condiciones desfavorables para aceptar el resultado.

Este procedimiento se ha realizado para los dos sistemas modelo, para distintas concentraciones de electrolito, distintos electrolitos y distintos pHs; a continuación comentamos los resultados.

IV.4.1.- LÁTEX CARBOXILO

El hecho de que este sistema presente carga variable, en función del pH del medio, nos permitiría en principio estudiar el efecto electroviscoso primario (eevp) en función de la carga de la partícula, manteniendo constante su tamaño. Sin embargo, el control del pH durante las medidas presenta ciertas dificultades. Por una parte, la determinación del efecto para un valor concreto de pH requiere la realización de varias series de medidas con distintas muestras. Ello exige ajustar exactamente el mismo valor de pH en todas ellas, y mantenerlo constante durante el tiempo de medida. Por otra parte, el uso de solución tamponadora introduce nuevos iones en el medio, que perturban las condiciones del sistema en estudio y a la vez hacen inaccesibles experimentalmente las regiones quizá de máximo interés: aquellas de mínima presencia de electrolito (κa bajo), donde el efecto electroviscoso es mayor. Nos encontramos por tanto con dos inconvenientes que restringen la hipotética versatilidad de este látex: el pH ha de ser constante para la determinación del eevp, y las condiciones mas favorables de medida se tienen para cuando hay pocas especies iónicas presentes y lo están a muy baja concentración.

Determinación de eevp para pH =5

Para intentar soslayar estas dificultades consideraremos en principio el caso más favorable para la determinación del efecto electroviscoso a diversas concentraciones de electrolito. Y este caso se da para pH = 5, pues debido a la presencia de los grupos carboxilo, el pH de las muestras preparadas está ligeramente por encima de dicho valor, por tanto es fácil de ajustar pH = 5.0 ± 0.1 con la adición de una mínima cantidad de ácido clorhídrico. Una primera ventaja es que no se utiliza solución tamponadora; además no se introducen especies nuevas, pues el electrolito es NaCl. Aunque se puede afinar hasta la tercera cifra decimal al ajustar el pH, damos un error de una décima por tener en cuenta las pequeñas variaciones que pueden surgir durante la serie de medidas. En todas ellas se realiza un control del pH, ajustándolo inicialmente y volviendo a medir al finalizar la medida de viscosidad. En cualquier caso, el error máximo admitido, 0.1 unidades de

pH, no supone una alteración significativa en la carga (entre un 1% y un 5%), y además la variación consecuente en el potencial zeta es aún menor.

Para ilustrar las dificultades que presenta el uso de tampón compararemos una medida realizada con tampón a pH 5 con lo previsto teóricamente. Experimentalmente se obtuvo para el látex carboxilo, a pH = 5 (solución tampón de ácido acético, ajustada con sosa, sin añadir NaCl) un valor del coeficiente electroviscoso: $p_{exp} = 0.28 \pm 0.06$.

Para calcular el valor teórico necesitamos saber la concentración de las especies iónicas (Ac^-, H^+, Na^+, OH^-) presentes. Planteando las ecuaciones para el equilibrio del ácido y realizando una estimación de la sosa añadida, se obtiene que el valor del coeficiente p (mediante la teoría de Watterson-White y el potencial Dukhin-Semenikhin) estaría comprendido entre 0.16 y 0.23. Aunque los valores obtenidos están próximos entre sí, la incertidumbre en los resultados teóricos, debida a las hipótesis realizadas sobre las concentraciones de los distintos iones, dificultan el análisis de los resultados. A pesar de no añadir NaCl se tiene ya un $\kappa a = 4.5$ como límite inferior de la región de medida. Al añadir sal se incluye una nueva especie a considerar (Cl^-), lo que tiene un inconveniente (complica el tratamiento teórico) y una aparente ventaja que en realidad no lo es: al aumentar la concentración de sal la incertidumbre relativa que teníamos inicialmente respecto a las concentraciones de los iones en la doble capa va siendo menos significativa, pero el efecto electroviscoso también es menor y más difícil de determinar experimentalmente.

Resultados

En primer lugar, en la figura IV. 18 se muestran los valores del coeficiente electroviscoso primario p obtenidos para pH = 5 (sin tampón) y concentraciones de electrolito (NaCl) desde 0 hasta 2 mM. Los resultados para p se muestran en función del radio electrocinético κa (para este sistema $\kappa a \approx 309 \cdot M^{1/2}$).

Antes de comparar cuantitativamente los resultados y la teoría, es de interés destacar que en el comportamiento cualitativo de los resultados se obtiene la predicción clásica: un efecto electroviscoso creciente conforme disminuye κa, es decir, conforme aumenta el espesor de la doble capa y por tanto su contribución a la viscosidad. Sin embargo esta tónica se rompe a valores muy bajos de κa, produciéndose una disminución de p: se obtiene experimentalmente el máximo $\mathbf{p^M}$ comentado teóricamente en el apartado anterior (recordar figura IV.15).

Este comportamiento experimental ha sido confirmado repitiendo las medidas. Comprobaremos además en próximos apartados que también se encuentra en látex diferentes.

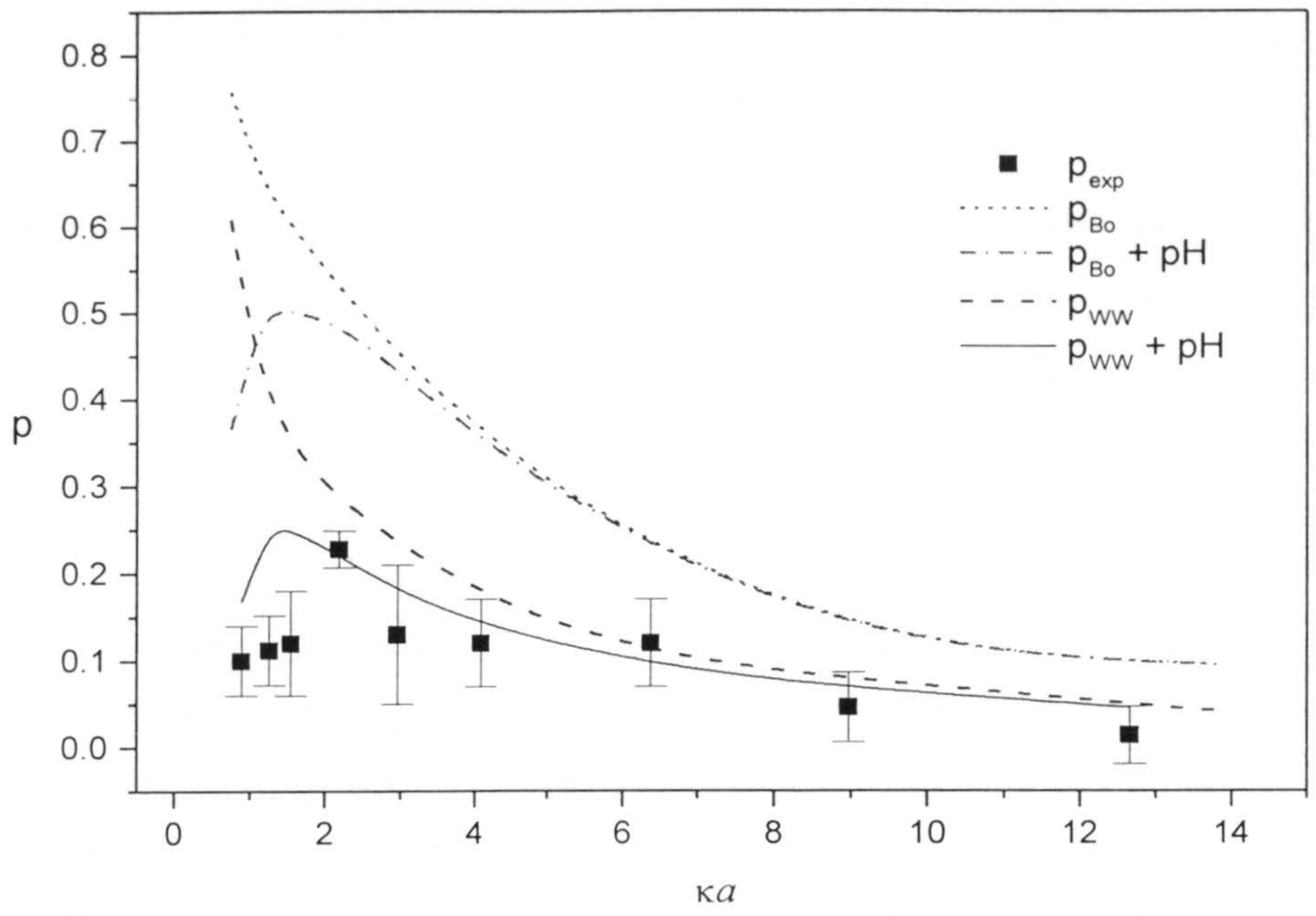


Figura IV.18.- Efecto electroviscoso primario para el látex carboxilo.

Cualitativamente, las dos teorías utilizadas (Booth y Watterson-White) predicen un máximo para aproximadamente el mismo valor de κa, considerando, como se describió anteriormente, la presencia de una tercera especie iónica, en este caso H^+, cuya concentración viene fijada por el valor ajustado de pH. Si no se incluyen estos contraiones, el comportamiento es el clásico (dado por las líneas punteada y guionada). Pero el máximo experimental parece más agudo y se obtiene para un κa ligeramente superior.

Para comparar cuantitativamente resultados y teoría, en esta primera figura las curvas que aparecen son los cálculos realizados para este sistema utilizando las teorías de Booth y Watterson-White, pero en ambas se ha utilizado el potencial zeta, necesario como dato de entrada, obtenido mediante la teoría de conversión de Dukhin-Semenikhin. El primer objetivo ahora es comparar los resultados aportados por las dos teorías tratadas para el eevp, por lo que el potencial zeta no debe variar.

En este caso, los valores aportados por la teoría de Watterson-White coinciden, dentro de los márgenes de error, con los resultados experimentales. Hay pequeñas diferencias para valores bajos de κa, cuando el máximo valor tiene lugar, pero las tres medidas realizadas, en condiciones muy similares y por tanto para κa muy próximos entre sí, confirman que se produce el descenso en los valores de p.

La teoría de Booth describe un comportamiento similar cualitativamente, pero sobrestima

los valores del eevp, aunque tiende a coincidir con los valores de Watterson-White para κa creciente.

El hecho de que el máximo experimental esté ligeramente desplazado no es significativo. Hemos de tener en cuenta que no se ha determinado barra de error horizontal, pero que experimentalmente la obtención de un valor concreto de κ está sujeto a cierta indeterminación, más importante cuanto menor sea dicho valor. Primero por la limitación siempre presente en la preparación de la muestra debido a los instrumentos. Y segundo porque la medida y ajuste de pH presenta mayor dificultad en muestras de muy baja conductividad, y además el flujo del electrolito de referencia del electrodo hacia la muestra puede alterar ligeramente la composición de ésta (Davison 85).

Influencia de las teorías de electroforesis

Consideraremos ahora otras teorías de conversión para la movilidad electroforética con el objetivo de estudiar la influencia del potencial zeta en el comportamiento teórico cuantitativo del efecto electroviscoso, y comparar con los resultados experimentales.

En la figura IV.19 se representan de nuevo los resultados experimentales y las predicciones de Booth y Watterson-White; todas las curvas se han obtenido incluyendo la tercera especie iónica, H^+. Pero se ha aplicado cada teoría tres veces, utilizando ahora los potenciales zeta obtenidos mediante las teorías de conversión de Dukhin-Semenikhin (ya incluidas en la figura anterior), O'Brien-White, y Smoluchowski. No se incluye la representación de los resultados de Watterson-White con el potencial de Smoluchowski, ya que coinciden con los obtenidos mediante Booth para el mismo potencial (curva 5). Lógicamente, cuanto más pequeño es el potencial zeta, más exacto es el coeficiente calculado mediante la teoría de Booth.

En primer lugar, observamos que, evidentemente, los valores de p para cualquier κa crecen con el potencial zeta utilizado. Por tanto, para cualesquiera de las dos teorías del eevp, los resultados utilizando ζ_{DS} son superiores a los que utilizan ζ_{OW} y éstos a su vez mayores que los calculados con ζ_{Sm}. También, para cada potencial utilizado, la teoría de Booth predice valores superiores a los obtenidos mediante la teoría de Watterson-White, aunque las diferencias se reducen cuando lo hace el potencial zeta, bien porque aumente κa, o bien porque hayamos utilizado otra teoría. De hecho, para el potencial ζ_{OW} las dos teorías proporcionan resultados muy similares (curvas 3 y 4), y podemos decir que idénticos para ζ_{Sm}. En este último caso el potencial es como máximo 50 mV ($\tilde{\zeta} < 2$) lo que supone una coincidencia de las dos teorías superior al 95% para cualquier κa.

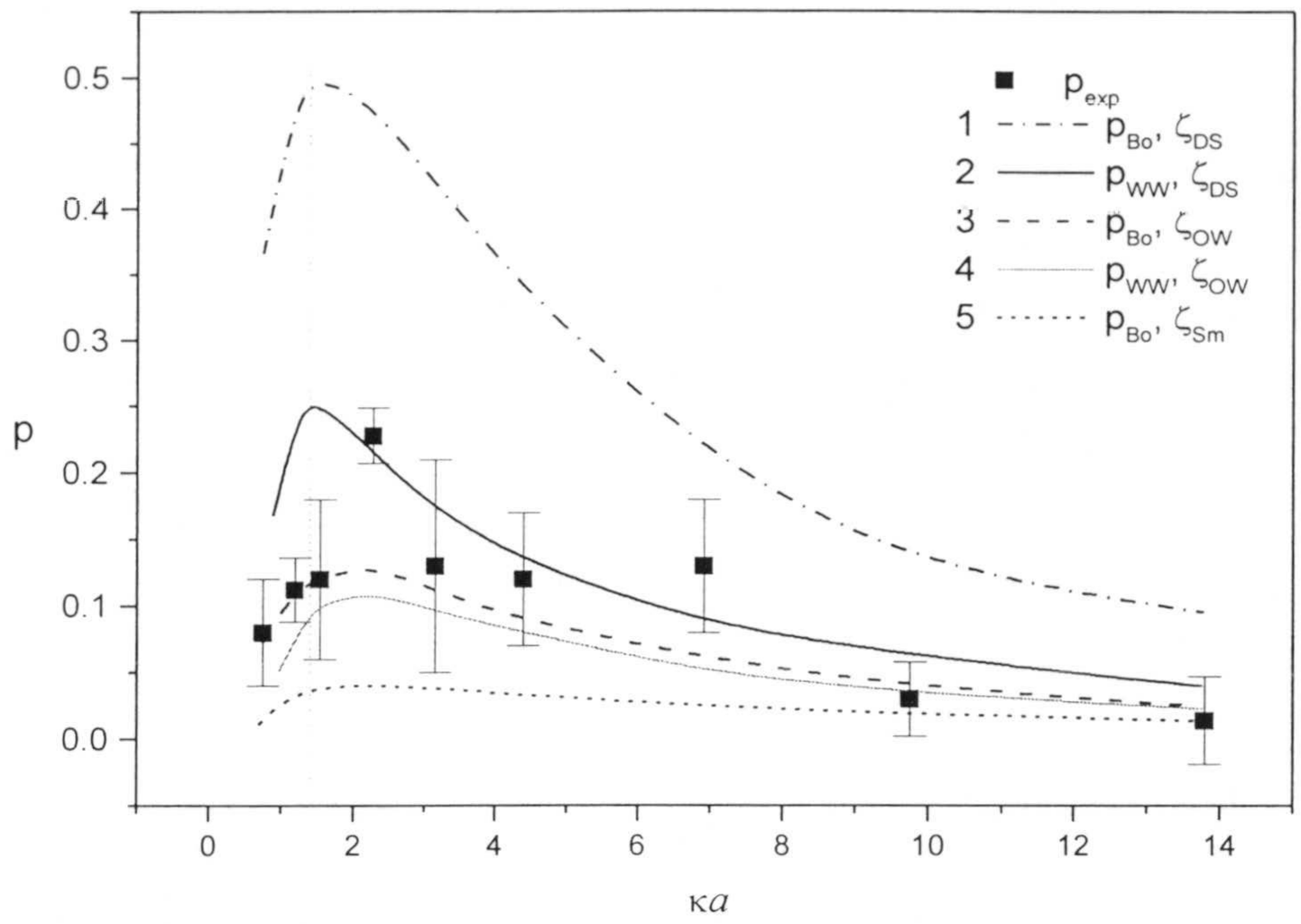


Figura IV.19.- Coeficiente electroviscoso experimental y teórico, calculado según las teorías de Booth y Watterson-White utilizando distintos potenciales zeta.

Según esto, el efecto electroviscoso nos puede aportar información adicional en el estudio teórico de la electroforesis.

- Claramente, la utilización de ζ_{Sm} (curva 5) da lugar a una subestimación del efecto, excepto para valores de κa superiores a 10, aproximadamente, pero esto es debido a que el efecto es a partir de dicho valor prácticamente nulo.

- El potencial de O'Brien-White, ζ_{OW}, (curvas 3 y 4) es el que mejor reproduce en general los resultados experimentales en todo el intervalo de κa estudiado, independientemente de la teoría utilizada para determinar p. Sin embargo el máximo predicho queda aún por debajo del experimental.

- Por último, ζ_{DS}, también reproduce bien los resultados cuando es utilizado en la teoría de Watterson-White (curva 2), pero sobrestima los mismos si se utiliza la teoría de Booth (curva 1).

En cualquier caso, sabemos las limitaciones de la teoría de Booth frente a la más exacta de Watterson-White: la primera es válida para potenciales pequeños. Es por ello que las curvas 1 y 2 están más distantes entre sí que las curvas 3 y 4, por ejemplo. Si consideramos sólo la teoría de

Watterson-White, los valores teóricos obtenidos presentan diferencias según qué potencial se haya utilizado, pero éstas disminuyen al aumentar κa. Hay otra limitación a tener en cuenta, esta vez por parte de las teorías de conversión de movilidad. Recordemos que la expresión deducida para ζ_{DS} es sólo aproximada si κa no es mayor de 20. Según esto, los valores teóricos más fiables serían los obtenidos mediante la teoría de Watterson-White utilizando el potencial zeta de O'Brien-White (curva 4).

Sin embargo, y como se ha comentado anteriormente, hay otras combinaciones (curvas 2 y 3) que también aportan buena descripción de los datos experimentales. Por un lado, la teoría de Booth utilizando ζ_{OW} (curva 3) proporciona prácticamente los mismos valores que la curva 4. Ello se debe a que en este caso, potencial zeta en torno a 80 mV, las diferencias p_{Bo}-p_{WW} no son muy acusadas ($p_{WW}/p_{Bo} \approx 0.8$). El buen acuerdo teoría-experimento de la curva 3 puede deberse a la compensación de una subestimación del potencial al no considerar conducción superficial (ζ_{OW}) y un sobrestimación del efecto (p_{Bo}) (Garcia-Salinas 00). La teoría de conversión de Dukhin-Semenikhin (curva 2), a pesar de no estar en este caso dentro de su zona estricta de aplicación, proporciona en general buenos resultados y describe mejor p^M.

Determinación de eevp para otros pHs

Ya hemos comentado la dificultad que supone trabajar manteniendo constante un pH superior a 5. Se han realizado medidas a pH libre y neutro, y medidas puntuales a pH 8 y 9, utilizando tampón para los pHs neutro y básicos.

Los resultados para pH ≈ 6 (libre) y pH = 7 se han obtenido para valores de κa entre 3 y 80. Para valores elevados de κa se produce experimentalmente un incremento del efecto, en contra de todas las predicciones teóricas. Se ha discutido su posible causa, admitiendo que puede deberse a la presencia de agregados en la muestra (Garcia-Salinas 98). En la referencia citada se utiliza la teoría de Booth del efecto electroviscoso y se analiza también la influencia del potencial zeta; se concluyó que el potencial de O'Brien-White proporciona los mejores acuerdos teoría-experimento.

Aunque las dificultades experimentales impiden realizar series de medidas para los distintos pHs a distintas concentraciones de electrolito, sí podemos estimar teóricamente el resultado esperado, a partir de los datos de potencial zeta. Utilizando la teoría de Watterson-White y el potencial zeta de Dukhin-Semenikhin, no se encuentran diferencias significativas para valores de $\kappa a > 3$ entre los coeficientes p que se obtendrían para pH 6, 7, 8 y 10: la representación p versus κa es una única curva decreciente conforme aumenta κa. Con las limitaciones mencionadas (la

región de doble capa extendida es inaccesible, y en los cálculos no se ha considerado la presencia de los iones de la solución tampón) podemos concluir que los valores del potencial no difieren lo suficiente como para establecer diferencias significativas en los valores de p.

No obstante, se incluye en la figura IV.20 un resumen de la medidas realizadas. Para pH libre (cercano a 6) los valores son casi constantes, pero aumentan tanto a baja concentración iónica (es la tendencia clásica esperada) como a elevada concentración. Esto último no es aquí muy significativo, pero sí lo es a pH 7. Ninguna teoría bajo ninguna consideración predice esta tendencia. El incremento en los valores de p al aumentar la concentración de electrolito es simplemente una determinación experimental errónea, lo que confirma la dificultades mencionadas anteriormente. El uso de tampón restringe la región de posible determinación del efecto a valores por encima de 1mM. Pero para concentraciones mayores el efecto es mínimo, lo que supone errores relativos muy grandes en su determinación.

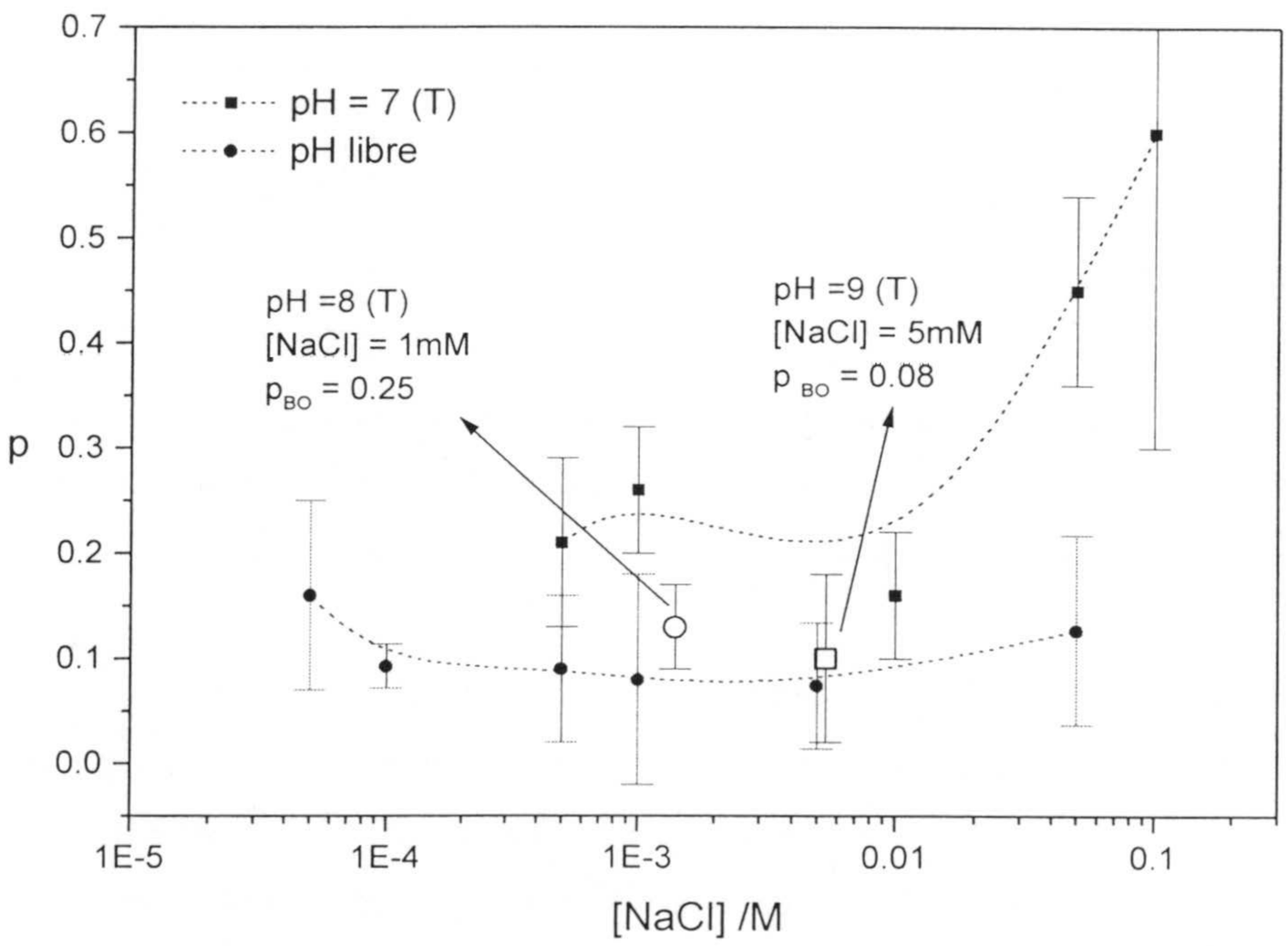


Figura IV.20.- Coeficiente electroviscoso experimental para el látex carboxilo obtenido a pH libre, neutro y básicos.

IV.4.2.- LÁTEX SULFONATO

Determinación de p para electrolito NaCl

Para este sistema se realizó la determinación experimental del coeficiente electroviscoso a pH libre, puesto que la carga es aportada por grupos ácido fuerte y es por tanto independiente del pH. Evitamos además el uso de cualquier aditivo a la muestra distinto del electrolito. El pH permanece en torno a 5.5 en todas las medidas realizadas, y éste es por tanto el valor utilizado en los cálculos.

En la figura IV. 21 se muestran los resultados experimentales y los cálculos según Booth y Watterson-White utilizando el potencial zeta de Dukhin-Semenikhin.

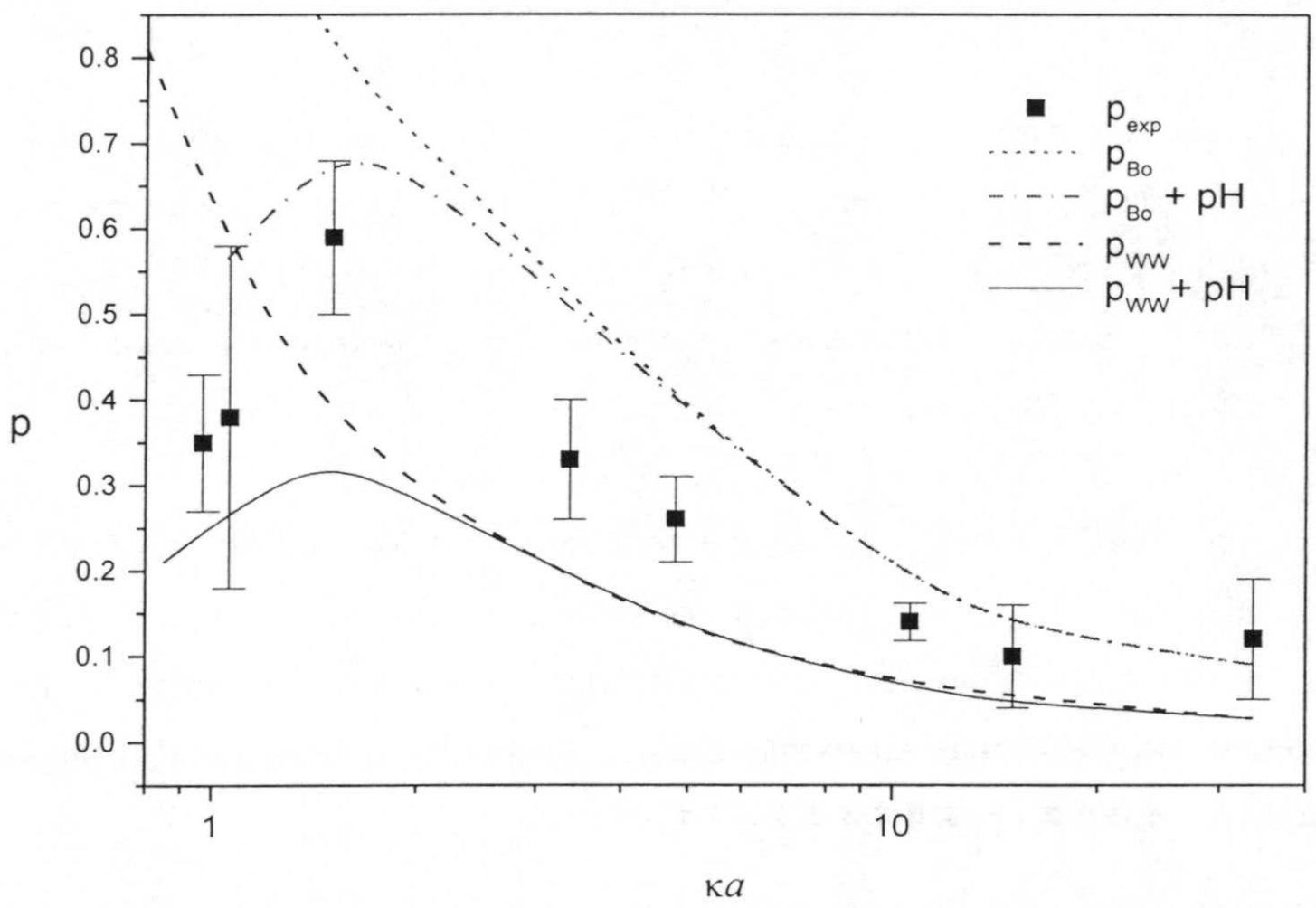


Figura IV.21.- Coeficiente electroviscoso primario para el látex sulfonato; se muestran los resultados experimentales y los cálculos según las teorías de Booth y Watterson-White utilizando el potencial zeta de Dukhin-Semenikin.

Como primera observación, encontramos p^M tal y como predice la teoría, aproximadamente en la misma posición, es decir para el mismo valor de κa, y su valor queda comprendido entre los predichos teóricamente. Por tanto se confirma experimentalmente la presencia de un máximo en el coeficiente p, aunque se han utilizado dos látex de características bien diferenciadas.

En este caso las teorías utilizadas de Watterson-White y Booth quedan por debajo y por

encima, respectivamente, de los resultados experimentales. Como para este sistema los potenciales son elevados, la teoría de Booth es menos aproximada. Recordemos que según el trabajo de Watterson-White si $\widetilde{\zeta} \geq 6$, como es este caso, el cálculo de Booth es inexacto en un porcentaje que depende del valor de κa, por ejemplo, $p_{WW} \approx 0.6\ p_{Bo}$ para $\kappa a = 1$ y $\widetilde{\zeta} \approx 7$, pudiéndose tener incluso $p_{WW} \approx 0.4\ p_{Bo}$ en el caso más desfavorable.

Sin embargo los valores experimentales tampoco son reproducidos por la teoría más exacta de Watterson-White. En este caso deberíamos recurrir a la estimación del potencial zeta, considerando si alguna otra teoría de conversión logra que los cálculos se aproximen más a los resultados. No procede hacer este análisis para la teoría de Watterson-White, puesto que esta teoría aplicada con el potencial de Dukhin-Semenikin subestima el resultado experimental, y cualquier otra teoría electroforética proporciona potenciales menores que disminuirán aún más los valores obtenidos teóricamente para p.

Sí se puede hacer este estudio con la teoría de Booth e incluso, por comparación con la teoría de Smoluchowski para el eevp (ecuación IV.29). La figura IV.22 muestra de nuevo los resultados experimentales y todos los cálculos. Se tienen nueve curvas teóricas, puesto que se combinan las tres teorías del efecto electroviscoso (Smoluchowski, Booth y Watterson-White) con las tres teorías electroforéticas (Smoluchowski, O'Brien-White, Dukhin-Semenikhin). Las líneas punteadas representan los resultados para p_{Sm}, que claramente discrepan de la tendencia experimental, por lo que son descartados. Las líneas guionadas son los cálculos p_{Bo}, para los tres potenciales (desde arriba: ζ_{DS}, ζ_{OW} y ζ_{Sm}). Los dos primeros delimitan los resultados, quedando el último muy por debajo. Y por último las líneas continuas son los cálculos según la teoría de Watterson-White, siendo la curva más aproximada a los resultados experimentales, aunque los subestima, la obtenida utilizando el potencial ζ_{DS}.

En cualquier caso, la teoría de Watterson-White, más exacta, proporciona la mejor descripción de los resultados experimentales claramente cuando utilizamos el potencial zeta de Dukhin-Semenikhin. Respecto a esto hay que hacer dos observaciones. Primero, que aunque en el intervalo de κa estudiado los potenciales ζ_{DS} se consideran aproximados, aceptamos las limitaciones, Y segundo, que la carga superficial de este sistema es elevada, por lo que también lo será el fenómeno de la conducción superficial considerado por Dukhin, y ello indica que, a pesar de la limitación que supone la región de κa en la que nos encontramos, utilizar Dukhin-Semenikhin es menos inexacto que utilizar O'Brien-White, que no considera la conducción superficial.

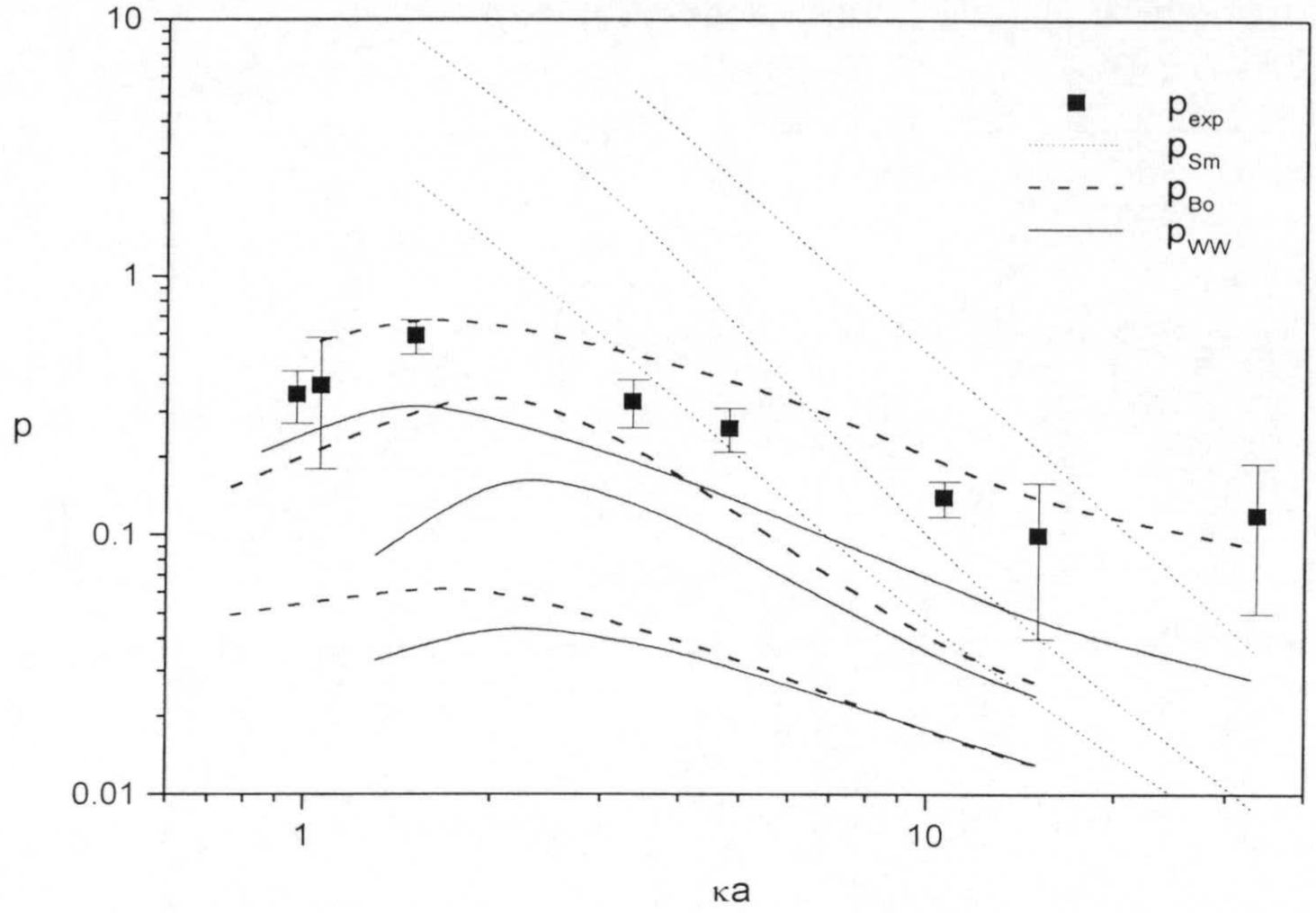


Figura IV.22.- Coeficiente electroviscoso primario para el látex sulfonato; se muestran los resultados experimentales y los cálculos según las teorías de Booth y Watterson-White utilizando el potencial zeta de Dukhin-Semenikin.

Comparación con los resultados del carboxilo

En la figura IV.23 se resumen los resultados para los dos sistemas modelo. Si se comparan los resultados obtenidos, se observa que el látex sulfonato ha proporcionado mayores valores del coeficiente electroviscoso; pero la teoría de Watterson-White predice valores similares para ambos látex, a pesar de sus diferencias en tamaño y carga. Pero son precisamente estas diferencias las que dan como resultado efectos similares, pues el mayor tamaño del sulfonato, que supondría un menor efecto para el mismo κa, se ve compensado por su mayor potencial zeta.

Si aceptamos los resultados experimentales, la teoría (Watterson-White) da un acuerdo razonable para el carboxilo, mientras que subestima p para el sulfonato. Esta discrepancia puede estar relacionada con la insensibilidad de la movilidad electroforética frente a variaciones de la carga superficial. Supongamos dos sistemas de distinta carga y similar tamaño que tienen movilidades, y por tanto potenciales zeta, similares. Esto se ha explicado de diversas formas. Una "hairy layer" (de las Nieves 91) supondría un incremento en la viscosidad y si se produce el fenómeno de condensación de iones (Fernández-Nieves 00), los iones condensados verían reducida su movilidad, lo que también conduciría a un mayor efecto electroviscoso. Pero ninguna de estas explicaciones se incluye en el cálculo del eevp, por lo que teóricamente se obtienen valores del

coeficiente p similares para los dos sistemas, mientras que experimentalmente para uno de ellos, el que tiene mayor carga superficial, se medirían viscosidades mayores.

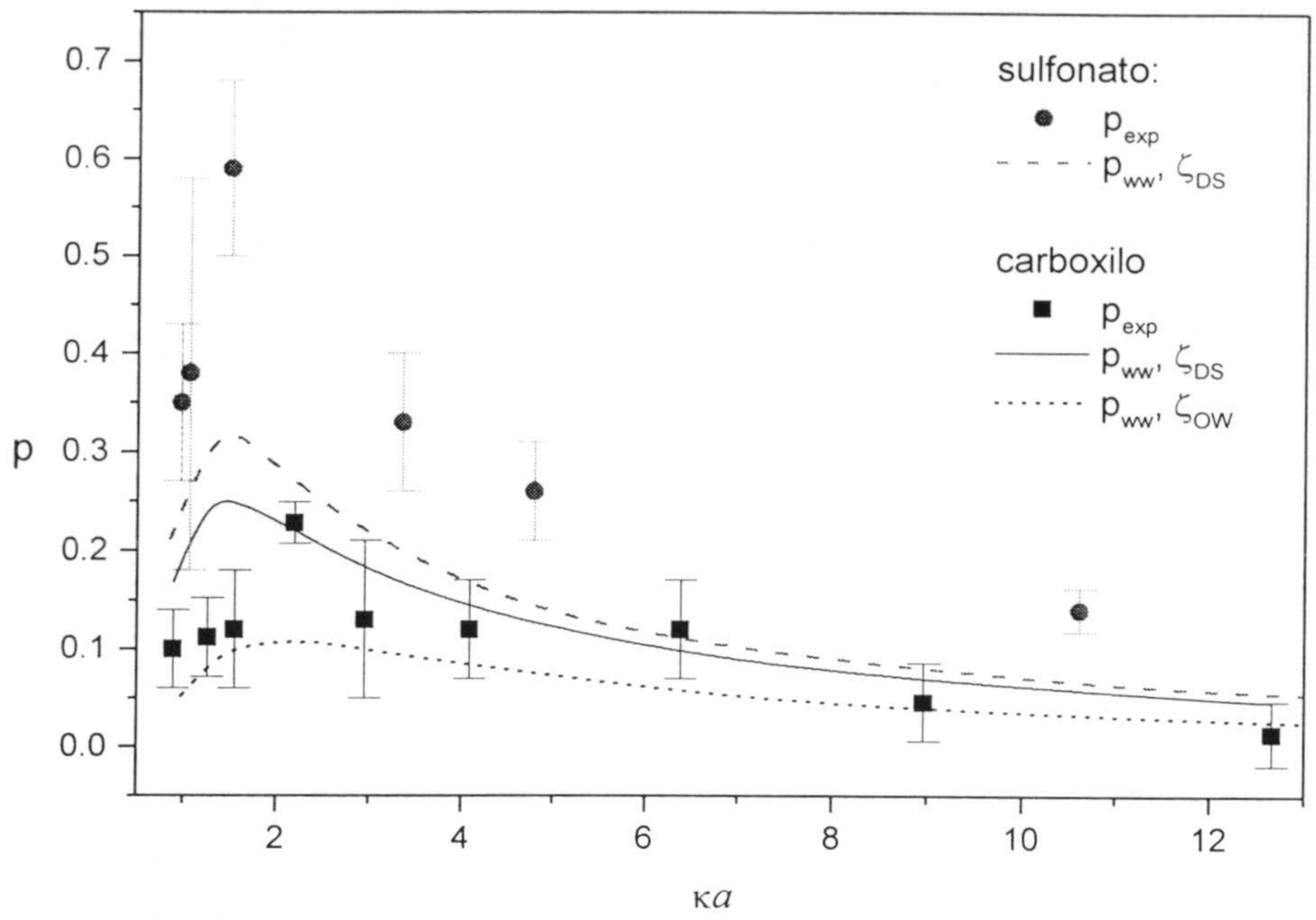


Figura IV.23.- Coeficiente electroviscoso primario para los látex sulfonato y caroxilo.

Respecto a esto hay que hacer aún una última consideración. Aunque el potencial zeta del látex sulfonato fuese mayor, el eev calculado no llegaría a ser como el experimental. El máximo descrito por Watterson-White, p^{max}, impone un límite superior, de manera que aunque utilizásemos artificialmente un potencial zeta elevado, los cálculos no alcanzarían el valor experimental. Por tanto los valores experimentales para el sulfonato, mayores que los esperados, se pueden interpretar si se postula que las movilidades de los iones son inferiores a las tabuladas. Hay dos posibles causas de esta disminución de la movilidad iónica. Por un lado, se produce un efecto de relajación sobre la movilidad iónica (Lyklema 91) que hace que la movilidad iónica tabulada (que está referida a condiciones de dilución infinita) se vea disminuida conforme aumenta la concentración de sal. Esta disminución puede llegar a ser superior al 50% si se llega a concentraciones muy elevadas. Pero según los cálculos, para el intervalo de concentraciones en el que se ha determinado el efecto electroviscoso la disminución en la movilidad iónica supone valores inferiores al 1%, puesto que la concentración de electrolito es muy baja. No obstante, hemos de considerar que la concentración de contraiones en la doble capa, sobre todo cerca de la superficie de la partícula, y más cuanto mayor sea su carga, es muy superior a la de la suspensión, por lo que la movilidad iónica puede verse disminuida por efecto de relajación bastante más de lo estimado. Por otro lado, respecto a la condensación de iones, no conocemos qué implica respecto a

la movilidad iónica el hecho de que los iones estén condensados. Los cálculos realizados para el látex sulfonato (que coinciden con la teoría de Levine para valores altos de κa) dan una fracción de iones condensados del 96%. Es un porcentaje elevado, pero no hay información precisa sobre la movilidad de esos iones. Intuitivamente suponemos que condensación equivale a una reducción de la movilidad, pero no hay una determinación cuantitativa. En cualquier caso, sí parece claro que bien por la concentración o condensación de iones cerca de la superficie de la partícula, la movilidad iónica puede verse muy reducida en la doble capa. Este efecto es importante para elevada carga superficial, por lo que debe considerarse para el látex sulfonato. Suponiendo una hipotética reducción de la movilidad de los contraiones en un 50% o 70%, el acuerdo teoría-experimento es casi total (ver curvas punteada y guionada en la figura IV. 24).

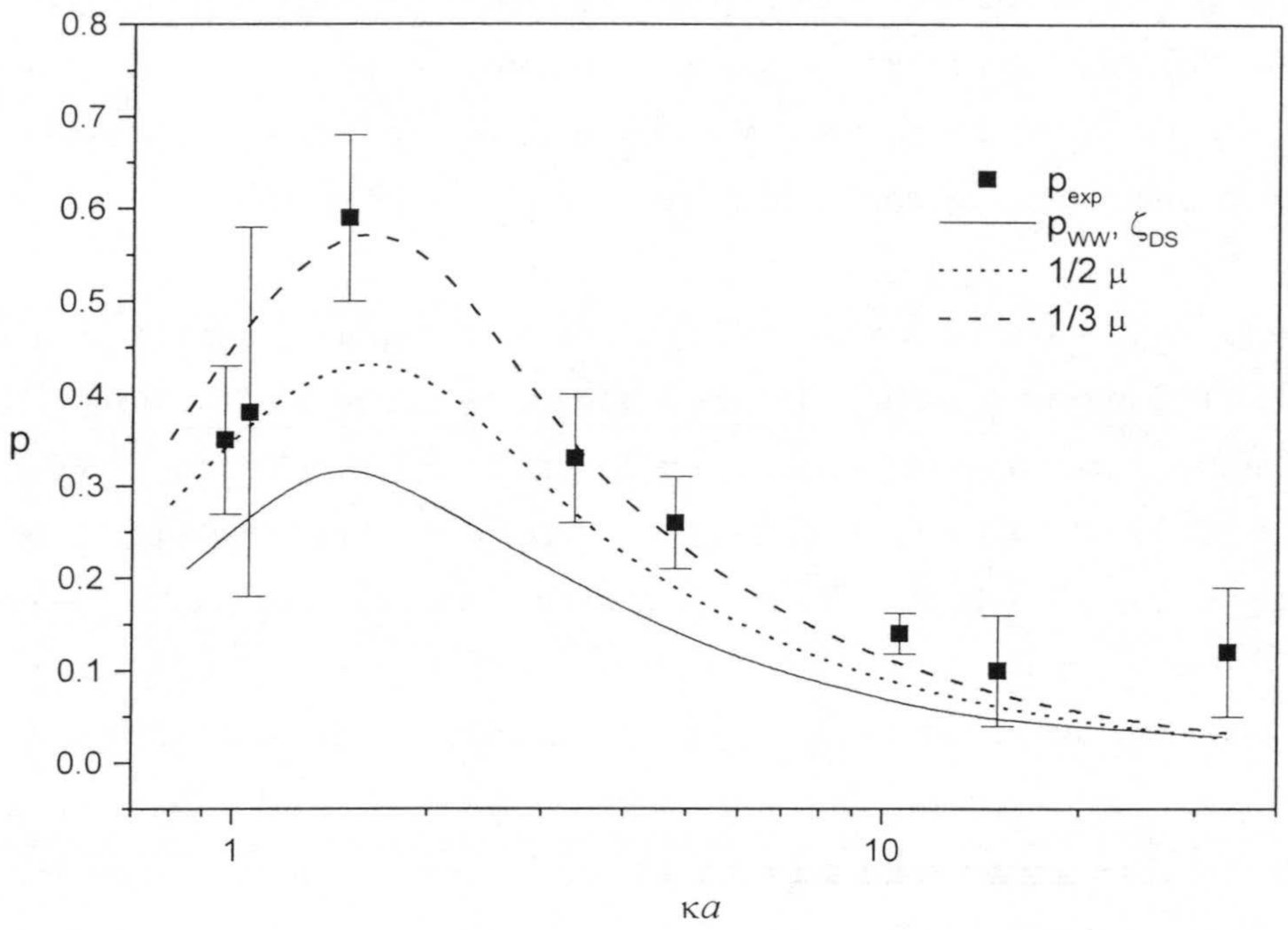


Figura IV.24. Influencia de la movilidad del contraión en el eevp calculado para el látex sulfonato.

Comentarios sobre otras contribuciones

Para concluir esta sección, puede ser interesante comentar algunas contribuciones previas. En general, no se han tenido en cuenta otras especies iónicas presentes en la muestras una vez limpias pero antes de añadir electrolito. Estos "residuos", iones de la síntesis que no han sido eliminados o iones determinantes del pH, se consideran despreciables. En realidad son cantidades

muy pequeñas, pero de hecho, es cuando hay pocos iones, es decir, cuando la doble capa está muy extendida, cuando el efecto electroviscoso es significativo.

Okubo (Okubo 87) mencionó que el desacuerdo entre la estimación teórica del eev y los resultados experimentales se debía principalmente a problemas experimentales, puesto que la completa desionización de los sistemas era muy difícil. Más tarde, Honig y sus colaboradores (Honig 89) utilizaron la concentración de electrolito residual presente en la disolución (NaCl) como parámetro para adaptar sus datos experimentales (η_r versus $I^{1/2}$, para ϕ constante) con la ecuación de Booth. También usaron la carga de la partícula como parámetro. Encontraron que la carga era constante, pero el electrolito residual resultó diferente para cada serie de experiencias, con concentraciones residuales relativamente altas (0.6 a 1 mM). Sin embargo, no se realizó un estudio exhaustivo sobre las implicaciones de la presencia de este residuo. En un trabajo anterior Ali y Sengupta (Ali 86) estimaron la concentración de electrolito residual (en este caso KCl) a partir de medidas de conductividad específica, obteniendo valores de 0.2 mM a 3.8 mM. Pero en ninguna de estas contribuciones se encontró teóricamente un valor máximo para el coeficiente p.

Delgado y sus colaboradores (Delgado 87) encontraron, usando la teoría de Watterson-White, un máximo en p frente a la concentración de electrolito (NaCl) para 10^{-4} M. Este máximo no fue explicado como se ha hecho aquí (de hecho, no mencionaron la inclusión de más especies iónicas en los cálculos). El máximo era consecuencia del alcanzado por el potencial zeta, calculado según O'Brien-White. Pero los resultados experimentales presentados, aunque eran mayores que los teóricos, seguían una tendencia similar. Los valores p_{exp} versus log [NaCl] mostraban un máximo para aproximadamente la misma concentración de electrolito (5e-4 M). Si ahora seguimos nuestro análisis teórico, el máximo predicho para pH = 6.3 y $\zeta \cong 100$ mV (sus condiciones experimentales), ocurriría para $\kappa a \cong 0.5$, valor que corresponde a esa concentración de electrolito. Por lo tanto, el máximo encontrado teóricamente era consecuencia del máximo en el potencial zeta utilizado para calcularlo; el máximo encontrado experimentalmente podía deberse a la presencia do los protones determinantes del pH.

Ha de destacarse que el máximo en nuestro trabajo aparece a una concentración de electrolito (10^{-5}-$5\cdot10^{-5}$ M NaCl) muy inferior a la concentración para la que se obtiene el máximo en la movilidad. Por tanto, p^M no puede ser explicado como consecuencia del comportamiento del potencial zeta.

En una contribución más reciente, Zurita y colaboradores (Zurita 94) estudiaron el eevp en partículas de sílice en función del pH. Encontraron experimentalmente un máximo valor del efecto para pH = 7. Los autores concluyeron que podía deberse al equilibrio de solubilidad de la sílice. Los valores teóricos que obtuvieron (inferiores a los experimentales en un orden de magnitud)

aumentaban conforme lo hacía el pH. La razón para este incremento es de nuevo el comportamiento del potencial zeta (O'Brien-White), que también crecía con el pH. Los iones H^+ o OH^- o los de la solución tamponadora si se usó, no se incluyeron en los cálculos. Nuestro análisis previo demuestra que si el potencial zeta no cambia significativamente al cambiar el pH, los valores mayores para el eevp se obtienen para pH neutro.

De esta breve revisión se concluye que el máximo en el efecto electroviscoso, p^M, se ha detectado en escasas ocasiones, pero nunca se ha buscado expresamente ni explicado teóricamente. En este capítulo se ha justificado mediante las teorías de Watterson-White y Booth como consecuencia de la presencia de una tercera especie iónica de mayor movilidad presente en la doble capa. Además se ha obtenido confirmación experimental de este comportamiento para dos látex de poliestireno de diferente carga superficial, funcionalidad y tamaño, por lo que p^M no depende de las características específicas del sistema.

Resultados obtenidos con otros electrolitos

Puesto que el efecto electroviscoso se produce debido al arrastre que ejercen los iones en la doble capa, ya se ha comentado que serán los contraiones los que determinen su magnitud, dado que para partículas con carga elevada la concentración de contraiones es muy superior a la de coiones.

En la publicación de la teoría de Watterson-White los autores estudiaron también el efecto de la valencia del contraión, encontrando dos importantes conclusiones.

En primer lugar, la magnitud del efecto, para κa fijo, disminuye conforme aumenta la valencia del contraión, siendo más significativa esta disminución cuanto mayor es el potencial zeta. Lo que sucede es que para una doble capa de espesor fijo, al aumentar la valencia del contraión disminuye su concentración, y al tener menos contraiones el efecto de arrastre es menor. También se estudió el efecto de la valencia de los coiones, pero no era significativo, por la razón comentada de su menor concentración.

En segundo lugar, el máximo p^{max} encontrado al representar el eevp frente al potencial zeta se sigue produciendo, pero al aumentar la valencia del contraión este máximo es menor y se alcanza para potenciales zeta inferiores. Los autores sugirieron una relación aproximada: p^{max} varía inversamente con el cuadrado de la valencia del contraión.

Con el objetivo de estudiar la influencia del electrolito en el eevp, se ha determinado experimentalmente el coeficiente p para el látex sulfonato en presencia de pequeñas cantidades de $CaSO_4$, $MgSO_4$ y $CaCl_2$, además de los resultados ya presentados con NaCl. Para realizar la estimación teórica se han utilizado las tres teorías sobre el eevp y también las tres teorías de conversión de movilidad en potencial zeta, cuando esto es posible. En la figura IV.25 se presentan los resultados experimentales y los teóricos obtenidos mediante la teoría de Watterson-White, utilizando el potencial de Dukhin-Semenikhin excepto en el caso del electrolito no simétrico, $CaCl_2$, para el que se ha utilizado el potencial de O'Brien-White.

Para el cloruro sódico, como ya se había estudiado, el acuerdo teoría-experimento puede considerarse aceptable, pero es el único caso. Para los tres electrolitos restantes los valores obtenidos teóricamente quedan muy por debajo de los experimentales. No cabe hacer distinciones entre ellos; el principal objetivo es justificar por qué al cambiar de electrolito el eevp medido no se ve reducido tal y como predice la teoría.

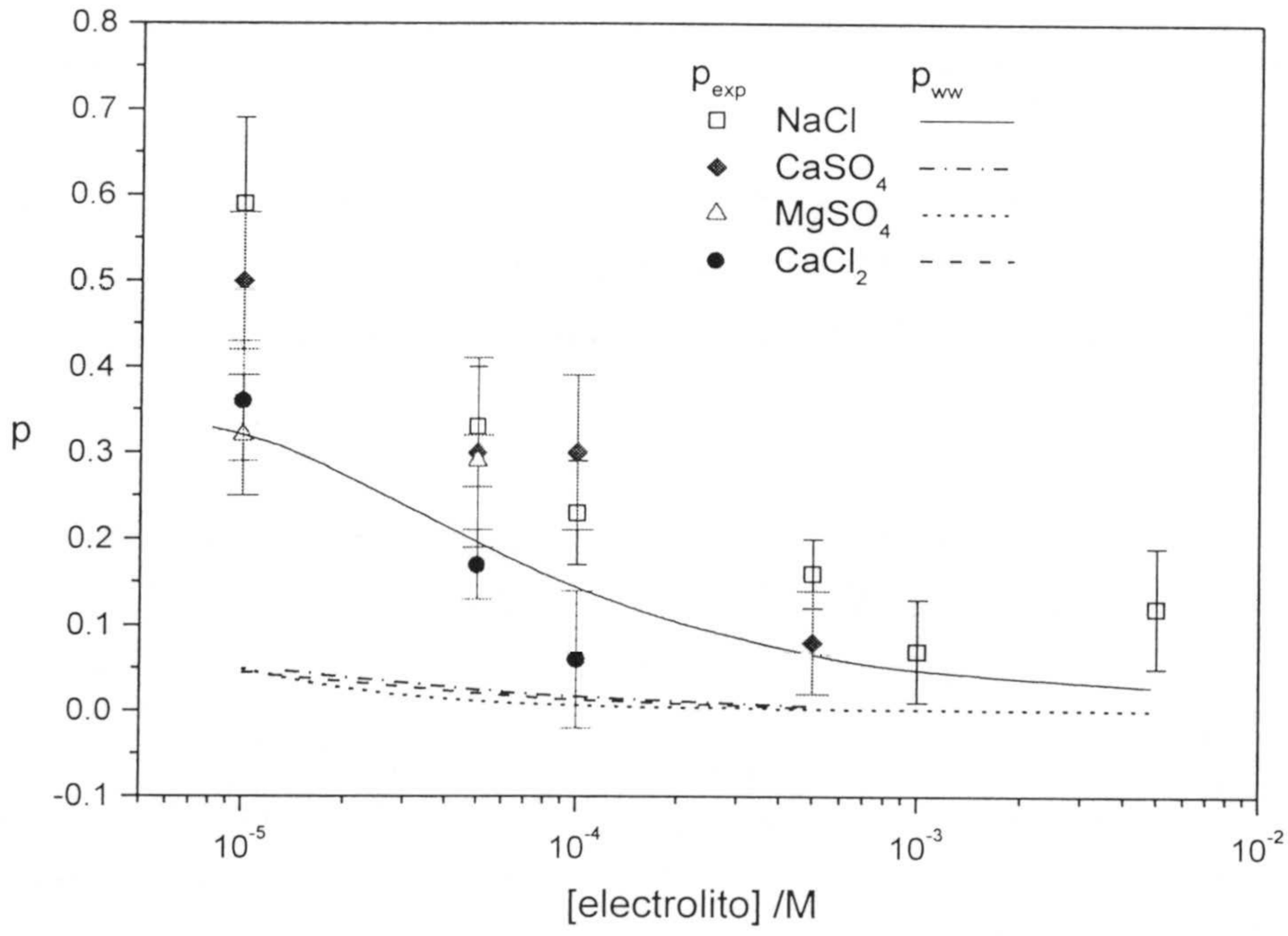


Figura IV.25. Efecto electroviscoso para el látex sulfonato y distintos electrolitos.

La interpretación de estos resultados no es inmediata. Comenzaremos por restringir variables, y analizar como se ha hecho anteriormente la predicción teórica (Watterson-White) para un sistema ideal (de radio a = 100 nm y potencial ζ = -100 mV) en presencia de los distintos electrolitos. Los cálculos realizados, p en función de κa, se muestran en la figura IV.26. No es un tratamiento realista, porque sabemos que el potencial zeta no puede ser constante; podemos admitir

que no varíe mucho para κa pequeño, pero claramente hemos encontrado que disminuye al cambiar de electrolito (de la figura III.10, $\zeta_{NaCl} >> \zeta_{MgSO_4} > \zeta_{CaSO_4} > \zeta_{CaCl_2}$) y de forma bastante significativa. Pero en cualquier caso, la hipótesis de potencial constante nos permite aislar y estudiar el efecto de los iones del electrolito. En este caso, a igualdad de potenciales, $p_{NaCl} > p_{MgSO_4} > p_{CaCl_2} > p_{CaSO_4}$, donde el orden es reflejo exclusivamente de la influencia de los iones.

El coeficiente p calculado para el NaCl es el de mayor valor, como era de esperar. Los otros quedan por debajo y próximos entre sí. Si analizamos los sulfatos de calcio y magnesio, puesto que ambos son de tipo 2/2, y la misma concentración supone el mismo espesor de la doble capa, sus diferencias se deben sólo al contraión. Las únicas características de los iones que intervienen en los cálculos son su valencia, concentración y movilidad. Esta última es en este caso la que determina el hecho de que la curva de p para $MgSO_4$ quede por encima de la correspondiente al $CaSO_4$, ya que la movilidad del ion magnesio es inferior a la del calcio ($\mu_{Mg}^{2+} = 5.5 \cdot 10^{-8}$ m^2/Vs; $\mu_{Ca}^{2+} = 6.17 \cdot 10^{-8}$ m^2/Vs), lo que implica un efecto de arrastre superior cuando el Mg^{2+} es el contraión presente en la doble capa.

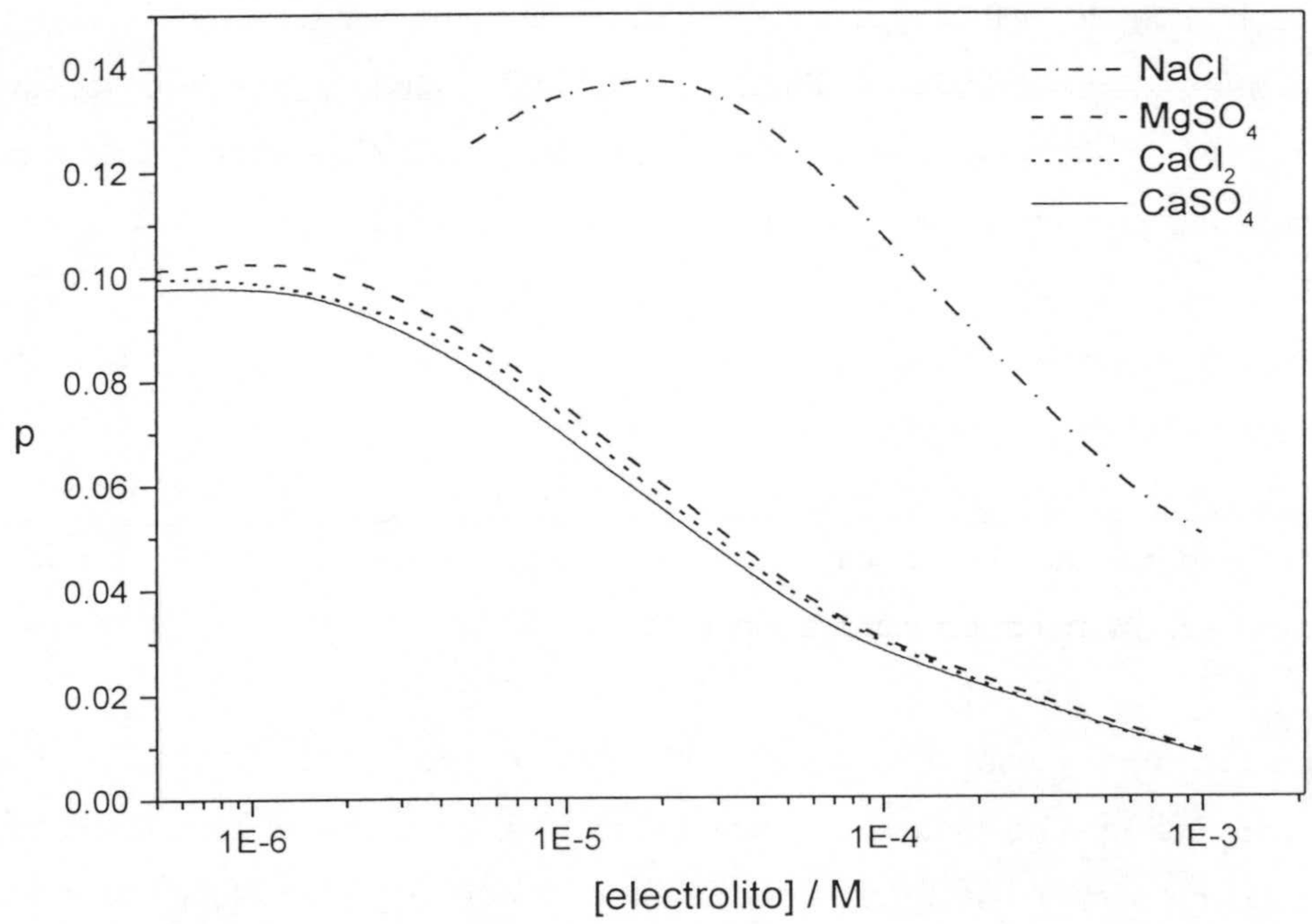


Figura IV.26. Coeficiente electroviscoso de Watterson-White en función la concentración de electrolito (a = 100 nm y ζ = -100 mV) para diferentes electrolitos

La influencia del coión puede también ser detectada. Comparando los valores obtenidos para el sulfato cálcico y el cloruro cálcico, se obtiene que para una misma concentración de electrolito, $CaSO_4$ da menores valores de p que $CaCl_2$. La causa es que para la misma concentración de electrolito el cloruro cálcico aporta doble concentración de coiones (Cl^-), y

además $\mu_{Cl^-} = 7.91 \cdot 10^{-8}$ $m^2/Vs < \mu_{SO_4^{2-}} = 8.29 \cdot 10^{-8}$ m^2/Vs, por tanto, cuando se trata del cloruro cálcico se tienen más contraiones y de menor movilidad, por lo que el efecto de arrastre será mayor. Esto es también coherente con el hecho de que una misma concentración de electrolito se traduce en un menor radio electrocinético para el cloruro cálcico, es decir, en una doble capa más extendida y por tanto su deformación dará lugar a un mayor eev.

Si intentamos trasladar esta información a los cálculos realizados para nuestro sistema que aparecen en la figura IV.24, vemos que el orden de los coeficientes p es $p_{NaCl} >> p_{MgSO_4} > p_{CaSO_4} > p_{CaCl_2}$, pero los tres últimos son muy similares. Ahora los coeficientes están ordenados según los valores de los potenciales zeta. La influencia del electrolito, siempre que el contraión sea divalente, pierde importancia frente a los cambios en el potencial.

Destaca además el hecho de que el valor calculado para NaCl es muy superior a los calculados para los demás electrolitos, pero esto no sucede en los resultados experimentales. Para ninguno de los electrolitos distintos del 1/1 se obtienen valores experimentales tan bajos como los previstos. Los valores más bajos se obtienen para el $CaCl_2$, como predice la teoría, y ligeramente por encima se pueden situar los valores para el $MgSO_4$, por lo que, aunque no coincidan valores teóricos y experimentales, sí podemos decir que hay acuerdo en cuanto a la monotonía de dichos valores. Todo esto es en líneas generales, puesto que no hay cuatro curvas experimentales claramente diferenciadas, sino que se superponen dentro de los errores experimentales.

El hecho de que los datos obtenidos para el $CaSO_4$ queden muy próximos al NaCl, puede deberse a la baja solubilidad de este electrolito. En algunos textos se comenta que aproximadamente la mitad de la cantidad diluida se encuentra sin disociar (Harris , Sawyer 83); en este contexto esto implica una doble capa más extendida, y un incremento en el efecto electroviscoso respecto al predicho teóricamente para la cantidad de electrolito considerada.

Si para ninguno de los electrolitos considerados distintos del NaCl se obtienen valores del orden de los predichos, esto puede significar que no estamos ante una determinación experimental errónea. Al menos para nuestro sistema, la teoría parece subestimar el efecto electroviscoso primario, y más para electrolitos distintos del 1/1. Una serie de determinaciones experimentales del coeficiente p para varios sistemas modelo y varios electrolitos, determinaría el acuerdo o desacuerdo con las predicciones teóricas, además de aportar información sobre la influencia de la valencia de los iones y la causa de p^{max}.

Los trabajos publicados en los que se determina el eevp para un sistema coloidal en presencia de distintos tipos de electrolitos son muy escasos.

En el trabajo ya citado de Honig y colaboradores (Honig 90) se mide la viscosidad relativa de una suspención de sílice, fijada una fracción de volumen, en función de la fuerza iónica para cuatro electrolitos ($CeCl_3$, Na_2SO_4, NaCl y $BaCl_2$). En los resultados se muestra que η_r disminuye, lógicamente, al aumentar la concentración de electrolito, pero no hay un distinción clara de resultados para los distintos electrolitos, ni una tendencia respecto a la valencia del contraion. Incluso para el contraión trivalente (Ce^{3+}) no se aprecia un descenso significativo de la viscosidad respecto a los otros electrolitos, al contrario, las medidas (excepto para baja fuerza iónica) quedan por encima de las correspondientes a los restantes electrolitos.

Ali y Sengupta (Ali 86) realizaron medidas para distintos electrolitos, pero los contraiones eran todos monovalentes salvo uno divalente. El efecto electroviscoso fue determinado para valores elevados de κa, por lo que los valores obtenidos experimentalmente, con considerable error relativo, eran en general superiores a los calculados, y los autores concluyeron que el acuerdo teoría-experimento para los látex era razonablemente bueno si no se añadía electrolito (κa mínimo) y aceptable cuando se añadía sólo una pequeña cantidad de electrolito.

En conclusión, se ha determinado el coeficiente electroviscoso para dos látex de grupos superficiales y cargas diferentes, encontrándose en ambos casos un máximo en el valor del coeficiente que se ha justificado teóricamente con la inclusión de una tercera especie iónica (H^+) de alta movilidad. En general, y a la vista de los antecedentes bibliográficos, se encuentra un buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales, que parecen indicar que la teoría de Watterson-White junto con la de Dukhin-Semenikhin (para la obtención del potencial zeta) proporcionan los mejores resultados. Es decir, que, aún dentro de la región en que la teoría de Dukhin-Semenikhin es sólo aproximada (bajo κa), parece la teoría más conveniente para la deteminación de potenciales zeta a partir de medidas de movilidad electroforética.

REFERENCIAS

Abramowitz M., Stegun I.A., *"Handbook of mathematical functions"*, Dover Publications, New York. (1965).

Acarlar, S.I., *Tesis doctoral*, Lehigh University. Pensylvania (1985).

Ali S. A., Sengupta M., *J. Colloid Interface Sci.* **113**, 172 (1986).

Barners, H.A., Hutton J.F. Walters K. "*An Introduction to Rheology*" Elsevier, Amsterdam (1989).

Batchelor, GK *J Fluid Mech.* **83**, 97 (1977)

Bedeaux, D., *J. Colloid and Interface Sci.* **118**, 80 (1987).

Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O., *Dynamics of Polymeric liquids*, vol 1 Wiley, New York (1987)

Bonincontro, A. et al, *Colloids & Surfaces* **5**, 55 (1982)

Booth F., *Proc Roy Soc. A* **203**, 514 (1950a)

Booth F., *Proc. Roy. Soc. A* **203**, 533, (1950b).

Brinkman, H.C., *J. Chem. Phys.* **20**, 571 (1952)

Brodnyan, J. G., Kelley, E. L., *J. Colloid Sci.* **19**, 488 (1964)

Brodnyan, J. G., Kelley, E. L., *J. Colloid Sci.* **20**, 7 (1965)

Chan F.S., Blachford J., Goring D.A.I., *J Colloid Interface Sci.* **22**, 378 (1966)

Chan F.S., Goring D.A.I., *J Colloid Interface Sci.* **22**, 371 (1966)

Davison W., Woof C., *Anal Chem* **57**, 2567 (1985)

De Kruif C.G. van Iersel E.M.F., Vrij A., Russel W.B. *J Chem Phys* **83**, 4717 (1985)

Delgado A., González-Caballero F., Cabrerizo M.A., Alados I., *Acta Polymerica* **38**, 66 (1987).

Einstein, A. , *Ann. Physik.* **17**, 459 (1905)

Einstein, A. , *Ann. Physik.* **19**, 271 (1906)

Einstein, A. , *Ann. Physik.* **34**, 591 (1911)

Eirich, F.R. *"Rheology: Theory and Application"* vols 1-4 Academic Press (1968)

Fernández-Nieves A. Fernández-Barbero A., de las Nieves F.J., *Langmuir* **16**, 4090 (2000)

Fröhlich H, Sack R., *Proc Roy Soc A* **185**, 415 (1946)

Fryling, C. F., *J. Colloid Sci.* **18**, 713 (1963)

García-Salinas MJ, de las Nieves FJ, *Progr Colloid Polym Sci* **110**, 334 (1998)

García-Salinas M.J., de las Nieves F.J. *Macromolecular Symposia*, aceptado para su publicación.

Garcia-Salinas M.J., Romero-Cano M.J., de las Nieves F.J., *Progr Colloid Polym Sci* **115**, 112 (2000)

Goff J.R., Luner P., *J Colloid Interface Sci* **99**, 468 (1984)

Goodwin, J. W., *"Colloid Sci."* Vol. 2, Chapter 7. The Chemical Soc., Burlington House, London WIV OBN (1975).

Guth, E., Shima, R., *Kolloid-Ziet* **74**, 266 (1936)

Harmsen G.J., van Schooten, J. Overbeek, J. Th. G. *J Colloid Sci* **8**, 72 (1953)

Harris D.C., "Análisis Cuantitativo"

Hastings C., *"Approximations for digital computers"* Princeton Univ. Press. Princeton, N.J. (1955)

Hiemenz P.C., Rajagopalan R., *"Principles of Colloid and Surface Chemistry"* Marcel Dekker, New York (1997).

Honig, E. P., Punt W.F.J., Offermans P.H.G., *J Colloid Interface Sci* **134**, 169 (1990)

Hunter R.J., *"Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications"*. Academic Press (1981)

Kincaid D., Cheney W., *"Numerical Analysis"*, Brooks/Cole Publishing Company. (1991).

Krasny-Ersgen, W., *Kolloid-Z.* **28**, 172 (1936)

Krieger, I. M. Dougherty, T. J., *Trans. Soc. Rheol.* **3**, 137 (1959)

Kynch, G. J., *Proc. Roy. Soc. London A* **237**, 90 (1956)

Landau L. D., Lifshitz E. M., *Mecánica de Fluidos*, ed. Reverte (1991)

Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. vol I. Academic Press (1991)

Macosko, C.V., *"Rheeology: principles, measurements and applications"*, VCH Publishers (1994)

Manley, R. St. J., Mason, S. G., Can. J. *Chem.* **33**, 763 (1955)

Millero F.J., *Chemical Reviews* **71**, 147 (1971)

Mooney, M., *J. Colloid Sci.* **6**, 162 (1951)

Nieves de las F.J., Daniels E.S., El-Aasser M.S., *Colloids and Surfaces* **60**, 107 (1991)

O'Brien R.W., White L.R. *J Chem Soc Faraday Trans II*, **74**, 1607 (1978)

Okubo, T. *J. Chem. Phys.* **87** (11), 6733. (1987)

Roscoe, R., *Brit. J. Appl. Phys*. **3**, 267 (1952)

Russel W.B. *J Fluid Mech.* **85**, 209 (1978)

Rutgers, I. R., *Rheol. Acta*. **2**, 202 (1961)

Rutgers, I. R., *Rheol. Acta*. **2**, 305 (1961)

Sawyer A.K., *J. Chem. Ed.* **60**, 416 (1983)

Smoluchowski, von M., *Kolloid-Z* **18**, 194 (1916)

Tadros Th F., *Colloids and Surf* **18**, 137 (1986)

Tanner R.I., *Engineering Rheology*, Oxford University Press, London (1985)

Vand, W. J., *Phys. and Colloid Chem*. **52**, 277 (1952)

Vand, W., *Nature* **155**, 364 (1945)

Watterson, I. J. y White, L.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **77**, 1115 (1981)

Yamanaka J., Ise, N. , Miyoshy H, Yamaguchi T, *Phys Review E* **51**, 1276 (1995)

Yamanaka, J., Matsuoka, H., Kitano, H. ,Ise, N. , *J. Colloid Sci.* **134**, 92 (1990)

Zurita, L., Carrique, F., Delgado, A.V. *Colloids and Surfaces A* **92**, 23 (1994)

CAPÍTULO V

CARACTERIZACIÓN DE UN MICROGEL

V.1. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DE PARTÍCULAS TIPO NÚCLEO-CORTEZA

V.1.1. Teoría de Ohshima

V.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROCINÉTICA.

V.2.1. Determinación de las condiciones óptimas de medida

V.2.2. Influencia de la carga débil

V.2.3. Determinación de tamaños

Influencia de la concentración de electrolito en el tamaño

Influencia de la temperatura en el tamaño

V.3.MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA: RESULTADOS

V.3.1. Comportamiento previsto

Resultados previos

V.3.2. Resultados

Movilidad en función de la concentración de electrolito

Movilidad en función de la temperatura

V.4. ESTABILIDAD

V.4.1. Estabilidad coloidal

V.4.2. Interacción estérica

V.4.3. Resultados

V.5. VISCOSIDAD

V.5.1. Viscosidad del solvente

V.5.1. Efecto de la concentración de sólido

REFERENCIAS

CARACTERIZACIÓN DE UN MICROGEL

En este último capítulo de la memoria se analiza el comportamiento básico de un sistema, un microgel, con características diferenciadas de los sistemas modelo vistos hasta ahora.

Como ya se comentó en el capítulo II en el apartado de materiales, una partícula de microgel es una red polimérica entrecruzada. Es decir, a diferencia de los sistemas modelo que se obtienen mediante una polimerización global y la partícula resultante es sólida, compacta, en un microgel se entrecruzan polímeros lineales mediante un agente entrecruzante que es básicamente una molécula simétrica, dando lugar a un partícula, denominada 'blanda' por su flexibilidad, con la propiedad de expandirse o colapsarse según las condiciones del medio. En el caso límite, si esta red es homogénea e isótropa se habla de polielectrolito esférico, pero en general la estructura es de tipo núcleo-corteza, teniéndose un volumen más compacto en el interior y una corteza exterior de espesor variable.

Por tanto, el comportamiento de un microgel presentará ciertas características novedosas respecto a los sistemas modelo, por lo que la caracterización electrocinética del microgel es mucho más amplia que la de un sistema modelo, ya que hay que incluir la temperatura como variable, y realizar, además del estudio de la movilidad, un análisis exhaustivo de la dependencia del tamaño respecto a las condiciones de temperatura y concentración de electrolito del medio.

Como consecuencia de los cambios estructurales que sufre la partícula al cambiar la temperatura o la concentración iónica, la estabilidad coloidal de los microgeles también presenta ciertas peculiaridades, puesto que la solubilidad del polímero que constituye la partícula cambia con las condiciones del medio.

Por último, en lo que a la viscosidad de estas suspensiones se refiere, el tema está aún en su fase inicial en la literatura, siendo muy pocos los estudios de suspensiones poco concentradas, por lo que planteamos en este capítulo una primera aproximación al comportamiento de estos sistemas.

En este capítulo se expone en primer lugar la teoría electroforética desarrollada para

partículas tipo núcleo corteza, observando las diferencias respecto a la electroforesis de partículas modelo tratada en el capítulo III. A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos para el microgel objeto de este estudio. Tras analizar cómo varía el tamaño, tanto en función de la temperatura como de la concentración de electrolito, se estudia la movilidad electroforética, teniendo en cuenta los cambios observados anteriormente.

Posteriormente se analizan las condiciones de estabilización y desestabilización de las suspensiones de microgeles. Estos sistemas han mostrado aspectos muy diferentes a los coloides modelo, y merece especial interés el estudio de la reversibilidad de la agregación.

Por último, los resultados de las medidas preliminares de viscosidad de estas suspensiones han proporcionado resultados originales y difíciles de explicar que plantean las líneas futuras de investigación sobre el comportamiento viscoso de estos sistemas.

V.1. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DE PARTÍCULAS TIPO NÚCLEO-CORTEZA

En general en las teorías de la electroforesis de partículas coloidales se ha asumido que la carga de la partícula está localizada en la superficie (de espesor nulo), y que esta superficie es impenetrable para los iones del medio. Se suele denominar 'duras' o 'rígidas' a estas partículas. Pero para algunos sistemas coloidales (fundamentalmente biocoloides) la carga de una partícula puede estar distribuida en una capa o corteza superficial de cierta profundidad, y los iones del electrolito pueden penetrar en esta corteza cargada. En estos casos no se pueden aplicar las teorías clásicas de electroforesis.

Para estas partículas es usual que la capa penetrable cargada esté formada por polielectrolitos anclados en la superficie de un núcleo o partícula 'dura', e incluso en el caso límite, la propia partícula es exclusivamente una red de polielectrolitos entrecruzada, con una densidad volumétrica de carga en toda la partícula (se habla en este caso de polielectrolito esférico). Según esto, podemos considerar tres tipos de teorías electroforéticas: a) para partículas 'rígidas', que fueron revisadas en el capítulo 3; b) para polielectrolitos esféricos (Hermans 55, Overbeek 56, Imai 73), y c) para partículas tipo núcleo-corteza ('blandas') o esferas porosas. Este último caso ha sido extensamente tratado por Ohshima y sus colaboradores (Ohshima 95), estudiando los comportamientos límites de partícula rígida o de polielectrolito, y unificando por tanto diversas teorías electroforéticas. Revisamos a continuación la teoría de Ohshima sobre la electroforesis de partículas 'blandas'.

V.1.1. Teoría de Ohshima

El problema a resolver es encontrar la velocidad de una partícula somatida a un campo eléctrico externo, cuando esta partícula es 'blanda'.

Suponemos, genéricamente, que dicha partícula consiste en un núcleo de radio *a* rodeado de una capa de polielectrolitos de espesor *d* (figura V.1). La partícula por tanto posee un radio interno *a* y un radio externo $b = a + d$.

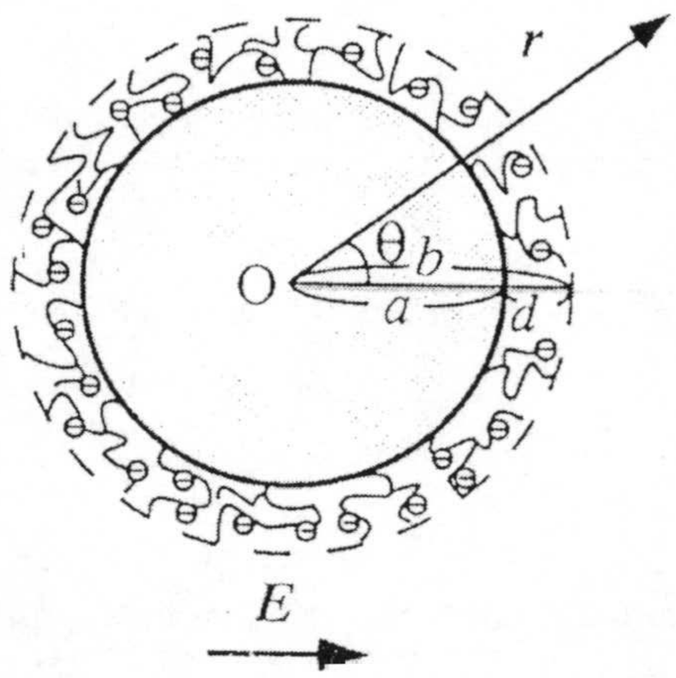


Figura V.1. Partícula tipo 'núcleo-corteza' en el seno de un campo eléctrico E; *a* es el radio del núcleo, *d* el espesor de la corteza, $b = a + d$.

Los iones de la disolución pueden penetrar en la partícula hasta la superficie dura (núcleo) definida por $r = a$.

Desde $r = a$ hasta $r = b$ se asume que existen cargas fijas, aportadas por los polielectrolitos, distribuidas con una densidad $\rho_{fix}(r)$ con simetría esférica.

En la superficie del núcleo de la partícula existe (aunque en algún caso particular puede ser nula) una densidad de carga superficial $\sigma^{(0)}$.

Para abordar el problema se aceptan una serie de modelos e hipótesis:

- Se asume el modelo en el que los segmentos de polielectrolito en la capa exterior son centros de resistencia (Debye-Bueche 48) distribuidos uniformemente en la región $a < r < b$ y ejerciendo fuerza de fricción sobre el líquido en dicha capa.

- El fluido es incompresible y se desprecian los términos de inercia en la ecuación de Navier-Stokes.

- El campo aplicado es pequeño, de forma que la velocidad adquirida por la partícula es proporcional al campo.

- El plano de deslizamiento se encuentra en $r = a$.

- Los iones del electrolito pueden penetrar en la capa de polielectrolito pero no en el núcleo de la partícula.

- La permitividad relativa tiene el mismo valor dentro y fuera de la capa de polielectrolito.

- El sistema de referencia elegido se encuentra en el centro de la partícula; se trabajará en coordenadas esféricas, tomando el eje $\theta = 0$ en la dirección del campo aplicado.

El siguiente paso es el planteamiento de las ecuaciones fundamentales de movimiento y continuidad para el fluido y los iones. La ecuación de movimiento para el fluido presenta un término de fricción adicional, $\gamma\vec{u}(r)$, siendo γ el coeficiente de fricción, para $a < r < b$, y la ecuación de Poisson para el potencial electrostático incluye la carga debida a los iones y la carga fija debida al polielectrolito en la región $a < r < b$. Salvo estas puntualizaciones, las ecuaciones son las planteadas para la electroforesis de partículas rígidas en el capítulo III:

$$\begin{aligned}
\eta\nabla^2\vec{u} - \nabla p + \rho_{el}\nabla\psi + \gamma\,\vec{u}(r) &= 0\,,\ a < r < b \\
\eta\nabla^2\vec{u} - \nabla p + \rho_{el}\nabla\psi &= 0\,,\ r > b \\
\nabla\cdot\vec{u} &= 0 \\
-\lambda_i(\vec{v}_i - \vec{u}) &= \nabla\mu_i(r) \\
\nabla\cdot(n_i\vec{v}_i) &= 0
\end{aligned} \qquad \text{(V.1)}$$

siendo $\mu_i(r) = \mu_i^{\infty} + z_i e\psi(r) + kT\ln n_i$ el potencial electroquímico, donde el primer término es constante; ρ_{el} designa la densidad de carga debida a las especies iónicas del electrolito (móviles).

Las condiciones de frontera se plantean en la superficie del núcleo ($r = a$), en el límite entre la capa de polielectrolito y la disolución ($r = b$) y lejos de la partícula para la velocidad y el tensor de esfuerzos:

$$\vec{u}(r = a) = 0 \tag{V.2}$$

$$(v_i \cdot \vec{n})_{r=a} = 0 \tag{V.3}$$

$$u_r(b^-) = u_r(b^+);\ u_\theta(b^-) = u_\theta(b^+) \tag{V.4}$$

$$\vec{u}(r \to \infty) = -\vec{u}^{\infty} = -\mu\vec{E} \tag{V.5}$$

$$\sigma_{r\theta}(b^-) = \sigma_{r\theta}(b^+) \tag{V.6}$$

Y además en estado estacionario la fuerza hidrodinámica que actúa sobre un volumen que encierra a la partícula es nula

$$F_H = 0, \tag{V.7}$$

al igual que la fuerza neta que actúa sobre la capa de polielectrolito

$$F_e + F_f = 0 \tag{V.8}$$

El potencial y el campo eléctricos han de ser continuos en r = *b* y r = *a*, y por último, como la perturbación producida en la distribución de iones y potencial se anula lejos de la partícula:

$$n_i(r \to \infty) = n_i^{\infty} \tag{V.9}$$

$$\psi(r \to \infty) = -Er\cos\theta \tag{V.10}$$

La resolución del problema de nuevo se plantea linealizando las ecuaciones, es decir, suponiendo que se produce una pequeña distorsión en la doble capa. Se calculan el potencial y la distribución de iones en equilibrio y se asume para ellos una pequeña perturbación. Por consideraciones de simetría se introducen nuevas funciones, y las ecuaciones y condiciones de contorno de partida se modifican para obtener finalmente una expresión general para la movilidad de una partícula 'blanda' (Ohshima 95):

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{2Q}{bP}h(b) + \frac{b^2}{9}\int_b^{\infty}\left(1 - \frac{3r^2}{b^2} + \frac{2r^3}{b^3}\right)G(r)\,dr \\ &+ \frac{2R}{3\lambda^2 P}\int_b^{\infty}\left(1 - \frac{r^3}{b^3}\right)G(r)\,dr - \frac{2}{3\lambda^2}\int_a^{b}\left\{1 - \frac{Q}{P}\left(1 - \frac{r^3}{b^3}\right)\right\}G(r)\,dr \\ &- \frac{2a}{b^2\lambda^4 P}\int_a^{b}\left\{(Q + S\lambda r)\cosh[\lambda(r-a)] - (S + Q\lambda r)\operatorname{senh}[\lambda(r-a)]\right\}G(r)\,dr\end{aligned} \tag{V.11}$$

donde

$$\lambda = \left(\frac{\gamma}{\eta}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (V.12)$$

siendo γ el coeficiente de fricción del electrolito; λ caracteriza por tanto la fricción ejercida sobre el flujo del líquido en la capa de polielectrolito. Se denomina parámetro de flexibilidad ('softness') a $1/\lambda$ (tiene dimensiones de longitud), puesto que si $1/\lambda \rightarrow 0$, la capa de polielectrolito se hace rígida, y se considera más flexible cuanto mayor es $1/\lambda$.

Las letras P, Q, R y S designan constantes que dependen de a, b y λ, y cuya expresión puede verse en Ohshima 95.

Por último h(b) es un parámetro que ha de ser calculado a partir de la condición de equilibrio entre las fuerzas eléctrica y de fricción en la capa de polielectrolito, y G(r) es

$$G(r) = -\frac{e}{\eta r}\frac{dy}{dr}\sum_{i=1}^{N} n_i^{\infty} z_i^2 \exp(-z_i y)\phi_i(r) \qquad (V.13)$$

siendo y el potencial adimensional ($y = e\psi / kT$) y $\phi_i(r)$ el término de perturbación del potencial electroquímico.

A partir de la expresión general (V.11) para la movilidad, se pueden considerar varios casos límite según sean los valores de a, b y λ, así como de la cantidad de electrolito. Si se considera $a \rightarrow b$, por ejemplo, se tiene el caso de una esfera rígida, y si $a \rightarrow 0$ se trata de un polielectrolito esférico, como se muestra en la figura V.2. En ambos casos particulares de la expresión (V.11) se obtienen ecuaciones previamente desarrolladas. Por tanto la electroforesis de Ohshima descrita aquí unifica diversas teorías, como se resume a continuación.

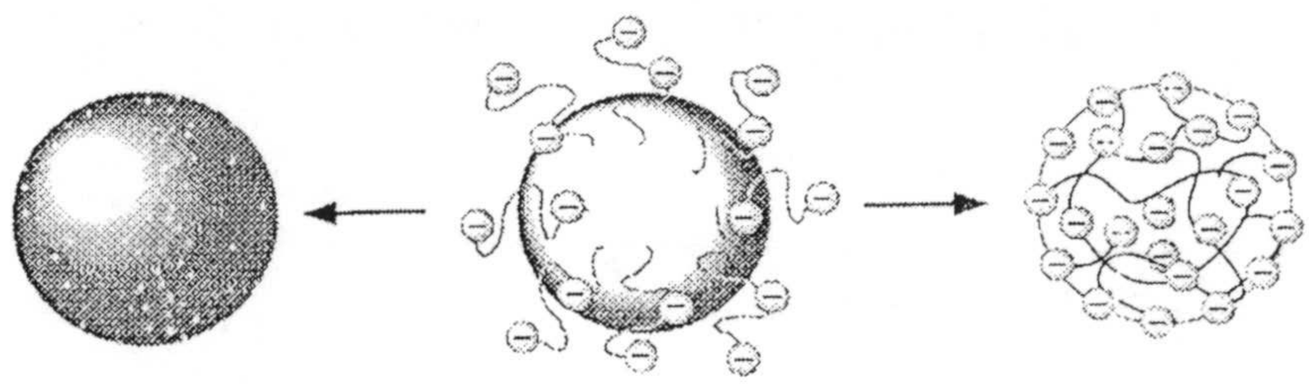


Figura V.2. La teoría general de Ohshima sobre electroforesis de partículas tipo 'núcleo-corteza' engloba como casos particulares las teorías para esferas rígidas (izquierda) y polielectrolitos (derecha).

A) $a \rightarrow b$

En ausencia de la capa de polielectrolito (si $a \rightarrow b$) se tiene una esfera 'dura' de radio b. La expresión límite de la ecuación (V.11) coincide con la expresión para la movilidad de una partícula rígida de radio b obtenida por Ohshima y colaboradores previamente (Ohshima 83), y a partir de la cual se obtuvo una fórmula analítica con errores inferiores al 1% para $\kappa b \geq 10$.

B) $\lambda \rightarrow \infty$

En el límite $\lambda \rightarrow \infty$, el líquido en la capa de polielectrolito no se mueve, por lo que el plano de deslizamiento se ha desplazado desde a hasta b. La diferencia respecto al caso anterior es que los iones si pueden penetrar en la capa 'rígida' de polielectrolito, y la densidad de carga de la partícula es σ_{fix} en la superficie $r = a$ y ρ_{fix} en la corteza $a < r < b$.

En este caso la expresión general para la movilidad coincide con la del caso anterior, pero las funciones $\psi(r)$ y $G(r)$ serán en general distintas.

C) $a \rightarrow 0$

Para polielectrolitos esféricos ($a \rightarrow 0$) no se tiene núcleo, con lo que la partícula es una esfera porosa cargada con densidad volumétrica ρ_{fix} que suponemos uniforme. Este caso también ha sido considerado previamente. La expresión límite de (V.11) para $a \rightarrow 0$ se concreta en una expresión analítica sencilla bajo las hipótesis de densidad de carga uniforme $\rho_{fix}(r) = \rho_{fix} =$ constante y potenciales pequeños:

$$\mu = \frac{\rho_{fix}}{\eta\lambda^2}\left[1+\frac{1}{3}\left(\frac{\lambda}{\kappa}\right)^2\left(A-\frac{B}{\kappa b}\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{\lambda}{\kappa}\right)^2\frac{1+1/\kappa b}{(\lambda/\kappa)^2-1}\left\{\frac{\lambda}{\kappa}\frac{A-B/\kappa b}{A/B-1/\lambda b}-B\right\}\right] \qquad (V.14)$$

con $A = 1 + e^{-2\kappa b}$ y $B = 1 - e^{-2\kappa b}$.

Si además se considera la simplificación $\kappa b >> 1$ y $\lambda b >> 1$, se obtiene la ecuación (V.15), que ya fue obtenida a mediados de siglo (Hermans 55).

$$\mu = \frac{\rho_{fix}}{\eta\lambda^2}\left[1+\frac{2}{3}\left(\frac{\lambda}{\kappa}\right)^2\frac{1+\lambda/2\kappa}{1+\lambda/\kappa}\right] \qquad (V.15)$$

Para concentraciones elevadas de electrolito la movilidad tiende a un valor límite:

$$\mu \underset{\kappa\rightarrow\infty}{\longrightarrow} \mu_\infty = \frac{\rho_{fix}}{\eta\lambda^2} = \frac{\rho_{fix}}{\gamma} \qquad (V.16)$$

por lo que la movilidad del polielectrolito esférico en este límite es esencialmente igual a la de un

centro de resistencia (segmento) del polímero: no hay interacción hidrodinámica entre los distintos segmentos. La existencia de este valor límite no nulo para elevadas concentraciones de electrolito es una característica general de las partículas 'blandas', aunque no se dé la hipótesis de este apartado, es decir, aunque exista núcleo.

D) $a \rightarrow \infty$

Consideraremos ahora el caso de partículas grandes ($a \rightarrow \infty$), por lo que la superficie del núcleo se puede considerar plana, pero la magnitud de λd es arbitraria. En este límite se obtiene de (V.11) otra expresión (Ohshima 86, 87) a partir de la cual se derivan a su vez expresiones analíticas para varios casos (Ohshima 92):

Di) $\rho_{fix} \neq 0$ y $\sigma^{(0)} = 0$; $\kappa d >> 1$ y $\lambda d >> 1$. En este caso la expresión para la movilidad es, considerando ρ_{fix} constante y un electrolito simétrico de valencia z (Ohshima 89):

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{DON} / \lambda}{1/\kappa_m + 1/\lambda} + \frac{\rho_{fix}}{\eta \lambda^2} \qquad (V.17)$$

siendo κ_m el parámetro de Debye-Hückel de la capa de polielectrolito que tiene en cuenta la densidad de carga fija ρ_{fix}

$$\kappa_m = \left[1 + \left(\frac{\rho_{fix}}{2zen^{\infty}} \right)^2 \right]^{1/4} \qquad (V.18)$$

Además ψ_{DON} es el potencial en la capa de polielectrolito y ψ_0 el potencial 'superficial' de la partícula (es decir el potencial en r = b):

$$\psi_{DON} = \frac{kT}{ze} \ln \left[\frac{\rho_{fix}}{2zen^{\infty}} + \left\{ \left(\frac{\rho_{fix}}{2zen^{\infty}} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} \right] \qquad (V.19)$$

$$\psi_0 = \frac{kT}{ze} \left(\ln \left[\frac{\rho_{fix}}{2zen^{\infty}} + \left\{ \left(\frac{\rho_{fix}}{2zen^{\infty}} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} \right] + \frac{2zen^{\infty}}{\rho_{fix}} \left[1 - \left\{ \left(\frac{\rho_{fix}}{2zen^{\infty}} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} \right] \right) \qquad (V.20)$$

La expresión (V.17) para la movilidad tiende, a alta concentración de electrolito, al mismo valor límite (V.16) que la movilidad de un polielectrolito esférico. Realmente esto es una propiedad de las partículas 'blandas'. Además la expresión (V.17) no depende del valor de $d = b - a$. Es decir, si la partícula es suficientemente grande y κd también, la movilidad depende del potencial en r = b (de valor ψ_0) y del potencial debido a la capa de polielectrolito (ψ_{DON}) pero no del potencial en la superficie del núcleo (r = a) que se correspondería con el potencial zeta.

Dii) $\rho_{fix} = 0$ y $\sigma^{(0)} \neq 0$. Este es el caso de una partícula cargada en su superficie y recubierta con una capa de polímero neutro. Ahora interviene el potencial zeta de la partícula, y la distribución de potencial se obtendrá de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada. La expresión para la movilidad es

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \frac{4kT}{ze} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\tanh^n(ze\zeta/4kT)}{n(n^2-(\lambda/\kappa)^2)} \left[\frac{n^2}{\cosh \lambda d} - \left(\frac{\lambda}{\kappa}\right) e^{-n\kappa d} \left\{ \left(\frac{\lambda}{\kappa}\right) + n \tanh \lambda d \right\} \right] \qquad (V.21)$$

con $n = 2m+1$.

También es ilustrativo ver los casos límite de esta expresión:

$d \to 0$ (no hay capa de polímero): $\mu \to \mu_{Sm} = \frac{\varepsilon}{\eta}\zeta$

$\lambda \to 0$ (hay capa de polímero, pero éste no ejerce fricción): $\mu \to \mu_{Sm}$

$\lambda \to \infty$ (hay capa de polímero, pero no hay flujo en su interior): $\mu \to \mu_{Sm} = \frac{\varepsilon}{\eta}\psi_0$

En este último caso, la capa de polímero desplaza el plano de deslizamiento hacia el exterior de la partícula ($r = b$). Para cualquier otro valor del parámetro λ, que indica el grado de penetrabilidad del líquido en la capa de polímero, la movilidad ya no está dada por una expresión tipo Smoluchowski, y no es proporcional al potencial zeta.

Diii) $\rho_{fix} \neq 0$ y $\sigma^{(0)} \neq 0$; $\kappa d >> 1$ y $\lambda d >> 1$. Por último se considera el caso más general que combina i) y ii). El potencial será la suma de las contribuciones de los dos casos anteriores y la movilidad es una generalización de la ecuación (V.17) del caso Di):

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \frac{\psi_0/\kappa_m + \psi_{DON}/\lambda}{1/\kappa_m + 1/\lambda} + \frac{\rho_{fix}}{\eta\lambda^2} + \frac{8\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}{\eta\lambda ze} \tanh\frac{ze\zeta}{4kT} \frac{e^{-\lambda d}/\lambda - e^{-\kappa_m d}/\kappa_m}{1/\lambda^2 - 1/\kappa_m^2} \qquad (V.22)$$

Para concentración de electrolito elevada y bajos valores de las densidades de carga la movilidad es

$$\mu \underset{\kappa\to\infty}{=} \frac{\rho_{fix}}{\gamma} + \frac{2\sigma^{(0)}}{\eta\kappa} e^{-\lambda d} + O\left(\frac{1}{\kappa^2}\right) \qquad (V.23)$$

por lo que se tiene de nuevo un valor constante no nulo para $\kappa \to \infty$, que coincide con (V.16) si κd es suficientemente grande y la carga superficial pequeña.

E) $\kappa a >> 1$, $\lambda a >> 1$, $\kappa d >> 1$ y $\lambda d >> 1$

Y por último consideraremos el caso en que $\kappa a >> 1$, $\lambda a >> 1$, $\kappa d >> 1$ y $\lambda d >> 1$ y el efecto de relajación es despreciable. La movilidad obtenida es (siendo ρ_{fix} constante y el electrolito simétrico de valencia z):

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{3\eta} \frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{DON} / \lambda}{1/\kappa_m + 1/\lambda} \left(1 + \frac{a^3}{2b^3}\right) + \frac{\rho_{fix}}{\eta \lambda^2} \qquad (V.24)$$

expresión similar a la (V.17) salvo por un factor

$$f\left(\frac{d}{a}\right) = \frac{2}{3}\left(1 + \frac{a^3}{2b^3}\right) = \frac{2}{3}\left(1 + \frac{1}{2(1 + d/a)^3}\right) \qquad (V.25)$$

Por tanto, bajo las condiciones $\kappa a >> 1$, $\lambda a >> 1$, $\kappa d >> 1$ y $\lambda d >> 1$, la movilidad de una partícula 'blanda' se puede expresar como

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{DON} / \lambda}{1/\kappa_m + 1/\lambda} f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{\rho_{fix}}{\eta \lambda^2} \qquad (V.26)$$

donde la función f varía desde 2/3 (para $d >> a$, núcleo muy chico y por tanto esfera de polielectrolito) hasta 1 (para $d << a$, que es el caso de $a \to \infty$, o capa de polielectrolito muy pequeña en comparación con el radio del núcleo y carga despreciable sobre la superficie de éste).

La diferencia de este factor 2/3 entre los casos límite de la ecuación (V.26) al comparar la corteza de polielectrolito y el núcleo es similar al caso de la movilidad de partículas rígidas: también hay un factor 2/3 de diferencia entre las expresiones para la movilidad de Hückel (κa pequeño) y Smoluchowski ($\kappa a >> 1$). La razón de ambas diferencias es la distorsión del campo eléctrico en las proximidades de la partícula, y cómo ésta se ve afectada, lo que se ilustra en la figura V.3. Una partícula distorsiona el campo eléctrico de manera que éste es prácticamente paralelo a su superficie y es mayor que el campo no distorsionado aproximadamente en un factor 3/2. Si κa es pequeño, la doble capa es extensa y los iones en su mayoría están bajo la influencia del campo no distorsionado (figura V.3a) y es aplicable la teoría de Hückel. Si κa es grande, la doble capa está muy comprimida, y todos los iones están próximos a la superficie de la partícula, por lo que experimentan el campo eléctrico distorsionado, y es aplicable la expresión de Smoluchowski (figura V.3b). Para el caso de partículas núcleo-corteza se tiene una influencia similar, aunque en este caso las cargas afectadas por el campo no son los iones del electrolito en la doble capa, sino las cargas fijas en la corteza de polielectrolito. Si $d >> a$ el campo prácticamente

no se ve alterado, y f= 2/3 (figura V.3c), pero sí se distorsiona siendo prácticamente paralelo a la superficie del núcleo cuando $d << a$, caso en el que f = 1 (figura V.3d).

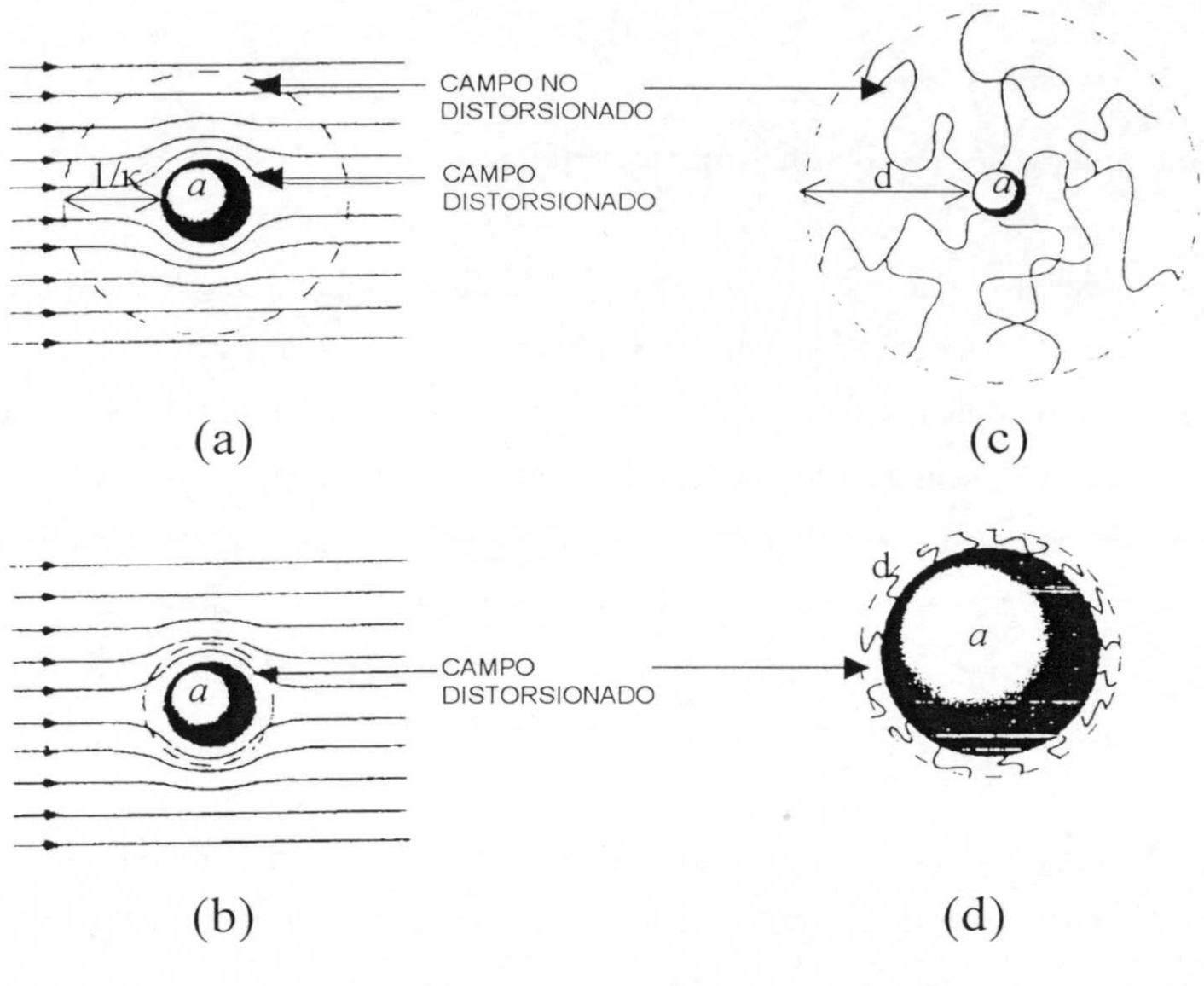


Figura V. 3. Partículas 'rígidas' y 'blandas' bajo la influencia de un campo eléctrico.

Los estudios sobre electroforesis de partículas tipo núcleo-corteza se realizan para sistemas experimentales sintetizados específicamente para su estudio, (siendo el poliNipam uno de los principales polímeros empleados), o bien se trabaja con biocoloides (células).

La ecuación (V.17) es sencilla y de amplia aplicación. Por ejemplo, datos experimentales para eritrocitos humanos (Sharp 85) bajo las condiciones fisiológicas usuales, mostraron que se cumplen las condiciones exigidas para esta expresión ($a \to \infty$, $\kappa d >> 1$ y $\lambda d >> 1$), por lo que es aplicable a células. Los análisis de los datos experimentales de movilidad de células, o partículas resultantes del recubrimiento de un núcleo con polímeros, se suelen tratar en principio utilizando las ecuaciones (V.17) y (V.24). En general, estas ecuaciones ajustan bien los datos, tratando como parámetros la densidad de carga y el coeficiente de arrastre, y estos parámetros suelen dar valores razonables.

V.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROCINÉTICA.

A continuación veremos los resultados experimentales obtenidos respecto a tamaños y movilidades.

V.2.1. Determinación de las condiciones óptimas de medida

Para determinar las condiciones óptimas de medida del tamaño, se realizan medidas de en función de la concentración de sólido para 0 y 1M, barriendo un intervalo de concentraciones variables en dos órdenes de magnitud (aproximadamente entre 1 y 100 mg/l). Se elige finalmente una concentración adecuada para la medida de tamaños en torno a 90 mg/l. La estimación de la concentración de partículas es aproximada, puesto que, como se comentó en el apartado de valoración, no se conoce con exactitud la densidad y el tamaño es una variable. Bajo las mismas hipótesis de dicho apartado se obtiene un buen intervalo de medida entre 10^9 y 10^{10} partículas/cm^3, correspondiendo finalmente la concentración elegida a $3 \cdot 10^9$ partículas/cm^3.

En cuanto a las medidas de movilidad se determina también la concentración óptima de la muestra realizando un barrido de medidas en un intervalo de concentraciones entre 10^8 y $2 \cdot 10^9$ partículas/cm^3, para baja concentración de electrolito, encontrando que la movilidad aumenta con la concentración de sólido hasta llegar a estabilizarse en un valor constante a partir de aproximadamente $6 \cdot 10^8$ partículas/cm^3, valor que se utilizará en las posteriores medidas y que se corresponde con 20 mg/l de concentración en masa.

V.2.2. Influencia de la carga débil

Para eliminar la incertidumbre surgida al valorar el sistema, por la aparición de una inesperada carga tipo débil, evaluaremos si la variación de pH del medio afecta a la carga del sistema y si ésta a su vez altera el tamaño o la movilidad.

Primero se realizan medidas de tamaño en función del pH del medio para ver si la carga débil produce cambios de tamaño. Cuando los grupos tipo ácido débil se encuentren disociados, las partículas se inflarán debido a la repulsión electrostática entre las cargas del polímero. En otras condiciones, cuando estos grupos estén protonados, la carga total disminuye y por tanto la repulsión entre los segmentos del polímero será inferior, lo que se traduciría en un menor inflado de la partícula.

Para el sistema microgel de poliNipam que estamos estudiando en esta tesis, las

variaciones de tamaño, si las hay, debidas a esta posible variación de la carga del polímero no son apreciables como se muestra en la figura V.4.

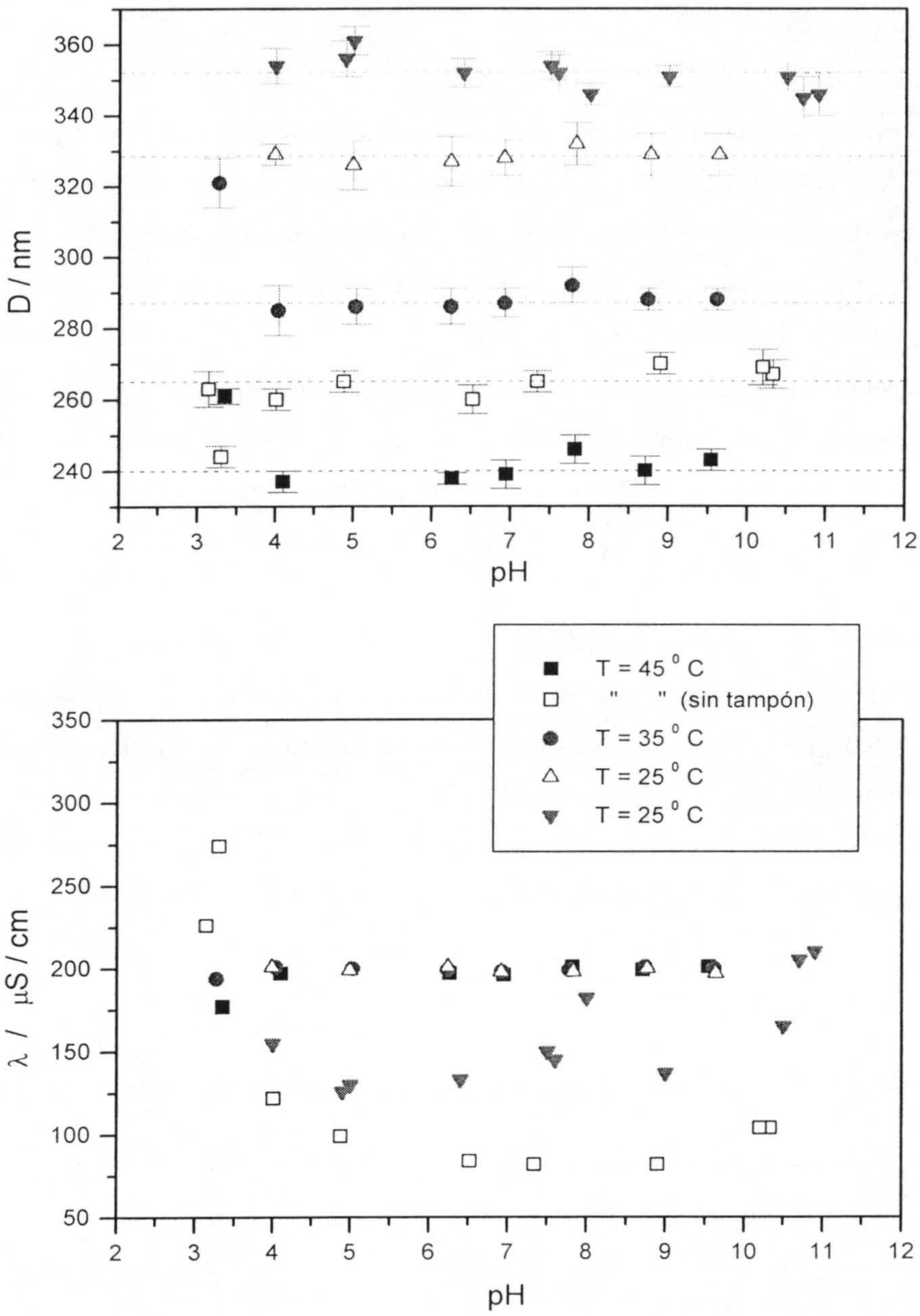


Figura V.4. Tamaño (PCS) del microgel en función del pH del medio obtenido a distintas temperaturas.

Los datos representados corresponden a temperaturas de 25, 35 y 45° C. En principio, todas las series se han realizado con tampón y ajustando la concentración de iones presentes en el medio para que la conductividad sea aproximadamente 200 µS/cm (lo que se aprecia a partir de los datos mostrados en la gráfica inferior). Si se establece otra concentración iónica de referencia cambia el tamaño, sensible a la presencia de electrolito, pero no aparece tendencia alguna. A 25° C

se han realizado dos series de medidas cambiando esta concentración. Como se puede apreciar, el tamaño es diferente, siendo mayor para la menor concentración iónica (~ 1 mM), que se corresponde con conductividad en torno a 130 μS/cm. Sin embargo, este tamaño se mantiene claramente constante frente al pH.

Con objeto de eliminar la posible influencia de los iones del tampón se ha determinado de nuevo una de las series (para 45° C) ajustando el valor de pH sin solución tamponadora. Esta situación se pone de manifiesto en un descenso en la conductividad respecto a las restantes medidas y a la vez en un cambio más significativo de la conductividad con la variación de pH. Se obtiene el esperado aumento en el tamaño como consecuencia de la menor presencia iónica en el medio, pero sigue sin aparecer ninguna tendencia respecto a variaciones de pH. Se puede concluir, por tanto, que si en el intervalo de variación de pH hay un cambio en la carga total de la partícula, esta no se manifiesta en la interacción intraparticular, de manera que la posible interacción electrostática que surja no es suficientemente significativa como para alterar el tamaño.

Tampoco se han detectado cambios significativos en la movilidad frente a variaciones de pH. La figura V.5 muestra una serie de medidas de movilidad en función del pH del medio, realizada con tampones a los que, como en el caso anterior, se les ha igualado la concentración iónica; de hecho, los cambios detectados en la conductividad son mínimos. La línea punteada nos indica el tamaño medio, y en todos los casos las pequeñas variaciones se encuantran siempre dentro del error experimental, sin ninguna tendencia destacable.

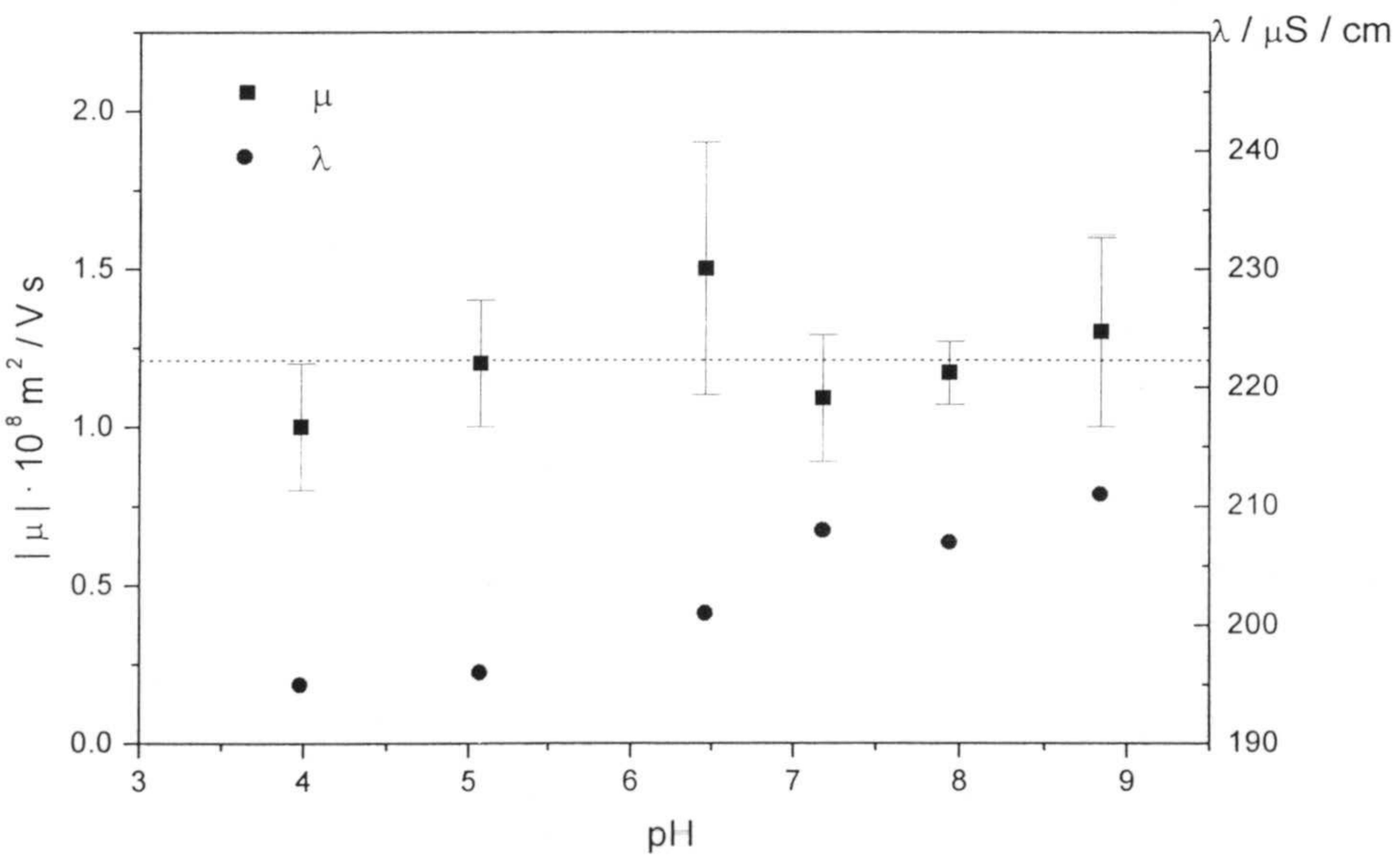


Figura V.5. Movilidad del microgel en función del pH del medio obtenida para T = 25° C.

V.2.3. Determinación de tamaños

Para analizar la movilidad electroforética de las partículas de microgel será necesario conocer su tamaño. Por consiguiente, se determinará previamente el tamaño de partícula en función de la concentración de electrolito (a temperatura constante) y en función de la temperatura (para distintas concentraciones de electrolito). Estos datos serán utilizados en el posterior estudio de la movilidad.

Influencia de la concentración de electrolito en el tamaño

En la figura V.6 se muestran los datos experimentales de tamaño de microgel frente a la concentración de electrolito, fijada la temperatura a 25° C. Los electrolitos son NaCl y $CaSO_4$. Para el caso de NaCl la serie de medidas se realizó dos veces, de forma totalmente independiente, obteniéndose una confirmación total de los datos.

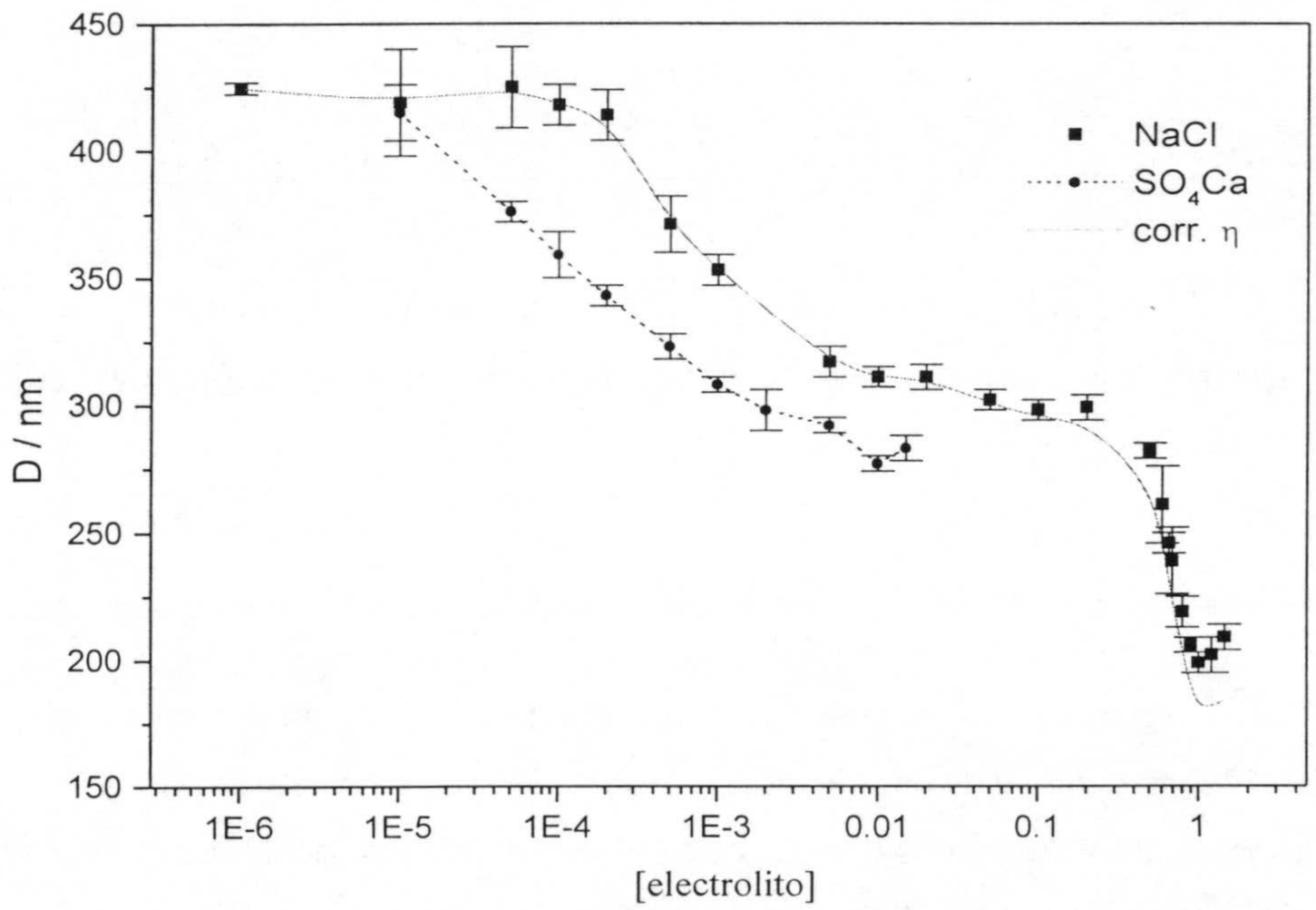


Figura V.6. Tamaño (PCS) del microgel en función de la concentración de electrolito, T = 25° C.

En las medidas realizadas se controló también el número de cuentas y la polidispersidad que presentaban las muestras, encontrándose valores en torno a 90 Kcps y 0.05 respectivamente. De igual forma se midieron el pH (libre) y la conductividad, confirmándose los resultados esperados. El pH de la suspensión es casi constante (las medidas fluctúan en torno a 5), pero con un ligero incremento para concentración muy elevada de electrolito (ver figura V.7a). La conductividad se representa en la figura V.7b, en la que la línea continua representa la relación

lineal esperada. Para concentración elevada se tiene lógicamente una disminución de la conductividad y para baja concentración se tiene una conductividad superior debido a la presencia de las partículas, hasta que los iones añadidos enmascaran el efecto de éstas.

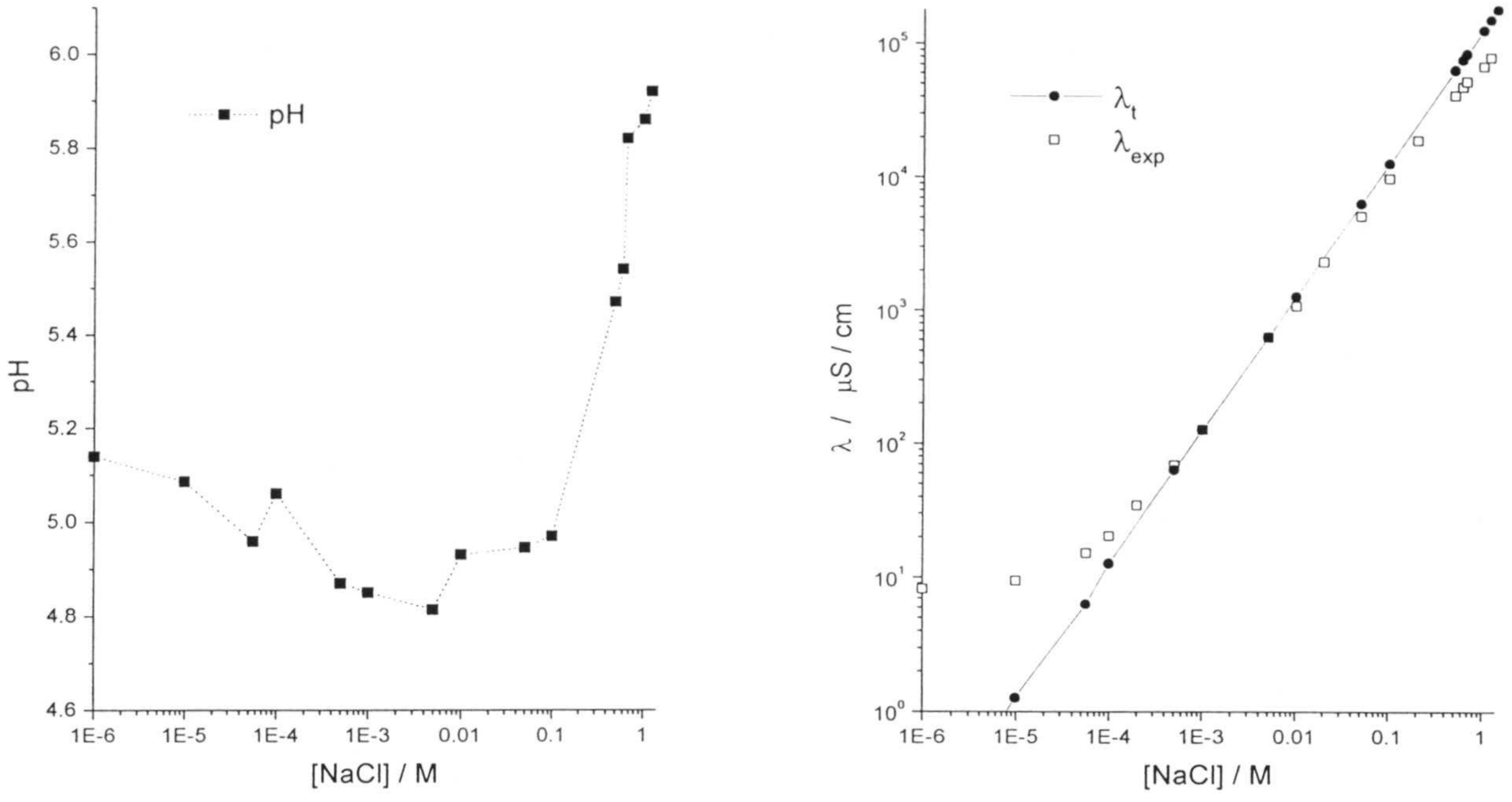


Figura V.7. Datos de pH y conductividad de las muestras utilizadas en las medidas de tamaño (PCS) presentadas en la figura V.6, en función de la concentración de electrolito, y para T = 25° C.

Volviendo a la figura V.6, los cuadrados representan los tamaños obtenidos para el microgel en función de la concentración de NaCl a T = 25° C; la línea continua incluye la corrección debida a los cambios en viscosidad. El comportamiento se puede analizar distinguiendo cuatro regiones. 1) [NaCl] < $1.5 \cdot 10^{-4}$ M; 2) $1.5 \cdot 10^{-4}$ M < [NaCl] < $5 \cdot 10^{-3}$ M; 3) $5 \cdot 10^{-3}$ M < [NaCl] < 0.2 M; y 4) [NaCl] > 0.2 M. En la primera región el tamaño es aproximadamente constante, el incremento en la concentración iónica, que provoca un incremento en la presión osmótica, es muy pequeño y no es suficiente para compensar la tendencia del polímero a expandirse, dada su elevada solubilidad. En la región 2 ya sí se produce un descenso del tamaño. En la región 3 hay un ligero descenso pero mucho más suave que en la 2, casi se puede considerar constante. Por último en la región 4 hay un colapso de la partícula. A elevada concentración de electrolito se produce agregación.

Los círculos representan los tamaños obtenidos para el microgel en función de la concentración de $CaSO_4$ a T = 25° C. En este caso se observa un única región: un descenso prácticamente lineal con la concentración de electrolito. En este caso el producto de solubilidad de esta sal (Handbook) establece una limitación inferior a la serie de medidas, ya que precipita a concentraciones superiores a 15 mM. La zona estudiada es prácticamente una región equivalente a la 3 de las descritas anteriormente. Si consideramos un ajuste lineal aparente, se obtiene

$$D = (153 \pm 4) - (51.7 \pm 1.2)\log[CaSO_4]$$

$$D = (199 \pm 13) - (54 \pm 5)\log[NaCl]$$

por lo que la disminución de tamaño en la región 3 parece ocurrir en la misma proporción independientemente del tipo de electrolito.

El incremento en la presión osmótica debido a la creciente presencia de iones en el medio puede justificar los cambios observados (Ohmine 82), aunque también influye el cambio en la solubilidad del polímero.

Influencia de la temperatura en el tamaño

En la figura V.8 se muestra la variación del tamaño de partícula en función de la temperatura para tres concentraciones de electrolito (NaCl).

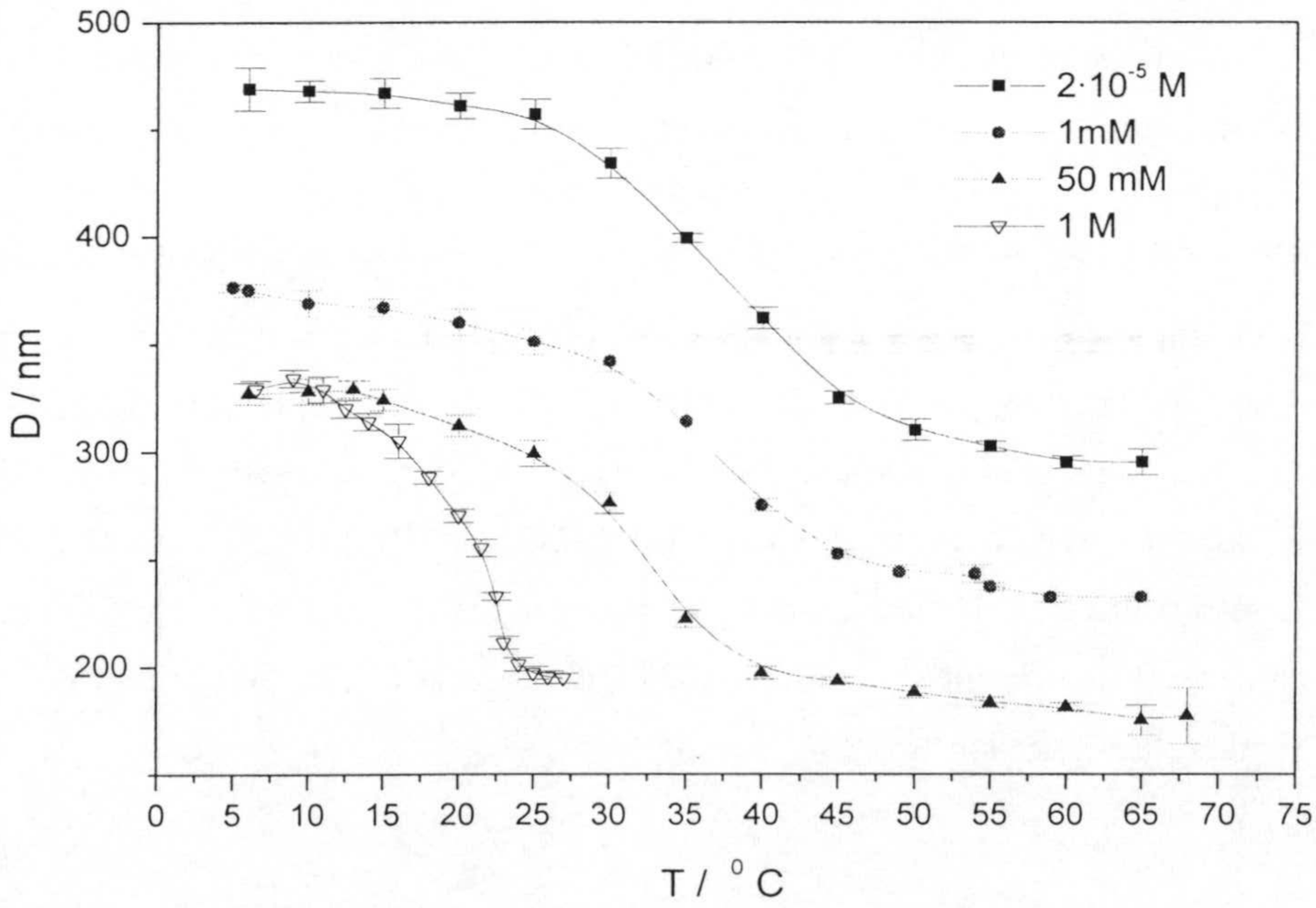


Figura V. 8. Diámetro de partícula en función de la temperatura para distintas concentraciones de electrolito (NaCl).

Las medidas son totalmente reproducibles, habiéndose realizado dos series para cada concentración, y obteniéndose valores coincidentes dentro de un pequeño margen de error. Esta reproducibilidad se ha confirmado tanto si se utiliza la misma muestra en todo el intervalo de temperaturas como si se preparan muestras nuevas en cada medida. En las tres curvas representadas se observa un tamaño casi constante a baja temperatura, seguido de una disminución, prácticamente con igual pendiente, y por último un zona de nuevo de tamaño estable. La disminución de tamaño se produce para un intervalo de temperatura centrado en torno a los 32° C, temperatura crítica de solvencia del polímero.

Fundamentalmente nos interesa aquí conocer el tamaño para analizar posteriormente los datos de movilidad electroforética. Sin embargo hay que señalar que la justificación del comportamiento del tamaño y su variación con la temperatura y la concentración de electrolito es en sí mismo un problema interesante para abordar e intentar justificar teóricamente. Mencionaremos sólo qué factores influyen básicamente en el tamaño final de una partícula de microgel en equilibrio bajo determinadas condiciones del medio, posponiendo para un futuro el estudio exhaustivo de este problema.

El tamaño en equilibrio de una partícula en determinadas condiciones del medio en el que se encuentra en disolución, dependerá del parámetro de solvencia, que a su vez depende del tipo de interacción polímero-solvente, de la fracción de volumen de polímero, de la temperatura y de la concentración de electrolito.

Una partícula de gel se puede considerar como una disolución de polímero en el interior de una membrana semipermeable, que permite sólo el paso de solvente. El equilibrio se alcanza cuando se anula la fuerza neta ejercida sobre la superficie, lo que equivale a la igualdad de potenciales químicos para el solvente dentro y fuera de la partícula. La presión osmótica ejercida en la interfase, que contrarresta la diferencia entre los potenciales químicos dentro y fuera de la partícula, tiene básicamente tres términos: elástico (V.27), de mezcla (V.28), e iónico (V.29). Los términos eléstico y de mezcla se pueden expresar como:

$$\pi_e = \frac{N_C kT}{V_0}\left[\frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/3}\right] \qquad (V.27)$$

$$\pi_m = -\frac{N_A kT}{v_1}\left[\phi + \ln(1-\phi) + \chi\phi^2\right] \qquad (V.28)$$

En estas expresiones que representan las contribuciones desfavorable y favorable al inflado de la red polimérica, N_C es el número de cadenas que constituyen la partícula, N_A el número de Avogadro, ϕ_0 y V_0 la fracción de volumen de polímero y el volumen de partícula en estado colapsado, y ϕ es la fracción de volumen de polímero (Flory 49).

Debido a la presencia del polímero se alcanza un equilibrio de concentraciones iónicas distintas dentro y fuera de la partícula (equilibrio Donan), lo que da lugar a un término más de la presión osmótica (Ohmine 82, Hirotsu 94):

$$\pi_i = kT\, f(q,\phi,n) \qquad (V.29)$$

siendo

$$f(q,\phi,n) = \begin{cases} \dfrac{q}{V_0}\dfrac{\phi}{\phi_0} \\ \dfrac{1}{4n}\left(\dfrac{q}{V_0}\dfrac{\phi}{\phi_0}\right)^2 \end{cases} \qquad (V.30)$$

Por lo que la contribución a la presión osmótica debida a la diferencia de concentración iónica es independiente de la concentración de electrolito hasta que ésta se incrementa lo suficiente (supera la concentración de carga fija en la partícula), y en ese caso la presión disminuye con la concentración.

La presión total, suma de estas tres contribuciones, determinará el tamaño final de la partícula. El problema de su determinación pasa por encontrar los valores de los parámetros que intervienen: N_C, ϕ_0, V_0 y χ. Además las expresiones indicadas y la teoría que sustentan están planteadas para polielectrolitos esféricos, en los que además se supone homogeneidad e isotropía. Las partículas del microgel estudiado aquí presentan estructura tipo núcleo-corteza, por lo que la aplicación de esta teoría no sería totalmente adecuada.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
3 0 MAYO 2000
COMISION DE DOCTORADO

V.3. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA: RESULTADOS.

Tras la revisión de las teorías electroforéticas y las medidas previas de tamaño, se expondrán los resultados obtenidos en la caracterización electroforética del sistema estudiado en este trabajo. Las partículas de microgel utilizadas han sido sintetizadas con elevado porcentaje de agente entrecruzante, lo que provoca una estructura tipo 'núcleo-corteza'. Esto se puede apreciar además en la figura II.8 (a) correspondiente a la fotografía del sistema obtenida por microscopía electrónica de transmisión a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos se ajustan por tanto a las predicciones dadas por las ecuaciones V.17 ó V.26, que además han sido las más utilizadas en las publicaciones realizadas por distintos autores sobre partículas de este tipo (Ohshima 93, Makino 94b, 95a, 95b). Para ajustar resultados experimentales y predicción teórica, se toman como parámetros la carga de la partícula, considerando que se encuentra en la corteza de ésta (ρ_{fix}) y el coeficiente λ, relacionado con el arrastre de la corteza.

V.3.1. Comportamiento previsto

En primer lugar se analizará el comportamiento de la movilidad, según la ecuación V.26 (de la cual la V.17 es un caso particular). Se asume que la carga de la partícula está localizada en la corteza, con una densidad volumétrica ρ_{fix}; el electrolito es simétrico de valencia $z = 1$, y la ecuación será aplicable cuando $\kappa a >> 1$, $\kappa d >> 1$, $\lambda a >> 1$ y $\lambda b >> 1$.

En la figura V.9 se observa el comportamiento de la movilidad según la expresión V.26 en función de la concentración de electrolito, dependiendo del valor del parámetro ρ_{fix}. Destaca en primer lugar la tendencia hacia un valor límite no nulo a alta concentración de electrolito, como ya se comentó, que es una característica de las partículas tipo núcleo-corteza. Dicho valor (ecuación V.16) depende exclusivamente del parámetro ρ_{fix}. No depende del valor de la función f. Todas las curvas se han calculado tomando f=2/3, excepto para $\rho_{fix} = 107.5 \cdot 10^6$ C/m^3, donde además se ha tomado f = 1 (línea de círculos). El valor límite (V.16) no cambia; la influencia de f es aumentar el valor de la movilidad en el caso de que la corteza tuviera un espesor muy pequeño comparado con el núcleo. Este no es nuestro caso, por lo que en los cálculos se tomará f=2/3. Respecto a la influencia de ρ_{fix}, hay que destacar que, lógicamente, la movilidad es menor al considerar menor carga y también la pendiente del tramo central, y el valor límite se alcanza antes. En la figura V.9, se alcanza para aproximadamente 0.2 M si $\rho_{fix} = 22.3 \cdot 10^6$ C/m^3, y para concentraciones superiores conforme aumenta la carga; incluso para $\rho_{fix} = 107.5 \cdot 10^6$ C/m^3 no se alcanza claramente dentro de la escala de la figura.

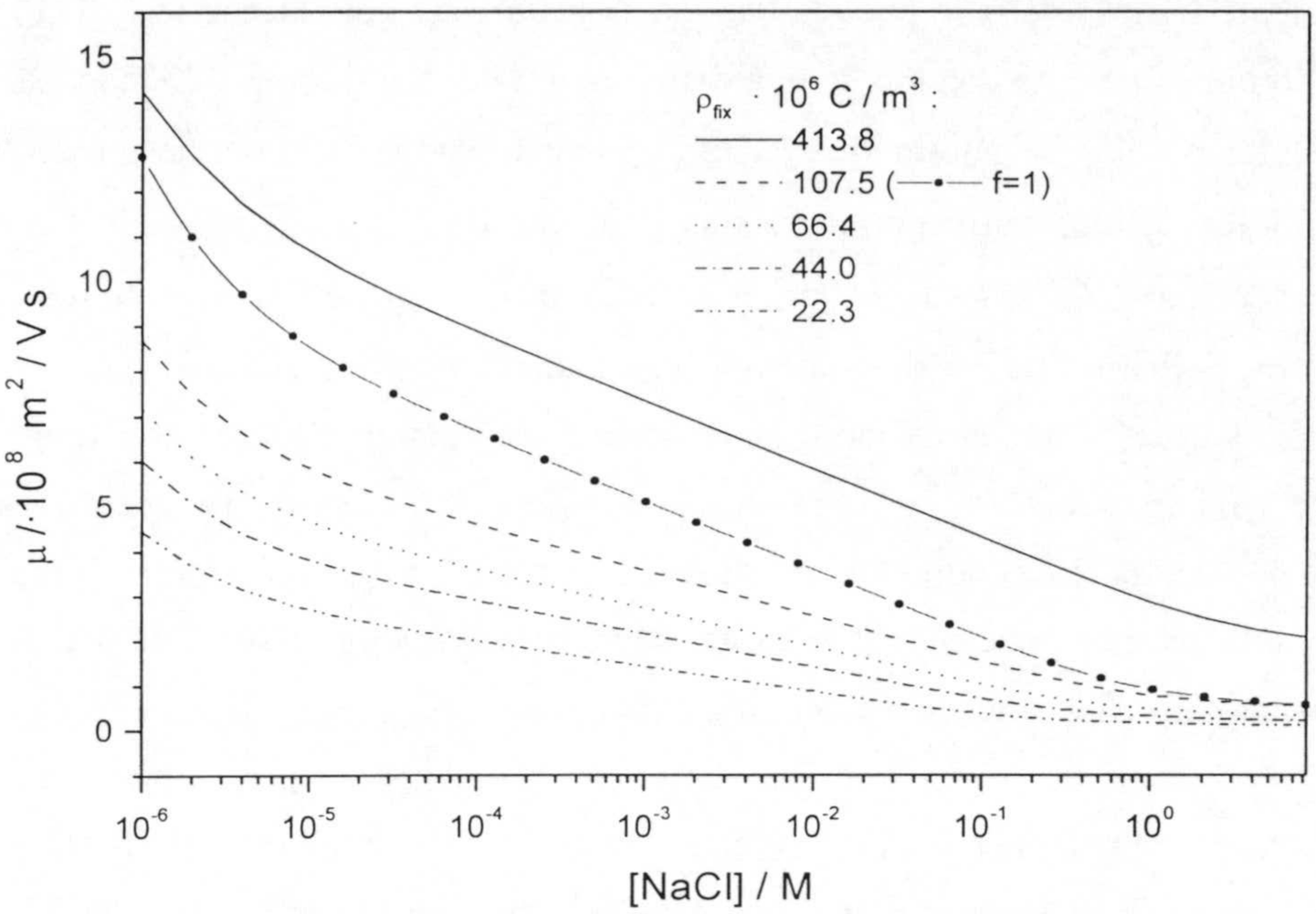


Figura V.9. Movilidad electroforética para una partícula núcleo-corteza (ecuación V.26) en función de la concentración de electrolito para distintas densidades volumétricas de carga.

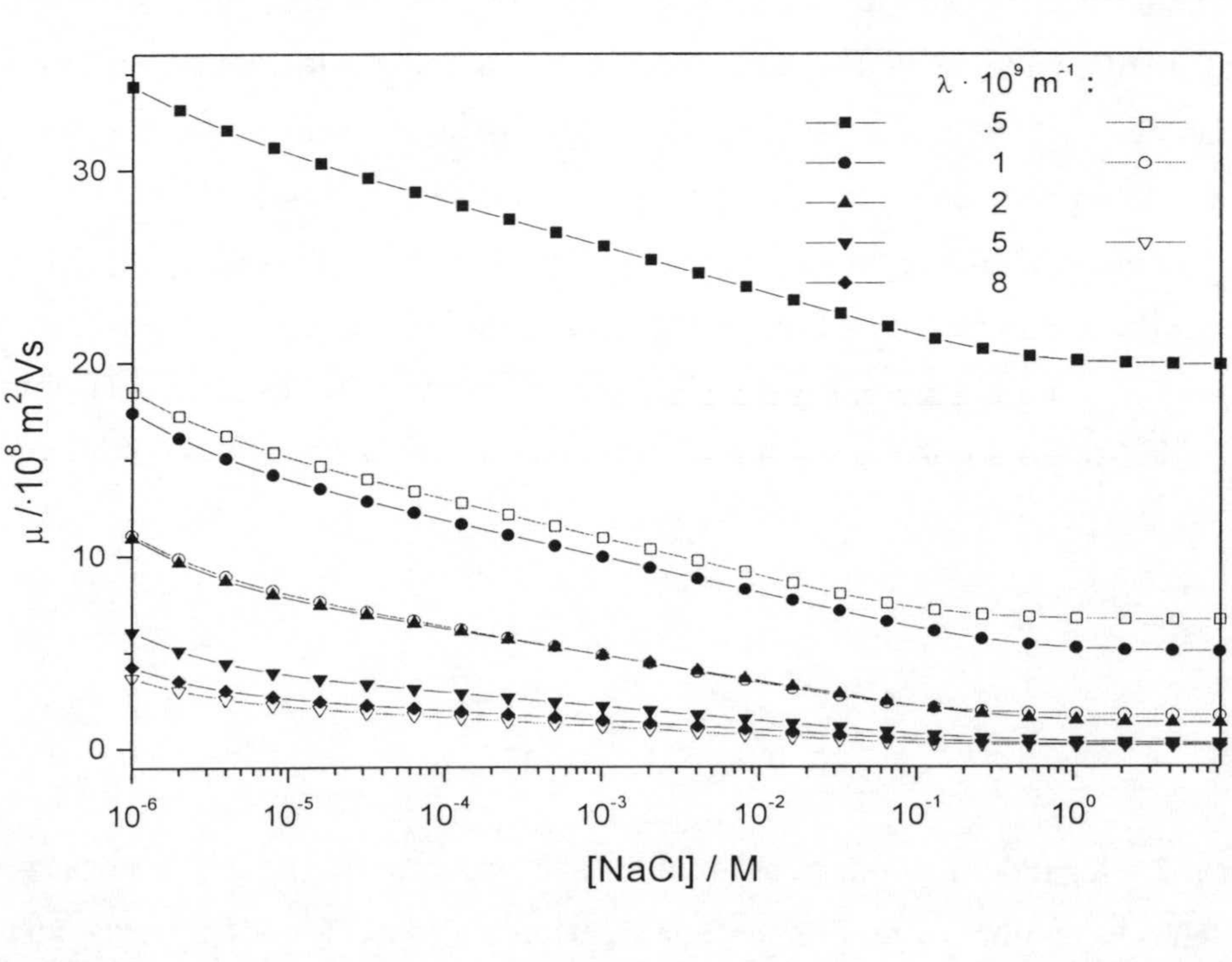


Figura V.10. Movilidad electroforética para una partícula núcleo-corteza (ecuación V.26) en función de la concentración de electrolito, para distintos parámetros de arrastre. La densidad de carga es $\rho_{fix} = 44 \cdot 10^6$ C/m^3 (símbolos rellenos) y $\rho_{fix} = 14 \cdot 10^6$ C/m^3 (símbolos huecos).

En la siguiente figura V.10 se puede observar la influencia del parámetro λ. Un aumento del arrastre ejercido por la corteza conduce a una disminución de la movilidad. Destaca además el hecho de que distintas parejas de parámetros (λ, ρ_{fix}) pueden producir curvas de movilidad muy similares. Los símbolos sólidos corresponden a una densidad de carga $\rho_{fix} = 44 \cdot 10^6$ C/m^3, y los símbolos abiertos son para $\rho_{fix} = 14 \cdot 10^6$ C/m^3. Como la influencia de los parámetros sobre la movilidad es opuesta, es decir, ésta puede aumentar bien aumentando la carga o diminuyendo λ, se podrían conseguir valores de movilidad del orden de magnitud de los encontrados experimentalmente con parámetros poco realistas. Por tanto el ajuste de unos resultados experimentales ha de basarse en el conocimiento previo de alguno de los parámetros; es deseable que al menos se pueda estimar la densidad de carga mediante valoración. Esto último es lo que se ha realizado previamente para el microgel estudiado aquí.

Puesto que se han realizado medidas de movilidad a dos temperaturas (25ºC y 50ºC), conviene estudiar cómo influye la temperatura sobre la movilidad predicha por la expresión V.26. La temperatura aparece explícitamente en la expresión de los potenciales, por lo que éstos aumentarán con T haciendo así que aumente la movilidad. Además la movilidad es inversamente proporcional a la viscosidad, que disminuye al aumentar la temperatura, por lo que también se tiene por otro lado que un incremento de T favorece un aumento de movilidad. Por último, un aumento de temperatura supone una disminución de tamaño (ya se determinó por microscopía, pero lo veremos detalladamente en la siguiente sección), disminución localizada en la corteza, y por tanto la densidad de carga ρ_{fix} puede aumentar con la temperatura, sumándose al efecto general de aumento de movilidad. No sabemos en principio cómo puede verse afectado el arrastre, reflejado en el parámetro λ, al aumentar la temperatura, pero parece difícil en cualquier caso que contrarreste la tendencia general expuesta hasta ahora. Si asumimos que el polímero se compone de diversos segmentos de radio a_p que identificamos con los centros de resistencia (Debye 48), y dichos centros están distribuidos con densidad N_p, el coeficiente de fricción líquido-polímero es

$$\gamma = 6\pi\eta a_P N_P \tag{V.31}$$

por tanto

$$\lambda^2 \propto a_P N_P \tag{V.32}$$

Según esto λ dependerá fundamentalmente del proceso de síntesis, pues según se configuren las cadenas de polímero tendremos una distribución de centros de resistencia. No se espera un cambio drástico de λ con la temperatura, sino en todo caso un ligero incremento al aumentar T, pues suponemos que puede aumentar la densidad de centros de resistencia al colapsar la corteza. Posteriormente se verán una expresiones propuestas para λ en función de la fracción de volumen. Un incremento en el arrastre tiende a disminuir la movilidad, pero como se ha

mencionado no es un cambio significativo, y mucho menos suficiente como para contrarrestar el incremento de la movilidad debido a los demás factores mencionados.

En la figura V.11 aparece reflejada la influencia de la temperatura, pero sin considerar cambios en λ o en la densidad de carga. Se aprecia como efectivamente al aumentar T aumenta la movilidad y también su valor límite (debido simplemente a la disminución de la viscosidad).

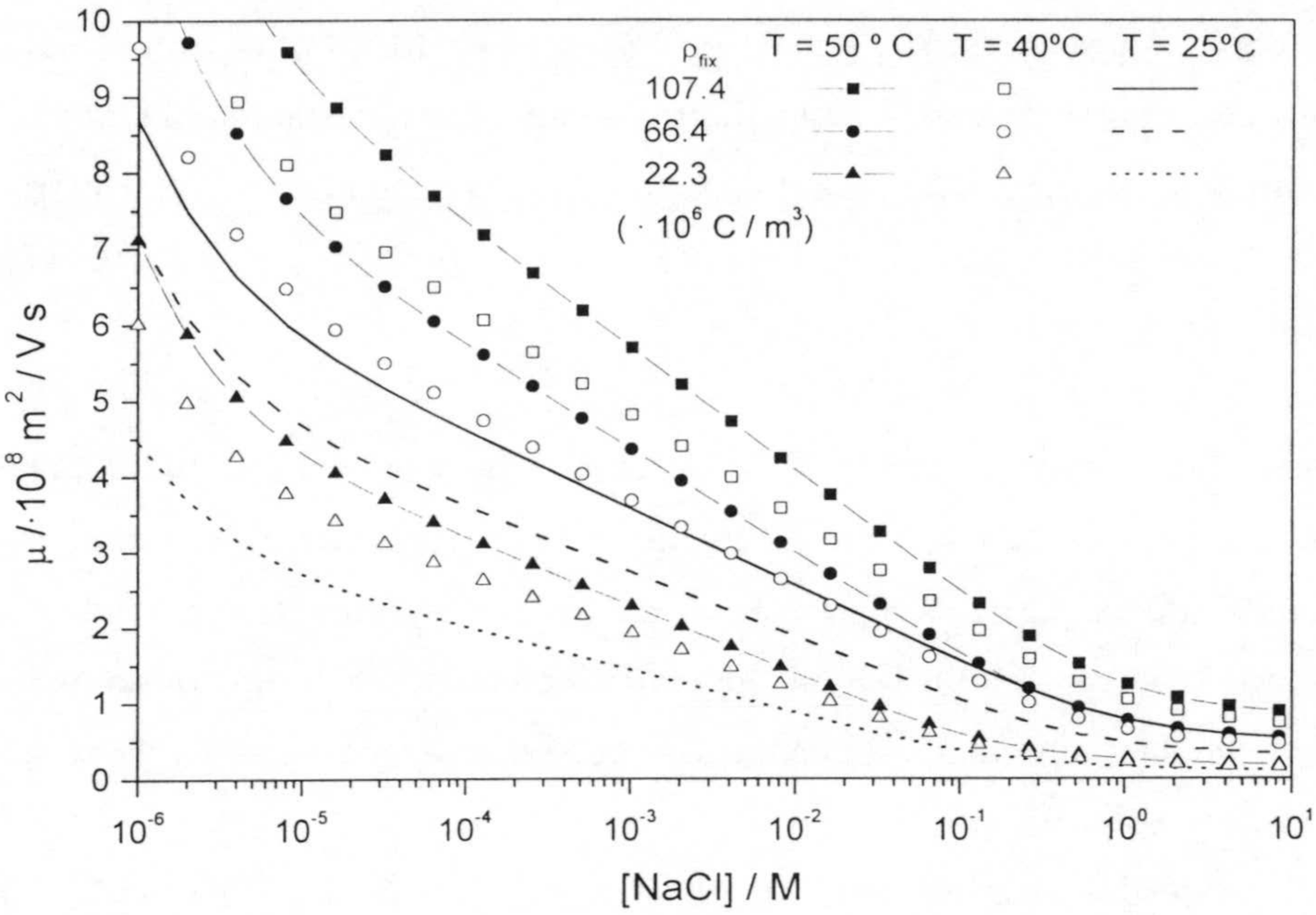


Figura V.11. Movilidad electroforética para una partícula núcleo-corteza (ecuación V.26) en función de la concentración de electrolito, para distintas temperaturas y densidades de carga. $\lambda = 5 \cdot 10^9$ m^{-1}.

Resultados previos

Una vez estudiado el comportamiento teórico previsto para la electroforesis de este tipo de partículas, se revisarán los datos experimentales aportados por otros autores, para después analizar los realizados en esta memoria.

En cuanto a microgeles tipo poliNipam, en una de las primeras contribuciones con resultados experimentales (Ohshima 93) se mide la movilidad electroforética de partículas cubiertas con una capa de polímero (poliNipam) y se ajustan los resultados con la teoría de Ohshima, considerando como parámetros λ y N, siendo $\rho_{fix} = zeN$. Los valores obtenidos oscilan para zN entre -1.5 mM (milimoles de carga por dm^3) a 25ºC y -30 mM a temperaturas de 40ºC, y para λ entre $0.83 \cdot 10^{-9}$ y $1.1 \cdot 10^{-9}$. Las medidas realizadas muestran diferencias según la temperatura

sea inferior o superior a la temperatura crítica de transición (32° C). Para temperaturas superiores, donde la capa de polímero se colapsa, aumenta la densidad de carga (debida sólo al iniciador) y por tanto la movilidad. También aumenta el parámetro λ, lo cual significa que a mayor temperatura, mayor "arrastre" de la corteza; la partícula se asemeja más a una partícula rígida.

Makino y sus colaboradores han publicado recientemente sus resultados (Makino 94b). Los autores determinan la movilidad de tres tipos de partículas con estructura núcleo y núcleo-corteza. El núcleo (copolimerización de estireno y N-isopropilacrilamida, Nipam) está cargado negativamente, y la corteza (poliNipam) lo está en un caso y es neutra en otro. En los tres casos la movilidad de las partículas aumenta con la temperatura. También encuentran que la movilidad y la pendiente μ-concentración son mayores cuanto menor es la concentración de electrolito. Se observa de nuevo la dependencia respecto de la temperatura de transición, y se correlacionan los parámetros con el cambio en tamaño de las partículas.

Para las partículas 'núcleo' se aplica la teoría de Ohshima ($a\rightarrow\infty$, $\rho_{fix} \neq 0$), estimando los parámetros λ y N. La densidad de carga (zN) aumenta con la temperatura, lo que se debe a la disminución de tamaño de la partícula y λ permanece constante. Para las partículas 'núcleo-corteza' con carga en la corteza, se aplica la misma teoría, obteniendo zN casi constante hasta 30° C, y a partir de ahí aumenta; λ también aumenta, lo que significa que la partícula se hace más rígida al aumentar la temperatura.

Los valores van desde -50 a -90 mM para zN; y λ vale $1\cdot10^{-9}$ para la partícula 'núcleo' y desde $0.36\cdot10^{-9}$ a $1\cdot10^{-9}$ para las núcleo-corteza.

Por último, para las partículas 'núcleo-corteza' pero sin carga en la corteza se aplica un modelo de doble corteza, considerando dos capas sucesivas (cargada y neutra) con distintos coeficientes de fricción (λ_2 y λ_1).

En una contribución posterior (Makino 95a) los autores realizan para una superficie de poliNipam medidas de electroósmosis, que identifican con la movilidad electroforética (Ohshima 90). La movilidad es grande para baja fuerza iónica y disminuye al aumentar ésta hasta un valor constante para cada temperatura. Para ajustar las curvas experimentales μ versus I para cada temperatura, se aplica de nuevo la teoría de Ohshima y se determinan los parámetros zN y λ. Como resultado de los ajustes, que en general dan buen acuerdo con los datos experimentales, zN aumenta con la temperatura (desde -8mM a 25° hasta 32 mM a 40° C); λ es constante por debajo de la LCST (temperatura crítica de tansición) del Nipam ($\lambda \cong .33\cdot10^{-9}$ m^{-1}) y disminuye a partir de ahí hasta $0.53\cdot10^{-9}$ m^{-1}). Los autores determinaron también la densidad de carga (mediante valoración) y la relación de inflado (peso de agua absorbida dividido entre el peso seco). Con esta

información se analizan los parámetros de ajuste. En primer lugar, el colapso de la corteza entre 25 y 33° C incrementa la densidad de carga pero tiene poco efecto sobre la fricción. Los valores para la densidad de carga zN obtenidos del ajuste coinciden bastante bien con los calculados a partir de la valoración teniendo en cuenta el cambio de volumen del microgel.

A juicio de los autores los valores de la densidad de carga y coeficiente de arrastre obtenidos aquí coinciden en orden de magnitud con los obtenidos anteriormente (Makino 94b), y las diferencias cuantitativas pueden deberse a las distintas condiciones experimentales. En una contribución posterior (Makino 95b) se comparan los datos obtenidos mediante las dos técnicas, electroforesis y electroósmosis, para el poliNipam, concluyendo que ambos se describen con la teoría electrocinética para partículas 'blandas', y que los parámetros de ajuste están bien correlacionados con la temperatura de transición de tamaño del polímero.

En una reciente contribución (Rasmusson 99) se realizan medidas de movilidad para microgel Nipam con grupos carboxilo (del iniciador) y se compara con las predicciones de la teoría de Ohshima en los supuestos de i) $a \to 0$ (polielectrolito esférico); ii) $a \to \infty$ ('corteza' plana) y iii) $\lambda a >> 1$, $\lambda d >> 1$, $\kappa a >> 1$ y $\kappa d >> 1$. A baja temperatura ($T < 35°$ C) y alta sal ($c > 1$ mM) los tres modelos proporcionan un buen ajuste. Al aumentar la temperatura no se consigue reproducir la tendencia, pero las teorías de Henry y O'Brien-White proporcionan una mejor descripción del comportamiento de la movilidad.

Esta revisión aporta una idea global de los estudios realizados para el polímero Nipam: qué tipo de comportamiento puede presentar, qué teoría lo justifica y qué valores suelen encontrarse para los parámetros característicos de arrastre y densidad de carga.

Para otros polímeros se obtienen valores no muy diferentes, dependiendo del proceso de síntesis.

En un trabajo de Aoyanagi (Aoyanagi 94) se aplica también la teoría de Ohshima para justificar el comportamiento electrocinético de microcápsulas con una capa de polímero (de ácido acrílico o polivinilpiridina) anclado sobre la superficie. Se obtiene buen acuerdo teoría-experimento, con valores de zN de 6 a 30 mM y λ del orden de $1 \cdot 10^{-9}$ m^{1}.

De nuevo los autores de la universidad de Tokyo (Nagashima 98) estudian otro sistema experimental, en este caso partículas de acrilamida y ácido acrílico. Se tienen cuatro muestras de diferente tamaño. Se encuentra experimentalmente que la movilidad disminuye (en valor absoluto) al incrementar el tamaño de partícula. Pero en cualquier caso la movilidad tiende a un valor no nulo conforme aumenta la concentración de electrolito, por lo que para interpretar los resultados se aplica la teoría de Ohshima, pero considerando el sistema como polielectrolito esférico, con lo que se asume $f(d/a) = 2/3$. Los ajustes fallan por debajo de 0.04 M, como suele pasar, pero para las

distintas muestras obtienen que al aumentar el diámetro, disminuye la densidad de carga zN y disminuye también (aunque poco) el coeficiente de arrastre λ. La disminución de la densidad de carga se explica por la probable disminución de la cantidad de ácido acrílico en la región superficial, ya que éste va hacia el interior en el proceso de polimerización. Los valores obtenidos en el ajuste de los datos oscilan para zN desde -23 mM hasta -80 mM para las partículas más pequeñas; el parámetro λ sigue siendo del orden de 10^{-9} m^{-1}, aunque también aumenta ligeramente al disminuir el tamaño de partícula.

V.3.2. Resultados

Movilidad en función de la concentración de electrolito

En todas estas contribuciones previas los resultados se presentan en gráficas con escalas lineales, siendo el límite inferior de concentración de electrolito para la medida de movilidad de 0.01M, y el superior de 0.16 M.

A continuación, en la figura V.12, se representan los resultados obtenidos en este trabajo para la movilidad del microgel utilizado en función de la concentración de electrolito para dos temperaturas (25 °C y 50 °C), por debajo y por encima de la temperatura crítica del polímero.

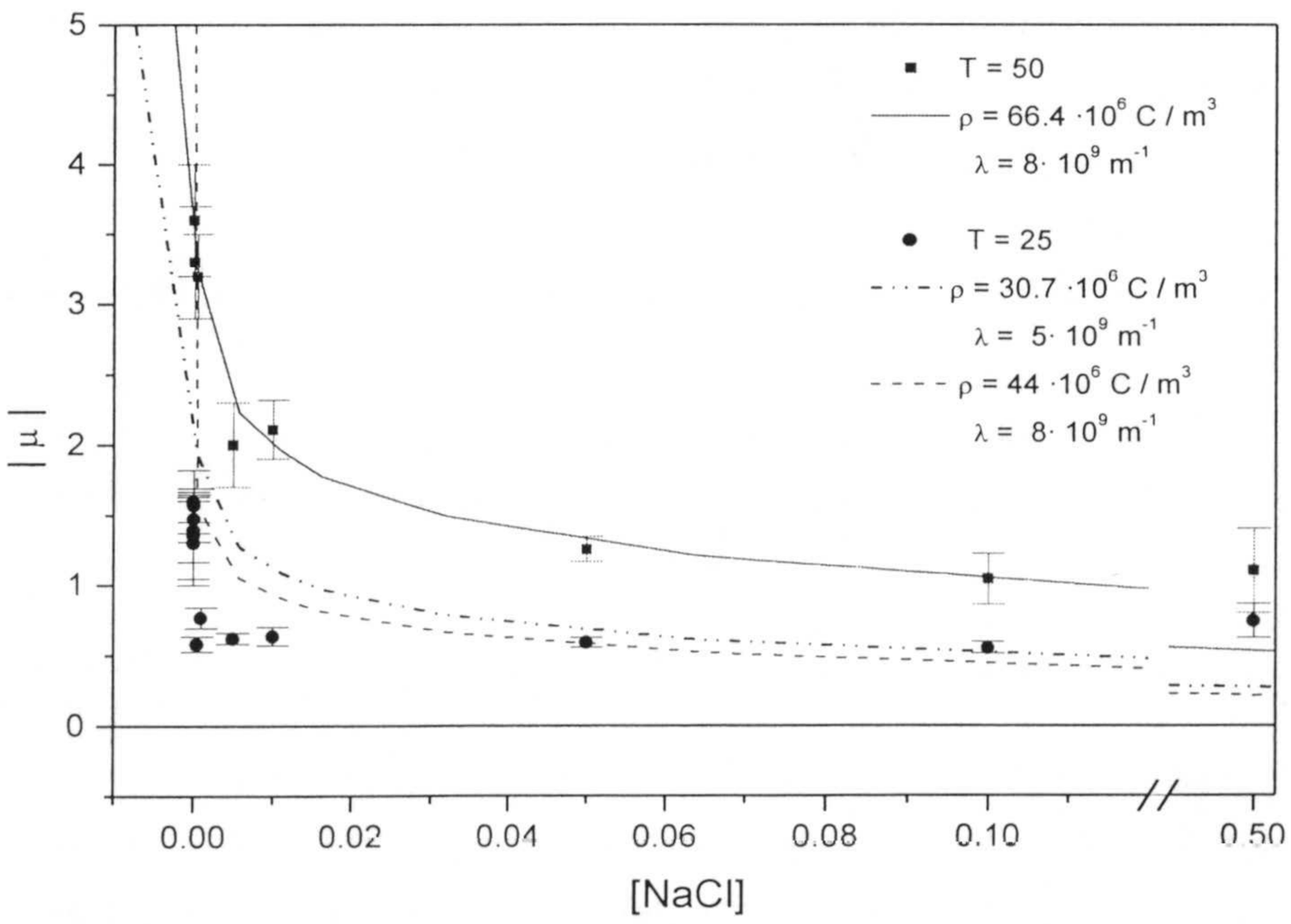


Figura V.12. Movilidad electroforética experimental en función de la concentración de electrolito para T = 25 ° C (●) y T = 50 ° C (■); líneas obtenidas de (V.26) con los parámetros indicados.

Para encontrar los parámetros de ajuste se utiliza la información obtenida mediante valoración. Esto nos da el orden de magnitud de la carga por partícula, pero se tiene una indeterminación debido a que no conocemos con exactitud la densidad de la partícula ni los tamaños del núcleo y la corteza.

En el capítulo II se obtuvo una carga total de 370 ± 90 μmol /g. Asumiendo una densidad similar a la del agua y tomando el tamaño de partícula obtenido por PCS en las condiciones en que se realizó la valoración (T = 25° C, sin electrolito adicional), se tiene aproximadamente una carga de $1.5 \cdot 10^{-17}$ mol / partícula. Considerando además que toda la carga se encuentra en la corteza, y que el volumen del núcleo es el obtenido a partir del análisis de tamaños realizado sobre las fotografías obtenidas por TEM, se obtiene una densidad de carga $\rho_{fix} = 30.78 \cdot 10^6$ C/m^3, que equivale a un parámetro zN = -319 mM. Este dato no se presenta con error puesto que se trata de una estimación, ya que el tamaño de partícula puede variar en un amplio intervalo dependiendo de la temperatura y la concentración de electrolito. Se asumirá este dato como punto de partida, pero se revisará para incluir la influencia de los factores citados. En todos los estudios realizados comentados anteriormente se toma la densidad de carga constante para cada temperatura; es claro que dicha densidad debe variar y de forma significativa cuando varía la concentración de electrolito, puesto que ésta afecta también al volumen de corteza efectivo.

Para los datos representados en la figura V.12 se ha ajustado la curva correspondiente a T = 25° C utilizando la densidad $\rho_{fix} = 30.7 \cdot 10^6$ C/m^3 y $\lambda = 5 \cdot 10^9$ m^{-1}; el valor de la carga se ha estimado suponiendo constante el tamaño en todo el intervalo de concentraciones *b*= 225 nm (PCS, T = 25 °C, [NaCl] ≤ 10^{-4} M), y el valor obtenido para λ es del orden de los publicados. Sin embargo sabemos que el tamaño disminuirá al aumentar la temperatura (ver figura V.8). Si consideramos que *b*= 200 nm, $\rho_{fix} = 44 \cdot 10^6$ C/m^3 y la movilidad sería mayor, por lo que se ha de contrarrestar suponiendo que aumenta el arrastre; tomamos $\lambda = 8 \cdot 10^9$ m^{-1}. En todos los casos se puede comprobar que para los parámetros determinados se cumplen las exigencias de validez de la expresión (V.26) para concentraciones superiores a 0.5 mM. Para T = 50 ° C se toma $\rho_{fix} = 66.4 \cdot 10^6$ C/m^3 (tomando *b*= 175 nm) y $\lambda = 8 \cdot 10^9$ m^{-1}. En ese caso el ajuste parece ser adecuado en todo el intervalo de concentraciones mostrado, mientras que para T = 25 °C, a baja concentración, la curva teórica queda por encima de los datos experimentales. Para las dos temperaturas los datos experimentales obtenidos a elevada concentración de electrolito son ligeramente superiores al valor límite teórico previsto.

La carga obtenida por valoración da una densidad ρ_{fix} en la corteza bastante superior a las obtenidas en la bibliografía; ello implica también un parámetro λ mayor. Para nuestro microgel esto queda justificado si revisamos el proceso de síntesis. El poliNipam empleado en los artículos

citados posee carga sólo debida al iniciador. En nuestro caso aporta carga además el comonómero. También es lógico un arrastre mayor, debido al elevado porcentaje de agente entrecruzante (aproximadamente un 4.5%). En cualquier caso, no se obtiene un buen ajuste utilizando valores de los parámetros como los obtenidos en la bibliografía comentada anteriormente.

Se han realizado medidas más exhaustivas para tener en cuenta todo el intervalo de concentraciones. En la figura V.13 se muestra el comportamiento más genérico de la movilidad en función de la concentración de electrolito. Además de la diferencia en magnitud entres las dos curvas, hay una diferencia significativa en el comportamiento. En general podemos distinguir tres zonas en estas curvas: 1) a baja concentración de electrolito, la movilidad es aproximadamente constante; 2) para concentraciones intermedias se produce un descenso en la movilidad; y 3) para concentraciones elevadas, la movilidad alcanza su valor límite. La diferencia entre las dos temperaturas estudiadas es que la zona 2 es muy reducida a 25 ° C, es el intervalo (10^{-4}, 10^{-3}) M, mientras que para 50 ° C el intervalo que abarca la región 2 de descenso de movilidad es más amplio, ($5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-1}) M. Además a 25 ° C la región 1 muestra un pequeño máximo en torno a 10^{-4} M, que no aparece a mayor temperatura.

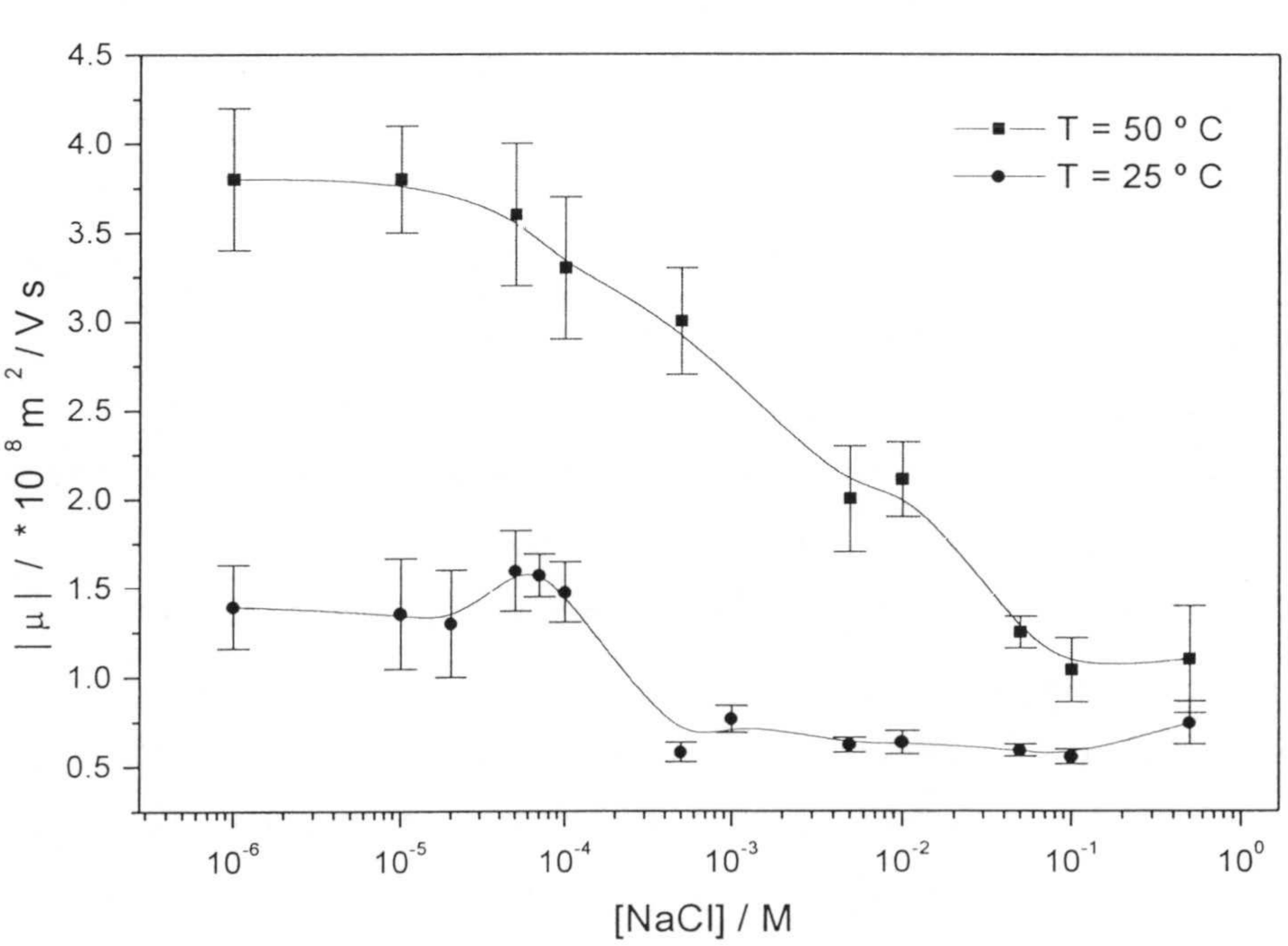


Figura V.13. Movilidad electroforética experimental en función de la concentración de electrolito para T = 25 ° C (●) y T = 50 ° C (■).

Esta visión completa del comportamiento electroforético de las partículas de microgel expone las deficiencias de los ajustes efectuados hasta ahora. El principal inconveniente, es que en todos los casos se consideran los parámetros λ y ρ_{fix} constantes para todo el intervalo de

concentraciones. La hipótesis de que ρ_{fix} es uniforme para una concentración de electrolito fija es aceptable; incluso se puede tomar λ constante sabiendo que de variar lo hace muy poco y con poca influencia en los valores de μ. Sin embargo no se puede admitir que ρ_{fix} sea constante para todo el intervalo de concentración estudiado. Supondremos constante el número de moles de carga por partícula, pero la densidad debe cambiar, puesto que lo hace el tamaño, con la concentración de electrolito. Ese será el siguiente paso.

La figura V.14 muestra para el valor obtenido de carga por partícula, los valores de la movilidad según (V.17).

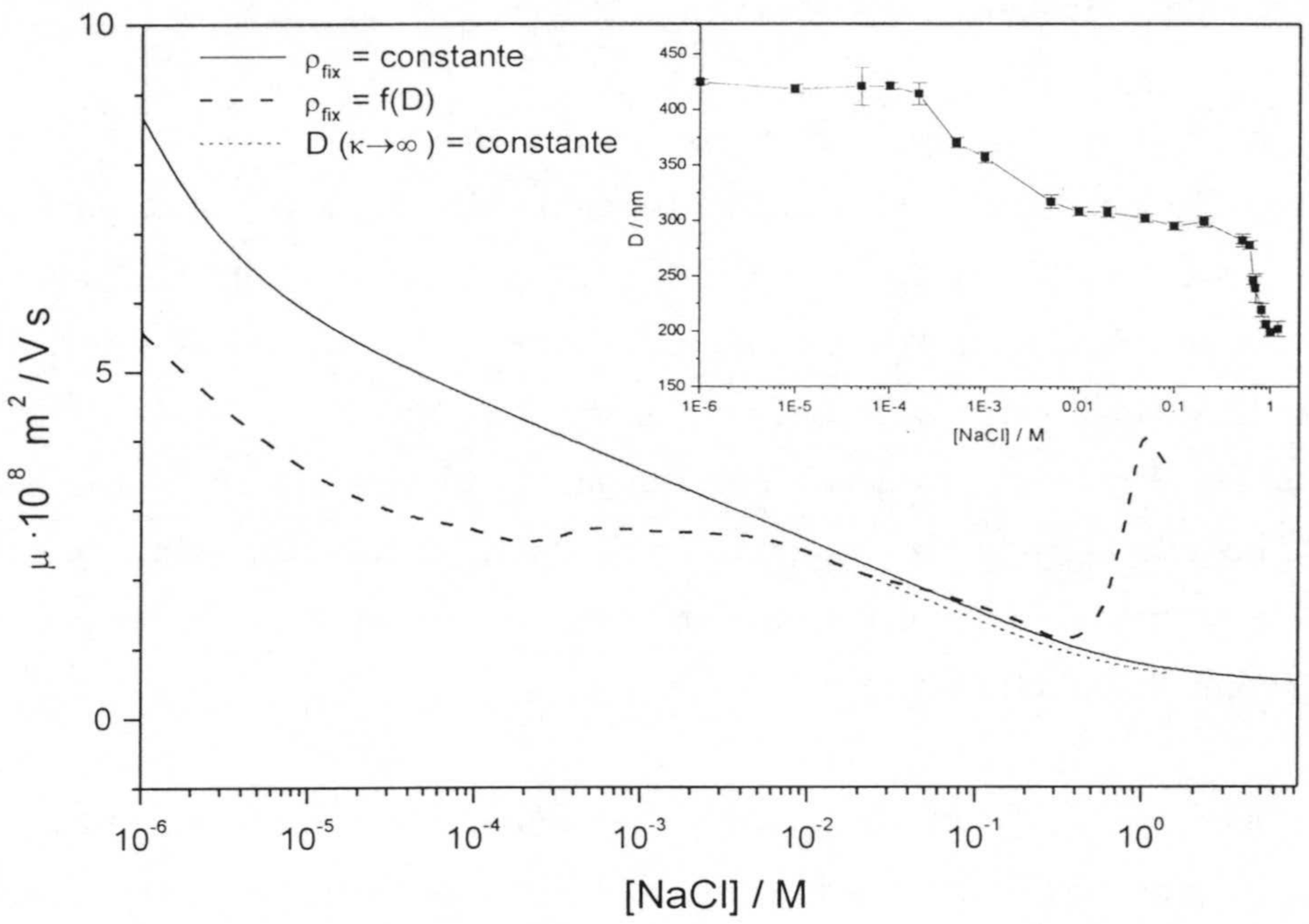


Figura V.14. Movilidad electroforética en función de la concentración de electrolito obtenida de (V.26) con $\lambda = 5 \cdot 10^9$ m^{-1}, y $\rho_{fix} = 107.7 \cdot 10^6$ C/m^3 (——). Corrección de la densidad de carga teniendo en cuenta la compresión de la corteza (-------).

El parámetro λ se toma constante ($\lambda = 5 \cdot 10^9$ m^{-1}). La línea continua es, como hasta ahora, suponiendo b = 150 nm (y entonces $\rho_{fix} = 107.7 \cdot 10^6$ C/m^3). La línea discontinua corrige la densidad de carga para cada concentración de electrolito de acuerdo con el tamaño indicado en la gráfica superior. El comportamiento de la movilidad así corregida está estrechamente relacionado con la variación de tamaño. En principio habrá una zona de superposición de las dos curvas de movilidad según la densidad de carga fija que se haya tomado (en este caso se tomó para un tamaño de unos 300 nm que coincide con el tamaño para una concentración entre 10 y 100 mM). En general podemos distinguir varias zonas al estudiar el comportamiento de la movilidad. Una primera región, para concentraciones inferiores a $2 \cdot 10^{-4}$ M, donde el tamaño es aproximadamente

constante y la movilidad desciende. En esta región la expresión V.17 no tiene validez. A continuación hay una segunda región, hasta aproximadamente 5 mM, en la que la movilidad es prácticamente constante; para ese mismo intervalo de concentraciones el tamaño disminuye. A continuación, hasta 200 mM, la movilidad disminuye como en la primera región, dado que de nuevo se tiene un tamaño aproximadamente constante. Y por último para concentraciones superiores se tiene un brusco descenso del tamaño que hace aumentar de forma anómala la movilidad. Si omitimos este descenso y suponemos que el tamaño permanece constante, la movilidad coincide con la curva continua (línea punteada).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, revisamos en la figura V.15 el ajuste de los datos experimentales de movilidad.

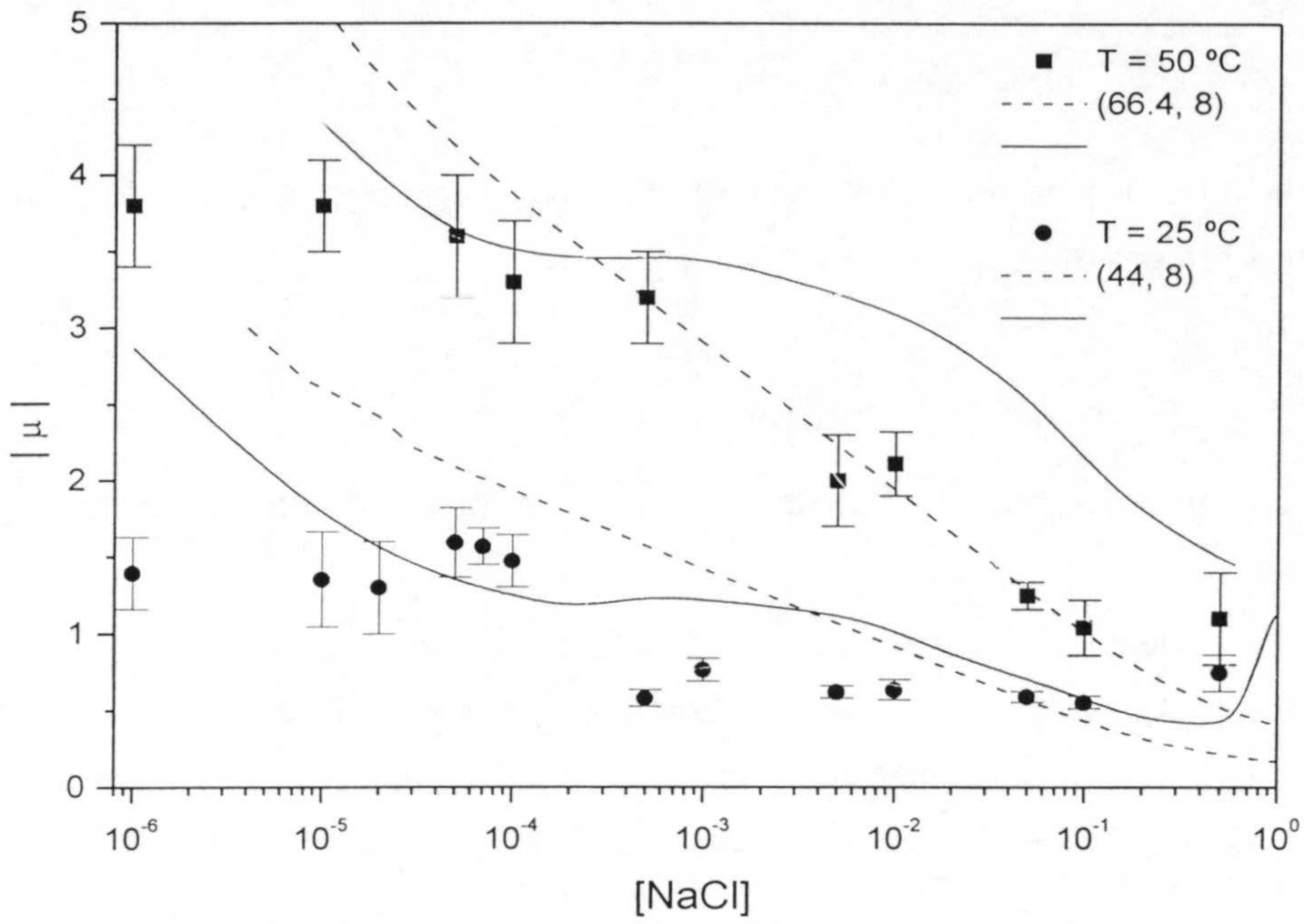
La figura superior muestra las curvas teóricas de movilidad obtenidas incluyendo los cambios de tamaño (líneas continuas). Para su comparación, se incluyen las líneas punteadas que son los ajustes ya expuestos en la figura V.12. Para T = 50° C, se observa que el ajuste es bueno para concentraciones superiores a 0.2 mM, pero no es así para T – 25 ° C. Para T = 50 ° C se toma $\lambda = 1 \cdot 10^{10}\ m^{-1}$, y la densidad de carga varía según el tamaño. Para T = 25 ° C , $\lambda = 8 \cdot 10^{9}\ m^{-1}$. No se consigue reproducir por completo la tendencia experimental en ninguno de los dos casos. Destaca el hecho de que se invierte la tendencia final de valor constante, y se incrementan ligeramente los valores predichos, tal y como sucede con los experimentales. El incremento visto aquí, por tanto se debe a un efecto puramente hidrodinámico.

La figura inferior muestra el mejor ajuste conseguido; se ha obtenido incluyendo un cambio en el parámetro de arrastre λ. Esta hipótesis se basa en el hecho de que el colapso de la corteza conllevaría un incremento en este parámetro. Sin considerar un modelo que determine esta variación, se ha supuesto simplemente una discontinuidad en torno a 1mM para reproducir los resultados. A continuación justificamos esta decisión.

La ecuación V.32 mostraba una expresión simplificada para el parámetro de arrastre. Los estudios publicados sobre dicho parámetro proponen expresiones $\lambda(\phi)$ que básicamente suponen un incremento del parámetro λ al aumentar la fracción de volumen ϕ, es decir, en este caso, al aumentar la concentración de electrolito. Considerando el flujo a través de un grupo homogéneo de esferas de radio R (equivalente a a_P en la ecuación V.32), Brinkman obtuvo para el parámetro de arrastre la expresión (Brinkman 49):

$$\lambda = \left\{ \frac{R^2}{18} \left[3 + \frac{4}{\phi} - 3\left(\frac{8}{\phi} - 3 \right)^{1/2} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \qquad (V.33)$$

a la que se ajustan los experimentos realizados por el autor para $\phi < 0.6$.



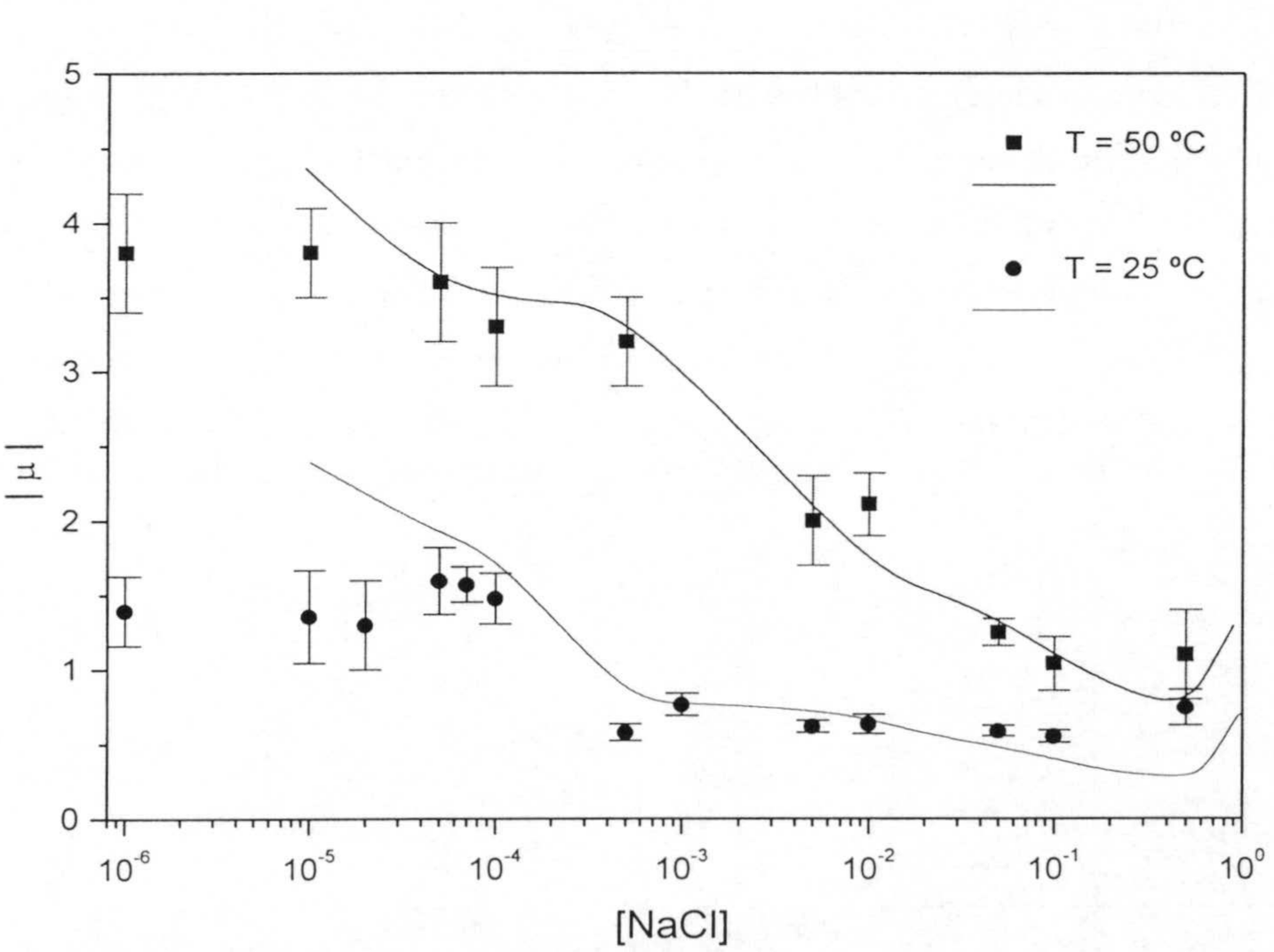


Figura V.15. Movilidad electroforética experimental en función de la concentración de electrolito para T = 25 ° C (●) y T = 50 ° C (■).

Carman obtuvo experimentalmente otra expresión,

$$\lambda = \left\{ \frac{R^2(1-\phi)^3}{45\phi^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} \qquad (V.34)$$

que coincide con la anterior para $0.2 < \phi << 0.6$. Otra expresión propuesta empíricamente (Cohen Stuart 84, Fernández-Nieves 00) es

$$\lambda = \left\{ \frac{C\phi}{b^2(1-\phi)} \right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (V.35)$$

donde C es una constante que relaciona el radio R de un segmento entrecruzado con el tamaño total de partícula *b*.

Cualquiera de estas expresiones supone un parámetro λ constante para concentración inferior a $2 \cdot 10^{-4}$ M, creciente hasta 5 mM y a partir de ese valor parece estabilizarse, aunque con una ligera tendencia ascendente, resultados que se han obtenido a partir de los valores experimentales de tamaño. Sin embargo la hipótesis inicial de un cambio abrupto en λ, aporta el mejor acuerdo entre cálculos y datos experimentales, describiendo mejor estos últimos para valores similares del parámetro de arrastre.

Se observa en general mejor acuerdo para T = 50 ° C que para 25 ° C, lo que en principio puede parecer contradictorio, pues ya se ha comentado que la partícula se hace más rígida al aumentar la temperatura. Nos planteamos si por debajo de la temperatura de transición la partícula está tan inflada que el tamaño del núcleo sea despreciable y el comportamiento general sea el de un polielectrolito esférico ($a \rightarrow 0$). Si se realizan los cálculos bajo esta hipótesis (ecuación V.14) se obtienen valores de movilidad de mayor orden de magnitud, como se ve en la figura V.16.

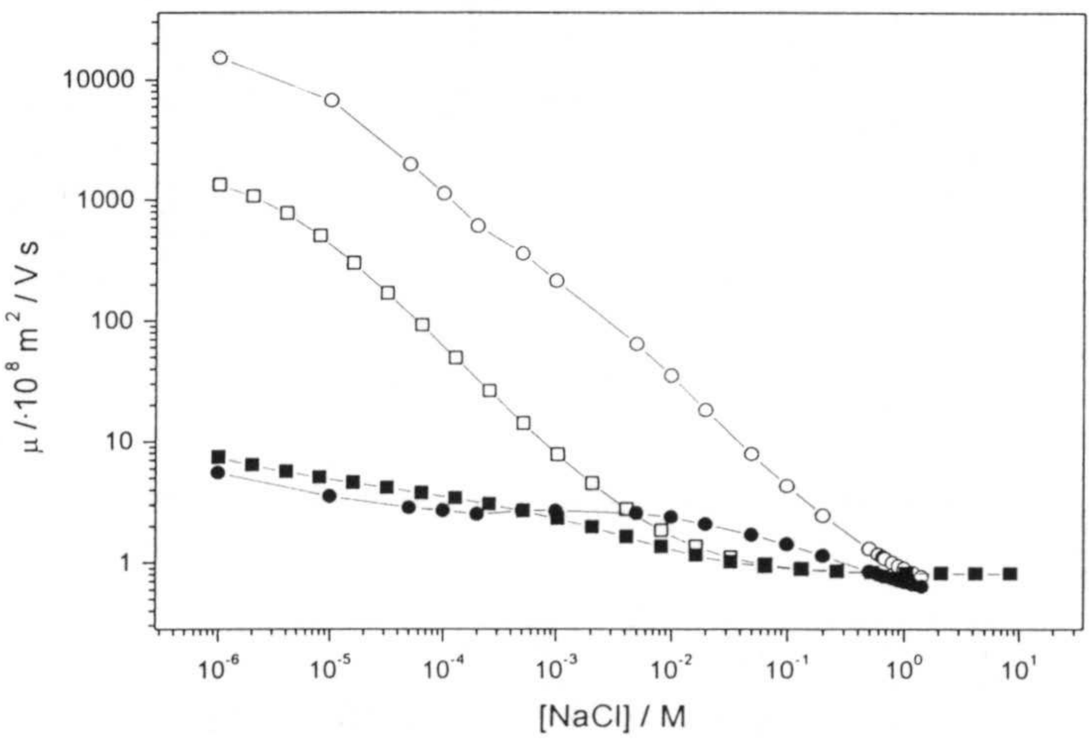


Figura V.16. Movilidad electroforética en función de la concentración de electrolito según las expresiones V.14 (símbolos huecos) y V.17 (símbolos sólidos); cuadrados: densidad de carga constante; círculos: densidad de carga variable.

Movilidad en función de la temperatura

Para estudiar directamente la influencia de la temperatura en la movilidad, se muestra en la figura V.17 la movilidad experimental en función de la temperatura para tres concentraciones distintas de electrolito.

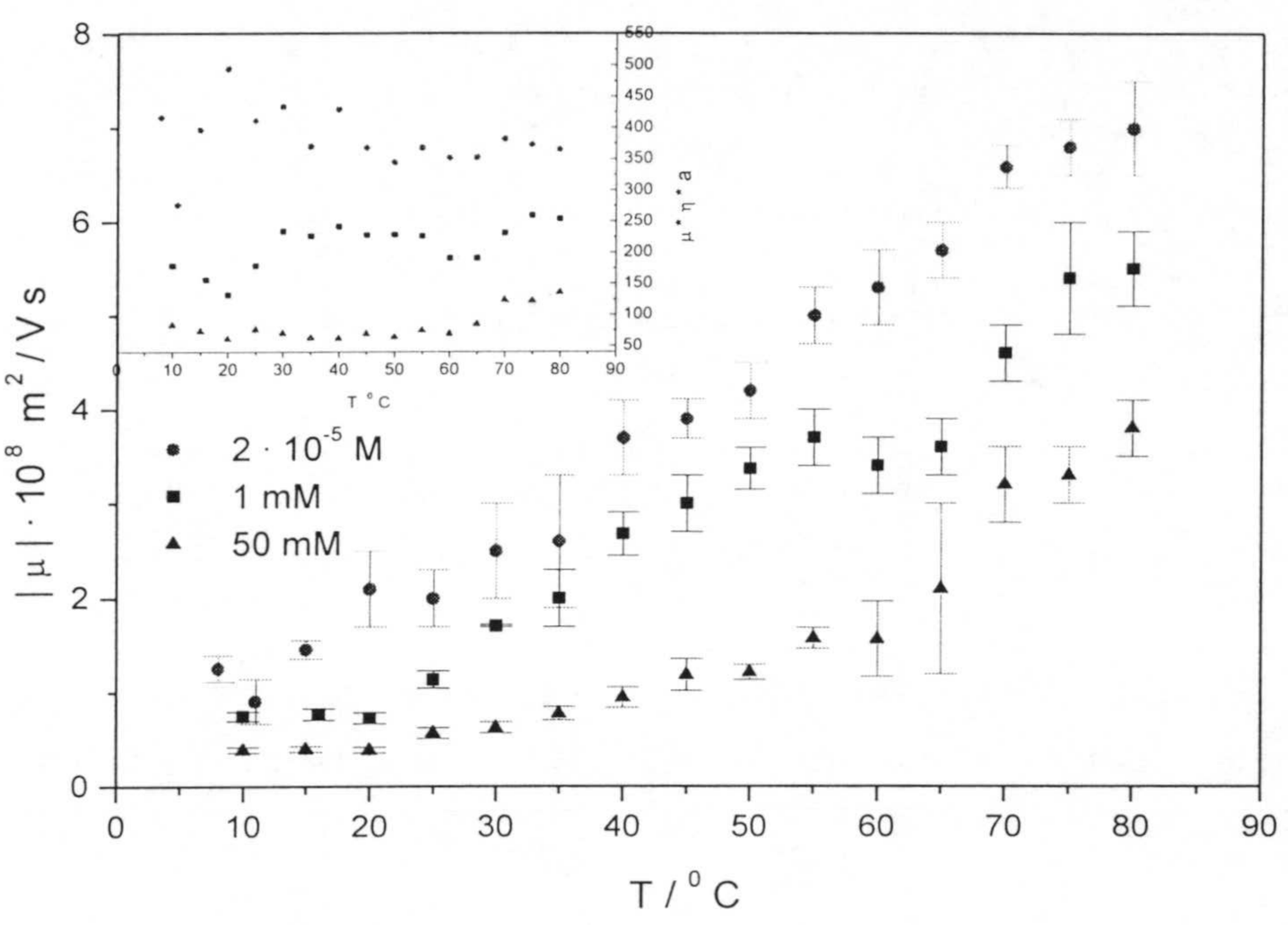


Figura V.17. Movilidad electroforética experimental en función de la temperatura para tres concentraciones de electrolito.

Si no hay cambios en la carga, el incremento observado debe ser consecuencia de los cambios de tamaño (recogidos en la figura V.8) y de viscosidad del solvente (se analizan a final del capítulo, figura V.). En la figura V.17 se muestra también esta hipótesis en la gráfica superior: representando el producto de la movilidad el tamaño y la viscosidad en función de la temperatura, se obtiene un valor aproximadamente constante (unidades arbitrarias) para cada concentración de electrolito.

Si se tienen estos factores en cuenta al aplicar la expresión V.26, tomando la viscosidad y el tamaño determinados experimentalmente, y corrigiendo el valor de la permitividad, se obtienen las curvas representadas en la figura V.18.

Para todas las concentraciones la línea continua representa el mejor ajuste obtenido, según se comenta a continuación.

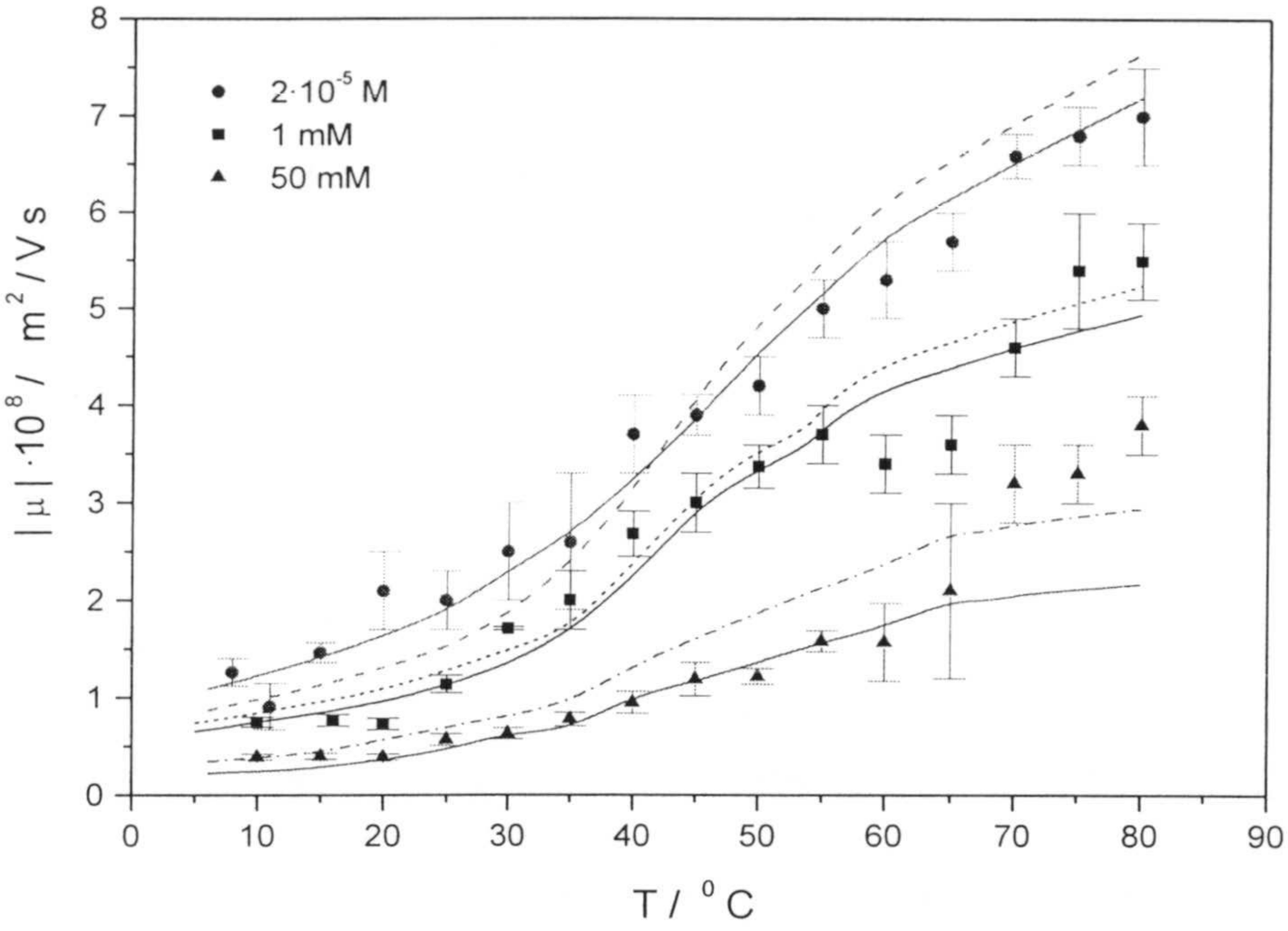


Figura V.18. Movilidad electroforética en función de la temperatura para tres concentraciones de electrolito. Las líneas describen ajustes según la ecuación V.26 (ver texto a continuación).

Para baja concentración de NaCl, $2 \cdot 10^{-5}$ M, la línea discontinua toma $\lambda = 8 \cdot 10^{9}$ m^{-1}, y q = 10^{-17} eq/partícula; variando la carga o el arrastre no se consiguen valores más próximos a los experimentales. Sin embargo el arrastre debe variar con la temperatura, puesto que estamos colapsando la corteza. Tampoco hay un modelo que describa esta variación pero si hay datos experimentales que lo confirman. Se ha publicado un aumento significativo del parámetro de arrastre para una corteza de poliNipam (Makino 94b), encontrándose que λ casi triplica su valor al aumentar la temperatura entre 28 y 38 ° C, siendo el cambio brusco, casi una función escalón en 32 °C, la temperatura crítica del polímero. Considerando esta opción, se ha incluido un cambio en λ de 8 a $11 \cdot 10^{9}$ m^{-1} ($\lambda_1 = 8 \cdot 10^{9}$ m^{-1} y $\lambda_2 = 11 \cdot 10^{9}$ m^{-1}), y el resultado se representa con la línea continua (en este caso q = $1.5 \cdot 10^{-17}$ eq/partícula. Se observa una mejor descripción de los valores experimentales en todo el intervalo de temperaturas. Hay que destacar que el cambio en el arrastre sigue la misma tendencia que el cambio en el tamaño. En las curvas D vs T (figura V.8) encontramos tres zonas: D casi constante si T < 25°C, un descenso del tamaño para 30 < T < 40 ° C, y de nuevo un valor constante par T > 45 ° C. El cambio de tamaño en la corteza (extendida, colapsada) se refleja en el incremento del arrastre ejercido.

Para mayor concentración de electrolito (1 mM) se obtiene un buen ajuste si se sigue la misma técnica, pero el coeficiente de arrastre de partida debe ser superior, puesto que el tamaño de

partida también lo es. Los valores utilizados para la línea punteada son $\lambda_1 = 12 \cdot 10^9$ m^{-1} y $\lambda_2 = 14 \cdot 10^9$ m^{-1}, manteniendo q = 1.5 · 10^{-17} eq/partícula. Si consideramos que λ depende exclusivamente de la conformación (tamaño) de la corteza, independientemente de que dicho estado se obtenga variando la temperatura o la concentración de electrolito, los valores de λ utilizados para este ajuste son algo elevados, puesto que el tamaño inicial de esta serie es superior al tamaño final de la anterior serie a menor concentración de NaCl. Pero si se toma λ_1 (1mM) < λ_2 ($2 \cdot 10^{-5}$ M) no se obtiene buen ajuste en el tramo inicial de la curva. Si se toman valores inferiores de los parámetros de arrastre, la única opción para disminuir la movilidad es considerar una carga inferior, q = 0.8 · 10^{-17} eq/partícula, aproximadamente la mitad de la obtenida por valoración (línea continua).

Por último para una concentración 50 mM de NaCl la línea punteada-guionada se ha obtenido para valores $\lambda_1 = 14 \cdot 10^9$ m^{-1} y $\lambda_2 = 28 \cdot 10^9$ m^{-1}. La línea continua se obtiene con $\lambda_1 = 10 \cdot 10^9$ m^{-1} y $\lambda_2 = 20 \cdot 10^9$ m^{-1}, pero suponiendo que la carga es la tercera parte de la valorada.

Observando las curvas de cambio de tamaño de la figura V.8 se observa que se puede obtener un mismo valor para distintas parejas de condiciones experimentales (T, [NaCl]). La cuestión es si en ambos casos el arrastre es el mismo, y si también lo es el efecto de la carga. Según las medidas de movilidad, para las condiciones experimentales (T, [NaCl]) en las que la partícula muestra un mismo tamaño PCS, la movilidad es muy diferente, y se justifica teóricamente con distintos valores de los parámetros de arrastre.

En conclusión, la movildad de las partículas de microgel estudiadas se explican cualitativa y cuantitativamente mediante la teoría de Ohshima asumiendo una estructura tipo núcleo-corteza (ecuación V.17), y teniendo en cuenta los cambios de tamaño, que afectarán a la densidad de carga y al parámetro de arrastre.

V.4. ESTABILIDAD

V.4.1. Estabilidad coloidal

La estabilidad coloidal de una suspensión es uno de los aspectos más importantes en el ámbito práctico. Para las partículas de microgel, el control de las variables externas, como temperatura, pH, composición del solvente o cantidad de electrolito en la disolución, permiten un control a su vez de la estabilidad de la suspensión de forma reversible, siendo posible estabilizar o desestabilizar las partículas mediante cambios de dichas variables. Este hecho es fundamental en las aplicaciones de este sistema (por ejemplo aplicaciones biomédicas relacionadas con la liberación controlada de medicamentos, o aplicaciones técnicas tales como recuperación de residuos).

A continuación se resumen brevemente los principales aspectos teóricos de la estabilidad de suspensiones coloidales, para analizar después el comportamiento de las suspensiones de partículas de microgel.

Un sistema coloidal se considera estable si las partículas permanecen aisladas durante largos periodos de tiempo. De no ser así, el sistema es inestable, produciéndose la agregación de las partículas. Para las suspensiones estudiadas en esta tesis doctoral el solvente es una disolución acuosa, por lo que distinguimos entre sistemas hidrofílicos, en los que la fase dispersa es soluble, por lo que la dispersión es termodinámicamente estable, y sistemas hidrofóbicos, en los que las partículas son poco solubles; la estabilidad se deberá entonces a una interacción repulsiva que actúe a distancias comparables a la atracción de van der Waals (repulsión eléctrica o repulsión estérica, por ejemplo). Para el sistema en estudio se ha visto anteriormente en este capítulo que las partículas pueden cambiar su solvencia con los cambios en las condiciones del medio (temperatura o cantidad de electrolito presente), por lo que su estabilidad dependerá de estas condiciones.

En cualquier caso, para el estudio de la estabilidad es necesario conocer qué interacciones pueden darse entre las partículas coloidales. Las fuerzas atractivas de van der Waals y la repulsión eléctrica son la base de la teoría DLVO (Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek). Otro tipo de interacciones (fuerzas no-DLVO) se deben a la hidratación o a la presencia de polímeros en las partículas (que puede dar lugar a repulsión estérica o puenteo).

La teoría clásica de la estabilidad coloidal (DLVO) considera el potencial de interacción entre partículas como superposición de un término atractivo debido a las fuerzas de van der Waals-London y otro repulsivo debido a la interacción eléctrica:

$$V_T = V_A + V_R \tag{V.36}$$

El término atractivo es de corto alcance, y el término repulsivo dependerá de la presencia iónica en el medio capaz de apantallarlo; para bajos valores de κa puede superar a la atracción y la suspensión será (eléctricamente) estable, pero si κa aumenta predomina la atracción y las partículas agregan.

Hamaker obtuvo el término atractivo de interacción entre dos partículas esféricas de radio a:

$$V_A = -\frac{A}{6}\left(\frac{2a^2}{H(4a+H)} + \frac{2a^2}{(2a+H)^2} + \ln\frac{H(4a+H)}{(2a+H)^2}\right) \tag{V.37}$$

donde A es la constante de Hamaker efectiva, y H es la mínima distancia de separación entre las superficies de las partículas (Hamaker 37).

El término debido a la repulsión eléctrica, se puede calcular para partículas con potencial constante, resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada:

$$V_R = 2\pi\varepsilon\, a\left(\frac{4kT}{ze}\gamma\right)^2 \ln\{1+\exp(-\kappa H)\} \tag{V.38}$$

donde

$$\gamma = \tanh\frac{ze\psi}{4kT} \tag{V.39}$$

siendo ψ el potencial difuso, que coincidirá con el potencial superficial si no hay iones adsorbidos.

En la figura V.19 se representa el potencial total de interacción entre partículas dado por la teoría clásica DLVO en función de la mínima distancia de separación entre las superficies de las partículas.

A grandes distancias (a), prácticamente las partículas no interaccionan. Conforme se aproximan, aumenta la atracción, que predominará en la zona del mínimo secundario (b), donde se producirá floculación si la energía de agitación térmica no supera el valor del mínimo. A distancias menores se tiene un máximo (c) cuya altura se relaciona con la estabilidad del sistema. Por último, si las partículas superan la barrera energética del máximo se produce la coagulación (d).

La altura del máximo dependerá de la intensidad de la interacción repulsiva y ésta a su vez puede ser apantallada por la presencia de electrolito en el medio. Una suspensión está estabilizada

electrostáticamente cuando la repulsión que aparece al solaparse las dobles capas de partículas que se aproximan (la altura del máximo) es suficiente para impedir la agregación. El espesor de la doble capa disminuye al aumentar la concentración de electrolito, por lo que para concentraciones elevadas dicho espesor llega a ser del orden o inferior al alcance de la atracción de van der Waals. Por tanto una suspensión estable electrostáticamente se puede desestabilizar incrementando la presencia iónica en el medio como se muestra en la gráfica superior de la figura V.19. Se define la concentración crítica de coagulación (c.c.c.) como la concentración de electrolito para la que

$$V_T = 0, \quad \text{y} \quad \frac{dV_T}{dH} = 0 \tag{V.40}$$

Como se comentó en el capítulo II, la c.c.c. se identifica con la concentración para la que el factor de estabilidad W (ecuación II.6) vale la unidad.

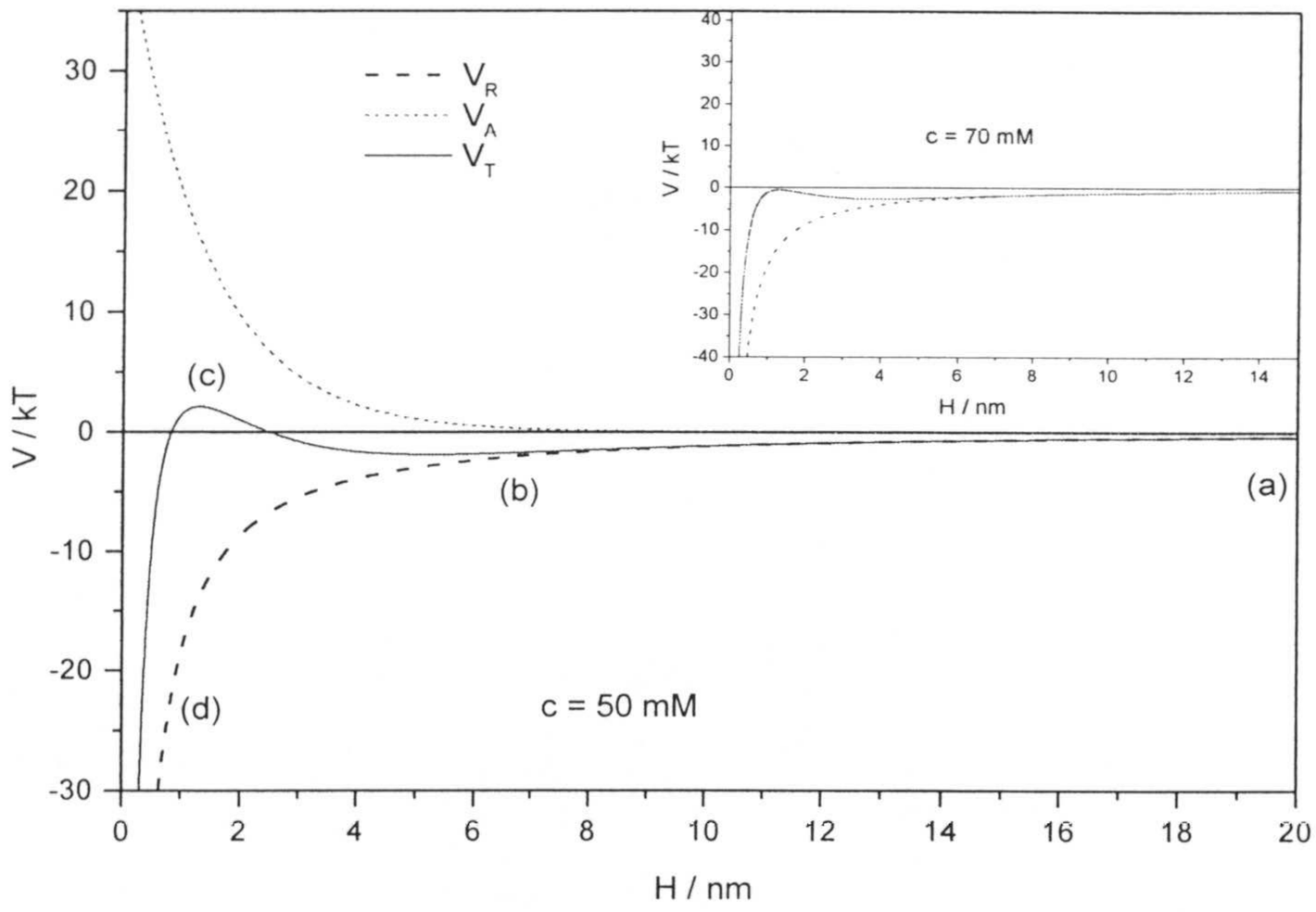


Figura V.19. Energía de interacción (DLVO)

V.4.2. Interacción estérica.

La interacción estérica entre dos superficies aparece cuando hacia la disolución se tienen cadenas de moléculas ancladas en algunos puntos de las superficies. Al aproximarse las superficies se producen una serie de efectos (Ploehn 90). 1) La entropía disminuye debido al confinamiento de las cadenas, por lo que aparece una fuerza osmótica repulsiva conocida como repulsión estérica o de solapamiento. 2) En un mal solvente, las cadenas moleculares se atraen, por lo que el

solapamiento puede dar lugar también a una atracción entre los distintos segmentos de la cadena; este efecto puede prevalecer cuando se tiene poco solapamiento, pero si el solapamiento es mayor, la atracción es despreciable frente a la repulsión osmótica. 3) Cuando los extremos de las cadenas pueden enlazarse o adsorberse en la otra superficie, se produce una atracción por puenteo ("bridging").

La interacción estérica puede observarse en emulsiones y suspensiones estabilizadas con emulsificantes, polímeros, proteínas, macromoléculas... Estas cadenas poliméricas en la interfase pueden adoptar distintas configuraciones, contribuyendo en distinta medida a la estabilidad del sistema. Si un sistema coloidal es estéricamente estable, lo será aún en presencia de una elevada concentración de electrolito cuando ésta no afecte drásticamente a la configuración o solubilidad del polímero estabilizador. También se mantendrá la estabilidad frente a incrementos en la fracción de volumen de la fase dispersa, y si se induce agregación actuando sobre las variables del sistema ésta suele ser reversible, es decir, no ocurre en un profundo mínimo primario, sino en el mínimo secundario, a mayor distancia desde la superficie (figura V.19).

La clave para estudiar la contribución estérica a la estabilidad de una suspensión es la solubilidad del soluto en el medio. El punto crítico de la solubilidad se tiene en las denominadas condiciones theta (θ), en las que el parámetro de solvencia $\chi = ½$ (Flory 49), y para las que las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto se hacen equivalentes. Antes de llegar a las condiciones θ, $\chi < ½$ y el contacto soluto-solvente es más favorable, por lo que al aproximarse las partículas de soluto aparece una interacción adicional repulsiva y el sistema es estable. Para $\chi > ½$ el soluto se torna insoluble, por lo que una aproximación de las partículas implica una atracción y se favorece la agregación.

Termodinámicamente, al aproximarse las partículas se produce un cambio en su energía libre debido al solapamiento:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (V.41)$$

Para que el sistema sea estéricamente estable, $\Delta G \geq 0$; consideraremos las distintas posibilidades. 1) Cuando las contribuciones de la entalpía y la entropía son ambas positivas, ΔH se opone a la agregación, mientras que ΔS la favorece. Sin embargo un incremento de la temperatura favorece la contribución de este último término. En esta situación un incremento de temperatura favorece la agregación. 2) Cuando son ambos términos negativos se tiene el caso opuesto, y se favorecerá la agregación al disminuir la temperatura. Para los dos casos comentados se alcanza una temperatura crítica de floculación (CFT) al llegar a las condiciones de agregación. 3) Por último si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$ para cualquier temperatura, de manera que cambios de esta variable no permiten desestabilizar el sistema. Una consideración adicional a esta clasificación es que

generalmente tanto ΔH como ΔS suelen depender de la temperatura, por lo que pueden cambiar de signo al variar ésta.

Cuando se considera la interacción estérica en la energía potencial total de interacción entre partículas, se tiene la teoría DLVO extendida, siendo diversas las aportaciones. Consideraremos a continuación la influencia de la interacción estérica tanto en la disminución del potencial atractivo como en la aparición de un potencial estérico, en principio repulsivo, con contribuciones elásticas y osmóticas.

Sigue existiendo un potencial atractivo entre las partículas, pero debe modificarse respecto al expuesto anteriormente (V.37) para esferas duras, puesto que una capa de polímero en la superficie o en nuestro caso una corteza polimérica de espesor δ, provoca una disminución en la constante de Hamaker y por tanto en el potencial atractivo. Mathai y Ottewil (Mathai 66) propusieron modificar la expresión (V.37) para el potencial atractivo, mientras que Vincent y colaboradores asumen válida dicha expresión e introducen el efecto del polímero modificando la constante de Hamaker (Vincent 73):

$$A = \left(A_M^{1/2} - A_W^{1/2} \right)^2 \qquad (V.42)$$

donde A_W es la constante de Hamaker del medio (agua) y A_M la de la partícula de microgel:

$$A_M = \left(A_P^{1/2}\, \phi + (1-\phi) A_W^{1/2} \right) \qquad (V.43)$$

siendo A_P la constante de Hamaker del polímero y ϕ la fracción de volumen de polímero en la partícula.

Por otra parte, aparecerá además un potencial estérico relacionado con el solapamiento de las partículas en sus tres dominios (Evans 73): 1) sin interacción ($H > 2\delta$), 2) de interpenetración ($\delta < H < 2\delta$) y 3) de interpenetración y compresión ($H < \delta$). Las expresiones para los efectos en estos dos últimos dominios son:

$$V_{osm} = \frac{4\pi a}{v_1} \phi^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\delta - \frac{H}{2} \right)^2, \qquad H < 2\delta \qquad (V.44)$$

$$V_{osm} = \frac{4\pi a}{v_1} \phi^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \delta^2 \left(\frac{H}{2\delta} - \frac{1}{4} \ln \frac{H}{2} \right), \qquad H < \delta \qquad (V.45)$$

$$V_{elas} = \frac{2\pi a}{Pm} \phi\, \delta^2\, \rho \left\{ \frac{H}{\delta} \ln \left[\frac{H}{4\delta} \left(3 - \frac{H}{\delta} \right)^2 \right] - 6 \ln \left(\frac{3}{2} - \frac{H}{2\delta} \right) + 3 \left(1 - \frac{H}{\delta} \right) \right\}, \quad H < \delta \qquad (V.46)$$

En estas expresiones, δ es el espesor de la capa de polímero, v_1 es el volumen molar de una molécula de solvente, ϕ es la fracción de volumen del polímero, χ el parámetro de solvencia y Pm y ρ el peso molecular y la densidad del polímero, respectivamente.

Para el dominio de interpenetración, el potencial osmótico (ecuaciones V.44 y V.45) aparece como consecuencia del aumento local de la concentración de polímero, que origina una disminución en la presión osmótica del solvente y un flujo de éste hacia la zona de penetración, provocando la separación. Por supuesto este efecto dependerá de la naturaleza de la interacción soluto-solvente, es decir, de χ. Cuando las partículas se aproximan hasta el tercer dominio, la compresión de las cadenas puede ser elástica, originando el potencial repulsivo (V.46). Este potencial no depende del parámetro χ, por lo que el potencial estérico global, podrá ser atractivo o repulsivo dependiendo exclusivamente de V_{osm}.

Esto se muestra en la figura V.20, en la que están representados los potenciales, suponiendo totalmente apantallado el potencial repulsivo eléctrico. Se ha considerado δ = 10 nm, ϕ = 0.1, y se han tomado valores aproximados de χ de la bibliografía para poliNipam neutro. En la gráfica de la izquierda, T = 30° C, y χ = 0.491. En la gráfica de la derecha, para T = 31° C, se supera la TCF y χ = 0.501.

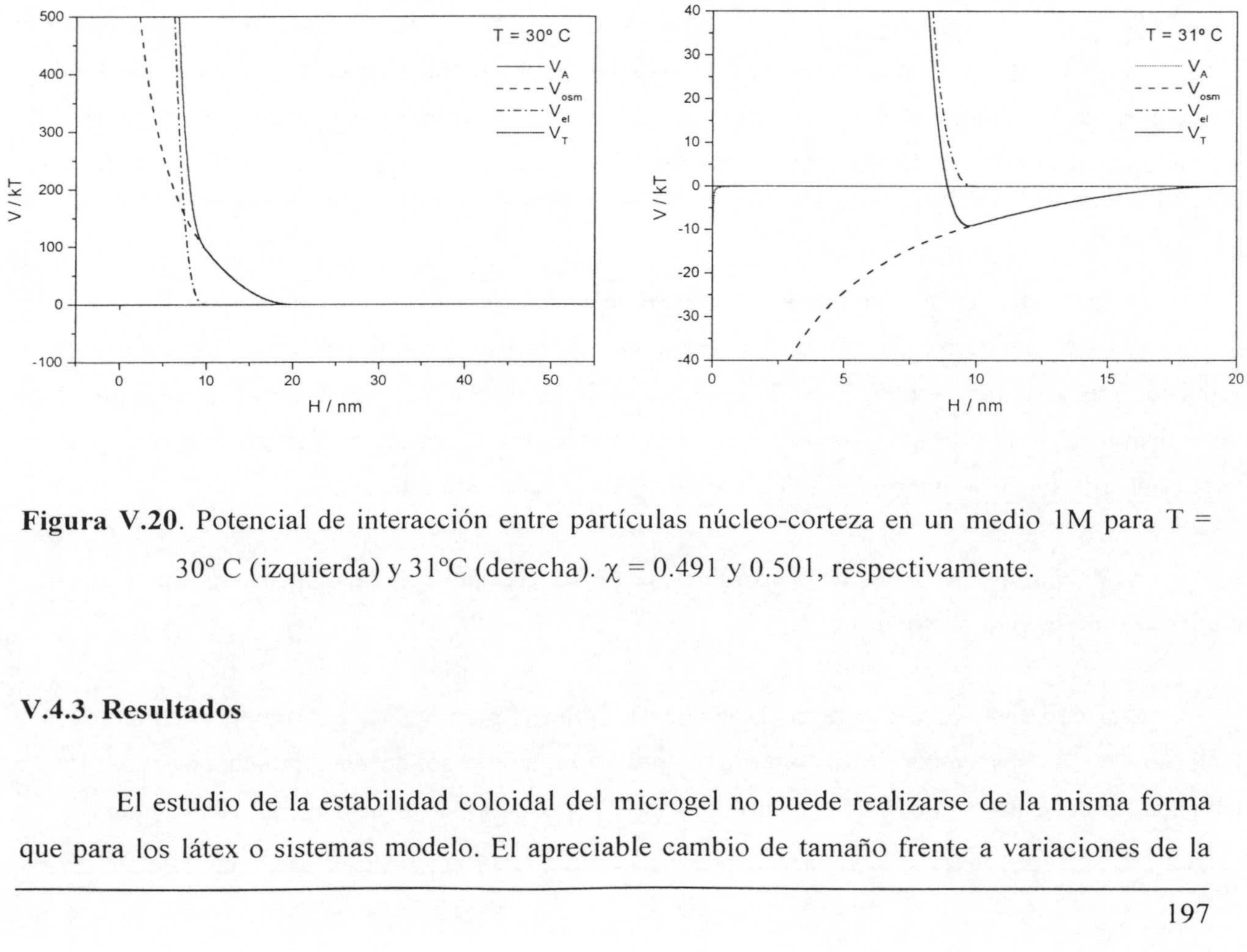


Figura V.20. Potencial de interacción entre partículas núcleo-corteza en un medio 1M para T = 30° C (izquierda) y 31°C (derecha). χ = 0.491 y 0.501, respectivamente.

V.4.3. Resultados

El estudio de la estabilidad coloidal del microgel no puede realizarse de la misma forma que para los látex o sistemas modelo. El apreciable cambio de tamaño frente a variaciones de la

concentración de electrolito hace difícil un seguimiento de la agregación del sistema mediante los cambios en su absorbancia. El seguimiento de la disminución de tamaño (mediante espectroscopía de fotocorrelación) con el incremento de la concentración de electrolito (figura V.6) confirmó que para la concentración de sólido estudiada (~ 90 mg/l) la suspensión era estable incluso a concentración 1 M de NaCl.

Para verificar esta elevada estabilidad describiremos la fenomenología tan especial de este sistema con una sencilla experiencia. Se preparan muestras de suspensiones 1 M de NaCl (para garantizar el apantallamiento de la repulsión eléctrica) pero con distinta concentración de sólido (hasta llegar a aproximadamente 350 mg/l, que implica concentraciones de ~ $5 \cdot 10^{10}$ partícula/cm^3, superiores a las que se utilizan en la determinación de la c.c.c. de los látex). Estas muestras se sitúan en un baño termostatizado a 25° C durante 24 horas. Tras ese periodo no se observa ningún cambio en el sistema. No se detecta ninguna anomalía en la medida de tamaños, obteniéndose datos análogos a los medidos el día anterior. A continuación se vuelven a preparar muestras, depositándolas en el baño esta vez a 30° C. En pocos minutos se comienza a detectar agregación. Repitiendo la experiencia a temperaturas superiores se observa agregación más rápida y drástica cuanto mayor es la temperatura. Esta variable es por tanto la que controla la estabilidad de las suspenciones preparadas. La muestra agregada a 45° C, por ejemplo, presenta en muy poco tiempo agregados visibles que no se logran redispersar por aplicación de ultrasonidos, pero que desaparecen por completo volviendo a enfriar la muestra.

A 25° C, la dispersión es estable, ya que existe una barrera estérica (el polímero superficial está extendido hacia la disolución) y la atracción de van der Waals entre partículas es despreciable, puesto que la constante de Hamaker (para las partículas infladas) es muy similar a la de la disolución.

Al incrementar la temperatura, las partículas colapsan debido a la disminución de la solubilidad del polímero. Si la concentración de electrolito es suficiente para apantallar la repulsión electrostática, tendrá lugar la agregación de la suspensión debido simultáneamente al incremento del término atractivo (aumenta la constante de Hamaker, ya que las partículas han expulsado el agua de su interior) y a la disminución de la repulsión estérica.

Al disminuir de nuevo la temperatura se puede reestabilizar la suspensión, con ciertos matices, como se verá posteriormente.

Esta experiencia se ilustra en la siguiente figura (figura V.21), que muestra fotografías realizadas a las suspensiones de concentraciones extremas de sólido en diferentes estados. La temperatura del baño es de 38° C. La primera serie corresponde a la suspensión más diluida. La

primera y última foto, aparentemente iguales, corresponden a los estados inicial, a 25° C, y final, a la misma temperatura tras ser enfriado. Las tres fotos intermedias reflejan el proceso de agregación con el tiempo. En la segunda serie la suspensión tiene mayor contenido de sólido, por lo que el proceso es más espectacular.

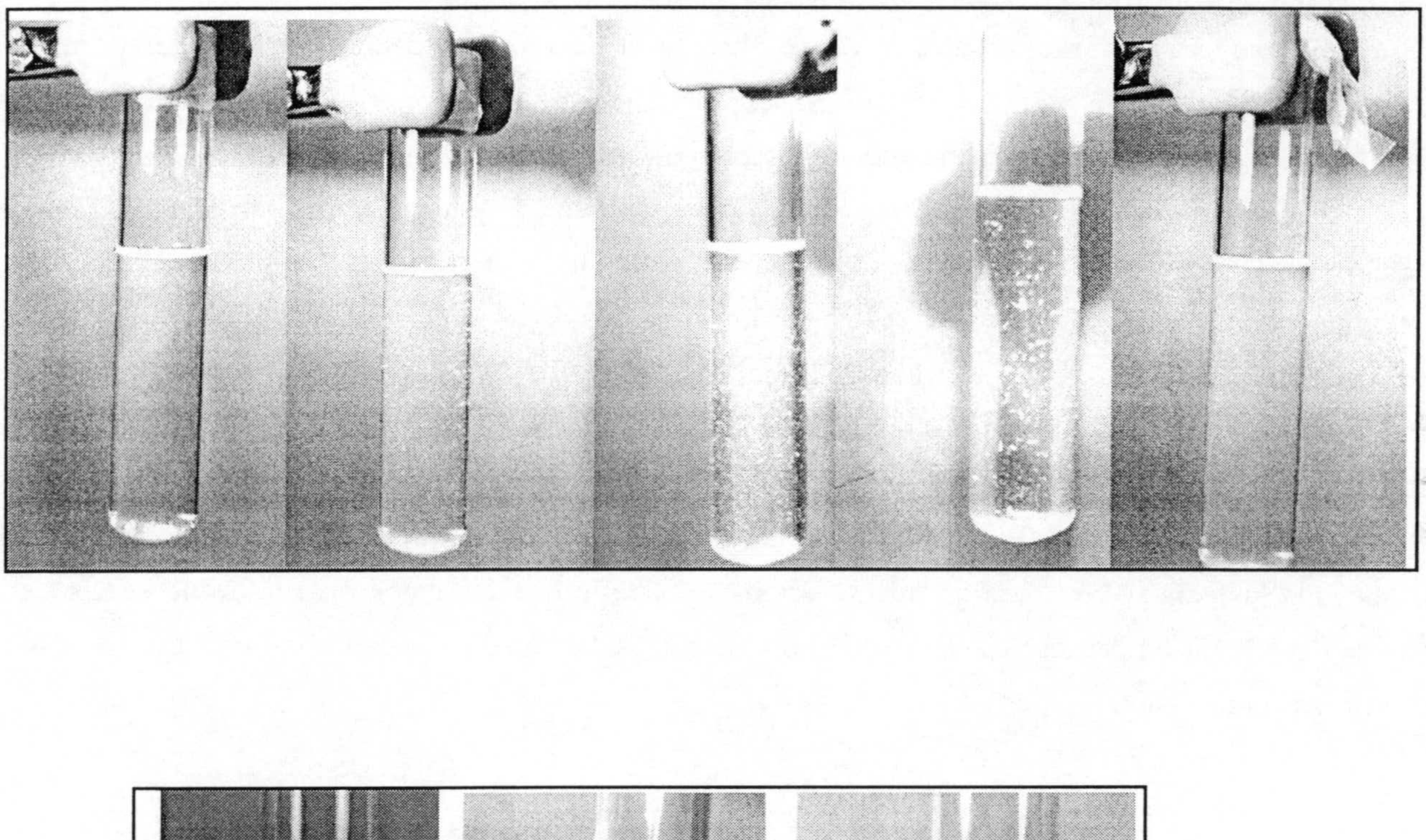


Figura V.21. Diferentes estados de una muestra de microgel en un medio 1M a 38° C.

Las consecuencias de esta experiencia son concluyentes. En principio, y a temperatura ambiente, aunque el sistema tuviera una carga muy elevada, en un medio 1 M debería estar prácticamente apantallada, por lo que debería ser posible detectar al menos inicio de agregación. Al no ser así, obviamente debe existir un mecanismo de estabilización adicional e "independiente" de la concentración salina en el medio. Este mecanismo depende además de la temperatura, pues se ha visto que desaparece al aumentar ésta.

La siguiente figura (V.22) completa a la figura (V.8), mostrando cómo varía el tamaño frente a la temperatura en un medio 1 M. Se observa el decrecimiento del tamaño esperado al aumentar la temperatura, pero con dos diferencias importantes. En primer lugar la pendiente es mayor, puesto que al eliminar prácticamente la repulsión eléctrica entre las cadenas de polímero (o bien al incrementar la presión osmótica ejercida) se favorece el colapso de la partícula. Y en segundo lugar, se produce una agregación catastrófica coincidiendo con la CFT (temperatura crítica de floculación). Al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad del polímero en el medio, lo que favorece el colapso de la partícula y disminuye el potencial estérico. Al mismo tiempo también aumenta la energía térmica de las partículas y la probabilidad de colisión. Al alcanzar el punto crítico en el que el contacto polímero-polímero es tan favorable como el contacto polímero-agua se produce la floculación puesto que desaparece la barrera estérica, pero si se enfría de nuevo el sistema se recupera el tamaño estable. En definitiva los datos muestran que en este sistema tiene lugar un proceso de floculación reversible, pudiéndose recuperar el tamaño estable al invertir las condiciones.

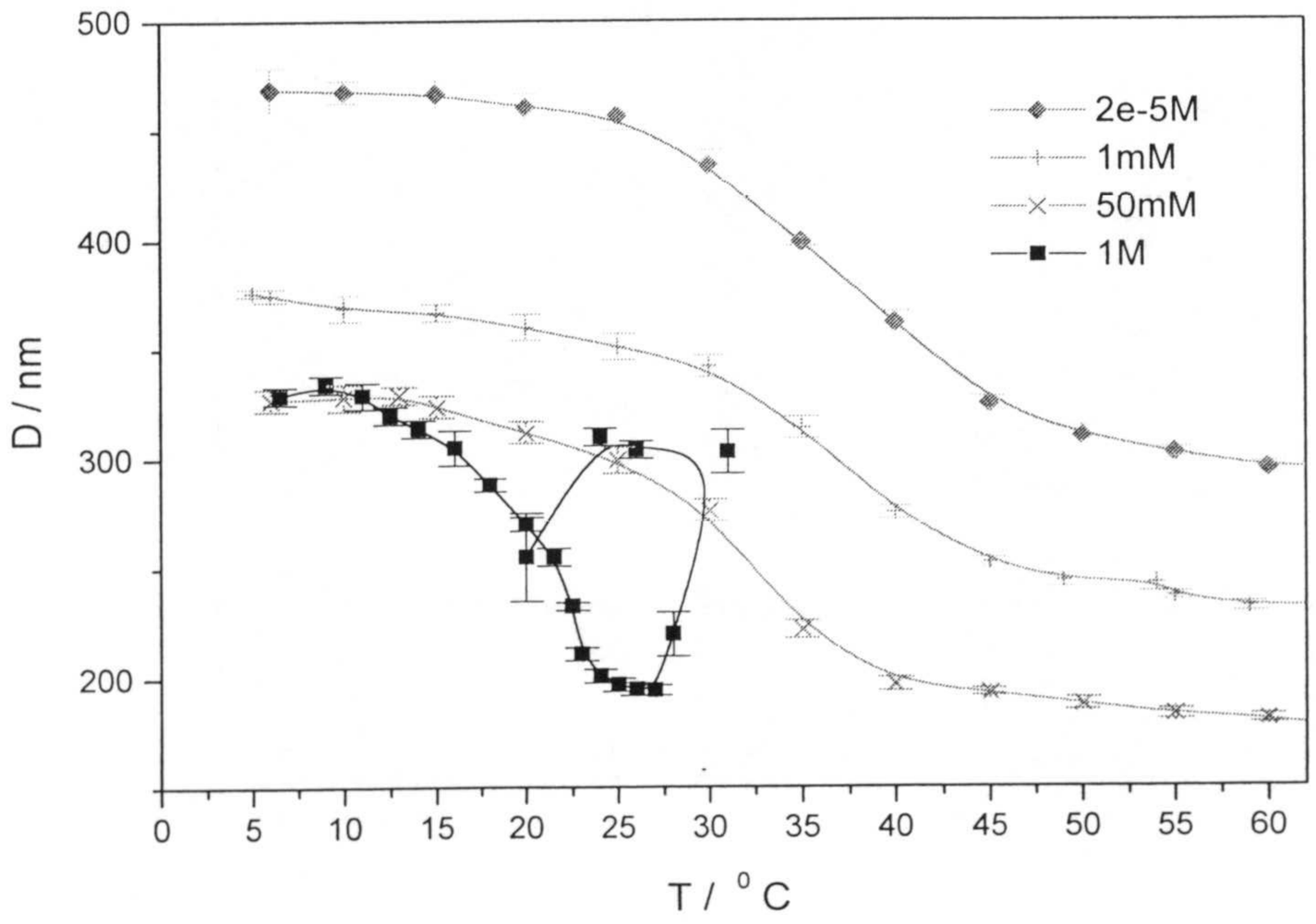


Figura V.22. Floculación reversible.

Sobre estos datos se debe hacer una observación más. En general, las partículas aisladas se expanden o colapsan con relativa rapidez en respuesta a las variaciones térmicas, pero si no se les permite un tiempo para equilibrarse a cada temperatura, pueden presentar histéresis debida a la formación de 'enredos' durante el colapso por calentamiento (Zhu 94). O bien, según una explicación alternativa, la cinética del inflado de las partículas transcurre para escalas de tiempo mayores que la variación de la temperatura. Según un estudio realizado por Tanaka y Fillmore para geles (Tanaka 79), el tiempo característico de inflado es proporcional al cuadrado del tamaño del gel y al coeficiente de difusión de la red. Por tanto, la histéresis observada por algunos autores en ciclos de tamaño en función de la temperatura para partículas aisladas en suspensiones estables, puede explicarse cinéticamente (Saunders 96) y no se observa histéresis tras un tiempo de equilibrio adecuado (Snowden 94).

Para los datos mostrados en la figura las medidas se han realizado esperando sólo el tiempo suficiente para alcanzar la temperatura deseada. Las mismas causas que originan la histéresis en el desinflado de las partículas no pueden extrapolarse sin más al comportamiento de los agregados, pero se debe analizar su influencia. Al enfriar una suspensión floculada se produce la reversibilidad del proceso, las partículas tienden a expandirse, y a la vez a redispersarse como consecuencia del incremento en la solvencia del polímero. Este proceso puede ser más lento que la variación de temperatura. En cualquier caso, la reversibilidad de la agregación no es 'total' para determinadas temperaturas. Esto se aclarará a continuación, al analizar la agregación de una suspensión de partículas de microgel y su reversibilidad.

En la figura V.23 se muestra un seguimiento de la agregación de suspensiones de partículas de microgel mediante espectroscopía de fotocorrelación para diferentes temperaturas. Los datos se han obtenido preparando suspensiones con concentración de sólido de aproximadamente 60 mg/l en un medio 1M. Estas suspensiones se sitúan a la temperatura (constante) indicada para cada curva y se mide el tamaño de partícula continuamente, durante un intervalo de tiempo superior en cualquier caso a dos horas.

Un primer comentario es que para las temperaturas inferiores y tiempos muy cortos se observa que el tamaño no aumenta desde el principio, sino que sufre una pequeña disminución y después se incrementa. Ello se debe a que las muestras se preparan a temperatura ambiente, y al situarlas en la célula termostatizada, inicialmente se tiene un incremento de temperatura que implica como consecuencia más inmediata una disminución de tamaño, pero también las partículas comienzan a agregar, y ese es el fenómeno observado transcurrido los instantes iniciales. A temperaturas superiores la velocidad de agregación ha aumentado, y desde los primeros instantes ya se está detectando la formación de agregados.

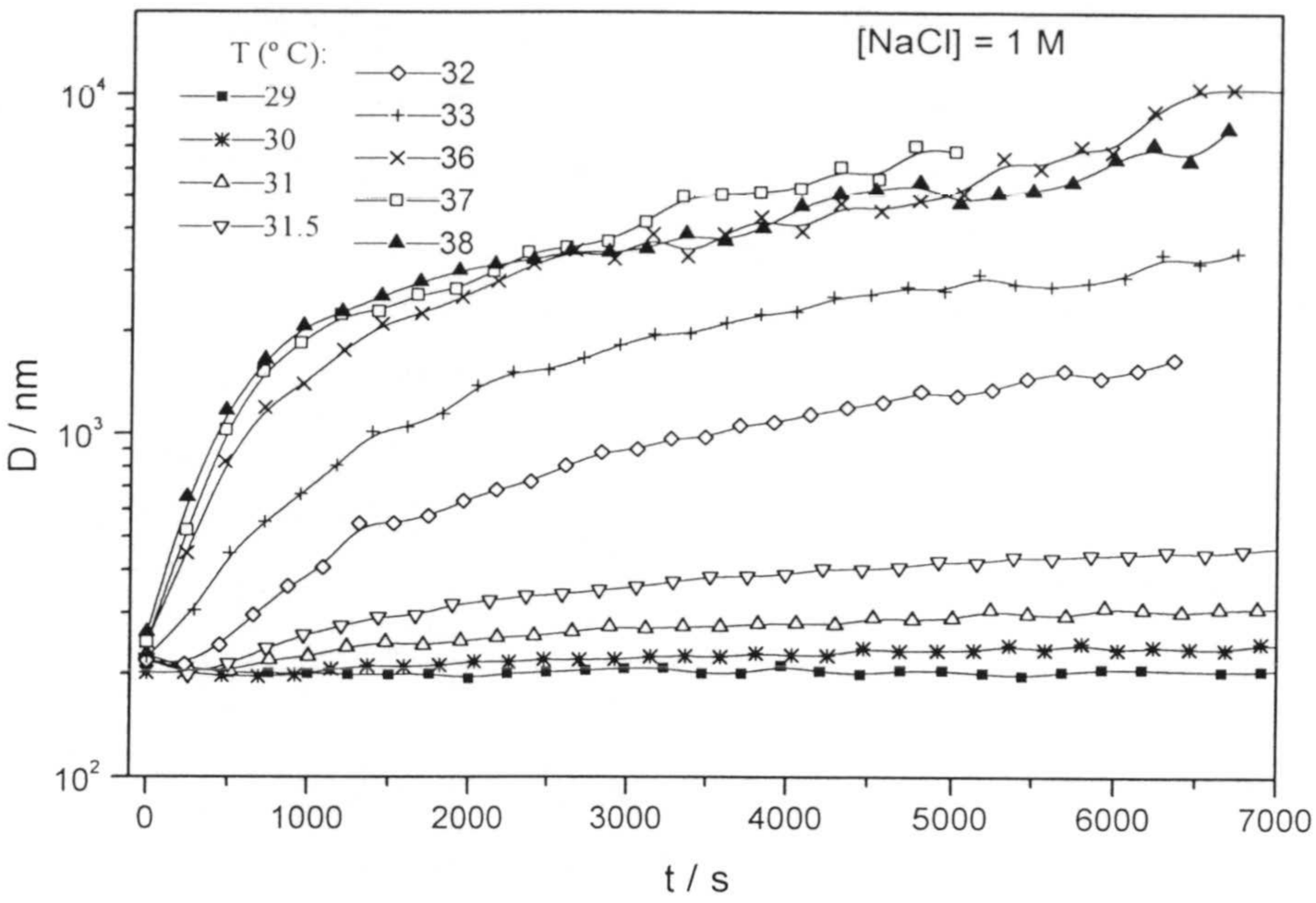


Figura V.23. Tamaño (PCS) en función del tiempo para suspensiones de partículas de microgel a distintas temperaturas.

A las temperaturas inferiores que se muestran, se produce agregación pero ésta es lenta. Para 29° C la curva de tamaños es prácticamente plana, pero a medida que aumentamos la temperatura aumenta también la pendiente, es decir, la agregación se hace más rápida, puesto que el parámetro de solvencia (y por tanto la repulsión estérica) van disminuyendo. A partir de 32° C se produce una clara diferenciación en la forma de las curvas: respecto a la tónica general, hay un salto cuantitativo en los valores de tamaños; la pendiente inicial es ahora mucho mayor y por tanto también lo son los tamaños para tiempos iguales. Por último, para temperaturas superiores a 37° C los valores de tamaños prácticamente coinciden. Se puede considerar que el polímero es completamente insoluble, por lo que desaparece por completo la repulsión estérica y se alcanza un hipotético límite difusivo en la agregación.

En la figura V.24 se representan las pendientes iniciales de las curvas de agregación de la figura V.23 en función de la temperatura, estableciendo una similitud con la representación del factor de estabilidad en la determinación de la c.c.c de una suspensión. En este caso, dicha pendiente es nula para las temperaturas inferiores; a partir de una temperatura crítica (TCF) próxima a los 32° C la pendiente aumenta conforme aumenta la temperatura: está aumentando la velocidad de agregación. Los valores normalizados (cociente entre cada pendiente y la pendiente máxima) señalizados en la misma gráfica por los círculos, sirven para diferenciar tres regiones en lo que respecta a la influencia de la temperatura: por debajo de la TCF el sistema es estable; entre la TCF y un valor en torno a 36-37° C el sistema agrega con velocidad creciente conforme se

incrementa T; y para temperaturas superiores, cambios en la temperatura no provocan cambios significativos en el proceso de agregación.

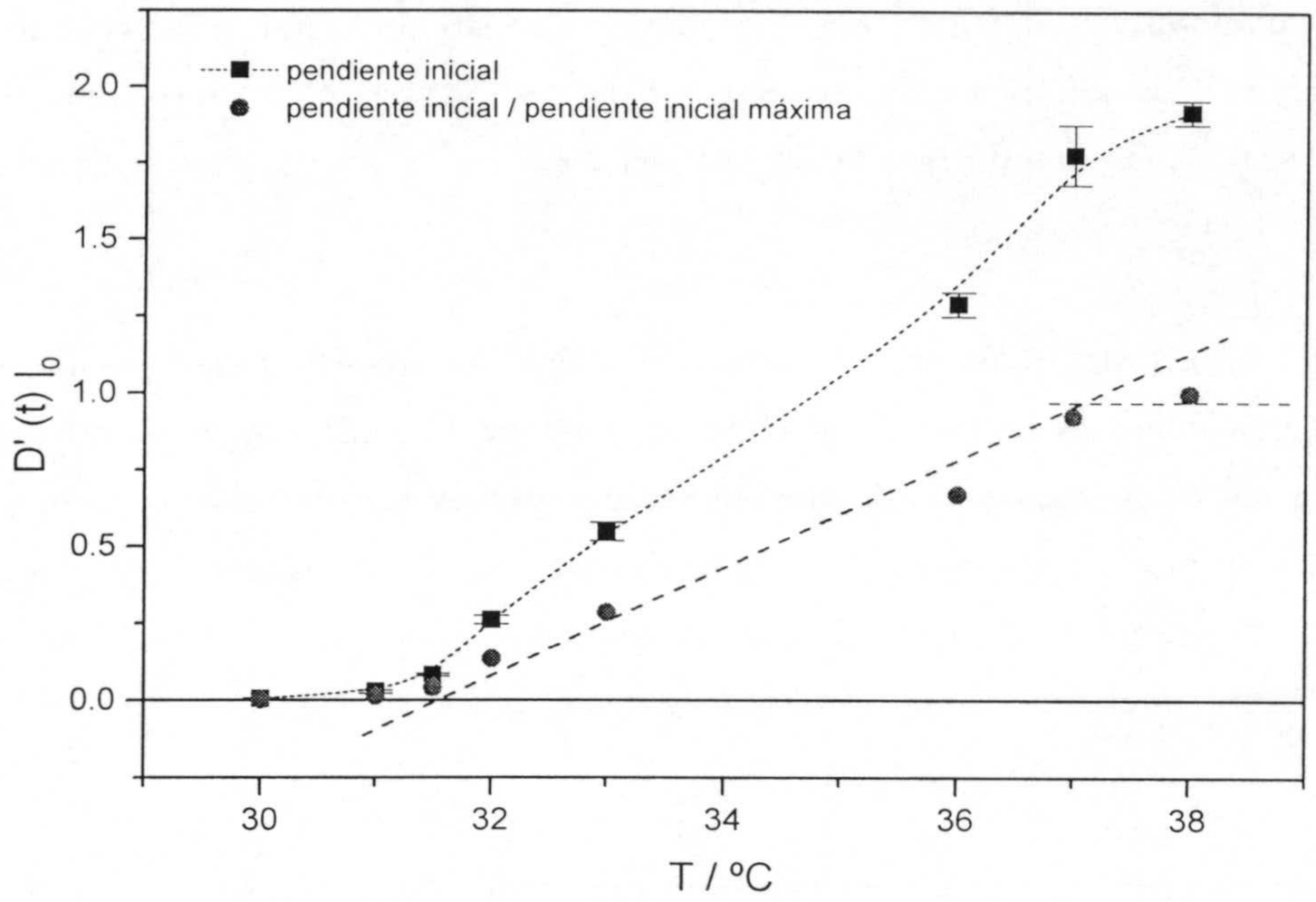


Figura V.24. Pendientes iniciales de las curvas de agregación de la figura V.23.

Los valores de las pendientes iniciales de las curvas de agregación no se corresponden con las constantes cinéticas como en el caso de partículas 'duras', puesto que se tienen cambios de tamaño en las propias partículas, pero deben estar relacionados con la velocidad del proceso de agregación. Y básicamente, la figura V.24 muestra que la velocidad de agregación aumenta al aumentar la temperatura, lo que supone un colapso de la partícula, y por tanto una disminución del potencial repulsivo estérico, que se hará incluso negativo. En conclusión, en un medio 1 M, donde $V_R \cong 0$, el sistema está estabilizado estéricamente, con $V_{osm} > 0$. El aumento de temperatura desestabiliza el sistema por la disminución de V_{osm}, y la velocidad de agregación aumenta conforme disminuye V_{osm}.

La influencia de la interacción estérica en la cinética de agregación para partículas de látex de poliestireno se ha estudiado experimentalmente y mediante simulación (Romero-Cano 00), encontrándose también que el aumento del potencial estérico hace disminuir la constante de formación de dímeros, pudiéndose estabilizar estéricamente un sistema en el que la interacción repulsiva eléctrica se ha apantallado.

Para partículas de microgel no hay prácticamente estudios de este tipo. Mediante cambios en la turbidez se ha visto la floculación del sistema (Snowden 92). Posteriormente se determinó de

forma aproximada la energía de interacción repulsiva (el medio de dispersión era en este caso 0.05 M), y la atractiva de van der Waals (considerando modificada la constante de Hamaker según las expresiones V.42 y V.43), con lo que se obtuvo una energía total de interacción que disminuye con el incremento de temperatura (Snowden 94). Sin embargo no se consideraron las contribuciones elástica y osmótica, ni los cambios en la solubilidad del polímero con la temperatura, de vital importancia en nuestro caso, puesto que la interacción eléctrica se puede considerar totalmente apantallada (medio 1 M).

Para completar el estudio analizando la reversibilidad del proceso de agregación de estas partículas se preparan muestras en las mismas condiciones que las utilizadas anteriormente y se sitúan en un baño termostatizado a 35° C, dejándolas agregar. A continuación cada muestra se inserta en la célula de medida de tamaños a una temperatura inferior, siguiendo el proceso que tiene lugar a dicha temperatura. En todos los casos se produce un descenso brusco del tamaño medido. Los resultados generales se muestran en la siguiente figura.

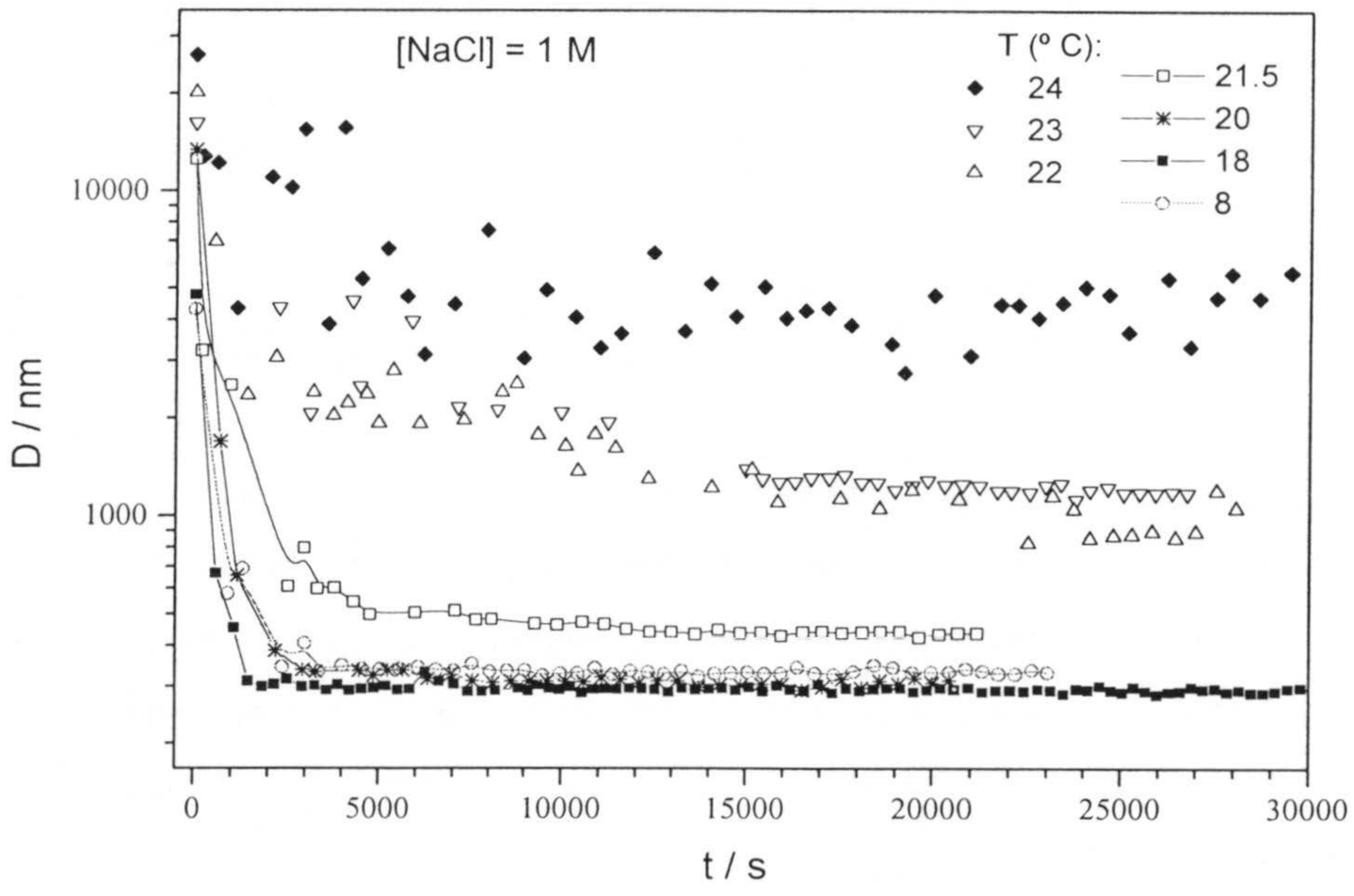


Figura V.25 Tamaño en función del tiempo transcurrido para muestras sometidas a un descenso de temperatura desde 35° C a la temperatura indicada en cada curva de datos.

Respecto a este proceso se tienen una serie de observaciones:

El tamaño medido para temperaturas superiores a 21.5° C presenta muchas oscilaciones, y, aunque decrece al hacerlo la temperatura, no se estabiliza en el valor correspondiente dado en la

figura V.8. La polidispersidad de los valores obtenidos suele estar en torno a 0.4, lo que indica posiblemente presencia aún de agregados.

En segundo lugar, para temperaturas inferiores a 20° C el tamaño sí desciende a su valor correspondiente (el determinado en las medidas reflejadas en la figura V.8). No se muestran todas las curvas en las figura V.25 para no complicar su interpretación y mantener la claridad, puesto que prácticamente las curvas para las temperaturas entre 8 y 18 grados se superponen en esta escala. Si se estudian estos datos de forma aislada, se observa que los valores medidos presentan un claro descenso aunque con pequeñas oscilaciones inicialmente, pero una vez transcurrido un tiempo razonable para reducir los tamaños (unos 30-60 minutos), éstos se estabilizan en torno al valor correspondiente, siendo las medidas de polidispersidad de la muestra bastante más bajas (aproximadamente 0.02 para T < 10° C, 0.05 si T = 18° C y 0.13 para T = 20° C. En la figura V.26 se muestran los valores medios alcanzados para este intervalo de temperaturas, comparándolos con los medidos directamente para una muestra que no ha sido previamente desestabilizada.

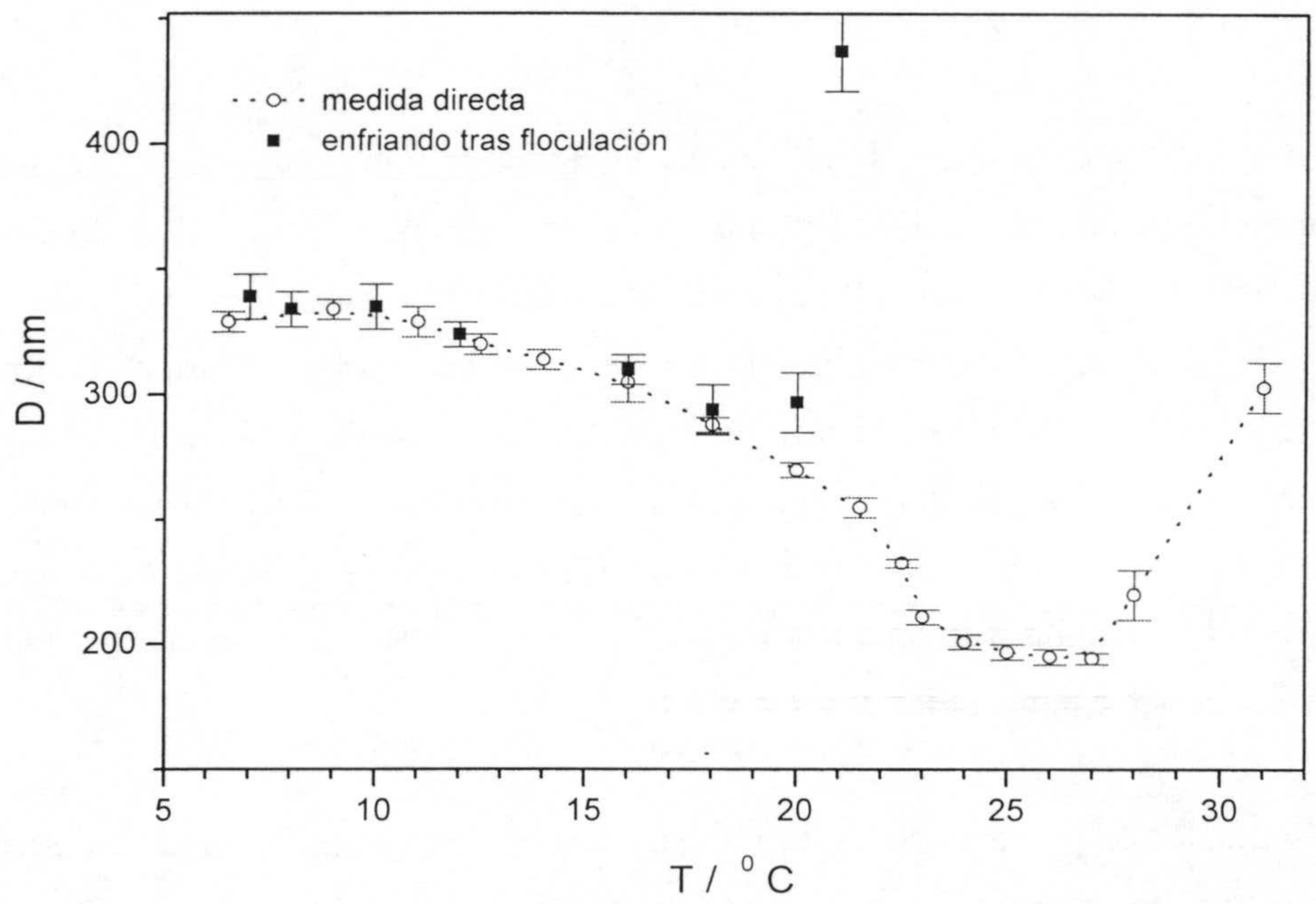


Figura V.26. Tamaño de una suspensión 1 M de partículas de microgel antes y después de la desestabilización.

Se observa que la coincidencia es total hasta los 18° C, pero para temperaturas superiores a los 20° C el tamaño se estabiliza en un valor superior al que le correspondería.

Conviene recordar antes de continuar que estos valores de tamaños, al igual que todos los obtenidos cuando hay agregación en este estudio sobre la estabilidad del sistema, no pueden interpretarse como tamaños promedio de una muestra monodispersa, puesto que la polidispersidad

es muy elevada. De hecho, si para las temperaturas en las que el microgel en un medio 1 M puede reestabilizarse se efectúa un análisis multimodal, sc obtienen varios picos para los datos tomados a temperaturas entre 20 y 25° C. En concreto, para el valor obtenido a 21.5° C el tamño de 437 nm obtenido presenta un valor de 0.4 de polidiapersidad, mientras que, como se ha comentado, la polidispersidad para temperaturas menores de 18° C es inferior a 0.05.

Por tanto se cuestiona aquí la reversibilidad de la agregación. Cuando la temperatura final de enfriamiento es inferior a 20° C, la inversión de las condiciones que causaron la agregación (aumento de temperatura) origina la completa redispersión de las partículas, obteniéndose de nuevo un sistema estable y monodisperso, midiéndose el tamaño original. Para temperatura superior, sin embargo, no se puede recuperar el estado inicial.

En definitiva, para conseguir de nuevo una suspensión estable tal como estaba antes de provocar la agregación, hay que llevarla a una temperatura donde la repulsión estérica sea máxima. Esto sucede en la región inicial descrita en las curvas de tamaño frente a temperatura (figura V.8). Intentaremos profundizar en este aspecto.

El polímero poliNipam, tanto libre como anclado en una superficie, presenta al incrementar la temperatura una transición espontánea en su conformación cambiando de forma lineal a globular. Esta transición para el polímero en disolución ocurre en un intervalo de temperatura de 1 o 2° C por encima de la temperatura θ del polímero, y ocurre durante un intervalo de temperatura más amplio (~20° C) si el polímero está en la superficie de una partícula. Si además el polímero está cargado, la mayor reducción en tamaño tiene lugar al sobrepasarse la temperatura crítica (es decir, al empeorar la solubilidad). En este caso la repulsión eléctrica puede garantizar la estabilidad aun cuando se anule la repulsión estérica. Pero si se apantalla también la repulsión eléctrica el sistema es inestable.

Se ha encontrado que por encima de la temperatura crítica de transición, las cadenas de poliNipam neutro colapsan, pero permanecen estabilizadas estéricamente. La explicación se relaciona con el fenómeno de formación de n-clusters (Wagner 93), que consiste en considerar un intervalo de temperaturas por debajo de la temperatura crítica θ para el cual la interacciones binarias entre segmentos de polímero son repulsivas, mientras que considerando un mayor número, n, de segmentos la interacción resultante es atractiva. Esta situación conduce a la compactación de las regiones internas de los polielectrolitos, mientras que la parte externa permanece expandida, lo que conlleva cierta estabilización estérica.

Además, como se ha comentado anteriormente, para partículas con una capa de polímero en la superficie se ha observado (Zhu 94) que si se mantiene el polímero colapsado durante un

periodo de tiempo y luego se enfría hasta una temperatura inferior a la crítica, el tamaño final es menor que el medido a esa misma temperatura pero antes del calentamiento. Esta histéresis parece estar relacionada con el rápido inflado de la partícula y los 'enredos' producidos durante el periodo en el que las cadenas están en estado colapsado, ya que se habla de formación de 'nudos' durante la transición de forma globular a lineal si ésta tiene lugar rápidamente. En esta contribución (Zhu 94) se encuentra que al enfriar una partícula previamente colapsada, el tamaño crece exponencialmente con el tiempo hasta estabilizarse:

$$D = D_0 + (D_\infty - D_0)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \qquad (V.47)$$

siendo D_0 el diámetro inicial de la partícula (estando el polímero aún colapsado), D_∞ el tamaño final, y τ el tiempo característico de relajación en el inflado. Se encuentra además que el tiempo característico es prácticamente independiente del proceso, mientras que el tamaño final alcanzado, D_∞, depende del tiempo de incubación de las muestras (es decir, de cuánto tiempo permanecieron en estado colapsado) y de la temperatura de incubación.

Concretamente, el tamaño final es menor cuanto mayor haya sido el tiempo de incubación y mayor la temperatura a la que se haya mantenido.

Básicamente, cuanto más se haya favorecido la interpenetración de las cadenas (por haberlas mantenido durante más tiempo colapsadas, o, a igualdad de tiempos de incubación por haber colapsado más la partícula) mayor es la posibilidad de formación de nudos o enganches irreversibles durante la rápida expansión del polímero provocada por el descenso de la temperatura.

Evidentemente, este estudio se hizo para cadenas superficiales de polielectrotito, y para partículas aisladas, no se produce ni se considera agregación.

Pero la información recogida respecto a la formación de n-clusters y la formación de nudos en una capa de polielectrolito es aplicable al caso de partículas de microgel tipo núcleo-corteza, con la importante diferencia de que en este caso la 'corteza' es de cadenas entrecruzadas.

Considerando los datos de reversibilidad en la agregación, se observa que lo más destacado es que al volver a determinadas temperaturas, el agregado se redispersa y las partículas recuperan su tamaño original; pero para temperaturas superiores no se llega al tamaño inicial, la polidispersidad es alta, y aparecen dos o más picos en el análisis multimodal, por lo que la suspensión sigue estando agregada. Se puede hablar por tanto de una temperatura crítica de ruptura del agregado.

Es posible que las partículas interiores del agregado experimenten los fenómenos mencionados respecto de las partículas vecinas, dada la interpenetración de las capas de polímero.

Durante el periodo en el que se mantiene agregada la suspensión se favorece el entrecruzamiento y la atracción entre los segmentos de las cadenas de polímero. Al descender la temperatura, y por tanto aumentar la solubilidad del polímero, las partículas se expanden y tienden a separarse, pero puede seguir existiendo atracción en las zonas interiores de mayor densidad de cadenas (de Gennes 91), e incluso puede haber físicamente ligaduras o nudos que impidan la separación de las cadenas. Solamente cuando la temperatura desciende lo suficiente como para que la solubilidad del polímero aumente bruscamente, la afinidad por el contacto con el solvente supera la atracción interna mencionada entre los segmentos de las cadenas de las distintas partículas. Además el agua penetra en los espacios entre cadenas contribuyendo a disminuir la posibilidad de formación de nudos.

Queda abierta la posibilidad de verificar si esta explicación puede confirmarse mediante un estudio de los potenciales que intervienen. Para realizar un estudio riguroso hay que adaptar las expresiones de los potenciales, pues se tienen una serie de parámetros sobre los que sería necesaria información adicional, como la fracción efectiva de volumen de polímero o el propio parámetro de Flory, y su dependencia con la temperatura.

V.5. Viscosidad

Como ya se ha comentado, los microgeles tienen gran interés e importancia en muchas disciplinas industriales, tales como farmacología, textiles, pinturas, cosméticos... Las propiedades reológicas de las suspensiones son, especialmente en estos campos, de primordial interés.

Las suspensiones concentradas presentan un comportamiento pseudoplástico ('shear thinning'), lo que les da potencial aplicación en el control reológico de fluidos, sobre todo en la industria alimentaria (Dickninson 99), y en la fabricación de pinturas y el recubrimiento de superficies (Bradna 95).

En este último apartado nos planteamos una aproximación básica al comportamiento de suspensiones diluidas en lo que a la viscosidad de las mismas se refiere, buscando las principales diferencias con respecto a lo estudiado para los sistemas modelo, y las posibles estrategias a diseñar para una futura línea de investigación.

V.5.1. Influencia de la concentración de electrolito y la temperatura en la viscosidad del solvente.

En primer lugar incluimos los datos relativos a la viscosidad del solvente. Es importante tener muy claro su comportamiento para interpretar después lo que les pase a las partículas, tanto en lo que respecta a la viscosidad, como en el estudio de la variación del tamaño y del comportamiento electrocinético. De hecho la viscosidad del medio se ha tenido en cuenta en todos los datos relativos a la caracterización básica de estas partículas presentada anteriormente, efectuando las correcciones necesarias debidas a cambios en la concentración de electrolito o en la temperatura.

Viscosidad de disoluciones de electrolitos y su dependencia con la concentración

Desde principios de siglo, se ha intentado determinar la viscosidad de disoluciones diluidas de electrolitos e interpretar los resultados. Las primeras medidas fiables, realizadas por Grüneisen (Grüneisen 05) mostraron, en contra de lo que se había observado previamente, que la viscosidad no es una función lineal la de concentración para disoluciones diluidas. Este es el llamado efecto Grüneisen. Mas tarde se demostró experimentalmente (Jones 29,33) la dependencia de la viscosidad con la raíz cuadrada de la concentración c. La ecuación

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc \qquad \text{(V.48)}$$

denominada ecuación de Jones-Dole, representa bastante bien el comportamiento de disoluciones hasta concentraciones 0.1 N (o concentraciones inferiores si se trata de solventes no acuosos). Los

coeficientes A y B se pueden determinar empíricamente a partir de un ajuste lineal de datos de η_{sp} / $c^{1/2}$ frente a $c^{1/2}$. El coeficiente A cuantifica el témino debido a la interacción iónica (Falkenhagen 34) y suele tener un valor pequeño, del orden de 10^{-3} $(dm^3/mol)^{1/2}$; B se denomina coeficiente de Jones-Dole. Este coeficiente es una propiedad de los iones bastante específica, y suele ser aditivo. En general, además, B > 0, lo que es claro puesto que las partículas (en este caso iones) disueltas provocan un incremento en la viscosidad proporcional a su concentración. Sin embargo B puede ser negativo en agua o ácido sulfúrico, es decir, solventes que pueden formar puentes de hidrógeno. En este caso valores negativos de B suponen que la presencia de los iones conlleva una reducción de pérdida energética.

Para el caso concreto del NaCl, se tiene que $B_{Na^+} = 0.086$ dm^3/mol, y $B_{Cl^-} = -0.007$ dm^3/mol (Lyklema 91), por lo que para este electrolito el coeficiente $B \cong 0.08$ dm^3/mol. El coeficiente $A = 67 \cdot 10^{-4}$ $(dm^3/mol)^{1/2}$ (Harned 58). En esta última referencia se pueden encontrar tabulados los valores de estos coeficientes para distintos electrolitos.

La figura V.27 muestra los datos de viscosidad en función de la concentración de electrolito.

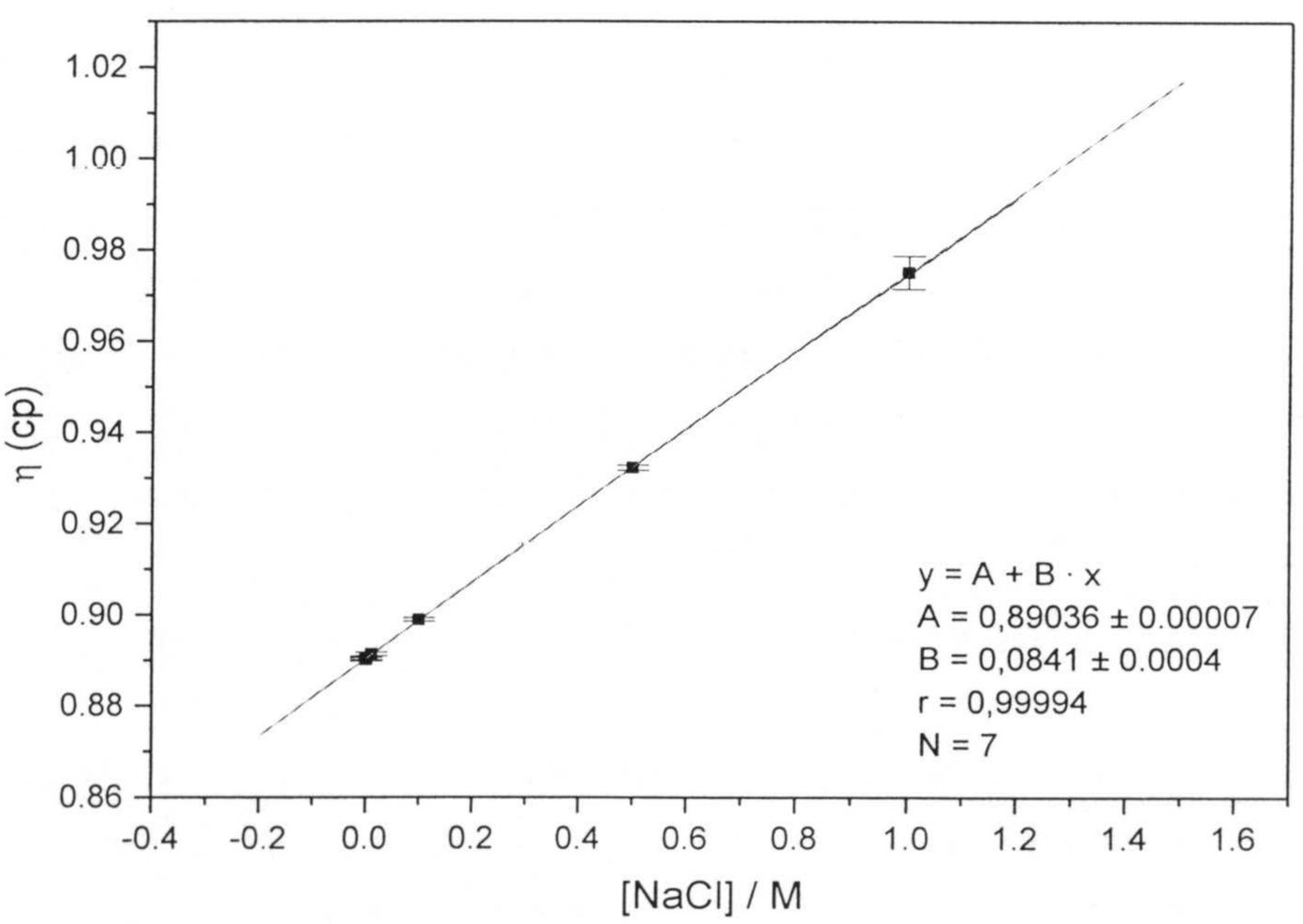


Figura V.27. Viscosidad de una disolución de NaCl a 25°C en función de la concentración de electrolito.

En nuestro caso, aún cuando se trabaje en condiciones de poca concentración de electrolito, tenemos una determinada concentración de sólido y nuestro interés es estudiar la viscosidad de la

suspensión. Por ello los posibles cambios con la concentración de electrolito del solvente (que serán inferiores al 0.5% para baja concentración iónica), no afectan a las medidas. En cambio, sí hay que considerar la influencia del electrolito cuando la concentración de éste es elevada.

Claramente se observa una relación lineal viscosidad-concentración. El término proporcional a $c^{1/2}$ es tan pequeño que no tiene influencia. Un ajuste lineal de los datos proporciona un valor de B=0.095 siendo el coeficiente de correlación r = 0.99998. Ajustando los datos a la ecuación de Jones-Dole se obtienen los coeficientes

$$A = (9 \pm 8)\cdot 10^{-4}\,(dm^3/mol)^{1/2} \quad y \quad B = (0.094 \pm 0.001)\ dm^3/mol$$

con un parámetro de ajuste $\chi^2 = 8 \cdot 10^{-8}$. El coeficiente B obtenido está muy próximo al valor esperado, y no difiere del obtenido suponiendo una relación lineal exclusivamente, es decir suprimiendo el término iónico en la ecuación de Jones-Dole.

En las medidas realizadas en esta tesis doctoral se tiene en cuenta la variación de la viscosidad con la concentración de electrolito tal como se ha obtenido experimentalmente, considerando una relación lineal.

Viscosidad de disoluciones de electrolitos y su dependencia con latemperatura

Puesto que otra variable utilizada en el estudio realizado para las suspensiones de microgel es la temperatura, incluimos un estudio de la variación de la viscosidad del solvente en función de la temperatura, para distintas concentraciones de electrolito.

En líneas generales, la viscosidad de un líquido disminuye, por disminuir las fuerzas intermoleculares, al aumentar la temperatura, pero no se ve afectada por los cambios moderados de presión (aunque aumenta al someter al líquido a presiones muy elevadas).

En general la dependencia de la viscosidad con la temperatura queda bien representada, para un amplio intervalo de temperaturas, por la fórmula semiempírica de Andrade-Eyring (Macosko 94):

$$\eta = K\, e^{E/RT} \qquad (V.49)$$

donde R es la constante de los gases y K y E son constantes características que se determinan experimentalmente para cada líquido simple (o disolución electrolítica). Los valores de E suelen estar comprendidos entre 10 y 30 kJ/mol, para líquidos de moléculas pequeñas; para suspensiones de polímeros también se puede ajustar esta ecuación, teniéndose valores superiores de E (por ejemplo E = 60 kJ/mol para el poliestireno).

En nuestro caso se ha determinado experimentalmente la viscosidad de distintas disoluciones de electrolito (NaCl) en función de la temperatura, lo que se muestra en la figura V.28. Las curvas para distinta concentración de electrolito prácticamente se superponen, por lo que cuando se consideran cambios de temperatura se puede despreciar la influencia de la concentración de electrolito, salvo si ésta es muy elevada, como ya se vió en el apartado anterior.

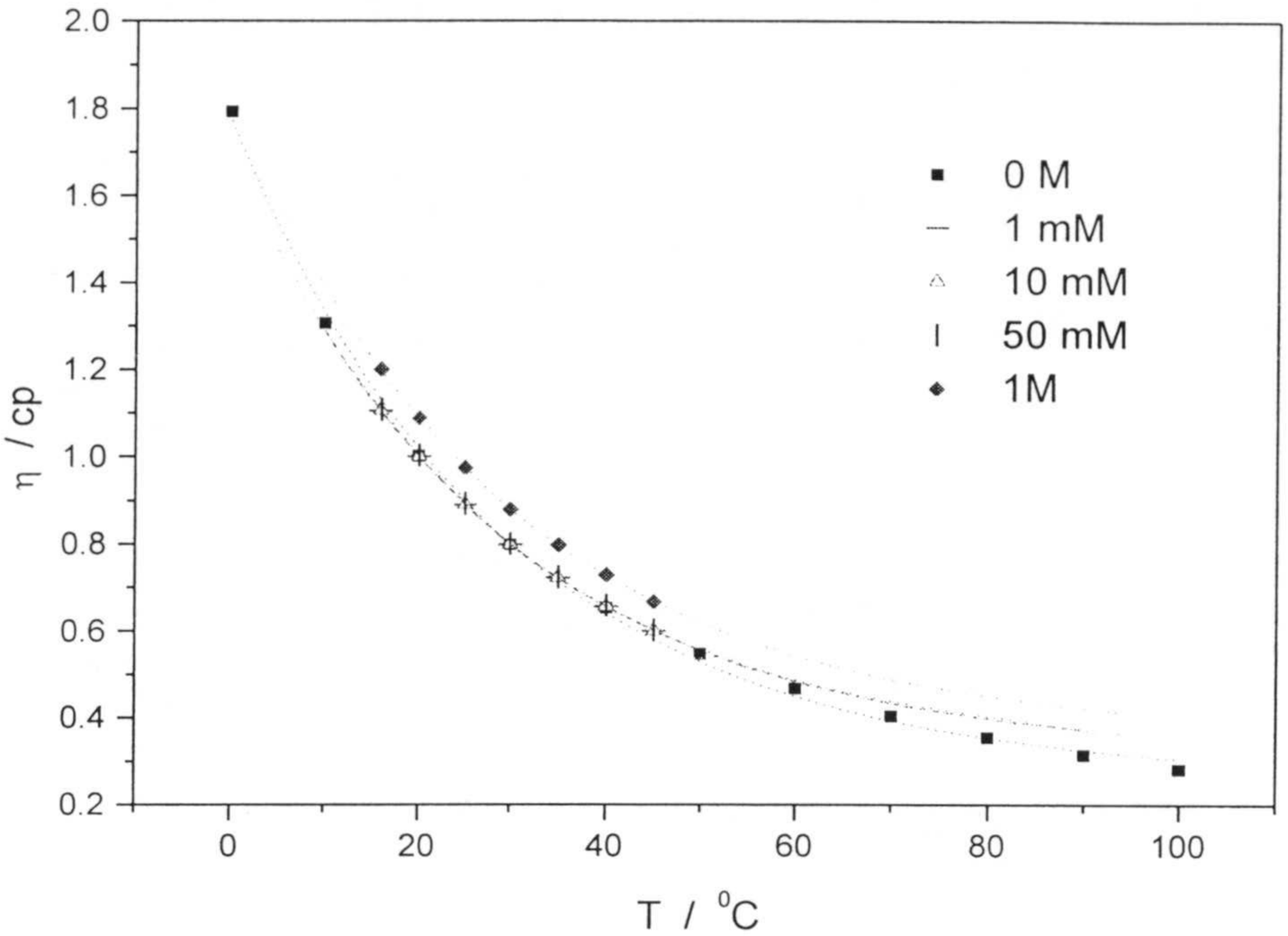


Figura V.28. Viscosidad de disoluciones de NaCl con distinta concentración de electrolito en función de la temperatura.

Los datos experimentales de viscosidad y temperatura se ajustan a la ecuación de Andrade (V.49) con los parámetros de la siguiente tabla:

[NaCl] / M	K	E/R	χ^2
0	0,0010 ± 0,0002	2030 ± 60	1.4e-3
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0370 ± 0,0002	930 ± 16	6E-5
$10 \cdot 10^{-3}$	0,0334 ± 0,0018	994 ± 16	5E-5
$50 \cdot 10^{-3}$	0,0375± 0,0021	928 ± 16	6E-5
1	0,0464 ± 0,0023	891 ± 15	6E-5

Tabla V.1. Resultados del ajuste de las medidas de viscosidad en función de la temperatura, según la ecuación V.49.

Se obtienen valores para E comprendidos entre 7 y 17 kJ/mol, dentro de lo previsto en la bibliografía.

En las medidas realizadas en esta tesis doctoral se tiene en cuenta la variación de la viscosidad con la temperatura tal como se ha obtenido experimentalmente, considerando una disminución exponencial según los parámetros encontrados (tabla V.1).

Por tanto, respecto a la influencia de la viscosidad del sovente en las medidas realizadas se tienen, en resumen, las siguientes consideraciones. En la determinación de tamaños en función de la concentración de electrolito, la viscosidad no aporta cambios significativos; su efecto se empieza a notar a partir de 0.1 M, haciendo ligeramente más pronunciado el tramo descendente final (figura V.6). En cuanto a los cambios de temperatura, la viscosidad ha de ser corregida para temperaturas superiores a 60° C, encontrándose entonces que el tamaño es aproximadamente constante fijada la concentración de electrolito (figura V.8).

Viscosidad de suspensiones de partículas de microgel. Efecto de la concentración de sólido.

El estudio de la Reología de suspensiones coloidales suele centrarse en suspensiones concentradas de partículas 'duras', aunque como se ha comentado, las partículas 'blandas' van adquiriendo cada vez más importancia en la industria. Sin embargo, los trabajos sobre suspensiones diluidas de microgeles son muy escasos en la bibliografía.

El comportamiento característico de las partículas de microgel, en lo que se refiere a la variación del tamaño, determina la reología de las suspensiones. Estos sistemas, tan alejados de lo que se ha venido denominando suspensiones 'modelo', pueden a su vez ser el punto de partida para el estudio de la reología de partículas 'blandas' o deformables encontradas en procesos industriales.

Para las partículas de poliNipam de este trabajo, que podemos considerar tipo nucleo-corteza, es interesante plantearse su comportamiento reológico en el límite de esferas duras, es decir, a elevada temperatura, cuando la partícula está colapsada.

Aunque las suspensiones concentradas de poliNipam presentan un comportamiento pseudoplastico, para alta velocidad de deformación (aproximadamente para valores de $\dot{\gamma}$ superiores a 20 s^{-1}), se alcanza una viscosidad límite constante, independiente de la velocidad de deformación (Kiminta 95). En este trabajo no se trata la influencia de la velocidad de deformación,

sino que se trabaja por encima del mencionado límite (siendo el valor estimado de $\dot{\gamma}$ del orden de 10^3 s^{-1}).

Por otra parte, la viscosidad de una suspensión de microgel aumenta con la fracción de sólido, presentando un aspecto similar a la figura IV.15, pero con valores muy superiores a los obtenidos para suspensiones de partículas 'duras'. Incluso para "baja" fracción de sólido ($\phi < 0.1$) la viscosidad de una suspensión de microgel supera en dos o tres órdenes de magnitud a la viscosidad de una suspensión de, por ejemplo, esferas de poliestireno con la misma concentración.

Una primera explicación a este hecho es que las partículas se encuentran infladas, con agua en su interior, por lo que la fracción efectiva de volumen es mucho mayor de lo que se estima por la fracción de sólido, a diferencia de las suspensiones de esferas duras.

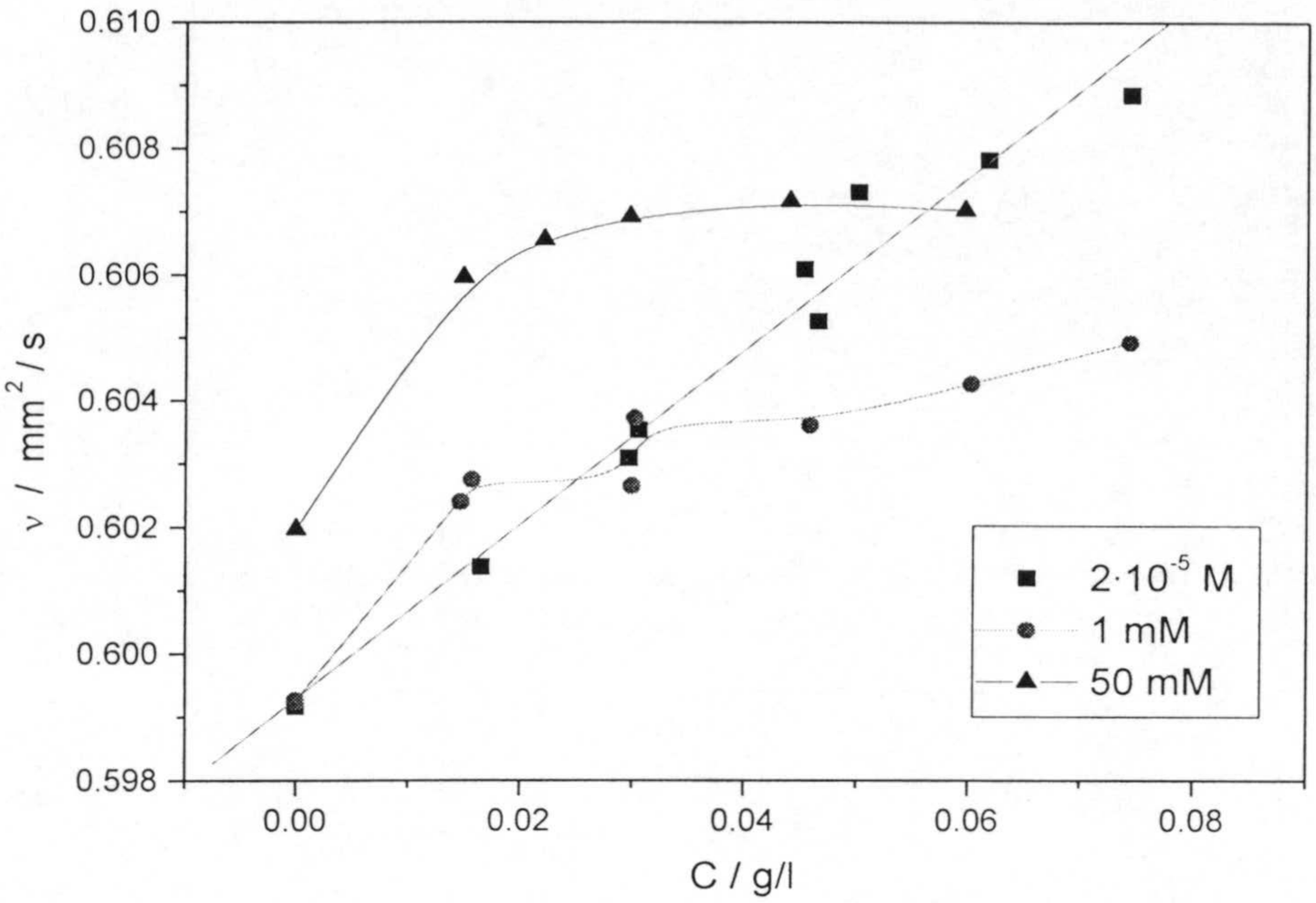
La determinación de la viscosidad de suspensiones de microgeles presenta importantes diferencias e inconvenientes con respecto a lo expuesto para suspensiones de partículas modelo en el capítulo anterior. En primer lugar, la partícula de microgel presenta tamaño y densidad variables. Si fijamos la temperatura y la concentración de electrolito hacemos constantes ambas propiedades, y además el tamaño ya se ha determinado con anterioridad. En segundo lugar, la densidad de la suspensión, dato necesario para el cálculo de la viscosidad dinámica, es función de la densidad de soluto, y ésta, aunque permanezca constante fijadas las condiciones, es, en principio, desconocida. La densidad del poliNipam no está calculada, y para cada caso la densidad de una partícula de microgel dependerá del grado de entrecruzamiento y de inflado.

A continuación se muestra la viscosidad de suspensiones diluidas de microgel en función de la concentración de sólido, para distintas concentraciones de electrolito y temperaturas.

Examinando la viscosidad cinemática (figura V.29) se observa un comportamiento característico independientemente de la temperatura. A 50° C, la viscosidad aumenta linealmente con la concentración de sólido para baja concentración de electrolito ([NaCl] = $2 \cdot 10^{-5}$ M). A esa misma temperatura y [NaCl] = 1 mM se produce en primer lugar un incremento en la viscosidad semejante al anterior, pero a continuación la pendiente disminuye. Por último, si [NaCl] = 50 mM, se tiene el mismo fenómeno pero la pendiente es aún menor, pudiéndose decir que prácticamente la viscosidad no cambia con el contenido de sólido.

La misma serie de experiencias se efectúa para otra temperatura, 35° C, encontrándose un comportamiento similar. En ambas representaciones el incremento de la viscosidad para concentración 50 mM se debe precisamente al electrolito. Para estas temperaturas la máxima variación en la viscosidad entre 0 M y 1 M de concentración no supera un 5% , lo que es coherente

con el intervalo detectado en este caso para la viscosidad cinemática.



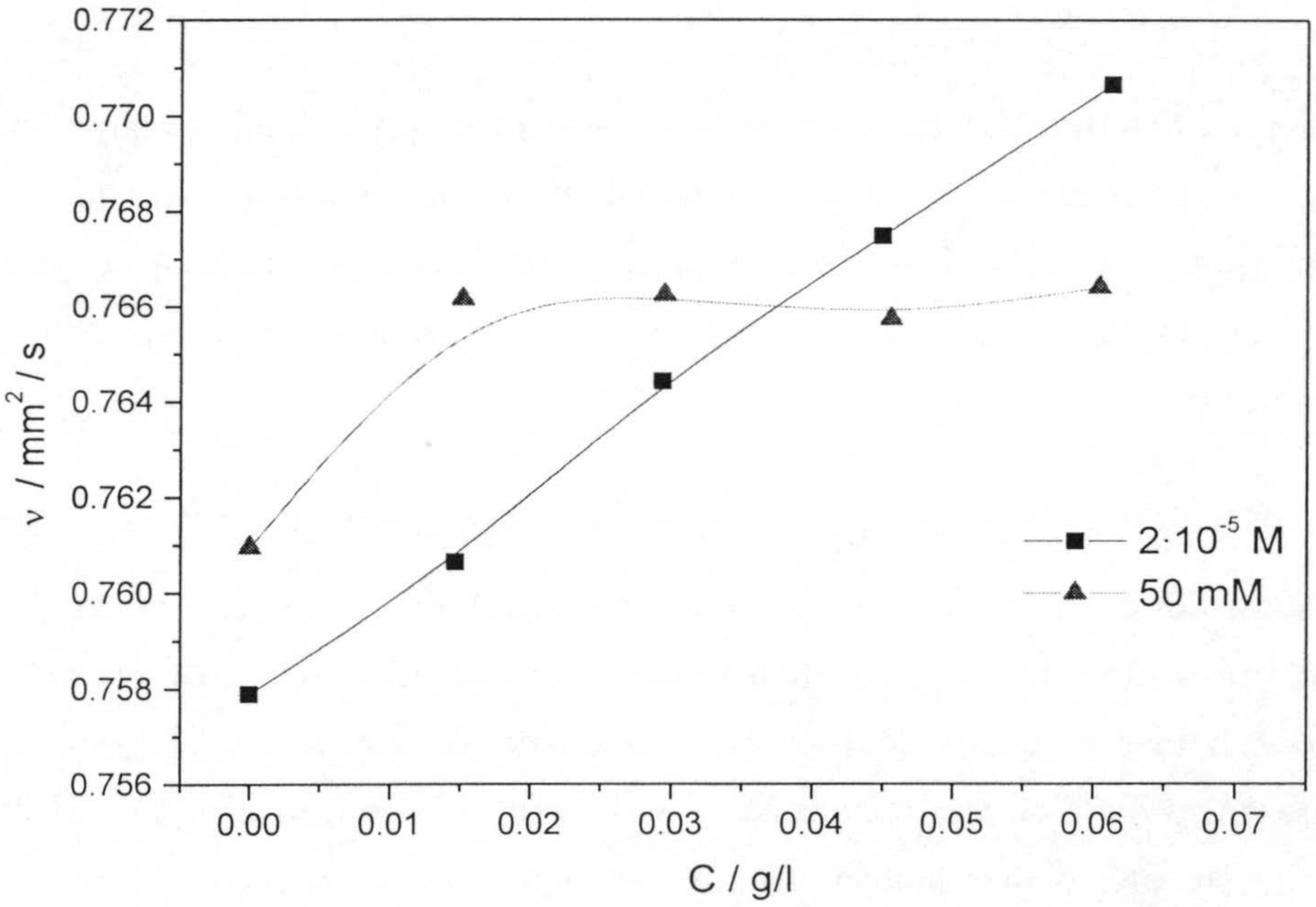


Figura V.29. Viscosidad cinemática en función de la concentración de sólido para suspensiones de microgel, para T=50° C (a) y T = 35° C (b).

Estas tendencias se pueden considerar análogas al comportamiento de la viscosidad dinámica en función de la fracción de volumen de sólido. Asumiendo una densidad de 1.1 g/cm^3 para las partículas en el caso de máxima compresión, se obtienen los datos de la figura V.30, donde se muestra un ejemplo para T = 50° C.

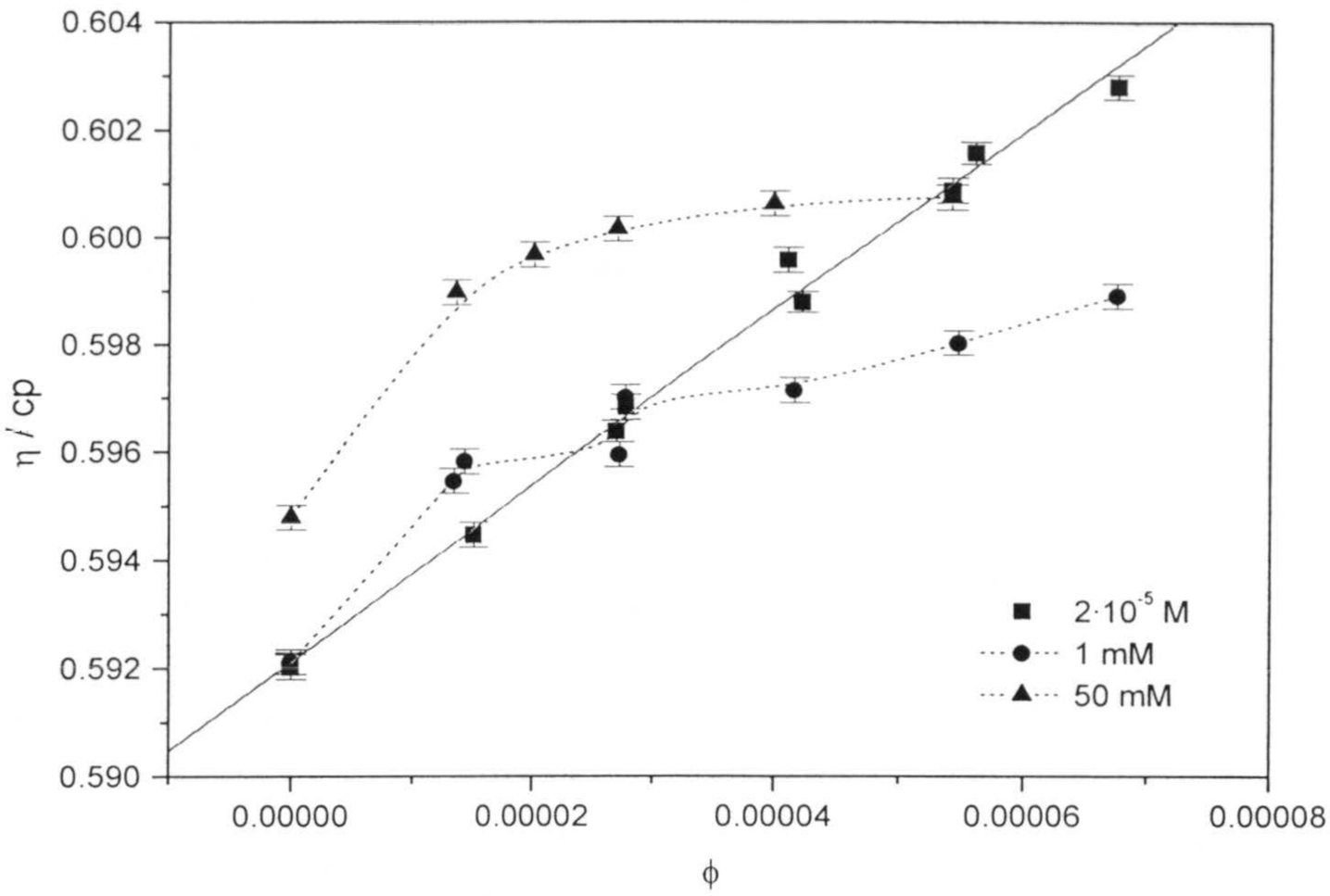


Figura V.30. Viscosidad dinámica en función de la concentración de sólido para suspensiones de microgel a 50° C.

Puesto que no existe linealidad en la relación viscosidad-concentración (salvo en el caso de poca presencia de electrolito) no tiene sentido hablar de la posible existencia del efecto electroviscoso primario tal y como se hizo para los sistemas modelo. Las partículas de microgel, al menos en lo que a este específico efecto se refiere, no se comportan como esferas 'duras' en el límite de alta temperatura.

Pero como a baja concentración de electrolito el comportamiento de la viscosidad sí es lineal, se podría establecer comparación con el caso de esferas duras, con la salvedad, como ya se ha comentado anteriormente, de que se obtiene una pendiente mucho mayor en el caso del microgel. Podríamos hablar entonces de un efecto electro-estérico-viscoso de gran magnitud, originado por la presencia de la corteza deformable. Al aumentar la concentración de electrolito y colapsar la corteza, este efecto disminuiría, lo que efectivamente se encuentra (las pendientes disminuyen).

Por tanto, se observa que la viscosidad, paradójicamente, presenta un comportamiento similar al de esferas duras sólo para baja concentración de electrolito, cuando no está colapsada al máximo. En este caso la viscosidad aumenta linealmente con la concentración de sólido, aunque con mayor pendiente que para el caso de esferas duras..

Para mayor presencia iónica, se produce un cambio brusco en la tendencia de la

viscosidad, aumentando respecto a la del medio al añadir una pequeña fracción de partículas, pero permaneciendo a partir de ahí prácticamente constante aunque se incremente la fracción de sólido. Veremos este comportamiento analizando la viscosidad reducida.

Para polielectrolitos esféricos un incremento en la concentración de electrolito supone una disminución de la viscosidad reducida (Antonietti 96), pero el comportamiento de ésta frente a la concentración de sólido depende de qué concentración de electrolito se tenga. Por otra parte, en ausencia de electrolito, la viscosidad reducida aumenta al diminuir la concentración y el tamaño de partícula.

La viscosidad reducida de las suspensiones estudiadas en este trabajo (figura V.31) presenta también un comportamiento anómalo.

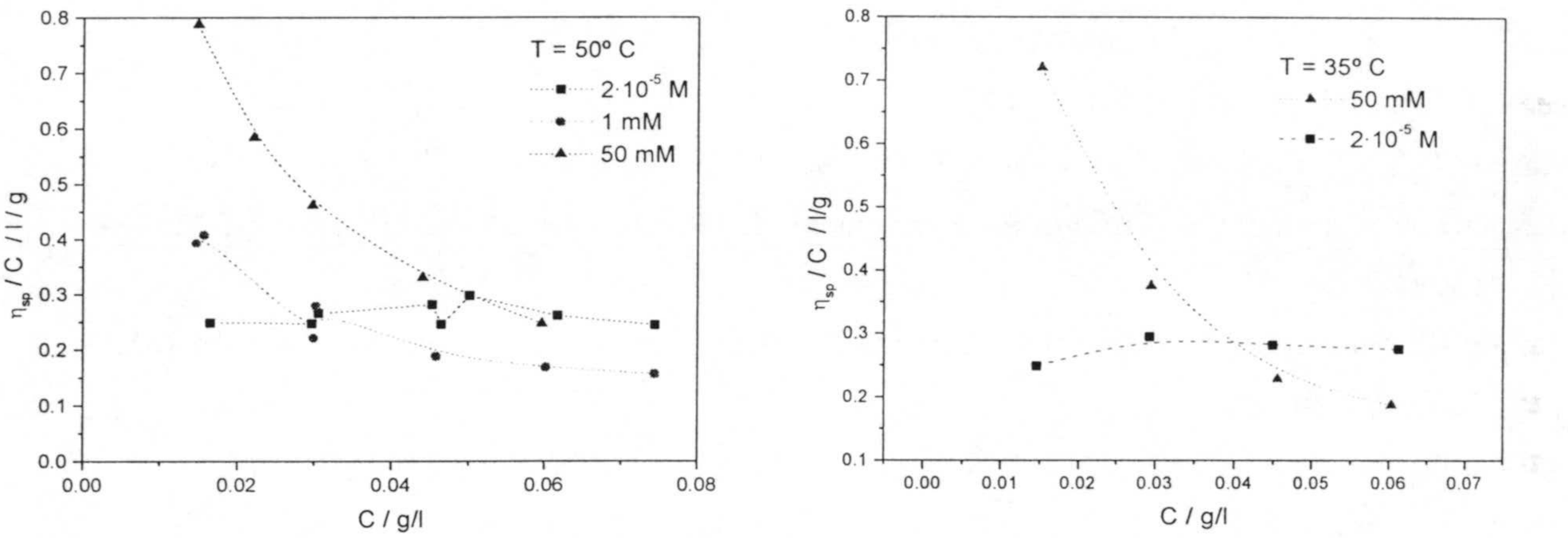


Figura V.31. Viscosidad reducida en función de la concentración de sólido para suspensiones de microgel a 50° C y 35° C.

Para esferas duras la viscosidad reducida debe aumentar linealmente con la concentración de sólido, aunque para concentraciones elevadas la viscosidad aumente en mayor medida. Para polielectrolitos esféricos, la curva viscosidad reducida-concentración presenta un máximo (Ise 98). En nuestro caso, la estructura flexible de las partículas de microgel, dependiente además de las concidiones del medio, proporciona una viscosidad reducida que no se adapta a ninguno de los casos mencionados. Hay pocos estudios sobre este comportamiento (Ise 98, Antonietti 96), por lo que es de gran interés la realización de una investigación detallada sobre el tema, considerando que la determinación de la viscosidad bajo diferentes condiciones y el análisis de las variables que influencian su comportamiento puede aportar información sobre la estructura y la hidrodinámica de la partícula.

REFERENCIAS

Brinkman H.C., *Research* **2**, 190 (1949)

de Gennes P.G., *C.R. Acad Sci Ser 2* **313**, 1117 (1991)

Debye P., Bueche A., *J Chem Phys* **16**, 573 (1948)

Dickinson E., Rodríguez-Patino J.M., *Prodeedings of the conference "Food Emulsions and Foams".* The Royal Society of Chemistry (1999)

Evans R., Napper D.H. *Killoid-Z K Polym* **251**, 329 (1973)

Flory P.J. *J Chem Phys* **17**, 1347 (1949)

Flory P.J., *"Principles of Polymer Chemistry"* Cornell University Press, Londres (1953)

Hamaker H.C. *Physica* **4**, 1058 (1937)

Hermans J.J., Fujita H., *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.* B**58**, 182 (1955)

Hirotsu S., *Phase Transitions* **47**, 183 (1994)

Imai N., Iwasa K., *Israel J Chem* **11**, 223 (1973)

Ise N. *Proc Japan Acad B.* **74**, 192 (1998)

Kiminta D.M.O., Luckham P.F., Lenon, S. *Polymer* **36**, 4827 (1995)

Makino K. , Yamamoto S., Fujimot K., Kawaguchi H., Ohshima H., *Colloid Polym Sci* **272**, 487 (1994a)

Makino K., Yamamoto S., Fujimot K., Kawaguchi H.,Ohshima H., *J Colloid Interface Sci* **166**, 251 (1994b)

Makino K., Suzuki K., Sakurai Y., Okano T., Ohshima H., *Colloids Surf A* **103**, 221 (1995b)

Makino K., Suzuki K., Sakurai Y., Okano T., Ohshima H., *J Colloid Interface Sci* **174**, 400 (1995a)

Mathai K.G., Ottewil R.H. *Trans Faraday Soc* **62**, 759 (1966)

Ohmine I., Tanaka T., *J Chem Phys* **77**, 5725 (1982)

Ohshima H., *Adv Colloid Interface Sci* **62**, 189 (1995)

Ohshima H., Healy T.W., White L.R., *J Chem Soc Faraday Trans* 2 **79**, 1613 (1983)

Ohshima H., Kondo T., *Colloid Polym Sci* **264**, 1080 (1986)

Ohshima H., Kondo T., *J Colloid Interface Sci* **116**, 305 (1987)

Ohshima H., Kondo T., *J Colloid Interface Sci* **130**, 281 (1989)

Ohshima H., Kondo T., *J Colloid Interface Sci* **135**, 443 (1990)

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

Overbeek J Th G, Stigter D, *Rec. Trav.Chim.* **75**, 543 (1956)

Ploehn H. J., Russel W. B., *Adv Chem Eng* **15**, 137 (1990)

Romero Cano M. S., Puertas A. M., de las Nieves F.J., *J Chem Phys* **112**, (2000)

Saunders B.R., Vincent B., *J Chem Soc Faraday Trans* **92**, 3385 (1996)

Snowden M.J., Vincent B., *J Chem Soc Chem Comm*, 1103 (1992)

Snowden M.J., Marston N.J., Vincent B., *Colloid Polym Sci* **272**, 1273 (1994)

Tanaka T., Fillmore D.J., *J Chem Phys* **70**, 1214 (1979)

Vincent B., *J Colloid Interface Sci* **42**, 270 (1973)

Zhu P.W., Napper D.H., *J Colloid Interface Sci* **168**, 380 (1994)

CONCLUSIONES

A continuación se resumen las principales ideas aportadas en esta Tesis Doctoral.

En líneas generales, se aporta una contribución al amplio campo del estudio y caracterización básica de los sistemas coloidales. Se trata con dos tipos de sistemas: partículas de látex de poliestireno de distinta funcionalidad, carga y tamaño, y partículas de microgel.

Para un látex de poliestireno de carga variable, se ha estudiado la influencia de ésta en la movilidad electroforética y, por consiguiente, en el potencial zeta de las partículas.

Para este sistema, tanto el mecanismo de aproximación de coiones como el fenómeno de conducción superficial pueden explicar el comportamiento electroforético, por lo que la teoría de conversión de Dukhin-Semenikhin es adecuada para la obtención del potencial zeta.

Para otro látex con carga constante, el potencial zeta obtenido mediante la teoría de conversión de Dukhin-Semenikhin elimina el máximo obtenido en la movilidad, pero mantiene diferenciadas las regiones delimitadas por dicho máximo mediante un cambio de pendiente.

Este comportamiento se ha obtenido para otros electrolitos, estando la principal diferencia en los valores absolutos de la movilidad.

Para los dos látex estudiados parece improbable la existencia de una capa superficial responsable del máximo en la movilidad.

La caracterización electrocinétca de estos látex se completa con el estudio del efecto electroviscoso primario. El desarrollo en profundidad de las teorías de Booth y de Watterson-White que describen este efecto ha permitido señalar algunos aspectos novedosos. El más destacado es la existencia de un máximo en los valores del coeficiente electroviscoso primario frente a la concentración de electrolito que se ha justificado por la existencia de al menos tres especies iónicas en el medio, teniendo una de ellas mayor movilidad. Este hecho, justificado teóricamente, se ha encontrado también experimentalmente para los dos látex de poliestireno estudiados.

Tenemos que mencionar que los valores del coeficiente electroviscoso primario obtenidos en esta Memoria, son de los pocos resultados aportados experimentalmente en los que se tiene muy buen acuerdo con las predicciones teóricas.

Por último, se han contrastado los dos fenómenos electrocinéticos estudiados, electroforesis y efecto electroviscoso, con la conexión del potencial zeta, para aportar un nuevo enfoque al estudio de la doble capa. Dado que el potencial zeta se obtiene teóricamente de la movilidad, y es un dato necesario para el cálculo teórico del coeficiente electroviscoso, la determinación experimental de éste último ha permitido concluir que el potencial obtenido mediante la teoría de Dukhin-Semenikhin es el que proporciona los valores teóricos del coeficiente electroviscoso más próximos a los obtenidos experimentalmente.

En este trabajo se ha caracterizado también un microgel como ejemplo de partícula flexible tipo red polimérica entrecruzada, de estructura sensible a cambios en el medio. Su comportamiento presenta características novedosas respecto a los sistemas modelo.

La movilidad de las partículas de microgel estudiadas se explica cualitativa y cuantitativamente mediante la teoría de Ohshima asumiendo una estructura tipo núcleo-corteza, y teniendo en cuenta los cambios de tamaño, que afectarán a la densidad de carga y al parámetro de arrastre.

Debido a los cambios estructurales que sufre la partícula al cambiar la temperatura o la concentración iónica, la estabilidad coloidal de los microgeles también presenta ciertas peculiaridades, puesto que la solubilidad del polímero que constituye la partícula cambia con las condiciones del medio. Los resultados muestran la importancia de la interacción estérica y la posibilidad de controlar mediante la temperatura, y de forma reversible, la agregación del sistema.

"There is no spoon…"

Neo