

PROV T/20-200

ONTIENOS DA TE GA, ALFONSO

CURSO 95-96



Biblioteca Universitaria de Granada



01535037

Prov T/20-200

T
17
29

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 29-7-96
ENTRADA NUM. 1618

ADHESIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES SOBRE SUPERFICIES
SÓLIDAS DE INTERÉS TECNOLÓGICO. ASPECTOS CINÉTICOS Y
PREDICCIONES TERMODINÁMICAS.

TESIS DOCTORAL

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 4969054x
Nº Copia 2124375x

ALFONSO ONTIVEROS ORTEGA
Granada, Septiembre 1996

UNIVERSIDAD DE GRANADA
22 JUL. 1996
COMISION DE DOCTORADO

Fernando González Caballero, Catedrático de Física Aplicada, y Juan de Dios García López-Durán, Profesor de Física Aplicada, Universidad de Granada,

CERTIFICAN:

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

**ADHESIÓN DE PARTÍCULAS
COLOIDALES SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS DE INTERÉS TECNOLÓGICO.
ASPECTOS CINÉTICOS Y PREDICCIONES TERMODINÁMICAS.**

ha sido realizado en este Departamento, bajo nuestra dirección, por el Licenciado D. Alfonso Ontiveros Ortega, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Granada, veintidós de Julio de mil novecientos noventa y seis.

Fdo.:

Fernando González Caballero

J.D. García López-Durán

El Doctorando

Alfonso Ontiveros Ortega

a mis padres, Alfonso y Carmen

a mis hermanas Carmen, Esther y Patricia.

A Ana.

Es este el momento de dar las gracias a todas aquellas personas que de forma desinteresada me han ofrecido su cooperación, apoyo y amistad, haciendo de este periodo uno de los más interesantes de mi vida.

Agradezco en particular a D. Fernando González Caballero su sabia tutela, el trato amable y la paciencia que siempre me dispensó. A D. Juan de Dios García López-Durán, mi reconocimiento por sus oportunos y continuados consejos y por las muchas horas que dedicó a este trabajo.

El Prof. D. Angel Delgado Mora, realizó un seguimiento continuo del trabajo realizado. Creo que supo comunicarme la satisfacción del buen hacer, y el entusiasmo necesario para abordar la investigación.

Numerosas aportaciones de éste trabajo se deben a las ideas y sugerencias del Prof. D. Emil Chibowski, de la Universidad de Lublin, Polonia, que me acogió en su departamento para la realización de parte de esta Tesis.

El Prof. D. Manuel Giménez Espinosa, de la Universidad de Jaén, ha sido mi tutor como Becario y ha permitido generosamente que completara esta Memoria durante mi estancia en la Universidad de Jaén.

También quiero agradecer su apoyo y amistad a mis compañeros del grupo de investigación, a María del Carmen, Visitación, Juan, Luis, Pedro, Arturo, Paco, David y Rosario, con quienes he intercambiado opiniones, que me ha servido de ayuda en los muchos momentos de duda.

La financiación de este trabajo ha sido posible gracias a proyectos de Investigación concedidos por la Fundación Ramón Areces y por la DGICYT (PB94-0812-CO2). Agradezco igualmente al Ministerio de Asuntos Exteriores y a la Universidad Marie Curie Sklodowska (Lublin-Polonia) la Beca que me concedieron para financiar mi estancia en esta Universidad.

Al Prof. D. Gerardo Pardo, Director del Departamento de Física Aplicada, quiero mostrarle un reconocimiento especial por brindarme la oportunidad de realizar esta investigación en el Departamento.

ÍNDICE.



ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción.

I.1.	Introducción.	9
I.2.	Adhesión de partículas coloidales sobre superficies sólidas en medio acuoso.	11
I.3.	Antecedentes y aplicaciones.	16
I.4.	Objetivos y plan de trabajo.	27
I.3.	Bibliografía.	31

Capítulo II: Interacciones interfaciales en los procesos de adhesión. Aspectos teóricos.

II.1.	Introducción.	39
II.2.	Interacción electrostática. La doble capa eléctrica.	40
II.2.1.	Introducción.	40
II.2.2.	Parte difusa de la doble capa eléctrica.	41
II.2.3.	Parte interna de la doble capa.	47
II.2.4.	La doble capa eléctrica con simetría esférica.	51
II.2.5.	Fenómenos electrocinéticos. Potencial zeta.	53
II.2.6.	Energía potencial de interacción electrostática.	71
II.3.	Interacción Lifshitz-van der Waals.	76
II.3.1.	Entre átomos y moléculas en el vacío.	76
II.3.2.	Entre fases condensadas.	78

II.4.	Interacciones entre superficies en medio acuoso: las fuerzas de solvatación.	82
II.5.	Estimación de las energías de interacción Lifshitz-van der Waals y ácido base.	94
II.5.1.	Tensión superficial.	94
II-5.2.	Termodinámica de superficies e interfases.	97
II.5.3.	Modelo de van Oss, Good y Chaudhury.	102
II.5.4.	Dependencia con la distancia de la componente ácido-base.	107
Apéndice I	Programa de cálculo de la energía de interacción entre partícula y substrato en medio acuoso	116
Apéndice II	Programa de cálculo de la energía de interacción entre partículas en medio acuoso.	119
II.6.	Bibliografía.	122
 Capítulo III: Cinética de la adhesión.		
III.1.	Introducción.	133
III.2.	Cinética de la adhesión sobre colectores no recubiertos.	135
III.2.1.	Campo de velocidades en el flujo de un fluido.	135
III.2.2.	Cinética de transferencia de masa.	138
III.3.	Adhesión de partículas coloidales sobre lechos porosos ("packed bed").	150
Apéndice III.	Ecuación de transporte de masa en cinética de la adhesión.	161
III.4.	Bibliografía.	170

Capítulo IV: Adhesión de carbonato cálcico sobre vidrio.

IV.1.	Introducción.	175
IV.2.	Interacciones interfaciales entre partículas coloidales y superficies planas.	179
IV.3.	Cinética del transporte de partículas coloidales hacia colectores sólidos.	180
IV.4.	Materiales y métodos experimentales	183
IV.4.1.	Medidas de ángulos de contacto.	192
IV.4.2.	Penetración de líquidos en capa fina.	195
IV.5.	Resultados y discusión.	201
IV.5.1.	Potencial zeta de calcita y vidrio.	201
IV.5.2.	Componentes de la tensión superficial del carbonato cálcico y del vidrio.	203
IV.5.3.	Experimentos de adhesión sobre colector de placa rotatoria: efecto de la temperatura y de la velocidad angular.	215
IV.5.4.	Adhesión de calcita sobre placas de vidrio en presencia de electrolitos. Balance de energías interfaciales.	221
IV.5.5.	Experimentos de adhesión sobre lecho poroso. Balance de energías interfaciales.	225
IV.6.	Conclusiones.	239
IV.7.	Bibliografía.	240

Capítulo V: Adhesión de sulfuro de zinc sobre vidrio.

V.1.	Introducción.	249
V.2.	Materiales y métodos experimentales.	250
V.3.	Resultados y discusión.	254
V.3.1.	Potencial zeta del sulfuro de zinc y vidrio.	254
V.3.2.	Componentes de la tensión superficial del vidrio y del sulfuro de zinc.	258

V.3.3.	Adhesión en presencia de cloruro sódico. Efecto de la fuerza iónica y del pH. Diagramas de energía de interacción.	263
V.3.4.	Adhesión en presencia de electrolitos di y trivalentes. Diagramas de energía de interacción.	283
V.4.	Conclusiones.	298
V.5.	Bibliografía.	299

Capítulo VI: Adhesión de sulfuro de zinc sobre silicio.

VI.1.	Introducción.	303
VI.2.	Materiales y métodos experimentales.	303
VI.3.	Resultados y discusión.	306
VI.3.1.	Potencial zeta del sulfuro de zinc y silicio.	300
VI.3.2.	Componentes de la tensión superficial de Si y ZnS.	309
VI.3.3.	Adhesión de ZnS sobre silicio.	315
VI.3.4.	Discusión de los resultados: energía de interacción partícula-substrato y partícula-partícula.	324
VI.4.	Conclusiones.	335
VI.4.	Bibliografía.	336

Capítulo VII: Conclusiones.

Conclusiones	339
------------------------	-----

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción.

La ciencia de los sistemas coloidales, en la que se puede enmarcar el contenido de nuestra Memoria, tiene sus orígenes -siglo XIX y comienzos del XX- en las investigaciones sobre el comportamiento de los sistemas constituidos por partículas muy pequeñas ($\leq 1\mu\text{m}$). Su desarrollo inicial fue estimulado por las controversias sobre la existencia real de las moléculas. El estudio de este tipo de sistemas, junto con sus aplicaciones tecnológicas y biológicas, dio lugar a algunas monografías, ya clásicas, en las décadas de los años treinta y cuarenta. Sin embargo, el interés sobre este área de la ciencia y la tecnología declinó en muchos círculos científicos después de la segunda guerra mundial, especialmente en los Estados Unidos, a pesar de la continua expansión de sus aplicaciones industriales.

La ciencia de coloides renació en los años sesenta gracias a varios acontecimientos que se reforzaron mutuamente. Aparecieron nuevos problemas tecnológicos tan dispares como, por ejemplo, la fabricación de dispersiones sintéticas para recubrimientos, la necesidad de optimizar la extracción de petróleo, el desarrollo de nuevos combustibles, la contaminación ambiental, la fabricación de nuevos materiales cerámicos, fenómenos de corrosión, biotecnología y procesos de separación de materiales. Además, comenzaron a estar disponibles procedimientos de obtención de suspensiones coloidales formadas por partículas homogéneas en forma y tamaño, y se avanzó significativamente en la comprensión de la mecánica de fluidos coloidales (no-newtonianos). La investigación fue estimulada, además, por los avances en las teorías sobre las fuerzas que actúan entre partículas coloidales y por el desarrollo de nuevas técnicas experimentales que permitieron la determinación directa del tamaño y la forma de las partículas coloidales, así como de las fuerzas atractivas y repulsivas entre superficies separadas por sólo unos nanómetros. Los avances habidos en los últimos treinta años nos autorizan a hablar de la ciencia de coloides como de un área de conocimiento establecida sobre bases consistentes.

Se trata de una ciencia interdisciplinar (o mejor multidisciplinar) cuyos fundamentos se pueden situar en la química y la física de superficies. Parece necesario, no obstante, trazar una línea de demarcación entre la física o la química de superficies y la ciencia de coloides. Las primeras están especialmente interesadas en los fenómenos que ocurren en las interfases, prestando especial atención a su caracterización termodinámica, electromagnética o mecanocuántica, y a las posibles modificaciones de la interfase producidas por fenómenos tales como la adsorción de átomos o moléculas o las sustituciones atómicas de origen natural o artificialmente inducidas (microscopía de efecto túnel). En cambio, la ciencia de coloides está interesada en el comportamiento colectivo de los sistemas en los que el valor de las magnitudes interfaciales es tal que determina las propiedades del sistema en su conjunto.

Ejemplos de fenómenos que dependen del comportamiento colectivo de las partículas dispersas son la dispersión de luz, la estabilidad de los sistemas dispersos (coagulación, floculación, adhesión...) o la respuesta a la acción de un campo externo. Así, la sedimentación es la respuesta a la acción de un campo gravitatorio; las propiedades dieléctricas de sistemas dispersos dependen de la acción de campos electromagnéticos; los fenómenos electrocinéticos son consecuencia del acoplamiento entre campos eléctricos o hidrostáticos y el movimiento de las partículas coloidales; el comportamiento reológico depende de la acción de un campo de esfuerzos cortantes, o la difusión de la existencia de un gradiente de concentración.

No obstante, la frontera que existe entre el conocimiento de las propiedades características de las interfases y el comportamiento colectivo de un sistema disperso -que delimitaría la física o la química de superficies de la ciencia de coloides- ha de cruzarse continuamente en ambos sentidos. El comportamiento del sistema disperso en su conjunto depende de las propiedades interfaciales y, a la inversa, el comportamiento colectivo suministra la información que necesitamos para comprender la configuración de las interfases (ADAMSOM, 1982; HUNTER, 1993; KITCHENER, 1992; RUSSEL y cols., 1989).

Todo lo anterior sugiere la necesidad de caracterizar exhaustivamente las propiedades interfaciales de los sistemas con los que vamos a trabajar para poder interpretar su comportamiento global. En nuestro caso, habremos de conocer con la mayor exactitud posible las características químicas, morfológicas, cristalográficas, termodinámicas y eléctricas de las interfases sólido/disolución implicadas en los procesos de adhesión de partículas coloidales sólidas sobre otras superficies sólidas inmersas en un medio acuoso.

1.2. Adhesión de partículas coloidales sobre superficies sólidas en medio acuoso.

Los sistemas coloidales que cuentan con mayor número de aplicaciones tecnológicas son los que están constituidos por partículas sólidas inmersas en un medio acuoso, es decir, aquellos en los que existen interfases sólido/líquido. Este tipo de interfases son las que se encuentran implicadas en el estudio de transporte de partículas coloidales a través de medios porosos tales como suelos de uso agrícola, procesos de filtración, cromatografía o resinas de intercambio iónico. El mecanismo de transporte y la adhesión o desorción de partículas coloidales sobre el medio poroso vienen determinados tanto por la acción de las fuerzas hidrodinámicas como por el efecto de las fuerzas interfaciales en juego.

En primera aproximación podemos situar el problema de la adhesión de partículas coloidales sobre superficies sólidas dentro del problema general de la estabilidad de sistemas dispersos. Se puede decir que un sistema disperso es estable cuando las partículas que lo constituyen permanecen durante largo tiempo separadas unas de otras; será inestable cuando aquellas se agreguen entre sí produciéndose una disminución del área interfacial total, de modo que el sistema alcance un estado termodinámicamente más estable, ya que la energía libre total del sistema disminuye al hacerlo el área interfacial. La estabilidad de un sistema coloidal S/L depende de la intensidad de las fuerzas existentes entre las superficies de las partículas.

Sin embargo, el problema es algo más complejo si se considera la diversidad de situaciones posibles. En primer lugar, hemos de distinguir entre sistemas constituidos por partículas sólidas de un sólo tipo inmersas en medio acuoso- que llamaremos $S_1/L_3/S_1$ - y los constituidos por partículas de dos materiales diferentes ($S_1/L_3/S_2$). Se habla de homocoagulación cuando se produce la agregación en el primer caso y de heterocoagulación en el segundo (BIJSTERBOSCH, 1987). La situación se complica aún más si tenemos en cuenta que el fluido puede estar en reposo (condiciones pericinéticas) o en movimiento (ortocinéticas), y en este último caso en régimen laminar o turbulento (LASKOWSKI y PUGH, 1992).

En condiciones pericinéticas, la estabilidad de un sistema constituido por partículas coloidales depende exclusivamente del balance entre las fuerzas electrostáticas existentes entre dobles capas eléctricas y las electrodinámicas de Lifshitz-van del Waals (teoría clásica DLVO) y de las fuerzas de origen polar, del tipo ácido-base de Lewis (teoría DLVO extendida). Entrarán en juego cuando el movimiento de agitación browniana de las partículas las sitúe a una distancia suficiente para que puedan interactuar entre sí. Para unos materiales sólidos dados, la intensidad de las fuerzas interfaciales se puede alterar fundamentalmente actuando sobre la fuerza iónica del medio y/o adsorbiendo iones de distinto tipo en las interfases S/L. La situación es bien distinta en condiciones ortocinéticas. La estabilidad del sistema no sólo viene condicionada por el movimiento browniano y la fuerzas interfaciales. En este caso, no se puede despreciar el efecto de las fuerzas hidrodinámicas ni, en el caso de partículas mayores de una micra, el de las gravitatorias o el empuje hidrostático. En la Tabla I.1 mostramos el orden de magnitud de las energías implicadas.

Tabla I.1. Energía de partículas en suspensión debidas a distintos tipos de interacciones (PUGH, 1994; WARREN, 1984).

Tipo de interacción	Energía (en unidades kT) para partículas de tamaño dado		
	0.1 μm	1 μm	10 μm
van der Waals	10	100	1000
Electrostática	0-100	0-1000	0-10000
Movimiento Browniano	1	1	1
Energía cinética de sedimentación	10^{-13}	10^{-6}	10
Energía cinética de agitación mecánica	1	1000	10^6

Si uno de los dos sólidos inmersos en el medio fluido es una superficie sólida (no coloidal), que incluso puede estar estructurada conformando un medio poroso, como es la situación que se nos presenta en la adhesión de partículas coloidales sobre superficies sólidas, la situación es aún más compleja. El mecanismo predominante en el transporte y captura de las partículas coloidales por la superficie sólida viene determinado por el balance entre los siguientes factores: fuerzas inerciales, arrastre viscoso, movimiento browniano, sedimentación, fuerzas de atracción de Lifshitz-van der Waals y electrostáticas. Es posible cuantificar la influencia relativa de estos factores si definimos, como habitualmente se hace para examinar este proceso de transporte y captura, una serie de magnitudes adimensionales en las que intervienen los distintos tipos de fuerzas implicadas. En la Tabla I.2 recogemos los grupos adimensionales que vienen al caso para partículas coloidales de forma esférica que inciden sobre una superficie (colector) también esférica.

Tabla I.2. Grupos adimensionales que incluyen los distintos tipos de fuerzas que intervienen en el transporte y captura de partículas coloidales esféricas sobre superficies sólidas esféricas (colectores) (RUSSEL y cols., 1989).

Grupo adimensional Interpretación física cualitativa	Definición
N° Reynolds Fuerza inercia/Fuerza viscosa en el fluido	$Re \equiv \frac{\rho a_c U}{\eta}$
N° Stokes Inercia/Convección de las partículas	$St \equiv \frac{2}{9} \left(\frac{a}{a_c} \right)^2 \frac{\rho_p}{\rho} Re$
N° Peclet Convección/Difusión de las partículas	$Pe \equiv \frac{6\pi\eta a a_c U}{kT}$
N° de sedimentación Sedimentación/Convección de las partículas	$N_G \equiv \frac{2}{9} \frac{a^2 \Delta \rho g}{\eta U}$
N° de atracción LW Atracción van der Waals/Convección sobre las partículas	$N_A \equiv \frac{A}{9\pi\eta a^2 U} \left(\frac{a_c}{a} \right)^2$
N° interacción electrostática Repulsión electrostática/Atracción LW sobre las partículas	$N_R \equiv \frac{3\epsilon\epsilon_0\zeta\zeta_c a}{2A}$

Esta tabla refleja que la captura de partículas viene afectada por una multiplicidad de procesos. Sin embargo, para valores extremos de algunos de los grupos adimensionales, puede existir un mecanismo dominante que simplifique el análisis. Por ejemplo, los números de Stokes, Peclet y de sedimentación caracterizan el proceso de movimiento de las partículas hasta distancias muy próximas al colector donde las fuerzas coloidales entran en juego. La Fig. I.1 indica las circunstancias en las que la inercia, convección y sedimentación o

difusión son los mecanismos dominantes (cuando el fluido es agua a 25 °C). Cuando el número de Stokes es mayor que la unidad la inercia es el mecanismo de transporte dominante. Para número de Stokes menor que la unidad predominan otros mecanismos. Así, cuando la velocidad del fluido y el tamaño de partícula son tales que $Pe < 1$, la difusión es el principal mecanismo de transporte. Análogamente, cuando $Pe > 1$, la convección o, si $Pe > 1$ y $N_G > 1$, la convección y la sedimentación suministran el empuje necesario. Estos son los criterios que se utilizan para obtener las zonas representadas en la Fig. I.1.

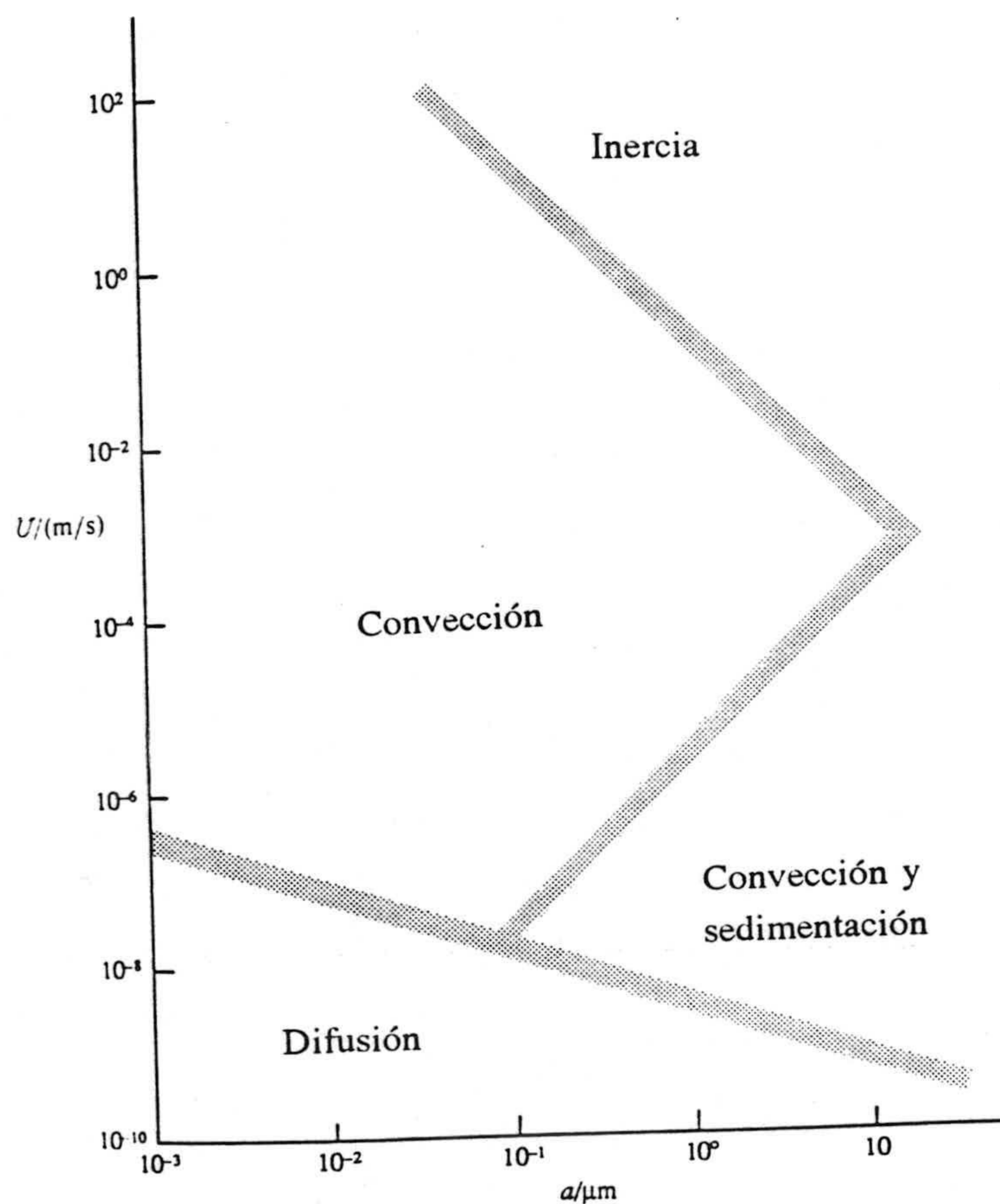


Fig. I.1. Clasificación de los mecanismos dominantes en el transporte de partículas hacia la superficie del colector (RUSSEL y cols., 1989).

Como veremos, en las situaciones experimentales estudiadas en esta Memoria tanto el número de Stokes como el de Peclet son mucho menores que la unidad, por lo que la difusión será el mecanismo dominante en el transporte de las partículas hasta las proximidades de la superficie del colector.

Evidentemente, todo el análisis precedente es bastante impreciso y sólo pretende introducir la complejidad del fenómeno; puede servir de guía para el análisis posterior o para la experimentación. Volveremos sobre ello con mayor profundidad en los siguientes capítulos II y III.

1.3. Antecedentes y aplicaciones.

El estudio de la adhesión y desorción de partículas coloidales sobre superficies colectoras sólidas de distinta conformación ha tenido durante los últimos quince años un desarrollo espectacular, debido tanto a su interés de carácter fundamental como a la existencia de numerosos campos de aplicación tecnológicos.

Su interés de carácter fundamental reside en dos aspectos sobre los que debemos fijar nuestra atención para comprender el comportamiento de una partícula aislada en contacto con una superficie: primero, el estudio de las interacciones fisicoquímicas que mantienen a una partícula adherida sobre una superficie sólida y que determinan la naturaleza y la intensidad del enlace adhesivo entre la partícula y la superficie; y segundo, las interacciones hidrodinámicas debidas al flujo de fluido que transporta a las partículas hacia el colector o bien tiende a romper el enlace adhesivo entre las superficies y desorber las partículas (RYAN y ELIMELECH, 1996; RUSSEL y cols., 1989; YIANTSIOS y KARABELAS, 1995).

En cuanto a sus aplicaciones tecnológicas son muy variadas; cabe citar las siguientes:

* Transporte de sustancias adsorbidas sobre partículas coloidales de arcillas, óxidos metálicos o carbonato cálcico a través de suelos agrícolas y en aguas subterráneas de acuíferos cercanos a depósitos de residuos contaminantes de naturaleza orgánica o radiactiva (PENROSE y cols., 1990; ROY y cols., 1996; RYAN y ELIMELECH, 1996).

* Adhesión y desorción de bacterias sobre superficies de naturaleza orgánica o inorgánica (plásticos, esmalte dental) (MEINDERS y cols., 1995).

* Desorción de partículas coloidales que contaminan la superficie de obleas de semiconductores (RILEY y CARBONELL; 1993).

* Deposición y desorción de óxidos metálicos en instalaciones industriales como centrales nucleares en presencia o ausencia de campos magnéticos (KUO y MATIJEVIC, 1979 y 1980; HAQUE y cols., 1990).

* Adhesión y crecimiento de películas de semiconductores (sulfuros, seleniuros y telururos de zinc y/o cadmio) sobre óxidos metálicos o semiconductores o vidrio, útiles en la fabricación de pantallas fotoluminiscentes y células solares (ANDRITSOS Y KARABELAS, 1994; NICOLAU y MENARD, 1988; RACK y cols., 1996; SUNTOLA, 1993).

* Cromatografía, resinas de intercambio iónico y filtración de aerosoles o hidrosoles través de medios granulares (TIEN, 1989).

* Adhesión de pigmentos de naturaleza orgánica e inorgánica (MCKAY, 1994).

* Formación de depósitos de carbonato cálcico en instalaciones industriales (HOLYSZ y cols., 1994).

* Efecto de la aplicación de campos eléctricos sobre procesos de

deposición de carbonato cálcico (HOŁYSZ y CHIBOWSKI, 1994) o sobre la desorción de contaminantes adheridos sobre medios porosos (suelos) (DENISOV y cols., 1996).

De todos estos campos de aplicación, el que ha despertado mayor atención en los últimos años es el del transporte de contaminantes en aguas subterráneas. Parece demostrado que la velocidad de migración de contaminantes radiactivos, orgánicos, bacteriológicos o víricos a través del subsuelo poroso de los acuíferos naturales resulta notablemente incrementada a causa del transporte de partículas coloidales sobre las que se han adsorbido los contaminantes.

Como dijimos anteriormente (§ I.2), tanto la adhesión como la desorción de partículas coloidales vienen determinadas por el balance de fuerzas hidrodinámicas e interfaciales que influyen en el proceso global de transporte y captura de las partículas por el colector. Los tratamientos teóricos sobre el proceso de desorción distinguen entre las *perturbaciones de tipo químico* y las de *tipo físico* que pueden facilitar la desorción de las partículas coloidales, previamente adheridas sobre la superficie del colector. Las perturbaciones químicas son las que alteran la disolución acuosa por cambios en la fuerza iónica del medio o en el pH, de tal modo que se modifique la intensidad de las fuerzas interfaciales entre adherente y substrato. Entre estas fuerzas se incluyen las interacciones de London-van der Waals y electrostáticas entre dobles capas (teoría clásica DLVO), así como las de origen polar, no-electrostático, del tipo ácido-base de Lewis (electrón-receptor / electrón-donante), ("no-DLVO"), tales como las denominadas "hidrófobas" (atractivas) o de hidratación (repulsivas). Para que una partícula se desorba es necesario que las perturbaciones químicas den lugar a una repulsión neta entre las superficies previamente adheridas. De acuerdo con RUCKENSTEIN y PRIEVE (1976), la velocidad de desorción depende de la barrera de energía potencial existente entre los dos materiales inmersos en el medio acuoso. Cuando ésta va desapareciendo por perturbaciones químicas, la velocidad de desorción aumenta. Un planteamiento análogo cabe enunciar para el proceso de adhesión objeto de esta Memoria; en este caso, las partículas tendrán

que superar la barrera de energía o esta tendrá que desaparecer para alcanzar la distancia mínima de adhesión.

El proceso de adhesión y posterior desorción causado por perturbaciones de tipo químico ha sido estudiado ampliamente, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, en una larga serie de trabajos publicados por el grupo de MATIJEVIC desde 1979 (BAROUCH y cols., 1979; KALLAY y cols., 1986; KALLAY y cols., 1987a y 1987b; KALLAY y MATIJEVIC, 1981; KIHIRA y MATIJEVIC, 1992; KIHIRA y cols., 1992; KUO y MATIJEVIC, 1980; NELLIGAN y cols., 1982; PRIVMAN y cols., 1991; RYDE y MATIJEVIC, 1995) y por RUCKENSTEIN y PRIEVE (1976).

El objetivo de las teorías sobre las perturbaciones físicas, necesarias para producir la desorción (GOLDMAN y cols., 1967; O'NEILL, 1968), es calcular la fuerza de arrastre, originada por el fluido en movimiento, que debe operar sobre la partícula para que el par de fuerzas resultante de las fuerzas adhesivas y de arrastre produzca la desorción. Se han enunciado teorías para tres situaciones diferentes: partículas deformables sobre superficie rígida, superficie de colector deformable y superficie rugosa (RYAN y ELIMELECH, 1996). No volveremos sobre ellas, pues su estudio no constituye objetivo de esta Memoria, dado que hemos actuado predominantemente mediante perturbaciones químicas.

Respecto a las teorías sobre adhesión de partículas coloidales sobre colectores sólidos (o "teorías de deposición y filtración de coloides"), se han estudiado ampliamente los aspectos teóricos de la cinética de transporte y captura de partículas por el colector, y existen numerosos trabajos recientes a escala de laboratorio sobre sistemas modelo. El punto de partida para calcular la velocidad de deposición es analizar el flujo de la suspensión coloidal hacia el colector mediante el método euleriano clásico de la mecánica de fluidos. La ecuación de continuidad o, como se suele llamar en este contexto, ecuación de difusión convectiva (ADAMCZYK y cols., 1983; RYAN y ELIMELECH, 1996) suministra la ecuación fundamental para describir el fenómeno. En esta ecuación

se expresa el flujo de partículas en función de las correspondientes fuerzas que causan el transporte: gradiente de concentración (difusión), velocidad de la partícula inducida por el flujo de fluido (convección) y gradiente de potencial de interacción derivado de las fuerzas externas (coloidales o interfaciales y gravitatorias). Su resolución matemática, introduciendo aproximaciones y/o condiciones de contorno, da lugar a los diferentes modelos matemáticos sobre el proceso de adhesión y captura. Estos se pueden clasificar según el esquema de la Fig. I.2.

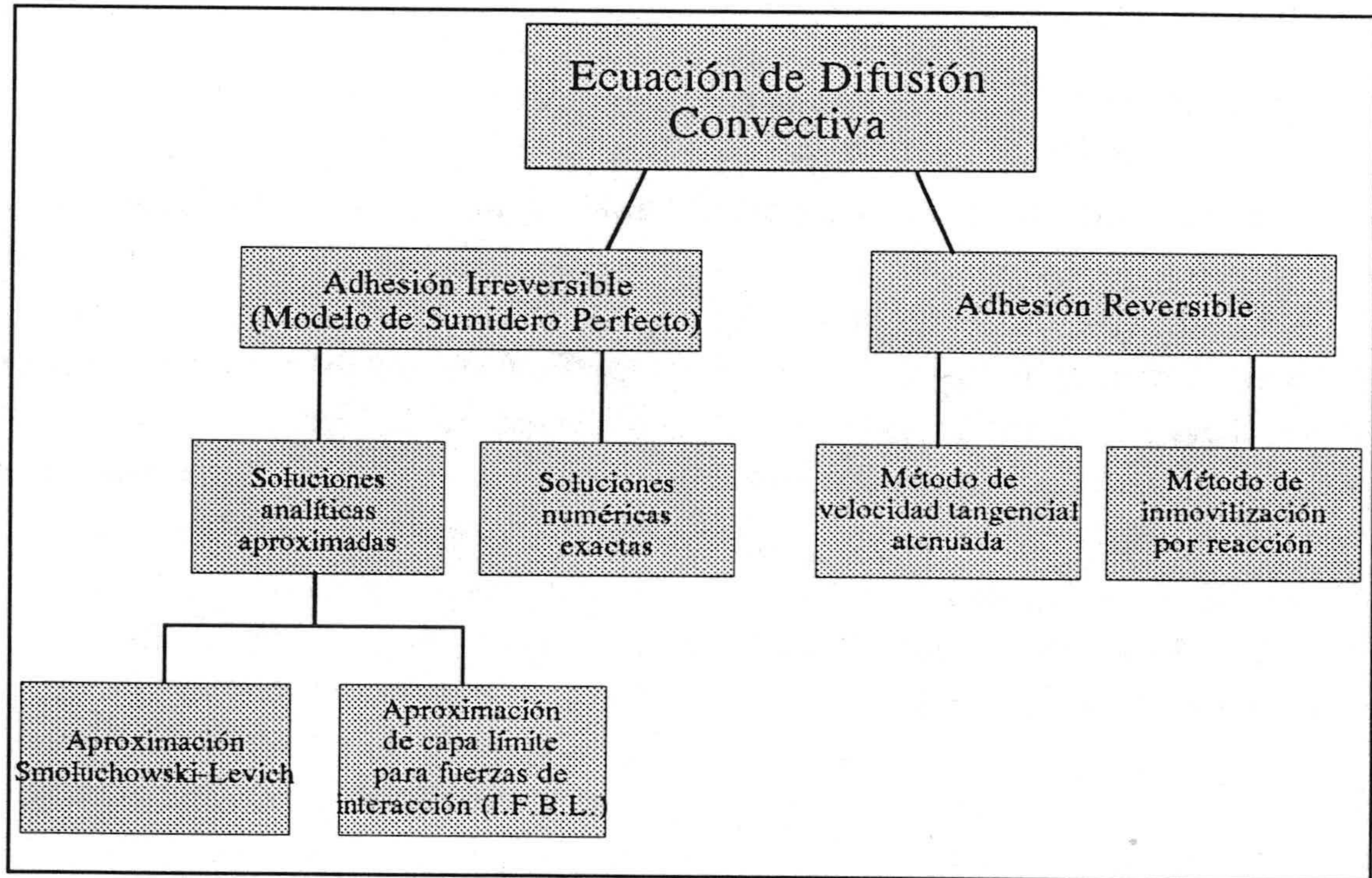


Fig. I.2. Métodos teóricos para estudiar adhesión basados en la ecuación de difusión convectiva (aproximación euleriana). (ADAMCZYK y cols., 1983; ELIMELECH y cols., 1995; RYAN y ELIMELECH, 1996).

El modelo de sumidero perfecto o de deposición irreversible supone que todas las partículas que alcanzan la superficie del colector quedan irreversiblemente inmovilizadas sobre el mismo. Para resolver la ecuación de continuidad se impone la condición de contorno de que la concentración de partículas en suspensión a una distancia cero de la superficie del colector es nula. Se pueden dar dos situaciones bien distintas. La primera, y más utilizada, es suponer que no existe barrera energética repulsiva alguna frente a la aproximación de las partículas al colector, es decir, que sólo existen fuerzas interfaciales atractivas entre adherente y substrato (interacción "hidrófoba"), lo que se conoce como aproximación de Levich-Smoluchowski, que tendremos oportunidad de tratar detalladamente en el capítulo III de esta Memoria. La segunda opción supone que existe una barrera electrostática repulsiva elevada entre dobles capas; se conoce como aproximación IFBL ("Interaction Force Boundary Layer") (ELIMELECH y cols., 1995; TIEN, 1989).

Sin embargo, tanto si se analiza la deposición de partículas en condiciones químicas favorables (Levich-Smoluchowski) como desfavorables (IFBL), existen discrepancias considerables entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales obtenidos sobre sistemas modelo a escala de laboratorio. Resumimos algunos de los trabajos más relevantes en la Tabla I.3.

Tabla I.3. Resumen de algunos estudios representativos de la adhesión de partículas coloidales sobre colectores porosos o colectores formados por disco rotatorio o una cámara de paredes planas y sus principales conclusiones.

Referencia	Colector	Partículas	Disolución	Conclusiones
Gregory y Wishart (1980)	Fibras alúmina	Látex poliestireno. Diám. 172 nm	pH controlado por ácido o base. Fuerza iónica controlada por un tampón	Grandes discrepancias teoría-experimento cuando la carga de colector y partículas es similar. Buen acuerdo con teoría si poseen carga opuesta. Discrepancias atribuidas a la heterogeneidad de carga superficial del colector.
Kallay y cols. (1983)	Esferas de acero inox.	Hematita Diám. 150 nm	Electrolito NaNO_3	Grandes discrepancias teoría-experimento cuando existe repulsión entre dobles capas.
Elimelech y O'Melia (1990a, 1990b)	Partículas vidrio	Látex poliestireno. Diám. 46, 121, 378 y 753 nm	Electrolitos KCl y CaCl_2	Pobre acuerdo entre teoría y observaciones cuando predominan las repulsiones entre dobles capas. Eficiencias de colisión independientes del tamaño de partículas. Se sugieren varias explicaciones para las discrepancias obtenidas.

FitzPatrick y Spielman (1973)	Partículas vidrio	Látex. Diám. entre 0.71 y 21.0 μm .	HNO_3 para variar pH Electrolitos: NaCl y CaCl_2	No existe discusión sobre acuerdo teoría-experimento cuando predomina la repulsión entre dobles capas.
Tobianson y O'Melia (1988)	Partículas vidrio	Látex poliestireno. Diám. 4 y 12 μm .	Ácido o base para regular pH. Electrolitos: NaNO_3 ; NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.	Pobre acuerdo entre teoría y observaciones. Se ofrecen varias explicaciones.
Vaidyanathan y Tien (1991)	Partículas vidrio	Látex. Diám. entre 4.2 y 25.7 μm .	Ácido o base para fijar pH. Electrolito NaCl.	Pobre acuerdo entre teoría y observaciones cuando predomina la repulsión entre dobles capas. Se propone un modelo para heterogeneidad de carga superficial; el modelo reduce las diferencias teoría-experimento.
Hull y Kitchener (1969)	Disco rotatorio. Polimetilmetacrilato	Látex poliestireno. Diám. 0.31 μm .	Electrolitos: NaCl y Dodecil sulfato sódico.	Buen acuerdo teoría-experimento cuando partículas y colector tienen carga opuesta. Grandes discrepancias cuando tienen carga de igual signo. Se propone como causa de las discrepancias la existencia de rugosidades superficiales y heterogeneidad de carga superficial.

Adamczyk y Pomianowski (1980)	Disco rotatorio. Vidrio o Cu_2S	a) CaCO_3 , diám. 1.25 μm . b) BaSO_4 , diám. 0.86 μm .	a) Agente dispersante: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. b) Electrolito: BaCl_2 .	Buen acuerdo sólo en el caso de cargas opuestas.
Meinders y cols. (1995)	Cámara paredes planas. Plástico (PEF o PMMA) o vidrio.	Poliestireno de 736 nm. 3 tipos de bacterias 360, 500 y 730 nm.	Tampón K_2PO_4 , pH 7.	Pobre acuerdo teoría Levich-resultados experimentales. Acuerdo cualitativo aceptable cuando se comparan la variación de la energía de interacción interfacial y los resultados exp. Utiliza la teoría DLVO extendida (modelo van Oss).

Una característica común a todas las investigaciones resumidas en la tabla anterior es que existen serias discrepancias entre las predicciones teóricas y las observaciones experimentales cuando predominan las repulsiones entre las dobles capas eléctricas. La velocidad de deposición y la eficacia de colisión (o factores de estabilidad) calculados a partir de los modelos que incorporan las interacciones previstas en la teoría DLVO clásica son varios órdenes de magnitud menores que los observados experimentalmente. Los resultados experimentales de eficacia de colisión son sensibles a la fuerza iónica del medio y a los potenciales zeta de partículas y colector, pero no en tan alto grado como se predice en la teoría.

Otra discrepancia importante teoría-experimento se refiere al efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de deposición. Los modelos teóricos basados en la teoría DLVO predicen que la eficacia de colisión depende del tamaño de partícula. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que la eficacia de colisión es virtualmente independiente del tamaño de las partículas.

Estas discrepancias son universales y se han obtenido a partir de estudios en los que intervienen una amplia variedad de partículas coloidales y colectores. Entre estos se incluyen partículas brownianas y no-brownianas, partículas de composición química superficial muy diferente (p. ej. óxidos metálicos o látex), colectores de varias geometrías (superficies curvas o planas), y colectores de composición química diferente (p. ej. vidrio, acero o plásticos).

En contraste con la adhesión en condiciones químicas desfavorables, existe un acuerdo relativamente bueno entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales bajo condiciones químicas favorables, es decir, cuando la repulsión entre dobles capas es despreciable o la interacción electrostática es atractiva.

Las dos discrepancias fundamentales entre teoría y experimentos en presencia de barreras repulsivas han sido discutidas ampliamente en una reciente revisión (RYAN y ELIMELECH, 1996). Estas se clasifican en tres tipos: a) heterogeneidad en la carga superficial de los sólidos; b) heterogeneidad física superficial (rugosidad); y c) electrodinámica interfacial.

(a) La heterogeneidad de carga superficial se puede atribuir a la complejidad de la estructura cristalina de los sólidos y a la variación en su composición química superficial o bien a la existencia de impurezas superficiales. Esta causa de las discrepancias teoría-experimento ha sido apuntada desde hace tiempo (BOWEN y EPSTEIN, 1979; GREGORY y WISHART, 1980; HULL y KITCHENER, 1969). Estos autores proponían que la adhesión ocurre preferentemente sobre los sitios más favorables, dando lugar a una velocidad de adhesión inicial mucho más rápida que la predicha por la teoría DLVO sobre la base de un valor de potencial zeta medio de la superficie del colector. KIHIRA y cols. (1992) han demostrado que los factores de estabilidad experimentales se aproximan a los teóricos cuando se tiene en cuenta la naturaleza discreta de la carga superficial. SONG y cols. (1994) han desarrollado una teoría general que tiene en cuenta la distribución de carga, según dos modelos alternativos: uno que

supone una distribución aleatoria (continua) de carga y otro que distribuye la carga de forma discreta en varias zonas internamente homogéneas. Han demostrado que los menores grados de heterogeneidad de carga en el colector se corresponden con velocidades de deposición de varios órdenes de magnitud mayores que en superficies similares en las que no existe heterogeneidad de carga. Aún más, la dependencia de la velocidad de deposición con la fuerza iónica del medio se hace marcadamente menos sensible cuando aumenta el grado de heterogeneidad superficial. Sin embargo, el principal problema es que no existen por ahora métodos para caracterizar la distribución real de sitios cargados sobre superficies granulares.

(b) La segunda causa de discrepancia que mencionábamos (rugosidad superficial) puede producir fuerzas tangenciales que provoquen la inmovilización de las partículas en la superficie del colector, así como una distribución no homogénea de energía de interacción interfacial, puesto que el radio del colector es uno de los factores que determinan la intensidad de las interacciones electrostáticas y de van der Waals (v. Cap. II). Este efecto sobre la cinética de adhesión ya fue propuesto por HULL y KITCHENER (1969) y MARSHALL y KITCHENER (1966). REERINK y OVERBEEK (1954) habían sugerido anteriormente que la energía de interacción total entre dos partículas puede venir determinada más por el radio de curvatura de las irregularidades superficiales que por la curvatura de las partículas que interaccionan. Más recientemente, SHULEPOV y FRENS (1995) han propuesto un modelo para explicar el efecto de la rugosidad superficial sobre el factor de estabilidad en coagulación lenta browniana. Su análisis demuestra que la insensibilidad de los factores de estabilidad experimentales hacia el tamaño de partícula se puede atribuir a la rugosidad superficial. Sin embargo, Shulepov y Frens no tienen en cuenta otros factores como la influencia de la heterogeneidad de carga superficial sobre la cinética de coagulación. En el momento actual no existen teorías generales disponibles que permitan predecir la velocidad de deposición sobre superficies rugosas.

(c) Electrodinámica interfacial. DUKHIN y LYKLEMA (1987) y VAN LEEUWEN y LYKLEMA (1987) han propuesto que se puede encontrar una explicación para la aparente insensibilidad de la estabilidad de los coloides frente al tamaño de las partículas si se considera la dinámica de la interacción entre dobles capas. Según estos estudios el grado de reajuste lateral de la carga superficial durante la interacción viene determinado por el arrastre hidrodinámico. Se postula que la fuerza de arrastre puede contrarrestar el efecto del tamaño de las partículas sobre la eficacia de colisión y deposición, puesto que aquella depende del tamaño de partícula.

Tenemos, en definitiva, tres efectos que pueden afectar los factores de estabilidad y la eficacia de colisión: heterogeneidad superficial de carga, rugosidad superficial y electrodinámica de dobles capas que interaccionan. El acoplamiento entre los tres factores complica extraordinariamente el análisis teórico del problema de la estabilidad coloidal; en el momento actual no existen teorías adecuadas que traten cuantitativamente su efecto conjunto.

1.4. Objetivos y plan de trabajo.

Podemos dividir nuestro trabajo en dos partes bien diferenciadas. En primer lugar abordaremos, en los Capítulos II y III, los elementos teóricos necesarios para analizar y discutir nuestros resultados experimentales. Estos se presentarán, en segundo lugar, a lo largo de los Capítulos IV, V y VI.

En el Cap. II expondremos los modelos sobre interacciones interfaciales entre dos superficies de materiales sólidos diferentes inmersas en una tercera fase acuosa.

Para obtener las expresiones matemáticas que describen las interacciones electrostáticas (EL), se expondrán los modelos electroquímicos sobre la doble capa eléctrica (d.c.e.) formada en torno a una superficie sólida inmersa en una

disolución acuosa de electrolitos inorgánicos. Nuestro objetivo será obtener la ecuación de la energía de interacción (ΔG_{132}^{EL}) entre una partícula coloidal de geometría esférica (1) y otra superficie plana (2) a través del medio acuoso (3) existente entre ambas, en función de la distancia de separación entre las correspondientes interfases sólido/líquido, conocidos los potenciales eléctricos superficiales, el radio de las partículas coloidales, la constante dieléctrica y la fuerza iónica del medio acuoso.

El potencial superficial necesario para obtener la energía de interacción EL es el llamado potencial de la capa difusa, o potencial existente en la superficie de separación entre la parte interna y difusa de la d.c.e. El valor del potencial de la capa difusa no es experimentalmente accesible, por lo que supondremos, como es habitual, que es aproximadamente igual al llamado potencial electrocinético o potencial zeta (ζ). Este es el potencial eléctrico existente en el plano de deslizamiento o cizalladura entre una superficie sólida que se encuentra en movimiento relativo respecto a la fase líquida en la que está inmersa. El potencial zeta se puede estimar a partir de medidas experimentales directas en los llamados fenómenos electrocinéticos. En concreto, mediremos la movilidad electroforética, μ_e , o velocidad de las partículas coloidales por unidad de campo eléctrico aplicado, obtenida en medidas de electroforesis. Necesitaremos, por ello, exponer los modelos teóricos pertinentes para estimar el potencial ζ a partir de μ_e .

En cuanto a la interacción de Lifshitz-van der Waals (ΔG_{132}^{LW}), nuestro objetivo será obtener la ecuación que expresa su dependencia con la distancia entre superficies distintas (esfera-plano) a través del medio acuoso. Para ello, será necesario estimar la constante de Hamaker en los sistemas que utilizaremos. La obtendremos a partir de medidas de tensión superficial de las tres fases en juego, utilizando el modelo termodinámico enunciado por van Oss y cols. Según éste, la tensión superficial de un material se puede descomponer en dos términos aditivos, uno que contempla la contribución LW (γ^{LW}) y otro la denominada ácido-base (γ^{AB}), en sentido de Lewis o electrón receptor-electrón donante. Conocida la componente γ^{LW} de las fases en contacto se puede calcular la

constante de Hamaker.

La energía total de interacción partícula-substrato se obtendrá mediante el denominado modelo DLVO extendido, que considera, junto a las interacciones EL y LW, fuerzas de interacción usualmente de corto alcance, que aparecen por razón de interacciones de tipo ácido-base de Lewis. De nuevo, es posible estimar la intensidad y la dependencia de estas fuerzas con la distancia utilizando el modelo termodinámico de van Oss.

El Cap. III se dedica a exponer la teoría cinética del transporte de partículas coloidales hacia colectores sólidos de distinta conformación. Dedicaremos especial atención a los colectores constituidos por una placa rotatoria y al colector poroso formado por partículas empaquetadas en el interior de un cilindro. De igual modo centraremos nuestra atención en el transporte de partículas brownianas inmersas en un fluido que fluye en régimen laminar, cuando predominan las fuerzas difusivas sobre las convectivas, las inerciales y las gravitatorias. Expondremos el modelo de deposición irreversible o modelo de sumidero perfecto, para obtener las ecuaciones analíticas de la aproximación de Levich-Smoluchowski, que son las más frecuentemente utilizadas. Ello nos permitirá contrastar las predicciones teóricas de este modelo cinético con nuestros resultados experimentales.

En el Cap. IV presentaremos los resultados de adhesión de partículas sintéticas de carbonato cálcico sobre vidrio. En este caso, trabajaremos con dos colectores diferentes: una placa de vidrio rectangular que gira a velocidad angular constante en el seno de la suspensión de partículas coloidales de carbonato cálcico y otro formado por partículas de vidrio (de tamaño mucho mayor de las de CaCO_3) empaquetadas en el interior de una capilar cilíndrico de vidrio, a través del que circula la suspensión acuosa. Para ambos colectores, trataremos de justificar las variaciones de la cantidad adherida, y las discrepancias respecto de las predicciones de la teoría de Levich-Smoluchowski, a partir de las variaciones provocadas en las fuerzas interfaciales; o bien, en su caso, por las transiciones de

régimen de flujo de laminar a turbulento.

En el Cap. V estudiaremos la adhesión de partículas coloidales sintéticas de sulfuro de zinc de forma esférica y tamaño homogéneo sobre un colector poroso de vidrio, semejante al utilizado en el capítulo anterior. Se contrastarán los resultados experimentales de cantidad adherida con los previstos por la teoría cinética y se justificarán las discrepancias sobre la base de las modificaciones habidas en las fuerzas interfaciales, tanto a la luz del modelo clásico DLVO como del DLVO extendido.

En el Cap. VI se estudiará la adhesión de partículas coloidales de ZnS sobre un colector poroso conformado por partículas de silicio empaquetadas en un capilar cilíndrico de vidrio. En este caso las partículas de ZnS se obtuvieron por trituración de una muestra comercial; se trata, por tanto, de la situación experimental menos ideal de todas las estudiadas. Como veremos, es necesario realizar una rigurosa caracterización previa de las propiedades termodinámicas superficiales del substrato (Si), según el grado de oxidación superficial del mismo, con objeto de efectuar los experimentos de adhesión en condiciones reproducibles. Se estudiará el efecto del pH y de la fuerza iónica del medio, así como de la adición de electrolitos mono, di y trivalentes. A diferencia de lo realizado en los dos capítulos anteriores, se analizará en éste, además, el efecto sobre la adhesión de la aplicación de un campo eléctrico alterno en el dominio de las radiofrecuencias. También contrastaremos nuestros resultados con las predicciones de la teoría cinética y las de la teoría de estabilidad coloidal (modelo DLVO extendido).

Finalmente, el Capítulo VII estará dedicado a exponer las conclusiones más relevantes de nuestro trabajo.

I.5. Bibliografía.

ADAMCZYK, Z., DABROS, T., CZARNECKI, J. Y. y VAN DEN VEN, T.G.M., *Adv. Colloid Interface Sci.* **19**, 183 (1983).

ADAMCZYK, Z. y POMIANOWSKI, A., *Powder Technol.* **27**, 125 (1980).

ADAMSON, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley & Sons. Nueva York (1982)

ANDRITSOS, N. y KARABELAS, A. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 301 (1994).

BIJSTERBOSCH, B. H. *Solid/Liquid Dispersions* (Ed. Tadros, Th. F.). Academic Press. Londres (1987).

BOWEN, B. D. y EPSTEIN, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 81 (1979).

DENISOV, G., HICKS, R. E. y PROBSTEIN, R.F., *J. Colloid Interface Sci.*, **178**, 309 (1996).

DUKHIN, S. S. y LYKLEMA, J., *Langmuir*, **3**, 94 (1987).

ELIMELECH, M., GREGORY, J., JIA, X. y WILLIAMS, R. A. *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*. Butterworth-Heinemann. Oxford (1995).

ELIMELECH, M. y O'MELIA, C. R., *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1528 (1990).

ELIMELECH, M. y O'MELIA, C. R., *Langmuir*, **6**, 1153 (1990).

FITZPATRICK, J. A. y SPIELMAN, L. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 350 (1973).

GREGORY, J. y WISHART, A. J., *Colloids Surfaces*, **1**, 313 (1980).

HAQUE, M. F., KALLAY, N. PRIVMAN, V. y MATIJEVIC, E., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **4**, 205 (1990).

HOŁYSZ, L. y CHIBOWSKI, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 245 (1994).

HOŁYSZ, L. y CHIBOWSKI, E., WÓJCIK, W. y KENNETH, W., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **8**, 181 (1994).

HULL, M. y KITCHENER, J. A., *Trans. Faraday Soc.* **65**, 3090 (1969).

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

ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*, 2^a Ed. Academic Press, New York (1992).

JOHNSON, P. R. y ELIMELECH, M., *Langmuir*, **11**, 801 (1995).

KALLAY, N., BAROUCH, E. y MATIJEVIC, E., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **27**, 1 (1987a).

KALLAY, N., BISKUP, B., TOMIC, M. y MATIJEVIC, E., *J. Colloid Interface Sci.* **141**, 357 (1986).

KALLAY, N. y MATIJEVIC, E., *J. Colloid Interface Sci.* **83**, 1 (1981).

KALLAY, N., TOMIC, M., BISKUP, B. KUNJASIC, I. y MATIJEVIC, E., *Colloids Surfaces*. **28**, 1 (1987b).

KIHIRA, H. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 2379 (1992).

KIHIRA, H., NELLIGAN, J. D. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 65 (1983).

KIHIRA, H., RYDE, N. y MATIJEVIC, E., *Colloids Surfaces*,. **64**, 317 (1992).

KITCHENER, J. A. *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. (Eds. Laskowki, J. S. y Ralston, J.) Elsevier. Amsterdam. (1992).

KUO, R. J. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **78**, 407 (1980).

LASKOWSKI, J. S. y PUGH, R. J. *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. (Eds. Laskowski, J. S. y Ralston, J.) Elsevier. Amsterdam (1992).

MARSHALL, J.K. y KITCHENER, J.A., *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 342 (1966).

MCKAY, R.B., *Technological Applications of Dispersions*. Marcel Dekker. Nueva York (1994).

MEINDERS, Y. M., VAN DER MEI, H. C. y BUSSCHER, H. J., *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 329 (1995).

NELLIGAN, J. D., KALLAY, N. y MATIJEVIC, E., *J. Colloid Interface Sci.* **89**, 9 (1982).

NICOLAU. Y. F. y MENARD, J. C., *J. Crystal Growth*, **92**, 128 (1988).

PENROSE, W. R., POLZER, W. L. ESSINGTON, E. H., NELSON, D. M. y ORLANDINI, K. A., *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 228 (1989).

PRIVMAN, V., FRISCH, H. L., RIDE, N. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 1371 (1991).

PUGH, R. J. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*. (Eds. Pugh, R. J. y Bergström, L.). Marcel Dekker. Nueva York (1994).

RACK, P. D., NAMAN, A. HOLLAWAY, P. H., SUN, S.S. y TUENGE, R. T., *M. R. S. Bulletin*, **21**, 49 (1996).

REERINK, H. y OVERBEEK, J. TH. G., *Discuss. Faraday Soc.*, **18**, 74 (1954).

RILEY, O. J. y CARBONELL, R.G., *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 259 (1993).

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

RYAN, J.N. y ELIMELECH, M., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **107**, 1 (1996).

RYDE, N. y MATIJEVIC, E., *J. Colloid Interface Sci.* **48**, 151 (1995).

SHULEPOV, S. Y., DUKHIN, S. S. y LYKLEMA, J., *J. Colloid Interface Sci.* **171**, 340 (1995).

SONG, L., JOHNSON, P. R. y ELIMELECH, M., *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1164 (1994).

SUNTOLA, T., *M. R. S. Bulletin*, **18**, 45 (1993).

TOBIASON, J. E. y O'MELIA, C. R., *J. Am. Water Works Assoc.*, **80**, 54 (1988).

VAIDYANATHAN, R. y TIEN, C., *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 967 (1991).

VAN LEEUWEN, H. P. y LYKLEMA, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 288 (1987).

VAN OSS, C.J. *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Marcel Dekker, New York (1994).

WARREN, L. J. *Principles of Mineral Flotation* (Eds. Jones, M.H. y Woodcock, R.). Australasian Institute of Mining and Metallurgy (1994).

YIANTSIOS, S. G. y KARABELAS, A. J., *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 74 (1995).



CAPÍTULO II.
INTERACCIONES INTERFACIALES
EN LOS PROCESOS DE ADHESIÓN.
ASPECTOS TEÓRICOS



II.1 Introducción.

El proceso de adhesión entre partículas sólidas de tamaño coloidal dispersas en un medio acuoso y un substrato o colector sólido, viene condicionado por el balance de fuerzas entre las distintas fases que coexisten en el sistema. Estas fuerzas se pueden clasificar en tres grupos (RUSSEL y cols., 1989; VAN OSS, 1994; ISRAELACHVILI, 1992):

(i) Fuerzas hidrodinámicas, consecuencia del flujo viscoso convectivo de la fase acuosa - con partículas en suspensión- hacia el colector.

(ii) Fuerzas de tipo difusivo que afectan al movimiento browniano de las partículas coloidales en el seno de la fase acuosa.

(iii) Fuerzas interfaciales, entre adherente y substrato, causadas por las interacciones entre las dobles capas eléctricas existentes en las interfases sólido/líquido (interacciones *EL*), así como por las interacciones de Lifshitz-van der Waals (*LW*) y ácido-base (en sentido de Lewis) (*AB*) entre fases condensadas.

Las fuerzas de tipo (i) y (ii) son responsables de la cinética de aproximación de las partículas coloidales hacia el colector. Son las que dominan hasta distancias del orden de 100 nm. Para distancias menores las fuerzas de tipo interfacial no son despreciables, de modo que la eficiencia de la captura dependerá del balance entre los tres tipos de fuerzas.

En este capítulo dedicaremos atención preferente a las fuerzas interfaciales. Describiremos los modelos y/o teorías pertinentes para su descripción, que conforman el denominado modelo DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) extendido -el modelo DLVO en sentido lato sólo contempla las interacciones *EL* y *LW*-.

También trataremos, finalmente, sobre los procedimientos de estimación de

de las distintas contribuciones a la energía de interacción interfacial total. Para ello partiremos de diversos modelos que permiten obtener las magnitudes eléctricas y termodinámicas características de las interfases presentes.

II.2. Interacción electrostática. La doble capa eléctrica.

II.2.1. Introducción.

El objetivo de este apartado es describir brevemente las propiedades eléctricas de la interfase sólido/disolución. El conocimiento de la distribución de carga y potencial en las proximidades de una partícula inmersa en un medio líquido iónico es fundamental para abordar el estudio de fenómenos tales como la agregación entre partículas coloidales del mismo tipo (homocoagulación), o diferentes (heterocoagulación), o bien en, los procesos de adhesión entre partículas coloidales y un substrato sólido. Todos ellos son muy dependientes de la energía de interacción entre los materiales sólidos inmersos en la fase líquida de dispersión y, como dijimos anteriormente, una de las contribuciones fundamentales a esta energía de interacción es la electrostática (EL).

Cuando dos fases entran en contacto, (por ejemplo, cuando se dispersa un sólido en un medio líquido polar) se crea una diferencia de potencial eléctrico entre ellas. La interfase se caracteriza por una distribución desigual de carga, de forma que en la superficie de una de las fases existe un exceso de carga eléctrica de un signo, mientras que la carga necesaria para neutralizarla se distribuye en la zona adyacente en la otra fase. En consecuencia, cuando una partícula sólida se encuentra en el seno de un líquido, estará rodeada por una doble capa eléctrica (*d.c.e.*). Una parte de la *d.c.e.* está formada por la carga situada sobre la superficie de la partícula, que supondremos repartida uniformemente sobre ella, lo que determina la existencia de una densidad de carga superficial. Siendo estrictos, la suposición de que la carga se reparte uniformemente no es muy correcta, a causa de la existencia de huecos, sitios de adsorción preferente, grupos químicos ionizables, etc. Sin embargo, en general la distancia media entre grupos

cargados sobre la superficie es pequeña y la aproximación se puede considerar válida. La distribución desigual de la carga a través de la interfase y, por tanto, en la doble d.c.e. puede originarse por varias causas: (i) la ionización de grupos ionogénicos superficiales, que pueden dar lugar a una carga neta sobre la superficie de la partícula, (ii) la desigual adsorción de iones del medio sobre la superficie de las partículas, (iii) la distinta tendencia a disolverse de los iones que forman la red cristalina y (iv) la adsorción y orientación de moléculas dipolares sobre la fase sólida.

La otra parte de la doble capa está formada por el exceso de contraiones (y déficit de coiones) en el medio de dispersión, distribuidos de forma que neutralicen el exceso de carga eléctrica de la superficie. Debido a la difusión térmica, esta capa de iones se extiende desde la superficie de la partícula hacia el seno del medio de dispersión.

Se suele admitir que la doble capa eléctrica está compuesta por dos zonas: una *región interna*, que puede incluir los iones adsorbidos y por tanto, ligados a la superficie, y una *región difusa* en la cual los iones se distribuyen bajo la influencia de las fuerzas eléctricas y del movimiento browniano. Analicemos ambas partes con objeto de caracterizar la distribución de potencial eléctrico existente en ellas.

II.2.2 Parte difusa de la doble capa eléctrica.

Una primera aproximación teórica a la d.c.e. se debe a Gouy y Chapman (HUNTER, 1981), tratamiento que se basa en las siguientes hipótesis:

- (i) La superficie se supone plana, de extensión infinita y uniformemente cargada.
 - (ii) Se considera que los iones situados en la parte difusa de la d.c.e. son cargas puntuales distribuidas de acuerdo con la distribución de Boltzmann.
 - (iii) La estructura del disolvente no influye en la configuración de
-

la d.c.e., puesto que se toma para la constante dieléctrica en esta región difusa el valor que posee la del disolvente (véase, sin embargo, la discusión al respecto en HUNTER (1966) y JAMES (1979)).

Llamemos ψ_0 al potencial eléctrico en la superficie plana y ψ el potencial a una distancia x desde la superficie hacia el medio de dispersión. Si suponemos la superficie cargada positivamente, se obtiene una distribución de iones en la que aparece un exceso de aniones (respecto del medio de dispersión), debido a la atracción eléctrica de la superficie cargada, frente a un defecto de cationes (Figura II.2.1).

La fuerza eléctrica entre los iones debe competir con la correspondiente componente difusiva, de forma que en el equilibrio, el potencial electroquímico de los iones debe ser constante en cualquier punto, es decir $\nabla\mu_i = -z_i e\nabla\psi$, donde z_i es la valencia del ión i . Utilizando la aproximación del potencial químico para disoluciones diluidas: $\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i$ donde n_i es el número de iones del tipo i por unidad de volumen, tenemos que:

$$\ln n_i = - \frac{z_i e}{kT} \nabla\psi \quad [\text{II.2.1}]$$

integrando esta ecuación desde un punto en el seno de la disolución donde $\psi=0$ y $n_i=n_i^0$, obtenemos la ecuación de Boltzmann

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e\psi}{kT}\right) \quad [\text{II.2.2}]$$

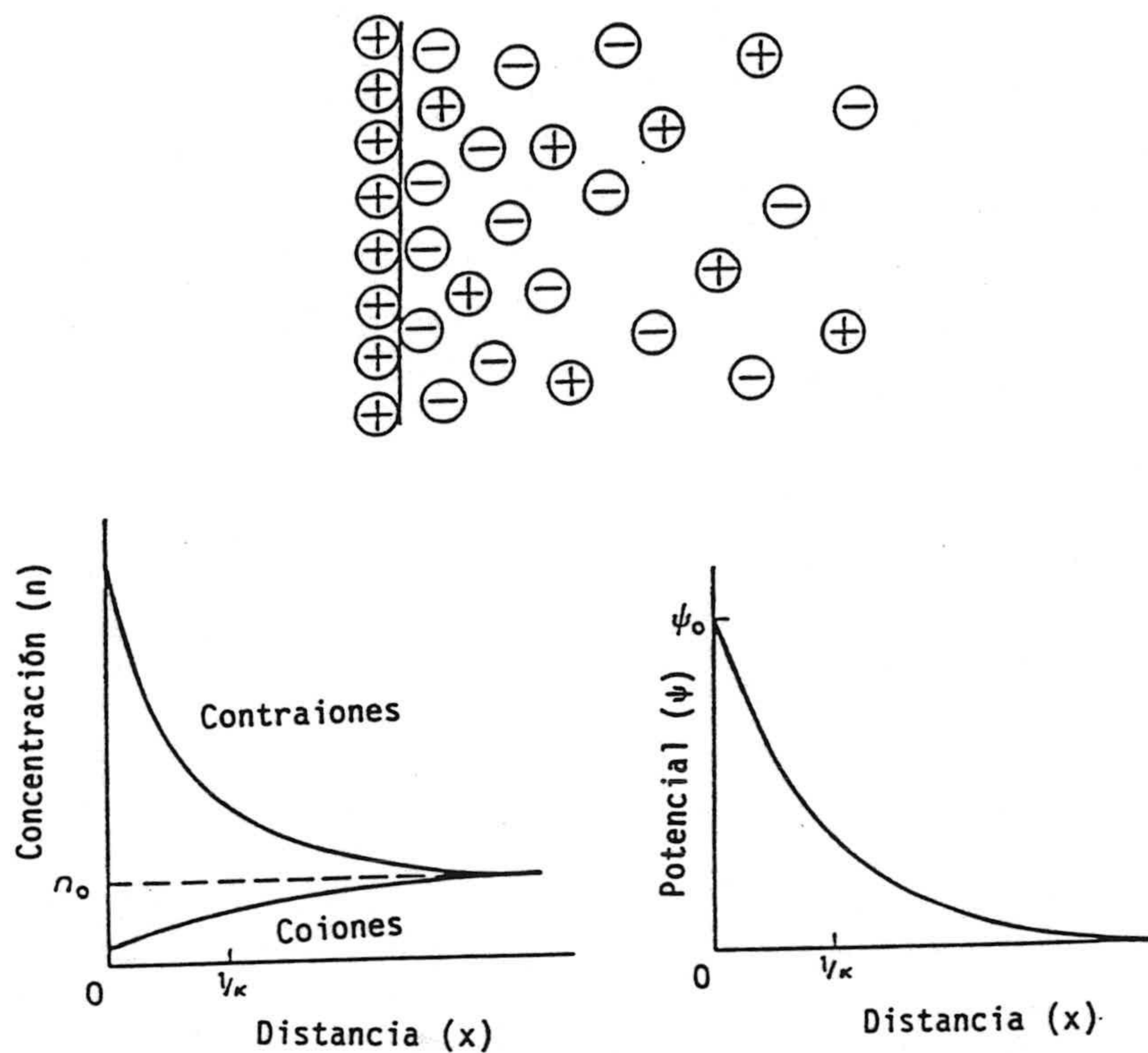


Fig. II.2.1. Representación de una doble capa eléctrica difusa. Concentraciones iónicas y distribución de potencial.

La densidad de carga por unidad de volumen, ρ , en los puntos donde el potencial es ψ viene dada por la expresión:

$$\rho = \sum_{i=1}^N n_i z_i e \quad [\text{II.2.3}]$$

donde N es el número de especies iónicas.

Por otro lado, existe una relación entre ψ y ρ a través de la ecuación de Poisson, que para una doble capa plana toma la forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad [\text{II.2.4}]$$

donde ϵ es la permitividad del medio. Combinando las expresiones [II.2.2]-[II.2.4] se obtiene

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon} \sum_{i=1}^N n_i^0 z_i \exp\left[\frac{-z_i e \psi}{kT}\right] \quad [\text{II.2.5}]$$

con las condiciones de contorno $\psi = \psi_0$ para $x = 0$ y $\psi = 0$, $d\psi/dx = 0$ para $x \rightarrow \infty$.

Para pequeños valores de ψ , tales que $z_i e \psi \ll kT$, para los que es válida la aproximación $e^{-x} \approx 1-x$, tenemos que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad [\text{II.2.6}]$$

donde

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_{i=1}^N n_i^0 z_i^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{II.2.7}]$$

para lo que se ha tenido en cuenta la condición de electroneutralidad en el medio

líquido $\sum_{i=1}^N n_i^0 z_i = 0$. Esta aproximación, propuesta por Debye y Hückel en

1924, proporciona la siguiente solución para la dependencia del potencial con la distancia

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad [\text{II.2.8}]$$

En el caso de un electrolito simétrico la ecuación diferencial [II.2.5] se puede expresar como

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2n^{\circ}ze}{\epsilon} \operatorname{senh}\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad [\text{II.2.9}]$$

donde $n^{\circ} = n_+^{\circ} = n_-^{\circ}$ y $z = z_+ = -z_-$. Su solución viene dada por

$$\operatorname{tanh}\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right) = \operatorname{tanh}\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \exp(-\kappa x) \quad [\text{II.2.10}]$$

κ^{-1} suele denominarse longitud de Debye-Hückel, puesto que representa el espesor de la doble capa, o distancia para la cual el potencial ha disminuido un factor $1/e$ del valor que presenta en la superficie (ψ_0). Un aumento en la concentración de electrolito origina una disminución de κ^{-1} , es decir una *compresión de la d.c.e.*

Una vez obtenida la variación del potencial, se puede conocer la distribución de iones a partir de la expresión [II.2.2]. Si se considera la aproximación de Debye-Hückel anteriormente mencionada, la distribución de iones positivos y negativos vendrá dada por

$$n_+ = n^{\circ} \left(1 - \frac{ze\psi}{kT}\right) \quad n_- = n^{\circ} \left(1 + \frac{ze\psi}{kT}\right) \quad [\text{II.2.11}]$$

donde se observa que los dos tipos de iones experimentan variaciones simétricas de concentración para potenciales bajos. Sin embargo, para potenciales elevados se produce una acumulación de contraiones y expulsión de coiones en la d.c.e.. Los contraiones juegan, por tanto, un papel más importante que los coiones y por este motivo es posible tratar un electrolito asimétrico como si fuera simétrico, con valencia igual a la de los contraiones, sin incurrir en demasiado error (VERWEY y OVERBEEK, 1948) (véase Figura II.2.2).

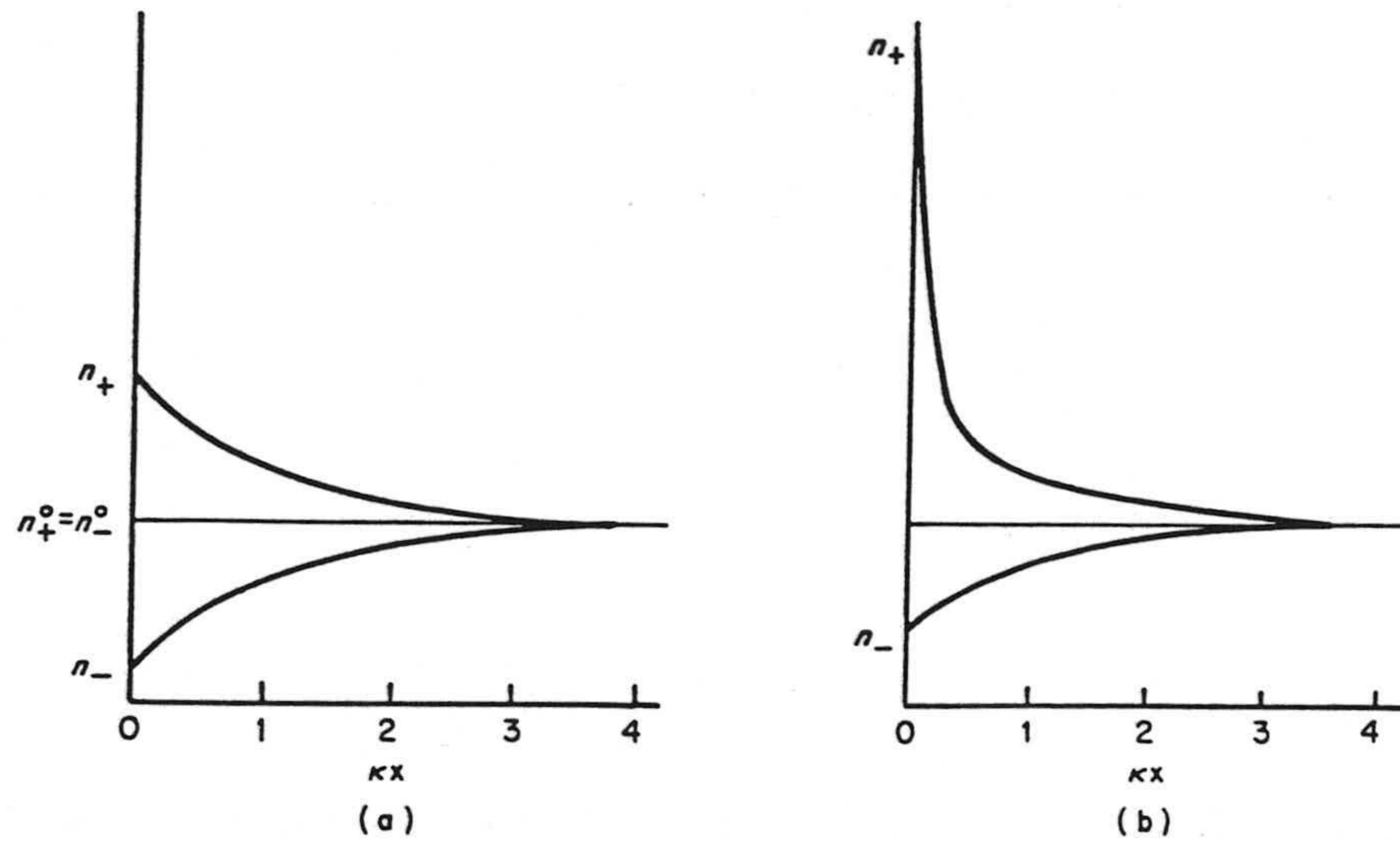


Fig. II.2.2. Acumulación de contraiones y expulsión de coiones junto a una superficie cargada negativamente. (a) Modelo de Debye-Hückel (b) Modelo de Gouy-Chapman.

La magnitud que da idea del valor de expulsión o acumulación de iones en la doble capa eléctrica es la densidad de iones de tipo i , por unidad de área. Se puede obtener mediante la expresión:

$$\Gamma_i = \int_0^{\infty} (n_i - n_i^{\circ}) dx = - \frac{2n^{\circ}}{\kappa} \left[1 - \exp\left(-\frac{z_i e \psi_0}{2kT}\right) \right] \quad [\text{II.2.12}]$$

válida para el caso de un electrolito simétrico.

Por otra parte, la densidad de carga sobre la superficie, σ_o , debe ser igual y de signo contrario a la almacenada en la d.c.e., para que se cumpla la condición de electroneutralidad del sistema completo:

$$\sigma_o + \sigma_d = 0$$

En el caso de una superficie plana, existe una expresión analítica para σ_o

$$\sigma_o = - \int_0^{\infty} \rho dx = - \epsilon \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \quad [\text{II.2.13}]$$

que para electrolitos simétricos se reduce a:

$$\sigma_o = (8n^o \epsilon kT)^{1/2} \operatorname{senh} \left(\frac{ze\psi_o}{2kT} \right) \quad [\text{II.2.14}]$$

y para pequeños potenciales

$$\sigma_o = \epsilon \kappa \psi_o \quad [\text{II.2.15}]$$

es decir, en estas condiciones una d.c.e. tiene una capacidad igual a la de un condensador de placas planoparalelas con separación κ^{-1} entre las mismas.

III.2.3. Parte interna de la doble capa.

La teoría de Gouy-Chapman presenta algunas limitaciones debido fundamentalmente a que considera los iones del medio como cargas puntuales. El tamaño finito de los iones limita necesariamente la distancia de máxima aproximación a la superficie, que puede ser del orden de un radio iónico hidratado si no hay adsorción específica de iones en la superficie, o de un radio iónico parcialmente deshidratado en la dirección de la superficie si se contempla adsorción específica. En disoluciones diluidas, donde la extensión de la d.c.e. es considerable, no tener en cuenta el tamaño de los iones no introduce demasiado

error; pero a concentraciones más elevadas las expresiones nos llevan a resultados incorrectos.

Stern propuso en 1924 un modelo en el cual considera adsorción específica de iones y una d.c.e. dividida en dos partes separadas por el llamado plano de Stern, localizado a una distancia de aproximadamente un radio de ión hidratado de la superficie. La parte interna de la d.c.e. está formada por una capa de iones adsorbidos sobre la superficie cargada y se representa en la teoría por una carga superficial concentrada en un plano a pequeña distancia de la superficie, δ , aproximadamente 10^{-8} cm, que coincide con los centros de los iones adsorbidos específicamente. La parte externa al plano de Stern constituye la parte difusa de la doble capa, que se extiende desde $x = \delta$ hasta $x \rightarrow \infty$. Por tanto, el tratamiento anterior de Gouy-Chapman es válido con sólo reemplazar ψ_0 (potencial superficial) por ψ_δ (potencial de Stern).

El decrecimiento del potencial eléctrico en la doble capa de acuerdo con este modelo se presenta en la Figura II.2.3.

Entre $x = 0$ y $x = \delta$ el potencial eléctrico decrece linealmente, y se puede tratar la capa de Stern como un condensador molecular de espesor δ , con permitividad ϵ' donde

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon'}{\delta} (\psi_0 - \psi_\delta) \quad [\text{II.2.16}]$$

Para describir el equilibrio entre los iones adsorbidos en la capa de Stern y los de la parte difusa de la d.c.e., Stern usa una isoterma de tipo Langmuir.

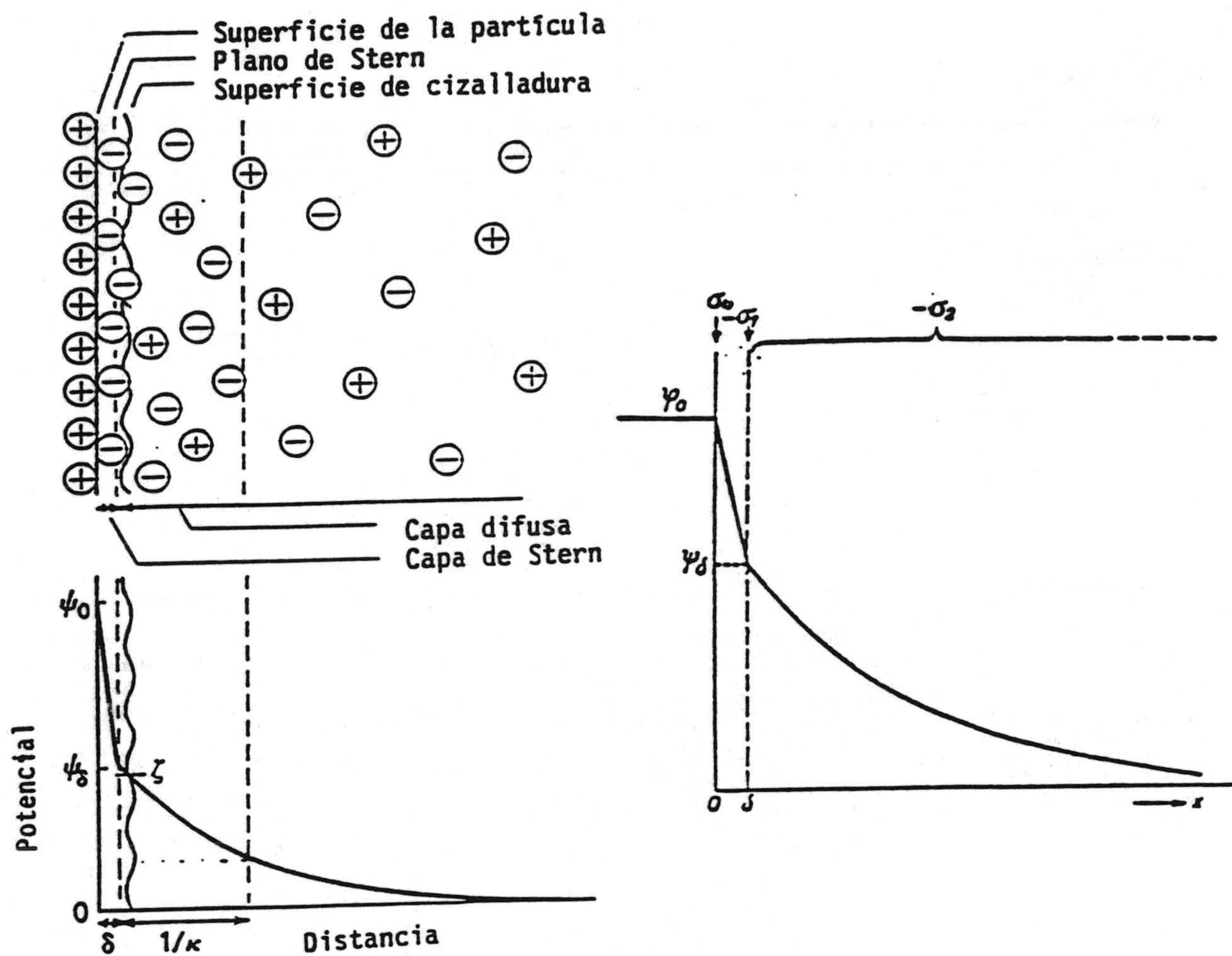


Fig. II.2.3. Representación esquemática de la doble capa eléctrica según la teoría de Stern.

Considerando solamente la adsorción de contraiones, la densidad de carga superficial σ_δ , responde a la expresión:

$$\sigma_{\delta} = \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_A}{n^{\circ}v_m} \exp\left[\frac{ze\psi_{\delta} + \phi}{kT}\right]} \quad [\text{II.2.17}]$$

siendo σ_m la densidad de carga superficial en el plano de Stern correspondiente a una monocapa de contraiones y v_m el volumen molar del disolvente. La energía de adsorción está dividida en dos términos, uno eléctrico ($ze\psi_{\delta}$) y otro de van der Waals (ϕ).

Al aplicar la condición de electroneutralidad se tendrá

$$\sigma_o + \sigma_{\delta} + \sigma_d = 0 \quad [\text{II.2.18}]$$

donde σ_d es la densidad de carga de la parte difusa de la d.c.e. y viene dada por la ecuación [II.2.14] reemplazando ψ_o por ψ_{δ} .

En una versión más moderna de la teoría de Stern, propuesta por Grahame en 1947, la parte difusa de la d.c.e. comienza a una distancia δ_2 desde la superficie, donde se sitúa el llamado plano exterior de Helmholtz (OHP), definido por los centros de los iones hidratados en contacto con la superficie. Para distancias $x > \delta_2$ las fuerzas de interacción específicas se consideran despreciables. La distancia mínima de acercamiento de un ión a la superficie será δ_1 , definiendo los iones situados a esa distancia un plano llamado plano interior de Helmholtz (IHP), donde estarían específicamente unidos a la superficie por enlaces covalentes o de van der Waals. Estos iones adsorbidos específicamente están probablemente deshidratados al menos en la dirección de la superficie, lo cual les permitiría un mayor acercamiento a ésta que en el modelo de Stern clásico. En la Figura II.2.4 podemos ver un esquema de la doble capa según esta versión modificada de la teoría de Stern.

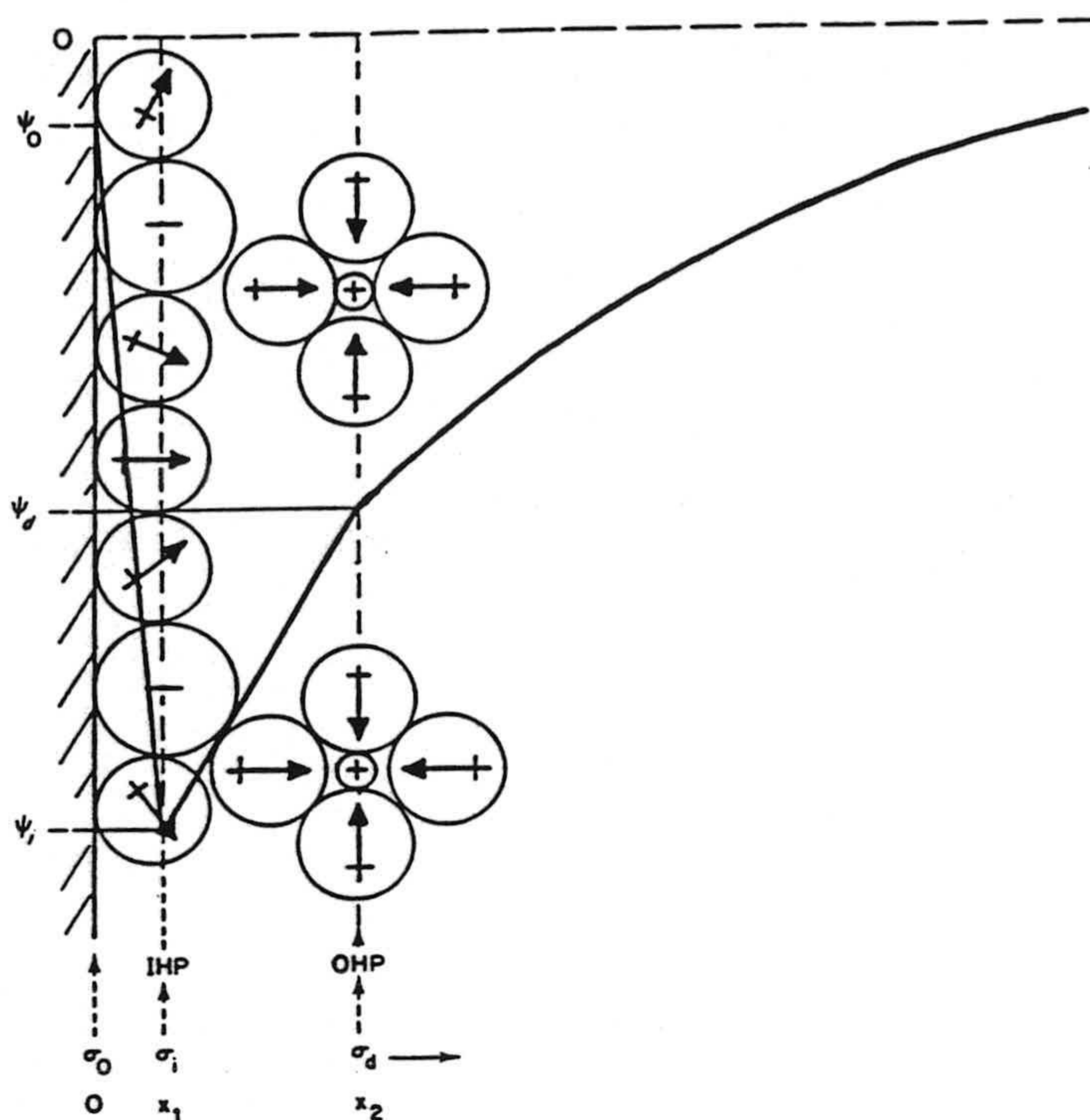


Fig. II.2.4. Doble capa eléctrica según el modelo de Stern en la que se representa el plano interior de Helmholtz (IHP) y el plano exterior de Helmholtz (OHP).

II.2.4. La doble capa eléctrica con simetría esférica.

Para este tipo de simetría, el potencial eléctrico es función únicamente de la coordenada radial r , distancia al centro de la partícula. La ecuación de Poisson-Boltzmann para este caso toma la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\psi}{dr} \right] = -\frac{e}{\epsilon} \sum_{i=1}^N n_i^0 z_i \exp \left[-\frac{z_i e \psi}{kT} \right] \quad [\text{II.2.19}]$$

En la aproximación de Debye-Hückel para potenciales pequeños, la ecuación [II.2.19] se reduce a

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\psi}{dr} \right] = \kappa^2 \psi \quad [\text{II.2.20}]$$

que con las condiciones de contorno $\psi = \psi_0$ (en $r=a$, radio de la partícula) y $\psi = 0$, $d\psi/dr = 0$ para $r \rightarrow \infty$, se puede integrar para obtener:

$$\psi = \psi_0 a r^{-1} \exp [\kappa (a-r)] \quad [\text{II.2.21}]$$

La carga Q sobre la partícula será igual y de signo contrario a la situada en la doble capa

$$Q = - \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr = - 4\pi a^2 \epsilon \left[\frac{d\psi}{dr} \right]_{r=a} \quad [\text{II.2.22}]$$

que en la aproximación de Debye-Hückel puede escribirse:

$$Q = 4\pi \epsilon a (1 + \kappa a) \psi_0 \quad [\text{II.2.23}]$$

Para partículas tales que el espesor de su doble capa sea pequeño en comparación con el radio de la partícula, estas ecuaciones deben aproximarse a las obtenidas para pequeños potenciales en dobles capas planas. Notese que si a es muy grande frente al espesor de la capa difusa, a/r tenderá a 1 en dicha capa y $\kappa a \gg 1$; por tanto

$$Q = 4\pi \epsilon \kappa a^2 \psi_0 \quad [\text{II.2.24}]$$

de donde $\sigma_0 = \kappa \epsilon \psi_0$, expresión coincidente con la ecuación [II.2.15] para dobles capas planas.

Para potenciales eléctricos elevados, la aproximación de Debye-Hückel no

es válida. Müller (HUNTER, 1981) resolvió numéricamente la ecuación de Poisson-Boltzmann para simetría esférica y sus resultados se encuentran tabulados en la bibliografía (VERWEY y OVERBEEK, 1948). En la Figura II.2.5, podemos ver una imagen de la distribución de potenciales para una doble capa esférica.

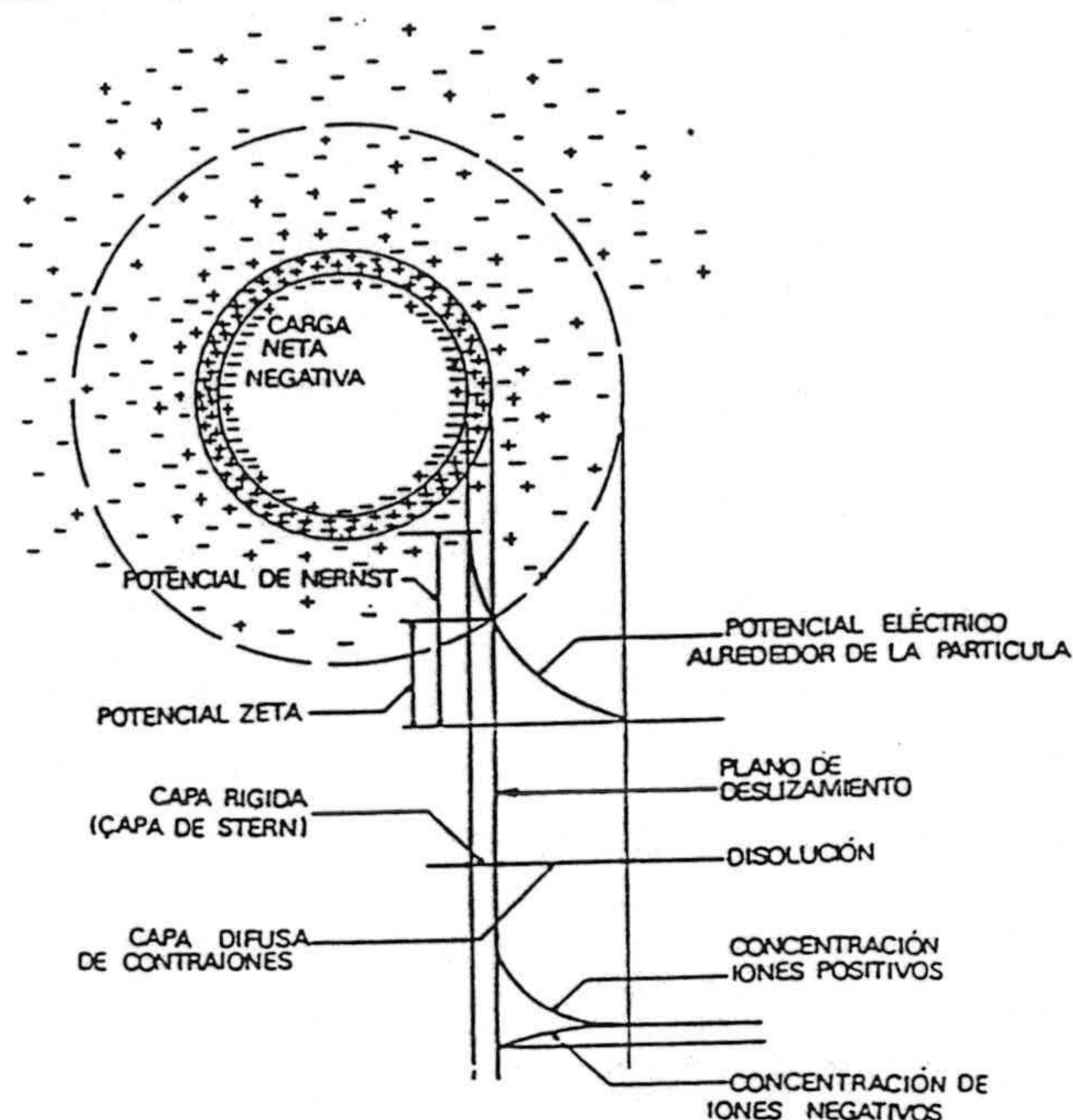


Fig. II.2.5. Distribución de potenciales y concentración de iones para una doble capa esférica.

II.2.5. Fenómenos electrocinéticos. Potencial zeta.

Cuando se intenta separar la parte móvil de la doble capa eléctrica y la superficie cargada con los contraiones adheridos a ella (que forman parte de la doble capa), se producen los llamados fenómenos electrocinéticos. En efecto, cuando se aplica un campo eléctrico tiene lugar un proceso de transporte de la fase dispersa o del medio de dispersión, o, al contrario, se produce un campo eléctrico como resultado del movimiento de una fase respecto de la otra. Se conocen cuatro tipos principales de fenómenos electrocinéticos: *electroósmosis*, *electroforesis*, *potencial de flujo* y *potencial de sedimentación* (HUNTER, 1981).

Consideraremos con mayor detalle el fenómeno de la electroforesis. Aunque se trata de una propiedad muy general de suspensiones y dispersiones, es sin duda en el estudio de los coloides donde ha encontrado sus principales aplicaciones. La electroforesis de partículas coloidales es muy similar a la migración iónica en un campo eléctrico, no sólo en lo que se refiere a la naturaleza y mecanismos del fenómeno, sino también en cuanto al orden de magnitud de las velocidades alcanzadas: $\approx 1 \mu\text{ms}^{-1}$ cuando el campo eléctrico es $\approx 1 \text{Vcm}^{-1}$ (OVERBEEK, 1952; SHELUDKO, 1966). Incluso, algunos métodos de medida de la velocidad electroforética recuerdan a los utilizados en la determinación de número de transporte de los iones.

Las investigaciones iniciales, realizadas por Quinke hacia mediados del siglo XIX, llevaron pronto a la idea de que los fenómenos electrocinéticos y su causa, la presencia de cargas eléctricas en la región límite entre el líquido y el sólido, no eran excepción sino regla; prácticamente todas las sustancias, tanto orgánicas, como inorgánicas, mostraban movilidad al aplicar un campo eléctrico a las suspensiones, especialmente en agua. La determinación del signo de la carga es trivial, y pronto se pudo comprobar que en la mayoría de los casos la carga superficial de la partícula era negativa. El problema principal radica en determinar cuánta carga lleva la partícula, cómo está distribuida, cómo se relaciona con la velocidad medida y el potencial aplicado, etc.

Para poder responder a cualquiera de estas preguntas necesitamos en primer lugar poder medir la velocidad de desplazamiento de las partículas. El método de medida, aparte de estar condicionado por las características de la suspensión (tamaño, concentración de las partículas, estabilidad), está también muy ligado a las aplicaciones concretas que se vayan a dar a los resultados. Puede decirse que son dos los objetivos principales de los estudios electroforéticos (HJERTEN, 1969; JIRGENSONS y STRAUMANIS, 1965; SILBERMANN, 1961), a saber, la obtención de información acerca de la carga superficial y el potencial zeta de las partículas coloidales, o bien, el análisis y/o separación de constituyentes de una mezcla de sustancias en disolución, particularmente

macromoléculas.

Las aplicaciones de la técnica de electroforesis son múltiples en campos científicos muy diversos, en Biología y Bioquímica, en la industria convencional (tratamiento de aguas residuales, procesado de pasta de papel, pinturas, etc.) e incluso en tecnologías avanzadas (por ejemplo, fabricación de dispositivos de visualización alfa-numéricos (PLOIX y col., 1979).

El comportamiento electrocinético depende del potencial en la superficie de separación entre la parte de la doble capa rígidamente unida a la partícula y la parte móvil. Este potencial se denomina potencial electrocinético o potencial zeta (ζ), aunque la localización del plano de deslizamiento no se conoce con exactitud. Además de los iones de la capa de Stern, una cierta cantidad de disolvente será solidaria con la superficie cargada y formará parte de una unidad electrocinética compacta; es razonable suponer que el plano de deslizamiento pueda localizarse a una distancia algo mayor de la superficie que el plano de Stern, y que el potencial ζ sea en general más pequeño en valor absoluto que ψ_δ (KIHIRA y MATIJEVIC 1992; LYKLEMA, 1966).

Habitualmente se supone la identidad de ψ_δ y ζ , dada la imposibilidad de determinar experimentalmente el valor de ψ_δ . La diferencia entre ambos potenciales será tanto más pronunciada cuanto más altos sean los valores del potencial y la concentración de electrolito, puesto que la compresión de la parte difusa de la d.c.e. provocará que en el plano de deslizamiento tenga lugar una mayor caída de potencial de ψ_δ a cero.

El potencial ζ no se puede determinar por medidas directas, sino que se debe calcular a partir de medidas electrocinéticas tales como potencial de flujo, potencial de sedimentación, electroósmosis o electroforesis, basadas en los llamados fenómenos electrocinéticos, que implican el desplazamiento relativo entre las fases sólido/líquido. En este trabajo se ha llevado a cabo la caracterización electrocinética de las suspensiones a partir de medidas de

movilidad electroforética (μ_e), como describiremos a continuación.

Electroforesis: determinación experimental de μ_e y cálculo del potencial zeta.

Se puede observar que cuando se aplica un campo eléctrico a una suspensión coloidal, se produce una migración de las partículas coloidales hacia uno de los electrodos. Este fenómeno se conoce con el nombre de electroforesis. En general, todos los fenómenos electrocinéticos, están directamente relacionados con la naturaleza de la parte móvil de la doble capa y, por tanto, pueden interpretarse en términos del potencial zeta o de la densidad de carga en el plano de deslizamiento, ya que estas magnitudes caracterizan a la unidad electrocinética.

La movilidad electroforética, μ_e , (velocidad de la partícula por unidad de campo eléctrico aplicado) se relaciona, a través de distintos modelos teóricos, con el potencial ζ .

Para una partícula esférica y campos eléctricos débiles, si v es la velocidad de la partícula y E el campo aplicado, la relación entre ambas magnitudes es lineal y toma la forma

$$v = \mu_e E \quad [\text{II.2.25}]$$

Para partículas no esféricas la relación no ha de ser necesariamente lineal, porque la velocidad puede depender de la orientación de la partícula respecto al campo aplicado E .

Es importante conocer el valor del potencial ζ , tanto para interpretar el comportamiento dinámico de las partículas en presencia de campos eléctricos, como para calcular la energía de interacción electrostática entre dobles capas eléctricas, que influye de forma decisiva en la estabilidad de los sistemas dispersos y en los fenómenos de adhesión entre partículas coloidales y colectores

sólidos. Por ello pasamos a exponer, en síntesis, las teorías más relevantes referentes a la dependencia entre μ_e y el potencial ζ .

Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski.

Históricamente, la primera ecuación que relacionó la movilidad observada de una partícula coloidal con el potencial ζ se debe a Helmholtz e, independientemente, a Smoluchowski. Las hipótesis empleadas pueden resumirse como sigue:

- (i) La partícula en suspensión adquiere una cierta carga, compensada por un exceso de carga de signo opuesto en el medio que la rodea.
 - (ii) La partícula es rígida y de forma arbitraria. La superficie de la partícula -o, si se supone que una capa de líquido se adhiere a ella, el límite entre el líquido fijo y el móvil respecto a la partícula- posee un potencial (ζ) respecto al líquido lejano a la superficie.
 - (iii) Las dimensiones de la partícula son tan grandes que el radio de curvatura en cualquier punto es mucho mayor que el espesor de la doble capa en dicho punto.
 - (iv) Se supone que la partícula es no conductora.
 - (v) La conductividad eléctrica del líquido es la misma en la doble capa que fuera de ella.
 - (vi) La constante dieléctrica del líquido y su viscosidad son las mismas en todos los puntos.
 - (vii) El movimiento de la partícula es lineal y suficientemente lento para que se puedan despreciar los términos inerciales en las ecuaciones hidrodinámicas.
 - (viii) El campo eléctrico aplicado, aunque puede distorsionarse por la presencia de la partícula, se suma vectorialmente al campo local de la doble capa.
-

Con estas hipótesis se obtiene una expresión para la movilidad electroforética, dada por:

$$\mu_e = \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta \quad [\text{II.2.26}]$$

Ecuación de Debye-Hückel.

Debye y Hückel propusieron una ecuación de la forma:

$$\mu = c \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta \quad [\text{II.2.27}]$$

en la cual la constante c varía con la forma de la partícula, y cuyo cálculo requiere un detallado análisis hidrodinámico del sistema. Hückel realizó tal análisis para una partícula esférica encontrando un valor de $c=2/3$. El modelo basado en la ecuación anterior, aun asumiendo las hipótesis del modelo de Smoluchowski, no necesita sin embargo la restricción (iii) de dicho modelo. De hecho, sólo es válido si la partícula es muy pequeña, $\kappa a \ll 1$.

Ecuación de Henry.

Henry (HUNTER, 1981) demostró en 1931 que las ecuaciones de Smoluchowski y Hückel son las formas límite de una ecuación más compleja, que tiene en cuenta valores intermedios de κa . Este modelo parte de las hipótesis (v) a (viii) del de Smoluchowski, e introduce, en el tratamiento de la dinámica de las partículas, las dos componentes del rozamiento viscoso, esto es:

- (a) La que existiría si el líquido que rodea la partícula no tuviera carga.
 - (b) La fuerza que se ejerce sobre la partícula por acción del campo eléctrico sobre las cargas de la parte difusa de la doble capa eléctrica. Esta fuerza se denomina *retardo electroforético*. Causa un frenado dado que
-

esta carga es de signo opuesto a la de la superficie de la partícula.

La ecuación de Henry para una partícula esférica de radio a puede expresarse en la forma siguiente:

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta F(\kappa a, K') \quad [\text{II.2.28}]$$

donde

$$F(\kappa a, K') = 1 + 2\lambda (f_1(\kappa a) - 1) \quad [\text{II.2.29}]$$

y

$$\lambda = \frac{1-K'}{2+K'} \quad \text{con} \quad K' = \frac{\lambda_p}{\lambda_o} \quad [\text{II.2.30}]$$

siendo λ_p la conductividad eléctrica de la partícula y λ_o la de la disolución.

Cuando $\kappa a < 1$

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left(\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96} \right) e^{\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad [\text{II.2.31}]$$

y para $\kappa a \ll 1$ se obtiene la ecuación de Hückel independientemente del valor de λ .

En cambio si $\kappa a > 1$

$$f_1(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2(\kappa a)^2} - \frac{330}{(\kappa a)^3} + \dots \quad [\text{II.2.32}]$$

por lo que para $\kappa a \gg 1$ se obtiene la ecuación de Smoluchowski si $\lambda = 1/2$, es decir, para una partícula no conductora.

Introducción del efecto de relajación: teorías de Overbeek-Booth, Wiersema y cols. y O'Brien y White.

El modelo de Henry está basado en la hipótesis de que el campo externo se superpone con el campo local de la doble capa eléctrica, y éste se describe mediante la versión linealizada de la ecuación de Poisson-Boltzmann, con lo que los resultados obtenidos sólo son válidos para potenciales pequeños. Este modelo tampoco tiene en cuenta la distorsión de la doble capa inducida por el movimiento de la partícula, el llamado *efecto de relajación*. Es bien sabido, sin embargo, que durante el movimiento de la partícula en presencia del campo eléctrico externo, la parte difusa de la doble capa eléctrica tiende a moverse en sentido contrario al del movimiento, de tal manera que los contraiones se retrasarán en su movimiento respecto de la partícula. Este fenómeno da lugar a una asimetría en la doble capa que origina un campo opuesto al aplicado que, por tanto, tenderá a frenar el movimiento del electroforético. Esta acumulación de contraiones detrás de la partícula -y el correspondiente defecto delante de ella- está favorecida tanto por la acción directa del campo externo, como por el movimiento del líquido, y se dispersa por mecanismos de conducción y difusión. En el estado estacionario ambos tipos de procesos deben compensarse.

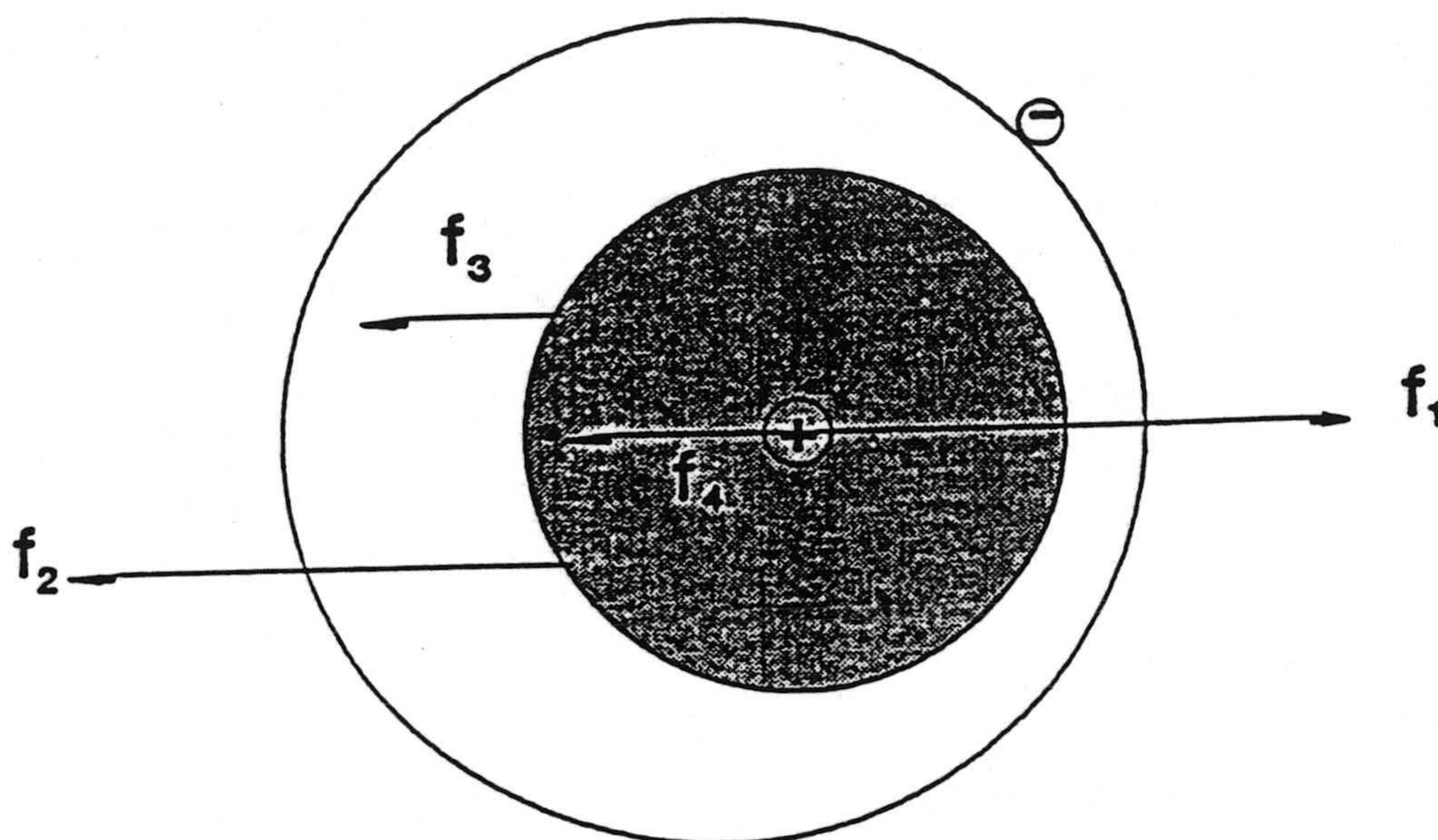


Fig. II.2.6. Fuerzas en la electroforesis (WIERSEMA y col.s, 1966).

Si se considera una partícula esférica con carga superficial positiva colocada en el seno de una disolución y sometida a la acción de un campo eléctrico externo, las fuerzas que actúan sobre ella serán (Figura II.2.6)

$$f_1 = Q E \quad [\text{II.2.33}]$$

ejercida por el campo eléctrico sobre la carga total, Q , de la esfera, y

$$f_2 = -6\pi\eta a v_e \quad [\text{II.2.34}]$$

la fuerza de arrastre de Stokes.

Las otras dos fuerzas se deben a la existencia de una atmósfera iónica. El campo ejerce sobre los iones una fuerza que se transfiere a las moléculas del disolvente. El flujo de líquido resultante da lugar a la fuerza de retardo electroforético, \mathbf{f}_3 . Por otro lado, en el estado estacionario, que aparece tras la anulación de los efectos transitorios que siguen a la aplicación del campo, el centro de la atmósfera iónica se queda detrás del centro de la partícula y da lugar a la fuerza de retardo por efecto de relajación, \mathbf{f}_4 . \mathbf{f}_3 se debe calcular para una atmósfera no simétrica y para calcular \mathbf{f}_4 hay que tener en cuenta explícitamente la distribución de velocidades en el líquido.

En el estado estacionario, la fuerza neta será nula y por tanto

$$\mathbf{v}_e = \frac{1}{6\pi\eta a} (Q\mathbf{E} + \mathbf{f}_3 + \mathbf{f}_4) \quad [\text{II.2.35}]$$

Si σ es la densidad de carga superficial y dS un elemento de superficie de la esfera, la fuerza eléctrica total será

$$\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_4 = \iint \sigma (-\nabla\psi) dS \quad [\text{II.2.36}]$$

siendo ψ el potencial eléctrico total debido a las cargas de la esfera, del líquido y al campo externo (el gradiente se toma en la superficie de la esfera y en la dirección del campo externo).

Por otra parte, la fuerza hidrodinámica total se podrá expresar como

$$\mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_3 = \iint \boldsymbol{\tau} dS \quad [\text{II.2.37}]$$

donde $\boldsymbol{\tau}$ es el vector esfuerzo sobre un elemento de la superficie de deslizamiento en la dirección del campo. Este esfuerzo es función de la distribución de velocidades y presiones en el líquido.

No existe un método analítico general de resolución del sistema de ecuaciones diferenciales que describen el fenómeno, y que incorporan las fuerzas arriba mencionadas. El primero que abordó con éxito su resolución numérica fue OVERBEEK (1943). Sus resultados fueron confirmados más tarde por BOOTH (1950). Ambos autores siguen un método de aproximaciones sucesivas en el que v_e se expresa como un desarrollo en serie de potencias de Q o ζ . La complicación matemática que aparece es tal que no es posible llegar a potencias superiores a ζ^4 (Booth, para electrolito simétrico) o ζ^3 (Overbeek). Los cálculos de estos autores ponen de relieve la importancia del efecto de relajación en la región de $\kappa a \sim 1$, especialmente para electrolitos de valencia superior a la unidad (Figuras II.2.7 y II.2.8, tomadas de OVERBEEK, 1950). Los resultados que se indican en ambas figuras corresponden a una conductancia límite equivalente de los iones positivos y negativos igual a $70 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$ y una temperatura de 25°C .

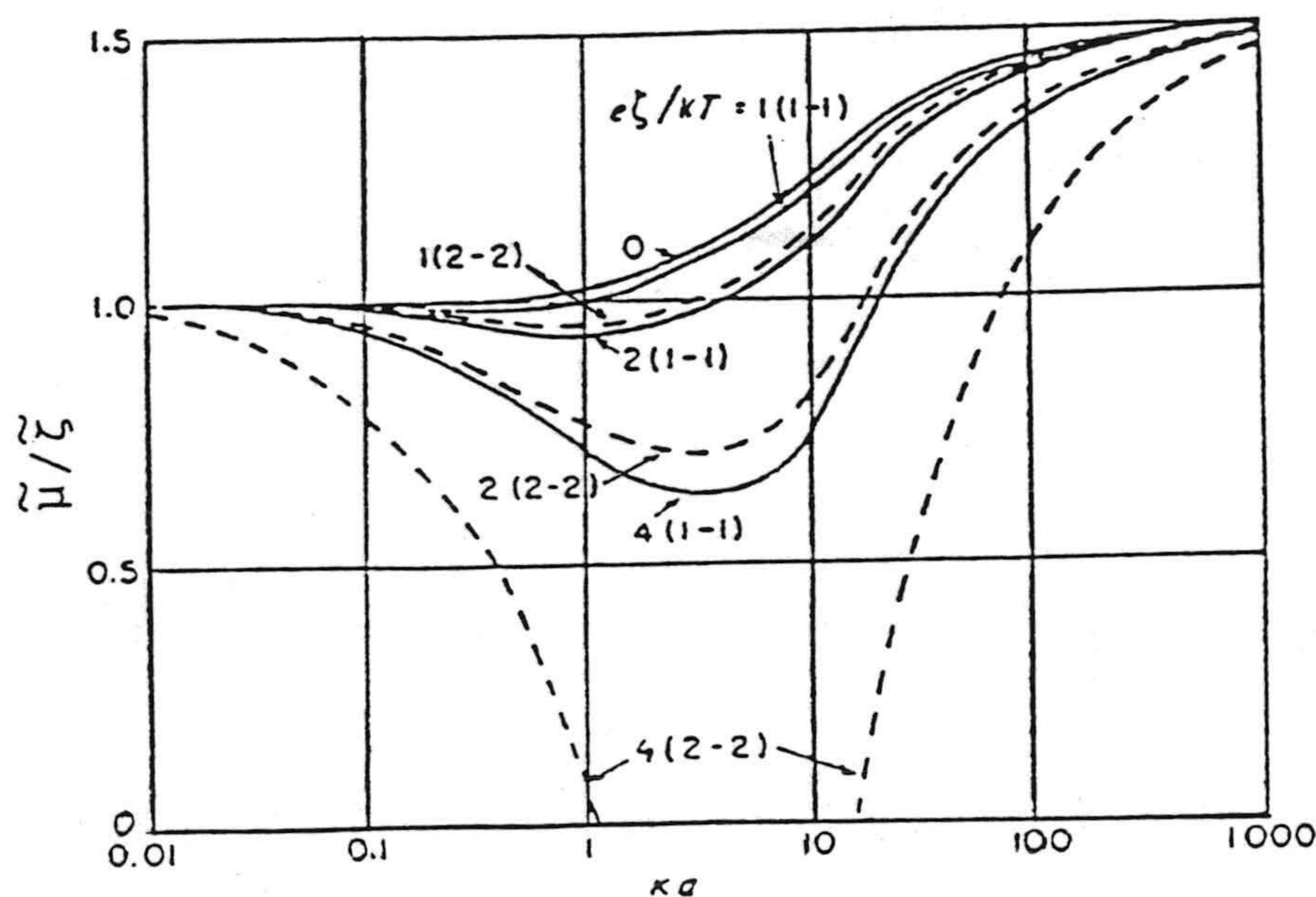


Fig. II.2.7. Movilidad electroforética adimensional dividida por el potencial zeta adimensional para electrolitos simétricos.

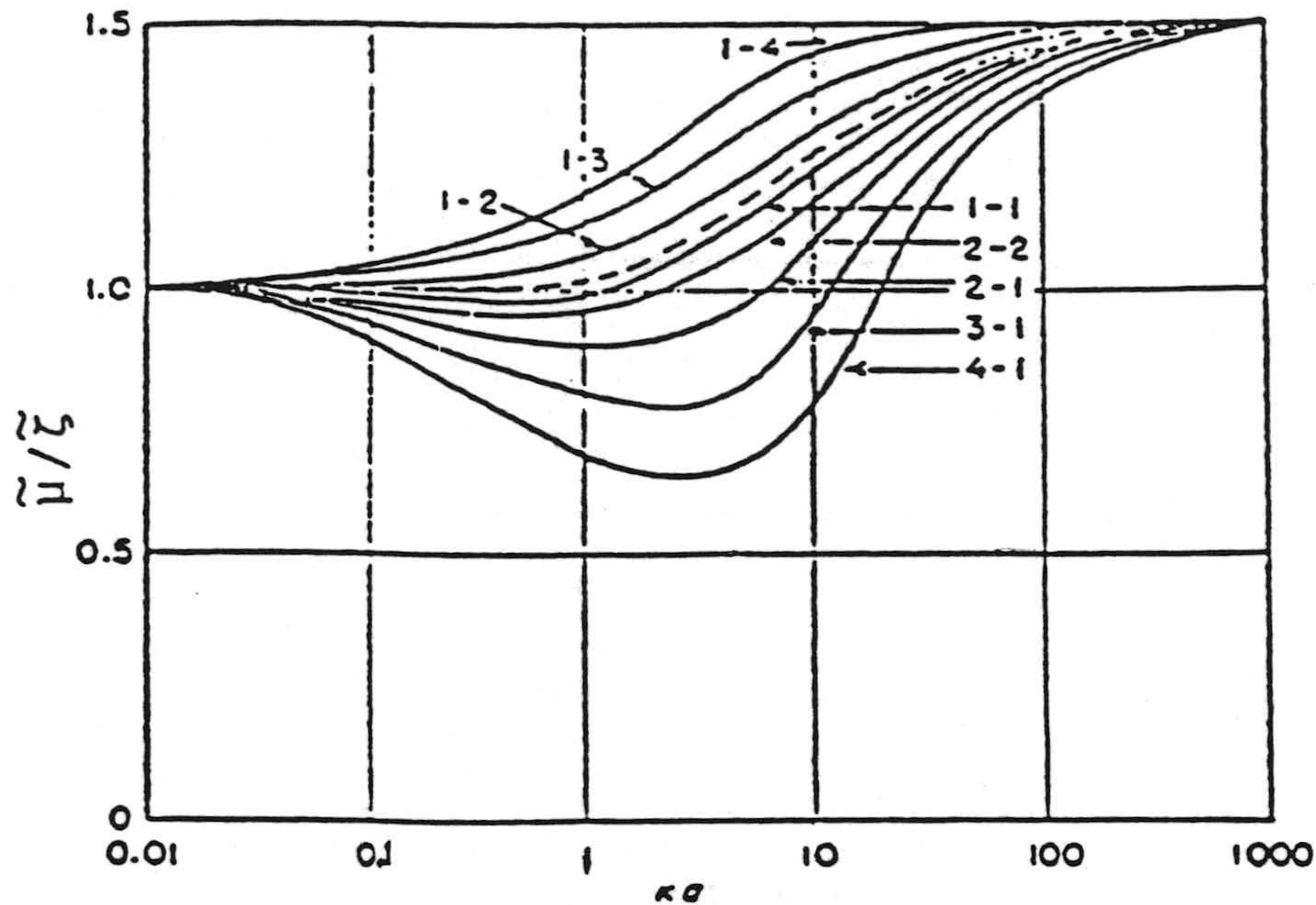


Fig. II.2.8. Movilidad electroforética adimensional dividida por el potencial zeta adimensional para electrolitos asimétricos. Potencial zeta adimensional de 2 (≈ 50 mV).

Para electrolito monovalente y potenciales zeta menores de 25 mV, el efecto de relajación es pequeño para todo valor de κa y las correcciones a la ecuación de Henry nunca exceden del 3%. La Figura II.2.8 muestra que, para electrolitos asimétricos, el efecto de relajación puede ser acelerador en vez de retardador si el ión polivalente es el que lleva el mismo tipo de carga que la partícula.

Más recientemente, WIERSEMA y col. (1966) obtuvieron una solución numérica del sistema de ecuaciones que describen el fenómeno de la electroforesis para un amplio intervalo de potenciales zeta. En la Figura II.2.9 se muestra una

comparación de sus resultados con los de los anteriores autores. En esta figura se representa la movilidad adimensional o reducida $\bar{\mu}$ definida por

$$\bar{\mu} = \frac{3\eta e}{2\epsilon kT} \mu_e \quad [\text{II.2.38}]$$

en función de κa . En términos de esta variable, la ecuación de Hückel toma la forma

$$\bar{\mu} = \zeta = \frac{e\zeta}{kT} \quad [\text{II.2.39}]$$

siendo ζ el potencial zeta adimensional o reducido. La ecuación de Smoluchowski se reduce a

$$\bar{\mu} = \frac{3}{2} \zeta \quad [\text{II.2.40}]$$

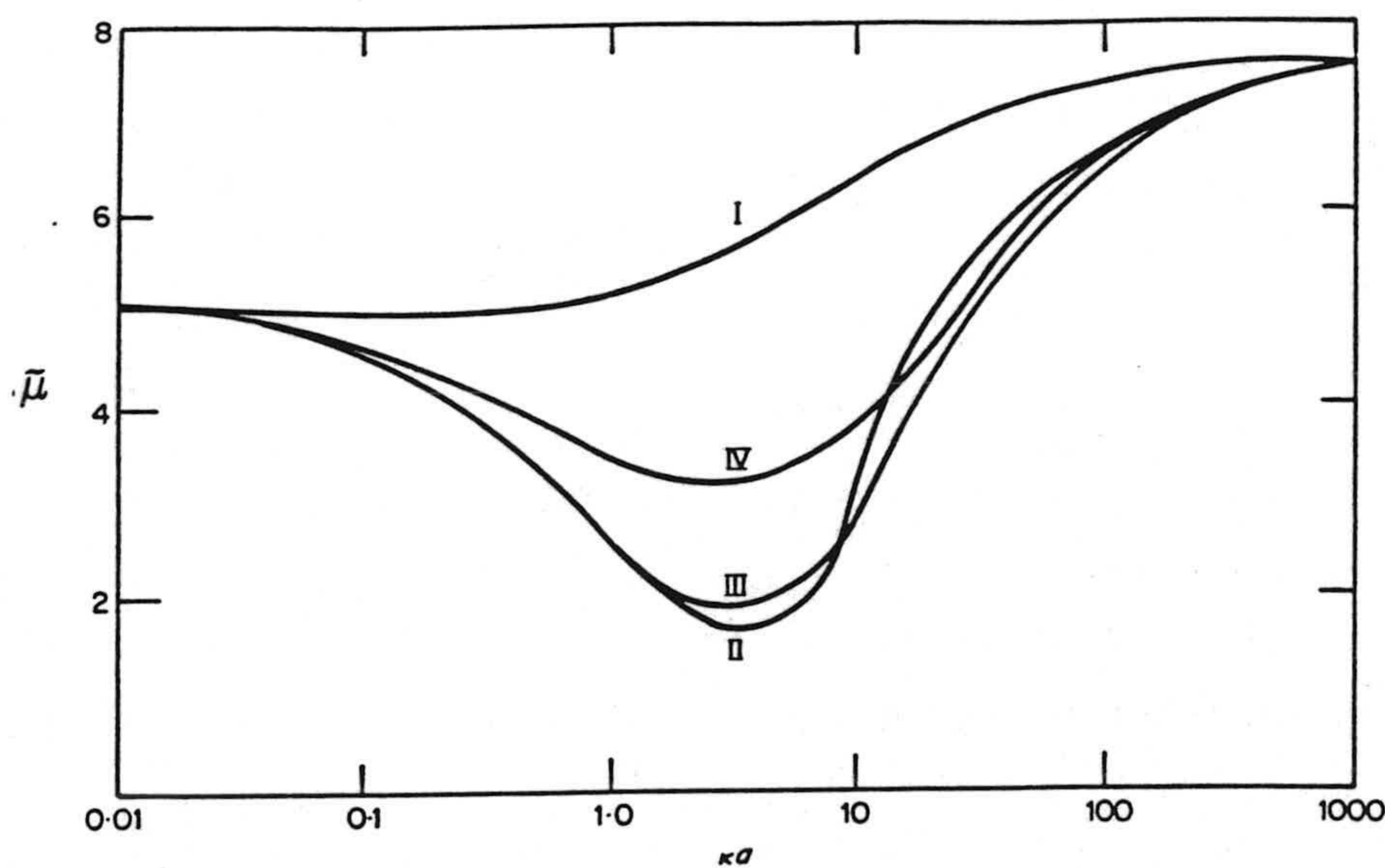


Fig. II.2.9. Movilidad electroforética adimensional en función de κa para un potencial zeta adimensional de 5 y $m_{\pm} = 0.184$, según las teorías de: (I) HENRY (1931); (II) OVERBEEK (1943); (III) BOOTH (1950) y (IV) WIERSEMA y cols. (1966).

En la Figura II.2.9 se puede ver que las soluciones analíticas aproximadas están en buen acuerdo, pero sobreestiman la magnitud de la corrección por relajación para valores intermedios de κa , al menos para el valor de $\bar{\zeta} = 5$ para el que se ha obtenido en dicha figura. Para valores más pequeños de $\bar{\zeta}$, la corrección por relajación disminuye significativamente y las curvas II, III y IV se aproximan a la curva de Henry, I, que es válida para todo κa , si $\bar{\zeta} < 1$. La magnitud de la corrección por relajación depende del parámetro m_{\pm} , que representa la movilidad adimensional de los cationes (+) y los aniones (-):

$$m_{\pm} = \frac{2\varepsilon RT}{3\eta\Lambda_{\pm}^0} z_{\pm}^2 \quad [\text{II.2.41}]$$

donde R es la constante universal de los gases y Λ_{\pm}^0 es la conductividad límite equivalente de los distintos iones.

El cálculo del potencial zeta a partir de la movilidad electroforética usando el procedimiento de Wiersema no es una tarea fácil: se han de preparar una serie de gráficas con el fin de interpolar los valores de las funciones necesitadas, especialmente si se parte de los sistemas electrolíticos más simples. También presenta limitaciones sobre el valor máximo de $\bar{\zeta}$ que se puede calcular, especialmente para $z_i > 1$. El comportamiento general de la solución se puede observar en la Figura II.2.10 para un valor de $m_{\pm} = 0.184$ (correspondiente a un electrolito 1:1 con conductividades iónicas límites de $70 \Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{eq.}$, por ejemplo KCl). Se puede ver que:

- (i) $\bar{\mu}$ se aproxima a $\bar{\zeta}$ para valores bajos de κa (ecuación de Hückel),
- (ii) $\bar{\mu}$ se aproxima al resultado de Smoluchowski para altos

valores de κa ,

(iii) la corrección por relajación es más importante para valores de κa en la región 1 a 10, y

(iv) no es posible una única asignación de $\bar{\zeta}$ para una movilidad particular.

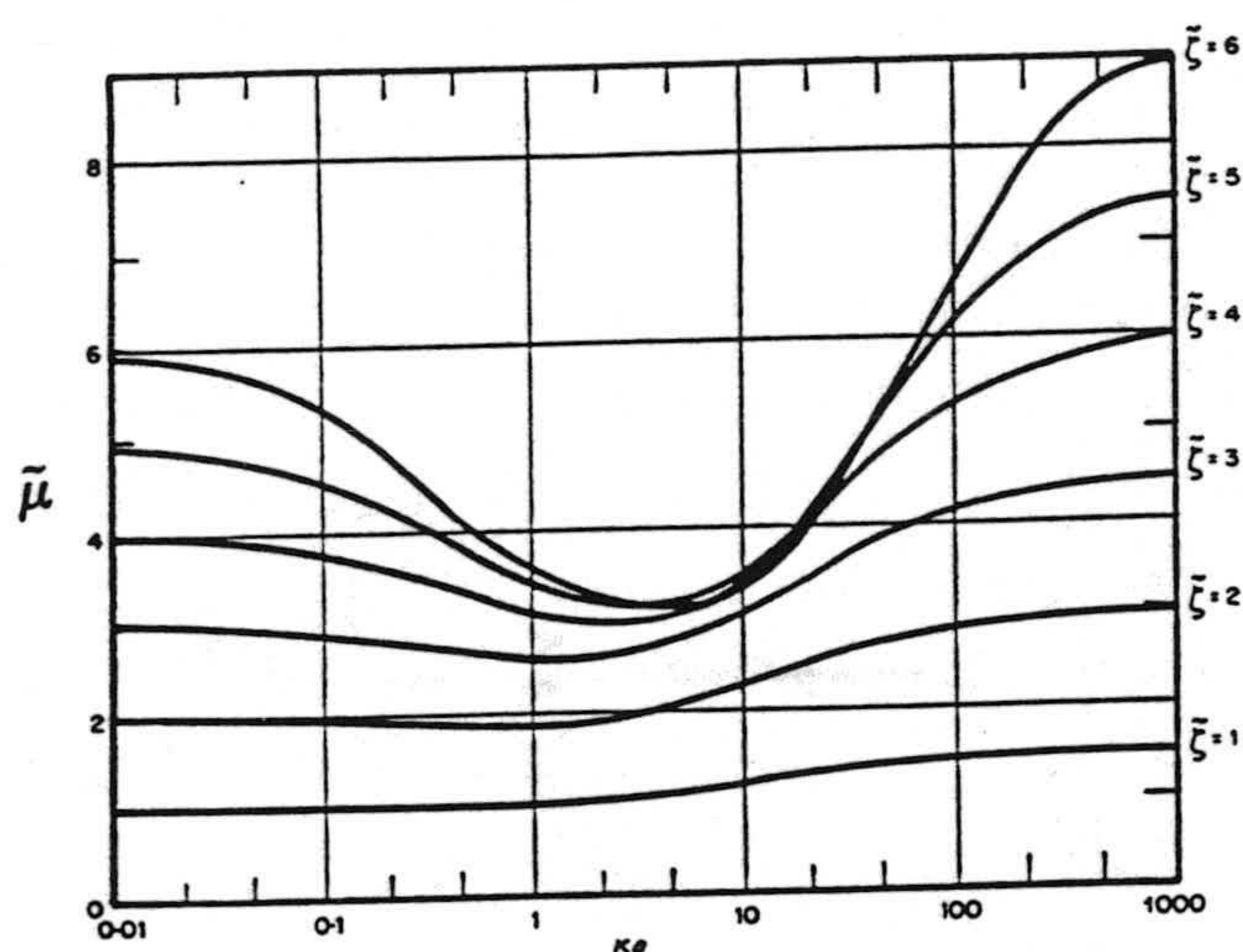


Fig. II.2.10. Movilidad reducida en función de κa para distintos valores de $\bar{\zeta}$, para $z_+ = -z_- = 1$, $m_+ = m_- = 0.184$. Tomada de WIERSEMA y cols, 1966.

Debido a (i) raramente se justifica el uso de la ecuación de Hückel en las disoluciones acuosas o en aquellas en que los electrolitos estén ampliamente disociados. En efecto, incluso para partículas tan pequeñas como 200 Å de radio, la concentración de electrolito ha de ser del orden de 10^{-6} M para que $\kappa a < 0.1$, y tales concentraciones iónicas son difíciles de controlar. Para disolventes no iónicos el valor de κ puede ser muy pequeño y entonces se puede justificar el uso de la



ecuación de Hückel.

Una solución numérica más rigurosa del problema de la electroforesis para una esfera la proporcionaron O'BRIEN y WHITE (1978). Partiendo del mismo conjunto de ecuaciones que los anteriores autores, muestran cómo su solución se puede obtener mediante la resolución de dos problemas más simples: (a) el cálculo de la fuerza F_1 requerida para mover la partícula a una velocidad v sin campo eléctrico aplicado y (b) cálculo de la fuerza F_2 necesaria para mantener la partícula en reposo en presencia de un campo eléctrico E aplicado.

Suponiendo que los campos y velocidades son suficientemente pequeños para asegurar la linealidad, dichas fuerzas se pueden escribir como

$$F_1 = \alpha v \quad \text{y} \quad F_2 = \beta E \quad [\text{II.2.42}]$$

donde los parámetros α y β son independientes de v y E . La suma de estas dos fuerzas corresponde a la fuerza neta sobre la partícula, que debe ser nula, por lo que

$$\alpha v = -\beta E \quad [\text{II.2.43}]$$

y por tanto la movilidad electroforética resulta ser igual a

$$\mu = -\frac{\beta}{\alpha} \quad [\text{II.2.44}]$$

Los resultados obtenidos por estos autores para KCl se muestran en las Figuras II.2.11 y II.2.12, y concuerdan con los de Wiersema en la región en la que ambos coinciden, $\bar{\zeta} < 5$.

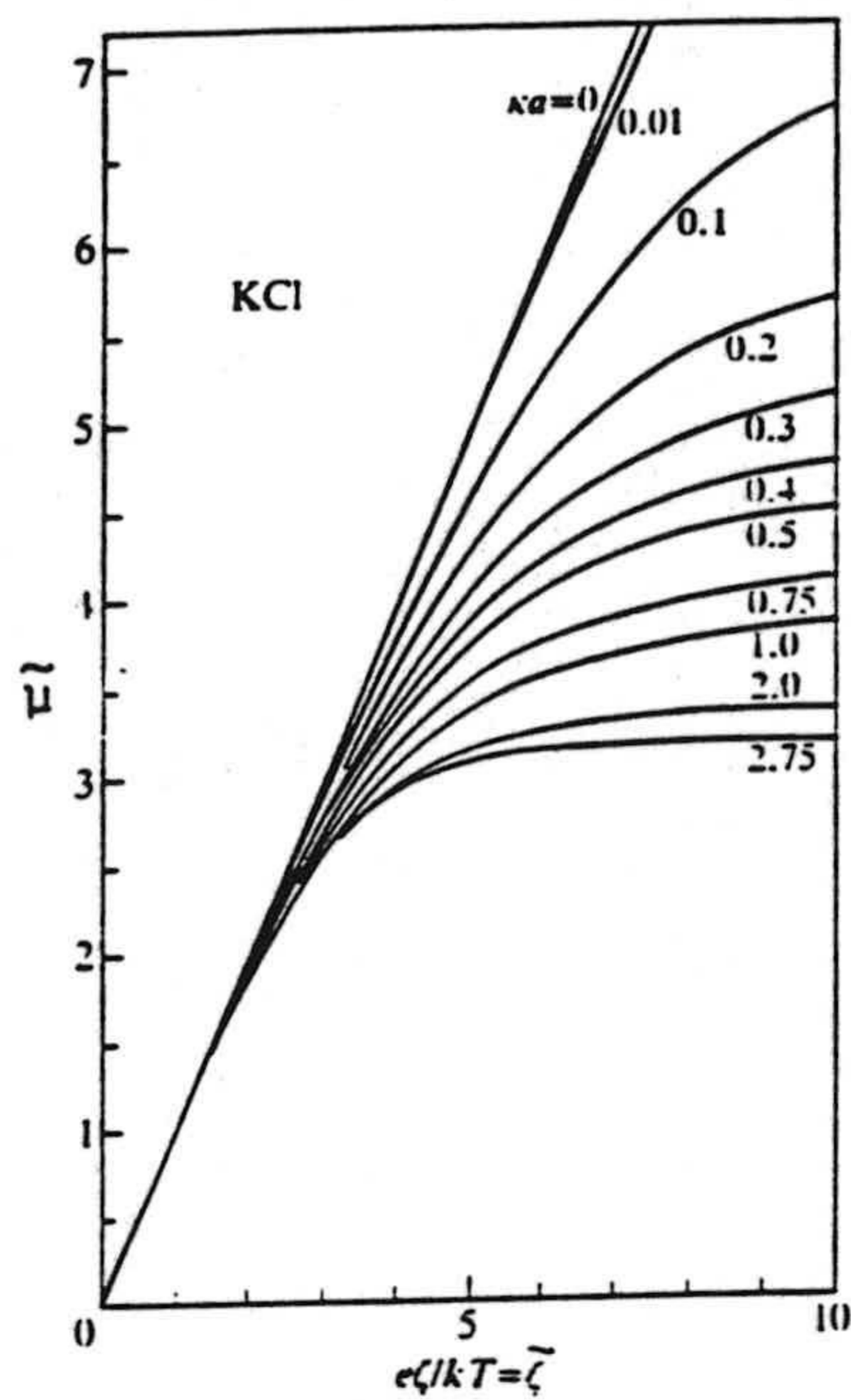


Fig. II.2.11. Movilidad electroforética adimensional para una partícula esférica en una disolución de KCl en función del potencial zeta reducido según la teoría de O'Brien y White.

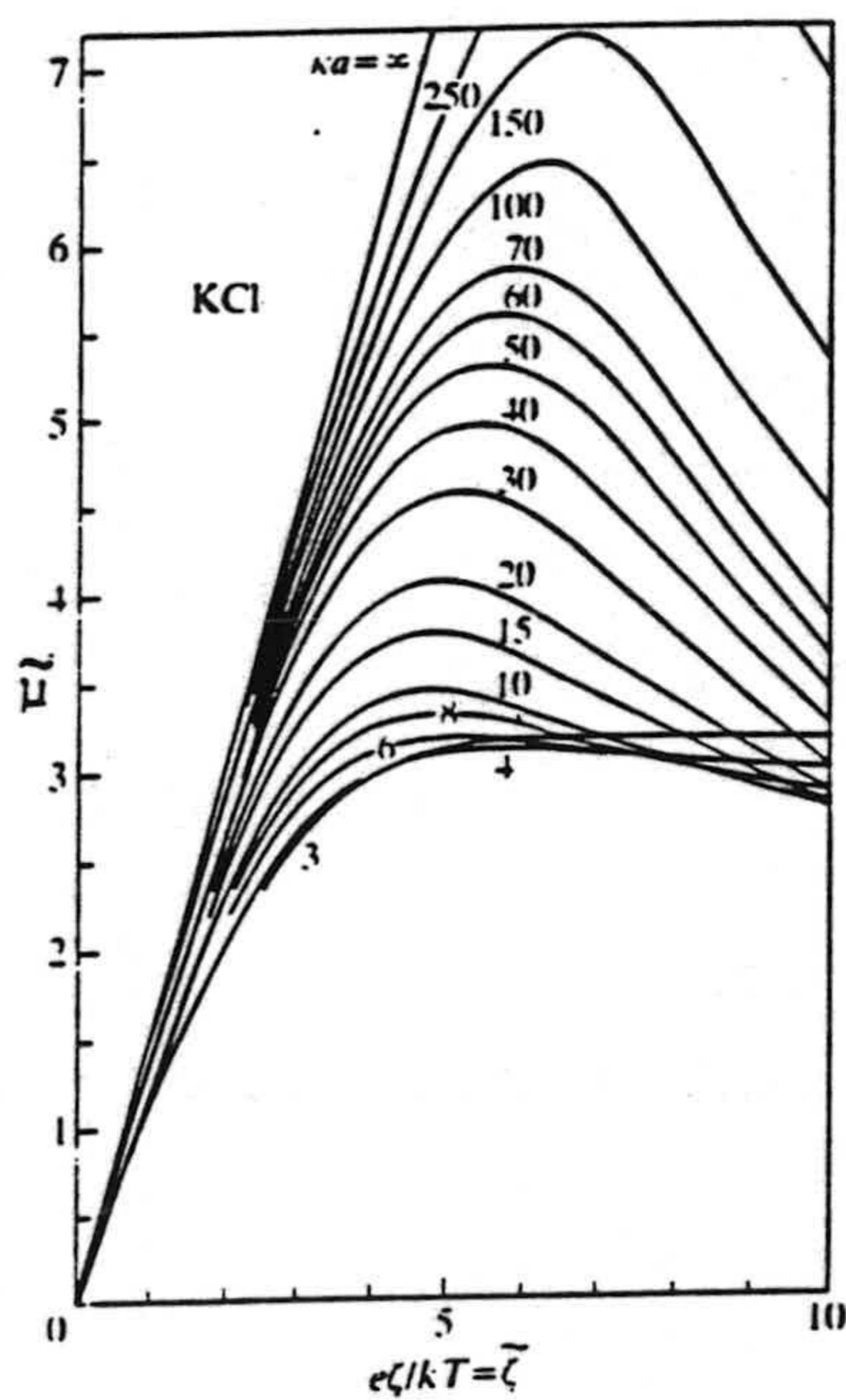


Fig. II.2.12. Movilidad electroforética adimensional para una partícula esférica e una disolución de KCl en función del potencial zeta reducido según la teoría de O'Brien y White.

En la Figura II.2.11 se puede ver cómo:

- (i) para todos los valores de $\kappa a < 2.75$ la movilidad reducida es una función monótona creciente del potencial zeta reducido (al menos para $\zeta < 10$);
- (ii) a bajos valores del potencial zeta reducido, todas las curvas convergen asintóticamente a la ecuación de Hückel, y
- (iii) para valores de $\kappa a \sim 2.75$ la movilidad $\tilde{\mu}$ presenta una meseta de valor ~ 3.17 para $\zeta > 5$.

Pueden mencionarse las siguientes características de la Figura II.2.12:

- (i) existe un máximo en la movilidad reducida para todos los valores de $\kappa a > 3$,
- (ii) el valor máximo aumenta con κa para $\kappa a > 4$,
- (iii) el potencial zeta reducido correspondiente al máximo de movilidad es del orden de 5 y aumenta muy poco al aumentar κa ,
- (iv) las curvas tienden a la ecuación de Smoluchowski al aumentar κa .

La solución numérica de las ecuaciones de O'Brien-White se describe en la tesis doctoral de SALCEDO (1988). El programa de cálculo que se utilizó en este trabajo permite introducir una colección arbitraria de valencias, concentraciones y conductividades iónicas límites, a cualquier temperatura, y calcular ζ para un radio de partícula dado, en función del valor obtenido experimentalmente para la movilidad.

II.2.6. Energía potencial de interacción electrostática.

La energía V^{EL} de interacción entre dobles capas eléctricas puede calcularse como diferencia entre la energía libre del sistema cuando las superficies cargadas están a distancia arbitraria, H (v. Fig. II.2.13), y la energía libre cuando están a distancia infinita:

$$V^{EL} = \Delta G = G(H) - G(\infty) \quad [\text{II.2.45}]$$

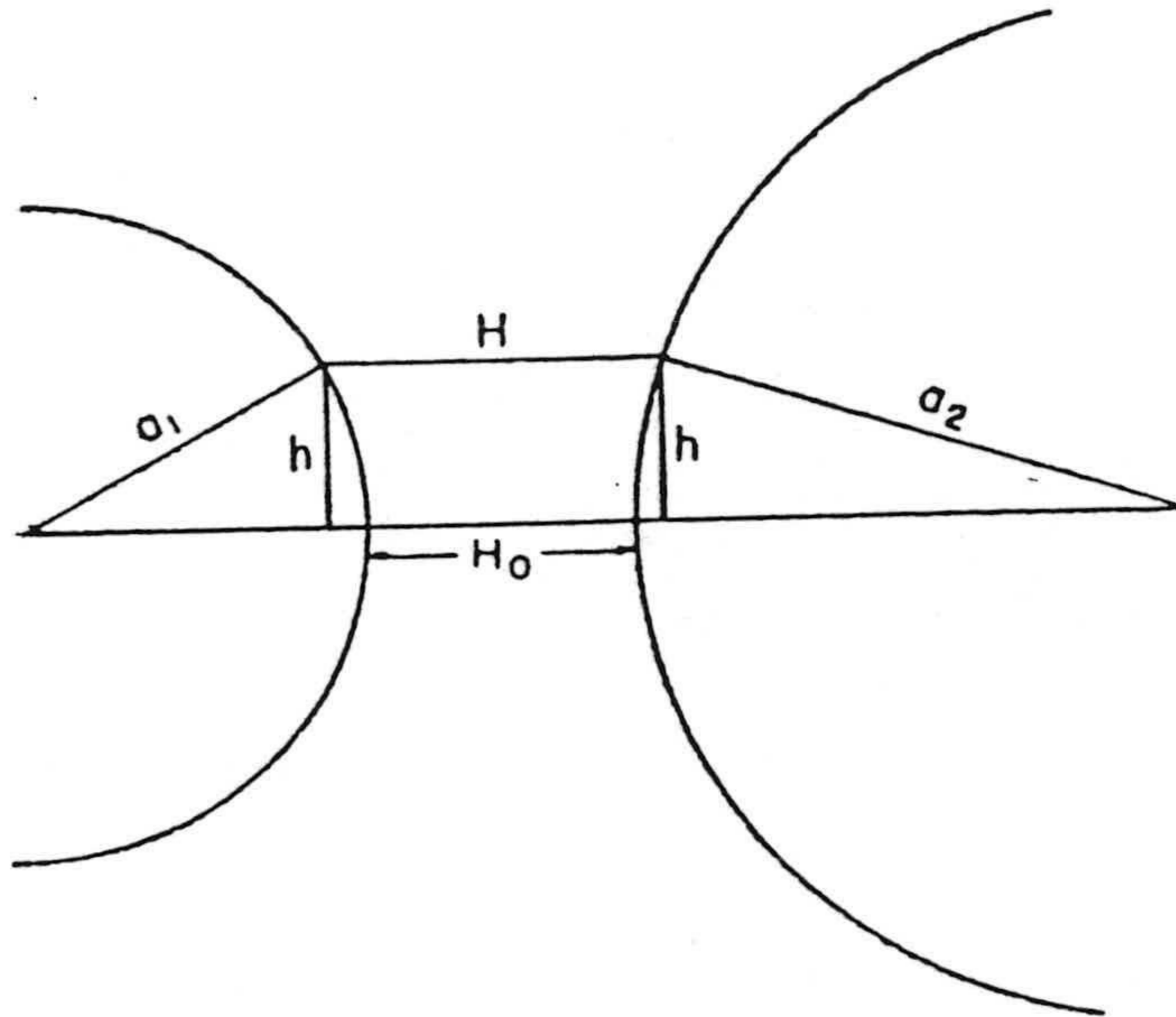


Fig. II.2.13. Esquema de la distribución de potencial entre dos superficies cargadas a distancia H .

G puede calcularse a partir de la densidad de carga y el potencial superficial (VERWEY Y OVERBEEK, 1948):

$$G = -\frac{1}{2} \sigma \psi_0 \quad [\text{II.2.46}]$$

o, para el caso de dos dobles capas:

$$G = -\frac{1}{2} (\sigma_1 \psi_{01} + \sigma_2 \psi_{02}) \quad [\text{II.2.47}]$$

teniendo en cuenta la relación entre σ y ψ [Ec. II.2.13], y la expresión de la distribución de potencial mostrada en la Fig. (II.2.13) se tiene (HOGG, HEALY y FUERTENAU, 1966):

$$\psi(x) = \psi_{01} \text{Ch } \kappa x + \left(\frac{\psi_{01} - \psi_{02} \text{Ch } 2\kappa H}{\text{Sh } 2\kappa H} \right) \text{Sh } \kappa x \quad [\text{II.2.48}]$$

se encuentra que:

$$\sigma_1 = -\epsilon \kappa [\psi_{02} \text{Ch } 2\kappa H - \psi_{01} \text{Ch } 2\kappa H] \quad [\text{II.2.49}]$$

$$\sigma_2 = \epsilon \kappa [\psi_{02} \text{Ch } 2\kappa H - \psi_{01} \text{Ch } 2\kappa H]$$

y, por tanto

$$G(H) = +\frac{\epsilon \kappa}{2} [2\psi_{01} \psi_{02} \text{Cosech } 2\kappa H - (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \text{Coth } \kappa H] \quad [\text{II.2.50}]$$

que para $H \rightarrow \infty$ se transforma en:

$$G(\infty) = -\frac{\epsilon \kappa}{2} (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \quad [\text{II.2.51}]$$

y sustituyendo [II.2.50] y [II.2.51] en [II.2.45], llegamos a:

$$V(H) = \frac{\epsilon\kappa}{2} [(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) (1 - \text{Coth } 2\kappa H) + 2\psi_{01}\psi_{02} \text{Cosech } 2\kappa H] \quad \text{[II.2.52]}$$

expresión de la energía de interacción electrostática entre dos dobles capas *planoparalelas*, en función de los potenciales superficiales y de la distancia de separación H .

Con objeto de calcular la energía de interacción entre las dobles capas eléctricas de dos *partículas esféricas*, Derjaguin (DERJAGUIN, 1939) introdujo la aproximación de que el espesor de la doble capa es mucho menor que el radio de las partículas; y realizó el cálculo como suma de interacciones entre planos infinitesimales (v. Fig. II.2.14).

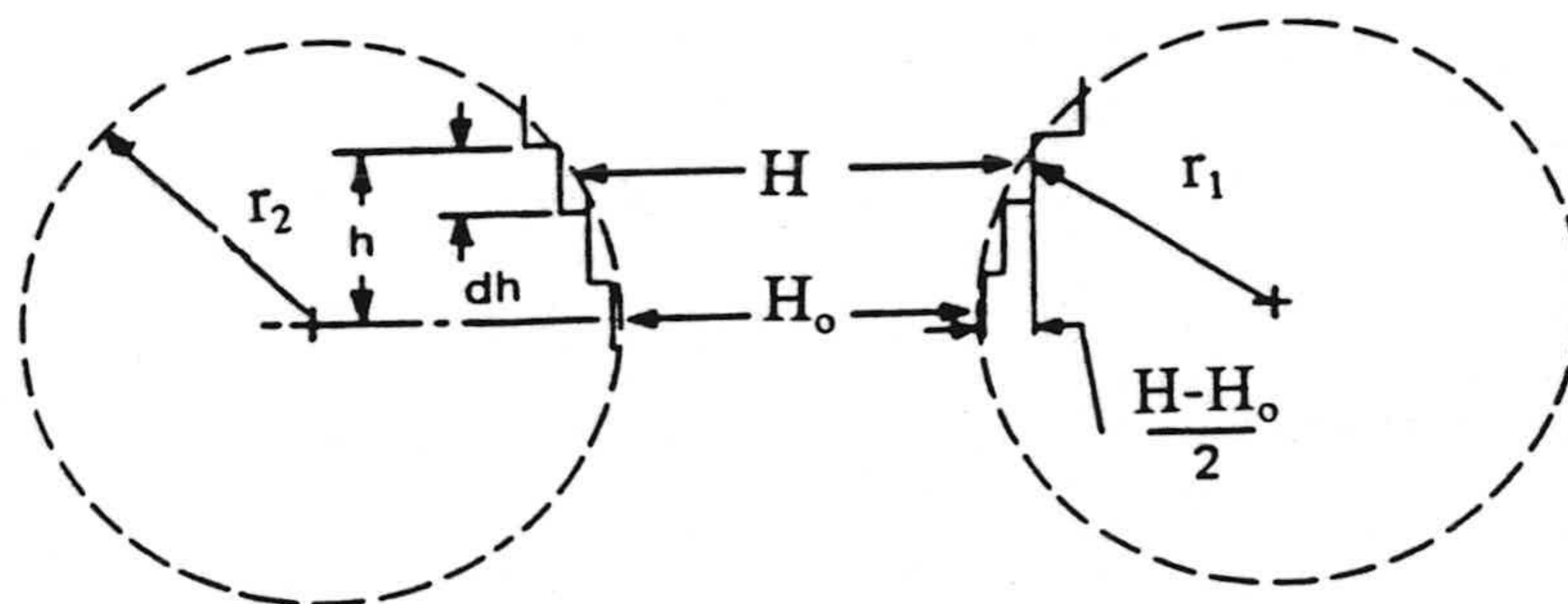


Fig. II.2.14. Construcción geométrica utilizada para el cálculo de la energía de interacción entre dos partículas de radios r_1 y r_2 , a partir de la de dos planos infinitos y paralelos.

Considerando que la energía potencial de interacción entre las dos dobles capas se puede expresar como:

$$V_R = \int_0^{\infty} 2\pi h V^{EL} dh \quad [\text{II.2.53}]$$

donde V^{EL} viene dado por la expresión [II.2.52], y h es el parámetro que se indica en la Figura (II.2.14). Atendiendo a la geometría del sistema (véase Fig.II.2.14) podemos escribir que:

$$H - H_0 = r_1 + r_2 - \sqrt{r_1^2 - h^2} - \sqrt{r_2^2 - h^2} \quad [\text{II.2.54}]$$

diferenciando esta expresión tenemos:

$$dH = \left(\frac{1}{r_1 \sqrt{\frac{1-h^2}{r_1^2}}} + \frac{1}{r_2 \sqrt{\frac{1-h^2}{r_2^2}}} \right) h dh \quad [\text{II.2.55}]$$

si consideramos $h \ll r_1, r_2$ tenemos:

$$h dh \approx \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \right) dh \quad [\text{II.2.56}]$$

y sustituyendo en la ecuación [II.2.53] obtenemos:

$$V_R = \frac{2\pi r_1 r_2}{r_1 + r_2} \int_{H_0}^{\infty} V^{EL}(H) dH \quad [\text{II.2.57}]$$

La integral se puede resolver analíticamente y se obtiene:

$$V_R = \frac{\pi \epsilon_r \epsilon_0 r_1 r_2 (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)}{4 (r_1 + r_2)} \quad [\text{II.2.58}]$$

$$\left[\frac{2\psi_{01}\psi_{02}}{(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)} \text{Ln} \left(\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right) + \text{Ln} (1 - \exp(-2\kappa H)) \right]$$

Ecuación válida cuando ψ_{01} y/o ψ_{02} sean del orden de 25 mV, y para condiciones en las cuales el espesor de la doble capa es pequeño comparado con el tamaño de las partículas, aunque proporciona una buena aproximación para valores de ψ_{01} y ψ_{02} del orden de hasta 50- 60 mV (HOGG y cols., 1966); e incluso de hasta 100 mV cuando ψ_{01} y ψ_{02} son suficientemente diferentes (KIHIRA y cols. 1992).

Si en la expresión [II.2.58] consideramos $r_2 \rightarrow \infty$ se obtiene (J. NELLIGAN y cols. 1981):

$$V_R = \pi \epsilon_r \epsilon_0 r_1 \left[(\psi_{01} + \psi_{02})^2 \text{Ln} (1 + e^{-\kappa H}) + (\psi_{01} - \psi_{02})^2 \text{Ln} (1 - e^{-\kappa H}) \right] \quad [\text{II.2.59}]$$

que corresponde a la energía de interacción entre una doble capa esférica y otra plana. Esta expresión es la que hemos utilizado para calcular la energía de interacción electrostática entre una esfera y un plano (véase programa en Apéndices I y II).

II.3. Interacción Lifshitz-van der Waals.

II.3.1. Entre átomos o moléculas en el vacío.

La existencia de una interacción atractiva entre moléculas neutras o entre átomos se propuso inicialmente por van der Waals para interpretar las propiedades de los gases y líquidos no ideales. Esta interacción, de naturaleza distinta de la covalente y de la electrostática, se conoce como *interacción de Van der Waals*.

El estudio de la naturaleza de este tipo de interacción se llevó a cabo en una serie de trabajos de Keesom, Debye y London, publicados en el primer tercio de este siglo (KEESOM, 1921; DEBYE, 1921,1930; LONDON, 1930). Según estos autores, cuando dos átomos o moléculas se encuentran en el vacío, se pueden considerar tres contribuciones diferentes en la interacción de van der Waals: (i) interacción entre dipolos permanentes o *fuerzas de orientación*, descritas por Keesom; (ii) interacción entre dipolos permanentes y dipolos inducidos en otros átomos o moléculas (*fuerzas de inducción* de Debye); y (iii) la interacción que se produce entre los dipolos instantáneos originados por fluctuaciones de carga eléctrica y dipolos inducidos (*fuerzas de dispersión* de London).

Obviamente, las interacciones de Keesom y Debye sólo aparecen cuando intervienen moléculas o átomos de carácter dipolar permanente. Por contra, las de tipo London son universales y están presentes en todas las interacciones átomo-átomo o molécula-molécula, siendo por ello las más importantes en la descripción de las interacciones entre cuerpos macroscópicos en fase condensada (FOWKES, 1983). Recientemente (CHAUDHURY, 1986) se ha demostrado que las interacciones entre cuerpos macroscópicos *en fase condensada* son principalmente de dispersión (London-van der Waals), siendo la contribución neta de los otros dos tipos, del orden de 2-3 % del total.

Las tres contribuciones citadas a la energía de Van der Waals decrecen con la sexta potencia de la distancia H que separa al par de átomos o moléculas (OVERBEEK, 1952).

$$V_{Keelson} = -\frac{\mu^4}{kTH^6} \quad [\text{II.3.1}]$$

$$V_{Debye} = -\frac{\alpha\mu^2}{H^6} \quad [\text{II.3.2}]$$

$$V_{London} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h\nu}{H^6} \quad [\text{II.3.3}]$$

Donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. En estas expresiones, μ es el momento dipolar del átomo, α su polarizabilidad, h la constante de Plank y ν la frecuencia de dispersión. Es frecuente reescribir [II.3.3] en la forma:

$$V_{ii} = -\frac{\beta_{ii}}{H^6} \quad [\text{II.3.4}]$$

con $\beta_{ii} = 3/4 \alpha^2 h \nu$. Esta constante suele escribirse en función de la denominada constante de Hamaker, A_{ii} , como:

$$A_{ii} = \pi^2 q_i^2 \beta_{ii} \quad [\text{II.3.5}]$$

donde q_i es el número de átomos por unidad de volumen.

Para dos materiales i y j , la constante β_{ij} puede expresarse como la media

geométrica de las que corresponden a las fases individuales:

$$\beta_{ij} = \sqrt{\beta_{ii}\beta_{jj}} \quad [\text{II.3.6}]$$

o, usando la Ec.[II.3.5]:

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}} \quad [\text{II.3.7}]$$

que nos da la constante de Hamaker para un sistema formado por dos fases a partir de las propiedades individuales de cada una de las fases constituyentes.

II.3.2. Entre fases condensadas.

Hamaker (HAMAKER, 1936) fue el primero en calcular la energía de interacción dispersiva para cuerpos macroscópicos como suma de las propiedades individuales de las moléculas (suponiendo que estas propiedades son aditivas y no retardadas). Utilizando esta aproximación, la energía total de dispersión de London para un sistema formado por fases distintas de un mismo material, con interfases planas, infinitas y paralelas separadas una distancia H , en aire o en el vacío (siendo H del orden de unos diámetros atómicos), toma la forma:

$$V^{LW} = -\frac{A}{12\pi H^2} \quad [\text{II.3.8}]$$

donde, como hemos dicho anteriormente, A es la constante de Hamaker.

Se admite que cuando un material 1 se encuentra inmerso en un medio 3 , o cuando dos materiales distintos 1 y 2 están separados por un tercer medio, 3 , se puede escribir (VISSER, 1972):

$$A_{131} = A_{11} + A_{33} - A_{13} \quad [\text{II.3.9}]$$

y

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \quad [\text{II.3.10}]$$

Partiendo de la ecuación [II.3.7], podemos escribir las ecuaciones [II.3.10] de la forma:

$$A_{131} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2 \quad [\text{II.3.11.a}]$$

$$A_{132} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \quad [\text{II.3.11.b}]$$

donde podemos observar que A_{131} puede ser positivo o nulo, mientras que A_{132} puede tomar valores negativos si (VISSER, 1972):

$$A_{11} > A_{33} > A_{22} \quad [\text{II.3.12.a}]$$

o bien si:

$$A_{11} < A_{33} < A_{22} \quad [\text{II.3.12.b}]$$

Puede ocurrir, por tanto, que la energía de London-van der Waals sea repulsiva, posibilidad que ya fue contemplada por Hamaker en 1938 y por Derjaguin en 1954.

Podemos concluir diciendo que la interacción Lifshitz-van der Waals entre dos moléculas iguales es siempre atractiva o nula y que lo mismo ocurre entre dos moléculas o partículas iguales inmersas en un líquido (véanse Ecs. II.3.11.a y II.3.11.b). Pero cuando dos materiales diferentes 1 y 2 interactúan inmersos en un líquido 3, con $A_{11} \neq A_{22}$, las ecuaciones [II.3.12.a y II.3.12.b] predicen situaciones en las que energía de interacción dispersiva puede ser repulsiva.

Si admitimos la aditividad propuesta por Hamaker (HAMAKER, 1937), para el caso de dos esferas idénticas de radio R separadas una distancia H , en una

primera aproximación ($R \ll H$), la energía de interacción dispersiva se puede expresar como:

$$V^{LW} = - \frac{AR}{12H} \quad [\text{II.3.13}]$$

mientras que la fuerza entre ambas esferas sería:

$$F^{LW} = \frac{AR}{6H^2} \quad [\text{II.3.14}]$$

Para dos planos infinitos y paralelos se obtiene (NIR, 1976):

$$\Delta V = - \frac{A}{12\pi H^2} \quad [\text{II.3.15}]$$

y la correspondiente expresión para la fuerza :

$$F = \frac{A}{6\pi H^3} \quad [\text{II.3.16}]$$

La situación experimental que nos interesa en esta Memoria es la adhesión de partículas coloidales de forma esférica y tamaño controlado sobre diferentes sustratos. Estos se presentarán ante las partículas como planos semiinfinitos, en cuyo caso la energía potencial de van der Waals toma la forma (VISSER y MATIJEVIC, 1976):

$$V^{LW} = \frac{A_{132}}{6} \left[\ln \frac{H + 2a}{H} - \frac{2a(a + H)}{H(H + 2a)} \right] \quad [\text{II.3.17}]$$

Siendo a el radio de la esfera y H la distancia de separación entre la superficie de ésta y el plano. Haciendo en [II.3.17] la aproximación $H \gg a$, se obtiene:

$$V^{LW} = - \frac{A_{132} a}{6H} \quad [\text{II.3.18}]$$

La Tabla (II.5.3.1) muestra de forma resumida las expresiones de V^{LW} para las diferentes configuraciones geométricas (VAN OSS, 1994).

Tabla II.5.3.1 Energía de interacción (V^{LW}) y fuerzas de interacción (F^{LW}) para la interacción Lifshitz-van der Waals, en función de la distancia H , para distintas configuraciones.

Configuración	$V^{LW}(H)$	$F^{LW}(H)$
Planos semiinfinitos paralelos	$\frac{-A}{12\pi H^2}$	$\frac{A}{12\pi H^3}$
Esferas de radio a y un plano	$\frac{-Aa}{6H}$	$\frac{Aa}{6H^2}$
Dos esferas de radio a	$\frac{-Aa}{12H}$	$\frac{Aa}{12H^2}$

II.4. Interacciones entre superficies en medio acuoso: las fuerzas de solvatación.

El objetivo de este apartado de nuestra Memoria es analizar la situación actual de los conocimientos sobre las denominadas fuerzas no-DLVO (diferentes de las electrostáticas entre dobles capas eléctricas y de las de van der Waals). Entre estas fuerzas cabe incluir las denominadas "de hidratación", enlaces de hidrógeno, enlaces π , las llamadas interacciones "hidrofóbicas", o la presión osmótica en suspensiones muy concentradas de polímeros. De este conjunto, las que han sido estudiadas en mayor profundidad, tanto desde un punto de vista experimental como teórico, son las fuerzas que tienen su origen en la solvatación de las superficies (por ello se las ha denominado "estructurales"), siendo atractivas en unos casos (efecto "hidrofóbico") y repulsivas en otros ("presión de hidratación"). Existen estudios rigurosos sobre las mismas desarrollados durante los últimos diez años, llevados a cabo fundamentalmente por el grupo de J. Israelachvili (ISRAELACHVILI, 1992 y 1995). De ahí que en la exposición que sigue a continuación nos basemos esencialmente en los planteamientos de este autor. Digamos, sin embargo, que existe un análisis alternativo sobre este conjunto de interacciones no-DLVO, que es el desarrollado por van Oss y cols. (VAN OSS, 1993 y 1994) basado en criterios termodinámicos. Según estos últimos, es posible englobar todo este tipo de interacciones bajo la denominación general de interacciones electron-receptor electron-donante, o ácido-base (en el sentido de Lewis). La experiencia de nuestro grupo de investigación en la aplicación de éste modelo al estudio de las propiedades de diferentes sistemas dispersos (CHIBOWSKI y GONZÁLEZ-CABALLERO, 1993a y 1993b; DURÁN y cols., 1995), justifica su uso en el presente estudio, relacionado, esta vez, con fenómenos de adhesión. En todo caso, haremos en éste apartado una breve descripción de las interacciones entre superficies, debidas a la presencia de la fase dispersante, en la mayoría de los casos de interés, el agua.

Muchas dispersiones coloidales de partículas hidrofílicas (tales como

algunas arcillas o sílice), y la mayoría de las superficies biológicas y de macromoléculas, pueden permanecer estables -esto es, las interfases se mantienen separadas- en el seno de un medio de dispersión acuoso, incluso cuando existe una elevada concentración salina o en ausencia de carga neta superficial. Este hecho se ha explicado convencionalmente como consecuencia de una "hidratación repulsiva" o "fuerza estructural" debida a la ordenación de las moléculas de agua en torno a la superficie. Si se tienen en cuenta los resultados experimentales conocidos sobre este fenómeno, así como algunas aportaciones teóricas recientes, se puede enunciar una interpretación según la cual estas fuerzas aunque, en este caso, se denominan "hidrofílicas" o "de hidratación" pueden ser monótonamente repulsivas, atractivas e incluso oscilatorias. La repulsión hidrófila estaría originada, (ISRAELACHVILI, 1992, cap. 13; ISRAELACHVILI, 1995; PASHLEY, 1992), por interacciones de carácter entrópico de corto alcance, aunque ambos aspectos son aún hoy materia de controversia y en continuo desarrollo, por el avance de las técnicas utilizadas para su estudio.

El agua, usualmente utilizada como medio de dispersión tiene propiedades, que son poco comunes si no únicas. Su complejidad deriva de la combinación de dos factores, su pequeño tamaño y la distribución tetraédrica de la carga en la molécula de agua, lo que da lugar a intensas interacciones por enlaces de hidrógeno con un alto grado de direccionalidad. Del mismo modo se pueden producir enlaces fuertes con otros disolventes polares y con compuestos "hidrofílicos" lo que le confiere excelentes propiedades como disolvente de una amplia gama de moléculas e iones, y como medio de suspensión de partículas coloidales, micelas, vesículas, y estructuras biológicas tales como proteínas y células. Incluso se encuentra con frecuencia que moléculas o partículas no cargadas son miscibles con agua -observación que llevó a Langmuir y Derjaguin a postular la existencia de una fuerza repulsiva que parecía existir únicamente en agua-. Se creyó, en principio, que esta fuerza de "hidratación" era originada por una primera capa de moléculas de agua fuertemente unidas y orientadas sobre las superficies hidrofílicas en contacto con ella, de tal modo que impediría la aproximación entre dos superficies a distancias menores de aproximadamente 5

Å -la longitud de dos moléculas de agua-. Existían evidencias fiables, tanto teóricas como experimentales, de la existencia de esta capa "primaria" de hidratación. Además, es relativamente común encontrar fuertes interacciones soluto-disolvente en muchos sistemas binarios. Sin embargo, para explicar una fuerza de repulsión que supera a la de atracción de van der Waals, tanto en magnitud como en alcance, es necesario que esta fuerza se propague más allá de dos capas moleculares, y aquí es donde surge el problema.

Parece lógico que la primera capa de moléculas enlazadas y orientadas origine la aparición de una segunda capa de manera similar, y esta a su vez la de una tercera y así sucesivamente. De este modo, tendríamos la imagen de unas superficies recubiertas por moléculas de agua estructurada, que presentan una fuerte oposición a ser desordenadas o "deshidratadas", dando lugar a una fuerza repulsiva entre dos superficies que tienden a aproximarse en un medio acuoso. Se ha sugerido que el alcance de esta interacción puede variar en el intervalo entre el nanometro y la micra (ISRAELACHVILI, 1992; SKAVARLA y KMET, 1991; VAN OSS, 1994) y se han propuesto varias teorías fenomenológicas basadas sobre las peculiaridades de las interacciones agua-agua. En todo caso, hace sólo ocho años que se ha propuesto una explicación cuantitativa coherente sobre la naturaleza de estas interacciones ácido-base de Lewis en el seno de la suspensión acuosa. De ello nos ocuparemos en la proxima sección.

Durante los últimos diez años se han desarrollado algunas técnicas de medida directa de las fuerzas entre superficies en este tipo de sistemas (particularmente con el "aparato de fuerza superficial" desarrollado por el grupo de Israelachvili, entre superficies de mica o de sílice, v. ISRAELACHVILI, 1992), y parece demostrado que la teoría clásica DLVO no permite explicar muchos de los resultados obtenidos. Pero el hecho sorprendente fue el hallazgo de que estas fuerzas adicionales (no-DLVO) no son siempre *repulsivas*; sino que pueden ser *atractivas* (como es el caso de las denominadas interacciones hidrofóbicas), e incluso *oscilatorias*.

Una posibilidad alternativa (ISRAELACHVILI, 1995), sobre el origen de las repulsiones observadas, consiste en analizar no sólo las propiedades especiales del agua o de las interacciones agua-agua, sino también el papel que juega la naturaleza fisico-química de las superficies presentes. Esto es, considerar cuidadosamente las fuerzas que pueden aparecer entre los grupos moleculares específicos de las partículas en suspensión y/o orientados hacia la fase líquida, tales como las bicapas de tensioactivos adsorbidos o los grupos superficiales en la sílice. Si se determina cuantitativamente el efecto de estos grupos moleculares, resulta sorprendente cómo su presencia puede aumentar sustancialmente el alcance de las fuerzas repulsivas. Bajo este punto de vista, el origen de estas fuerzas, y la explicación de muchos de los fenómenos gobernados por interacciones entre partículas coloidales o macromoléculas biológicas, en una suspensión acuosa adquiere un enfoque completamente diferente. Si este enfoque es correcto, ya no deberíamos considerar que las fuerzas repulsivas, que evitan el contacto entre grupos hidrofílicos superficiales, como es el caso de las proteínas, tienen su origen en la oposición que presentan las capas de moléculas a ser "desplazadas" o desordenadas. Por contra, la presencia de "grupos superficiales" les hace participar activamente en la interacción con las moléculas de agua produciéndose, como resultado final, una situación en la que la fase dispersa es la configuración termodinámicamente más favorecida). En conclusión, como sugiere Israelachvili en sus últimos trabajos (ISRAELACHVILI, 1995), para controlar los efectos de este tipo de fuerzas, deberíamos fijar nuestra atención más sobre las modificaciones de la naturaleza fisicoquímica de las superficies que sobre las posibles alteraciones en la configuración del disolvente. Podremos así actuar en la forma deseada tanto en problemas de homo y heterocoagulación de dispersiones coloidales, como en otros importantes campos de aplicación técnica (p. ej. lubricantes).

Profundizaremos algo más sobre la naturaleza de las fuerzas de hidratación. Se ha podido demostrar experimentalmente (ISRAELACHVILI, 1992) que en interfases líquido/vapor y líquido/líquido, la distribución molecular en las proximidades de la superficie y en el seno de la suspensión (Fig. II.4.1(a)) es

sensiblemente uniforme. Sin embargo, la situación es muy diferente en el entorno de una interfase solido-líquido (Fig. II.4.1(b)): en este caso, las interacciones atractivas entre la pared y las moléculas de líquido y las restricciones geométricas que supone la existencia de una "pared rígida", obligan a las moléculas a ordenarse (o estructurarse) en capas casi-discretas. Esta estructura origina un perfil oscilatorio para la variación de la densidad, que se extiende en el interior del líquido hasta una distancia de algunos diámetros moleculares (ABRAHAM, 1978; RAO y cols., 1979).

El efecto espacial restrictivo que introduce la existencia de dos superficies sólidas es mucho más dramático (Fig. II.4.1(c.)). Aún en ausencia de interacción atractiva sólido-líquido, las moléculas del líquido deben reordenarse para acomodarse entre las dos paredes, por consideraciones puramente geométricas, de modo que la inhomogeneidad existente en esta estructura ordenada da lugar a la aparición de la fuerza de solvatación entre las superficies. En el caso simple de moléculas esféricas situadas entre dos superficies rígidas y no rugosas, la fuerza de solvatación decrece oscilatoriamente en función de la distancia. Para moléculas de forma asimétrica o cuando el potencial de interacción con la superficie es anisótropo, la fuerza de solvatación resultante puede tener también una componente monótonamente repulsiva o atractiva.

Consideremos en primer lugar el caso más simple, el de moléculas esféricas inertes situadas entre dos superficies no porosas. La presión electrostática repulsiva entre las dobles capas de dos superficies cargadas separadas por disolvente, que contiene los contraiones de las superficies, viene dada por (ISRAELACHVILI, 1992):

$$P(D) = kT [\rho_s(D) - \rho_s(\infty)] \quad \text{[II.4.1]}$$

donde ρ_s es la densidad iónica en cada superficie. Esta ecuación también es aplicable a las fuerzas de hidratación (EVANS y PARRY, 1990; HENDERSON, 1986) siempre y cuando no exista interacción entre las paredes y las moléculas de líquido; en este caso ρ_s es la densidad de moléculas de líquido en cada superficie

(v. Fig. II.4.1(b) y (c)).

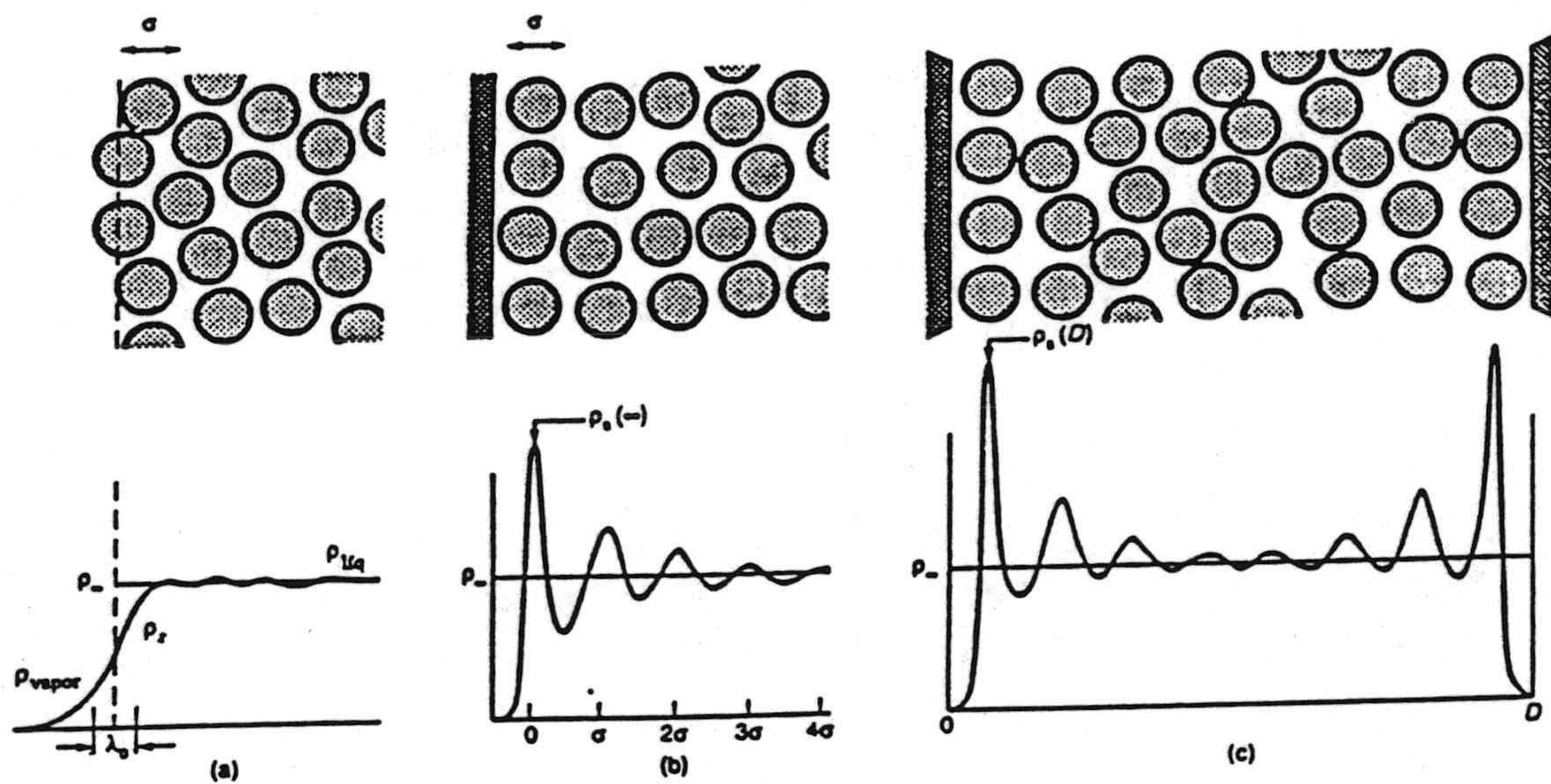


Fig. II.4.1. (a) Variación de la densidad del líquido en una interfase vapor-líquido. ρ_∞ es la densidad del líquido a gran distancia de la interfase y λ_0 es la anchura o grosor a escala molecular de la interfase. (b) Perfil de la densidad del líquido en una interfase aislada solido-líquido. $\rho_s(\infty)$ es la densidad de "contacto" en la superficie. (c) Perfil de densidad del líquido entre dos paredes rígidas separadas por una distancia D . La densidad de contacto $\rho_s(D)$ es función de D como se muestra en la Fig. II.4.2. (σ representa el diámetro molecular del líquido), (ISRAELACHVILI, 1992).

Por lo tanto, aparecerá una fuerza de solvatación si hay un cambio en la densidad del líquido entre las superficies cuando estas se aproximan entre sí. Para dos paredes inertes, esto ocurre como consecuencia de la modificación en el empaquetamiento molecular que tiene lugar cuando D varía, como se ilustra en la Fig. II.4.2(a). En esta podemos comprobar que $\rho_s(D)$ será elevada sólo cuando la distancia entre las superficies sea un múltiplo de σ , pero que será menor para valores de D intermedios. A grandes separaciones, como $\rho_s(D)$ debe aproximarse al valor correspondiente a superficies aisladas $\rho_s(\infty)$, la presión de solvatación debe tender a cero. La variación resultante de la presión de solvatación con la distancia se muestra esquemáticamente en la Fig. II.4.2(b). Al igual que ocurría con la densidad (Fig. II.4.1(c)), es una función oscilatoria de la distancia, con una periodicidad del orden de σ y con un alcance de unos pocos diámetros moleculares. En el límite de separaciones muy pequeñas, cuando la última capa de disolvente ha sido finalmente extraída, tenemos que $\rho_s(D \rightarrow 0) \rightarrow 0$. En este límite la presión de solvatación se aproxima a su valor finito dado por:

$$P(D \rightarrow 0) = -kT\rho_s(\infty) \quad \text{[II.4.2]}$$

lo que significa que la fuerza en la situación de contacto es negativa, es decir, atractiva o adhesiva. Las Ecs. [II.4.1 y II.4.2] son ecuaciones fundamentales que aparecen en muchos sistemas diferentes cuando hay que considerar *interacciones de tipo entrópico*.

En primera aproximación (moléculas del líquido esféricas, sin interacción líquido-líquido o líquido-pared) la presión de solvatación se puede escribir como:

$$P(D) \approx -kT\rho_s(\infty) e^{-D/\sigma} \cos(2\pi D/\sigma) \quad \text{[II.4.3]}$$

donde tanto el periodo oscilatorio como la distancia de decaimiento de la envolvente están próximas a σ (TARAZONA y VICENTE, 1985).

Es importante tener en cuenta que una vez que las zonas de solvatación de las dos superficies se superponen, la densidad media del líquido en esta zona no

es la misma que en el resto del mismo. Y, puesto que las interacciones de Lifshitz-van del Waals dependen tanto del índice de refracción como de la constante dieléctrica, y estas a su vez de la densidad, debemos concluir que las fuerzas de van der Waals y de solvatación no son estrictamente aditivas.

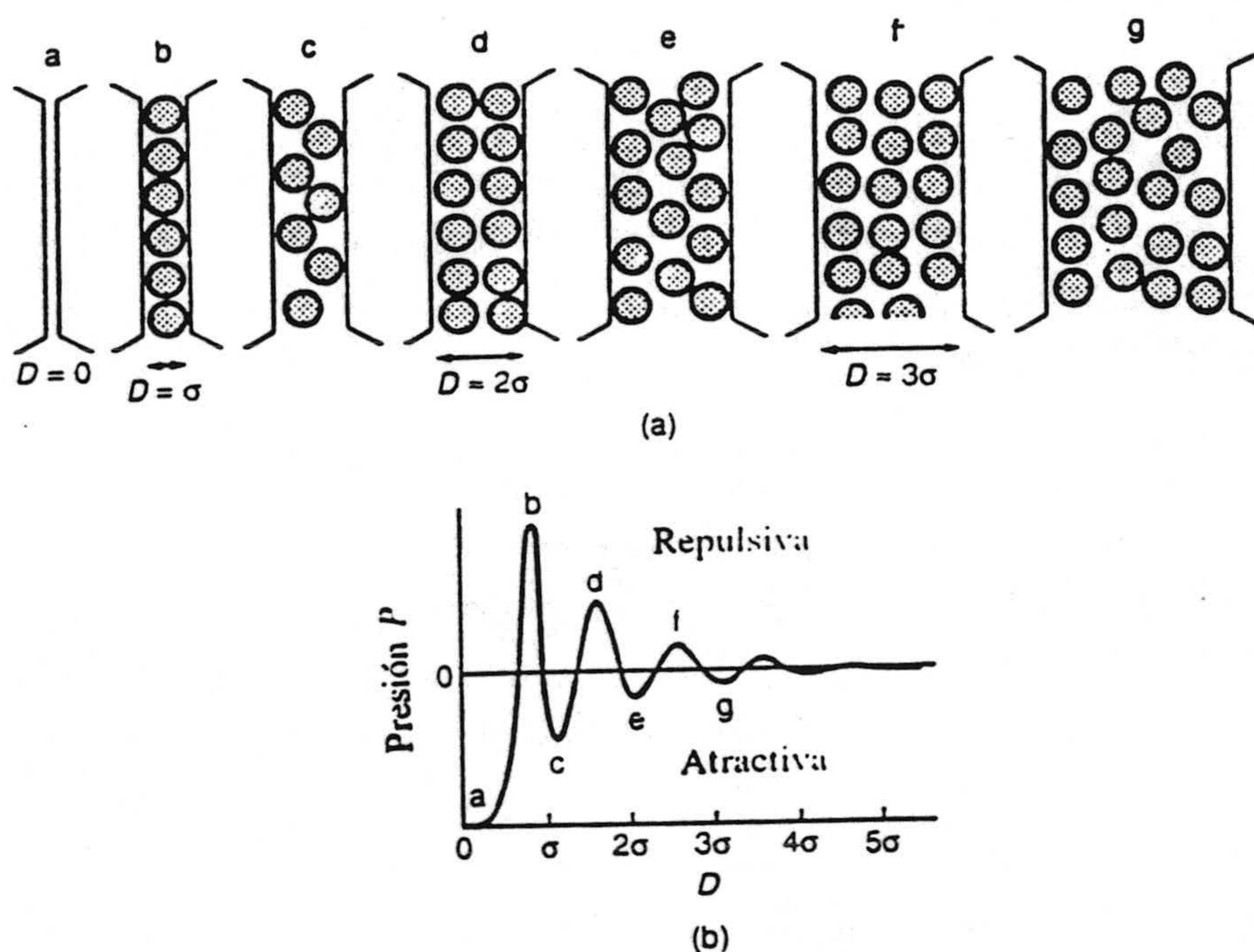


Fig. II.4.2. (a) Análoga a la Fig. III.4.1(c), muestra cómo cambia la ordenación molecular cuando se modifica D . Nótese que la densidad de las moléculas de líquido en contacto con la superficie, $\rho_s(D)$, varía entre máximos y mínimos. Se supone que las moléculas de la película pueden intercambiarse libremente con las exteriores. (b) Presión de solvatación dada por la Ec. [II.4.1]. La fuerza de solvatación resultante no tiene por qué ser simétrica respecto al eje $P=0$, sino que se puede superponer a una fuerza monótona como se muestra en la Fig. II.4.3 (ISRAELACHVILI, 1992).

También es importante apreciar que las fuerzas de solvatación no aparecen simplemente porque las moléculas de líquido tienden a estructurarse en capas semiordenadas en torno a la superficie. Aparecen a causa de la desorganización o *cambio* de esta ordenación cuando se aproxima una segunda superficie. Si no hubiera cambio no habría fuerza de solvatación. Esto ya estaba implícito en la Ec. [II.4.1]. Por supuesto, los dos efectos están relacionados: cuanto mayor es la tendencia a estructurarse en torno a una superficie, mayor será la fuerza de solvatación entre dos superficies, pero hay una diferencia entre los dos fenómenos que hemos de tener en cuenta.

Hasta aquí sólo hemos considerado el caso más simple: moléculas esféricas entre dos superficies lisas. Los sistemas reales son más complejos: las moléculas del líquido no son esféricas e interaccionan a través de potenciales anisótropos dependientes de la orientación, y las superficies tienen una estructura molecular, de modo que pueden existir grupos químicos superficiales activos que además pueden estar orientados hacia la fase líquida como ya mencionamos anteriormente. Cualquier interacción fuertemente atractiva entre una superficie y las moléculas del líquido adyacente produce un empaquetamiento más compacto de las moléculas sobre la pared (ABRAHAM, 1978; SNOOK y VAN MEGAN, 1979), lo que da lugar a valores más elevados de ρ_s y, en consecuencia, a una fuerza más repulsiva, aunque todavía oscilatoria (Fig. II.4.3, curva superior). Por otro lado, si la interacción líquido-superficie es mucho más débil que la interacción líquido-líquido la fuerza oscilatoria tiende a ser más atractiva (Fig. II.4.3, curva inferior). Estas fuerzas a menudo muestran tanto una parte oscilatoria de corto alcance, como una parte monótona de largo alcance. Esta última aparece como consecuencia de interacciones más complejas que, por ejemplo, incluyen polarización de largo alcance e interacciones por enlace de hidrógeno, lo que ocurre en líquidos asociados tales como el agua. No existe aún un tratamiento teórico, a nivel molecular, de las interacciones en este tipo de líquidos, aunque, como hemos mencionado ya en esta memoria, sí es posible hacer una descripción cuantitativa de las mismas en términos de termodinámica de superficies, como veremos en el apartado II.5. Completaremos brevemente los comentarios

anteriores refiriéndonos a las interacciones de hidratación, repulsivas, entre sólidos cristalinos con superficie hidrofílica, que son las que fundamentalmente pueden actuar en nuestros sistemas.

En el caso de la sílice, mica, ciertas arcillas y partículas coloidales hidrofílicas, las fuerzas de hidratación tienen su origen en la existencia de grupos superficiales, tales como iones hidratados, grupos hidroxilos (-OH) o bisulfuro (-SH). Estos originan la formación de fuertes enlaces de hidrógeno en la interfase, alterando la red de enlaces de hidrógeno del agua adyacente. Puesto que esta red es bastante extensa (STANLEY y TEIXEIRA, 1980), la fuerza resultante de interacción tiene un alcance relativamente largo. Estas fuerzas se estudiaron primeramente en arcillas (VAN OLPHEN, 1977) y más recientemente se han medido entre superficies de mica y sílice con el SFA ("Surface Force Apparatus") desarrollado por el grupo de Israelachvili (PASHLEY e ISRAELACHVILI, 1984; PASHLEY y cols., 1985). En estos sistemas las fuerzas de hidratación disminuyen exponencialmente con una distancia de decaimiento de alrededor de 1 nm. Su alcance efectivo es del orden de 3-5 nm, esto es, alrededor del doble de las fuerzas oscilatorias de solvatación en agua. Se admite una ley empírica exponencial, según la ecuación:

$$F^S = F_0^S e^{-H/\lambda} \quad [\text{II.4.4}]$$

donde el parámetro λ es la distancia de correlación de las moléculas de agua. Si las moléculas de agua no estuviesen enlazadas entre sí por enlaces de hidrógeno, el valor teórico de λ sería de aproximadamente 2 Å (CHAN y col., 1979), pero si se admite que alrededor del 10 % de las moléculas de agua participan en enlaces de hidrógeno, es más razonable considerar $\lambda \approx 1$ nm (VAN OSS y col., 1990); aunque en la bibliografía se pueden encontrar valores en el intervalo 0.6-1.1 nm para distintas superficies hidrofílicas (PASHLEY, 1982; RABINOVICH y cols., 1982). F_0^S depende del grado de hidratación de la superficie y varía entre 3-30 mJ/m², estando sus valores más altos asociados con los más bajos de λ , siendo positivo para fuerzas de hidratación repulsivas (superficies hidrofílicas) y negativo para fuerzas atractivas (interacciones hidrofóbicas).

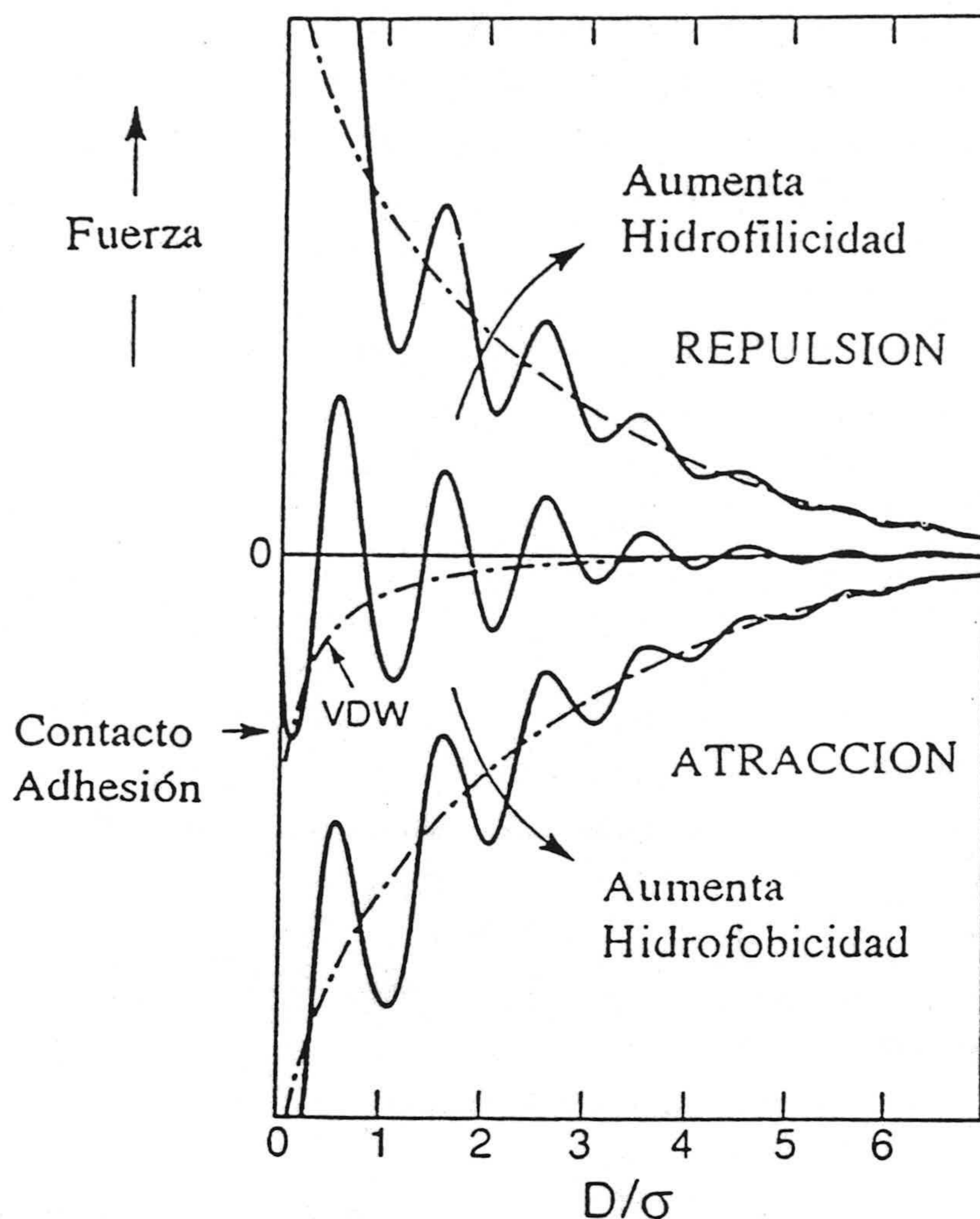
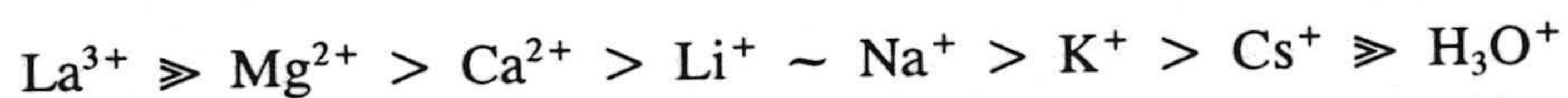


Fig. II.4.3. Fuerza de solvatación oscilatoria superpuesta sobre una fuerza de solvatación monótona. Esta última suele aparecer en disoluciones acuosas donde existen enlaces de hidrógeno, lo que produce la aparición de una fuerza de "hidratación" adicional, que disminuye exponencialmente. Para superficies hidrofílicas la componente monótona es repulsiva (curva discontinua superior), mientras que para superficies hidrofóbicas es atractiva (curva discontinua inferior). Para líquidos más simples, no existe tal componente monótona y tanto teoría como experimentos muestran que las oscilaciones simplemente disminuyen con la distancia con máximos y mínimos en torno a la línea base de la fuerza de van der Waals (curva central). (ISRAELACHVILI, 1992).

En experimentos llevados a cabo por el grupo de Israelachvili (ISRAELACHVILI, 1992; LASKOWSKI, 1992; PASHLEY y PUGH, 1992), con superficies pulidas de mica en el seno de disoluciones de electrolitos, se ha demostrado que en disoluciones diluidas se cumple la teoría DLVO. Sin embargo, para concentraciones elevadas de sal, específicas de cada electrolito, los iones hidratados se enlazan a la superficie, reteniendo presumiblemente algunas de sus moléculas de hidratación.

La fuerza de repulsión está relacionada con la energía de deshidratación de los cationes; en efecto, se ha observado que la intensidad y el alcance de la fuerza de hidratación aumenta con el número de hidratación de los cationes en el orden:



Se ha observado un efecto similar en sistemas coloidales tales como látexes anfóteros que contienen grupos superficiales como COO^- y NH_3^+ (HEALY y cols., 1978).

Como hemos dicho, la determinación directa de los valores que alcanzan este tipo de fuerzas exige disponer de dispositivos capaces de medir fuerzas a distancias de separación del orden del nanometro, para superficies muy pulidas (mica). No obstante para superficies rugosas de partículas de tamaño coloidal dispersas en medio acuoso, no existen, que nosotros sepamos, dispositivos capaces de detectar directamente la fuerza en juego. En consecuencia, como por otra parte también se hace para las fuerzas electrostáticas y de van der Waals, será necesario utilizar modelos que permitan determinarlas indirectamente. Entre estos modelos cabe citar el modelo termodinámico enunciado por van Oss y cols. (VAN OSS 1994). Según este modelo, las fuerzas de hidratación pueden considerarse como una subclase de las interacciones ácido-base de Lewis, en las que las relaciones entre grupos electrón-donantes (base de Lewis) y electrón-receptor (ácido de Lewis) determinan el efecto repulsivo considerado. A ello dedicaremos el siguiente apartado.

II.5. Estimación de las energías de interacción Lifshitz-van der Waals y ácido-base.

II.5.1. Tensión superficial y tensión interfacial.

Nos hemos referido ya en los apartados anteriores a los aspectos más sobresalientes y al origen físico de las fuerzas interfaciales que pueden influir en los procesos de adhesión. Lo que nos interesa ahora es que, de la misma manera que la caracterización eléctrica superficial nos da idea del alcance e intensidad de la repulsión eléctrica entre las interfases, es posible obtener el de las restantes interacciones interfaciales (Lifshitz-van der Waals, LW , y ácido-base, AB) si se lleva cabo una caracterización termodinámica completa de las superficies.

Partiremos para ello del siguiente razonamiento: consideremos el proceso reversible de acercamiento entre dos cilindros de un sólido o líquido, I , hasta formar una fase continua (ambos cilindros tienen bases de área unidad) tal como se muestra en la Fig. II.5.1(a). Supondremos que inicialmente las superficies que se destruyen en el proceso, están en el vacío (GOOD, 1993). Llamaremos *energía libre de cohesión*, ΔG_1^c , a la variación de energía libre que tiene lugar en el proceso, y *trabajo de cohesión*, W_1^c , al opuesto de esta magnitud; a partir de ella se puede definir la tensión superficial del material I , γ_1 , como:

$$\Delta G_1^c = -W_1^c = -2\gamma_1 \quad [\text{II.5.1}]$$

donde el factor 2 obedece a que al unir los dos cilindros desaparecen dos interfases.

Si ahora imaginamos (Fig. II.5.1(b)) un proceso reversible similar con cilindros de dos materiales distintos, 1 y 2, hablaremos de *energía libre de adhesión*, ΔG_{12}^A , mientras que su opuesto recibe el nombre de *trabajo de adhesión*, W_{12}^A ; en este caso se destruyen las interfases 1-vacío y 2-vacío, pero

se crea la 1-2. Definimos entonces la *tensión interfacial*, γ_{12} , mediante:

$$\Delta G_{12}^a = -W_{12}^a = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2 \quad [\text{II.5.2}]$$

que es la conocida ecuación de Dupré (ADAMSON, 1982).

Supongamos que el proceso consiste en unir dos cilindros como los descritos, de materiales 1 y 2 en un medio líquido 3; desaparecerán dos interfases 1-3 y 3-2 creándose en cambio la 1-2, con lo que la ecuación de Dupré se escribirá:

$$\Delta G_{132} = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23} \quad [\text{II.5.3}]$$

Esta variación de energía libre nos dará una medida de la energía de interacción no electrostática entre los materiales 1 y 2 en el medio 3. Si se trata de dos cilindros idénticos de material 1, entonces

$$\Delta G_{131} = -2\gamma_{13} \quad [\text{II.5.4}]$$

y estaremos en el caso de interacción entre, por ejemplo, partículas idénticas en suspensión en medio líquido.

La tensión interfacial está relacionada con las fuerzas de interacción que las superficies de las fases 1 y 2 se ejercen entre sí (cohesión) o con las de la otra fase (adhesión). Si encontramos un método de determinación de γ_1 y γ_2 es decir, si caracterizamos termodinámicamente los materiales implicados o, mejor, sus superficies, obtendremos información acerca de las interacciones presentes en la interfase, del mismo modo que el potencial ζ (o las magnitudes con él relacionadas) nos permiten evaluar las interacciones de naturaleza electrostática. Veremos a lo largo de esta memoria (Cap. IV) que es posible la determinación

experimental de las energías libres interfacial y superficial, y que, haciendo uso de un modelo adecuado se puede incluso llegar a la información buscada acerca de la naturaleza y alcance de las interacciones interfaciales no electrostáticas en sistemas sólido/disolución.

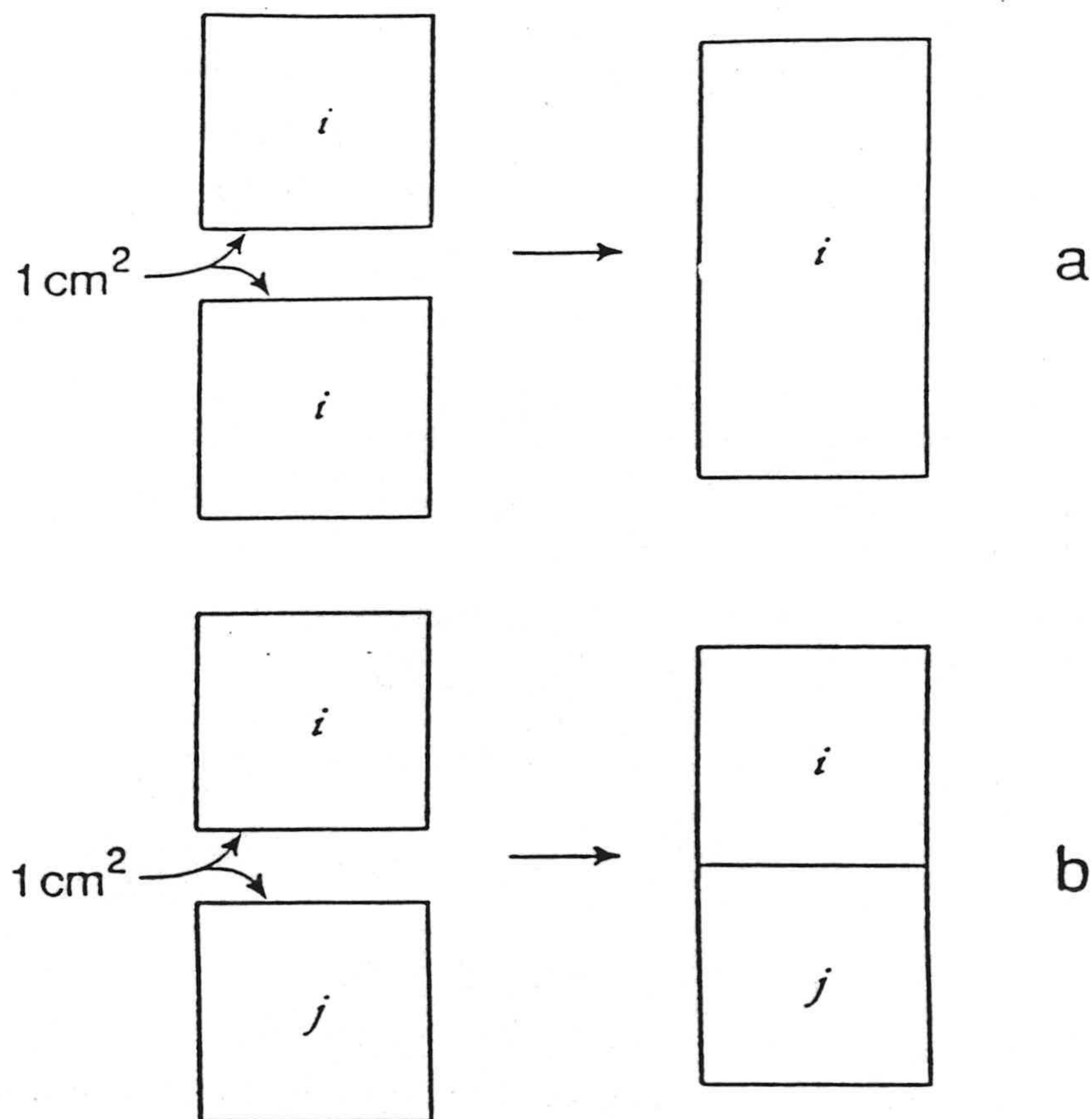


Fig. II.5.1. a) Diagrama del proceso termodinámico de cohesión. b) Diagrama del proceso de adhesión.

II.5.2. Termodinámica de superficies e interfases.

Hemos mencionado anteriormente la relación implícita que existe entre la tensión interfacial y la naturaleza de las interacciones intermoleculares involucradas. Conviene considerar igualmente los aspectos termodinámicos del problema. En un sistema físico en el que dos fases 1 y 2 se ponen en contacto, existen tres regiones separadas con propiedades bien diferenciadas: las fases 1 y 2 propiamente dichas y la región que las separa, o interfase 1-2. La composición química de la interfase es diferente de la de cualquiera de las fases puras, y considerando que tiene una anchura finita, es claro que tiene que variar la concentración de cualquier especie química a través de la misma. Young y Gibbs propusieron un modelo en el que la interfase tridimensional se sustituye por una superficie bidimensional (convención de Gibbs). Así, todas las propiedades termodinámicas asociadas a la interfase se pueden referir a propiedades de la superficie ideal (IP Y TOGURI, 1994). Si el sistema real (fase 1-interfase-fase 2) contiene n_i moles de cierto componente i , habrá de asignarse una cierta cantidad de la sustancia i a la superficie de modo que:

$$n_i^s = n_i - n_i^1 - n_i^2 \quad [\text{II.5.5}]$$

donde los superíndices se refieren a las fases 1 y 2 y a la interfase de separación. Lo mismo que para n_i , todas las demás magnitudes termodinámicas asociadas a la interfase se consideran magnitudes de exceso respecto de las dos fases. Así, la energía interna:

$$U^s = U - U^1 - U^2 \quad [\text{II.6.6}]$$

o la entropía:

$$S^s = S - S^1 - S^2 \quad [\text{II.5.7}]$$

y la energía libre Helmholtz, F :

$$F^s = U^s - TS^s = F - F^1 - F^2 \quad [\text{II.5.8}]$$

Si sobre el sistema se realiza trabajo mecánico, éste podrá manifestarse en un cambio de volumen de las fases 1 y/o 2, o en una variación del área de la interfase:

$$\delta W = -pdV + \gamma_{12}dA \quad [\text{II.5.9}]$$

y el calor reversible recibido por el sistema:

$$\delta Q = dU + pdV - \gamma_{12}dA \quad [\text{II.5.10}]$$

Si se produce también calor por reacciones químicas en el sistema, dado por:

$$\delta Q' = \sum_i \mu_i dn_i \quad [\text{II.5.11}]$$

tendremos que:

$$dU = \delta Q' + \delta Q + \delta W \quad [\text{II.5.12}]$$

y

$$dF = dU - TdS - SdT \quad [\text{II.5.13}]$$

Teniendo en cuenta que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad [\text{II.5.14}]$$

se obtiene:

$$dF = -SdT - pdV + \gamma_{12} dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad [\text{II.5.15}]$$

y, por tanto:

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \quad [\text{II.5.16}]$$

Dado que la energía interna y entropía del sistema sólo dependen de A a través de U^s y S^s , podemos también escribir:

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial F^s}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad [\text{II.5.17}]$$

ecuación que constituye la definición termodinámica de la tensión interfacial (o de la tensión superficial si la fase 1 es un líquido y la 2 un gas).

Es interesante considerar igualmente la relación entre γ_{12} y el potencial de Gibbs, G ; para ello escribamos:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma_{12} dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad [\text{II.5.18}]$$

expresión que se obtiene sin más que sustituir

$$dU = TdS - PdV + \gamma_{12} dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad [\text{II.5.19}]$$

en la expresión de dG . De la Ec. [II.5.18] se sigue:

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} = \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad [\text{II.5.20}]$$

De acuerdo con IP y TOGURI (1994) se ha de ser especialmente cuidadoso al utilizar los términos tensión superficial (interfacial) y energía libre superficial (interfacial). Las ecuaciones [II.5.17 y 20] no implican, según estos autores, identidad entre ambos conceptos: de hecho sólo se dará la equivalencia, como el propio Gibbs demostró, en caso de que la adsorción sea nula en la superficie. La energía libre superficial (o potencial superficial de Helmholtz) será:

$$f^s = \frac{F^s}{A} \quad [\text{II.5.21}]$$

y Γ_i , el exceso superficial de la especie i ,

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A} \quad [\text{II.5.22}]$$

La expresión de dF^s será:

$$dF^s = -S^s dT + \gamma_{12} dA + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad [\text{II.5.23}]$$

Calcularemos la energía libre interfacial integrando la ecuación [II.5.23] entre los valores 0 y A para el área, manteniendo constantes las variables intensivas T y μ_i^s (composición constante). El resultado inmediato es:

$$F^s = \gamma_{12} A + \sum_i \mu_i^s n_i^s \quad [\text{II.5.24}]$$

es decir,

$$f^s = \gamma_{12} + \sum_i \Gamma_i \mu_i^s \quad [\text{II.5.25}]$$

de modo que en ninguna situación real se dará la igualdad entre f^s y γ_{12} , con la excepción de un sistema monocomponente (por ejemplo, un líquido puro en contacto con su vapor).

Nos encontramos, sin embargo, con un problema terminológico tradicional: la generalidad de los autores reservan la denominación *tensión superficial* para γ_{12} cuando se trata de la interfase líquido/vapor, (este es precisamente el caso en el que la nomenclatura es indiferente, pues ambas magnitudes son estrictamente equivalentes) y usan "energía libre superficial o interfacial" cuando una de las fases es sólida. No obstante, la tendencia más actual (IP y TOGURI, 1994; VAN OSS, 1993), es que debe llamarse *tensión* (superficial o interfacial) a γ , y reservar la denominación *energía libre superficial o interfacial* para f^s .

II.5.3. Modelo de van Oss, Good y Chaudhury.

Antecedentes.

La ecuación de Dupré (ec. [II.5.2]), que nos da la energía libre de adhesión entre dos materiales diferentes, aunque confirmada ampliamente por la experiencia, solo es válida cuando la interacción existente entre un material 1 y otro 2 o del primero consigo mismo es de tipo dispersivo (no polar). Esto representa una restricción importante, puesto que tenemos que estimar la interacción interfacial completa, y no sólo su componente dispersiva, utilizando parámetros individuales de las fases en contacto.

Fowkes, en 1963, relacionó la tensión superficial con los distintos tipos de interacciones intermoleculares que tienen lugar en la interfase. Sugirió la descomposición de esta magnitud en varias componentes, cada una de las cuales se correspondía a un tipo de interacción intermolecular:

$$\gamma_i = \sum_j \gamma_i^j \quad \text{[II.5.26]}$$

donde el superíndice j se refiere a los distintos tipos de interacciones: dispersión (London), dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, y a todo un conjunto de interacciones que no presentan el mismo carácter que las anteriores, tales como puentes de hidrógeno, enlaces π o enlace metálico. La necesidad de evaluar la contribución a la tensión superficial de estas interacciones no dispersivas, ha llevado a algunos autores a definir una componente, γ^n , de la tensión superficial, que reuniría estas contribuciones, llamadas de *no-dispersión* por unos, y *polares* por otros. Podríamos escribir esta componente (ver Ec.[II.5.25]) como:

$$\gamma^n = \gamma - \gamma^d \quad \text{[II.5.27]}$$

donde en γ^d se incluyen las contribuciones de carácter dispersivo. De la misma forma para el trabajo de adhesión tendremos:

$$W_A^n = W_A - W_A^d \quad [\text{II.5.28}]$$

Basándose en la Ec. [II.5.27], OWENS y WENDT (1969), KAELBE (1970), KAELBE y UY (1970), KAELBE y CIRLIN (1971) y WU (1970, 1971, 1973, 1978) propusieron sucesivamente tres modelos, en los que se expresaba la tensión interfacial, γ_{12} , en función de las tensiones superficiales de las fases individuales, y de sus componentes de dispersión y de no-dispersión, γ^d y γ^n . Estos tres modelos se pueden considerar como una extensión del de Fowkes. En ellos se expresan la componentes no-dispersiva del trabajo de adhesión, W_A^n , en función de las componentes de no-dispersión de las tensiones superficiales de las dos fases, utilizando para ello medias geométricas o armónicas.

Sin embargo, Fowkes nunca expresó los términos de no-dispersión del trabajo de adhesión como función de las componentes de la tensión superficial de las fases en contacto. Por el contrario, siempre mantuvo que tal expresión era imposible, por no ser aditivas dichas interacciones. A pesar de ello, todas las propuestas mencionadas se han utilizado ampliamente durante los últimos veinte años. Las objeciones y críticas empíricas no han sido justificadas teóricamente hasta los últimos años (FOWKES y col., 1990).

Good y Girifalco, que consideraban errónea la descomposición antedicha de la tensión superficial, presentaron a principios de los años sesenta otro modelo alternativo (GIRIFALCO Y GOOD, 1957b; GOOD, 1953, 1964, 1966; GOOD y col., 1958). El punto de partida consiste en relacionar la energía libre de adhesión de dos sustancias inmiscibles 1 y 2, $\Delta G_{A,12}$, con la media geométrica de las energías libres de cohesión de cada una de ellas, según:

$$\Delta G_{A,12} = \sqrt{\Delta G_{C,1} \Delta G_{C,2}} = 2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \quad [\text{II.5.29}]$$

ya que la tensión superficial de una fase *i* se define también como la mitad del cambio de energía libre de cohesión del material en el vacío (GOOD, 1967):

Teniendo en cuenta la Ec. [II.5.5], se obtiene:

$$\Delta G_{C,i} = -2\gamma_i \quad [\text{II.5.30}]$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} = \left[\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2} \right]^2 \quad [\text{II.5.31}]$$

ecuación que permite la predicción de la tensión interfacial a partir de las tensiones superficiales individuales. Al ensayar esta ecuación se comprobó que las predicciones eran adecuadas cuando las parejas de líquidos eran ambos, o bien muy polares, o completamente no-polares, es decir, cuando *las fuerzas intermoleculares de cada fase fuesen del mismo tipo*. Examinando las teorías de London y Keesom sobre fuerzas intermoleculares, se comprobó que, para estos sistemas, la componente dominante de las fuerzas entre pares de moléculas *diferentes* era del mismo tipo que las fuerzas existentes entre moléculas *semejantes*. Parecía razonable pensar que lo mismo ocurriría entre moléculas a través de la interfase. Good y Girifalco propusieron llamar a las interfases en sistemas en los cuales las fuerzas dominantes cohesivas y adhesivas son del mismo tipo, "interfases regulares", por la analogía existente de la Ec. [II.5.31] con la expresión de la energía de mezcla de las disoluciones regulares.

Para el resto de los sistemas "no regulares", como por ejemplo agua-hidrocarburo, parecía razonable introducir en la Ec.[II.5.31] un coeficiente empírico, característico de la interfase, definido como:

$$\Phi \equiv \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}}{2\sqrt{\gamma_1\gamma_2}} \equiv -\frac{\Delta G_{A,12}}{\sqrt{\Delta G_{C,1}\Delta G_{C,2}}} \quad [\text{II.5.32}]$$

con lo que resulta:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad [\text{II.5.33}]$$

Naturalmente, las Ecs.[II.5.32] y [II.5.33] no tienen más contenido físico que el de las definiciones de energía libre de adhesión y de cohesión. Lo que dio cierto

interés a esta ecuación fue el valor predictivo del parámetro Φ . En efecto, para todas las interfases regulares, $\Phi = 1$. Para el resto de los sistemas, se evaluó Φ haciendo uso de la Ec. [II.5.32] y de las energías de adhesión y cohesión, calculadas mediante suma de las energías de interacción existentes a través de una interfase plana, considerando potenciales de interacción tipo Lennard-Jones. De esta forma, es posible calcular Φ mediante expresiones que contienen propiedades moleculares, como el momento dipolar, μ , la polarizabilidad molecular, α , y la energía de ionización, I , aparte de otros coeficientes geométricos. La expresión de Φ en función de estos parámetros, presentada por GOOD y ELBING (1970, 1971), es la siguiente:

$$\Phi = \frac{\frac{3}{4}\alpha_1\alpha_2\frac{2I_1I_2}{I_1 + I_2} + \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{2} + \frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3kT}}{\sqrt{\left(\frac{3}{4}\alpha_1^2I_1 + \alpha_1\mu_1^2 + \frac{\mu_1^4}{3kT}\right)\left(\frac{3}{4}\alpha_2^2I_2 + \alpha_2\mu_2^2 + \frac{\mu_2^4}{3kT}\right)}} \quad [\text{II.5.34}]$$

donde T es la temperatura y k la constante de Boltzmann.

La predicciones de esta teoría no son muy correctas en el caso de que las moléculas de alguna de las fases no generen campos de fuerza con simetría esférica. Es el caso de los compuestos nitroaromáticos cuando interaccionan con moléculas como, por ejemplo, agua. Para el sistema nitrobenzeno/agua y otros compuestos nitroaromáticos, el valor experimental de Φ es aproximadamente 0.80, mientras que los valores que se predicen están en el rango 0.91-0.96. Con todo, el modelo es de aplicabilidad bastante general y, cuando se dispone de información relativa a las propiedades moleculares, puede estimarse Φ , y obtenerse valores de γ_{ij} mediante la ecuación [II.5.33], que concuerdan muy bien con los valores experimentales.

Neumann y col. (NEUMANN y col., 1974; WARD y NEUMANN, 1974), basándose en los datos experimentales de Zisman y col. (BERNETT Y ZISMAN, 1962; ELLISON y ZISMAN, 1954; FOX y ZISMAN, 1952;

SHAFRIN y ZISMAN, 1962), encontraron la existencia de una relación lineal entre γ_{12} y el parámetro Φ de Good y Girifalco:

$$\Phi = -\alpha\gamma_{12} + \beta \quad [\text{II.5.35}]$$

donde α y β son constantes empíricas, cuyos valores eran próximos a 0.0075 y 1, respectivamente. Con ello se confirmaba la validez de la ecuación empírica (denominada "de estado" por Neumann y col.) propuesta por Shell y Neumann, que expresaba γ_{12} únicamente en función de γ_1 y γ_2 :

$$\gamma_{12} = \frac{[\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2}]^2}{1 - 0.015\sqrt{\gamma_1\gamma_2}} \quad [\text{II.5.36}]$$

La ecuación de estado de Neumann ha sido muy criticada en los últimos años. Según FOWKES y col. (1990) su punto más débil es que se ignora cualquier contribución química a la tensión superficial o interfacial, y trata estas propiedades como resultado de interacciones tipo van der Waals. En términos simples, puede afirmarse que la Ec. [II.5.36] predice resultados correctos cuando se refiere a sólidos o líquidos en los que no existen contribuciones polares a la energía de cohesión. Cuando interviene el agua o alcoholes, por ejemplo, los resultados se alejan totalmente de la realidad, ya que se ignoran las contribuciones de los puentes de hidrógeno a las energías de cohesión de los líquidos.

Modelo de VAN OSS, GOOD y CHAUDHURY.

Las aportaciones más recientes sobre la interpretación de la tensión superficial y sus componentes se deben a van Oss y Good (VAN OSS 1986; 1987a; 1987b; 1988a; 1988b, 1993 y 1994) y a FOWKES (1990). Ambos tratamientos tienen en común que contemplan dos clases de interacciones en el estado condensado: las de van der Waals y las interacciones ácido-base de Lewis, o interacciones electrón-receptor/electrón-donante. La principal aportación de ambos grupos consiste en la interpretación de lo que hasta entonces se venía

llamando componente "polar" de las interacciones interfaciales, así como en la propuesta de procedimientos experimentales para estimar los parámetros que caracterizan dicha interacción.

A continuación expondremos en síntesis el modelo de van Oss y cols. (VAN OSS, 1994).

La componente LW de la tensión interfacial, γ_{12}^{LW} , puede expresarse mediante la regla de Good-Girifalco:

$$\begin{aligned}\gamma_{12}^{LW} &= \left[\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right]^2 \\ &= \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}}\end{aligned}\quad [\text{II.5.37}]$$

donde γ_1^{LW} y γ_2^{LW} son las componentes Lifshitz-van der Waals de las tensiones superficiales de las fases 1 y 2, respectivamente.

Aunque las interacciones entre las sustancias apolares pueden ser exclusivamente de tipo LW, no ocurre así en el caso de sustancias polares, que tienen siempre *sitios* polares y apolares. Así, para dos sustancias polares 1 y 2, la energía libre total de adhesión se puede expresar como:

$$\Delta G_{A,12}^{TOT} = \Delta G_{A,12}^{LW} + \Delta G_{A,12}^{AB} \quad [\text{II.5.38}]$$

El término de adhesión LW se expresa, al igual que en el modelo de Good (Ec. II.5.29):

$$\Delta G_{A,12}^{LW} = -2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} \quad [\text{II.5.39}]$$

De forma similar, la energía de cohesión de cualquier material en el estado

condensado, es:

$$\Delta G_C^{TOT} = \Delta G_C^{LW} + \Delta G_C^{AB} \quad [\text{II.5.40}]$$

o lo que es lo mismo, pero considerando la Ec. [II.5.1]:

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad [\text{II.5.41}]$$

es decir, ambas componentes de la tensión superficial son aditivas.

La principal contribución del modelo de van Oss y cols. consiste en expresar la componente ácido-base (AB) de $\Delta G_{A,12}^{TOT}$ como función de dos parámetros, γ^+ y γ^- , característicos, respectivamente, de la capacidad de cada sustancia para ser receptora de electrones (ácido de Lewis) o donante de electrones (base de Lewis). Ambas contribuciones son intrínsecamente asimétricas y, por tanto, no aditivas. En la mayoría de los casos, $\gamma^+ \neq \gamma^-$.

La componente AB de la energía libre de adhesión entre dos sustancias en el estado condensado se define como (VAN OSS, 1987b):

$$\Delta G_{A,12}^{AB} = -2 \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2 \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad [\text{II.5.42}]$$

La contribución polar a la energía de cohesión de un material es por tanto:

$$\begin{aligned} \Delta G_C^{AB} &= -2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} - 2 \sqrt{\gamma^- \gamma^+} \\ &= -4 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \end{aligned} \quad [\text{II.5.43}]$$

o bien, teniendo en cuenta la Ec. [II.5.1]:

$$\gamma^{AB} = 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad [\text{II.5.44}]$$

Teniendo en cuenta la Ec. [II.5.49], la Ec. [II.5.46] se escribe :

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad [\text{II.5.45}]$$

La ecuación base del modelo de van Oss y cols. se obtiene finalmente combinando las Ecs. [II.5.38 y II.5.42] con la ecuación de Dupré, Ec. [II.5.2]:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{TOT} = & \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} \\ & + 2\sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \end{aligned} \quad [\text{II.5.46}]$$

o lo que es lo mismo:

$$\gamma_{12}^{TOT} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad [\text{II.5.47}]$$

que expresa la tensión superficial del material 1 inmerso en un líquido 2.

En el caso de dos materiales 1 y 2 inmersos en un líquido 3, usando la ecuación de Dupré en la forma (II.5.3):

$$\Delta G_{132} = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23} \quad [\text{II.5.48}]$$

podemos obtener la energía de interacción entre los materiales 1 y 2 inmersos en un líquido 3, como suma de sus dos componentes LW y AB (combinando las ecuaciones II.5.46 y II.5.48):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{132}}{2} = & \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \gamma_3^{LW} \\ & + \sqrt{\gamma_3^+} \left(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) \\ & + \sqrt{\gamma_3^-} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \end{aligned} \quad [\text{II.5-49}]$$

Análogamente, para describir la interacción entre moléculas o partículas de una sustancia 1 en un medio 3 tendríamos:

$$\begin{aligned} \Delta G_{131} = & -2\gamma_{13} = -2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right)^2 \\ & - 4 \left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} \right) \end{aligned} \quad [\text{II.5.50}]$$

De acuerdo con esta expresión, un valor negativo de ΔG_{131} implicaría una repulsión neta entre las superficies (1) (presión de hidratación). Teniendo en cuenta que ΔG_{131}^{LW} es siempre negativo, el carácter atractivo o repulsivo de la interacción, representado por el valor de ΔG_{131} , dependerá de la contribución ácido-base, ΔG_{131}^{AB} . En medio acuoso, la componente AB de la energía de cohesión del agua es 102 mJm^{-2} , valor lo suficientemente elevado como para imponer un efecto atractivo neto entre superficies de partículas apolares o debilmente polares (efecto hidrofóbico). En otras ocasiones, como sucede en especial con las superficies "monopolares" (VAN OSS, 1988a) ($\gamma = \gamma^{LW}$; $\gamma^{AB} = 0$; usualmente $\gamma^+ \equiv 0$ $\gamma^- \neq 0$), el elevado valor del carácter básico de estas superficies las hace muy hidrofílicas, existiendo fuertes interacciones repulsivas ("presión de hidratación) por el elevado valor de $|(\gamma_1^- \gamma_3^+)^{1/2}|$, y por tanto el signo positivo de ΔG_{131}^{AB} ($|\Delta G_{131}^{AB}| > |\Delta G_{131}^{LW}|$). Desde este punto de vista, el modelo de van Oss propone una interpretación de las interacciones "de solvatación", descritas en el apartado II.4 de esta Memoria, según la cual dichas interacciones tienen su origen en intercambios AB, ácido-base de Lewis, entre las superficies dispersas y el medio (agua, generalmente) de dispersión. En ambos casos, la componente AB del cambio de energía libre de Gibbs asociado a dicha

interacción, sería la fuerza termodinámica responsable de la misma.

Finalmente, podemos deducir para la interacción de un material *I* con un material 2 en el vacío (imponiendo en la ecuación [II.5.49] $\gamma_3 = 0$):

$$\Delta G_{12} = -2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} + \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right) \quad [\text{II.5.51}]$$

Nótese que la Ec. [II.5.51] indica que la interacción entre dos sustancias *I* y 2 en el vacío siempre es atractiva, ya que ΔG_{12} es negativa en todos los casos. Esta ecuación justifica la existencia de una interacción atractiva entre sustancias apolares (hidrocarburos alifáticos, por ejemplo) y el agua, siendo esta atracción debida a interacciones LW. Por completar la nomenclatura, diremos de acuerdo con lo anterior, que un líquido apolar es aquel en el que la componente AB de la energía libre de cohesión, ΔG_C^{AB} , así como de la de la energía libre de adhesión con cualquier otro material, ΔG_A^{AB} , es cero. En otras palabras, las moléculas de un líquido apolar no tienen (o son despreciables) interacciones ácido-base entre sus moléculas o con otras moléculas de su entorno exterior. En opinión de Fowkes, líquidos polares son aquellos que se autoasocian a través de enlaces químicos específicos (interacciones ácido-base de Lewis, incluyendo enlaces de hidrógeno), que tienen una contribución ácido-base a su energía de cohesión y tensión superficial, y por lo tanto, tienen una tensión superficial, γ_1 , mayor que la contribución de las interacciones tipo van der Waals a dicha tensión superficial. De acuerdo con esta definición, los líquidos polares deben tener a la vez sitios ácidos y básicos, y son fácilmente identificables por su insolubilidad en los alcanos superiores, especialmente el escualeno. Los líquidos que son ácidos o básicos (según el criterio de Lewis), pero que no poseen ambas cualidades en sus moléculas, son bastante miscibles en los alcanos superiores, ya que no están autoasociados; estos líquidos se denominan *monopolares*.

Como se indicó en el párrafo anterior, los compuestos monopolares tienen valores altos de γ^+ o γ^- , pero en ausencia del parámetro de signo opuesto, no existe contribución alguna a la energía libre de cohesión; es decir, $\Delta G_C^{AB} = 0$,

de acuerdo con la Ec. [II.5.42]. Sin embargo, paradójicamente, aunque la tensión superficial total de los compuestos monopolares es igual a su componente LW, pueden interaccionar fuertemente con líquidos bipolares, tales como agua, a través de su parámetro polar (p.e., su γ^p) y el opuesto del agua. Por ello, uno de los dos términos de la Ec. [II.5.42] siempre permanece distinto de cero, incluso si uno de los compuestos es monopolar.

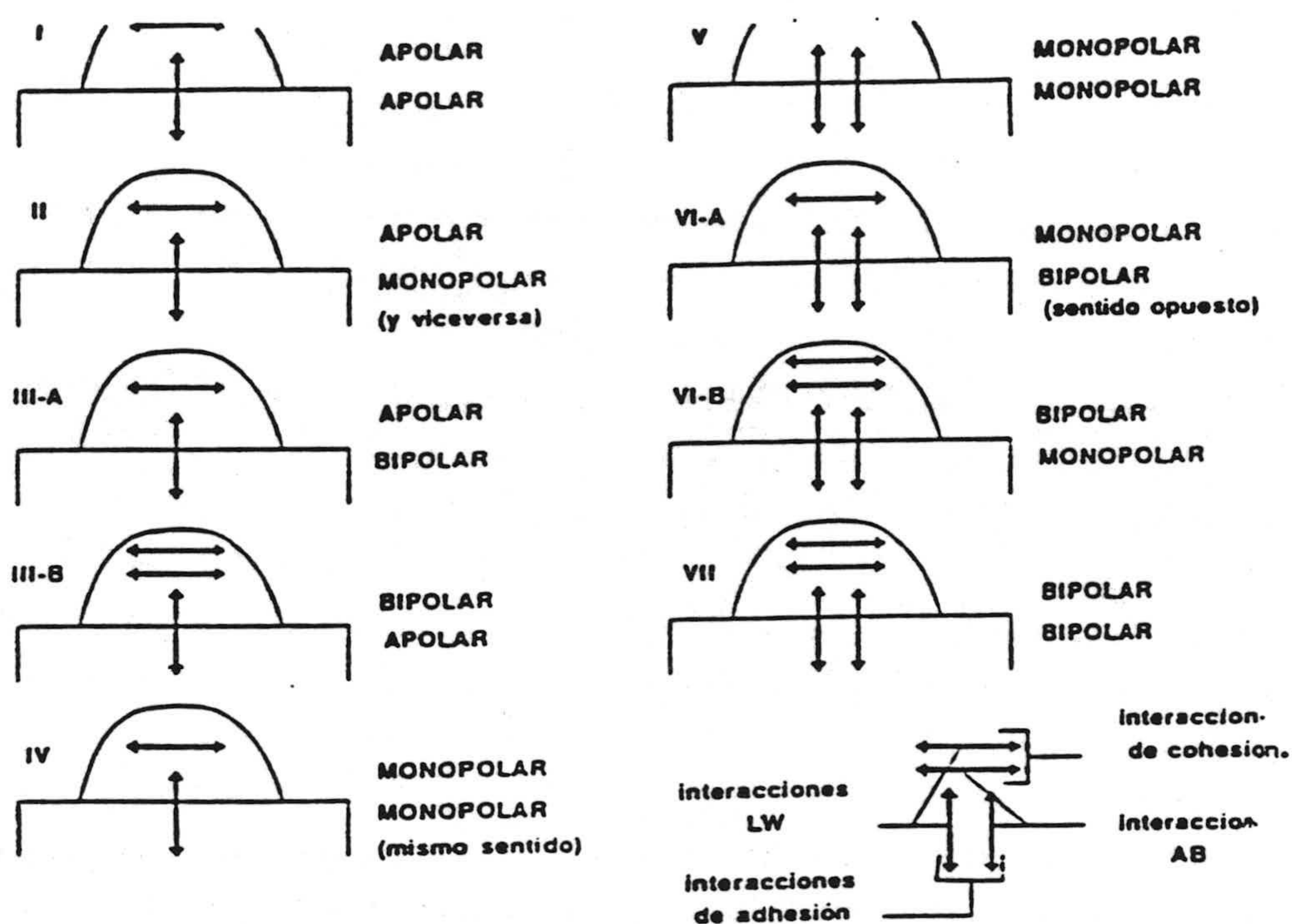


Fig. II.5.2. Descripción de las diferentes clases de sistemas sólido-líquido.

En la Fig. II.5.2 están representados diferentes tipos de sistemas, cada uno de ellos constituido por una superficie sólida, sobre la cual hay depositada una gota de un líquido. Tal como se puede ver en esta figura, se pueden considerar hasta siete clases de sistemas binarios posibles (VAN OSS, 1988b), aunque algunos de ellos puedan a su vez admitir subclasificaciones por razón de las asimetrías en las interacciones sólido-líquido (las interacciones cohesivas en el sólido no se indican por no tener en general influencia directa sobre el tamaño de la gota; en el caso de líquidos, por el contrario, las interacciones cohesivas sí determinan este tamaño).

En la clase I, las interacciones polares están lógicamente ausentes. En las clases II, IIIa y IV, las propiedades polares no contribuyen a la interacción a través de la interfase, bien porque los sólidos polares no interaccionan en este sentido con los líquidos apolares (II y IIIa) o porque se trata de interacciones entre monopolos del mismo signo (IV). En otras palabras, en el estudio de los sistemas I, II, IIIa y IV, la Ec. [II.5.38] se reduce a:

$$\Delta G_{A,12}^{TOT} = \Delta G_{A,12}^{LW} = -2 \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} \quad [\text{II.5.52}]$$

Hay ejemplos de estos sistemas (VAN OSS, 1988b) como: hexadecano sobre teflón (clase I), agua sobre teflón (clase IIIb) y dimetilsulfóxido sobre acetato de celulosa (clase IV).

La situación existente en IIIb es parecida a las anteriores; de hecho la contribución de las interacciones ácido-base a la energía libre de adhesión es nula. En este caso, la polaridad del líquido influye sólo sobre su cohesión, y no en relación con la adhesión al sólido. Un ejemplo es el sistema agua-teflón. Para las clases V y VIa, se aplica la Ec. [II.5.41], con la ligera modificación de que, ahora, $\gamma_1^{TOT} = \gamma_1^{LW}$. Un ejemplo de clase V es diiodometano sobre DNA, y de clase VIa, dimetilsulfóxido o diiodometano sobre varios tipos de proteínas hidratadas (VAN OSS, 1988b). Para el estudio de la clase VIb se tiene presente

que uno de los dos términos polares es cero, dependiendo del signo de la monopolaridad del sólido. Ejemplo de este tipo de sistemas es agua, o glicerol, sobre superficies de DNA, de numerosas proteínas o bien de acetato de celulosa, o poli metil metacrilato. Finalmente, para el estudio de los sistemas de la clase VII se tiene que considerar todas las posibilidades de interacción, y las ecuaciones presentadas anteriormente se utilizan en toda su extensión.

II.5.4. Dependencia con la distancia de la componente ácido-base.

Se ha demostrado, incluso experimentalmente, que la fuerza de interacción AB decrece exponencialmente con la distancia H entre las superficies (PARSEGAN y cols., 1985), de acuerdo con una expresión de la forma :

$$F_H = F_{H_0} \exp\left[\frac{(H_0 - H)}{\lambda}\right] \quad [\text{II.4.53}]$$

donde H_0 es la distancia crítica (de equilibrio) entre las interfases, y cuyo valor suele tomarse como $1.58 \pm 0.08 \text{ \AA}$ (VAN OSS, 1988). Como ya mencionamos anteriormente (v. apartado II.4), el parámetro λ corresponde a la longitud de correlación de las moléculas de agua. Nosotros hemos utilizado, como valor más razonable $\lambda = 1 \text{ nm}$, (VAN OSS, 1994; ISRAELACHVILI, 1992).

Mediante la integración de la expresión anterior se puede obtener la expresión del potencial (VAN OSS y cols. 1986). La Tabla II.5.2.1 muestra cómo depende la energía de interacción ácido-base con la distancia entre las fases sólidas, H , para distintas configuraciones geométricas. En esta tabla el factor $\Delta G_{H_0}^{AB}$ se calculará de forma diferente según se trate de un sistema 132 (material 1-medio de dispersión 3- material 2) o bien 121, de acuerdo con las ecuaciones [II.5.49] o [II.5.50], respectivamente.

en función de la distancia.

Configuración geométrica	ΔG^{AB}
Planos semiinfinitos paralelos	$\Delta G_{H_0}^{AB} \exp\left[\frac{(H_0 - H)}{\lambda}\right]$
Esferas de radio a y un plano	$2\pi a \lambda \Delta G_{H_0}^{AB} \exp\left[\frac{(H_0 - H)}{\lambda}\right]$
Dos esferas de radio a	$\pi a \lambda \Delta G_{H_0}^{AB} \exp\left[\frac{(H_0 - H)}{\lambda}\right]$

APÉNDICE I. Cálculo de la energía de interacción entre partículas y substrato (ΔG_{132}^{TOT}).

```
DIM VEL(100), VVDW(100), VAB(100), VTOT(5,100),
HH(100),VTOTE(5,100), KAPPA(5), CTAB(5), ZETA(5)
REM RADIO EN M
R=33E-9
REM HAMAKER EN J
A=1.086E-20
REM DELTAG AB EN J/M^2
FOR I=1 TO 4
READ CTAB(I)
NEXT I
KB=1.3807E-23
T=298
REM H0 EN ANGSTROM
H0=1.58
PI=3.1416
REM LAMDA EN M
LAMDA=10E-10
REM KAPPA EN ANGSTROM^-1
FOR I=1 TO 4
READ KAPPA(I)
NEXT I
REM ZETA EN VOLT
FOR I=1 TO 4
READ ZETA(I)
NEXT I
FOR J=1 TO 4
FOR I=1 TO 100
H=2+(I-1)*4
HH(I)=H
```

```

VEL(I)=2*PI*R*78.54*8.8542E-12*ZETA(J)^2*LOG(1+EXP(-KAPPA(J)*H))
VEL(I)=VEL(I)/(KB*T)
VVDW(I)=-((A/6)*(2*(R*1E10)^2/(H*(4*R*1E10+H))+2*(R*1E10)^2/(2*R*
1E10+H)^2 + LOG((H*(4*R*1E10+H))/(2*R*1E10+H)^2))
VVDW(I)=VVDW(I)/(KB*T)
VAB(I)=CTAB(J)*PI*R*LAMDA*EXP((H0-H)/(LAMDA*1E10))
VAB(I)=VAB(I)/(KB*T)
VTOT(J,I)=VEL(I)+VVDW(I)
VTOTE(J,I)=VEL(I)+VVDW(I)+VAB(I)
PRINT USING "+#.#####^ ^ ^ ";J, H, VTOT(J,I), VTOTE(J,I)
NEXT I
NEXT J
REM G R A F I C O S *****
HMIN=0
HMAX=400
VMIN=-400
VMAX=100
SCREEN 12
LINE (50,25)-(580,400),,B: PAINT (51,26),1
LINE (50,25)-(580,400),12,B
FOR J=1 TO 4
FOR I=1 TO 100
A=VTOT(J,I)-VMIN: A=A/(VMAX-VMIN):A=400-A*375: B=HH(I):
B=B/(HMAX-HMIN): B=50+B*530
CIRCLE(B,A),2:PAINT(B,A),J
NEXT I
NEXT J
A=-VMIN/(VMAX-VMIN) :A=400-A*375
LINE (50,A)-(580,A),12
LOCATE 1,1 : PRINT VMAX
LOCATE 16,1 : PRINT "0"
OPEN "A:CALC131" FOR OUTPUT AS #1

```

```
PRINT "LOS GUARDO?????": INPUT A$: IF A$="S" OR A$="S" THEN
GOTO 10
GOTO 20
10 FOR I=1 TO 100
PRINT #1, USING "+#####^ ^ ^ ^ ^ "; HH(I),
VTOT(1,I), VTOTE(1,I), VTOT(2,I), VTOTE(2,I), VTOT(3,I),
VTOTE(3,I), VTOT(4,I), VTOTE(4,I)
NEXT I
CLOSE #1
DATA 80.26E-3,57.48E-3,52.06E-3,5.29E-3
DATA 0.005 , 0.015, 0.034, 0.104
DATA -27.5E-3,-17.9E-3,-15.3E-3,-1E-3
20 END
```

APÉNDICE II. Cálculo de la energía de interacción entre partículas (ΔG_{131}^{TOT}).

```

DIM VEL(100), VVDW(100), VAB(100), VTOT(100), HH(100)
R=1.5E-6
A=5.61E-21
CTAB=-7E-3
KB=1.3807E-23
T=298
H0=1.58
PI=3.1416
LAMDA=12E-10
KAPPA=0.0033
ZETAE=-5.23E-3
ZETAV=-5.24E-3
FOR I=1 TO 100
H=10+4*I
HH(I)=H
VEL(I)=PI*R*78.54*8.8542E-12*((ZETAE+ZETAV)^2*LOG(1+EXP(-KAPPA*H))+(ZETAE-ZETAV)^2*LOG(1-EXP(-KAPPA*H)))
VEL(I)=VEL(I)/(KB*T)
VVDW(I)=(A/6)*(LOG((H+2*R*1E10)/H)-2*R*1E10*(R*1E10+H)/(H*(H+2*R*1E10)))
VVDW(I)=VVDW(I)/(KB*T)
VAB(I)=2*CTAB*PI*R*LAMDA*EXP((H0-H)/(LAMDA*1E10))
VAB(I)=VAB(I)/(KB*T)
VTOT(I)=VVDW(I)+VAB(I)+VEL(I)
PRINT USING "#.#####^ ^ ^ ^ "; H, VEL(I), VVDW(I), VAB(I), VTOT(I)
NEXT I
REM GRAFICOS
HMIN=0
VMIN=-100
VMAX=100

```

```
HMAX=400
SCREEN 12
LINE (50,25)-(580,400),,B: PAINT (51,26), 1
LINE (50,25)-(580,400),12,B
FOR I=1 TO 100
A=VTOT(I)-VMIN: A=A/(VMAX-VMIN): A=400-A*375: B=HH(I):
B=B/(HMAX-HMIN): B=50+B*530
CIRCLE (B,A),4: PAINT (B,A),1
NEXT I
FOR I=1 TO 100
A=VVDW(I)-VMIN: A=A/(VMAX-VMIN): A=400-A*375: B=HH(I):
B=B/(HMAX-HMIN): B=50+B*530
CIRCLE (B,A),3: PAINT (B,A),2
NEXT I
FOR I=1 TO 100
A=VAB(I)-VMIN: A=A/(VMAX-VMIN): A=400-A*375: B=HH(I):
B=B/(HMAX-HMIN): B=50+B*530
CIRCLE (B,A),2: PAINT (B,A),3
NEXT I
FOR I=1 TO 100
A=VEL(I)-VMIN: A=A/(VMAX-VMIN): A=400-A*375: B=HH(I):
B=B/(HMAX-HMIN): B=50+B*530
CIRCLE (B,A),1: PAINT (B,A),4
NEXT I
A=-VMIN/(VMAX-VMIN) : A=400-A*375
LINE (50,A)-(580,A),12
LOCATE 1,1: PRINT VMAX
LOCATE 16,1: PRINT "0"
REM LOCATE 24,1 : PRINT VMIN
OPEN "A:MG.EXT" FOR OUTPUT AS #1
PRINT "LOS GUARDO?????": INPUT A$: IF A$="S" OR A$="S" THEN
GOTO 10
```

```
GOTO 20
10 FOR I=1 TO 100
PRINT #1, USING "+#.#####^ ^ ^ ^ ^ ^ ";HH(I), VEL(I), VVDW(I), VAB(I),
VTOT(I)
NEXT I
CLOSE #1
20 END
```

II.6. Bibliografía.

ABRAHAM, F. F., *J. Phys. Chem.*, **68**, 3713 (1978).

ADAMSOM, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 4^a Ed. John Wiley and Sons. New York. (1982).

BERNETT, M. K. y ZISMAN, W. A., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1207 (1962).

BOOTH, F., *Proc. Roy. Soc.*, **230A**, 514 (1950).

CHAN, D. Y. C., MITCHELL, D. J., NINHAM, B. W. y PAILTHORPE, B. A. *Water*, Vol. 6., (Franks, F., Ed.) Plenum. Nueva York. p. 239 (1979).

CHAUDHURY, M. K., *J. Colloid Inteface Sci.*, **159**, 174 (1987).

CHIBOWSKI, E. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Langmuir*, **9**, 330 (1993a).

CHIBOWSKI, E. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 1195 (1993b).

DEBYE, P., *Physik. Z*, **21**, 178 (1920).

DEBYE, P., *Physik. Z*, **22**, 302 (1921).

DERJAGUIN, B.V., *Acta Physicochim*, **10**,333. (1937).

DURÁN, J. D. G., GUINDO, M.C., DELGADO, A. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F. *Langmuir*, **11**, 3648 (1995).

ELLISON, A. H. y ZISMAN, W. A., *J. Phys. Chem.*, **58**, 503 (1994).

- EVANS, R. y PARRY, A. O., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 15 (1990).
- FOWKES, F. M. *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*, (Ed. Mittal, K. L.). Plenum Press. New York. Vol. 2, p.583 (1983).
- FOWKES, F. M., RIDDLE, F. L., PASTORE, W. E. y WEBER, A., *Colloids Surfaces*, **43**, 367 (1990).
- FOX, H. W. y ZISMAN, W. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **7**, 109 (1952).
- GOOD, R. J. y ELBING, E., *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 54 (1970).
- GOOD, R. J. *Wetting*, Symposium, Bristol, England, 1966, SCI Monograph N° 25, 328 (1967).
- GOOD, R. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 3 (1977).
- GOOD, R. J. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, (Ed. Mittal, K.L.). VSP, Utrecht, Holanda. (1993).
- GOOD, R. J., *J. Phys. Chem.*, **74**, 5041 (1953).
- GOOD, R. J. *The Environment-Sensitive Mechanical Behavior Materials*, (Ed. Westwood y Stoloff). Gordon and Breach. New York. (1966).
- GOOD, R. J., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 74 (1964).
- GOOD, R. J. y GIRIFALCO, L. A. y KRAUS, G., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1418 (1958).
- GOOD, R. J., ELBING, E. *Chemistry and Physics of Interfaces, II*, Amer. Chem. Soc, Washington. 72 (1971).
-

GOOD, R. J. y STROMBERG, R. R., *Surface and Colloid Science*, (Ed. Matijevic, E.), Vol. 11, Plenum Press, New York. (1979).

HAMAKER, H. C., *Recl. Trv. Chim. Pays-Bas*, **55**, 1015 (1936).

HEALY, T. W., HOMOLA, A. y JAMES, R. O., *Faraday Soc. Disc.*, **65**, 156 (1978).

HENDERSON, J. R., *Mol. Phys.*, **59**, 89 (1986).

HENRY, D. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A133**, 106 (1931).

HJERTEN, S., *Electrophorese Libre des Colloides. Electrochimie*, Vol. 1, (Ed. Milazzo, E.). Dunod. Paris (1969).

HOGG, R, HEALY, T. W. y FUERTENAW, D.W. *J. Chem. Soc, Faraday Trans* **62**, 1638 (1966).

HUNTER, R. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 231 (1966).

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

IP., S. W. y TOGURI, J. M., *J. Mater sci.* **29**,688 (1994).

ISRAELACHVILI, J., *Intermolecular & Surface Forces*, (2^a Ed.). Academic Press. Londres (1992).

ISRAELACHVILI, J., International Symposium at the occasion of the retirement of Hans Lyklema, Wageningen, Holanda (1995).

JAMES, S.D., *Electrophoresis of particles in suspension. Surfaces and Colloids Sci. XI*, (Eds. Good, R. J. y Stromberg, R.S.). Plenum Press. New York. (1979).

JIRGENSONS, I. y STRAUMANIS, J. *Compendio de Química Coloidal*. CECSA. Méjico (1965).

KAELBE, D. H. y UY, C., *J. Adhesion*, **2**, 50 (1970).

KAELBE, D. H., *J. Adhesion*, **2**, 66 (1970).

KAELBE, D. H. y CIRLIN, E. H., *J. Polym. Sci.*, **9**, 363 (1971).

KIHIRA, H. RYDE, N. y MATIJEVIC, E., *Colloids Surfaces*. **64**, 324, Elsevier, Amsterdam. (1992).

KEESOM, W.H., *Physik. Z.*, **22**, 129, 643 (1921).

LASKOWSKI, J. S. y PUGH, R. J., *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, (Laskowski, J. S., Ralston, J., Eds.). Elsevier. Amsterdam. (1992).

LONDON, F., *Physik. Z.*, **63**, 245 (1936).

NELLIGAN, J.D. KALLAY, N. y MATIJEVIC, E. *J. Colloid Interface Sci.* **98**, 1, (1982.).

NEUMANN, A., GOOD, R. J., HOPE, C. J. y SEJPAL, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 291 (1974).

NIR, S., *Progr. Surface Sci.* **8**, 1(1976).

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

OVERBEEK, J. TH. G., *Colloid Science.* (Ed. Kruyt, H. R.), Vol. 1. Elsevier. Amsterdam (1952).

OVERBEEK, J. TH. G., *Adv Colloid Sci.* **3**, 97 (1950).

OVERBEEK, J. TH. G., *Kolloid Beih.*, **54**, 287 (1943).

OWENS, D. K. y WENDT, R. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).

PASHLEY, R. M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 57 (1982).

PASHLEY, R. M., *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, (Laskowski, J.S., Ralston, J., Eds.). Elsevier. Amsterdam (1992).

PASHLEY, R. M. y ISRAELACHVILI, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 446 (1984).

PASHLEY, R. M., MCGUIGGAN, P. M., NINHAM, B. W. y EVANS, D. F., *Science*, **229**, 1088 (1985).

PLOIX, J. L., COLAS, L. y MOULIN, N. *L'Onde Electrique*, **59**, 65 (1979).

RABINOVICH, Y. I., DERJAGUIN, B. V. y CHURAEV, N. V., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 63 (1982).

RAO, M., BERNE, B. J., PERCUS, J. K. y KALOS, M. H., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3802 (1979).

- RUSSEL, W. B., SAVILLE D. A. y SCHOWALTER, W. R. *Colloidal Dispersion* Cambridge University Press. (1989).
- SALCEDO, J., Tesis Doctoral. Universidad de Granada. (1988).
- SHAFRIN, E. G. y ZISMAN, W. A., *J. Phys. Chem.*, **66**, 740 (1962).
- SHELUDKO, A. *Colloid Chemistry*. Elsevier. Amsterdam (1966).
- SILBERMAN, W. E. *Electrophoresis*. En *Encyclopaedic Dictionary Of Physics*, Vol. 2 (Ed. Thewlis, J. J.). Pergamon Press. Oxford. (1961).
- SKAVARLA, J., KMET, S., *Int. J. Min. Processing*, **32**, 111 (1991).
- SNOOK, I. K. y VAN MEGAN, W., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3099 (1979).
- STANLEY, H. E. y TEIXEIRA, J., *J. Phys. Chem.*, **73**, 3404 (1980).
- TARAZONA, P. y VICENTE, L., *Mol. Phys.*, **56**, 557 (1985).
- VAN OLPHEN, H. *Clay Colloid Chemistry*, 2ª Ed. Wiley. Nueva York (1977).
- VAN OSS, C.J., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* **73**, 1 (1993).
- VAN OSS, C. J., *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Marcel Dekker, Nueva York (1994).
- VAN OSS, C. J., *Colloids Surfaces A.*, **78**, 927, (1993).
- VAN OSS, C. J., GOOD, R. J. y CHAUDHURY, M. K., *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1 (1987a).
-

VAN OSS, C. J., CHAUDHURY, M. K., GOOD, R. J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28**, 35 (1987b).

VAN OSS, C. J., GIESE, R. F. y CONSTANZO, P. M., *Clays & Clay Min.*, **38**, 151 (1990).

VAN OSS, C. J. y GOOD, R. J., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A26**, 1183 (1989).

VAN OSS, C. J., GOOD, R. J. y CHAUDHURY, M. K., *Langmuir*, **4**, 884 (1988b).

VAN OSS, C. J., GIESE, R. F., LI, Z., MURPHY, K., NORRIS, J., CHAUDHURY, M.K., GOOD, R. J., *Contact Angle, Wettability and Adhesion* (Ed. Mittal, K.L.). VSP. Utrecht, Holanda (1993).

VAN OSS, C. J., CHAUDHURY, M. K. y GOOD, R. J., *Chem. Rev.*, **88**, 927 (1988a).

VERWEY, E. J. W. Y OVERBEEK, J.TH.G. *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier. Amsterdam. (1948).

VISSER, J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972).

WARD, C. A. y NEUMANN, A. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 286 (1974).

WIERSEMA, D. H., LOEB, A. L. y OVERVEEK, J. TH. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 78 (1966).

WU, S., *J. Phys. Chem.*, **74**, 632 (1970).

WU, S., *J. Polym. Sci.*, **34 Part C**, 19 (1971).

WU, S., *J. Adhesion*, **5**, 39 (1973).

WU, S., *Polymer Interface and Adhesion*. Dekker. New York (1982).

WU, S. *Polymer Blends*, (Eds. Paul, D. R., Neumann, S.), Vol. 1, p. 243
Academic Press. New York (1978).

WU, S., *Adhesion and Adsorption of Polymer*, (Ed. Lee, L.H.), Vol. 12A, p. 53,
Plenum. New York (1980).

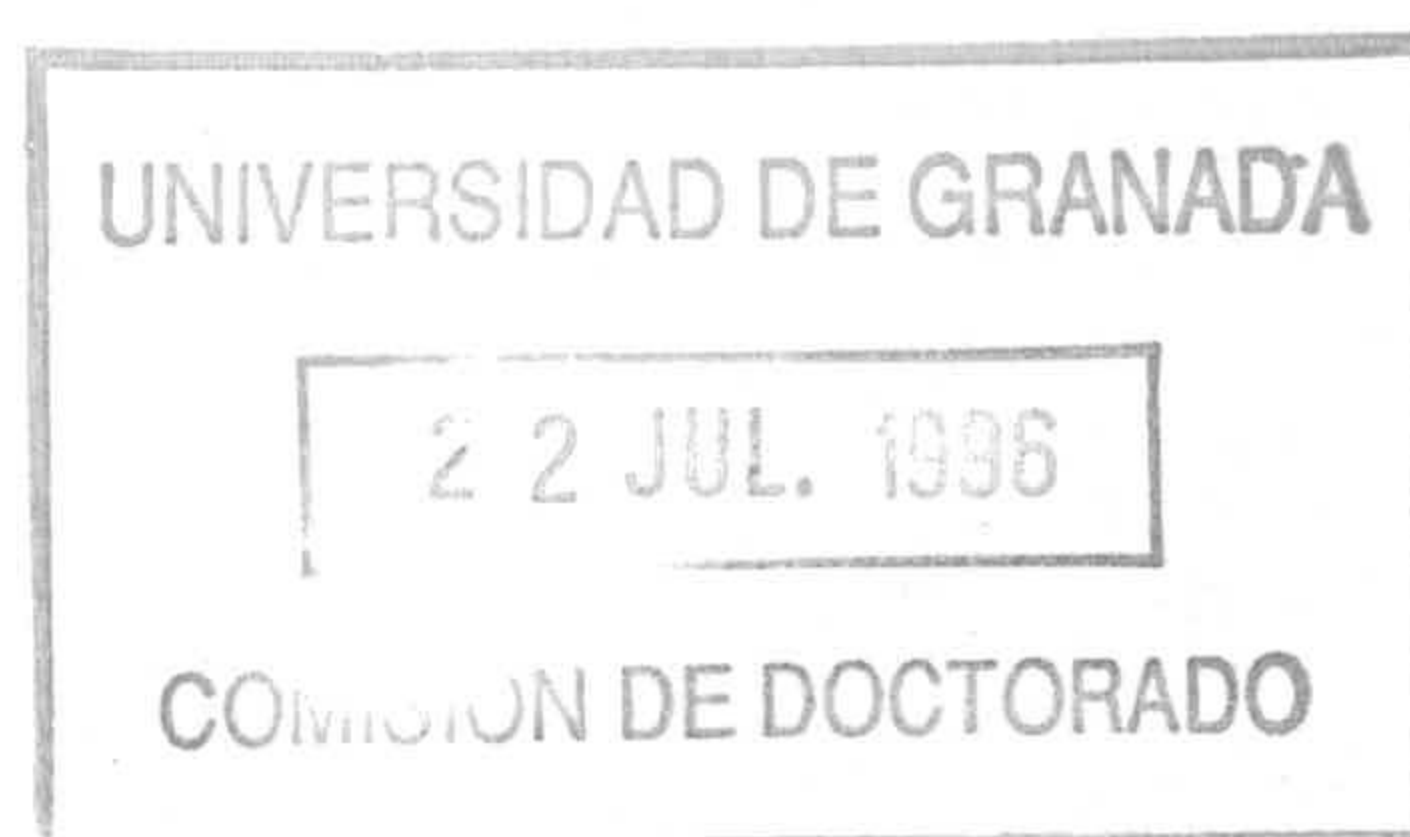
CAPÍTULO III. CINÉTICA DE LA ADHESIÓN

III.1. Introducción.

La adhesión de partículas coloidales dispersas en un medio acuoso que fluye hacia una superficie sólida (habitualmente llamada *colector*) es un fenómeno de gran importancia en distintos procesos tales como filtración, fabricación de papel, o flotación de minerales, así como en distintos campos de la odontología y oftalmología. El estudio de la adhesión, que se puede considerar como un caso límite de heterocoagulación, tiene interés en la ciencia coloidal porque suministra información tanto sobre las fuerzas interfaciales, como sobre las hidrodinámicas que actúan en el transporte de masa hacia la superficie del substrato.

Es de gran importancia contrastar los resultados experimentales de adhesión sobre la base de las predicciones de las teorías de transferencia de masa en flujo convectivo forzado (v. revisión en ADAMCZYCK y cols., 1983). Las ecuaciones que gobiernan la cinética de la deposición se han obtenido resolviendo, normalmente por métodos numéricos, la ecuación de transporte, en la que se tienen en cuenta tanto las fuerzas externas como las internas que intervienen en la adhesión. Las fuerzas externas a considerar son gravitatorias y eléctricas; las primeras son importantes cuando el tamaño de las partículas de adherente es mayor de una micra, mientras que las eléctricas intervienen, por ejemplo, en la deposición electroforética. Entre las fuerzas internas hay que incluir las interfaciales y las hidrodinámicas-convectivas y difusivas-.

Con ayuda de los modelos, es posible obtener los valores teóricos del flujo de partículas, por unidad de superficie de colector y unidad de tiempo (velocidad de deposición) para distintos colectores en función de las siguientes variables: radio y densidad de las partículas coloidales; constante de Hamaker (que determina el orden de magnitud de las fuerzas dispersivas); potenciales zeta de las partículas y del colector (que permiten calcular la fuerza de interacción electrostática); intensidad de flujo y geometría del colector. Especialmente interesante, tanto por sus aplicaciones, como por la mayor simplicidad de las ecuaciones que describen el campo de velocidades en el flujo de suspensión y las



de transferencia de materia hacia el colector, es el análisis de la deposición de partículas cuando el flujo contiene un punto de estancamiento. En este caso, la componente normal del vector velocidad del fluido es independiente de la coordenada tangencial respecto a la superficie del colector. Estas condiciones de flujo se dan en colectores tales como un disco o una placa que rotan con velocidad angular constante en el seno de una suspensión coloidal (DABROS y cols., 1977; HULL y KITCHENER, 1969). También existen en el flujo a través de colectores cilíndricos o esféricos, bien individuales o conformando una estructura ordenada, como es el caso de fibras y de mallas de filtración o de purificación de aguas (ADAMCZYK y cols., 1981).

Las ecuaciones obtenidas por Adamczyk (ADAMCZYK y cols., 1986 y 1989), por un lado, y por Elimelech (ELIMELECH, 1994) por otro, son válidas para superficies colectoras sin recubrimiento previo, es decir, se aplican sólo a los primeros estadios de la cinética de la deposición. Sin embargo, no resuelven la situación en la que sobre el colector se produce agregación de partículas, esto es, cuando existe una deposición en multicapas. Este problema ha sido abordado recientemente por el grupo de Matijevic (PRIVMAN y cols., 1991). No obstante, la complejidad del problema conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales resolubles solamente mediante métodos numéricos. La solución analítica aproximada sólo suministra información cualitativa sobre la cinética de la deposición y, en concreto, sobre los factores de colisión (eficiencia de la deposición). En todo caso, la comparación entre los factores de estabilidad experimentales obtenidos para la cinética de heterocoagulación difieren en varios órdenes de magnitud respecto a los obtenidos teóricamente a partir de la teoría DLVO clásica, por lo que se trata de un problema aún abierto, como el propio Matijevic reconoce (KIHIRA y cols., 1992). Por ello, sólo expondremos el modelo elaborado por Adamczyk y cols.

III.2. Cinética de la adhesión sobre colectores no recubiertos.

III.2.1 Campo de velocidades en el flujo de un fluido.

Comencemos obteniendo la ecuación de conservación del momento lineal del fluido (ecuación de Navier-Stokes) para el flujo de una suspensión diluida de partículas coloidales en torno a un colector sólido, cuando el flujo contiene un punto de estancamiento. En la Fig III.2.1 se muestra una representación esquemática de la geometría general del problema (ADAMCZYK y cols., 1989). Lo más fácil, para abordarlo matemáticamente, es obtener el campo de velocidades del fluido para un colector de geometría muy sencilla, como el mostrado en la Fig. III.2.2 (ADAMCZYK y cols., 1986), y a continuación generalizar para otros colectores tales como cilindros, esferas o discos rotatorios. En el dispositivo esquematizado en la Fig. III.2.2 la suspensión es impulsada mecánicamente o por gravedad a través del tubo estrecho A e incide sobre un colector plano, fluyendo después a través de los dos tubos laterales de salida B. El flujo tiene simetría radial y se puede describir en función de las componentes de la velocidad del fluido (V_r , V_z), la vorticidad (Ω) y la función corriente (ψ), definidas por las ecuaciones:

$$\Omega = \frac{\partial V_r}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial r}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = r V_z \quad \text{[III.2.1]}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = -r V_r$$

de donde:

$$\frac{1}{r} \left[- \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right] = \Omega$$

La ecuación de Navier-Stokes se puede formular como:

$$\begin{aligned} r^2 \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\Omega \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\Omega \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) \right] = \\ = \frac{1}{Re} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(r^3 \frac{\partial \Omega}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r^3 \frac{\partial \Omega}{\partial r} \right) \right] \end{aligned} \quad \text{[III.2.2]}$$

donde $Re = V_{\infty} R/\nu$ es el número de Reynolds, V_{∞} la velocidad media del fluido a través del orificio de radio R y ν es la viscosidad cinemática.

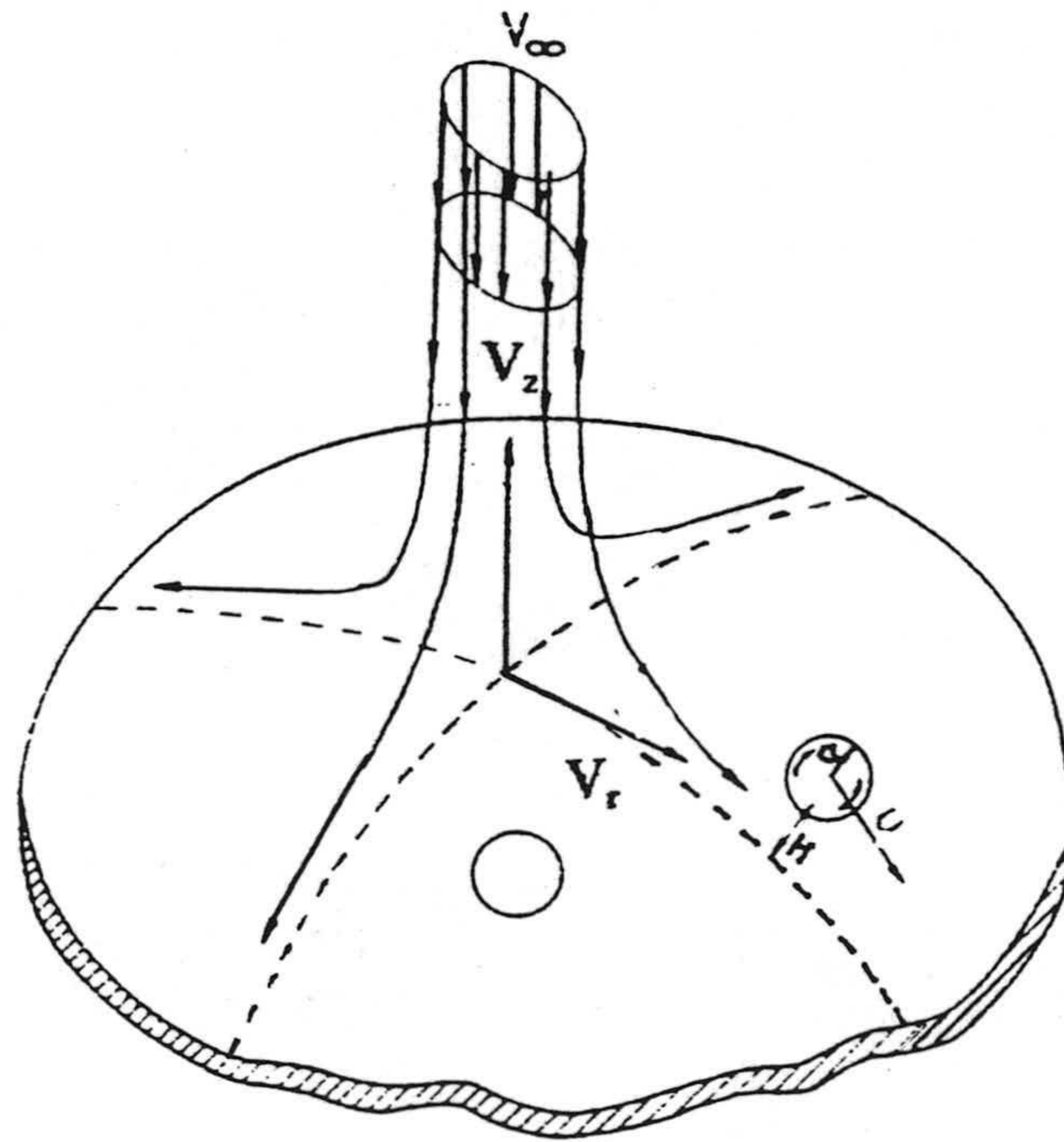


Figura III.2.1. Representación esquemática del flujo de una suspensión coloidal de partículas esféricas sobre un colector sólido en la proximidad del punto de estacamiento.

La ecuación de Navier-Stokes [III.2.2], con las condiciones de contorno adecuadas, se puede resolver numéricamente (DABROS y VAN DE VEN, 1983), para distintos valores de Re y distintas geometrías de la célula. No obstante, lo más interesante del flujo mostrado en la Fig. III.2.2 es la existencia de una zona de estancamiento en la proximidad de la superficie para la coordenada $r=0$. La extensión radial de la región en que predomina esta situación de estancamiento es del orden de R y su espesor es mucho mayor que el de la capa límite, siendo este del orden de $1\mu\text{m}$ (ADAMCZYK y cols., 1983). Las componentes de la velocidad vienen dadas en esta región por (DABROS y VAN DE VEN, 1983):

$$V_r = \bar{\alpha} \frac{V_\infty}{R^2} z r \quad ; \quad V_z = -\bar{\alpha} \frac{V_\infty}{R^2} z^2 \quad \text{[III.2.3]}$$

donde $\bar{\alpha}$ es una constante (no depende de la coordenada radial r) adimensional que caracteriza la geometría de la célula y que suele variar con el número de Reynolds ($\bar{\alpha}$ oscila entre 5 y 10 para Re entre 30 y 150; v. ADAMCZYK y cols., 1986).

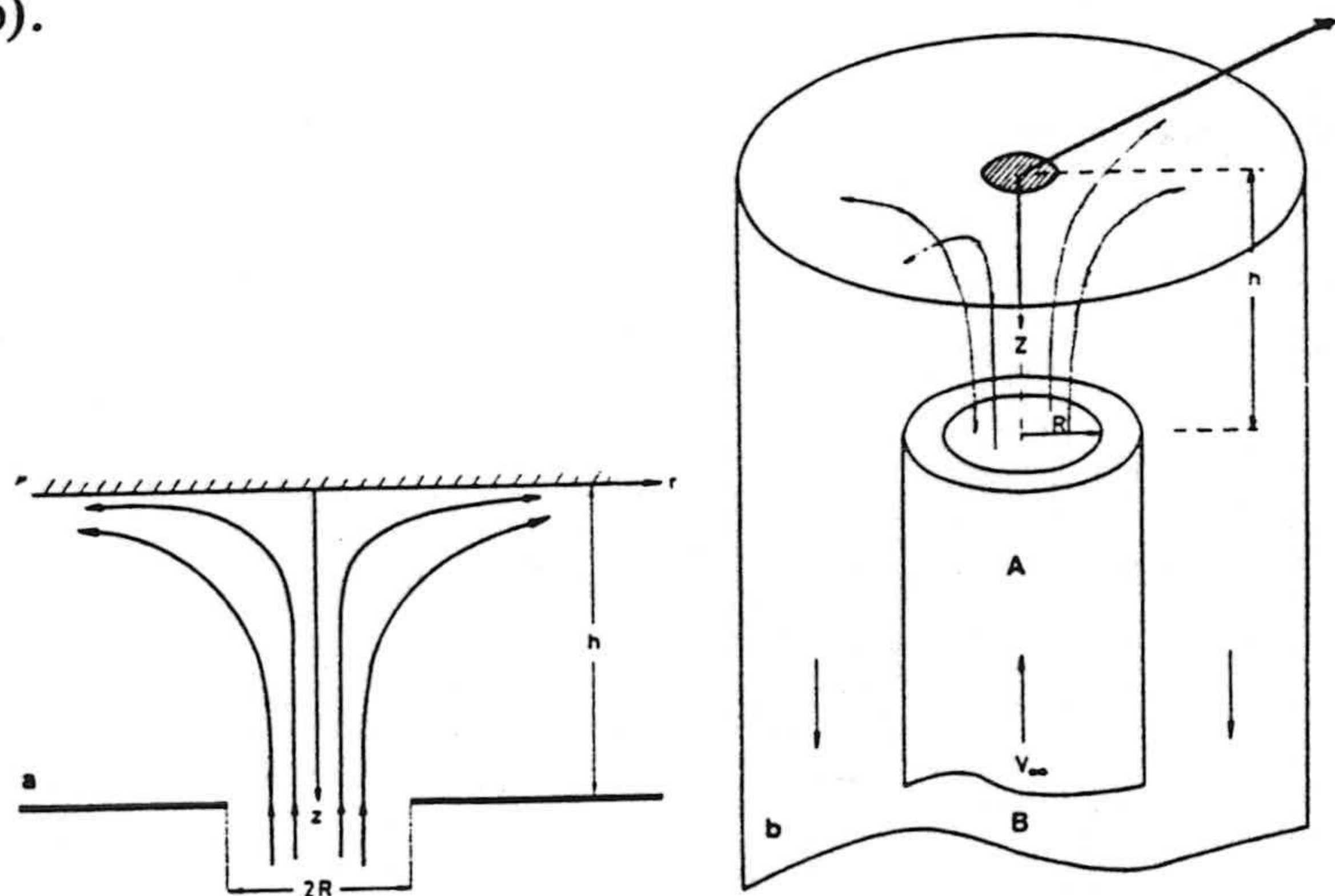


Figura III.2.2. a) Esquema de flujo con un punto de estancamiento, incluyendo una representación bidimensional de las líneas de corriente y del sistema de coordenadas. b) Representación en tres dimensiones del flujo con punto de estancamiento (simetría cilíndrica respecto al eje Z); el área sombreada indica la zona próxima a la superficie del colector donde aparece el punto de estancamiento.

El interés de la ecuación [III.2.3] en nuestro estudio es que se puede aplicar también a colectores esféricos o cilíndricos, tanto aislados como empaquetados en una columna (*packed bed*) situados en un flujo uniforme, para la región cercana al punto de estancamiento.

El flujo originado por un disco o por una placa rectangular rotatoria se puede describir también mediante la Ec. [III.2.3] para toda la superficie del colector y para valores de la coordenada $z < (\nu/\omega)^{1/2}$ (ω es la velocidad angular del disco), con la salvedad de que en este caso existe además una componente θ de la velocidad del fluido que, sin embargo, es irrelevante para el transporte de partículas hacia la superficie del substrato. En este tipo de colectores rotatorios $\bar{\alpha} = 0.587 Re$, con $Re = \omega R^2/\nu$. La velocidad del fluido lejos de la superficie del substrato sólido, $V_\infty = 0.886(\omega\nu)^{1/2}$, depende del número de Reynolds a través de ω y no se puede modificar más que cambiando la velocidad de rotación del colector. Por el contrario, en otro tipo de colectores (esféricos, cilíndricos o *packed bed*) se puede actuar sobre V_∞ modificando la intensidad del flujo de suspensión.

III.2.2 Cinética de transferencia de masa.

La ecuación que describe el transporte, en estado estacionario, de partículas esféricas hacia colectores con un punto de estancamiento, cuyo radio de curvatura es mucho mayor que el tamaño de las partículas (v. Fig. III.2.1), se obtiene a partir de la ecuación de continuidad o ecuación de difusión convectiva, cuya forma adimensional es (ADAMCZYK y cols., 1989; DABROS y cols., 1977; PRIEVE y LIN, 1980) [v. *Apéndice III*]:

$$\frac{d}{dH} F_1(H) \left[-\frac{d\bar{n}}{dH} - \frac{1}{2} Pe F_2(H) (H+1)^2 \bar{n} + \bar{F}_p(H) \bar{n} \right] + Pe F_3(H) (H+1) \bar{n} = 0 \quad \text{[III.2.4]}$$

donde:

* H es la distancia adimensional entre partículas y colector [$H = (z - a)/a = h/a$; v. Fig.III.2.1].

* $F_1(H)$, $F_2(H)$ y $F_3(H)$ son las funciones hidrodinámicas universales que tienen en cuenta la corrección a la fuerza viscosa que actúa sobre las partículas (ley de Stokes) por la presencia de la superficie del colector (ADAMCZYK y cols., 1981; ADAMCZYK y cols., 1983; SPIELMAN y FITZPATRICK, 1973; SPIELMAN y CUKOR, 1973; RUSSEL y cols., 1989). $F_1(H)$ tiene en cuenta los cambios de la movilidad de la partícula, $F_2(H)$ la fuerza ejercida por el flujo a lo largo de la línea que une el centro de partícula y colector y $F_3(H)$ la fuerza ejercida por el flujo perpendicularmente a la línea entre centros. La Fig. III.2.3 muestra la forma de estas funciones (RUSSEL y cols., 1989) y en DABROS y cols. (1977) .

* $\bar{n} = n/n_\infty$ es la concentración adimensional de partículas, n_∞ es la concentración, en número de partículas por unidad de volumen de la suspensión, lejos de la superficie del colector.

* Pe es el número de Peclet adimensional, que caracteriza la importancia de la convección comparada con la difusión ($Pe = 2V_z a / D_\infty$). V_z es la componente normal a la superficie del colector del vector velocidad (v. Fig. III.2.1), calculada a la distancia $H=1$ (para $h=a$). $D_\infty = kT/6\pi\eta a$ es el coeficiente de difusión de las partículas (k , constante de Boltzmann; T , temperatura absoluta; η , viscosidad dinámica del fluido). Las expresiones del número de Peclet para diversos colectores vienen dadas en la Tabla III.2.1.

* $\bar{F}_p = F_p a/kT$ es la componente normal (z) adimensional de la fuerza neta que actúa sobre la partícula, compuesta por la fuerza interfacial (superficial) y eventualmente la fuerza externa (gravitatoria o eléctrica).

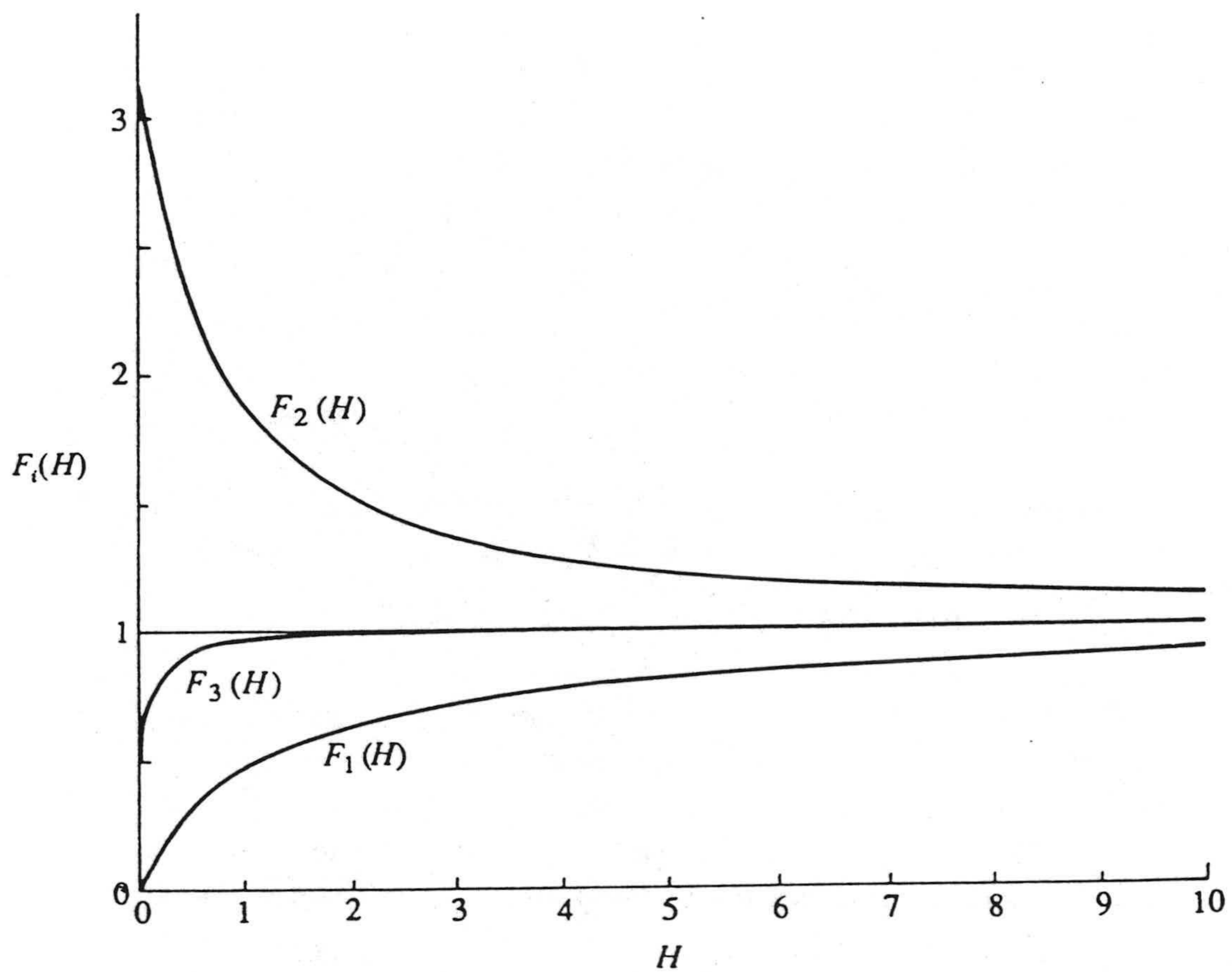


Figura III.2.3. Funciones hidrodinámicas universales que recogen las correcciones a la fuerza viscosa sobre una partícula producidas en las proximidades del colector.

Si se considera el modelo simplificado de Derjaguin para las interacciones entre dobles capas (HOGG y cols., 1966, v. capítulo II de esta Memoria), válido para potenciales ζ no muy elevados (~ 50 mV) y doble capa delgada, la expresión para la fuerza interfacial viene dada por (ADAMCZYK y cols., 1989):

$$\bar{F}_s = A f(H, \bar{\lambda}) + DL\tau \left[\frac{\exp(-\tau H)}{1 \pm \exp(-\tau H)} \pm Da \frac{\exp(-2\tau H)}{1 - \exp(-2\tau H)} \right] \quad [\text{III.2.5}]$$

con:

$$f(H, \bar{\lambda}) = \frac{\bar{s} (\bar{\lambda} + 2\bar{s}H)}{H^2(\bar{\lambda} + \bar{s}H)^2} \quad [\text{III.2.6}]$$

y donde:

* $\bar{\lambda} = \lambda/a$ es el parámetro de retardo adimensional del campo electromagnético de London-van der Waals (λ es la longitud de onda característica del campo electromagnético, habitualmente se toma igual a la de absorción máxima del material, HUNTER, 1993).

* $\bar{s} = 11,116$.

* A viene dado:

$$A = \frac{A_{132}}{6kT} \quad [\text{III.2.7}]$$

A_{132} es la constante de Hamaker para el sistema partícula (1)-medio acuoso (2)-colector (3).

* DL es el número adimensional de interacción entre dobles capas eléctricas:

$$DL = \frac{\epsilon \zeta_1 \zeta_2 a}{kT} \quad [\text{III.2.8}]$$

(ζ_1 y ζ_2 , potenciales ζ de partícula y colector, respectivamente, ϵ constante dieléctrica del agua).

* Da es un parámetro que relaciona la asimetría de las dobles capas:

$$Da = \frac{1}{2} \frac{(\zeta_1 - \zeta_2)^2}{\zeta_1 \zeta_2} \quad [\text{III.2.9}]$$

* y finalmente

$$\tau = \frac{a}{\kappa^{-1}} ; \quad \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{III.2.10}]$$

(κ^{-1} espesor de la doble capa eléctrica; e , carga elemental, I fuerza iónica de la disolución).

El signo \pm de la Ec. [III.2.5] corresponde a las condiciones límite de potencial constante (+) y carga constante (-) de la ecuación de Poisson-Boltzmann (HOGG y cols., 1966). El primer término del segundo sumando de la ecuación [III.2.5], que recoge la interacción entre dobles capas, es el que predenomina para distancias elevadas ($\tau H \gg 1$). En esta situación límite, se obtiene la siguiente expresión para la fuerzas entre dobles capas, válida tanto para el caso de potencial superficial constante como cuando la carga superficial se considera constante:

$$\bar{F}_{DL} = DL \tau \exp(-\tau H) \quad [\text{III.2.11}]$$

Por otro lado, para $\tau H \ll 1$, se obtiene de la Ec. [III.2.5] :

$$\bar{F}_{DL} = -\frac{1}{2} DL Da \frac{1}{H} \quad (\text{potencial constante}) \quad [\text{III.2.12}]$$

$$\bar{F}_{DL} = \frac{1}{4} DL \frac{(\zeta_1 + \zeta_2)^2}{\zeta_1 \zeta_2} \frac{1}{H} \quad (\text{carga constante}) \quad [\text{III.2.13}]$$

Como se puede comprobar en estas dos últimas ecuaciones, cuando ζ_1 y ζ_2 son de signo opuesto siempre existe atracción (tendiendo ésta a infinito cuando $H \rightarrow 0$) en el modelo de doble capa a potencial constante. Sin embargo, en el modelo de carga constante se obtiene siempre repulsión entre dobles capas, tendiendo a infinito cuando $H \rightarrow 0$ (incluso para cargas superficiales opuestas, aunque para H elevado las fuerzas entre dobles capas sean atractivas).

Cuando se obtienen las soluciones de la ecuación no-lineal de Poisson-Boltzmann (BELL y PETERSON, 1972), para valores arbitrarios de los potenciales zeta, tanto para las condiciones límites de carga como de potencial superficial constante, no existen diferencias cualitativas en el caso de interacciones entre dobles capas diferentes, en comparación con las obtenidas mediante el modelo lineal.

Para completar el planteamiento del problema del transporte de partículas debemos especificar las condiciones de contorno en el colector y en el seno de la suspensión. Para ello aplicaremos la condición de *sumidero perfecto*, también conocida como *aproximación de Levich-Smoluchowski*, que supone que:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= 0 \quad \text{para} \quad H \rightarrow 0 \\ \bar{n} &= 1 \quad \text{para} \quad H \rightarrow \infty \end{aligned} \quad [\text{III.2.14}]$$

Estas condiciones de contorno se cumplen adecuadamente cuando la adhesión de

partículas es irreversible (v. discusión amplia sobre la validez del modelo de sumidero perfecto y de otros tipos de condiciones de contorno en ausencia de barreras de potencial en ADAMCZYK y cols., 1983).

Desde un punto de vista matemático la ecuación de transporte (Ec. [III.2.4]) es una ecuación diferencial de segundo orden con coeficientes variables. No son posibles soluciones analíticas exactas de esta ecuación, aunque se puede resolver por métodos numéricos (método Runge-Kutta de orden superior, DABROS y cols, 1977; PRIEVE y LIN, 1980; ADAMCZYK y cols., 1989). Nos limitaremos a recoger brevemente las soluciones aproximadas de la Ec. [III.2.4] con la condición de contorno de sumidero perfecto (Ec. [III.2.14]):

* Para partículas pequeñas ($< 1\mu\text{m}$) y cuando $Pe \ll 1$ (en la práctica $Pe < 10^2$):

Según ADAMCZYK y cols. (1989) en este caso *el papel de las interacciones superficiales entre dobles capas y de las fuerzas externas gravitatorias es despreciable*, como se puede comprobar analizando las Ecs. [III.2.4 y III.2.5]. Se puede obtener la siguiente expresión del llamado número de Sherwood (Sh) adimensional para procesos de transferencia de masa (ADAMCZYK y cols, 1983; PRIEVE y LIN, 1980):

$$Sh = |j_{\perp}| \frac{a}{D_{\infty} n_{\infty}} = C(Re) Pe^{1/3} \quad \text{[III.2.15]}$$

donde j_{\perp} es la componente normal del vector densidad de flujo de partículas hacia la superficie del colector (número de partículas que llegan al colector por unidad de superficie y de tiempo) y $C(Re)$ es una función adimensional del número de Reynolds. El número de Sherwood representa la relación entre la masa total transferida (por difusión+convección) y la que sería transferida exclusivamente por difusión.

En la Tabla III.2.1 se han recogido las expresiones del número de Peclet y las de $C(Re)$ para algunos colectores con un punto de estancamiento, para los intervalos de número de Reynolds que se indican. Para otros colectores, en los que no existe un punto de estancamiento, se puede ver la relación existente entre Sh y $Pe^{1/3}$, en el ámbito de validez de la aproximación de Levich-Smoluchowski, en ADAMCZYK y cols. (1983).

* Cuando $Pe \gg 1$:

En este caso el término de difusión en la Ec. [III.2.4] se suele despreciar (téngase en cuenta el número Pe expresa la razón convección vs. difusión en el transporte de masa). La Ec. [III.2.4] se puede simplificar para obtener (SPIELMAN y FITZPATRICK, 1973; SPIELMAN y CUKOR, 1973):

$$Sh = \frac{1}{2} Pe \exp \left\{ 2 \int_{H=0}^{\infty} \left(\frac{1}{H+1} - \frac{F_3(H) (H+1)}{F_1(H)[F_2(H) (H+1)^2 - (2/Pe)F_p(H)]} \right) dH \right\}$$

[III.2.16]

La integral sólo puede evaluarse numéricamente. Para interceptación ideal (cuando las partículas siguen exactamente las líneas de corriente), es decir, si suponemos que $F_1 = F_2 = F_3 = 1$ y $F_p/Pe \ll 1$, la integral se puede resolver analíticamente y el resultado es :

$$Sh = \frac{1}{2} Pe \quad [III.2.17]$$

SPIELMAN y FITZPATRICK (1973) y PRIEVE y LIN (1980) obtuvieron también una solución analítica válida para el caso de fuerzas de London-van der Waals elevadas (suponiendo interacción no retardada) y número de Peclet elevado:

$$Sh = 0.793 Ad^{1/3} Pe^{2/3} \quad [III.2.18]$$

Estos mismos autores llevaron a cabo el cálculo numérico para la cinética de deposición en el caso de fuerzas repulsivas muy intensas entre dobles capas, es decir, cuando aparece una elevada barrera de energía potencial entre partículas coloidales y colector. Igualmente, contemplan en sus trabajos la posible existencia de intensas fuerzas atractivas entre dobles capas, despreciando la posibilidad de que éstas den lugar a un incremento significativo del flujo de partículas hacia el colector. En este último caso (potenciales ζ_1 y ζ_2 opuestos), se obtiene como solución aproximada de la Ec. [III.2.16] la expresión:

$$Sh = \frac{1}{2} Pe [1 + \delta_s (Pe, DL, Da, \tau)]^2 \quad [III.2.19]$$

donde la función $\delta_s (Pe, DL, Da, \tau)$ es el "alcance efectivo" de las fuerzas entre dobles capas, y viene dada por:

$$\begin{aligned} (\delta_s + 1)^2 &= \frac{2|Dl|\tau}{Pe} \left[\frac{\exp(-\tau\delta_s)}{1 + \exp(-\tau\delta_s)} - Da \frac{\exp(-2\tau\delta_s)}{1 - \exp(-2\tau\delta_s)} \right] \\ &\approx \frac{2|Dl|\tau}{Pe} \exp(-\tau\delta_s) \end{aligned} \quad [III.2.20]$$

La Ec. [III.2.20] se puede resolver aproximadamente para obtener una expresión explícita para δ_s :

$$\delta_s = \frac{1}{\kappa a} \left[\xi - 2 \ln \left(1 + \frac{\xi}{\kappa a} \right) \right] \quad \text{[III.2.21]}$$

$$\xi = \ln \left(\frac{2|Dl|\kappa a}{Pe} \right)$$

En las Ecs. [III.2.19 - III.2.21] se puede comprobar que el parámetro τ ($=a/\kappa^{-1}$) juega un papel decisivo sobre los valores de la velocidad de deposición de partículas: el valor de δ_s (o del número Sh) se puede incrementar considerablemente para dobles capas delgadas (valores pequeños de τ). Esta predicción ha sido confirmada al obtener las soluciones numéricas exactas de las ecuaciones de transporte para colectores cilíndricos (ADAMCZYK y VAN DE VEN, 1981). Resolviendo por métodos numéricos la Ec. [III.2.4], con las condiciones de sumidero perfecto, se demuestra que el efecto de la fuerza iónica (a través de $\tau = a/\kappa^{-1}$) es bastante más importante que el de los potenciales ζ en el control de la velocidad de deposición, especialmente para $Pe > 10^{-2}$. A esta conclusión se puede llegar simplemente por inspección de las ecuaciones aproximadas [III.2.19 - III.2.21], ya que Dl (que depende a su vez de $\zeta_1 \zeta_2$) interviene en estas ecuaciones como un término preexponencial, mientras que τ aparece en la disminución exponencial del parámetro δ_s . Por lo tanto, τ condiciona más fuertemente el valor resultante de Sh y, en consecuencia, el del flujo de partículas j_{\perp} .

Para finalizar este apartado, en la Tabla III.2.1, presentamos un resumen de las expresiones del número de Peclet para diferentes colectores. A pie de esta misma Tabla se recogen las ecuaciones cinéticas [$Sh = f(Pe)$] que corresponden a los valores límite de Pe y las distintas posibilidades de fuerzas interfaciales enumeradas.

Tabla III.2.1. Expresión del número de Peclet (Pe) para la deposición de partículas brownianas sobre colectores de distintas geometrías en las proximidades de puntos de estancamiento (ADAMCZYK y cols., 1989).

Colector	Expresión del número de Peclet	Observaciones. Referencias
Disco o placa rotatoria	$2f(0) \frac{\omega^{3/2} a^3}{v^{1/2} D_{\infty}}$	$f(0)=0.510$. Válida para flujo laminar (hasta $Re \sim 10^5$) (COCHRAN, 1934; SCHLICHTING, 1968). (v. Apéndice III)
Sólido enfrentado a una corriente (<i>Impinging jet</i>)	$2\alpha(Re) \frac{V_{\infty} a^3}{R^2 D_{\infty}}$	$\alpha(Re)$ obtenido por resolución numérica para $Re > 10$, $\alpha = \bar{\alpha} Re^{1/2}$, con $\bar{\alpha}$ del orden de la unidad (DABROS y VAN DE VEN, 1986).
Colector esférico	$2 A_f(Re) \frac{V_{\infty} a^3}{R^2 D_{\infty}}$	$A_f = (3/2)[1 + (0.1875Re)/(1 + 0.249Re^{0.56})]$ para $0 < Re < 300$ (WEBER y PADDOCK, 1983). A_f para esferas estructuradas (<i>packed bed</i>) (v. GUZY y cols, 1983) [v. <i>Apartado III.3</i>]

<p>Colector Cilíndrico</p>	$2 A_f(Re) \frac{V_\infty a^3}{R^2 D_\infty}$	<p>Para cilindro aislado:</p> <p>* $Re < 1$: $A_f = 2(\beta - 0.48\beta^3)$; $\beta = (2,002 - \ln Re)^{-1}$</p> <p>* $1 < Re < 200$: $A_f = 0.88Re^{0.56}$ (WEBER Y PADDOCK, 1983)</p> <p>Para cilindros estructurados (malla de filtración): (v. ADAMCZYK y VAN DE VEN, 1980; GUZY y cols., 1983)</p>
--------------------------------	---	---

Nota. $Re = V_\infty R / \nu$ es el número de Reynolds para cada colector; V_∞ velocidad uniforme del flujo lejos del colector, R es el radio característico del colector.

Condiciones límites:

1. Para $Pe \ll 1$: $Sh = 0.616 Pe^{1/3}$.

2. Para $Pe \gg 1$ y $DL = 0$: $Sh = 1/2 Pe^{1/3}$

3. Para $Pe \gg 1$ y Ad elevado, con $DL = 0$: $Sh = 0.793 Ad^{1/3} Pe^{2/3}$

4. Para $Pe \gg 1$ y DL elevado (potenciales zeta de signo opuesto):

$$Sh = \frac{1}{2} Pe \left[1 + (1/\kappa a)\xi - (2/\kappa a) \ln \left(1 + \frac{\xi}{\kappa a} \right) \right]^2$$

$$\xi = \ln \left(\frac{2|DL|\kappa a}{Pe} \right) ; \quad DL = \frac{\zeta_1 \zeta_2}{kT} ; \quad \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 I} \right)^{1/2}$$

Las condiciones experimentales en las cuales se han desarrollado los experimentos de adhesión en esta Memoria, corresponden a la primera situación contemplada en la nota anterior, es decir, número de Peclet $\ll 1$. Sin embargo, como veremos en los próximos capítulos, la intensidad de las fuerzas interfaciales en esta situación afecta muy significativamente a la cantidad adherida; lo que está en abierta contradicción con la afirmación (ADAMCZYK y cols., 1989) de que para $Pe \ll 1$ estas fuerzas tienen un efecto despreciable sobre la cinética de la adhesión.

III.3. Adhesión de partículas coloidales sobre lechos porosos ("packed bed").

En este apartado pretendemos recoger resumidamente las ecuaciones que gobiernan la adhesión de partículas coloidales dispersas en medio acuoso, sobre colectores constituidos por partículas granulares habitualmente esféricas (*packed bed*) o colectores fibrosos (conformados por canales cilíndricos). Nuestro objetivo es encontrar la expresión adecuada del número de Peclet para este tipo de lechos y obtener el parámetro de flujo A_f que mencionábamos en la Tabla III.2.1 para lechos formados por partículas esféricas. En lo que sigue recogeremos la deducción de GUZY y cols. (1983), que es aplicable a estructuras cilíndricas o esféricas. Estos autores examinan varios modelos aplicables a fibras con porosidad variable. Existen dos grupos de modelos: los de HAPPEL (1958) y KUWABARA (1959) para porosidades elevadas; y los conocidos como "swarm theories", basados en la ecuación de Darcy (NEALE y NADER, 1974) y en la ecuación de BRINKMAN (1947), enunciados para estructuras de baja porosidad, es decir, cuando el medio poroso forma una malla espesa.

Consideremos un medio poroso compuesto por cilindros en los que la razón longitud/radio es elevada y aleatoriamente ordenados. Sea un flujo bidimensional perpendicular a estos cilindros en régimen laminar. No existe solución exacta para el campo de velocidades del fluido en torno a un cilindro aislado (paradoja de Stokes), aunque sí la hay en el caso de que el flujo lo sea a través de una estructura de cilindros en forma de malla.

La Fig. III.3.1 muestra la geometría de una de las celdillas del conjunto. La superficie virtual (para $r = S$) delimita la región en la que $R \leq r \leq S$ que representa la envoltura fluida asociada con un cilindro en particular, es decir, la capa de fluido adherida a un obstáculo inmerso en el fluido. La región $0 \leq r \leq S$ es una celda unidad con una porosidad equivalente a la de la malla de cilindros modelo que vamos a estudiar. S viene definido por:

$$\alpha = 1 - \epsilon = \frac{R^2}{S^2} \quad \text{[III.3.1]}$$

donde ϵ es la porosidad de la malla.

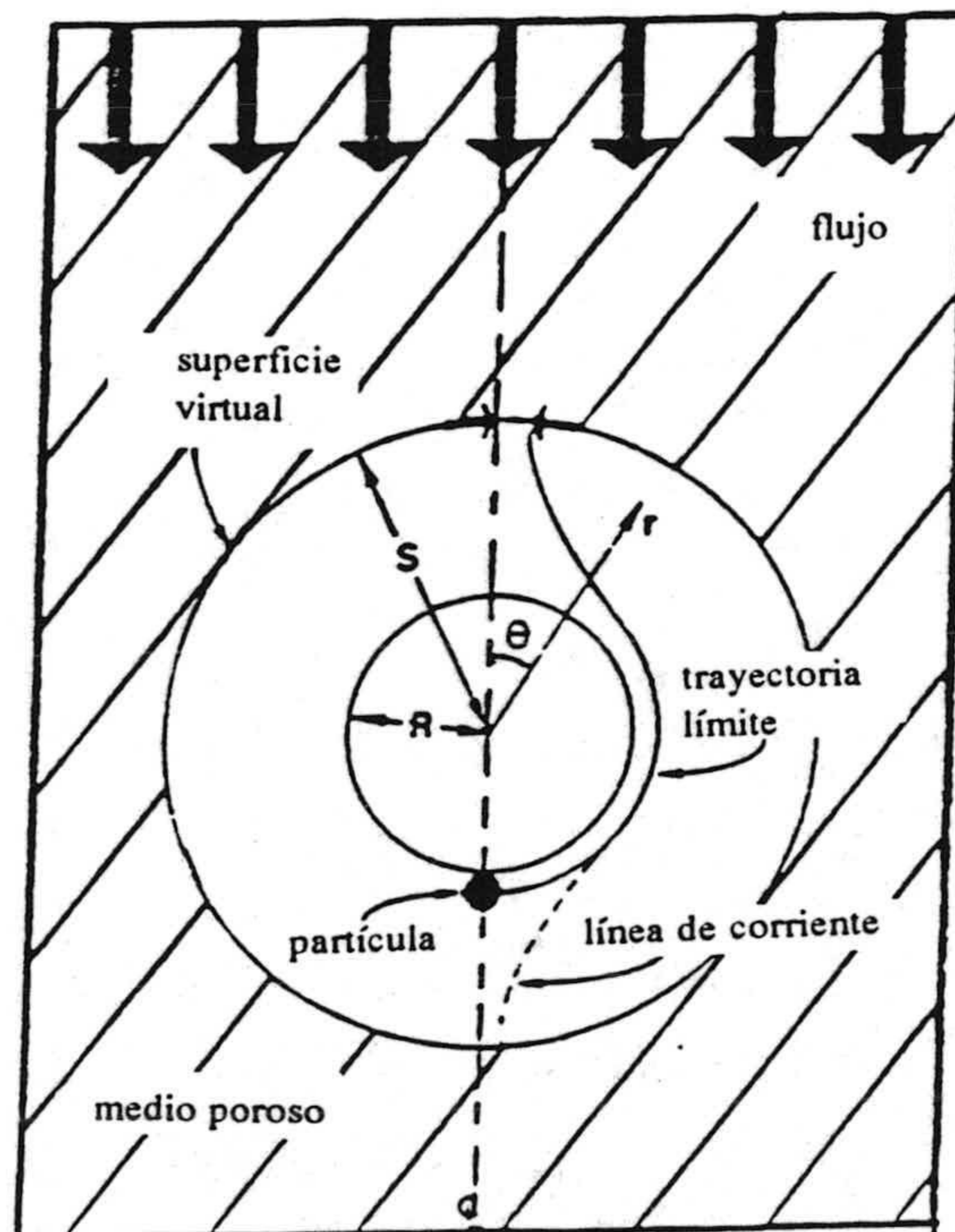


Figura III.3.1. Geometría, coordenadas y trayectoria límite para una celda unidad.

Se puede considerar que la malla está constituida por muchas celdillas unidad en serie y/o en paralelo. Es necesario que la celdilla unidad que hemos definido tenga la misma permeabilidad, K_D (v. Ecs. III.3.2 y III.3.5), que la malla. La permeabilidad viene definida por la ley de Darcy (ADAMSON, 1982), que escrita en forma adimensional, es:

$$\nabla P = -\frac{1}{\xi} \vec{v} \quad \text{[III.3.2]}$$

donde se utilizan las siguientes magnitudes adimensionales (* se utiliza aquí para las magnitudes dimensionales):

$$\vec{v} = \frac{\vec{V}^*}{U} \quad \text{[III.3.3]}$$

$$P = \frac{P^*}{\mu U/R} \quad \text{[III.3.4]}$$

$$\xi = \frac{K_D}{R^2} \quad \text{[III.3.5]}$$

Donde: V velocidad del fluido; U , velocidad superficial del fluido (ley de Stokes, fuerza de arrastre sobre partículas esféricas de radio a : $F = 6\pi\eta aU$); ψ , función corriente para el flujo en la celdilla unidad; P , presión; η , viscosidad del fluido; R , radio de la fibra cilíndrica; τ esfuerzo cortante; ξ , permeabilidad adimensional; K_D , permeabilidad y r coordenada radial.

Para el flujo de arrastre en la región de la envoltura fluida ($R \leq r \leq S$) se aplica la ecuación para un fluido newtoniano incompresible. En términos de la función corriente, ψ , la ecuación que gobierna el fenómeno es:

$$\nabla^4 \psi = \nabla^2 (\nabla^2) \psi = 0 \quad [\text{III.3.6}]$$

donde ψ se define según:

$$V_\rho = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad [\text{III.3.7}]$$

$$V_\theta = \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \quad [\text{III.3.8}]$$

siendo ψ :

$$\psi = \frac{\psi^*}{RU} \quad [\text{III.3.9}]$$

y

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad [\text{III.3.10}]$$

La solución de la Ec. [III.3.6] es:

$$\psi = \left(A\rho^3 + B\rho + \frac{C}{\rho} + D\rho \ln \rho \right) \text{sen } \theta \quad [\text{III.3.11}]$$

con

$$\rho = \frac{r}{R} \quad [\text{III.3.12}]$$

Imponiendo la condición de no-deslizamiento del fluido en la superficie del

colector, se obtienen las condiciones de contorno:

$$V_\rho = V_\theta = 0 \quad \text{para} \quad \rho = 1 \quad \text{[III.3.13]}$$

Sustituyendo las condiciones de contorno [III.3.13] en la ecuación [III.3.11], y utilizando las ecuaciones [III.3.7 y III.3.8], se obtiene:

$$B = -A - C \quad \text{[III.3.14]}$$

$$C = A + \frac{D}{2} \quad \text{[III.3.15]}$$

NEALE y MASLIYAH (1975) demostraron que igualando la fuerza de arrastre por unidad de volumen al gradiente de presión que origina el flujo, el coeficiente D está relacionado con ξ (permeabilidad adimensional, Ecs. III.3.2 y III.3.5) y con α (Ec. III.3.1) según:

$$D = \frac{1}{4\alpha\xi} \quad \text{[III.3.16]}$$

Las ecuaciones [III.3.11 - III.3.16] son aplicables a todos los modelos de flujo que examinaremos, pero los valores numéricos de los coeficientes A , B , C y D dependen de las condiciones de contorno elegidas para $r = S$ (es decir, $\rho = \alpha^{-1/2}$) en los distintos modelos.

El modelo de HAPPEL (1958) supone que el esfuerzo cortante se anula en esta superficie y que para el resto del campo (fuera de la superficie virtual) existe un flujo uniforme. En ese caso se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes A y D :

$$D_H = \frac{-2}{\ln \alpha + \left(\frac{1 - \alpha^2}{1 + \alpha^2} \right)} \quad [\text{III.3.17}]$$

$$A_H = -\frac{\alpha^2 D_H}{2(1 + \alpha^2)} \quad [\text{III.3.18}]$$

donde el subíndice H indica que están referidos al modelo de Happel.

En cambio, Kuwabara supone que la vorticidad se anula en la superficie virtual, obteniéndose:

$$D_K = \frac{-4}{2 \ln \alpha + 3 - 4\alpha + \alpha^2} \quad [\text{III.3.19}]$$

$$A_K = -\frac{\alpha D_K}{4} \quad [\text{III.3.20}]$$

(el subíndice K indica modelo de Kuwabara).

Obsérvese que en las Ecs. [III.3.17 - III.3.20] no aparece la permeabilidad adimensional ξ . En ambos modelos, la Ec. [III.3.16] se puede utilizar para obtener ξ experimentalmente a partir de los distintos valores de α (o, en definitiva, de la porosidad ϵ).

Los modelos de Happel y Kuwabara se han considerado (GUZY y cols., 1983; NEALE y MASLIYAH, 1975) como buenas aproximaciones si la porosidad del medio es muy alta, pero son bastante insatisfactorias cuando la porosidad, ϵ ,

disminuye. En este último caso, el flujo a través de una celdilla se ve afectado por el que existe en las celdillas adyacentes y las condiciones de contorno de la superficie virtual propuestas por Happel y Kuwabara no son adecuadas.

Existen al menos dos modelos para bajas porosidades, conocidos como modelos de Darcy y de Brinkman (GUZY y cols., 1983), que suministran valores del parámetro A y de la permeabilidad ξ diferentes. Ambos modelos se basan en la aplicación de las leyes de Darcy y Brinkman, respectivamente, para el flujo externo. Los flujos interno y externo (es decir, en las regiones $R \leq r \leq S$ y $r > S$, respectivamente) se acoplan, imponiendo las correspondientes condiciones de compatibilidad en la superficie $r = S$ ("superficie virtual").

El modelo de Darcy conduce a los siguientes resultados para los parámetros A y D :

$$A_D = \frac{\alpha(2 + D_D \ln \alpha)}{4(1 - \alpha)} \quad [\text{III.3.21}]$$

y D_D se obtiene de la Ec. [III.3.17] con ξ dado por:

$$\xi = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad [\text{III.3.22}]$$

donde

$$a = 64 \alpha$$

$$b = 8(-\alpha^2 - \alpha + 2 + \ln \alpha)$$

$$c = 2(1 + \alpha^2)/\alpha - 4 + [(1 - \alpha^2)/\alpha] \ln \alpha.$$

El subíndice D se refiere en este caso a la ley de Darcy. Esta solución fue

desarrollada por NEALE y NADER (1974).

El uso de la ley de Darcy, tal como hemos hecho hasta aquí, para el campo de flujo externo da lugar a una discontinuidad en el esfuerzo cortante en la superficie virtual, ya que la ley de Darcy no puede dar cuenta del esfuerzo macroscópico. Para eliminar esta limitación, en la aproximación de Brinkman, Neale y Nader (1974) aplicaron la generalización de Brinkman de la ley de Darcy para el flujo externo en torno a una esfera a través de un sistema de celdillas. En el caso de una configuración de celdillas cilíndricas, éste modelo suministra los siguientes valores de los parámetros A y D (GUZY y cols, 1983):

$$A_B = \frac{\alpha - \frac{(\alpha - 1 - \ln \alpha)}{8\xi} + \left(4\alpha + \frac{\ln \alpha}{2\xi}\right)a'}{1 + \alpha^2 - 2\alpha + 8(1 - \alpha)a'} \quad [\text{III.3.23}]$$

El coeficiente D_B se obtiene de la Ec. [III.3.16] con ξ dado por la ecuación:

$$\xi = \frac{(\alpha - 1 - \ln \alpha)}{8(\alpha - d' + 2b'a'\sqrt{\alpha\xi})} \quad [\text{III.3.24}]$$

donde el subíndice B se refiere al uso de la ley de Brinkman y los parámetros a' , b' , c' y d' vienen dados por:

$$a' = \frac{K_1 (1/\sqrt{\alpha\xi})}{K_0 (1/\sqrt{\alpha\xi})}$$

$$b' = 2\alpha + \frac{\ln \alpha}{4\xi}$$

$$c' = (1 + 8\alpha\xi) a'$$

$$d' = \frac{[1 + \alpha^2 - 2\alpha + 8(1-\alpha)a'\sqrt{\alpha\xi}] [b'(2+c') - \alpha/2\xi]}{4(1 + \alpha^2) + 4(1 - \alpha)(2 + c')}$$

Los coeficientes A , B , C y D suministran la información necesaria para calcular las líneas de corriente del flujo a través de la región interna, $R \leq r \leq S$, y la Ec. [III.3.16] relaciona la permeabilidad adimensional con D .

En la Tabla (III.3.1) se recogen los resultados de los cuatro modelos citados para distintos valores de la porosidad. Como se puede observar en ella, el modelo de Happel predice los mayores valores de permeabilidad ξ para cualquier valor de porosidad (ϵ), mientras que para bajas porosidades ($\epsilon < 0.8$) la teoría de Darcy suministra las menores permeabilidades. Para porosidades elevadas ($\epsilon > 0.95$) los cuatro modelos dan valores de ξ que difieren en menos de un 25%, lo que era de esperar, ya que para elevadas porosidades el efecto de las celdillas colindantes a una dada será menos pronunciado.

Como vimos en el Apartado III.2, Adamczyk y cols. han obtenido las ecuaciones de flujo convectivo difusivo para adhesión de partículas coloidales sobre lechos porosos de distinta geometría, válidas para partículas en suspensión menores de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ (efectos gravitatorios despreciables). Como recogimos en la Tabla III.2.1, para lechos porosos de partículas esféricas el número de Peclet viene dado por la expresión:

$$Pe = 2A_f (Re) \frac{V_{\infty} a^3}{R^2 D_{\infty}} \quad [\text{III.3.25}]$$

donde A_f es un parámetro de flujo que depende del número de Reynolds y de la geometría del lecho poroso. Se puede demostrar (GUZY y cols., 1983) que este parámetro A_f para un lecho formado por una estructura de esferas (*packed bed*) toma la forma:

$$A_f = A + C \quad [\text{III.3.26}]$$

donde A y C son los parámetros obtenidos en la solución de la ecuación del flujo a través de una malla (v. Ecs. [III.3.11-III.3.16]). Por lo tanto, conocida la porosidad (ϵ) de un empaquetamiento de esferas es posible obtener los valores de A y ξ según los cuatro modelos de flujo recogidos en este apartado (Tabla III.3.1). Conocido el valor de ξ se puede calcular el parámetro C mediante las Ecs. [III.3.15 - III.3.16]. Finalmente, sustituyendo C en la Ec. [III.3.26] se tiene que:

$$A_f = 2A + \frac{1}{8(1 - \epsilon)\xi} \quad [\text{III.3.27}]$$

ecuación que utilizaremos en esta Memoria para calcular A_f y el número de Peclet en lechos porosos (Ec. [III.3.25]), para un valor de porosidad ϵ dado, con los cuatro modelos teóricos de flujo a través del colector (Happel, Kuwabara, Darcy y Brinkman). Obteniendo el número de Pe , estaremos en condiciones de aplicar el modelo de sumidero perfecto (Levich-Smolchowski). Según que Pe sea $\ll 1$ o $\gg 1$, utilizaremos las ecuaciones III.2.15 o III.2.16-21, respectivamente, a partir de las cuales se obtendrá información sobre la densidad de flujo de partículas, j_{\perp} , magnitud que utilizaremos para caracterizar el flujo (teórico) de partículas de adherente hacia el substrato, y que enfrentaremos, en la discusión de los resultados experimentales, con el correspondiente valor experimental, j_{exp} .

Tabla III.3.1. Constantes A y ξ calculadas usando diferentes modelos hidrodinámicos.

ϵ	Constante	Happel	Kuwabara	"Swarm theory" (Darcy)	"Swarm theory" (Brinkman)
0.99	-A	2.7734×10^{-5}	1.5999×10^{-3}	1.8016×10^{-3}	1.6092×10^{-3}
	ξ	45.0671	39.0640	42.4295	42.7014
0.95	-A	1.2464×10^{-3}	1.5679×10^{-2}	1.9212×10^{-2}	1.6006×10^{-2}
	ξ	5.0018	3.9862	4.3289	4.4790
0.90	-A	7.4872×10^{-3}	5.0121×10^{-2}	6.6949×10^{-2}	5.2317×10^{-2}
	ξ	1.6530	1.2470	1.3053	1.4086
0.85	-A	0.023381	0.10935	0.15952	0.11736
	ξ	0.78428	0.57156	0.56302	0.63962
0.80	-A	0.056037	0.20432	0.32706	0.22686
	ξ	0.42898	0.30590	0.27815	0.33518
0.75	-A	0.11673	0.35207	0.62024	0.40715
	ξ	0.25197	0.17752	0.14681	0.18836
0.70	-A	0.22370	0.57921	1.12245	0.70261
	ξ	0.15380	0.10791	0.080418	0.10967
0.60	-A	0.71782	1.46745	3.39037	2.00078
	ξ	0.06005	0.04259	0.02563	0.038473
0.50	-A	2.14714	3.66853	9.80429	5.76473
	ξ	0.02329	0.01704	0.008408	0.01316
0.40	-A	6.57861	9.73216	29.2186	17.9223
	ξ	0.008383	0.006422	0.002663	0.004126

APÉNDICE III. Ecuación de transporte de masa en cinética de la adhesión.**A. Ecuación general de difusión convectiva.**

Existen dos aproximaciones teóricas para calcular la velocidad de deposición de partículas inmersas en un fluido en movimiento sobre colectores sólidos, llamadas respectivamente lagrangiana y euleriana. La primera describe la trayectoria de las partículas cuando estas se aproximan a la superficie del colector, mientras que la segunda describe el campo de concentración de partículas en el espacio y tiempo. El método utilizado habitualmente, como ocurre generalmente en mecánica de fluidos, es el euleriano, puesto que suministra ecuaciones más fáciles de resolver por métodos analíticos o numéricos.

Como hemos dicho, mediante el método euleriano se puede obtener la distribución de partículas en el espacio. Cuando estas se transportan y adhieren sobre una superficie sólida la *ecuación de continuidad* se suele llamar *ecuación de difusión convectiva*.

La ecuación de difusión convectiva se puede escribir en su forma más general como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = Q \quad [\text{A.1}]$$

donde n es la concentración en número de partículas, t es el tiempo, \vec{j} es el vector densidad de flujo de partículas, y Q es el término fuente. El vector \vec{j} viene dado por:

$$\vec{j} = -D.\nabla n + \vec{U}n + \frac{D.\vec{F}}{kT}n \quad [\text{A.2}]$$

donde D es el tensor de difusión de partículas, U es la velocidad de las partículas inducida por el flujo de fluido, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y F es el vector fuerza externa. Los términos que aparecen en el segundo miembro de la ecuación [A.2] describen el transporte de partículas por difusión, convección y fuerzas externas, respectivamente.

Para el estudio de la adhesión de partículas en sistemas acuosos, las fuerzas externas relevantes son las coloidales o interfaciales y las gravitatorias, es decir:

$$\vec{F} = \vec{F}_{col} + \vec{F}_g \quad [\text{A.3}]$$

donde F_{col} representan las fuerzas interfaciales entre las partículas coloidales en suspensión y el colector y F_g es la fuerza gravitatoria. La fuerza interfacial se puede obtener a partir del potencial interfacial total, V_T , según:

$$\vec{F}_{col} = -\nabla V_T \quad [\text{A.4}]$$

En el contexto de la teoría clásica DLVO, V_T es la suma de la interacción electrostática y de van der Waals. Si se utiliza la teoría DLVO extendida habría un término adicional, que tendría en cuenta las interacciones no-DLVO.

Si se sustituye la Ec. [A.2] en la Ec. [A.3], y suponiendo que no existe un término fuente, la ecuación de difusión convectiva se reduce a:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla.(\vec{U}n) = \nabla.(D.\nabla n) - \nabla.\left(\frac{D.\vec{F}}{kT}n\right) \quad [\text{A.5}]$$

Cuando se aplica la ecuación [A.5] a problemas de coagulación o adhesión de partículas coloidales, se puede establecer que en estado estacionario la ecuación se simplifica obteniéndose:

$$\nabla \cdot (\vec{U}n) = \nabla \cdot (D \cdot \nabla n) - \nabla \cdot \left(\frac{D \cdot \vec{F}}{kT} n \right) \quad [\text{A.6}]$$

Que es la ecuación básica de todos los modelos de adhesión, entre los que cabe destacar el de Smoluchowski-Levich. Esta ecuación se puede resolver analíticamente en algunas situaciones límite imponiendo las condiciones de contorno adecuadas, como veremos a continuación (ADAMCZYCK y cols., 1983; RUSSEL y cols. 1989; RYAN y ELIMELECH, 1996).

B. Ecuación de difusión convectiva para colectores con un punto de estancamiento.

En este apartado obtendremos la ecuación teórica que gobierna el transporte de partículas hacia la superficie de un colector formado por un disco rotatorio (Fig. B.1), y después la generalizaremos para cualquier otro colector cuando el flujo contenga un punto de estancamiento.

Planteamiento del problema (DABROS y cols., 1977).

Consideraremos que existe un flujo convectivo difusivo en presencia de un campo de fuerzas externas. Tendremos en cuenta las siguientes fuerzas: gravitatoria, empuje hidrostático, London-van der Waals y fuerzas hidrodinámicas.

El fluido está constituido por una suspensión de partículas esféricas monodispersas de radio a y densidad ρ_p . Las partículas se mueven en flujo laminar con número de Reynolds pequeño. La velocidad instantánea del centro de

masas de las partículas es U y están inmersas en un fluido cuyo campo de velocidades viene dado por V . Se supone que: (i) las partículas se mueven independientemente, es decir, excluimos todas las interacciones partícula-partícula, (ii) no existe coagulación de partículas durante el proceso de deposición, (iii) las partículas capturadas por la superficie del colector no perturban el proceso de difusión posterior, lo que requiere que el recubrimiento del colector no sea muy denso y (iv) las partículas experimentan traslaciones y rotaciones brownianas aleatorias que producen un flujo difusivo macroscópico.

Si suponemos que la concentración en número de partículas, n , es función solamente de la coordenada z , y que U no es función de la coordenada θ (Fig. B.1), el balance de masa en un elemento de volumen de suspensión, en condiciones de estado estacionario, se puede expresar como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} (rU_r) + \frac{\partial}{\partial z} \left[-\frac{kT}{\eta} K_{\perp}^{-1} \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right) + U_z n \right] = 0 \quad [\text{B.1}]$$

donde U_r y U_z son las componentes r y z del vector velocidad de la partícula, η es la viscosidad del fluido y K_{\perp} es el coeficiente de rozamiento para la traslación de la partícula normal al plano de la superficie.

Las condiciones de contorno de sumidero perfecto adecuadas son:

$$\begin{aligned} n &= 0 \quad \text{para} \quad z = \delta \\ n &= n_{\infty} \quad \text{para} \quad z \rightarrow \infty \end{aligned} \quad [\text{B.2}]$$

(siendo δ la mínima distancia de aproximación disco-superficie de la partícula).

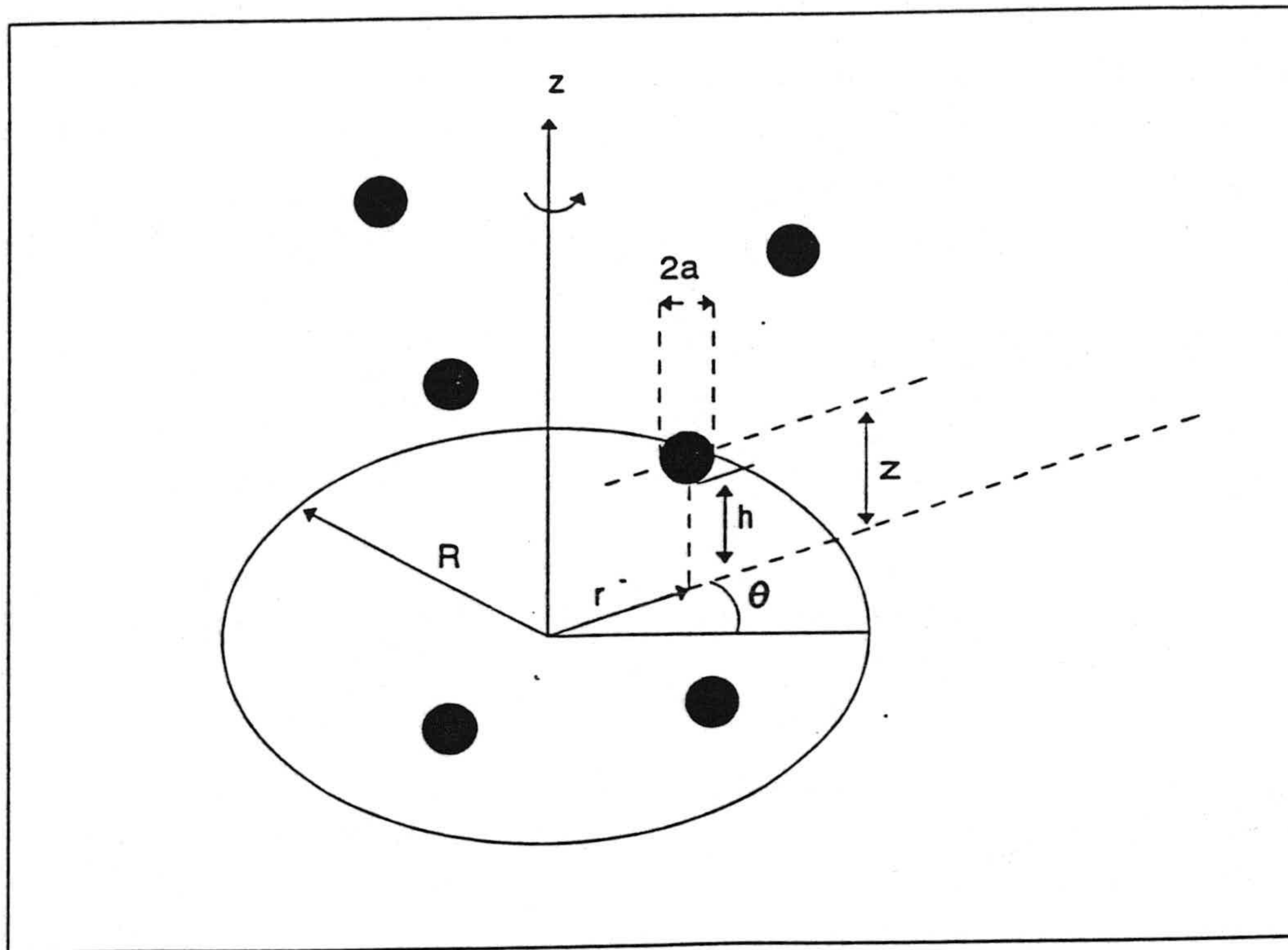


Figura B.1. Esquema de colector de disco rotatorio y sistema de coordenadas elegido.

Para obtener la Ec. [B.1] se han despreciado todos los efectos inerciales, por lo tanto sólo se puede aplicar para número de Reynolds de flujo de partículas suficientemente pequeños (HAPPEL Y BRENNER (1965) sugieren que para $Re < 0.05$). La expresión analítica para K_1 fue obtenida por BRENNER (1961) y GOREN (1973), y viene dada por:

$$K_{\perp} = \frac{F_1(H)}{6\pi\eta a C_s} \quad [\text{B.3}]$$

$$H = \frac{h}{a} = \frac{z - a}{a}$$

donde $H=h/a$ es la distancia adimensional entre partícula y colector (v. Fig. B.1), $F_1(H)$ es la función hidrodinámica universal mostrada en la Fig. III.2.3, y C_s es el factor de corrección por deslizamiento, que es función del número de Knudsen λ/a (λ es el recorrido libre medio de las moléculas del fluido). Para un líquido, dado el pequeño valor de λ , C_s se puede considerar igual a la unidad.

Para obtener la expresión analítica de U_r y U_z necesitamos saber el vector velocidad V cerca del disco rotatorio (colector). El problema del flujo laminar causado por un disco rotatorio fue resuelto en primer lugar por VON KÁRMÁN (1921) y más tarde de forma exacta por COCHRAN (1934). Para distancias pequeñas al disco las componentes de V (relativa al disco), en coordenadas cilíndricas (r, θ, z) son:

$$V_r = f(0) \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} rz,$$

$$V_z = f(0) \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} z^2, \quad [\text{B.4}]$$

$$V_{\theta} = g(0) \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} rz,$$

donde $f(0)$ y $g(0)$ son las llamadas constantes universales para el disco giratorio

y ν es la viscosidad cinemática del fluido. En estas expresiones sólo se han utilizado los primeros términos de la solución propuesta por Cochran, dado que la capa límite de difusión es muy pequeña comparada con la capa límite hidrodinámica [$\sim (\nu/\omega)^{1/2}$]. Siguiendo el análisis de SPIELMAN y GOREN (1970) y SPIELMAN y FITZPATRICK (1973), y conocido el campo de velocidades cerca del disco V se obtienen las expresiones para U_r y U_z :

$$U_r = rf(0) \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} (H + 1) F_3(H) \quad [\text{B.5}]$$

$$U_z = F_1(H) \left[-F_2(H) f(0) \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} (H+1)^2 + \frac{F_{ex,z}}{6\pi\eta a} \right] \quad [\text{B.6}]$$

donde $F_{ex,z}$ es la componente z del vector fuerza externa y $F_2(H)$ y $F_3(H)$ son las funciones hidrodinámicas universales, obtenidas como solución de la ecuación de Stokes para el movimiento de una esfera en un fluido (GOREN 1970; GOREN y O'NEILL 1971 y GOLDMAN y cols., 1967). Las funciones $F_1(H)$ y $F_3(H)$ tienden a cero para $H \rightarrow 0$, mientras que $F_2(H)$ se aproxima al valor límite 3.230 cuando $H \rightarrow 0$ (v. Fig. III.2.3, RUSSEL y cols., 1989); (v. ecuaciones aproximadas de estas funciones hidrodinámicas en DABROS y cols. (1977)).

Método de resolución.

Introduciendo las Ecs. [B.3], [B.5] y [B.6] en la Ec. [B.1] y realizando los siguientes cambios de variable:

$$\bar{n} = \frac{n}{n_\infty} \quad ; \quad H = \frac{z}{a} - 1 \quad ; \quad \frac{kT}{6\pi\eta a^3} = \frac{D_\infty}{a^2} \quad [\text{B.7}]$$

donde D_∞ es el coeficiente de difusión lejos de la superficie del disco, obtenemos:

$$2f(0) \frac{\omega^{3/2} a^3}{\nu^{1/2} D_\infty} (H+1) F_3(H) \bar{n} =$$

$$\frac{d}{dH} \left\{ F_1(H) \left[\frac{d\bar{n}}{dH} + f(0) \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} (H+1)^2 F_2(H) \bar{n} + \frac{aF_{ex,z}}{kT} \right] \right\} \quad [\text{B.8}]$$

Las condiciones de contorno se expresarán en las nuevas variables adimensionales como:

$$\bar{n} = 0 \quad \text{para } H = \bar{\delta}$$

$$\bar{n} = \quad \text{para } H \rightarrow \infty \quad [\text{B.9}]$$

donde $\bar{\delta} = \delta/a$ es la mínima distancia (adimensional) entre el disco y la superficie de las partículas.

Si se introduce el número de Peclet:

$$Pe = \frac{2V_r a}{D_\infty} \quad [\text{B.10}]$$

donde V_r es la componente de la velocidad del líquido en la dirección de H calculada para $H=1$ ($z=a$). Para el caso de un disco rotatorio Pe es igual a:

$$Pe = 2f(0) \frac{\omega^{3/2} a^3}{\nu^{1/2} D_\infty} \quad [\text{B.11}]$$

(para otro tipo de colectores se puede ver en la Tabla III.2.1), se obtiene:

$$\frac{d}{dH} F_1(H) \left[-\frac{d\bar{n}}{dH} - \frac{1}{2} Pe F_2(H) (H+1)^2 \bar{n} + \bar{F}_p(H) \bar{n} \right] + Pe F_3(H) (H+1) \bar{n} = 0 \quad [\text{B.12}]$$

donde $\bar{F}_p(H)$ es la componente z (normal al colector) de la fuerza exterior neta que actúa sobre la partícula, suma de las fuerzas interfaciales y gravitatoria o eléctrica, dada por:

$$\bar{F}_p(H) = \frac{F_{ex,z} a}{kT} \quad [\text{B.13}]$$

La ecuación [B.12] es idéntica a la [III.2.4], que aparecía en el Apartado III.2, como queríamos demostrar.

III.4. Bibliografía.

ADAMCZYK, Z., DABROS, T., CZARNECKI J. y VAN DEN VEN, T.G.M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **19**, 183 (1983).

ADAMCZYK, Z. y POMIANOWSKI, A., *Powder Technol.* **27**, 125 (1980).

ADAMCZYK, Z., SIWEK, B., ZEMBALA, M. y WARSZYNSKI, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 578 (1989).

ADAMCZYK, Z. y VAN DEN VEN, T. G. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 340 (1981).

ADAMCZYK, Z., ZEMBALA, M., SIWEK, B., y CZARNECKI, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 188 (1986).

ADAMSOM, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 4^a Ed. John Wiley and Sons. New York p. 501, (1982).

BELL, R., y PETERSON, G. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 542 (1972).

BRENNER, H., *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 242 (1961).

BRINKMAN, H. C., *Appl. Sci. Res. Sect., A 1*, 27 (1947).

COCHRAN, W. G., *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **30**, 365 (1934).

DABROS, T., ADAMCZYK Z. y CZARNECKI, J., *J. Colloid Interface Science.*, **62**, 329 (1977).

DABROS, T. y VAN DEN VEN, T. G. M., *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 694 (1983).

ELIMELECH, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 199 (1994).

GOLDMAN, A. J., COX, R. G. y BRENNER, H., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 637 (1967).

GOREN, S. L., *J. Fluid Mech.*, **41**, 619 (1970).

GOREN, S. H., *J. Colloid Interface Science.*, **44**, 356 (1973).

GOREN, S. H. y O'NEILL, M. E., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 325 (1971).

GUZY, C. J. BONANO, E. J. y DAVIS, E. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 523 (1983).

HAPPEL, J., *AIChE J.*, **4**, 197 (1958).

HAPPEL, J. y BRENNER, H. *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Prentice Hall. Englewood Cliffs. Nueva York (1965).

HOGG, R., HEALY, T.W. y FUERSTENAU, D.W., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1638 (1966).

HULL, M. y KITCHENER, J.A., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3093, (1969).

HUNTER, R. J. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press. Nueva York. (1993).

KIHIRA, H., RYDE, N. y MATIJEVIC E., *Colloids Surfaces*, **64**, 317, (1992).

KUWABARA, S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**, 527 (1959).

MARSHALL, J. K. y KITCHENER, J. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 342 (1966).

NEALE, G., y MASLIYAH, J. H., *AIChE J.*, **21**, 805 (1975).

NEALE, G. y NADER, W. K., *AIChE J.*, **20**, 530 (1974).

PRIEVE, D.C. y LIN, M. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 32 (1980).

PRIEVE, V., FRISCH, H. L., RYDE, N. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Faraday Trans.*, **87**, 1371 (1991).

RYAN, J.N. y ELIMELECH, M., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **107**, 1 (1996).

RUSSEL, W. B., SAVILLE D. A. y SCHOWALTER, W. R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press. cap. 11, (1989).

SCHICHTING, H. *Boundary Layer-Theory*. McGraw-Hill. Nueva York (1968).

SPIELMAN, L. A. y CUKOR, P. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 51 (1973).

SPIELMAN, L. A. y FITZPATRICK, J. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 607 (1973).

VON KÁRMÁN, TH. Z., *Angew. Math. Mech.*, **1**, 235 (1921).

WEBER, M. E. y PADDOCK, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 328 (1983).

CAPÍTULO IV.
ADHESIÓN DE CARBONATO CÁLCICO
SOBRE VIDRIO

IV.1. Introducción.

Se analiza en este capítulo la adhesión de partículas coloidales de carbonato cálcico sobre una superficie de vidrio, fenómeno de gran interés, tanto desde el punto de vista teórico como práctico. Desde este último, es bien conocido el problema que plantea la deposición de carbonato cálcico en instalaciones industriales, lo que obliga a efectuar periódicas revisiones y limpiezas de las conducciones de agua. Desde el punto de vista teórico, es necesario contemplar el efecto que ejercen sobre el proceso de adhesión los distintos factores que afectan al transporte de partículas coloidales hacia superficies sólidas, especialmente los de tipo hidrodinámico, convectivo y difusivo, por un lado; y, por otro, el papel que juegan en el proceso global las fuerzas atractivas y repulsivas de interacción entre las interfases presentes (HOLYSZ y CHIBOWSKI, 1994; HOLYSZ y cols., 1994).

Utilizaremos dos procedimientos experimentales bien diferenciados, en lo que se refiere a la conformación del sólido adherente o lecho colector. Primero estudiaremos la adhesión sobre una placa rectangular de vidrio que gira, a velocidad angular constante, en el seno de una suspensión coloidal de carbonato cálcico. En segundo lugar, abordaremos el estudio de la adhesión de carbonato cálcico en suspensión acuosa cuando ésta se hace circular a través de un lecho poroso "packed bed" formado por un conjunto de partículas de vidrio empaquetadas en el interior de un capilar cilíndrico de vidrio. Por lo tanto, los aspectos cinéticos de la deposición vienen gobernados por ecuaciones teóricas diferentes, puesto que la expresión del número de Peclet- que informa sobre la influencia relativa de las fuerzas convectivas y difusivas- se modifica cuando cambia la conformación del colector (v. Cap. III).

Es conveniente precisar, además, otros aspectos en los que se diferencian los dos procedimientos experimentales utilizados. La primera diferencia reside en que, cuando el colector es una placa de vidrio rotatoria, la suspensión coloidal de carbonato cálcico se sintetiza *in situ*, mezclando cantidades adecuadas de

disoluciones 0.2 M de carbonato sódico y cloruro cálcico. En consecuencia, la fuerza iónica del medio de dispersión es elevada (del orden de 0.2 M de NaCl), lo que, como veremos, afecta de forma considerable a la intensidad de las fuerzas interfaciales en juego. Por el contrario, cuando el colector de vidrio es del tipo lecho poroso, la fuerza iónica del medio es una de las variables a considerar. En este método, el carbonato cálcico *se sintetiza previamente* (por el mismo método que el usado para la placa rotatoria), y a continuación se somete a un proceso de lavado, como se describe más adelante. Posteriormente, se fija la concentración de cloruro sódico por adición de esta sal (entre 0.1 mM y 0.5 M). Todo este proceso da lugar a un cierto envejecimiento del adherente antes de comenzar el proceso de adhesión, lo que altera sus propiedades termodinámicas superficiales. Nos moveremos, por tanto, en un intervalo diferente en cuanto a la intensidad de las fuerzas interfaciales que influyen sobre el proceso, como consecuencia de las modificaciones tanto del medio acuoso como de las propiedades superficiales del adherente y substrato.

La cinética del transporte de partículas coloidales en suspensión acuosa y su deposición sobre colectores sólidos, cuando el flujo contiene un punto de estancamiento, ha sido tratada extensamente sobre la base de la teoría de Levich-Smoluchowski (modelo de sumidero perfecto) para transporte convectivo difusivo (MARSHALL y KITCHENER, 1966; ADAMCZYK y cols., 1983). Esta teoría ya fue aplicada con anterioridad (ADAMCZYK y POMIANOWSKI, 1980) para estudiar la cinética de la deposición de carbonato cálcico sobre un disco rotatorio de vidrio. Estos autores analizaron el efecto del tiempo de deposición, concentración de la suspensión, velocidad angular del disco y adición de agentes dispersantes usados para evitar la coagulación de la suspensión coloidal. Encontraron un acuerdo satisfactorio con la teoría de Levich para el caso de suspensiones diluidas estables cuando el potenciales superficiales de substrato y adherente es de signos opuestos, aunque no así cuando poseen igual signo. Más recientemente, el grupo de E. Chibowski (HOLYSZ y cols., 1994) ha analizado la velocidad de deposición de carbonato cálcico sobre la superficie interna de capilares de vidrio en función de diferentes variables, tales como temperatura,

velocidad de flujo de la suspensión, concentraciones relativas de iones carbonato y calcio en la disolución, y radio del capilar de vidrio. Sus resultados indican que la deposición está controlada por el balance entre las fuerzas interfaciales atractivas y repulsivas. El objetivo que perseguimos en el presente capítulo es similar al planteado por Chibowski (quien participó en el diseño de este trabajo), aunque en este caso sobre colectores de diferente geometría y en presencia de otros electrolitos. En todo caso, no existen estudios previos de adhesión de carbonato cálcico sobre colectores formados por partículas empaquetadas.

Las etapas de esta investigación se pueden resumir como sigue:

(i) Analizaremos la contribución relativa de los procesos hidrodinámicos que intervienen en la adhesión sobre placa rotatoria. Para ello se determinará la cantidad de carbonato cálcico adherida en función de la temperatura y de la velocidad angular de la placa colectora. La primera afecta a la difusión de partículas coloidales, mientras que la segunda modifica la intensidad de las fuerzas convectivas que impulsan a las partículas hacia la superficie del substrato sólido. Como veremos, para una velocidad angular dada, existe un valor de temperatura para el cual la adhesión es máxima. Además, la temperatura de adhesión óptima decrece al aumentar la velocidad angular de la placa rotatoria.

(ii) Contrastaremos los valores experimentales de flujo de la densidad de partículas (número de partículas adheridas por unidad de área de colector y unidad de tiempo) con los valores previstos por la teoría cinética de Levich, en la que, como ya vimos con anterioridad, se supone ausencia de fuerzas interfaciales repulsivas entre partícula y colector. La comparación entre las predicciones teóricas y nuestros resultados experimentales, para colector de placa rotatoria, nos permitirá verificar que la eficacia de adhesión es máxima antes de que se produzca la transición de régimen hidrodinámico de laminar a turbulento en las proximidades de la placa de vidrio.

(iii) Se estudiará el efecto que tiene la adición de los electrolitos CaCl_2 y MgCl_2 (en el intervalo de concentraciones de 0.7 a 70 mM; fuerza iónica 0.2 M de NaCl) en la cinética de la adhesión sobre placa rotatoria. Para unos valores de temperatura y de velocidad angular dadas (condiciones hidrodinámicas fijas), el flujo de partículas hacia el substrato viene controlado por la intensidad de las fuerzas interfaciales, lo que nos permitirá explicar las diferencias entre el flujo experimental de partículas hacia el colector y el previsto por la teoría de Levich. Incluiremos entre las fuerzas interfaciales las causadas por interacciones de tipo Lifshitz-van der Waals (LW), electrostáticas entre dobles capas (EL) y las de tipo ácido-base (AB).

Análogamente, para el colector formado por un lecho de partículas de vidrio, estudiaremos el efecto de la fuerza iónica del medio (en el intervalo entre 0.1 mM y 0.5 M) sobre el flujo de partículas adheridas para unas condiciones hidrodinámicas también fijas. Veremos igualmente cómo las diferencias entre las predicciones teóricas (teoría de Levich) y los resultados experimentales han de ser explicadas fundamentalmente como consecuencia de las variaciones en las fuerzas interfaciales.

(iv) Para discutir la influencia de las fuerzas interfaciales será necesario estudiar previamente, desde los puntos de vista eléctrico y termodinámico, las interfases calcita/disolución y vidrio/disolución. Utilizaremos para ello las técnicas de electroforesis (caracterización eléctrica), ángulo de contacto y penetración de líquidos a través de una capa fina del sólido (caracterización termodinámica). Para esta última, nos basaremos en el modelo de van Oss, Good y Chaudhury, que expusimos en el Cap. II. A partir de los datos obtenidos para las distintas concentraciones de electrolito presentes en disolución, calcularemos la energía de interacción total entre partícula y substrato, usando tanto el modelo clásico DLVO (EL + LW) como el DLVO generalizado (EL + LW + AB).

IV.2. Interacciones interfaciales entre partículas coloidales y superficies planas.

En este apartado sólo pretendemos recoger resumidamente las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la energía de interacción interfacial entre partículas coloidales y superficies sólidas planas. Los fundamentos y la deducción de estas ecuaciones ya fueron presentados en el Cap. II.

La energía total de interacción se puede obtener sumando tres contribuciones: electrostática (EL), originada por la existencia de dobles capas eléctricas en torno a partículas y sustrato; interacciones electrodinámicas de Lifshitz-van der Waals (LW) y fuerzas de solvatación que, de acuerdo con el modelo propuesto por van Oss, Good y cols. (VAN OSS y cols., 1988; VAN OSS y cols., 1990; VAN OSS, 1994), se pueden considerar como el resultado de las interacciones ácido-base (AB) o electrón receptor-electrón donante entre las fases en contacto.

La energía total de interacción, ΔG_{132}^{TOT} , se puede escribir como:

$$\Delta G_{132}^{TOT} = \Delta G_{132}^{EL} + \Delta G_{132}^{LW} + \Delta G_{132}^{AB} \quad [\text{IV.2.1}]$$

donde los subíndices se refieren a calcita (1), sustrato (2) y medio acuoso (3). Desde el punto de vista termodinámico, la adhesión será favorable si ΔG_{132}^{TOT} es negativa. Para la discusión del papel que juegan las fuerzas interfaciales en la adhesión es muy útil representar ΔG_{132}^{TOT} en función de la distancia (H) entre las superficies que interaccionan. La dependencia del término electrostático ΔG_{132}^{EL} y la distancia H entre una partícula esférica y una superficie plana viene dada, en condiciones de potencial constante (HOGG y cols., 1966), y aproximando el

potencial superficial al potencial ζ , se obtiene:

$$\Delta G_{132}^{EL} = \pi \epsilon_r \epsilon_0 a \left[(\zeta_1 + \zeta_2)^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) + (\zeta_1 - \zeta_2)^2 \ln(1 - e^{-\kappa H}) \right] \quad [\text{IV.2.2}]$$

donde ζ_i es el potencial zeta entre la fase i y el medio líquido, a es el radio de las partículas, ϵ_r es la constante dieléctrica del medio líquido, ϵ_0 la permitividad del vacío y κ^{-1} es el espesor de la doble capa. De acuerdo con la Ec. [IV.2.2], la contribución electrostática a la energía de interacción total puede ser atractiva o repulsiva, dependiendo del signo de los potenciales zeta de ambos materiales.

La energía de interacción Lifshitz-van der Waals entre una partícula esférica y una superficie plana se puede obtener mediante la Ec. [II.3.17] (VISSER, 1976). En dicha ecuación la constante A_{132} es la constante de Hamaker, que depende de las características de las dos fases sólidas y del medio líquido. Se ha demostrado que existe la siguiente relación entre A_{132} y la componente LW (γ_i^{LW}) de la tensión superficial de todas las fases implicadas (VAN OSS y cols., 1988; VAN OSS y cols., 1990; VAN OSS, 1994):

$$\begin{aligned} A_{132} &= -12\pi H_0^2 \left(2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_3^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_2^{LW}\gamma_3^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} - 2\gamma_3^{LW} \right) = \\ &= -12\pi H_0^2 \Delta G_{132}^{LW}(H_0) \end{aligned} \quad \text{[IV.2.3]}$$

donde H_0 es la distancia crítica de equilibrio entre las superficies (el valor más aceptado es $1.58 \pm 0.08 \text{ \AA}$, VAN OSS y cols., 1988).

Respecto a la dependencia con la distancia de la componente AB de la energía de interacción, ésta viene dada por las Ecs. [II.5.49] y [II.5.52] (v. también Tabla II.5.2.1) (PASHLEY, 1992; VAN OSS, 1994).

IV.3. Cinética del transporte de partículas coloidales hacia colectores sólidos.

Las ecuaciones que gobiernan la transferencia de masa en la deposición de partículas coloidales sobre colectores sólidos se pueden resolver analíticamente, como vimos en el Cap. III, en algunos casos límite, cuando el flujo contiene un

punto de estancamiento cerca de la superficie del colector. Este es el caso tanto de la placa rotatoria como del colector formado por un lecho de partículas esféricas o cilíndricas empaquetadas que hemos utilizado en nuestro trabajo.

Cuando las partículas coloidales son menores de $\sim 1 \mu\text{m}$, la cinética de la deposición obedece la ecuación de transporte convectivo-difusivo (Ec. [III.2.4]). Las condiciones de contorno comúnmente utilizadas son las de sumidero perfecto (Ec. [III.2.14]), basadas en la hipótesis de que el aumento de la fuerza viscosa que una partícula sufre al acercarse a la superficie del sólido se contrarresta por la fuerza de atracción LW (teoría de Levich-Smoluchowski, ADAMCZYK y cols., 1983).

Para un colector con un punto de estancamiento, inmerso en una suspensión coloidal de partículas esféricas de radio a , en un fluido de viscosidad absoluta η y viscosidad cinemática ν , el flujo de partículas (j_{\perp} , número de partículas por unidad de superficie y de tiempo) hacia la superficie viene dado por la ecuación [III.2.15]:

$$Sh = |j_{\perp}| \frac{a}{D_{\infty} n_{\infty}} = C(Re) Pe^{1/3} \quad [\text{IV.3.1}]$$

donde D_{∞} ($=kT/6\pi\eta a$) es el coeficiente de difusión de las partículas en el seno de la suspensión, n_{∞} es la concentración de partículas lejos de la superficie del colector, $C(Re)$ es una función del número de Reynolds, que para valores de $Pe \ll 1$ toma el valor 0,616 (Pe es el número de Peclet).

Para los casos de interés en este trabajo el número de Peclet viene dado por (v. Tabla III.2.1, ADAMCZYK y cols., 1989):

$$Pe = 1.020 \omega^{3/2} a^3 / \nu^{1/2} D_{\infty} \quad (\text{placa rotatoria})$$

$$Pe = 2 A_f(Re) V_{\infty} a^3 / R^2 D_{\infty} \quad (\text{lecho poroso de esferas o cilindros})$$

El parámetro A_f se calcula mediante la Ec. [III.3.27] para los cuatro modelos de flujo (Happel, Kuwabara, Darcy y Brinkman) citados en el Capítulo III (apartado III.3), en función de la porosidad y la permeabilidad del colector (v. Tabla III.3.1).

Si despejamos en la Ec. [IV.2.4] el flujo j_{\perp} obtenemos la ecuación:

$$j_{\perp} = 0.62 D_{\infty}^{2/3} v^{-1/6} n_{\infty} \omega^{-1/2} \quad [\text{IV.3.2}]$$

para placa rotatoria, válida cuando el *régimen es laminar* (Re menor que $\sim 10^5$) y para *número de Peclet menor de 10^2* . Análogamente, para el lecho de esferas o cilindros estructurados obtenemos:

$$j_{\perp} = 0.616 n_{\infty} \left(\frac{2A_f V_{\infty} D_{\infty}^2}{R^2} \right)^{1/3} \quad [\text{IV.3.3}]$$

igualmente válida en *régimen laminar* y $Pe < 10^2$. Para un lecho poroso el número de Reynolds se calcula mediante la ecuación siguiente (KOLAKOWSKI y MATIJEVIC, 1979):

$$Re = \frac{2RG}{\eta(1-\epsilon)} \quad [\text{IV.3.4}]$$

donde G es la densidad de flujo másico ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{ s}$) (o flujo másico en ausencia de esferas empaquetadas; $G = \rho_{\text{agua}} V_{\infty}$; V_{∞} es la velocidad del fluido) y ϵ es la porosidad (volumen vacío/volumen total de la columna). Como veremos, en nuestro caso, $Re \ll 1$, por lo que nos encontraremos siempre en condiciones de régimen laminar para este segundo tipo de colector.

Hay que tener en cuenta que las Ecs. [IV.3.2] y [IV.3.3] nos dan los valores teóricos del flujo, j_{\perp} (en adelante le llamaremos flujo teórico: j_{th}), en ausencia tanto de fuerzas repulsivas entre dobles capas como de interacciones ácido-base entre partículas y substrato. Según ADAMCZYK y cols. (1989), en

las condiciones de $Pe < 10^2$, el papel de las fuerzas gravitatorias y de las de interacción entre dobles capas es despreciable. Sin embargo, la comparación entre los valores de flujo teórico (j_{th}) y los experimentales (j_{exp}) demuestra, como veremos más adelante, que las fuerzas interfaciales mencionadas intervienen de forma notable en las condiciones experimentales de nuestro trabajo.

IV.4. Materiales y métodos experimentales.

a) Materiales.

Los electrolitos utilizados son de calidad analítica (Merck). Las placas de vidrio del colector rotatorio son portamuestras rectangulares de microscopio de 7.5 cm x 2.5 cm (Menzel-Glaser, Hamburgo, Alemania). Las partículas de vidrio que ocupan el colector en columna empaquetada se obtuvieron por trituración mecánica de esferas de 2 mm de diámetro (suministradas por Riedel de Haën); posteriormente se tamizaron a través de mallas de acero inoxidable, quedándonos con la fracción comprendida entre las mallas de 180 y 200 μm de paso de luz. Las partículas así obtenidas se introdujeron en un capilar de vidrio de 6 cm de longitud por 2 mm de diámetro interior, taponado en sus extremos por una malla de acero inoxidable de paso de luz de 100 μm , para evitar la salida del vidrio.

Las medidas de electroforesis del vidrio se realizaron después de triturar y tamizar el vidrio, hasta obtener partículas cuya dimensión longitudinal máxima promedio era de 1.5 μm . El vidrio se limpió por inmersión en mezcla crómica y sucesivos lavados posteriores con agua doblemente destilada hasta conductividad constante del sobrenadante. El agua que utilizamos en los experimentos era doblemente destilada, desionizada y filtrada a través de membranas de 0.2 μm (Milli-Q Reagent Water System, Millipore).

Se realizó un microanálisis por E.D.X. de las partículas de vidrio de Riedel de Haën. El espectro obtenido se muestra en la Fig. IV.4.1 y, como se

puede ver, sólo aparecen picos correspondientes a Si, Al, K y Na (este último muy pequeño) (los picos de Au corresponden al recubrimiento aplicado a la muestra para realizar este análisis); podemos decir que se trata esencialmente de un silicato aluminico potásico.

La suspensión de partículas de carbonato cálcico se obtuvo por precipitación al mezclar dos disoluciones equimolares (0.1 M) de CaCl_2 y Na_2CO_3 . Las partículas eran aproximadamente esféricas, como se muestra en la fotografía de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la Figura IV.4.2. Su diámetro medio era de 77 ± 10 nm. Los difractogramas de rayos X (Fig. IV.4.3) muestran que el carbonato cálcico obtenido por precipitación, tanto a 20 como a 40 °C, tiene la estructura cristalina de calcita pura. La concentración de partículas de la suspensión obtenida se estima (teniendo en cuenta la densidad de la calcita y el volumen medio de las partículas esféricas) en 7.72×10^{18} partículas/ m^3 . Esta concentración se corresponde, por tanto, con el valor de n_∞ para la adhesión sobre el colector de placa rotatoria, teniendo en cuenta que en este caso el proceso de adhesión se produce inmediatamente sobre el colector.

Para la adhesión sobre el lecho de partículas confinadas en columna fue necesario someter al carbonato cálcico a un proceso de limpieza previa. Este se realizó mediante sucesivos ciclos de centrifugación y redispersión. Para redispersar las partículas se utilizó una disolución de agua bidestilada en la que se fijó previamente un pH 10, con objeto de evitar que durante el proceso de limpieza se disolvieran las partículas de calcita. Los ciclos centrifugación/redispersión se repitieron hasta que, al menos en dos ciclos sucesivos, la conductividad del sobrenadante fuese igual a la de la disolución de lavado. Para determinar la concentración de la suspensión resultante se realizó un calibrado de absorbancia en función de concentración de la suspensión. Este calibrado se realizó en un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 601 a una longitud de onda de 400 nm. La recta de calibrado se muestra en la Fig. IV.4.4. La concentración de la suspensión de partida para los experimentos de adhesión con este colector era de $n_\infty = 5.91 \times 10^{17}$ partículas/ m^3 .

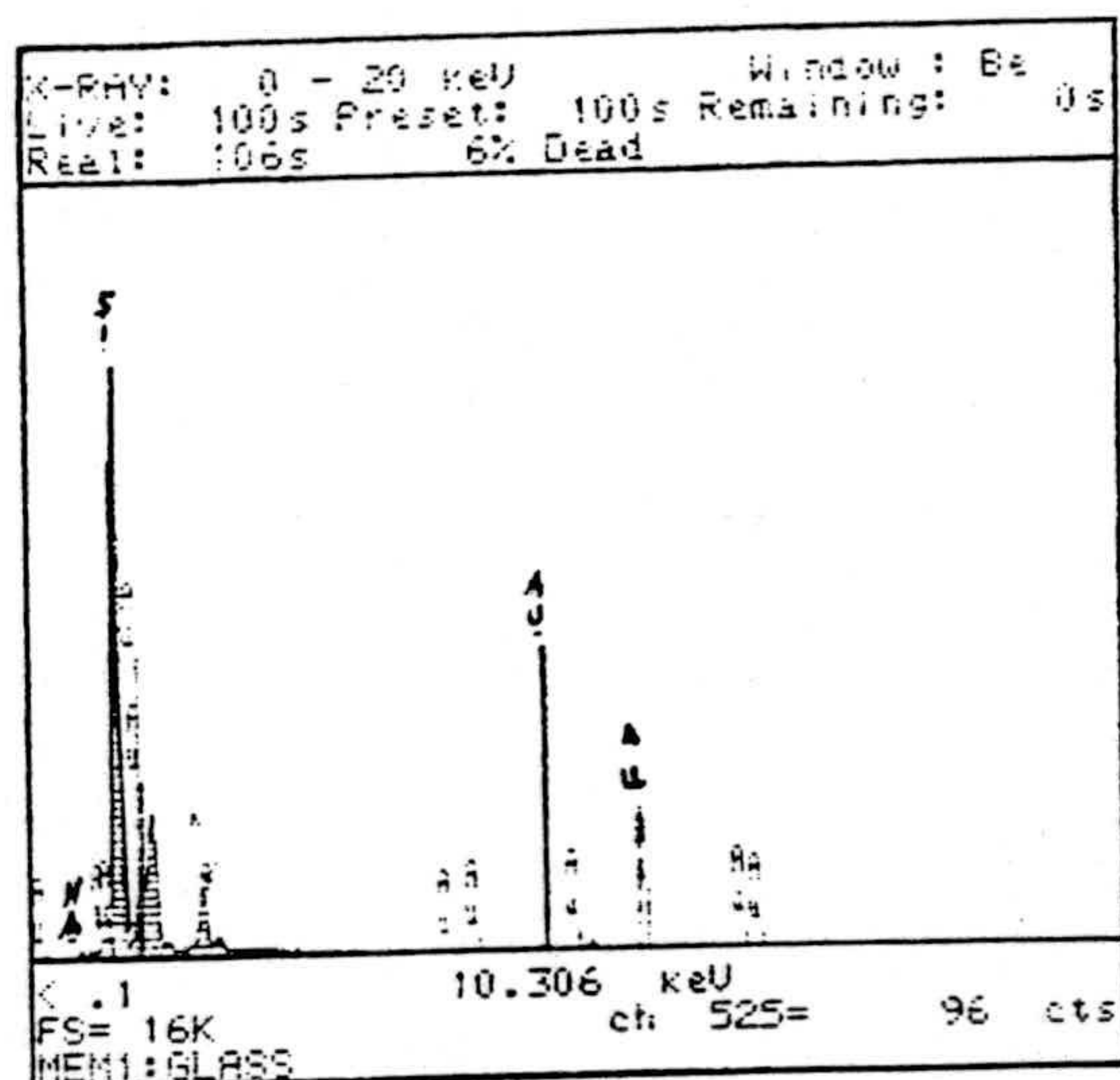


Fig. IV.4.1. Espectro del microanálisis por E.D.X. del vidrio (Riedel de Haën) utilizado en los experimentos de adhesión en packed bed.

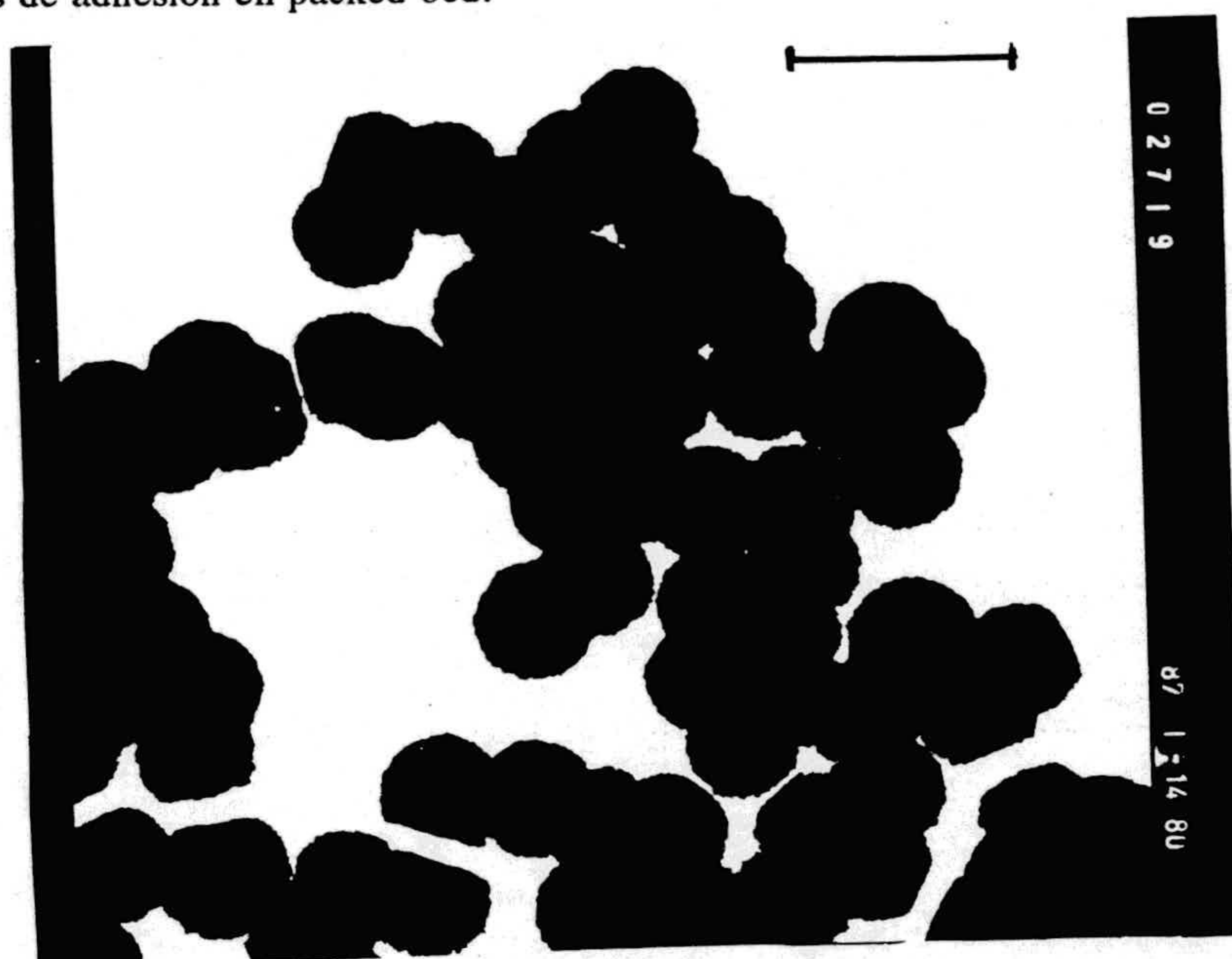


Fig. IV.4.2. Fotografía (TEM) de las partículas de carbonato cálcico. Longitud de la línea de referencia: 100 nm.

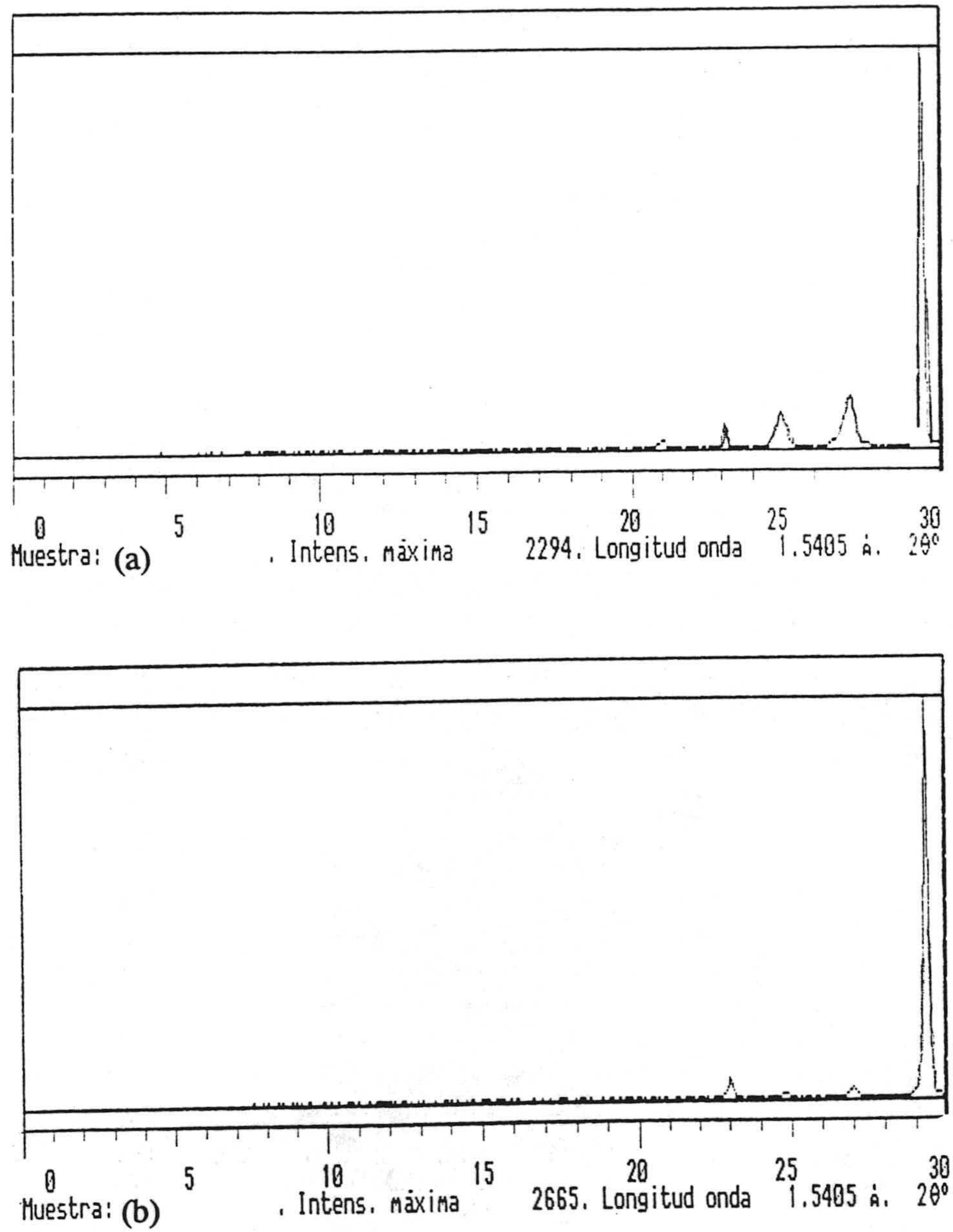


Fig. IV.4.3. Difractogramas de Rayos X de las partículas de carbonato cálcico sintetizadas a: (a) 20 °C y (b) 40 °C. Coinciden con el patrón de calcita.

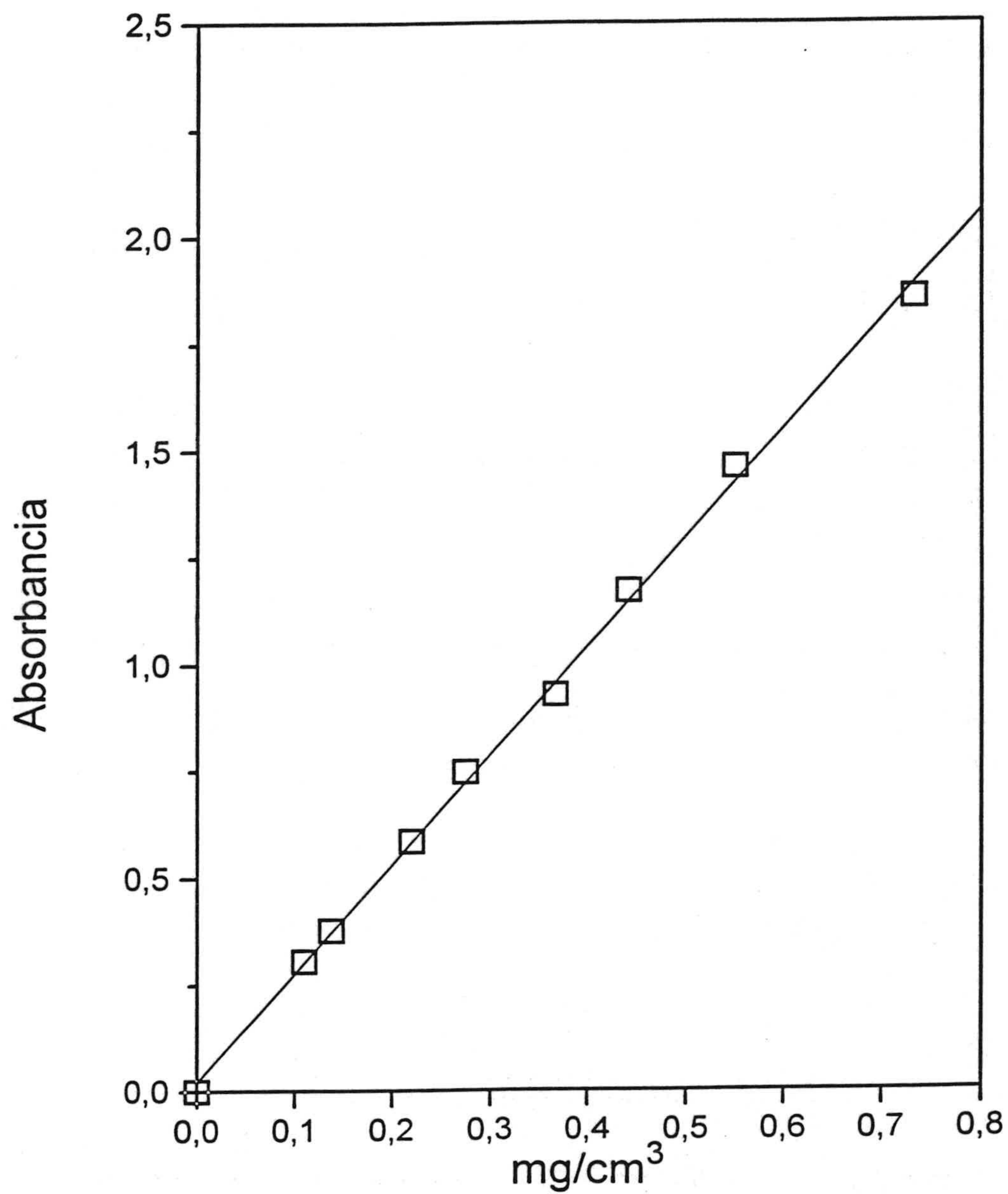


Fig. IV.4.4. Recta de calibrado absorbancia-concentración de suspensión de carbonato cálcico.

b) Métodos experimentales.

b.1) Medida del potencial zeta.

Colector de placa rotatoria.

La movilidad electroforética de las partículas de calcita (tal y como se obtuvieron en el reactor) y de vidrio se midió en un dispositivo Malvern Zeta-Sizer 2c. El pH de las suspensiones acuosas de calcita en presencia de 0.2 M NaCl era de aproximadamente 9. Este aumenta ligeramente (hasta en una unidad de pH) después de añadir los iones Ca^{2+} (concentración entre 7 y 70 mM de CaCl_2). En el caso de la adición de iones Mg^{2+} (en el mismo intervalo de concentraciones de MgCl_2), el aumento en el pH es de dos unidades como máximo. Las medidas de movilidad se obtuvieron a 25.0 ± 0.5 °C; se realizaron al menos nueve determinaciones en cada muestra, con error ≤ 5 % en todos los casos.

Colector lecho poroso.

El procedimiento seguido fue análogo al anteriormente descrito, pero en este caso se añadió la cantidad necesaria de NaCl, para que la concentración de este electrolito en la suspensión de calcita (obtenida tras el proceso de lavado antes citado) o de vidrio varíe entre 0.1 mM y 0.5 M y se fijó el pH de las suspensiones en un valor de pH=10.

b.2) Experimentos de adhesión.

Colector de placa rotatoria.

El dispositivo experimental utilizado para estudiar la adhesión de calcita sobre este colector de vidrio consta de: i) un frasco termostatzado de 150 cm³ en el que se provoca la precipitación del carbonato cálcico mezclando volúmenes

iguales de disoluciones 0.1 M en CaCl_2 y en Na_2CO_3 ; ii) un agitador de velocidad angular controlada que hace rotar la placa de vidrio situada verticalmente en el interior del frasco termostatizado.

Antes de los experimentos de adhesión, las placas se lavaron minuciosamente con mezcla crómica y luego repetidas veces con agua destilada y se secaron a 105°C durante 30 minutos. Se pesaron inmediatamente después de enfriarse y se colocaron en el agitador. Después de su inmersión en la suspensión de calcita, se hicieron rotar, a la velocidad angular deseada, durante un periodo de tiempo controlado. Luego se sumergieron suavemente en agua destilada para eliminar la suspensión remanente que moja al vidrio y se secaron como se ha descrito anteriormente. La cantidad de calcita adherida se determinó por diferencia de pesada (± 0.1 mg) antes y después de cada experimento de adhesión. Se hicieron como mínimo tres experimentos para cada una de las condiciones experimentales ensayadas. El flujo experimental (j_{exp}) se calcula dividiendo la masa de calcita adherida por el área total de la placa de vidrio (2×7.5 cm \times 2.5 cm) y el tiempo transcurrido en cada caso.

Colector lecho poroso.

El dispositivo experimental utilizado, similar al propuesto por KOLAKOWSKI y MATIJEVIC (1979) y ELIMELECH (1994), se muestra en la Fig. IV.4.5. La suspensión de partida se sitúa en un frasco termostatizado (25.0°C) y se hace circular a través de la columna de colector (termostatizada a la misma temperatura) impulsada mediante una bomba peristáltica, de tal modo que el flujo de suspensión es de 1.7 cm^3/min . La concentración de la suspensión de entrada a la columna del colector (C_0) es de 3.83×10^{-4} g/cm^3 ($n_\infty = 5.91 \times 10^{17}$ partículas/ m^3). La suspensión que sale de la columna con las partículas no adheridas (concentración de salida C) se lleva hasta una "célula de flujo continuo" (Helma 1.000, OS) situada en el espectrofotómetro y se mide cada 10 s la absorbancia (A) de esta suspensión a una longitud de onda de 400 nm. El cociente entre A/A_0 es equivalente a C/C_0 , dada la relación lineal existente entre A y C (v.

Fig. IV.4.4). Las medidas de absorbancia se recogen en el ordenador y se registran directamente datos de A/A_0 en función del tiempo durante un periodo de 30 min. Antes de hacer pasar la suspensión a través de la columna se acondicionó el colector de vidrio haciendo fluir una disolución de igual concentración de electrolito durante 30 min.

En este caso, el valor de j_{exp} se calcula del siguiente modo: si en la columna entra en un instante t una suspensión de concentración C_0 y sale a la concentración $C(t+dt)$, la masa adherida durante ese dt viene dada por:

$$dm = (C - C_0) Q dt$$

donde Q representa el flujo volumétrico de suspensión ($1.7 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$). El número de partículas adheridas durante el tiempo dt será:

$$dN = \frac{Q}{\rho \frac{4}{3} \pi a^3} C_0 \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt$$

ρ es la densidad de la calcita (2.71 g/cm^3) y a el radio de las partículas de calcita (38.5 nm). En consecuencia, el flujo experimental será:

$$j_{exp} = \frac{N}{S_v \Delta t} =$$

$$= \frac{Q C_0}{S_v \Delta t \rho (4/3) \pi a^3} \int_{t_1}^{t_2} (1 - C/C_0) dt$$

donde S_v es la superficie total del vidrio contenido en la columna y $\Delta t = t_2 - t_1$. Esta se midió por adsorción de N_2 mediante la técnica B.E.T. multipunto, en un dispositivo Quantasorb Jr (Quantachrome, USA), resultando ser $0.11 \pm 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$. En este caso la masa total de partículas de vidrio en la columna era de 0.5 g . La integral se resuelve numéricamente a partir de los datos de las curvas C/C_0 en función del tiempo (v. Figs. IV.5.9 y IV.5.10, más adelante).

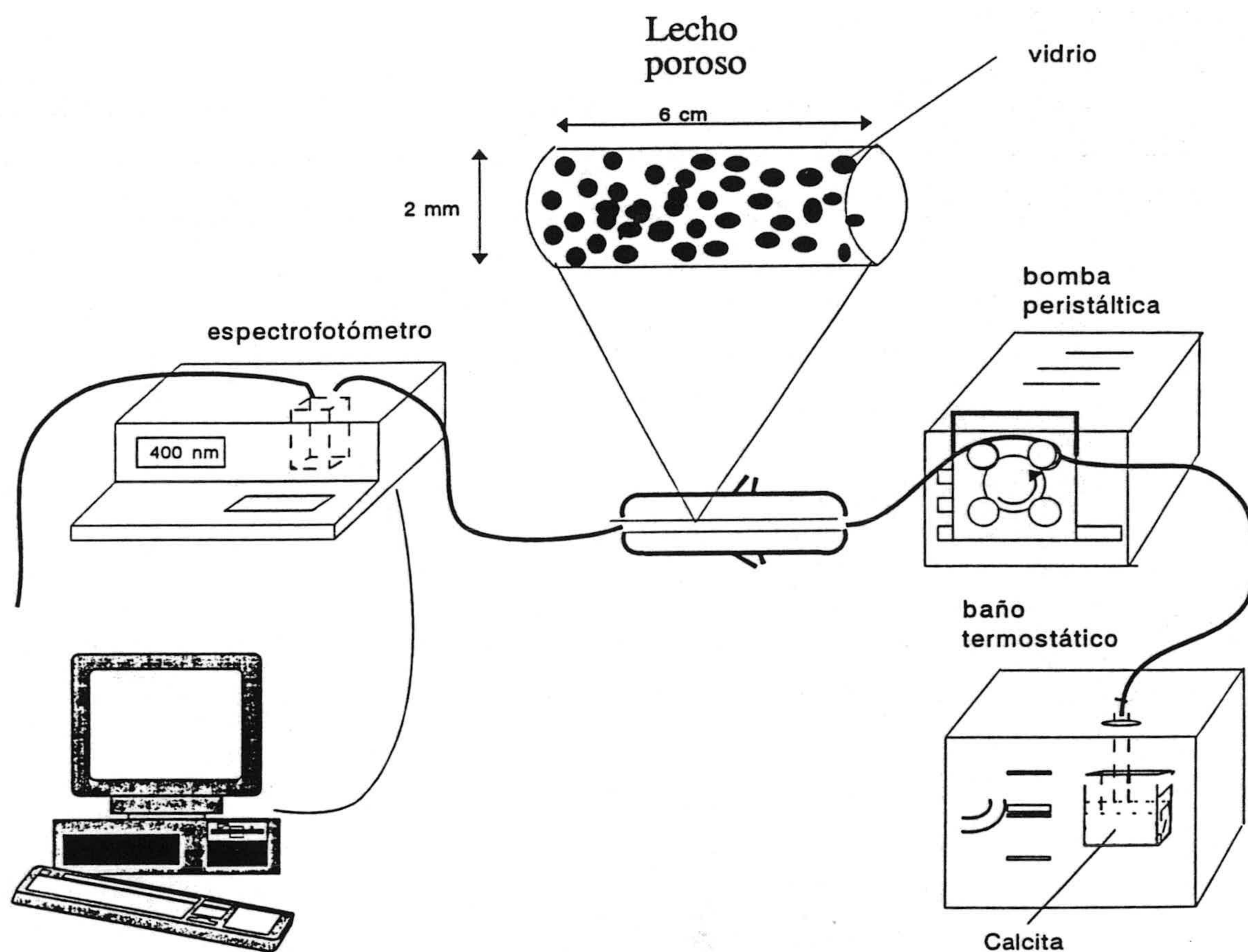


Fig. IV.4.5. Dispositivo experimental utilizado para efectuar la adhesión de carbonato cálcico sobre colector de vidrio empaquetado en una columna cilíndrica. Se muestran los dispositivos de lectura de datos de absorbancia y de impulsión de la suspensión a través del colector.

b.3) Estimación de las componentes de la tensión superficial de los materiales sólidos.

Tanto la tensión superficial de un líquido como la tensión interfacial entre dos líquidos son magnitudes directamente accesibles experimentalmente. En el caso de sólidos, sin embargo, no es posible medir directamente ni su tensión superficial ni la tensión interfacial con un líquido. En estos casos, la información sobre las características termodinámicas de estas interfases se obtiene indirectamente, a partir de la medida de otras magnitudes accesibles experimentalmente. A continuación, describiremos las dos posibilidades prácticas más importantes. Ambas han sido descritas pormenorizadamente en trabajos anteriores (KERKEB, 1993; DURÁN, 1994), por lo que aquí sólo las recogeremos muy resumidamente.

IV.4.1 Medida de ángulos de contacto.

Consideremos el sistema constituido por una superficie sólida, una gota de líquido depositada sobre la misma y su vapor en contacto con ambos. Se conoce como ángulo de contacto, θ , al medido del lado del líquido en la interfase L/G. El ángulo de contacto es por tanto una magnitud macroscópica, accesible experimentalmente. Sólo se puede definir, y tiene significado físico, en el caso de que la superficie del sólido sea plana, homogénea y rígida a escala macroscópica (entendiendo por tal la escala accesible por microscopía óptica). Ello supone una restricción muy importante para la aplicabilidad de este método.

La definición termodinámica del ángulo de contacto viene dada por la ecuación de Young. Para una superficie sólida, de las características mencionadas, sobre la que se deposita una gota de líquido puro, el ángulo de contacto de equilibrio es una magnitud única (NEUMANN y GOOD, 1972) que cumple la ecuación de Young:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos \theta \quad [\text{IV.4.1}]$$

γ_{sv} , γ_{sl} y γ_l son, respectivamente, las tensiones interfaciales sólido-vapor y sólido-líquido y la tensión superficial del líquido. La Ec. [IV.4.1] se puede escribir como:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta + \pi_e \quad [\text{IV.4.2}]$$

donde γ_s es la tensión superficial del sólido, y π_e es la presión superficial ("film-pressure"), definida por:

$$\pi_e \equiv \gamma_s - \gamma_{sv} \quad [\text{IV.4.3}]$$

esto es, la presión bidimensional que se ejerce por el vapor adsorbido sobre la superficie sólida. En el caso que γ_s sea superior a γ_l , esta adsorción provoca una disminución de la tensión superficial del sólido, hasta alcanzar, en caso de saturación, el valor de la tensión superficial del líquido (JANCZUK y cols., 1984, 1987). En estas condiciones límite, $\pi_e = \gamma_s - \gamma_l$ (JANCZUK y cols., 1989). En el caso contrario, que corresponde generalmente a sólidos de poca energía superficial, como los utilizados en este trabajo, π_e es despreciable y la ecuación de Young se escribe entonces:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad [\text{IV.4.4}]$$

Un factor importante a considerar, en las medidas de ángulo de contacto, es el fenómeno de la *histéresis*. Consideremos que una gota de un líquido se deposita sobre la superficie de un sólido. Los ángulos de contacto medidos después de un avance y una regresión de la gota, se llaman de avance, θ_a , y de retroceso, θ_r , respectivamente. θ_r es siempre inferior a θ_a . Este fenómeno puede obstaculizar seriamente la estimación del valor del ángulo de contacto real, pues existe una gran dependencia entre la amplitud de la histéresis y el volumen de la

gota utilizado. Una forma de eliminar, o al menos minimizar, este inconveniente consiste en disminuir el volumen de la gota de líquido.

La interpretación teórica de la histéresis es un tema de gran interés, aún abierto a la investigación, aunque su discusión no forma parte de los objetivos de nuestro trabajo. Siempre hemos medido el ángulo de avance, que es el procedimiento habitualmente utilizado. En todo caso, creemos interesante decir que la explicación generalmente aceptada postula que la histéresis se debe a las heterogeneidades energéticas de la superficie (GOOD y cols, 1993); así, los ángulos de avance supondrían una interacción preferente del líquido con las zonas de menor energía superficial, y viceversa. Sin embargo, según un trabajo reciente (CHIBOWSKI y GONZÁLEZ-CABALLERO, 1993), los valores de los ángulos de retroceso se justificarían por una disminución de la energía superficial del sólido, causada por la presión superficial debida a la absorción del vapor del líquido utilizado.

A partir de la medida de ángulos de contacto es posible determinar las componentes de la energía superficial del sólido. En efecto, si sustituimos en la Ec. [IV.4.4] el valor de γ_{sl} ($\equiv \gamma_{23}$) dado por la Ec. [II.5.46] obtenemos:

$$2\sqrt{\gamma_2^{LW}\gamma_3^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_2^+\gamma_3^-} + 2\sqrt{\gamma_2^-\gamma_3^+} = \gamma_3(1+\cos\theta) \quad \text{[IV.4.5]}$$

(los subíndices 2 y 3 corresponden al sólido, vidrio en nuestro caso, y líquido, respectivamente).

Si se miden los ángulos de contacto formados por tres líquidos distintos, de los que se conocen las componentes de su tensión superficial, se puede plantear un sistema de tres ecuaciones como la Ec. [IV.4.5], a partir del cual se obtienen los valores de las componentes de γ_2 . Habitualmente se utilizan dos líquidos polares y uno apolar.

Para determinar las componentes de la tensión superficial (γ_2^{LW} , γ_2^+ y γ_2^-) del vidrio que forma el colector de placa rotatoria (vidrio Menzel Glaser), los líquidos usados fueron agua, formamida y diiodometano. Los ángulos de contacto se midieron con un telegoniómetro Ramé-Hart 100-07-00. Las placas de vidrio, sobre las que se pretendía medir el ángulo de contacto, se sumergieron previamente durante 30 minutos en una disolución del electrolito a ensayar; después se eliminó la disolución que mojaba la placa por inmersión suave en agua y se secaron. Las componentes de la tensión superficial de los líquidos mencionados se muestran en la Tabla IV.4.1 (al final de este apartado).

Para la determinación de las componentes de la tensión superficial del vidrio (Riedel de Haën) utilizado en el colector en columna se siguió el siguiente procedimiento: el material pulverizado se sometió a un proceso de tamizado tomando de este proceso la fracción mas fina, posteriormente se acondicionó durante 30 min en una disolución del electrolito de la concentración deseada y a continuación se filtró. Con el material resultante se fabricaron comprimidos, someténdolo a una presión de 10^4 kg/cm² de modo que se obtuviese una superficie lo más homogénea posible. Se secó en estufa durante dos horas a 105 °C, y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Finalmente se midieron los ángulos de contacto formados por agua, formamida y diiodometano.

IV.4.2 Penetración de líquidos en capa fina ("*thin layer wicking*").

El segundo método experimental que permite determinar la tensión superficial de un sólido es el basado en medidas de tiempo de penetración de líquidos a través de sólidos porosos. Este método, no tan utilizado como el de medida de ángulo de contacto, es muy útil cuando no se dispone de superficies sólidas bien definidas, sino de sólidos en polvo o muy porosos. Lo aplicaremos al carbonato cálcico en este trabajo.

Este método se está utilizando desde hace pocos años para la

determinación de la tensión superficial de materiales sólidos (CHIBOWSKI, 1992, 1993; CHIBOWSKI y cols., 1992, 1993a, 1993b; GIESE y cols., 1991; VAN OSS y cols., 1993). El método experimental consiste en la penetración de un líquido a través de una fina capa porosa del sólido. Dicha capa se obtiene por deposición y posterior secado, sobre una lámina de vidrio, de una suspensión acuosa concentrada del sólido. La fase sólida así obtenida presenta un cierto grado de porosidad que permite la penetración posterior del líquido ensayado, siendo la velocidad de dicha penetración función del efecto capilar y de la naturaleza de las interacciones sólido-líquido. En lo que sigue, explicaremos el fenómeno en términos de balance de energías implicadas en el proceso de penetración del líquido (CHIBOWSKI y GONZÁLEZ-CABALLERO, 1993b).

La migración de un líquido dentro de un capilar se origina usualmente por dos mecanismos: el primero corresponde al esparcimiento ("spreading") del líquido sobre las paredes del capilar, y el segundo a la migración impulsada por capilaridad (presión de Laplace). El proceso global puede describirse mediante la llamada ecuación de Washburn modificada (ADAMSON, 1982; GOOD, 1977), que da la velocidad de penetración de un líquido a través de un capilar:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G \quad \text{[IV.4.6]}$$

donde x es la distancia recorrida por el líquido; ΔG es la variación de la energía libre que acompaña el proceso de penetración del líquido a través de la capa porosa, en las circunstancias experimentales que se describirán a continuación; η es la viscosidad del líquido y t el tiempo durante el que avanza el líquido. El parámetro R representa el radio medio aparente (o efectivo) del conjunto de capilares que configuran la capa porosa. Este parámetro puede estimarse experimentalmente y es una medida del grado de porosidad de la capa fina.

El problema consiste en evaluar el valor de ΔG y relacionarlo con las componentes de las tensiones superficiales del sólido y del líquido. Para ello se pueden distinguir cuatro tipos de sistemas diferentes, que corresponden a otras

tantas situaciones experimentales:

Sistemas tipo (i):

En estos el líquido utilizado moja completamente al sólido ($\gamma_l \ll \gamma_s$) y además existe una "capa duplex" sobre él, entendiendo por tal una lámina de líquido que separa completamente la fase sólida del vapor en contacto con ella. En este caso el valor de ΔG para el proceso coincide con γ_l , con lo que la Ec. [IV.4.6] resulta entonces:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_l \quad \text{[IV.4.7]}$$

Esta ecuación no es útil para determinar las características energéticas superficiales del sólido, ya que la velocidad de penetración tan sólo depende de la viscosidad del líquido y de la porosidad de la capa fina sólida. En la práctica, sin embargo, es de utilidad para determinar el valor del parámetro R . Para ello, se emplean líquidos de baja tensión superficial, inferior a la tensión superficial del sólido. Los mejores resultados se obtienen con n-alcános, que interaccionan con la fase sólida únicamente por fuerzas de dispersión. Para la formación de la "capa duplex", la placa porosa se expone al vapor saturado del alcáno durante el período de tiempo suficiente para que el proceso de adsorción alcance un estado de equilibrio y se forme una lámina de líquido (hablaremos de "precontacto" con el vapor). Calculando la pendiente de la recta x^2-t en experimentos paralelos con distintas placas, y aplicando la Ec. [IV.4.7], se puede obtener R si se conoce la tensión superficial del n-alcáno.

Sistemas tipo (ii):

El mismo líquido antes utilizado (moja completamente), penetra la placa porosa, pero ahora ésta no ha estado en contacto previo con el vapor.

En este proceso, existe una sustitución de una interfase S/G por otra S/L, más una fase líquida, que se acompaña de una disminución total de energía libre superficial igual a:

$$\Delta G_{(ii)} = W_a - W_c = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} - 2\gamma_l \quad [\text{IV.4.8}]$$

donde W_a y W_c son los correspondientes trabajos de adhesión líquido-sólido y de cohesión líquido-líquido. De donde se obtiene:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} (W_a - W_c) \quad [\text{IV.4.9}]$$

en donde hemos tenido en cuenta que: $W_a = -\Delta G_{a,13}$, y su expresión según las Ecs. [II.5.38] a [II.5.42]; $W_c = -\Delta G_c = 2\gamma_l$ [Ec. II.5.30], y en tercer lugar que para n-alcános $\gamma_l^+ = \gamma_l^- = 0$.

Si determinamos la pendiente de la recta x^2-t en este caso, con la ayuda de las Ecs. [IV.4.8] y [IV.4.9], obtendremos γ_s^{LW} , conocidos γ_l^{LW} y γ_l del n-alcáno.

Sistema tipo (iii):

El líquido utilizado en el experimento moja parcialmente al sólido, de forma que una gota depositada sobre una superficie lisa y uniforme del mismo formaría un cierto ángulo de contacto estático (de equilibrio). Sin embargo, el sistema que consideramos ahora es una placa de material pulverizado y se ha dejado previamente en contacto con vapor del líquido, hasta formar, por adsorción, una lámina de líquido sobre ella (capa duplex).

En este experimento, el líquido forma al avanzar un ángulo de contacto dinámico sobre la superficie recubierta con la película adsorbida, que llamaremos "de retroceso", θ_r (distinto del ángulo de contacto de equilibrio, para el que es válida la ecuación de Young). Esta película reduce la energía libre superficial del sólido, como ocurría en el caso (i), de tal modo que se puede demostrar que:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_l \cos\theta_r = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G_{(iii)} \quad [\text{IV.4.10}]$$

de donde podemos calcular ΔG_{iii} a partir de la pendiente de la recta x^2-t en este experimento.

Sistemas tipo (iv):

En este experimento, la superficie del sólido que constituye la placa porosa no se ha sometido al precontacto con el vapor del líquido, como se hizo en (iii). El líquido moja sólo parcialmente al sólido (el mismo líquido utilizado en (iii)).

En estas condiciones de trabajo, aparece un menisco cóncavo en el capilar cuando se alcanza el estado estacionario. En este caso, el líquido penetra la capa porosa formando un ángulo de contacto aparente, dinámico, llamado ahora "de avance", θ_a , distinto de θ_r . Este ángulo de contacto es el resultado del balance energético en el proceso de esparcimiento del líquido sobre la paredes de los capilares. En este caso se obtiene:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_l \cos\theta_a \quad [\text{IV.4.11}]$$

Teniendo en cuenta que (CHIBOWSKI y GONZÁLEZ-CABALLERO, 1993a):

$$\gamma_l (\cos\theta_a - \cos\theta_r) = W_a - W_c \quad [\text{IV.4.12}]$$

e introduciendo la Ec. [IV.4.12] en la Ec. [IV.4.11], se obtiene la ecuación que describe el proceso para los sistemas tipo (iv):

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} (\gamma_l \cos\theta_r + W_a - W_c) = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G_{(iv)} \quad [\text{IV.4.13}]$$

Finalmente, a partir de las Ecs. [IV.4.10] y [IV.4.13], para sistemas tipo (iii) y (iv), tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta G_{(iv)} - \Delta G_{(iii)} &= W_a - W_c = \\ &= 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} - 2\gamma_l \end{aligned} \quad [IV.4.14]$$

Para estos dos últimos tipos de sistemas se utilizan dos líquidos polares, como el agua y la formamida. Conocidas las componentes de la tensión superficial de estos líquidos (v. Tabla IV.4.1), se puede escribir un sistema de dos ecuaciones del tipo [IV.4.14], a partir del cual se hallan γ_s^+ y γ_s^- .

El procedimiento experimental seguido fue el que describimos a continuación. Se deposita sobre un portamuestras de vidrio un volumen de 2 ml de suspensión (50 g/l) de calcita sintética. El medio acuoso de suspensión contiene una concentración 0.2 M de NaCl y además la concentración deseada de CaCl_2 o MgCl_2 , para experimentos de adhesión sobre colector de placa rotatoria. O bien se dispersa el carbonato cálcico, obtenido del lavado de la calcita previamente sintetizada, en una disolución de pH 10 y la concentración deseada de NaCl, con el fin de determinar la tensión superficial de la calcita que se utilizará para el colector en columna. Las placas así obtenidas se dejan secar a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, se secan en estufa a 110 °C durante una hora, y después se guardan en un desecador que contiene CaCl_2 (sistemas ii) y iv)) o bien se ponen en contacto durante cierto tiempo (2-3 horas para n-decano; 8 horas para agua; 12 horas en el caso de la formamida) con el vapor del líquido que se usará en los experimentos de penetración en capa fina (sistemas i) y iii)). Una vez preparadas las placas con la capa depositada de calcita, se mide el tiempo necesario para que cada uno de los tres líquidos citados penetre hasta una distancia dada. A partir de la determinación de las pendientes de las rectas x^2-t , se calculan las componentes de la tensión superficial del carbonato cálcico utilizando las ecuaciones [IV.4.7] (para obtener R , utilizando n-decano), [IV.4.8] y [IV.4.9] (para obtener γ_s^{LW} , utilizando también n-decano) y [IV.4.10], [IV.4.13] y [IV.4.14] (para obtener γ_s^+ y γ_s^- , con agua y formamida).

Tabla IV.4.1. Parámetros de la tensión superficial (mJ/m^2) de los líquidos utilizados en los experimentos de medida de ángulo de contacto y penetración en capa fina (tomados de VAN OSS, 1994).

Líquido	γ	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Diiodometano	50.8	50.8	0	0
n-Decano	23.8	23.8	0	0
Formamida	58.0	39.0	2.28	39.6
Agua	72.8	21.8	25.5	25.5

IV.5. Resultados y discusión.

IV.5.1. Potencial zeta de calcita y vidrio.

a) Materiales utilizados en el experimento de placa rotatoria.

Se midió la movilidad electroforética de las partículas de calcita sintética y de vidrio pulverizado en presencia de una disolución de electrolito de fuerza iónica 0.2 M en NaCl. Igualmente se estudió el efecto de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en distintas concentraciones, entre 0.7 y 70 mM. Para calcular el potencial zeta se utilizó el modelo de O'BRIEN y WHITE (1978). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.5.1. Como se puede comprobar en esta figura, el carbonato cálcico posee un potencial positivo moderado (3.5 mV) en presencia de 0.2 M de NaCl. Este aumenta tras la adición de Mg^{2+} hasta unos 22 mV para una concentración de 7×10^{-2} M. Por contra, el efecto del ion Ca^{2+} consiste en la inversión del signo del potencial (hasta un mínimo de -9 mV), probablemente como consecuencia, en este caso, del aumento de pH producido por la adición de CaCl_2 . En cuanto al potencial zeta del vidrio, hemos de decir que en ausencia de iones divalentes en disolución (fuerza iónica constante de 0.2 M NaCl) posee un valor de -24.5 mV, que es notablemente modificado por el

Mg^{2+} hasta alcanzar un valor de +18.5 mV a 7×10^{-2} M de $MgCl_2$. El ion calcio produce un efecto similar aunque menos pronunciado, variando el valor del potencial entre -27 y -7 mV. Nuestros resultados de potencial zeta para el vidrio son coherentes con otros recientemente publicados a fuerza iónica unas diez veces inferior (WU y cols., 1994). Según estos, el potencial zeta del vidrio en presencia de un tampón fosfato (pH 7.3-7.5; fuerza iónica 0.015 M) es de -52.7 mV, mientras que en disolución 2.4 mM de $CaCl_2$ disminuye hasta -14 mV.

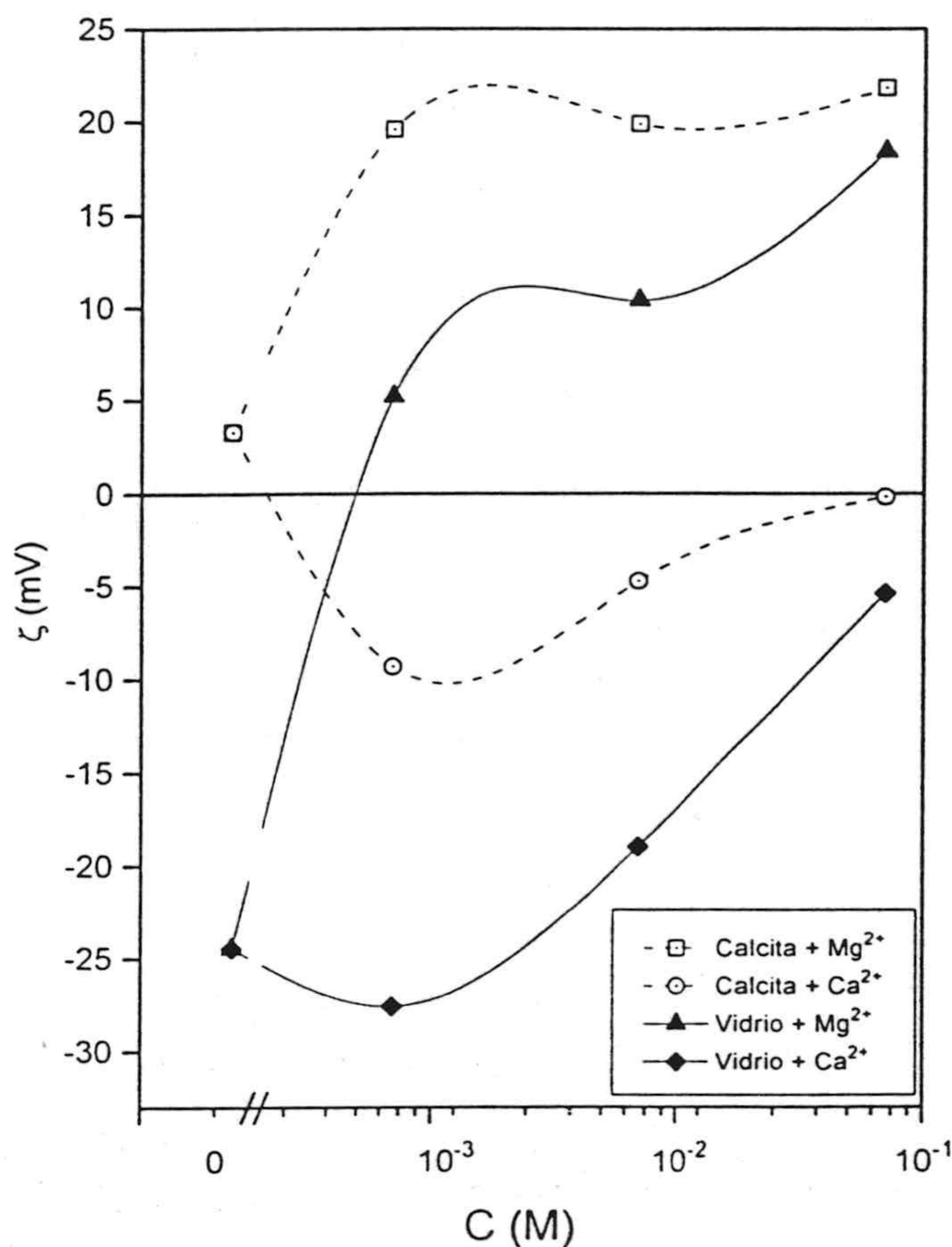


Fig. IV.5.1. Potencial zeta del carbonato cálcico y del vidrio (Menzel Glaser) en función de la concentración de electrolito (en presencia de 0.2 M de NaCl), utilizada en la adhesión sobre placa rotatoria.

b) material utilizado en el experimento con lecho poroso.

Análogamente, se procedió a determinar el potencial zeta de la calcita y el vidrio en las mismas condiciones de concentración de electrolito que se fijarán en los experimentos de adhesión sobre este tipo de colector. En la Fig. IV.5.2 mostramos el potencial ζ en función de la concentración de NaCl (en el intervalo 0.1 mM - 0.5 M) en condiciones de pH 10. Como se puede observar, ambos materiales poseen un potencial negativo en el intervalo de [NaCl] estudiado, salvo a las concentraciones más elevadas en que la calcita alcanza un potencial prácticamente nulo. En todo el intervalo el vidrio tiene un potencial más elevado, en valor absoluto, que la calcita. La disminución de potencial observado en ambos materiales al crecer la fuerza iónica del medio es consecuencia de la compresión de la doble capa eléctrica, de modo que los iones presentes en disolución se pueden considerar como iones indiferentes respecto al potencial y no cabe hablar de adsorción específica. Es de esperar que la componente electrostática de la energía de interacción entre adherente y substrato sea positiva por repulsión entre las dobles capas eléctricas.

IV.5.2. Componentes de la tensión superficial del carbonato cálcico y del vidrio.

a) Usados en experimentos con placa rotatoria.

Como indican las Ecs. [IV.2.3] a [IV.2.6], para calcular las contribuciones LW y AB a la energía de interacción total entre calcita y vidrio (Menzel Glaser), es necesario determinar las siguientes magnitudes: γ_1^{LW} , γ_1^+ , γ_1^- , γ_2^{LW} , γ_2^+ , γ_2^- . Para ello, en el caso del vidrio (subíndice 2) hemos usado la técnica de medidas de ángulo de contacto. La Tabla IV.5.1 muestra los valores medios de los ángulos medidos con los distintos líquidos ensayados, después de acondicionar el vidrio con las disoluciones que se indican.

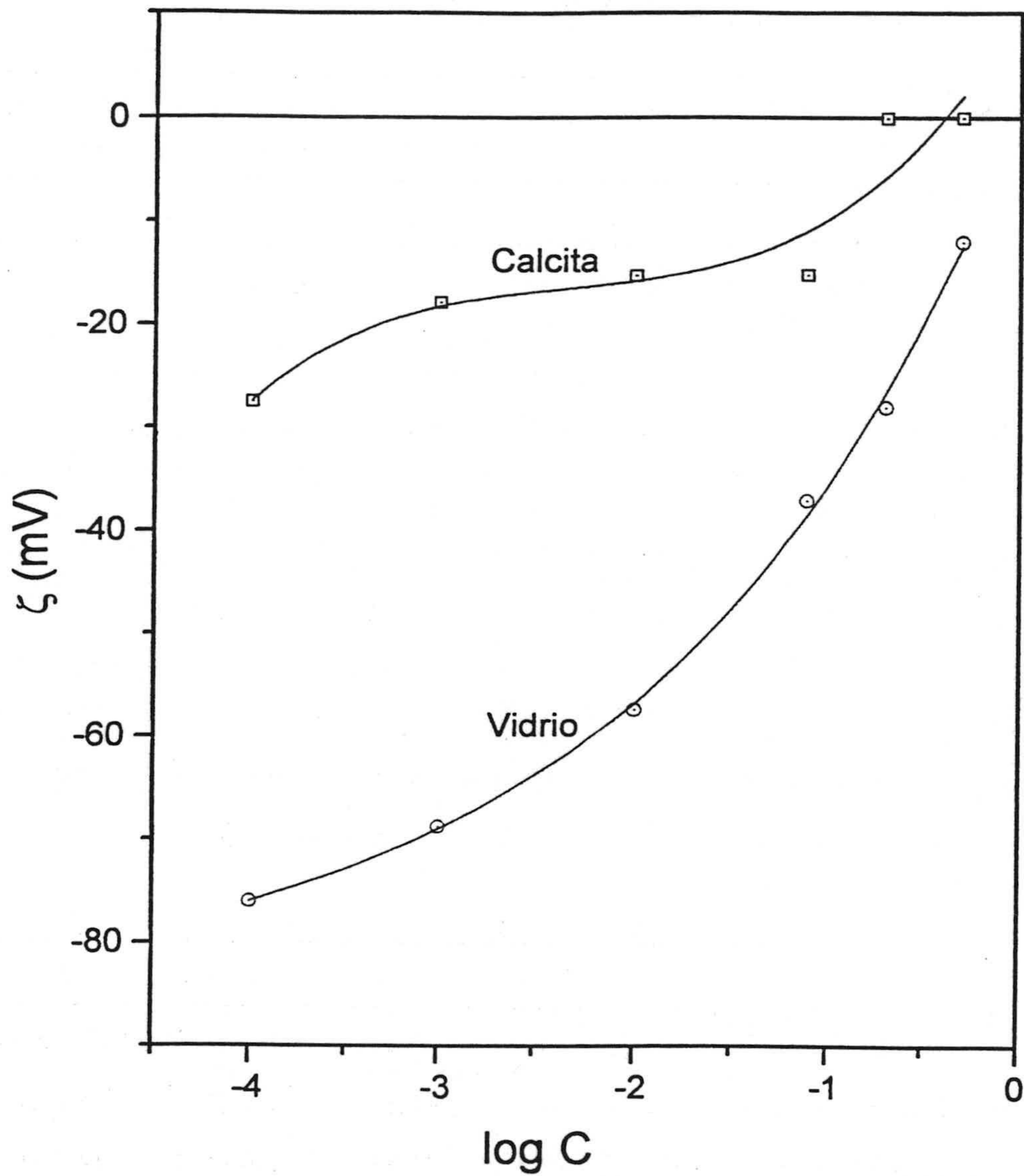


Fig. IV.5.2. Potencial zeta del carbonato cálcico y del vidrio (Riedel de Haën) en función de la concentración molar de NaCl (pH = 10), utilizada en la adhesión en lecho poroso.

Tabla IV.5.1. Ángulos de contacto medios ($^{\circ}$) de los líquidos ensayados sobre placas de vidrio (Menzel Glaser), después de acondicionar el vidrio con las disoluciones de electrolito indicadas.

Concentración de electrolito	Agua ($\pm 1^{\circ}$)	Diiodometano ($\pm 1^{\circ}$)	Formamida ($\pm 1^{\circ}$)
0.2 M NaCl	56	40	47
0.2 M NaCl + 7×10^{-4} M CaCl_2	48	38	24
0.2 M NaCl + 7×10^{-3} M CaCl_2	55	38	26
0.2 M NaCl + 7×10^{-2} M CaCl_2	57	37	28
0.2 M NaCl + 7×10^{-4} M MgCl_2	57	41	44
0.2 M NaCl + 7×10^{-3} M MgCl_2	57	39	44
0.2 M NaCl + 7×10^{-2} M MgCl_2	56	38	46

Tabla IV.5.2. Componentes de la tensión superficial del vidrio (Menzel Glaser), obtenidas a partir de medidas de ángulo de contacto, en función de las concentraciones de electrolito indicadas.

Concentración de electrolito	γ_2^{LW} (mJ/m^2)	γ_2^+ (mJ/m^2)	γ_2^- (mJ/m^2)
0.2 M NaCl	40 ± 2	0.0 ± 0.2	26.5 ± 0.2
0.2 M NaCl + 7×10^{-4} M CaCl_2	41 ± 1	1.8 ± 0.2	23.0 ± 0.2
0.2 M NaCl + 7×10^{-3} M CaCl_2	41 ± 1	2.1 ± 0.2	15.8 ± 0.2
0.2 M NaCl + 7×10^{-2} M CaCl_2	41 ± 1	2.0 ± 0.2	14.5 ± 0.2
0.2 M NaCl + 7×10^{-4} M MgCl_2	39 ± 1	0.3 ± 0.1	22.9 ± 0.2
0.2 M NaCl + 7×10^{-3} M MgCl_2	40 ± 1	0.2 ± 0.1	22.9 ± 0.2
0.2 M NaCl + 7×10^{-2} M MgCl_2	40 ± 1	0.0 ± 0.1	25.8 ± 0.2

A partir de los datos de la Tabla IV.5.1, y utilizando la Ec. [IV.4.5], se obtienen los valores de γ_2^{LW} , γ_2^+ y γ_2^- que se muestran en la Tabla IV.5.2. Como se puede comprobar, la componente LW es prácticamente independiente de la concentración de electrolito (CaCl_2 o MgCl_2), resultado que se ha encontrado anteriormente al estudiar el efecto de los electrolitos inorgánicos sobre las componentes de la tensión superficial; por ejemplo, en el caso del sulfuro de zinc, previamente estudiado por nuestro propio grupo (DURÁN y cols., 1995).

Por otra parte, el vidrio se comporta como una sustancia esencialmente monopolar ($\gamma_2^+ \approx 0$, $\gamma_2^- \neq 0$) independientemente del tipo y concentración de electrolito, lo que se ha encontrado también para otros materiales inorgánicos, como ZnS (DURÁN y cols., 1995) o CdS (DURÁN y cols., 1994), e incluso para el propio vidrio en un estudio reciente del grupo de van Oss (WU y cols., 1994). La componente electrón-donante, γ_2^- , es muy sensible a los cambios en la concentración de ion calcio, de modo que se produce una reducción considerable de este parámetro (desde 26.5 mJ/m², en ausencia de Ca^{2+} , hasta 14.5 mJ/m²) cuando la concentración de este ion aumenta desde 7×10^{-4} a 7×10^{-2} M. Otros autores (WU y cols., 1994) han encontrado un comportamiento similar al estudiar la estabilidad de suspensiones de vidrio y calcita en presencia de CaCl_2 y LaCl_3 .

La Tabla IV.5.2 también muestra cómo, por el contrario, el ion magnesio causa un efecto menos intenso sobre γ_2^- : disminuye en primer lugar ligeramente hasta un valor de 22.9 mJ/m² para una concentración de 7×10^{-3} M, y aumenta después, al crecer la concentración de este ion hasta 7×10^{-2} M, con lo que finalmente se aproxima al valor encontrado en ausencia de Mg^{2+} (≈ 26 mJ/m²). En principio, la disminución de γ_2^- con la concentración de catión se puede justificar como consecuencia de las interacciones ácido-base entre la superficie, de carácter monopolar y electrón-donante, y los cationes, de carácter electrón-receptor (DURÁN y cols., 1995; CHIBOWSKI y cols., 1993; WU y cols., 1994). Sin embargo, la tendencia a disminuir de γ_2^- con el aumento de la concentración de electrolito se invierte para las concentraciones de Mg^{2+} más elevadas; se ha

observado un comportamiento similar anteriormente en el sulfuro de zinc (DURÁN y cols., 1995) y el colesterol (CHIBOWSKI y cols., 1993). En este último trabajo, se demostraba que existe una correlación significativa entre la componente electrón-donante del colesterol y la entropía de hidratación, ΔS_h , de los cationes presentes en disolución, de modo que cuanto mayor es el valor absoluto de ΔS_h , más elevado es el valor que alcanza γ_2^- . En nuestro caso, los valores de la entropía de hidratación son -240.16 J/K mol para Mg^{2+} y -183.68 J/K mol para Ca^{2+} . Por tanto, es de esperar que γ_2^- sea mayor en presencia de los cationes magnesio, como efectivamente ocurre (v. Tabla IV.5.3). Además, se puede suponer, siguiendo el razonamiento de CHIBOWSKI y cols. (1993), que los iones Mg^{2+} se aproximen a la superficie del vidrio en forma hidratada, con los dipolos de las moléculas de agua de la capa de hidratación orientados con el polo positivo hacia la superficie y el negativo hacia la disolución. Así, cuando su concentración es baja predomina la neutralización ácido-base entre los sitios superficiales ácidos (en sentido de Lewis) y los cationes; mientras que para concentraciones más elevadas, la superficie se ve rodeada por una atmósfera electrón-donante asociada a los dipolos de agua ordenados. Ello provoca el subsiguiente aumento del carácter básico de la superficie, como efectivamente ocurre al aumentar $[\text{MgCl}_2]$ hasta $7 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Este último efecto no se ha observado en el caso de los cationes Ca^{2+} . La causa puede ser que su entropía de hidratación es menor; las moléculas dipolares del agua de hidratación están menos ordenadas y, en consecuencia, el efecto predominante es la neutralización ácido-base entre la superficie y los cationes.

Pasemos ahora a discutir la caracterización termodinámica superficial de la calcita. Como ya hemos dicho, se llevó a cabo mediante la técnica de penetración en capa fina. En la Figura IV.5.3 mostramos, a título de ejemplo, los resultados experimentales obtenidos después de acondicionar las partículas del sólido con una disolución $0.2 \text{ M NaCl} + 7 \times 10^{-4} \text{ M CaCl}_2$. Como se puede observar, se cumple la linealidad prevista por la ecuación de Washburn (Ec. IV.4.6) en todos los casos. Para las demás condiciones experimentales de

concentración de electrolito se obtienen representaciones gráficas lineales parecidas. A partir de las pendientes de estas rectas se obtienen los valores del radio efectivo de poro, R , y de γ_1^{LW} , γ_1^+ y γ_1^- para la calcita (v. Tabla IV.5.3).

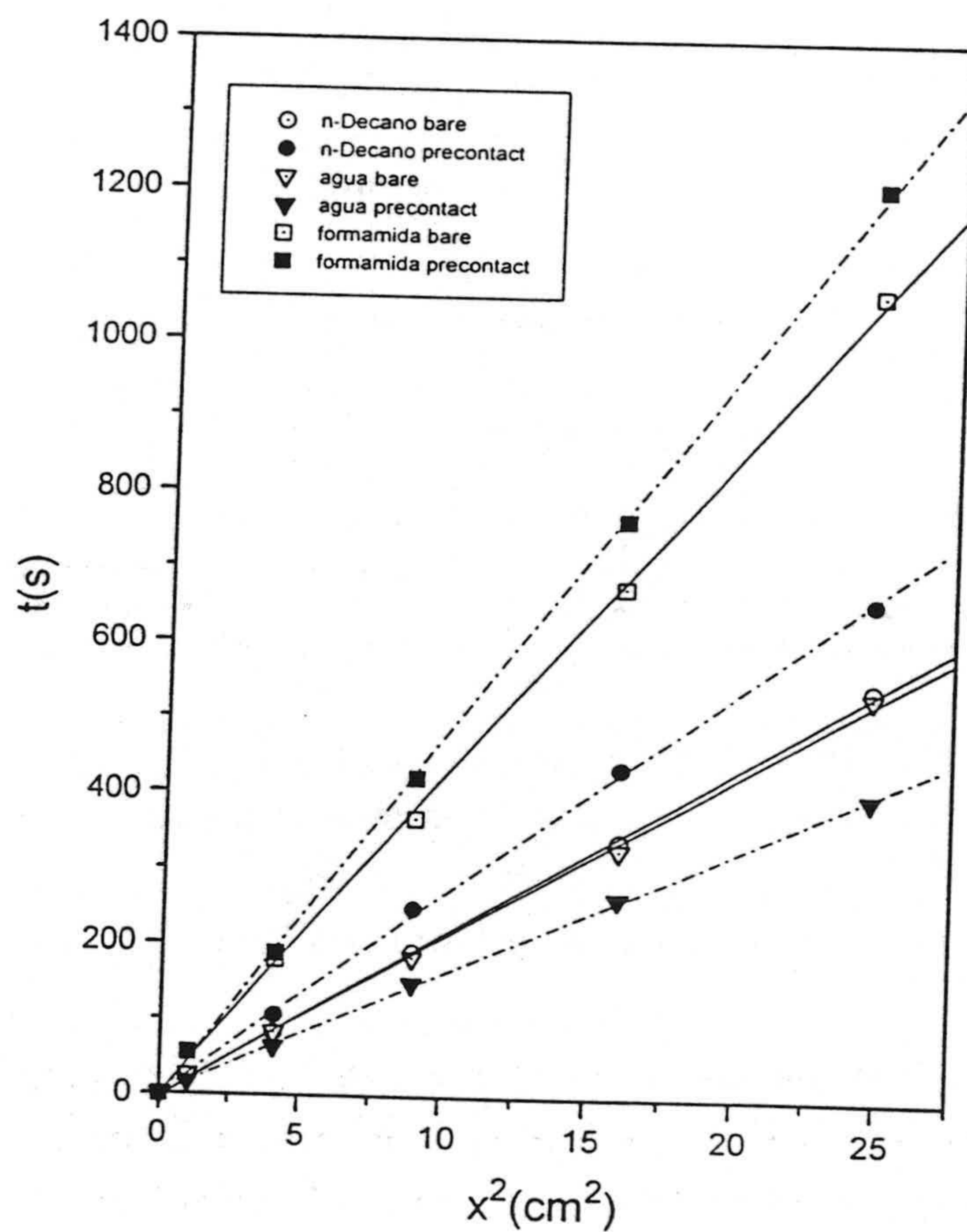


Fig. IV.5.3. Representación de la distancia avanzada por el líquido en función del tiempo, en los experimentos de penetración en capa fina realizados con calcita. Electrolito: 0.2 M de NaCl + $7 \cdot 10^{-4}$ M CaCl₂.

Tabla IV.5.3. Componentes de la tensión superficial de la calcita utilizada en los experimentos de adhesión sobre placa rotatoria en función de la concentración de electrolito. Valores estimados mediante la técnica de penetración en capa fina.

Concentración de electrolito	γ_1^{LW} ($\pm 3\text{mJ/m}^2$)	γ_1^+ ($\pm 0.1\text{mJ/m}^2$)	γ_1^- ($\pm 0.2\text{mJ/m}^2$)
0.2 M NaCl	49	0.8	46.0
0.2 M NaCl + 7×10^{-4} M CaCl_2	51	0.2	34.9
0.2 M NaCl + 7×10^{-3} M CaCl_2	50	1.8	24.4
0.2 M NaCl + 7×10^{-2} M CaCl_2	50	1.5	22.6
0.2 M NaCl + 7×10^{-4} M MgCl_2	51	0.5	46.0
0.2 M NaCl + 7×10^{-3} M MgCl_2	53	0.0	49.8
0.2 M NaCl + 7×10^{-2} M MgCl_2	50	0.2	51.2

Como ocurría con el vidrio, el carbonato cálcico es una sustancia prácticamente monopolar, con carácter electrón donante. A la misma conclusión han llegado otros autores recientemente (WU y cols., 1994: $\gamma_1^{LW}=29.1$; $\gamma_1^+=0.46$ y $\gamma_1^-=31.55 \text{ mJ/m}^2$), para calcita obtenida por trituración de una muestra cristalina de elevada pureza, en presencia de una disolución tamponada con iones fosfato (pH 7.3-7.5; fuerza iónica 0.015 M). Por otra parte, los resultados obtenidos por HOLYSZ y CHIBOWSKI (1993), para las componentes de la tensión superficial de un carbonato cálcico comercial, muestran valores de las componentes LW y electrón-receptor muy parecidos a los nuestros. Sin embargo, el valor que han obtenido del parámetro electrón-donante es de 79.0 mJ/m^2 , mayor que el que el que mostramos en la Tabla IV.5.3, probablemente debido a la distinta naturaleza y proceso de acondicionamiento de la muestra que ellos utilizaron.

Todo lo anterior confirma (HUNTER, 1993; Cap. 5) la apreciación de que la determinación de la tensión superficial de sustancias sólidas, no está libre de cierta incertidumbre. La superficie de los sólidos, especialmente si han sido obtenidos por fractura de un sólido cristalino, está muy alejada de su estado de equilibrio, puesto que los átomos de un sólido se ven impedidos para desplazarse hacia sus posiciones de mínima energía. Por ello, el tiempo de relajación es muy prolongado, a diferencia de lo que ocurre en los líquidos, para los que sólo es de una fracción de segundo.

El efecto de la presencia de CaCl_2 y MgCl_2 , sobre las componentes de la tensión superficial de la calcita (Tabla IV.5.3), es cualitativamente similar al encontrado para el vidrio. Se puede justificar mediante argumentos análogos a los que utilizamos en ese caso.

b) Carbonato cálcico y vidrio empleados en los experimentos sobre lecho poroso.

Se determinaron igualmente las componentes de la tensión superficial de vidrio (Riedel de Haën) y calcita utilizados en los experimentos de adhesión sobre este segundo tipo de colector, en las condiciones de concentración de electrolito (NaCl entre 0.1 mM y 0.5 M, $\text{pH}=10$) presentes en este caso.

En primer lugar, se presentan los resultados correspondientes al vidrio, obtenidos mediante la técnica de medida de ángulos de contacto. Los valores de los ángulos medidos en gotas de agua, formamida y diiodometano se recogen en la Tabla IV.5.4; los correspondientes valores estimados de las componentes de la tensión superficial aparecen en la Tabla IV.5.5. Hemos de destacar una vez más que se trata de un material de carácter esencialmente monopolar electrón donante ($\gamma_2^+ \approx 0$), aunque en este caso los valores de γ_2^- son significativamente más elevados que los correspondientes al vidrio (Menzel Glaser) utilizado para adhesión en placa rotatoria (v. Tabla IV.5.2). Evidentemente, se trata de vidrios de distinto origen, por lo que es lógico que los parámetros de tensión superficial

difieran en alguna medida: obsérvese que para concentración 0.2 M de NaCl los valores de γ_2^- son 26.5 y 43.6 mJ m⁻², para el vidrio Menzel Glaser y Riedel de Haën, respectivamente. Por otra parte, al aumentar la concentración de electrolito, en este último caso, existe una disminución monótona de la componente electrón donante desde un valor de 52.4 (para 0 M NaCl) hasta 43.4 (para 0.5 M), que se puede justificar, como ya hicimos anteriormente, como consecuencia de la neutralización ácido-base entre el vidrio (base de Lewis) y los cationes Na⁺ (carácter ácido de Lewis). No se observa, como ocurría en el caso del vidrio Menzel Glaser al adicionar Mg²⁺, aumento alguno de γ_2^- para las mayores concentraciones de NaCl, puesto que la entropía de hidratación de los iones sodio (-61.09 J/K mol) es menor en valor absoluto que las correspondientes a los cationes Mg²⁺ o Ca²⁺. Esta diferencia de comportamiento entre los cationes citados ya fue observada con anterioridad por CHIBOWSKI y cols. (1993), al estudiar la variación de las componentes de la tensión superficial del colesterol al acondicionarlo con disoluciones 0.1 M de estos electrolitos.

Tabla IV.5.4. Valores de ángulos de contacto (°) medidos sobre vidrio (Riedel de Haën) en función de la concentración de NaCl (pH=10).

Concentración de electrolito	Agua (±0.5°)	Formamida. (±0.5°)	Diiodometano (±0.5°)
0 M	14.7	11.3	29.4
10 ⁻⁴ M NaCl	20.4	14.0	29.4
10 ⁻³ M NaCl	20.4	14.0	29.4
10 ⁻² M NaCl	21.7	14.5	30.7
10 ⁻¹ M NaCl	22.3	12.7	15.0
0.2 M NaCl	25.0	10.1	40.0
0.5 M NaCl	25.0	9.0	43.4

Tabla IV.5.5. Componentes de la tensión superficial del vidrio (Riedel de Haën) obtenidas a partir de las medidas de ángulos de contacto que figuran en la tabla anterior, en función de la concentración de electrolito.

Concentración de electrolito	γ_2^{LW} (mJ/m ²)	γ_2^+ (mJ/m ²)	γ_2^- (mJ/m ²)
0 M	44.0 ± 1.0	0.6 ± 0.1	52.4 ± 1.0
10 ⁻⁴ M NaCl	44.0 ± 1.0	0.6 ± 0.2	53.3 ± 2.0
10 ⁻³ M NaCl	44.0 ± 1.0	0.6 ± 0.2	49.3 ± 2.0
10 ⁻² M NaCl	44.0 ± 1.0	0.7 ± 0.2	48.4 ± 2.0
10 ⁻¹ M NaCl	44.0 ± 1.0	0.2 ± 0.2	47.6 ± 2.0
0.2 M NaCl	40.3 ± 1.0	1.7 ± 0.1	43.6 ± 2.0
0.5 M NaCl	40.2 ± 1.0	1.7 ± 0.1	43.4 ± 2.0

En cuanto a la componente γ_2^{LW} hemos de decir que es similar para ambos tipos de vidrio (~ 40 mJ m⁻²) y que no varía tampoco significativamente al aumentar la concentración de electrolito.

Por otra parte, el vidrio Riedel de Haën adquiere un ligero carácter dipolar para las concentraciones 0,2 y 0,5 de NaCl ($\gamma_2^+ = 1.7$ mJ m⁻²; $\gamma_2^- \approx 43$ mJ m⁻²). Un efecto similar encontramos previamente al estudiar el efecto de los iones sodio sobre sulfuro de zinc (DURÁN y cols., 1995); este material, también monopolar para concentraciones bajas de electrolito, adquiere un ligero carácter dipolar para $[\text{NaCl}] \geq 0.1$ M. Este efecto es consecuencia, probablemente, de la existencia de una estructura más ordenada de las moléculas de agua en la interfase S/L a tan altas concentraciones de electrolito, de tal modo que los extremos positivos de los dipolos de agua quedan orientados hacia la fase líquida, lo que da lugar a un ligero aumento del parámetro γ_2^+ .

Veamos a continuación los resultados de nuestro estudio sobre las componentes de la tensión superficial de la calcita utilizada en los experimentos en lecho poroso. La técnica experimental utilizada fue la de penetración en capa fina, análoga por completo a como se efectuó previamente para la calcita utilizada para adhesión sobre placa rotatoria. Las gráficas de tiempo de penetración de los distintos líquidos sobre placas de calcita en función de la distancia de avance son similares a las presentadas en la Fig. IV.5.3, observándose también la linealidad prevista por la ecuación de Washburn (Ec. IV.4.6), por lo que no las recogeremos aquí.

En la Tabla IV.5.6 hemos resumido los valores de las componentes de la tensión superficial obtenidos en función de la concentración de electrolito NaCl. Lo primero que hemos de destacar es que existen diferencias apreciables respecto a los valores que se presentaban en la Tabla IV.5.3 (calcita para experimentos en placa rotatoria). Compárense, por ejemplo, los valores obtenidos en presencia de 0.2 M de NaCl para la calcita utilizada sobre placa rotatoria vs. calcita utilizada en lecho poroso ("calcita-placa" y "calcita-lecho", en adelante). Tenemos: a) γ_1^{LW} : 49 vs. 51.8 mJ/m²; b) γ_1^+ : 0.8 vs. 3.4 mJ/m²; c) γ_1^- : 46.0 vs. 15.1 mJ/m². Es evidente la diferencia entre las propiedades superficiales de ambos tipos de calcita, especialmente en cuanto al carácter monopolar de la primera respecto al carácter algo bipolar de la segunda, para esta concentración de NaCl. El carácter bipolar de la "calcita-lecho" se acentúa aún más al aumentar la concentración de electrolito hasta 0.5 M, llegando incluso a ser más intenso su carácter electrón-receptor que electrón-donante. Como se puede ver en la Tabla IV.5.6, la componente γ_1^+ pasa de ser nula para 0.1 mM hasta alcanzar un valor de 20.4 mJ/m² para 0.5 M. Por el contrario, la componente γ_1^- decrece monótonamente desde un valor relativamente elevado de 88.5 mJ/m² (cercano al obtenido por HOLYSZ y CHIBOWSKI, 1993) hasta 10.7 mJ/m², al aumentar la concentración de NaCl. Finalmente, la componente γ_1^{LW} varía ligeramente en el intervalo de concentraciones estudiado, aunque no es una variación muy significativa.

Hemos de concluir que la "calcita-lecho" posee características

termodinámicas superficiales diferentes de la "calcita-placa", probablemente como consecuencia del proceso de envejecimiento que ha sufrido durante el lavado mediante sucesivos ciclos de centrifugación/redispersión con agua a pH 10. Ello que confirma lo que decíamos anteriormente, al comparar nuestros resultados con los de otros autores (HOLYSZ y CHIBOWSKI, 1993; WU y cols., 1994), sobre que la tensión superficial de los sólidos depende en buena medida del tiempo de envejecimiento y tratamiento previo del sólido, pues esto determina el grado de acercamiento al estado de equilibrio del material cristalino (HUNTER, 1993; Cap. 5).

Tabla IV.5.6. Componentes de la tensión superficial de la calcita utilizada en los experimentos de adhesión en lecho poroso, determinadas mediante la técnica de penetración en capa fina, en función de las concentraciones de NaCl que se indican (pH=10).

Concentración de electrolito	γ_1^{LW} (mJ/m ²)	γ_1^+ (mJ/m ²)	γ_1^- (mJ/m ²)
10 ⁻⁴ M NaCl	54.9 ± 2	0.0 ± 0.2	88.5 ± 0.2
10 ⁻³ M NaCl	49.5 ± 1	0.7 ± 0.2	71.6 ± 0.2
10 ⁻² M NaCl	49.4 ± 1	0.1 ± 0.2	60.8 ± 0.2
10 ⁻¹ M NaCl	48.9 ± 1	1.2 ± 0.2	29.0 ± 0.2
0.2 M NaCl	51.8 ± 1	3.4 ± 0.1	15.1 ± 0.2
0.5 M NaCl	50.4 ± 1	20.4 ± 0.1	10.7 ± 0.2

IV.5.3. Experimentos de adhesión sobre colector de placa rotatoria: efecto de la temperatura y de la velocidad angular.

En la Fig. IV.5.3 se muestra el efecto de la velocidad angular (ω) de la placa de vidrio sobre el flujo (j_{exp}) de partículas de calcita hacia la placa rotatoria a una temperatura de 25 °C. Estos datos corresponden a una concentración de 0.2 M NaCl. En la misma figura mostramos la predicción teórica (j_{th}) obtenida a partir de la Ec. [IV.3.2] (teoría de Levich). Como se puede observar, las curvas correspondientes a j_{exp} y j_{th} son paralelas hasta un valor de $\omega \approx 300$ r.p.m.. En este intervalo de valores de velocidad angular el flujo de partículas aumenta con ω ; al rotar más rápidamente la placa, la energía cinética que poseen las partículas va creciendo, lo que facilita que éstas superen la barrera de potencial existente entre adherente y substrato y se favorece la adhesión. Sin embargo, cuando ω toma valores mayores de 300 r.p.m. se modifica la tendencia de variación de j_{exp} : disminuye la cantidad adherida divergiendo claramente de lo que predice la teoría de Levich. Esta diferencia teoría-experimento sugiere que al valor de $\omega \approx 300$ r.p.m se produce la transición a régimen turbulento en el sistema, para el cual no es válida la teoría. El número de Reynolds aumenta entre 3.3×10^4 y 5.5×10^4 cuando la velocidad angular cambia entre 300 y 500 r.p.m. La transición a régimen turbulento provoca que las fuerzas hidrodinámicas que tienden a aproximar las partículas hacia el substrato sean menos eficientes, lo que justificaría la disminución en j_{exp} observada en la Fig.IV.5.3.

Otra de las magnitudes que pueden afectar la adhesión es la temperatura. En la Fig. IV.5.4 (superior) se muestran los resultados obtenidos para dos valores diferentes de la velocidad angular (200 y 300 r.p.m.). Se observa un rápido crecimiento de j_{exp} cuando la temperatura crece entre 20 y 40 °C (para $\omega=300$ r.p.m.) y entre 30 y 70 °C ($\omega=200$ r.p.m.). Para temperaturas superiores a las que se encuentran dentro de dichos intervalos se produce un brusco descenso de la cantidad adherida. La causa de este comportamiento puede estar en la modificación de la viscosidad del medio y la consiguiente transición a régimen turbulento en el fluido. Así, cuando $\omega=300$ r.p.m. y $t = 40$ °C, $Re = 4.5 \times 10^4$;

y para 70 °C y 200 r.p.m., $Re = 4.7 \times 10^4$. Estos valores de Re son próximos al valor (3.3×10^4) que correspondía al máximo observado en la anterior Fig. IV.5.3.

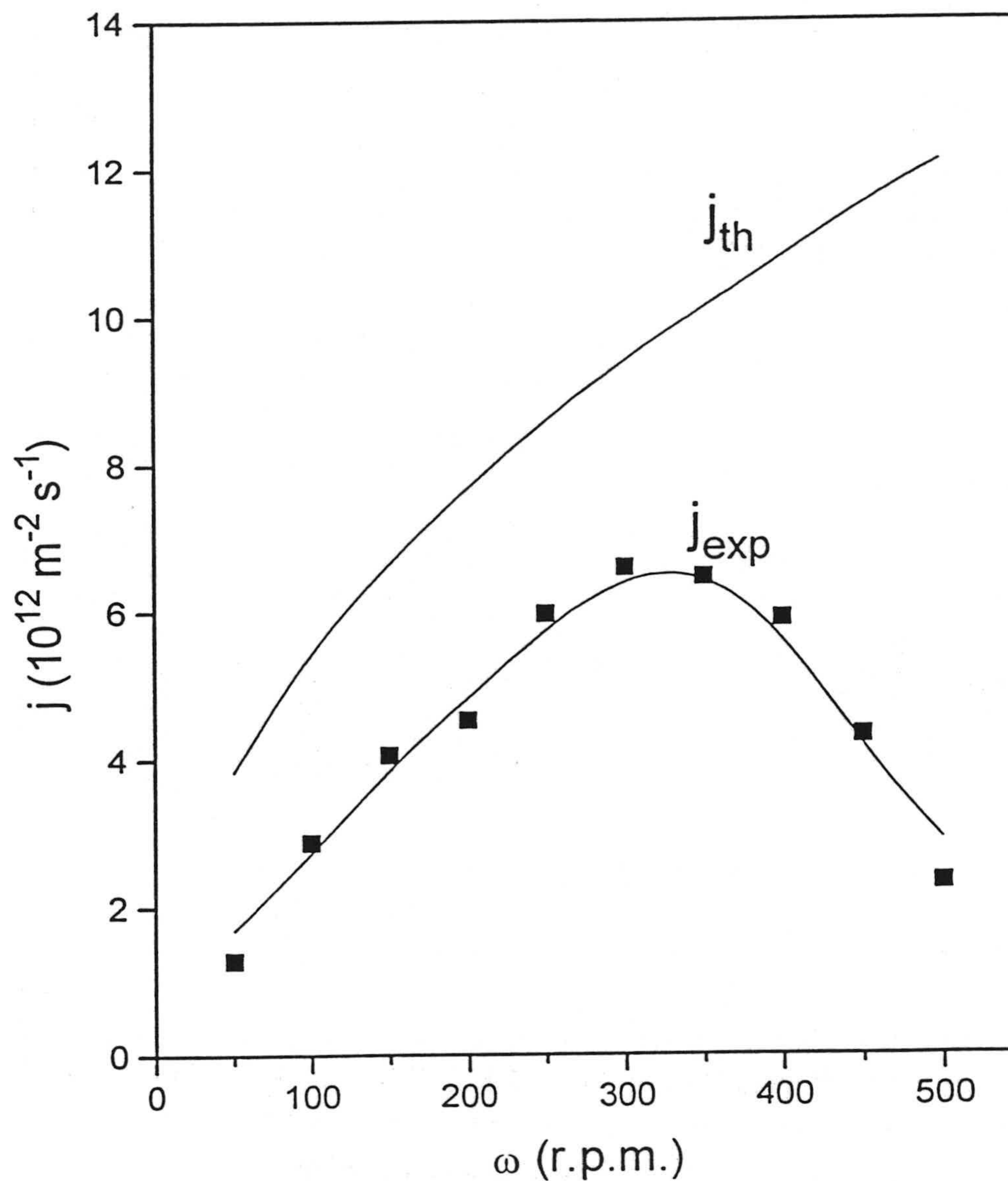


Fig. IV.5.3. Flujo experimental y teórico de partículas de carbonato cálcico hacia una placa de vidrio rotatoria en función de la velocidad angular de la placa. Temperatura: 25 °C; disolución 0.2 M de NaCl.

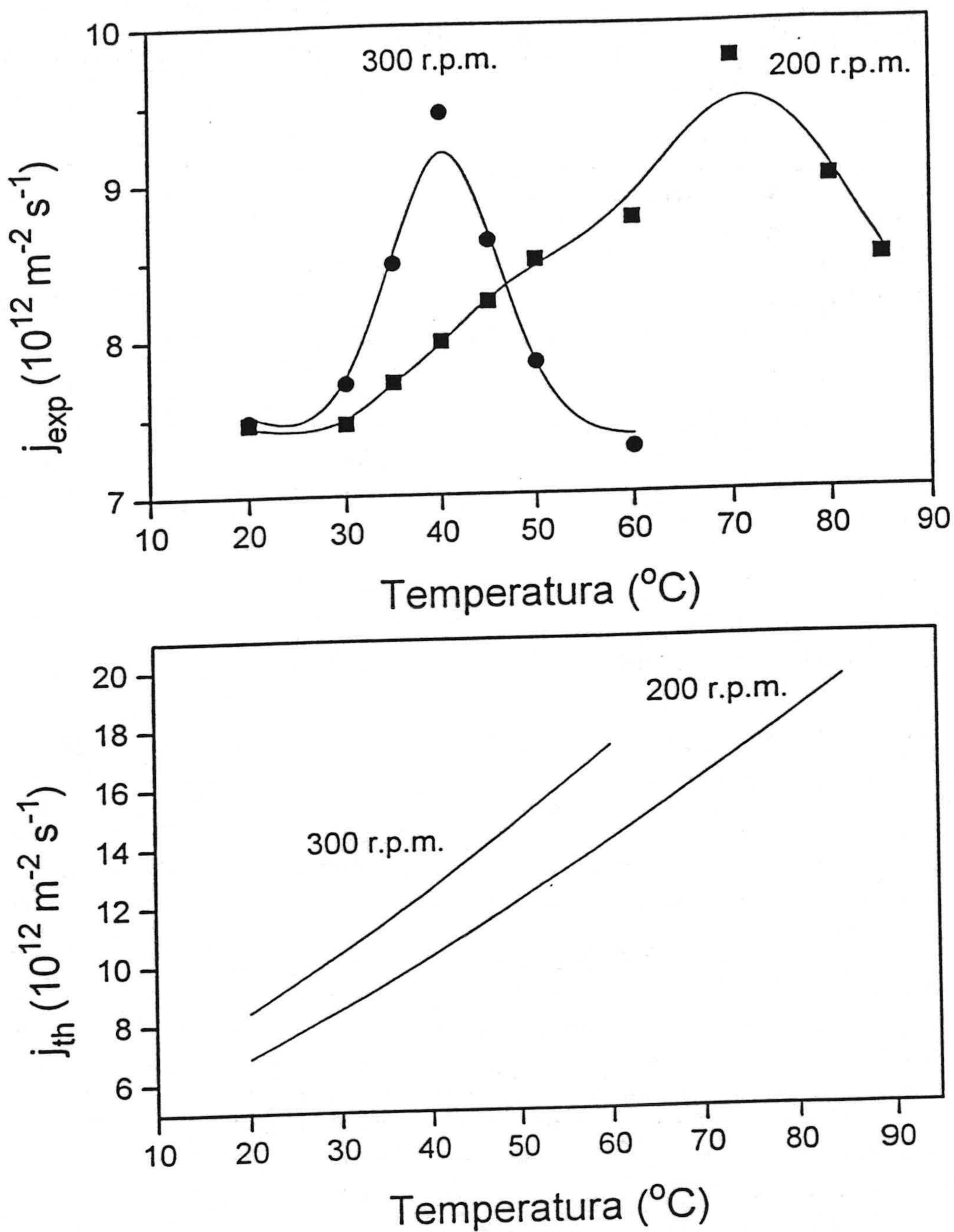


Fig. IV.5.4. Efecto de la temperatura sobre la adhesión calcita-placa rotatoria de vidrio, para dos valores de la velocidad angular. Superior: flujo experimental. Inferior: flujo teórico. Concentración de electrolito: 0.2 M.

En la Fig. IV.5.4 (inferior) se muestran los valores correspondientes de j_{th} para las mismas condiciones de velocidades angulares y temperaturas anteriormente mencionadas. En régimen laminar, la variación de j_{th} es similar a la de j_{exp} : para ambas velocidades angulares el flujo aumenta monótonamente con la temperatura y siempre es menor para 200 r.p.m.. Sin embargo, los valores experimentales de adhesión son menores que los previstos teóricamente en todos los casos y, además, la divergencia más importante entre ambos flujos aparece cuando se alcanza el número de Reynolds crítico. Se confirma nuevamente que la transición a régimen turbulento causa un decrecimiento brusco en la adhesión. El hecho de que el flujo experimental sea sistemáticamente menor que el teórico indica la existencia de una barrera de potencial entre partículas y substrato, no contemplada en la teoría de Levich. La aparición de un máximo en la deposición de carbonato cálcico (en el interior de un colector cilíndrico de vidrio), a una temperatura dada, ha sido atribuida por HOLYSZ y cols. (1994) a un cambio en la estructura cristalográfica del adherente, de calcita a aragonito, a 65 °C. Sin embargo, en nuestro trabajo no hemos encontrado tal transición de fase.

En la Fig. IV.5.5 hemos recogido el efecto del tiempo sobre la adhesión (0.2 M NaCl; 25 °C; 300 r.p.m.). La cantidad adherida aumenta rápidamente durante los primeros 10 minutos y la pendiente de la curva disminuye considerablemente después, alcanzándose un plateau en el que la adhesión es prácticamente independiente del tiempo. Una posible explicación de este fenómeno puede ser que la interacción inicial entre las superficies de calcita y vidrio sea sustituida progresivamente por la interacción calcita-calcita, una vez que la placa de vidrio se haya recubierto por una monocapa de calcita. Para comprobar esta hipótesis, hemos calculado los valores de $\Delta G_{132}^{IF}(H_0)$ (interacción calcita-disolución-vidrio) y de $\Delta G_{131}^{IF}(H_0)$ (calcita-disolución-calcita), utilizando las Ecs. [II.5.49] y [II.5.50], respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla IV.5.7. En esta tabla:

$$\Delta G_{ijk}^{IF}(H_0) = \Delta G_{ijk}^{AB}(H_0) + \Delta G_{ijk}^{LW}(H_0) \quad [IV.5.1]$$

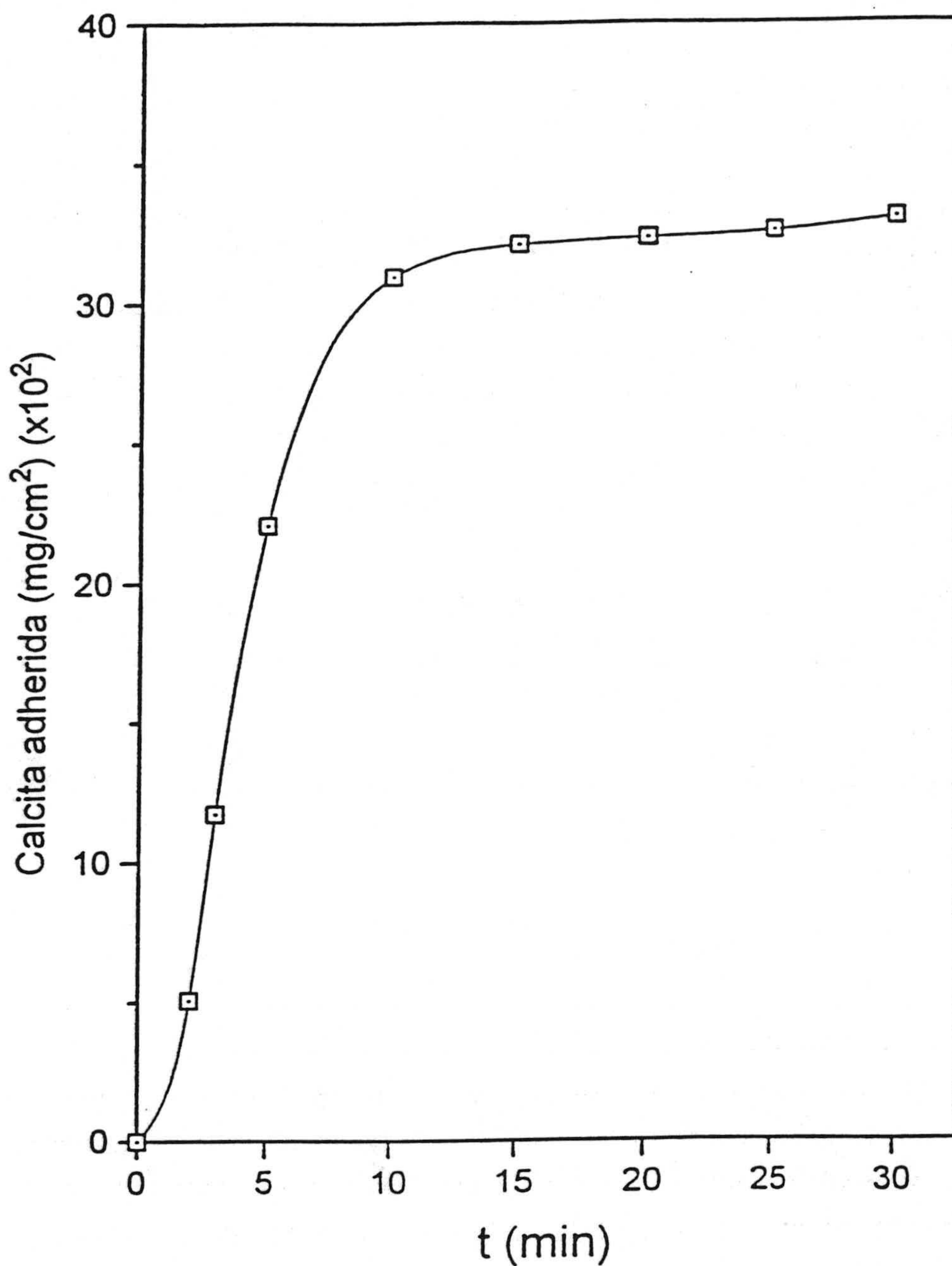


Fig. IV.5.5. Masa de calcita adherida por unidad de área de vidrio en función del tiempo. Temperatura 25 °C; velocidad angular 300 r.p.m.; concentración de la disolución 0.2 M de NaCl.

Tabla IV.5.7. Energía libre de interacción (mJ/m^2) a la distancia de equilibrio H_0 entre partículas de calcita (subíndice 131) y entre calcita y vidrio (subíndice 132). Se incluyen también los valores de la constante de Hamaker para el sistema calcita-disolución-vidrio.

Concentración de electrolito	$\Delta G_{131}^{\text{IF}}(H_0)$ (± 0.1)	$\Delta G_{132}^{\text{LW}}(H_0)$ (± 0.1)	$\Delta G_{132}^{\text{AB}}(H_0)$ (± 0.1)	$\Delta G_{132}^{\text{IF}}(H_0)$ (± 0.1)	A_{132} (10^{-21}J)
0.2 M NaCl	17.9	-7.7	18.3	10.6	7.26
0.2 M NaCl + 7×10^{-4} M CaCl_2	3.6	-8.6	4.0	-4.6	8.06
0.2 M NaCl + 7×10^{-3} M CaCl_2	-9.9	-8.2	-8.8	-17.0	7.74
0.2 M NaCl + 7×10^{-2} M CaCl_2	-16.1	-8.2	-11.7	-19.9	7.74
0.2 M NaCl + 7×10^{-4} M MgCl_2	17.9	-7.8	13.3	5.5	7.33
0.2 M NaCl + 7×10^{-3} M MgCl_2	26.9	-8.6	15.8	7.2	8.14
0.2 M NaCl + 7×10^{-2} M MgCl_2	26.8	-7.9	21.5	13.6	7.48

Como se puede comprobar, la interacción calcita-calcita en disolución 0.2 M NaCl ($17.9 \text{ mJ}/\text{m}^2$) es menos favorable que la existente entre calcita y vidrio ($10.6 \text{ mJ}/\text{m}^2$). Es de esperar, por tanto, que la adhesión de calcita sobre vidrio ocurra más rápidamente que la formación de agregados de calcita. Esto podría explicar la variación en la pendiente de las curvas adhesión-tiempo antes y después de los 10 min (Fig. IV.5.5). A partir de la pendiente inicial de las gráficas cantidad adherida-tiempo (para tiempos ≤ 10 min) se calculan los valores de j_{exp} que hemos presentado en las figuras anteriores.

IV.5.4. Adhesión de calcita sobre placas de vidrio en presencia de electrolitos. Balance de energías interfaciales.

En este apartado estudiaremos el efecto de la concentración de electrolitos con cationes divalentes (CaCl_2 y MgCl_2) sobre la cinética de la deposición calcita-vidrio. Interpretaremos las diferencias entre los resultados cinéticos experimentales y teóricos considerando el efecto que ejercen las modificaciones de la energía interfacial total (según los modelos DLVO y DLVO extendido) entre los materiales inmersos en el medio acuoso, como consecuencia de las variaciones de la concentración de dichos electrolitos.

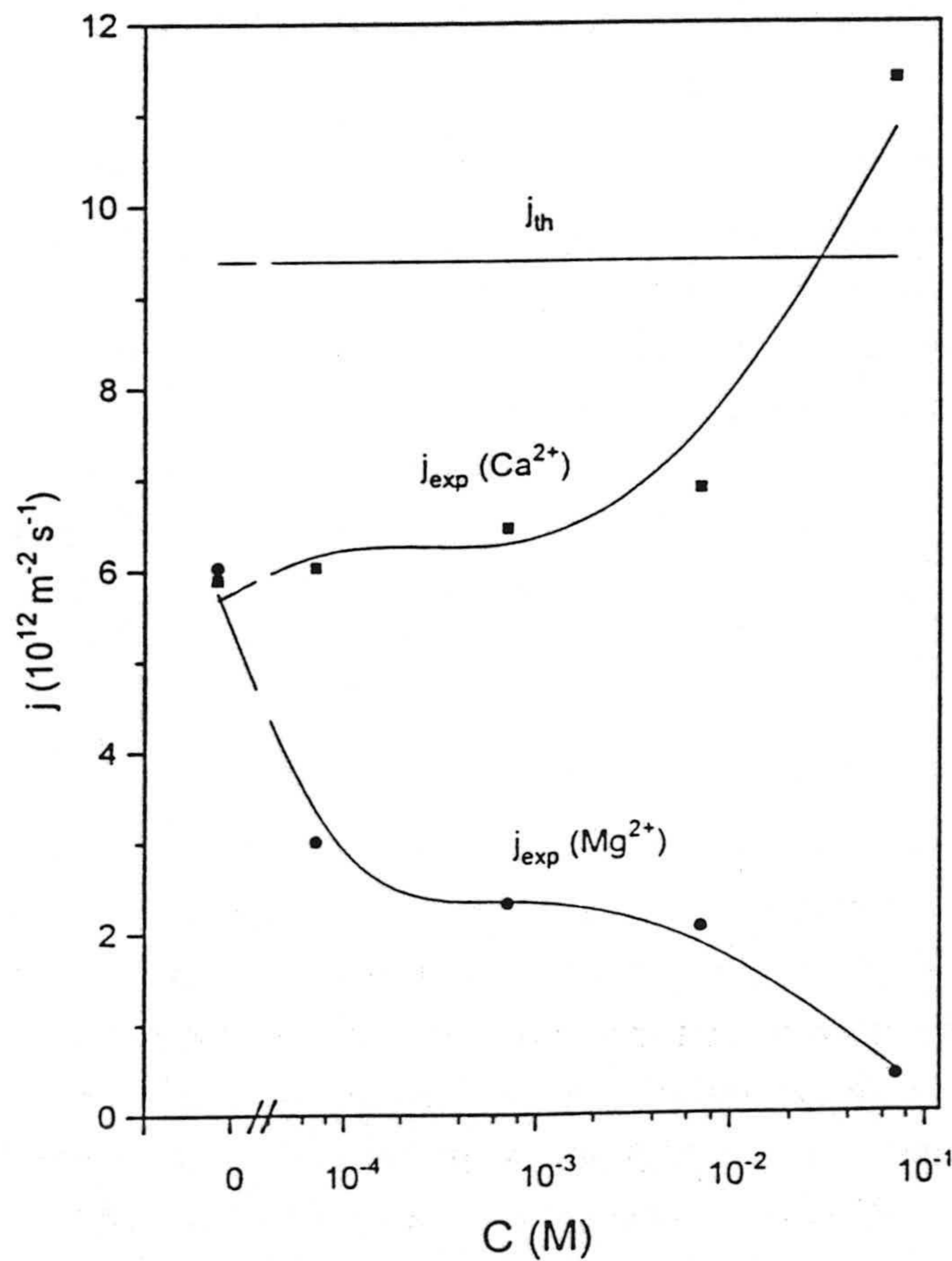


Fig. IV.5.6. Efecto de la concentración de los electrolitos indicados sobre la adhesión calcita-placa de vidrio. Condiciones experimentales: 25 °C y 300 r.p.m., en presencia de una disolución 0.2 M de NaCl.

En la Fig. IV.5.6 se representa el flujo de partículas adheridas en función de la concentración de CaCl_2 y MgCl_2 (en presencia de 0.2 M de NaCl). El efecto de los dos electrolitos sobre la adhesión es claramente diferente: mientras que los cationes Ca^{2+} favorecen la adhesión (particularmente para concentraciones mayores de 7×10^{-3} M), los iones Mg^{2+} muestran un efecto opuesto. En esta misma Figura hemos incluido el flujo teórico de acuerdo con el modelo de Levich; como se puede observar j_{th} es constante, puesto que el modelo de sumidero perfecto no contempla la existencia de repulsiones interfaciales entre partículas y substrato. Sólo cuando la concentración de iones calcio es del orden de 10^{-1} M se aproximan los valores de flujo teórico y experimental.

Para explicar estos resultados hemos calculado los valores de los tres términos de la energía total de interacción (Ec. IV.2.1) en función de la distancia H entre las superficies de los materiales sólidos, utilizando las Ecs. [IV.2.1-IV.2.3]. La Fig. IV.5.7 (superior) muestra los valores de ΔG_{132}^{TOT} , calculados según el modelo DLVO, para disoluciones de CaCl_2 . Esta teoría predice la existencia de una interacción atractiva neta entre calcita y vidrio para todas las concentraciones de CaCl_2 . En consecuencia, todas las partículas que se aproximen al colector deberían adherirse (modelo de sumidero perfecto). Los datos experimentales de la Fig. IV.5.6 muestran que esto sólo ocurre para las concentraciones más elevadas de cloruro cálcico.

Por otra parte, si utilizamos el modelo DLVO extendido para calcular ΔG_{132}^{TOT} , encontramos (Fig. IV.5.7, inferior) que al aumentar la concentración de electrolito disminuye la barrera de potencial y que incluso, para concentraciones superiores a 0.7 mM, la barrera desaparece, de modo que existe una interacción progresivamente más atractiva entre calcita y vidrio. Es más, los valores de $\Delta G_{131}^{IF}(H_0)$ y $\Delta G_{132}^{IF}(H_0)$ (Tabla IV.5.7) son tan similares para $[\text{CaCl}_2]=70$ mM que probablemente en estas condiciones la agregación calcita-calcita no es despreciable; las partículas de calcita podrían adherirse formando agregados, en lugar de individualmente. Ello justificaría el fuerte incremento observado (Fig. IV.5.6) en la cantidad adherida para la más alta concentración de electrolito.

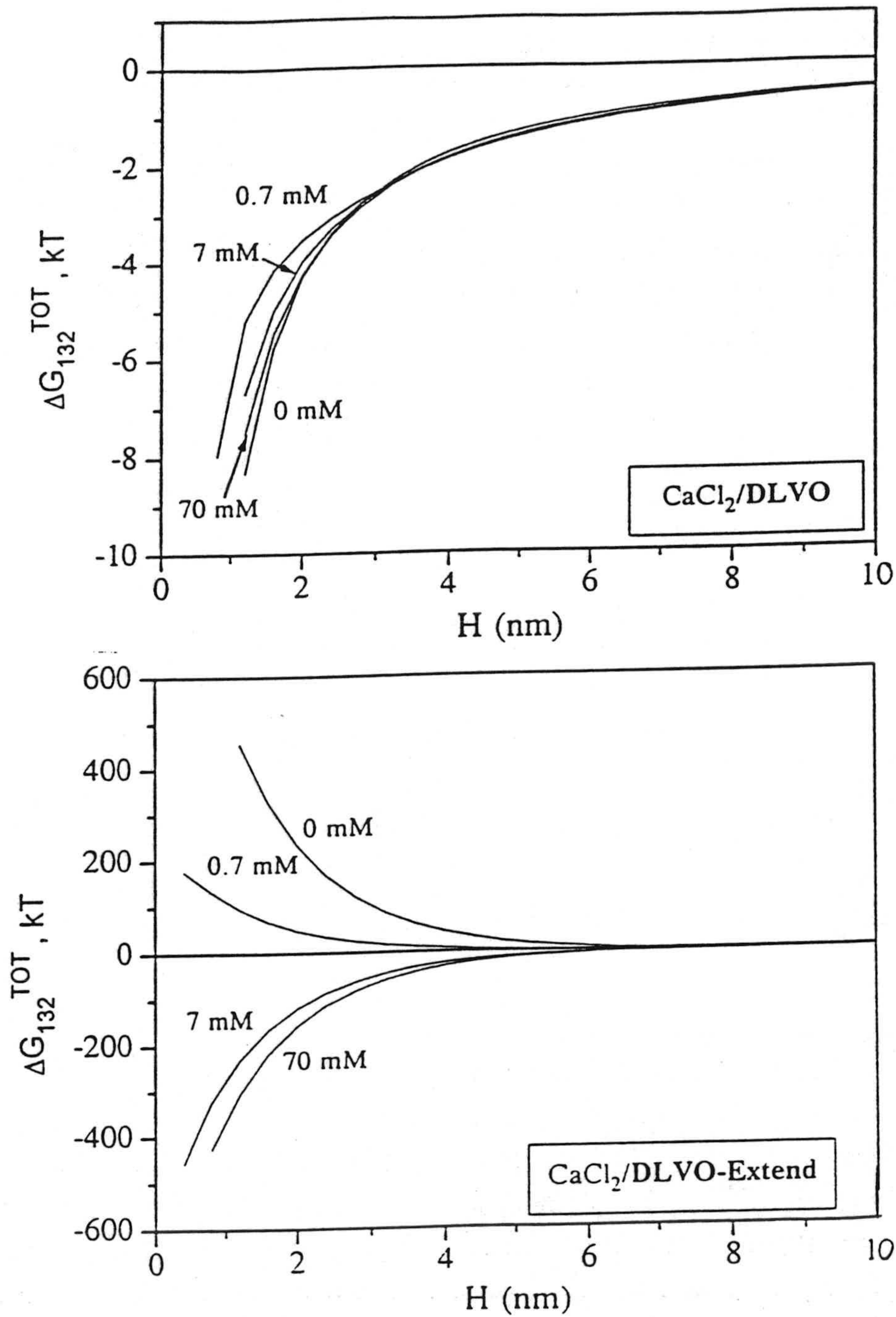


Fig. IV.5.7. Energía libre de interacción entre las partículas de calcita y la placa de vidrio en función de la distancia entre las superficies sólidas (H) para diferentes concentraciones de CaCl_2 , en presencia de 0.2 M de NaCl . Superior: modelo clásico DLVO; inferior: modelo DLVO extendido.

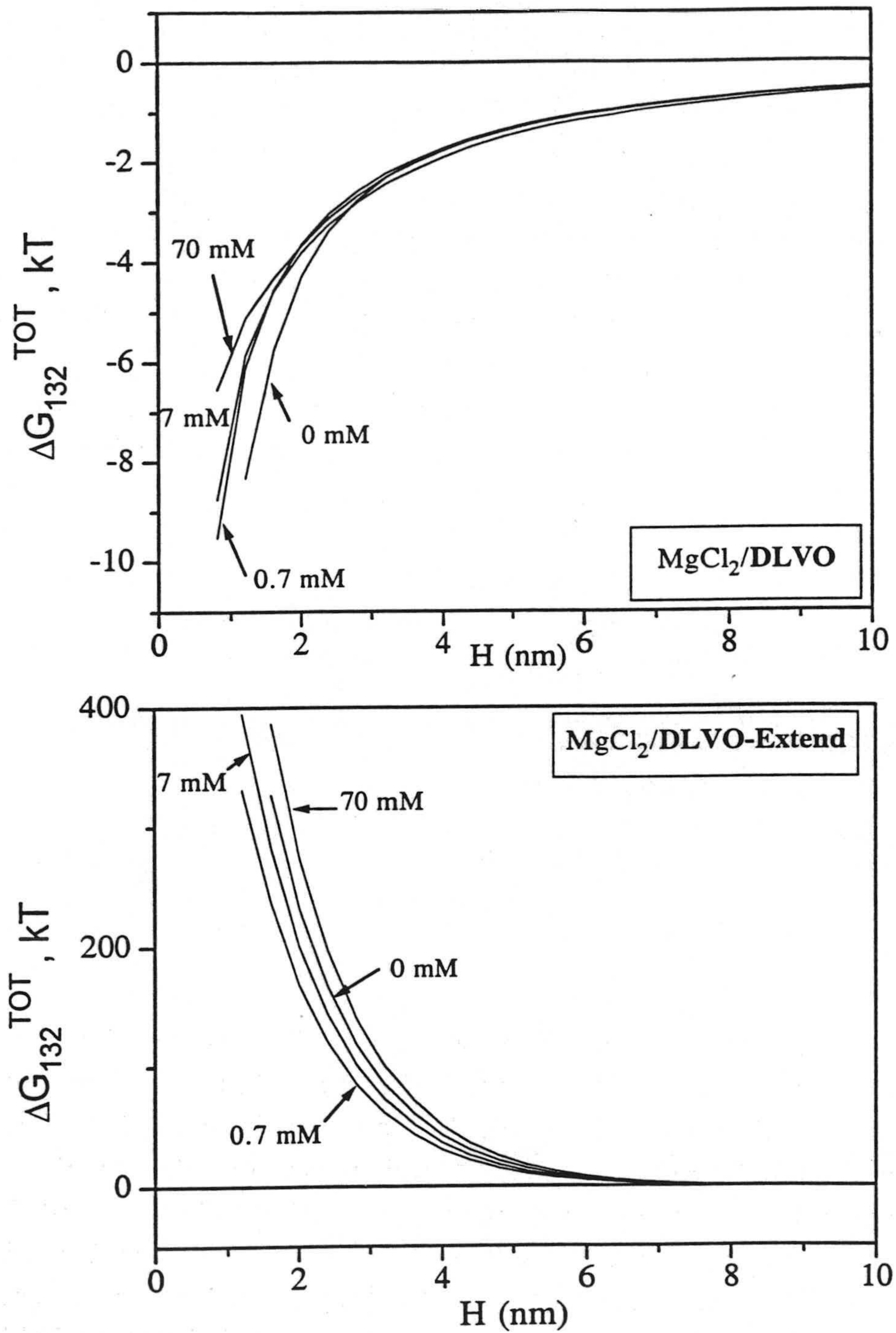


Fig. IV.5.8. Similar a la Fig. IV.5.7, en presencia de MgCl₂ en disolución.

En la Fig. IV.5.8 se muestran los cálculos de energía de interacción en función de H para el caso del $MgCl_2$. Como se puede observar, el modelo DLVO predice nuevamente la existencia de un pozo de potencial para $H \rightarrow 0$ para todas las concentraciones de electrolito y, por tanto, debería ocurrir que $j_{exp} \approx j_{th}$. Puesto que esta predicción contradice los resultados experimentales, hemos trazado el correspondiente diagrama de energías según el modelo DLVO extendido (Fig. IV.5.8, inferior). En este caso existe una barrera repulsiva entre adherente y substrato para $H < 3$ nm, lo que impediría la deposición de partículas, de modo que j_{exp} iría disminuyendo progresivamente respecto a j_{th} , como efectivamente hemos observado experimentalmente. No obstante, hemos de reconocer que el acuerdo es sólo cualitativo: la interacción correspondiente a 0 M debería de ser menos repulsiva que la correspondiente a cualquier otra concentración de electrolito, ya que la adhesión experimentalmente observada se reduce al añadir Mg^{2+} en cualquier concentración (Fig. IV.5. 6).

La comparación entre los diagramas presentados en las Figs. IV.5.7 y IV.5.8, permite explicar cualitativamente la menor adhesión observada en presencia de $MgCl_2$ que en presencia de $CaCl_2$.

IV.5.5. Experimentos de adhesión sobre lecho poroso. Balance de energías interfaciales.

Analicemos ahora los resultados de adhesión sobre partículas de vidrio empaquetado en el interior de un cilindro. Las condiciones experimentales corresponden a temperatura fija (25 °C) y flujo de suspensión también constante (1.7 cm³/s). Si calculamos el número de Reynolds mediante la Ec. IV.3.4 obtenemos un valor de $Re = 0.024$. En esta ecuación los valores de las variables que aparecen son: R (radio partículas de vidrio) = 95×10^{-4} cm; $G = \rho_{agua} V_{\infty} = 0.28$ g/cm²s; viscosidad del agua $\eta = 0.8904$ cP; y porosidad de la columna de vidrio empaquetado $\epsilon = 0.75$. Tenemos, por tanto, que $Re \ll 1$, y nos hallamos claramente en condiciones de régimen laminar. Por otra parte, el número de Peclet (v. Tabla

III.2.1 o bien apartado IV.3) también cumple que $Pe < 10^2$. Nos encontramos en las condiciones en las que es aplicable la ecuación cinética teórica de Levich-Smoluchowski para calcular el flujo teórico, j_{th} , (Ec. IV.3.3), que habremos de contrastar con nuestros resultados experimentales (j_{exp}).

Como ya mencionamos en el apartado IV.4 ("Materiales y métodos experimentales"), los datos experimentales directos que se registran en el dispositivo de medida de adhesión sobre packed bed son de concentración de salida/concentración de entrada (C/C_0) en función del tiempo de flujo de suspensión, durante un periodo de 30 min. En las Figuras IV.5.9 y IV.5.10 se recogen las medidas realizadas para distintas concentraciones de NaCl. En la primera, para el intervalo de 10^{-4} a 10^{-1} M, y en la segunda para las concentraciones 0.2 y 0.5 M (en esta se recogen también como referencia los datos a 10^{-1} M). En estas figuras las oscilaciones de los puntos experimentales se originan por las pequeñas variaciones aleatorias en el flujo de suspensión que produce la bomba peristáltica; las líneas representadas sólo pretenden servir de guía, no son un ajuste.

Como se puede observar, para 10^{-4} M se alcanza la saturación para un tiempo de aproximadamente 750 s. A partir de este instante la concentración de salida es prácticamente igual que la de entrada ($C/C_0 \approx 1$), lo que indica que para esta concentración la adhesión es la menos intensa de todas las condiciones experimentales estudiadas. Al aumentar la concentración hasta 10^{-1} M la adhesión se va haciendo cada vez más favorable, de modo que aun para la zona de saturación (C/C_0) es menor que 1. Si observamos los resultados de la Fig. IV.5.10, podemos ver como al aumentar la concentración de electrolito por encima de 0.1 M parece que resulta progresivamente desfavorecida la adhesión. Esta última apreciación, como veremos más adelante al estudiar el balance de energías interfaciales, resulta errónea; hay que ser precavidos al interpretar mecánicamente las variaciones de C/C_0 (que, no olvidemos, se han igualado al cociente de absorbancias A/A_0) en relación directa a las variaciones de adhesión adherente-substrato.

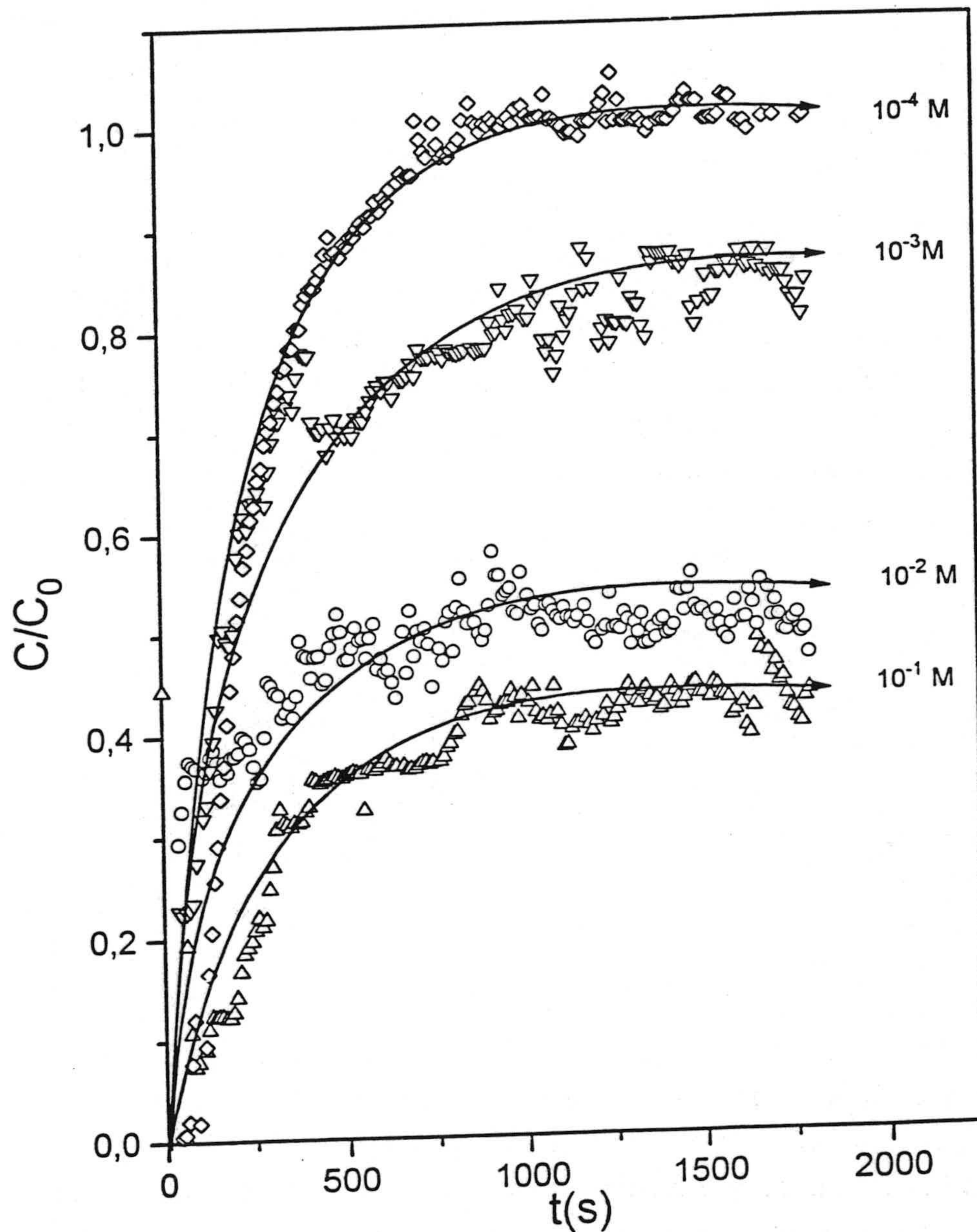


Fig.IV.5.9. Representación del cociente concentración de suspensión de calcita de salida/concentración de entrada en la columna de vidrio (C/C_0) en función del tiempo de flujo, para varias concentraciones de $NaCl$ en el medio acuoso.

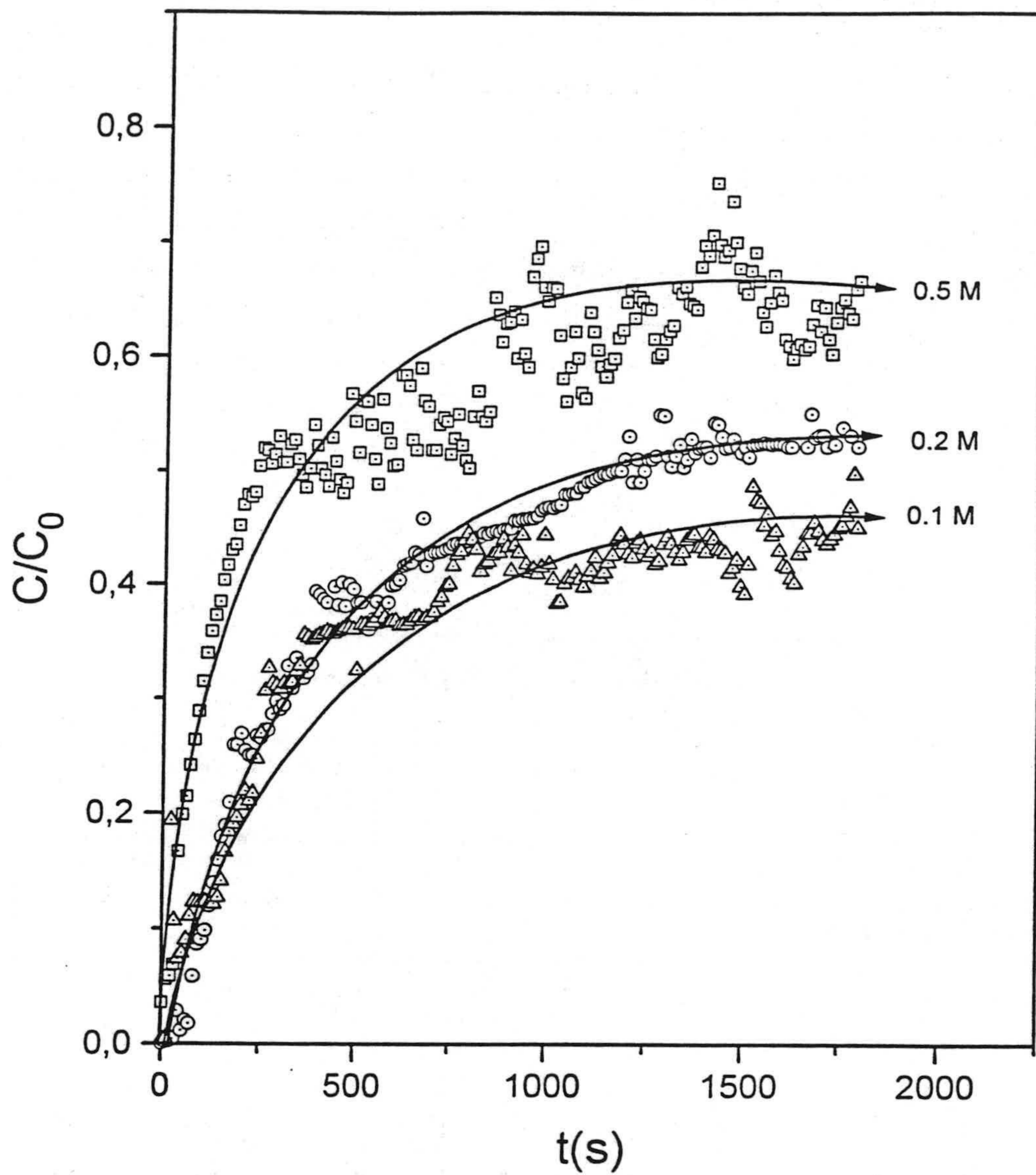


Fig.IV.5.10. Análoga a la Fig. IV.5.9 para las concentraciones más elevadas de NaCl. Se incluye la concentración 0.1 M como referencia respecto a la figura anterior.

En todas las curvas existen dos zonas bien diferenciadas: una inicial de pendiente elevada, que varía con la concentración de electrolito presente; y a continuación una zona de saturación de pendiente casi nula. La zona inicial se puede asignar a adhesión propiamente dicha, es decir, a la heterocoagulación entre calcita y substrato no recubierto, mientras que la zona de saturación puede corresponder a una deposición en multicapas de calcita. Es decir, que una vez recubierto el vidrio continúa la deposición de calcita sobre la anteriormente adherida. Para comprobar esta hipótesis hemos calculado, en primera instancia, las energías de interacción $\Delta G_{132}^{IF}(H_0)$ y $\Delta G_{131}^{IF}(H_0)$ correspondientes a las interacciones calcita-disolución-vidrio y calcita-disolución-calcita (recuérdese que IF representa la suma de las energías de interacción LW y AB). Estos datos se recogen en la Tabla IV.5.8.

Tabla IV.5.8. Energía libre de interacción (mJ/m^2) ($\pm 0.1 \text{ mJ/m}^2$) a la distancia H_0 (1.58 \AA) entre partículas de calcita (subíndice 131) y entre calcita y vidrio (subíndice 132). Se incluyen también los valores de la constante de Hamaker (A) para el sistema calcita-disolución-vidrio y calcita-disolución-calcita.

[NaCl]	ΔG_{131}^{LW}	ΔG_{131}^{AB}	ΔG_{131}^{IF}	ΔG_{132}^{LW}	ΔG_{132}^{AB}	ΔG_{132}^{IF}
10^{-4} M	-11.5	80.3	68.6	-9.5	58.0	48.6
10^{-3} M	"	57.5	45.9	"	46.0	36.5
10^{-2} M	"	52.1	40.5	"	41.4	31.9
10^{-1} M	"	5.29	-6.2	"	18.3	8.8
0.2 M	"	-14.9	-25.7	"	1.9	-7.6
0.5 M	"	-2.0	-13.5	"	-11.3	-20.7
$A_{131} = 1.09 \times 10^{-21} \text{ J}$			$A_{132} = 8.87 \times 10^{-21} \text{ J}$			

Como se puede comprobar, para $[\text{NaCl}] \leq 10^{-2} \text{ M}$ la interacción calcita-vidrio, a la distancia H_0 , es menos desfavorable que la interacción calcita-calcita (v. los valores de ΔG_{ijk}^{IF}), lo que justificaría que la deposición en multicapas sea menor que la que se puede producir para las concentraciones más elevadas; e incluso que no ocurra tal deposición en multicapas, como se puede ver para 10^{-4} M ($C/C_0 \approx 1$, para $t > 1000 \text{ s}$). Por el contrario, para $[\text{NaCl}] > 10^{-2} \text{ M}$, los valores de $\Delta G_{131}^{IF}(H_0)$ y de $\Delta G_{132}^{IF}(H_0)$ indican que es más favorable la coagulación entre partículas de calcita que la heterocoagulación calcita-vidrio. Debe producirse, por tanto, una deposición en multicapas desde los instantes iniciales de flujo de suspensión a través de la columna de vidrio. No obstante, como se puede apreciar en la Fig. IV.5.10, los valores de C/C_0 crecen al aumentar la concentración de NaCl, lo que podría indicar en principio una menor deposición, aunque la coagulación sea progresivamente más favorable. Sin embargo, debemos tener en cuenta que al coagular las partículas de calcita desde el tiempo inicial la absorbancia medida aumenta considerablemente. Según la teoría de dispersión de luz de Rayleigh, la turbidez de una suspensión es proporcional al cuadrado del volumen de las partículas, mientras que depende de la primera potencia del número de partículas por unidad de volumen (BIJSTERBOSCH, 1987). Si las partículas de calcita coagulan, formando dímeros, trímeros, etc., la absorbancia óptica de la suspensión aumenta considerablemente, tanto más rápidamente cuanto más intensa sea la coagulación. En definitiva, los aumentos de C/C_0 ($\equiv A/A_0$) observados al comparar entre las mayores concentraciones de NaCl *no* son consecuencia de una menor deposición, sino más bien de un aumento progresivo de la absorbancia por coagulación al aumentar la $[\text{NaCl}]$, lo que enmascara las variaciones reales en la deposición de calcita en multicapas.

A partir de los datos experimentales situados en la pendiente inicial ($t \leq 750 \text{ s}$) de las curvas C/C_0-t se puede obtener el flujo de partículas coloidales hacia el colector, j_{exp} (v. ecuación en § IV.4,b2) en función de la concentración de electrolito, que presentamos en la Fig. IV.5.11. En esta figura se recogen también los valores de j_{th} calculados según la teoría de Levich mediante la Ec. [IV.3.3], para los cuatro modelos de flujo (Happel, Kuwabara, Darcy y Brinkmann) a

través de un colector formado por esferas empaquetadas que describimos en el Cap. III (Apartado III.3).

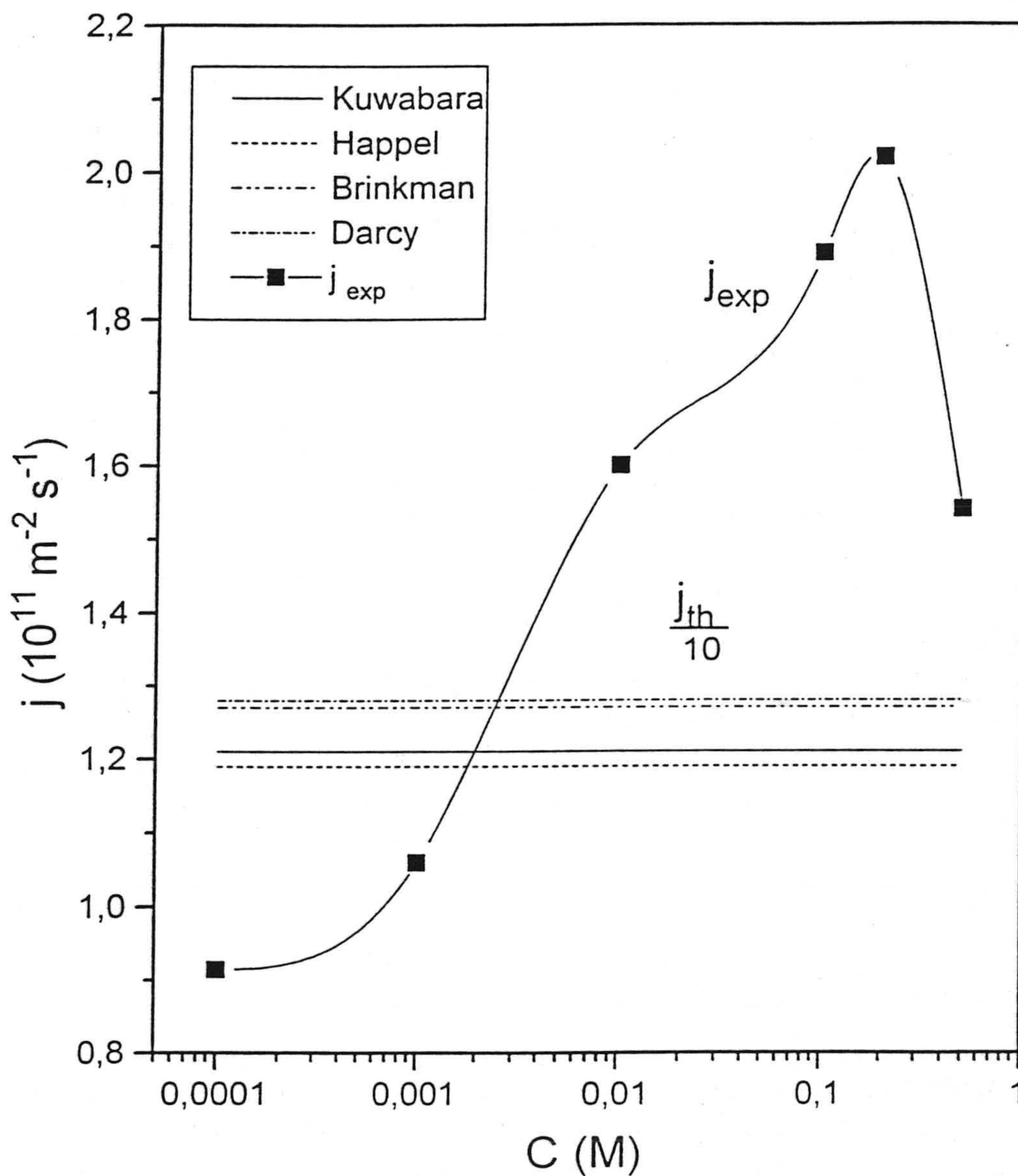


Fig. IV.5.11. Flujo de partículas de carbonato cálcico sobre colector de vidrio empaquetado en función de la concentración de NaCl en disolución. j_{exp} : flujo experimental; j_{th} : flujo teórico previsto por la teoría de Levich, para los cuatro modelos de flujo que se indican.

Hemos de observar que el flujo experimental, en todo el intervalo de concentración estudiado, es del orden de diez veces inferior al teórico, calculado para cualquiera de los cuatro modelos de flujo a través de la packed bed. Además, j_{th} no depende de la concentración, puesto que el modelo de Levich (para $Pe < 10^2$) establece que la intensidad de las interacciones interfaciales no influye sobre la cantidad adherida. Por el contrario, nuestros resultados experimentales indican que existe una influencia importante de la concentración de electrolito, o lo que es lo mismo, que depende de las fuerzas interfaciales en juego. Así, j_{exp} aumenta monótonamente hasta $[NaCl]=0.2$ M, para después disminuir en 0.5 M.

Para interpretar la variación del flujo experimental hemos calculado la energía de interacción interfacial total en función de la distancia, H , entre las superficies de calcita y vidrio (ΔG_{132}), o bien entre las superficies de dos partículas de calcita (ΔG_{131}). Los correspondientes diagramas de energía de interacción se muestran en las Figuras IV.5.12 y IV.5.13. En ambas hemos reflejado la energía de interacción calculada según el modelo DLVO (diagrama superior) y mediante el modelo DLVO extendido (que incluye adicionalmente la interacción de tipo ácido-base) (diagrama inferior).

La comparación entre los resultados experimentales de cinética de adhesión (Fig. IV.5.11) y las predicciones termodinámicas sobre heterocoagulación u homocoagulación (que se representan en las Figs. IV.5.12 y 13, respectivamente), la hemos realizados en términos de los "factores de estabilidad".

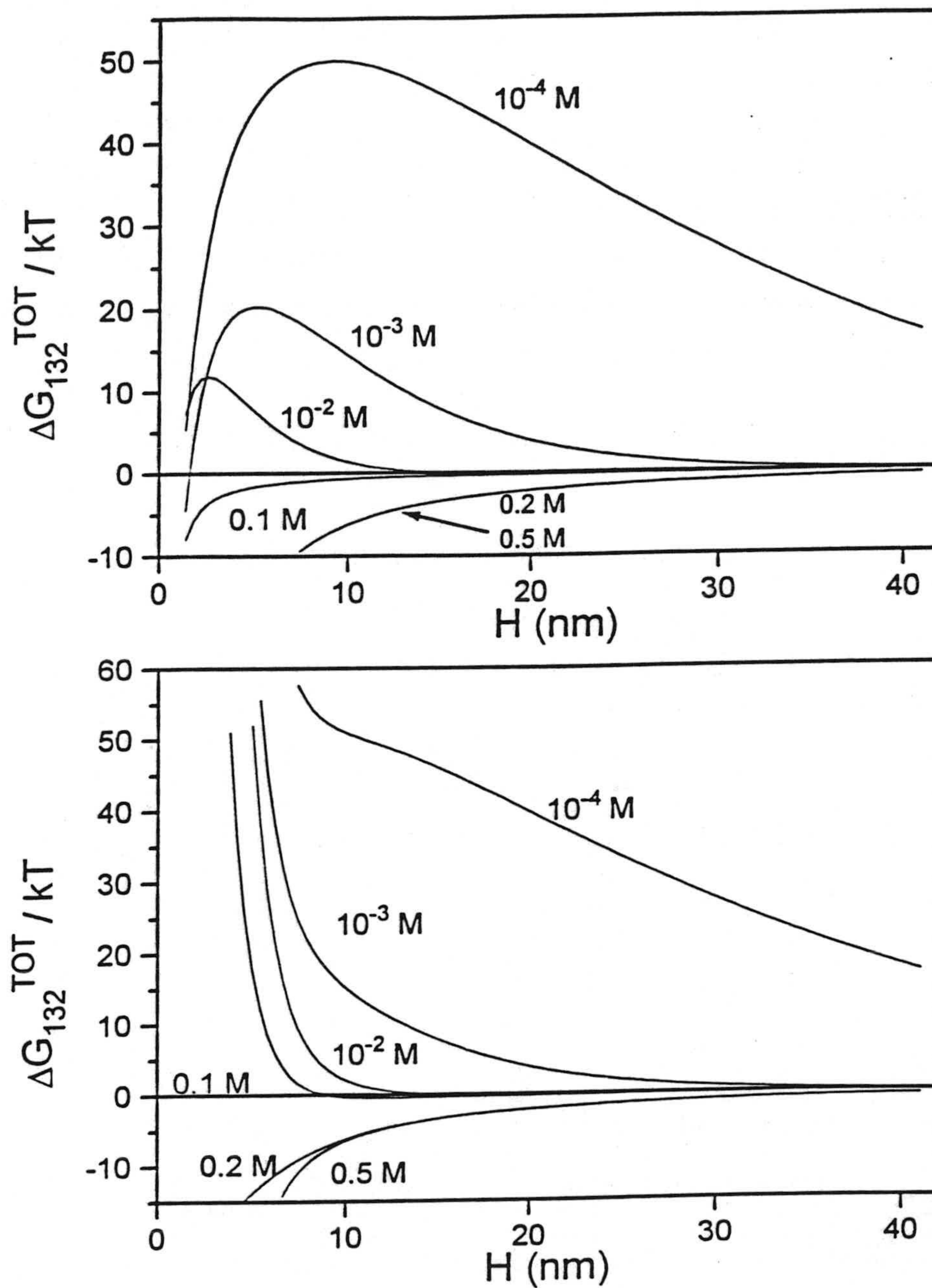


Fig. IV.5.12. Diagrama de energía libre de interacción calcita-vidrio (colector packed bed) en función de la distancia entre las superficies sólidas, para distintas concentraciones de NaCl. Superior: modelo DLVO; inferior: DLVO extendido.

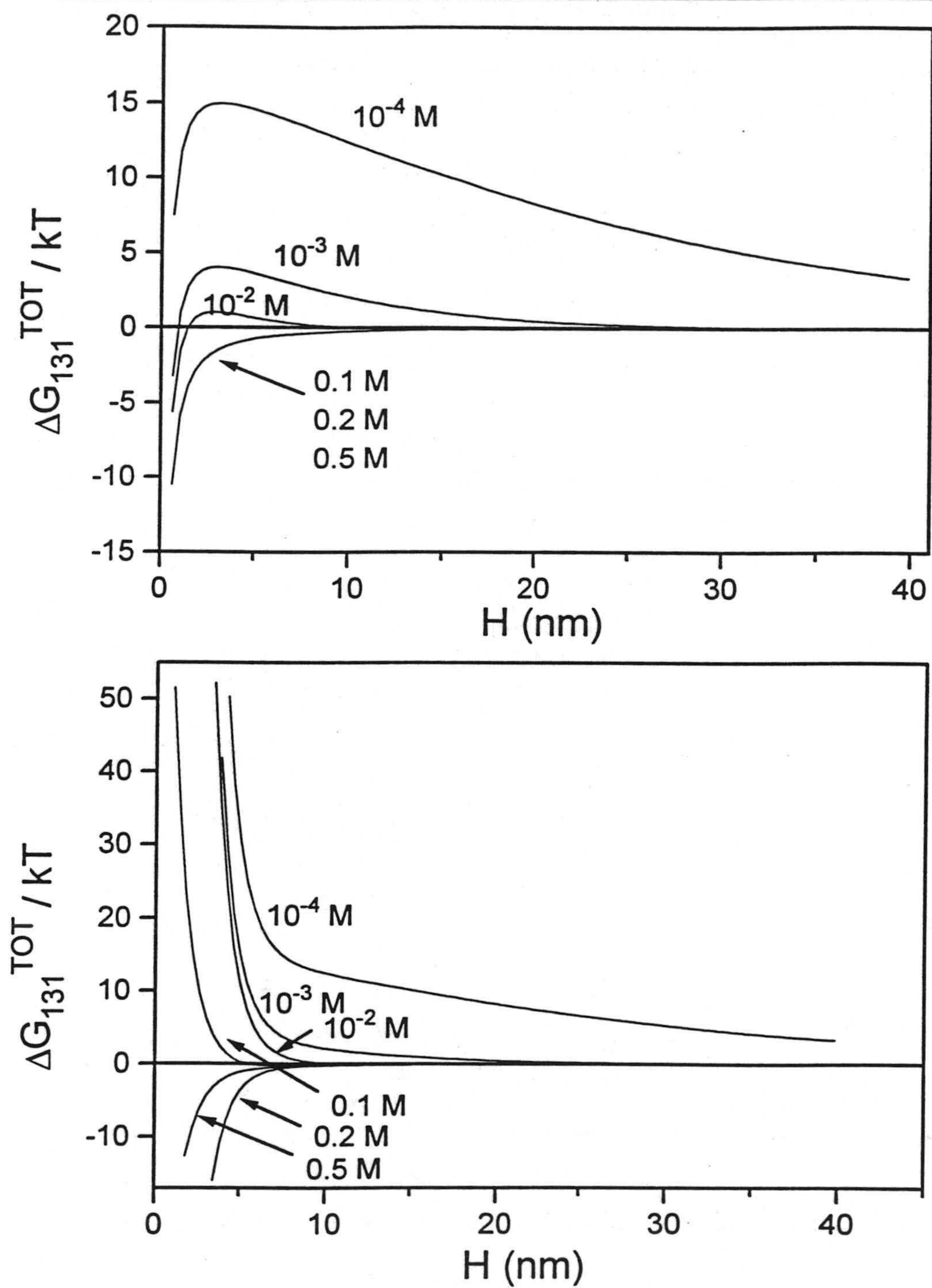


Fig. IV.5.13. Diagrama de energía libre de interacción total análogo al de la figura IV.4.12, entre superficies de dos partículas de calcita.

En general en cualquier proceso de homo o heterocoagulación que tiene lugar en una dispersión coloidal, el factor de estabilidad, W , se define (HUNTER, 1987; OVERBEEK, 1952):

$$W = \frac{\text{Número de colisiones entre partículas}}{\text{Número de colisiones que producen homo o heterocoagulación}} \quad [\text{IV.5.2}]$$

En los procesos de deposición, desde fase dispersa, de partículas coloidales sobre substrato sólido, se utiliza un factor de estabilidad experimental (W_{exp}), definido como el cociente entre el número de partículas, por unidad de superficie y tiempo, que alcanzan la superficie del colector en las condiciones de sumidero perfecto (teoría de Levich), y las que efectivamente quedan depositadas sobre el colector en las condiciones experimentales de trabajo ($W_{exp} = j_{th} / j_{exp}$). Este factor, inverso de la eficiencia de colisión, puede usarse en la discusión de los fenómenos de agregación coloidal o, como en este trabajo, de adhesión de partículas coloidales sobre substratos sólidos. De esta forma, cuanto mayor sea W_{exp} , más estable es el sistema disperso, y por ello menor será la agregación (adhesión) producida.

Por otra parte, es posible estimar el valor del factor de estabilidad teórico para procesos de homo y heterocoagulación, a partir de los planteamientos de la teoría clásica DLVO. Según esta, para coagulación entre partículas esféricas de radio a , el factor de estabilidad se puede expresar según la conocida expresión de Fuchs (HUNTER, 1987 y 1993; OVERBEEK, 1952):

$$W_{homo} = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{\Delta G_{131}}{kT}\right) \frac{dr}{r^2} \approx \frac{1}{2\kappa a} \exp\left(\frac{\Delta G_{131 \text{ máx}}}{kT}\right) \quad [\text{IV.5.3}]$$

donde el subíndice "máx" se refiere al valor máximo de la curva de energía de interacción y r es la coordenada radial medida desde el centro de la partícula coloidal.

Análogamente, para heterocoagulación, según la teoría DLVO, se puede

estimar el factor de estabilidad teórico para difusión de partículas en un campo de fuerzas potencial (HULL y KITCHENER, 1969) según:

$$W_{hetero} = 1 + \frac{1}{\delta} \int_A^B \exp\left(\frac{\Delta G_{132}}{kT}\right) dH \approx 1 + \frac{\delta_2}{\delta} \left[\frac{\exp(\Delta G_{132_{m\acute{a}x}}/kT) - 1}{\Delta G_{132_{m\acute{a}x}}/kT} \right] \quad [IV.5.4]$$

Los límites A y B se corresponden, respectivamente, a la distancia en que la concentración de la suspensión es $C = C_0$ (lejos del colector), aproximadamente igual al recorrido medio total de una partícula por difusión ($\delta \approx 1\mu\text{m}$) y a la distancia en que se encuentra el máximo de energía de interacción ($\delta_2 \approx 5\text{ nm}$; v. Fig. IV.5.12, superior); por tanto el cociente $\delta_2/\delta \approx 5 \times 10^{-3}$.

En la Tabla IV.5.8 recogemos los valores de W_{exp} , calculados a partir de los datos que aparecen en la Fig. IV.5.11, tomando para j_{th} los valores previstos por el modelo de flujo de Happel. También se indican los valores máximos de energía de interacción, tanto en homo como heterocoagulación, según el modelo DLVO; y, finalmente, los correspondientes valores de energía de interacción previstos por el modelo DLVO extendido a una distancia $H \approx 5\text{ nm}$.

A la vista de esta tabla podemos hacer los siguientes comentarios:

(i) Como se puede observar, los valores de W_{exp} decrecen al aumentar la concentración de electrolito, en un intervalo entre 13 y 6. Esta tendencia coincide con la de variación de los valores de energía de interacción tanto en homo como en heterocoagulación. Tanto la teoría DLVO clásica como la extendida parecen explicar cualitativamente la variación del factor de estabilidad experimental. Se puede ver como las barreras de energía potencial existentes para coagulación son algo menores que para heterocoagulación. Sin embargo, para predecir cuál de los dos fenómenos es más probable, es más conveniente calcular los factores de estabilidad teóricos dados por las Ecs. IV.5.3 y IV.5.4. Veamos a continuación los resultados más significativos de estos cálculos.

Tabla IV.5.8. Factores de estabilidad experimentales y valores de energía de interacción máxima (modelo DLVO) y de energía de interacción a una distancia de 5 nm (modelo DLVO extendido), en homo (131) y heterocoagulación (132), para las distintas concentraciones de electrolito utilizadas. Los valores de energía están dados en unidades de kT.

[NaCl]	W_{exp}	$\Delta G_{132,m\acute{a}x}$ DLVO	ΔG_{132} DLVO-Ext	$\Delta G_{131,m\acute{a}x}$ DLVO	ΔG_{131} DLVO-Ext
10^{-4}	13.0	50	≥ 60	15	30
10^{-3}	11.2	20	60	4	15
10^{-2}	7.4	12	51	1	11
10^{-1}	6.3	<0	18	<0	0
0.2	5.9	<0	<0	<0	<0
0.5	7.7	<0	<0	<0	<0

(ii) Para $[NaCl] > 10^{-2}$ M no existe barrera de energía ni en homo ni en heterocoagulación y, en consecuencia, los factores de estabilidad W_{hetero} y W_{homo} son ≈ 1 (la teoría predice que la eficacia de las colisiones es total, es decir, todas las partículas que interaccionan, se agregan), mientras que el experimental es $W_{exp} \sim 6$ (es decir, la eficacia de las colisiones es 1/6). No existe, por tanto, una discrepancia cuantitativa muy grande. La adhesión se producirá en forma de agregados de partículas de calcita.

(iii) Para $[NaCl] = 10^{-2}$ M: las barreras de energía son de 12 kT (heterocoagulación, DLVO) o de 1 kT (homocoagulación, DLVO). Los correspondientes valores de los factores de estabilidad teóricos son $W_{hetero} = 10^{1.8}$ y $W_{homo} \approx 1$, frente al valor $W_{exp} = 7.4$. Tampoco están muy alejadas las predicciones teóricas de los resultados experimentales. Podemos decir, de nuevo, que la calcita adherida estará formando agregados sobre la superficie del vidrio.

(iv) No ocurre lo mismo para $[\text{NaCl}] < 10^{-2}$ M. En este caso los valores teóricos para homo y heterocoagulación son de varios órdenes de magnitud superiores al experimental ($\approx 11-13$). Tenemos una discrepancia cuantitativa considerable entre predicciones teóricas y valores experimentales.

Otros autores han llegado anteriormente a conclusiones similares. Así, según HULL y KITCHENER (1969), las discrepancias entre las predicciones de la teoría de estabilidad coloidal y los resultados experimentales se podrían justificar por dos razones: primero, la existencia de rugosidades superficiales sobre el colector, que implican que éste no se puede considerar como un plano homogéneo, sino que posee radios de curvatura finitos en algunas zonas que modificarían apreciablemente los valores de los factores de estabilidad teóricos calculados. La segunda razón es la existencia de heterogeneidades superficiales, es decir, zonas con características superficiales considerablemente diferentes respecto los valores medios de tensión superficial y potencial zeta que hemos considerado en nuestros cálculos, lo que puede favorecer la adhesión sobre estos sitios más activos, muy por encima de lo que prevén las teorías de estabilidad coloidal. Más recientemente, en un trabajo del grupo de Matijevic (KIHIRA y cols., 1992), se argumenta que las grandes diferencias entre los valores de W_{exp} y $W_{homo (hetero)}$ (calculando, estos últimos, incluso mediante las más recientes expresiones teóricas debidas a OVERBEEK, 1990) pueden tener su origen en la hipótesis implícita de que la carga superficial se encuentra uniformemente distribuida sobre las superficies, lo que no ocurre necesariamente en los sistemas reales. KIHARA y cols. (1992) han propuesto un modelo de cálculo de los factores de estabilidad, en el que se considera una distribución discreta de la carga superficial; la comparación en este caso con los factores de estabilidad experimentales muestra un mayor grado de acercamiento, aunque los valores teóricos predichos se mantienen aún por encima de los experimentales.

Asimismo, en una reciente revisión, ELIMELECH (1996) argumenta que la deposición de partículas coloidales parece ser extremadamente sensible a la existencia de heterogeneidades de carga superficial, lo que justificaría las

discrepancias respecto a las predicciones teóricas de la teoría DLVO. Es más, las últimas aportaciones (JOHNSON y ELIMELECH, 1995) justifican la variación de la velocidad de deposición con el transcurso del tiempo, en presencia de barreras repulsivas entre adherente y substrato, (v. cambio de pendiente en las curvas C/C_0 vs. t , Figs. IV.5.9 y 10) como consecuencia del llamado "fenómeno de bloqueo". Este consiste en la oclusión progresiva de un colector poroso, como consecuencia de la acumulación de partículas sobre los sitios superficiales activos, energéticamente más favorables a la adhesión. Este fenómeno que, en términos más clásicos, se correspondería con una filtración progresiva de la suspensión conforme se va ocupando el substrato, podría justificar los valores considerablemente menores de W_{exp} (deposición más elevada) respecto a los teóricos, especialmente para las fuerzas iónicas más bajas que nosotros hemos utilizado. Sin embargo, las teorías hasta ahora enunciadas para el fenómeno de bloqueo del colector aún están lejos de suministrar resultados satisfactorios, por lo que sólo es posible quedarnos por ahora en explicaciones cualitativas. Según ELIMELECH (1996), mientras que el fenómeno de bloqueo y sus efectos sobre la dinámica del transporte y deposición en sistemas modelo eluda nuestra comprensión estaremos lejos de poder explicar cuantitativamente los fenómenos asociados con la adhesión de partículas coloidales.

IV.6 . Conclusiones.

Nuestro estudio de la adhesión de partículas de carbonato cálcico dispersas en medio acuoso sobre placa de vidrio rotatoria demuestra que las condiciones hidrodinámicas son determinantes en el proceso de adhesión. Así, la variación del flujo de partículas con la temperatura o la velocidad de rotación resultan adecuadamente reproducidas, al menos cualitativamente, por el modelo de Levich en los intervalos en los que se mantiene un régimen de flujo laminar.

Dado que la fuerza iónica del medio utilizada en los experimentos sobre colector de placa rotatoria es relativamente elevada, la interacción electrostática

existente no ejerce un efecto significativo, de modo que los resultados pueden explicarse esencialmente como consecuencia de las interacciones de tipo Lifshitz-van der Waals y ácido-base. Existe un acuerdo cualitativo razonable entre la adhesión experimental y la energía total de interacción, obtenida a partir de las medidas de las tensiones superficiales de calcita y vidrio, para diferentes concentraciones de CaCl_2 y MgCl_2 .

Si se tiene en cuenta la energía de interacción interfacial total existente entre ambos materiales, en los dos tipos de colectores ensayados, es posible justificar cualitativamente las diferencias entre los resultados experimentales de adhesión y los predichos teóricamente, así como el efecto que produce la adición de electrolitos.

El fenómeno de deposición sobre colectores tipo lecho poroso parece considerablemente más complejo que el de una simple hetero y/o homocoagulación entre materiales superficialmente homogéneos; se hace necesario disponer de teorías adecuadas sobre la distribución de heterogeneidades superficiales y sobre los fenómenos de bloqueo del colector para alcanzar una explicación cuantitativa satisfactoria del proceso global de deposición de partículas coloidales transportadas por el medio acuoso.

IV.7. Bibliografía.

ADAMCZYK, Z., SIWEK, B. ZEMBALA y M. WARSZYNSKI, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 578 (1989).

ADAMCZYK, Z. y POMIANOWSKI, A., *Powder Technol.*, **27**, 125 (1980).

ADAMCZYK, Z. y VAN DEN VEN, T. G. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 340 (1981).

ADAMCZYK, Z., DABROS, T., CZARNECKI, J. Y. y VAN DEN VEN, T. G. M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **19**, 183 (1983).

BIJSTERBOSCH, B. H. *Stability of solid/liquid dispersion*. (Tadros, Th. F. Ed.), Cap. 4, 91-108. Academic Press, Londres (1987).

CHAN, D. Y. C., MITCHELL, D. J., NINHAM, B. W. y PAILTHORPE, B. A., Water. F. Franks (Ed). Plenum. New York p. 239-279 (1979).

CHIBOWSKI, E., *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. (Ed. Mittal, K.L.). VSP. Utrecht. Holanda (1993).

CHIBOWSKI, E., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 1069 (1992).

CHIBOWSKI, E., *Mater. Chem. Phys.*, **38**, 49 (1994a).

CHIBOWSKI, E., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 1195 (1993a).

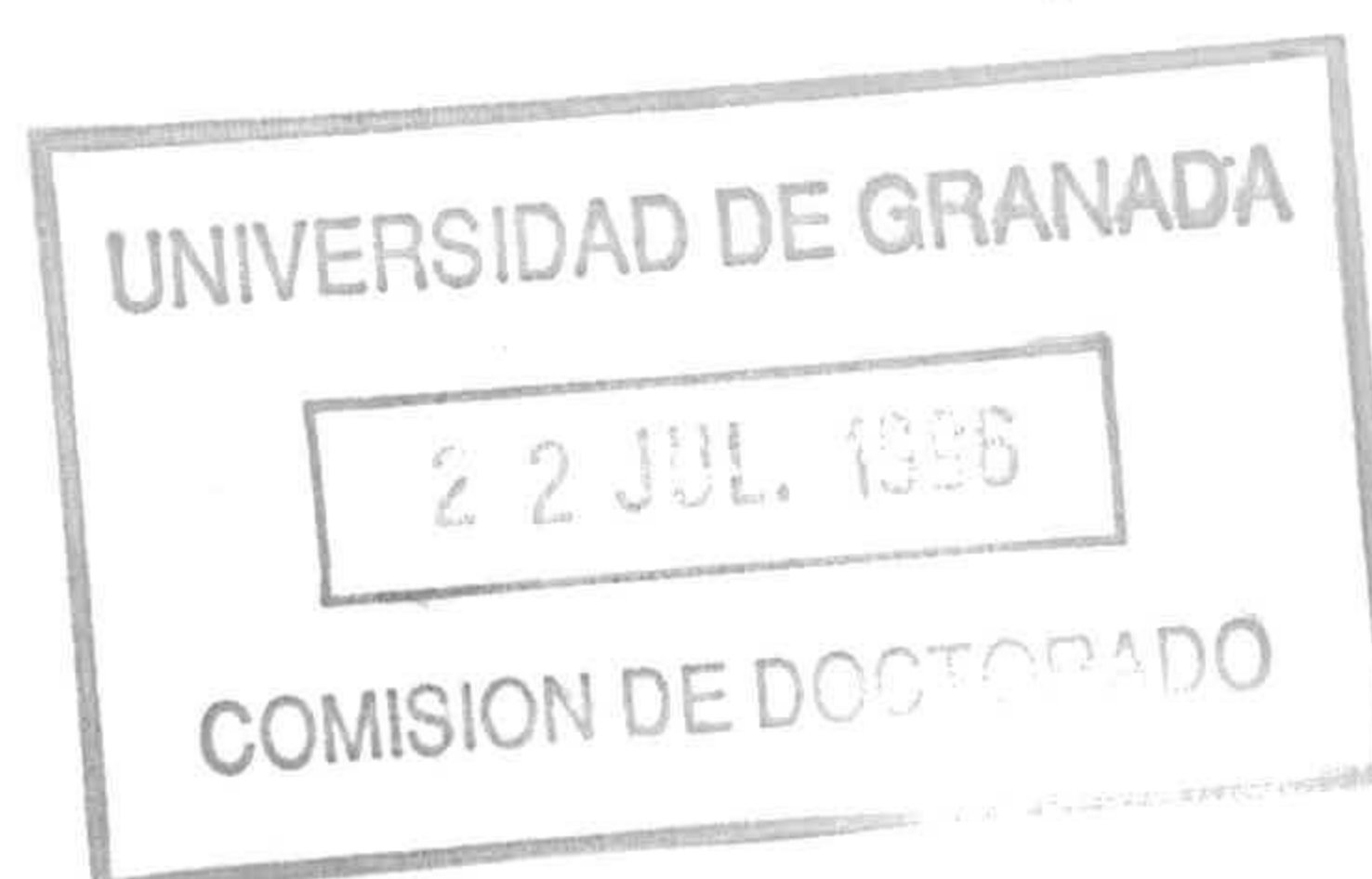
CHIBOWSKI, E., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Langmuir*, **9**, 330, (1993b).

CHIBOWSKI, E., HOLYSZ, L., *Langmuir*, **8**, 710, (1992).

CHIBOWSKI, E., KERKEB, M. L. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Langmuir* **9**, 2491 (1993).

DERJAGUIN, B. V., TOPOROV, J. U. P., ALEINIKOVA, I. N., y BURTAGAPANOVIC, L. N., *J. Adhesion* **4**, 65 (1972).

DURÁN, J. D. G., Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1994).



DURÁN, J. D. G., GUINDO, M. C., DELGADO, A. V. y GONZALEZ-CABALLERO, F., *Langmuir* **11**, 3648 (1995).

DURÁN, J. D. G., ONTIVEROS, A., DELGADO, A. V., CHIBOWSKI, E. y GONZALEZ-CABALLERO, F., *J. Adh. Sci. Technol.*, en prensa (1996).

DURÁN, J. D. G., ZURITA, L., GUINDO, M. C., DELGADO A. V. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *App. Surface Sci.* **81**, 1 (1994).

ELIMELECH, M., *J. Colloid Interface Sci.* **164**, 199 (1994).

ELIMELECH, M., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **107**, 1-56 (1996).

GIESE, R. F., COSTANZO, P. M. y VAN OSS, C. J., *Phys. Chem. Miner.* **17**, 64 (1991).

GOOD, R. J. *Contact Angle, Wettability and Adhesion.* (Ed. Mittal, K.L.). VSP, Utrecht, Holanda, (1993).

GOOD, R. J., *J. Colloid Interface Sci.* **42**, 473 (1973).

GOOD, R. J. y LIN, N. Y., *J. Colloid Interface Sci.* **54**, 52 (1976).

HIGASHITANI, K., KAGE, A., KATAMURA, S., IMAI, K. y HATADE, S., *J. Colloid Interface Sci.* **156**, 90 (1993).

HOGG, R., HEALY, T. W. y FUERSTENAU, D. W., *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1638 (1966).

HOLYSZ, L. y CHIBOWSKI, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 245 (1994)

HOLYSZ, L., CHIBOWSKI, E., WÓJCIK, W., BUSCH, K. W. y BUSCH, M. A., *J. Adhesion Sci. Technol.* **8**, 181 (1994).

HULL, M. y KITCHENER, J. A. *Trans. Faraday Soc.* **65**, 3090 (1969).

HUNTER, R. J., *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press. USA Clarendon Press (1987).

HUNTER, R. J., *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford Science Publications. Oxford University Press. Oxford, (1993).

ISRAELACHVILI, J., *Intermolecular and Surface Forces*, 2^a Ed., cap. 13. Academic Press, New York (1992).

JANCZUK, B., CHIBOWSKI, E., BIALOPIOTROWICZ, T. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Colloids and Surfaces*, **35**, 41, (1989).

JANCZUK, B., CHIBOWSKI, E. y BIALOPIOTROWICZ, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 533, (1984).

JANCZUK, B., CHIBOWSKI, E. y BIALOPIOTROWICZ, T., *Mater. Chem. Phys.*, **15**, 489, (1987).

JOHNSON, P. R., y ELIMELECH, M., *Langmuir.*, **11**, 801 (1995).

KALLAY, N. y MATIJEVIC, E., *J. Colloid Interface Sci.* **83**, 1 (1981).

KALLAY, N. y MATIJEVIC, E., *Colloids Surfaces* **39**, 167 (1989).

KERKEB, M. L., Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1993).

KIHIRA, H., RYDE, N. y MATIJEVIC, E., *Colloids Surfaces* **64**, 317 (1992).

KIHIRA, H., RYDE, N. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 2379 (1992).

KOLAKOWSKI, J. E. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 65-78 (1979).

LASKOWSKI, J. S. y PUGH, R. J., en: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, (J.S. Laskowski and J. Ralston Eds). p.115. Elsevier. Amsterdam (1992).

MARSHALL, J. K. y KITCHENER, J. A., *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 342 (1966).

NEUMANN, A., GOOD, R. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 341,(1972).

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

OVERBEEK, J. Th. G., *Colloids Surfaces*, **51**, 61, (1990).

OVERBEEK, J. Th. G., *Colloid Science*, Vol. 1, H. R. Kuyt (Ed.). Elsevier, Amsterdam (1952).

PASHLEY, R. J. *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, (J.S. Laskowski and J. Ralston Eds). p. 97. Elsevier, Amsterdam (1992).

PRIVMAN, V., KALLAY, N., MATIJEVIC, E. y HAQUE, J., *J. Adhesion. Sci. Technol.* **4**, 221 (1990).

CAPÍTULO V.
ADHESIÓN DE SULFURO DE ZINC SOBRE
VIDRIO



V.1. Introducción.

El interés del estudio de la adhesión de sulfuro de zinc sobre sustratos sólidos reside en que el ZnS es un material semiconductor habitualmente utilizado para fabricar pantallas electroluminiscentes (SCHLAM, 1973; NICOLAU y cols., 1990), o bien como pigmento blanco por su elevada opacidad (PARKER, 1965), e incluso en la purificación de aguas, dada su gran capacidad de adsorción de contaminantes que contienen metales pesados (WILHELMY y MATIJEVIC, 1984).

Para utilizarlo en dispositivos fosfoluminiscentes, se suele depositar sobre diversos sustratos, entre ellos vidrio. Uno de los métodos más utilizados para depositar materiales semiconductores sobre sustratos sólidos es el de deposición a partir de una suspensión acuosa ("Chemical Bath Deposition") (SUNTOLA, 1993). Adicionalmente, la eficacia de los dispositivos fosfoluminiscentes, tanto por sus características eléctricas como el brillo de las pantallas resultantes, resulta notablemente incrementada cuando el semiconductor está constituido por partículas coloidales de tamaño y forma homogéneos (CHOU y WU, 1991; FARIA, 1988). Todo ello justifica la aplicabilidad del estudio de la adhesión de partículas de ZnS, homogéneas en forma y tamaño, sobre vidrio. Nos hemos interesado especialmente en el efecto que produce sobre la adhesión la modificación en las características eléctricas y termodinámicas superficiales de los materiales implicados.

Las características del trabajo que se describe en el presente capítulo son:

(i) las partículas coloidales del adherente (ZnS) han sido sintetizadas en forma esférica y con tamaño homogéneo.

(ii) El sustrato utilizado está formado por partículas de vidrio, de mucho mayor tamaño que las de ZnS, empaquetadas en el interior de un capilar cilíndrico de vidrio, similar al descrito en el capítulo

anterior.

(iii) Las variables sobre las que actuaremos son: el pH (en el intervalo 4-10), la fuerza iónica del medio acuoso (entre 0.1 y 10 mM) y el efecto de la valencia del catión presente en disolución (entre +1 y +3).

(iv) Compararemos, una vez más, los resultados experimentales de adhesión (expresados como densidad de flujo experimental, j_{exp}) con los previstos por la teoría cinética de Levich-Smoluchowski (j_{th}), y justificaremos las discrepancias encontradas como consecuencia de las variaciones en la intensidad de las fuerzas interfaciales en juego, a la luz de los modelos DLVO y DLVO generalizado.

V.2 . *Materiales y métodos experimentales.*

a) Materiales.

Los electrolitos utilizados (NaCl, CaCl₂, MnCl₂ y La(NO₃)₃) son de calidad analítica (Merck). Las partículas de vidrio que se utilizan en el colector como substrato adsorbente se obtuvieron por trituración de esferas de vidrio de 2 mm de diámetro (Ridel de Haën) y posterior tamizado para separar la fracción entre 180 y 200 μ m. Su superficie específica, obtenida por adsorción de mezclas N₂/He por el método B.E.T. multipunto (dispositivo Quantasorb Jr, Quantachrome, USA), es 0.11 ± 0.02 m²/g. Estas partículas se introdujeron en un capilar cilíndrico de vidrio idéntico al utilizado en el Cap. IV (longitud 6 cm, diámetro 2 mm) para conformar un lecho poroso sobre el cual se realizó la adhesión de ZnS.

El vidrio (Riedel de Haën) está compuesto por un silicato aluminico potásico, como muestra el análisis por E.D.X. (v. Fig. IV.4.1).

Las medidas de electroforesis del vidrio en presencia de distintos electrolitos y en función del pH se realizaron después de someter al vidrio a un proceso de limpieza como el descrito en el capítulo anterior (§ IV.4a).

Las partículas de sulfuro de zinc utilizadas como adherente se obtuvieron mediante un proceso de síntesis (propuesto por WILHELMY y MATIJEVIC, 1984), por reacción entre nitrato de zinc y tioacetamida a pH ácido; la tioacetamida hubo de ser recristalizada previamente en benceno a ebullición antes de efectuar la reacción, pues en caso contrario la suspensión de ZnS resulta polidispersa. La ruta de síntesis detallada y la caracterización química y morfológica fue descrita anteriormente por DURÁN y cols. (1993) y DURÁN (1994). Esta síntesis permite obtener partículas esféricas de ZnS con una estrecha distribución de tamaño. El diámetro de las partículas utilizadas se obtuvo a partir de fotografías de microscopio electrónico de transmisión (TEM) y era de 320 ± 20 nm (v. Fig. V.2.1). El microanálisis por E.D.X. mostró que se trataba de sulfuro de zinc de alta pureza. Se determinó su estructura cristalina, realizando un difractograma de Rayos X por el método de Debye-Scherrer, resultando ser una muestra compuesta por microcristales de esfalerita cúbica. La superficie específica era de 43.72 ± 0.03 m²/g.

Las partículas sintéticas de ZnS, después de ser sometidas a un exhaustivo proceso de limpieza por sucesivos ciclos de centrifugación/redispersión, se almacenaron en frascos de polietileno, en oscuridad y en frigorífico, para evitar su fotodescomposición. La concentración de las suspensiones se estimó a partir de la recta de calibrado de absorbancia óptica (espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 601, longitud de onda 500 nm) que se muestra en la Fig. V.2.2. La concentración de la suspensión de entrada en la columna del colector (C_0) es de 2×10^{-4} g/cm³ (2.8×10^{19} partículas/m³).

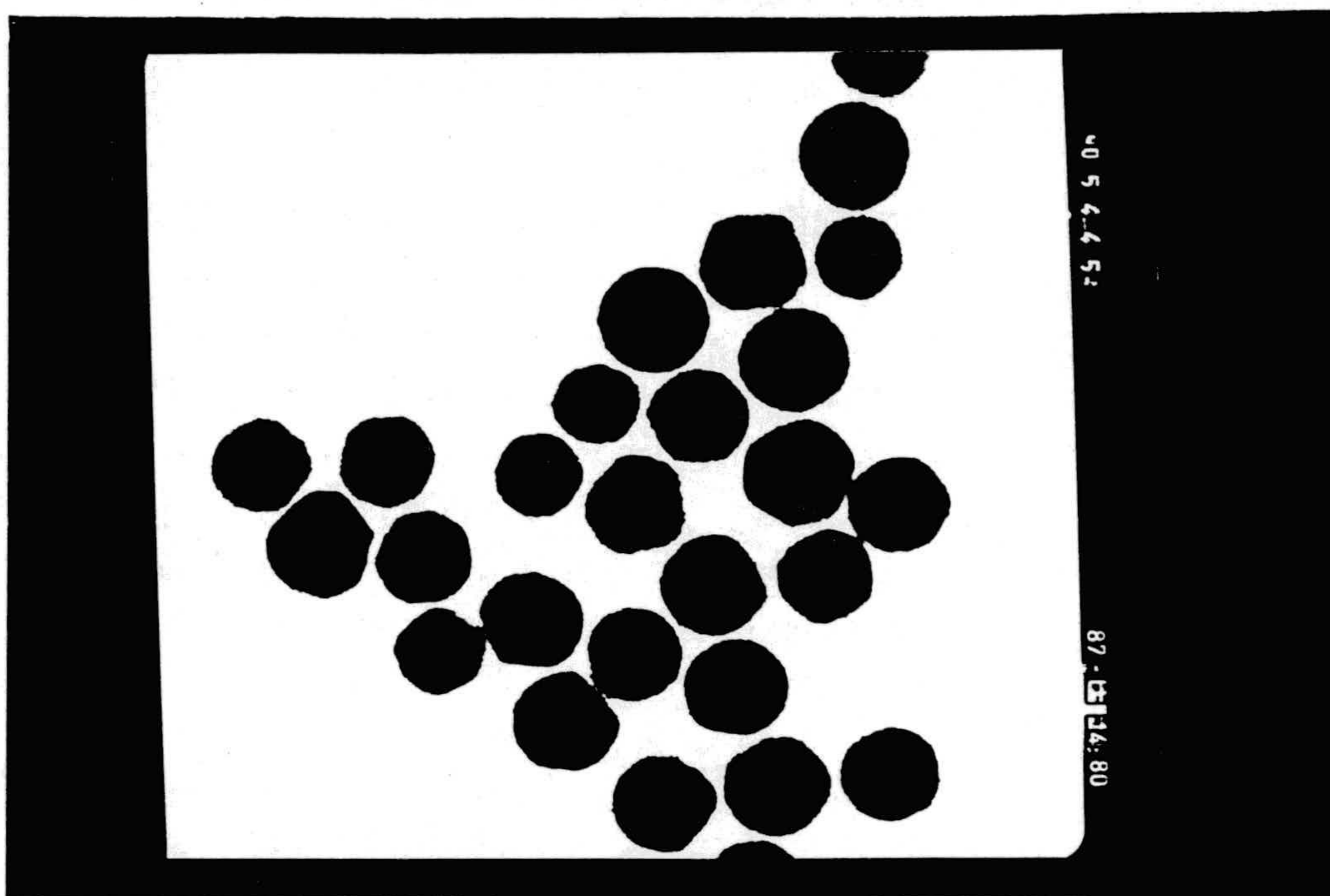


Fig. V.2.1. Fotografía obtenida por TEM de las partículas sintéticas de ZnS utilizadas en los experimentos de adhesión.

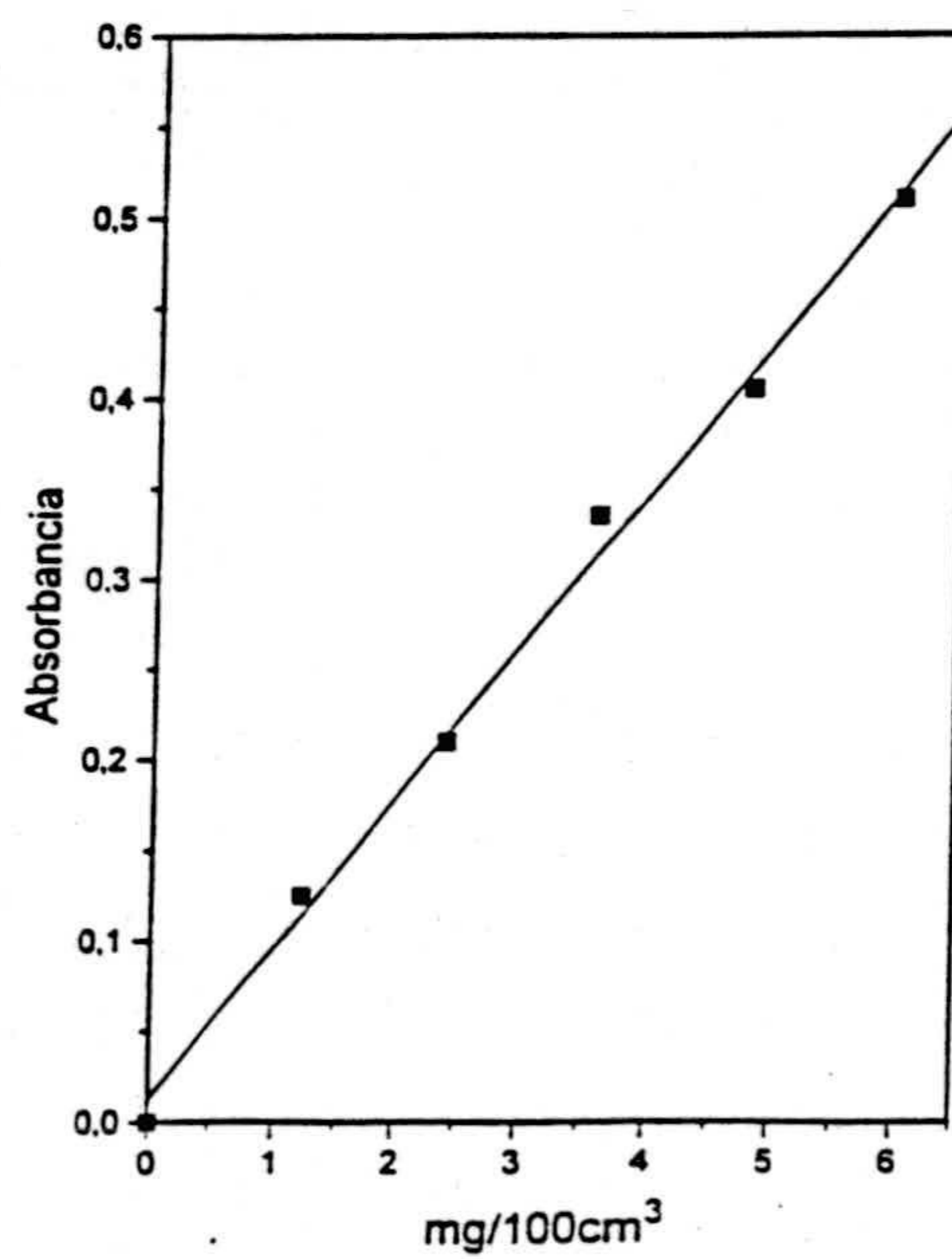


Fig. V.2.2. Recta de calibrado de absorbancia en función de la concentración de las suspensiones de sulfuro de zinc.

b) Métodos experimentales.

El potencial zeta de las partículas de vidrio y sulfuro de zinc para distintas concentraciones de electrolito en disolución se obtuvo a partir de medidas de movilidad electroforética en un dispositivo Malvern Zeta-Sizer 2c, mediante un procedimiento similar al descrito en el Cap. IV (§ IV.4). También se realizaron a 25 °C y el error relativo de las medidas de movilidad electroforética es $\leq 5 \%$.

Las componentes de la tensión superficial del vidrio se determinaron por medida del ángulo de contacto formado por agua, formamida y diiodometano, después de acondicionar el vidrio con las disoluciones de electrolito, por el mismo procedimiento que se describió en el Cap. IV (§ IV.4.b3). Para determinar las componentes de la tensión superficial del sulfuro de zinc se utilizó la técnica de penetración en capa fina, de modo similar a como se describió anteriormente para el carbonato cálcico (v. § IV.4.b3). Los valores de las tensiones superficiales de los líquidos utilizados en ambas técnicas se recogen en la Tabla IV.4.1.

Para los experimentos de adhesión se utilizó un colector tipo lecho poroso igual al empleado para la adhesión de calcita sobre vidrio (Cap. IV), en un dispositivo representado en la Fig. IV.4.5. Se hizo pasar a través de la columna de vidrio la suspensión de ZnS, en la que previamente se fijó el pH (4, 5.5, 8 y 10) o la concentración (0.1, 1 o 10 mM) de electrolito (NaCl, CaCl₂, MnCl₂ o La(NO₃)₃) deseada.

Las medidas de adhesión se efectuaron, de forma análoga a como describimos para la adhesión de calcita sobre vidrio (Cap. IV, § IV.4.b2), registrando los valores de absorbancia (A) de salida (medida a 500 nm) en función del tiempo, en el intervalo 0-30 min. Los resultados de las medidas se representarán como cociente de concentraciones de salida y entrada a la columna adsorbente ($C/C_0 \equiv A/A_0$) en función del tiempo, para las diferentes concentraciones de electrolito presentes en disolución. Los valores del número de partículas adheridas por unidad de superficie de vidrio y de tiempo (j_{exp}) se

obtuvieron mediante el mismo método de cálculo que mencionamos en el Cap. IV (§ IV.4.b2).

V.3. Resultados y discusión.

V.3.1. Potencial zeta de sulfuro de zinc y vidrio.

Se determinó el potencial zeta del sulfuro de zinc y del vidrio en distintas disoluciones, a partir de medidas de movilidad electroforética, utilizando el modelo de O'BRIEN y WHITE (1978). En la Fig. V.3.1 se recogen los resultados para ZnS en función del pH para $[\text{NaCl}] = 0.1, 1$ y 10 mM. Como se puede observar el punto isoeléctrico se encuentra en $\text{pH} \approx 5.5$. Las tres curvas se cortan en el mismo valor de pH, lo que indica que el NaCl se comporta como un electrolito indiferente respecto al potencial superficial. El valor del punto isoeléctrico encontrado indica que este sulfuro sintético posee un cierto grado de oxidación superficial, como pudimos demostrar en anteriores trabajos (DURÁN y cols., 1995) al comparar la composición química superficial de este sulfuro con el de ZnS comercial (Merck, Patinal), cuyo p.i.e. se encuentra a $\text{pH}=4$. La composición química superficial se determinó mediante X.P.S. ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy") demostrándose la existencia de un defecto relativo de iones S^{2-} en superficie, como consecuencia de la oxidación del sulfuro sintético en el medio de síntesis por el ácido nítrico utilizado para fijar el pH ácido, necesario para obtener las partículas esféricas monodispersas de ZnS.

En cuanto al potencial ζ del vidrio, en la Fig. V.3.2 se muestra su variación en función del pH, para concentraciones de NaCl entre 0.1 y 100 mM. El potencial zeta es negativo en todo el intervalo de pH estudiado (entre 3 y 11), siendo menor en valor absoluto cuando aumenta la fuerza iónica del medio, efecto causado por la correspondiente compresión de la doble capa producida al aumentar la concentración de electrolito indiferente.

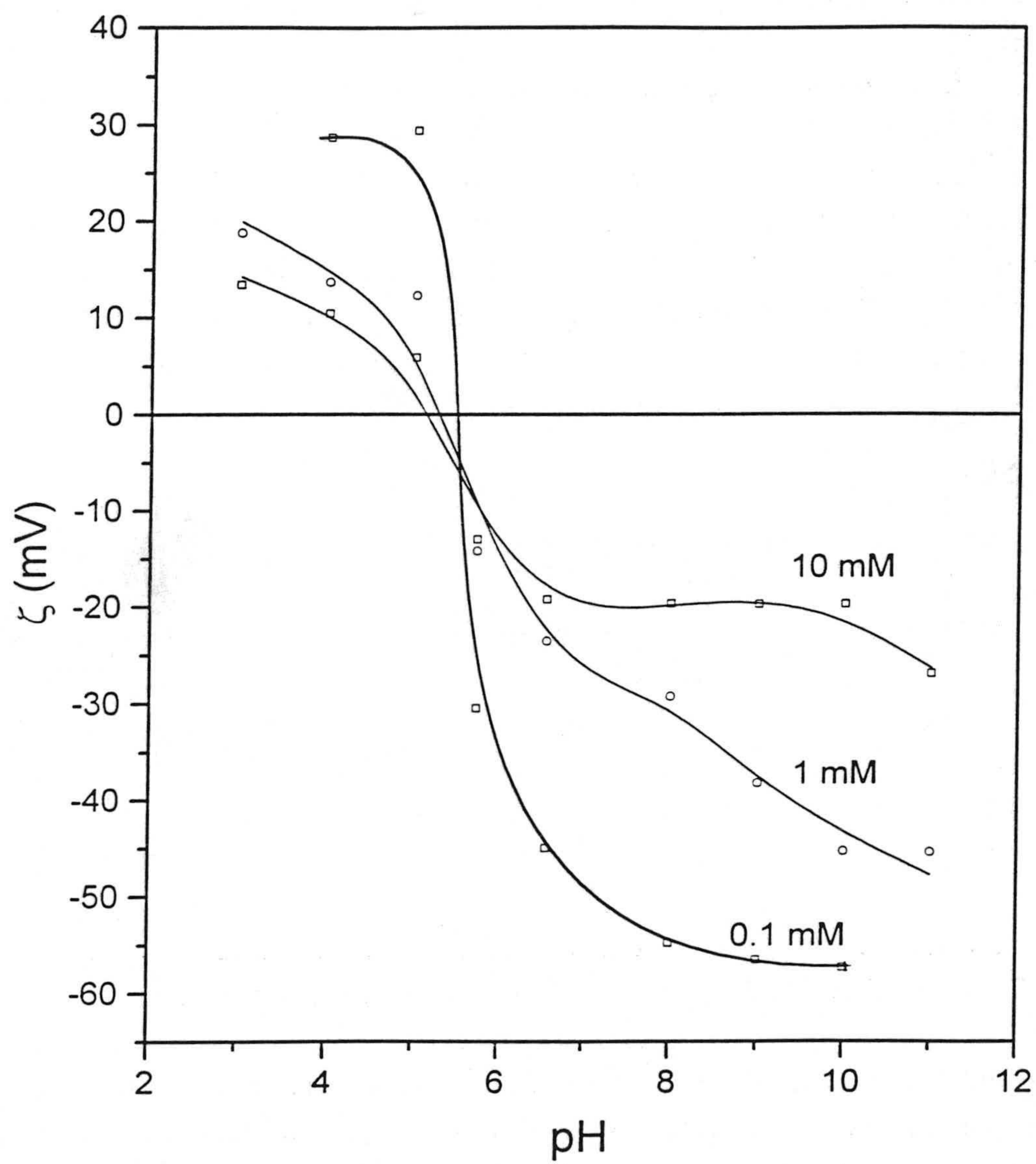


Fig. V.3.1. Potencial zeta del ZnS en función del pH para distintas fuerzas iónicas de NaCl.

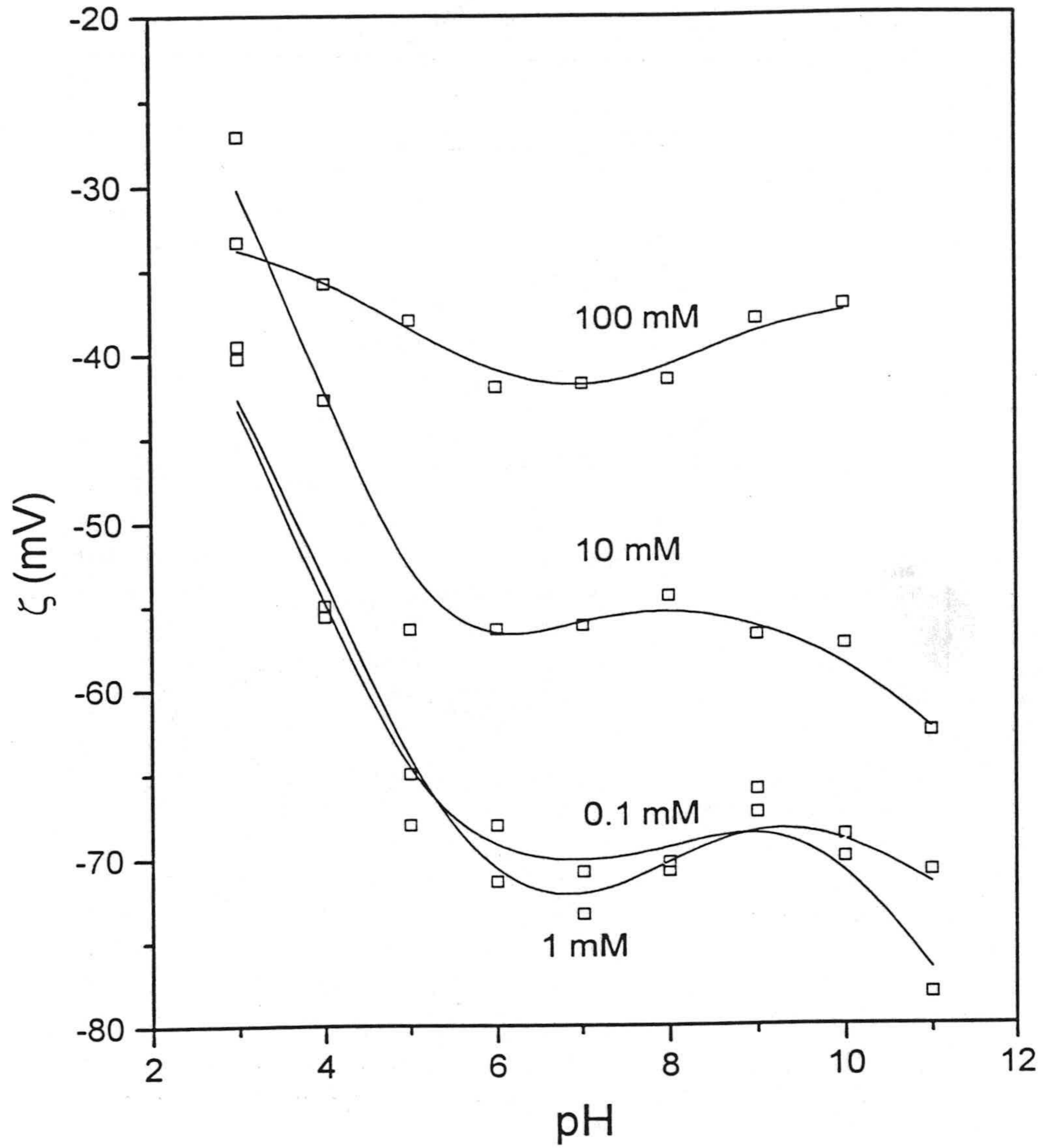


Fig. V.3.2. Potencial zeta del vidrio en función del pH para distintas fuerzas iónicas de NaCl.

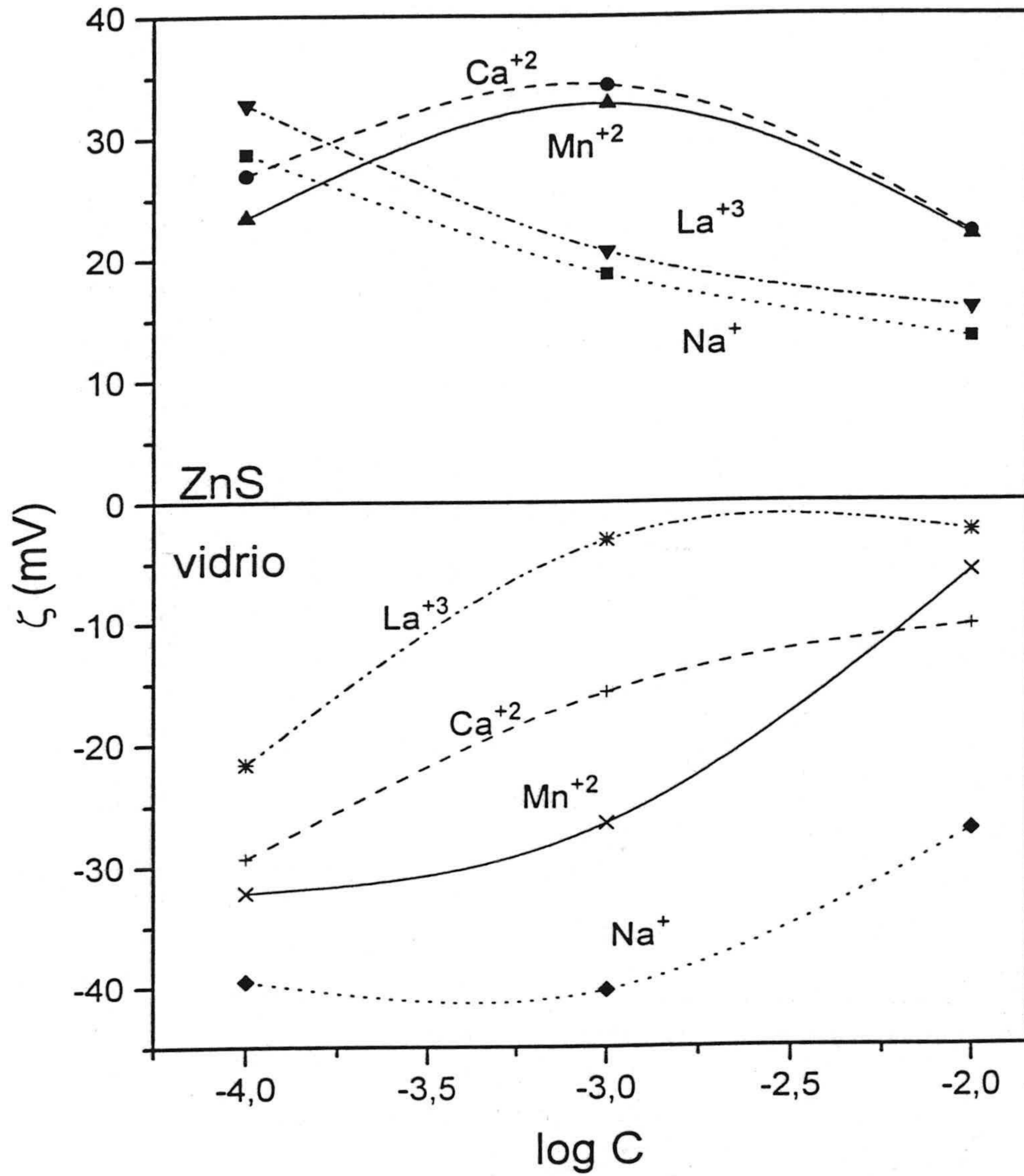


Fig. V.3.3. Potencial zeta del ZnS y del vidrio en función de la concentración de electrolito (pH=4). Superior: ZnS; inferior: vidrio.

Finalmente, en la Fig. V.3.3 se muestran los valores del potencial ζ para ambos materiales en función de la concentración de varios electrolitos (NaCl, CaCl₂, MnCl₂ y La(NO₃)₃) en el intervalo entre 0.1 y 10 mM, para un valor de pH=4. Como se puede observar, la tendencia general al añadir los distintos electrolitos es hacia una disminución del valor absoluto del potencial cuando se aumenta la concentración de electrolito, tanto para ZnS como para el vidrio.

A la vista de las tres gráficas anteriores es de esperar que exista atracción electrostática entre ZnS y vidrio para los valores de pH inferiores al p.i.e. del ZnS, puesto que los potenciales zeta de adherente y substrato son de signo opuesto. Por el contrario, cuando el pH sea superior a 5.5 (p.i.e. del ZnS) debe existir repulsión electrostática entre los dos materiales. Para pH = 5.5, el potencial ζ del sulfuro de zinc es nulo ($\zeta_1 = 0$) y el del vidrio es negativo ($\zeta_2 < 0$).

V.3.2. Componentes de la tensión superficial del vidrio y del sulfuro de zinc.

Como ya hemos mencionado las componentes de la tensión superficial del vidrio se determinaron a partir de medidas de ángulos de contacto. En la Tabla V.3.1 se muestran los valores de los ángulos de contacto, obtenidos después de acondicionar el vidrio con electrolitos a distintas concentraciones. A partir de los valores de los ángulos que aparecen en esta tabla, y utilizando la Ec. IV.4.5, se obtienen las componentes de la tensión superficial que se recogen en la Tabla V.3.2. Como se puede ver en esta Tabla, se trata de un material monopolar para todas las concentraciones y electrolitos ensayados, puesto que la componente electrón-receptor de la tensión superficial es aproximadamente nula y la componente electrón-donante se encuentra en el intervalo ≈ 30 -50 mJ/m².

Tabla V.3.1. Ángulos de contacto ($^{\circ}$) formados por agua, formamida y diiodometano sobre vidrio, previamente acondicionado con las concentraciones de electrolito que se indican (pH=4).

Electrolito	Concentración	Agua (± 1)	Formamida (± 1)	Diiodometano (± 1)
	0 M	15	11	29
NaCl	10^{-4} M	20	14	29
	10^{-3} M	20	14	29
	10^{-2} M	22	15	31
CaCl ₂	10^{-4} M	16	17	27
	10^{-3} M	26	24	30
	10^{-2} M	26	13	29
MnCl ₂	10^{-4} M	24	13	25
	10^{-3} M	24	13	25
	10^{-2} M	26	13	26
La(NO ₃) ₃	10^{-4} M	14	16	30
	10^{-3} M	28	15	29
	10^{-2} M	38	17	24

Tabla V.3.2. Componentes de la tensión superficial del vidrio, obtenidas a partir de los ángulos de contacto que figuran en la Tabla V.3.1.

Electrolito	Concentración	$\gamma_2^{LW}(\pm 1)$ (mJ/m ²)	$\gamma_2^+(\pm 0.1)$ (mJ/m ²)	$\gamma_2^-(\pm 0.1)$ (mJ/m ²)
	0 M	44	0.6	52.4
NaCl	10 ⁻⁴ M	44	0.6	52.3
	10 ⁻³ M	44	0.6	49.3
	10 ⁻² M	44	0.7	48.4
	10 ⁻⁴ M	44	0.3	53.6
CaCl ₂	10 ⁻³ M	44	0.3	48.7
	10 ⁻² M	44	0.7	44.2
	10 ⁻⁴ M	44	0.5	52.8
MnCl ₂	10 ⁻³ M	44	0.5	52.7
	10 ⁻² M	44	0.6	43.9
	10 ⁻⁴ M	44	0.4	54.7
La(NO ₃) ₃	10 ⁻³ M	44	0.7	43.2
	10 ⁻² M	44	0.7	32.5

Para todos los electrolitos ensayados, al aumentar la concentración se observa una disminución de γ_2^- , tanto más pronunciada cuanto mayor es la valencia del catión; así que esta componente disminuye desde 52.4 hasta 48.4, 44.2, 43.9 y 32.5 mJ/m² para los cationes Na⁺, Ca²⁺, Mn²⁺ y La³⁺, respectivamente. Esta disminución es consecuencia de la neutralización entre los cationes (de carácter electrón aceptor) y el vidrio (electrón donante), como ya explicamos en el capítulo anterior, y ha sido justificada por otros autores para el vidrio o para otros materiales de naturaleza inorgánica, tales como calcita o sulfuro de zinc (DURÁN y cols., 1995, 1996; WU y cols., 1994), en presencia de electrolitos con cationes mono-di- y trivalentes, para concentraciones ≤ 10 mM.

Las componentes de la tensión superficial del ZnS, se determinaron mediante la técnica de penetración en capa fina. Las gráficas de distancia penetrada al cuadrado (x^2) en función del tiempo (t) son líneas rectas similares a las de la Fig. IV.5.3 en todos los casos, como predice la ecuación de Washburn (Ec. IV.4.6). A partir de la pendiente de estas gráficas, y utilizando las Ecs. IV.4.7. 9, 10, 13 y IV.4.14, se obtienen las componentes de la tensión superficial (Tabla V.3.3). De nuevo se trata de un material prácticamente monopolar, en el que la componente electrón donante disminuye al aumentar la concentración de electrolito en todos los casos. Se han obtenido resultados similares para otros sulfuros metálicos, como CdS (DURÁN y cols., 1994). El efecto de la concentración de electrolito es más intenso cuando crece la valencia del catión utilizado, de forma análoga a lo que le ocurría al vidrio, y por el mismo efecto de neutralización ácido-base (en sentido de Lewis) entre la superficie del sólido y los cationes presentes en disolución. Sólo en el caso del La(NO₃)₃ se observa, para una concentración 10⁻², un ligero aumento final de γ_1^- por efecto de la orientación de las moléculas de agua de hidratación en torno a la superficie sólida, que compensa parcialmente la neutralización ácido-base entre los cationes de la y la superficie del sólido (CHIBOWSKI y cols. 1993).

Tabla V.3.3. Componentes de la tensión superficial del ZnS, obtenidas mediante la técnica de penetración en capa fina, en presencia de las concentraciones de electrolito que se indican.

Electrolito	Concentración	$\gamma_i^{LW}(\pm 1)$ (mJ/m ²)	$\gamma_i^+(\pm 0.1)$ (mJ/m ²)	$\gamma_i^-(\pm 0.1)$ (mJ/m ²)
	0 M	52	0.2	80.0
NaCl	10 ⁻⁴ M	52	2.7	83.7
	10 ⁻³ M	52	1.7	76.3
	10 ⁻² M	52	0.7	68.6
	10 ⁻⁴ M	52	0.2	88.3
CaCl ₂	10 ⁻³ M	52	0.1	83.4
	10 ⁻² M	52	0.0	64.6
	10 ⁻⁴ M	52	0.3	81.5
MnCl ₂	10 ⁻³ M	52	1.1	72.0
	10 ⁻² M	52	0.0	64.1
	10 ⁻⁴ M	52	0.0	64.9
La(NO ₃) ₃	10 ⁻³ M	52	0.2	40.0
	10 ⁻² M	52	0.0	52.9
	10 ⁻⁴ M	52	0.0	64.9

V.3.3. Adhesión en presencia de cloruro sódico. Efecto de la fuerza iónica y del pH. Diagramas de energía de interacción.

En este apartado presentamos los resultados experimentales de adhesión en presencia de NaCl (concentración entre 0.1 y 10 mM) para diversos valores de pH (entre 4 y 10). En la Fig. V.3.4, recogemos los valores de concentración de suspensión de salida de la columna de colector/concentración de entrada (C/C_0) en función del tiempo de flujo, para $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mM}$ y $\text{pH} = 4, 5.5, 8$ y 10. Análogamente, en las Figs. V.3.5 y V.3.6, presentamos las curvas correspondientes a las concentraciones 1 y 10 mM. En todas las curvas existen dos zonas bien diferenciadas, una pendiente inicial elevada, seguida por un plateau en el que C/C_0 se mantiene aproximadamente constante. En las tres gráficas, para los pH básicos la pendiente inicial es muy elevada y se alcanza la zona de saturación (en la que $C/C_0 \approx 1$) más rápidamente que para valores ácidos de pH. Si comparamos entre las tres figuras se puede observar que se alcanza la situación de saturación más lentamente cuando aumenta la fuerza iónica. Por otra parte, los menores valores de C/C_0 , para un tiempo dado, se obtienen para $\text{pH} = 4$, seguido del pH 5.5, lo que indica que la adhesión es tanto más intensa cuanto menor es el pH.

Finalizado el proceso de deposición, se realizaron fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de vidrio. En las Figs. V.3.7 a V.3.10 se muestran las correspondientes a los pH's 4, 6, 8 y 11, respectivamente, para $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mM}$. Se observa claramente como la adhesión disminuye al aumentar el pH y que se produce preferentemente sobre algunas zonas superficiales más activas, que coinciden con regiones más rugosas (menor radio de curvatura). Este efecto de las rugosidades del vidrio es especialmente intenso a pH básico (v. Figs. V.3.9 y 10), en los que la adhesión es menos favorable; la adhesión se produce exclusivamente sobre esas zonas superficiales más activas.

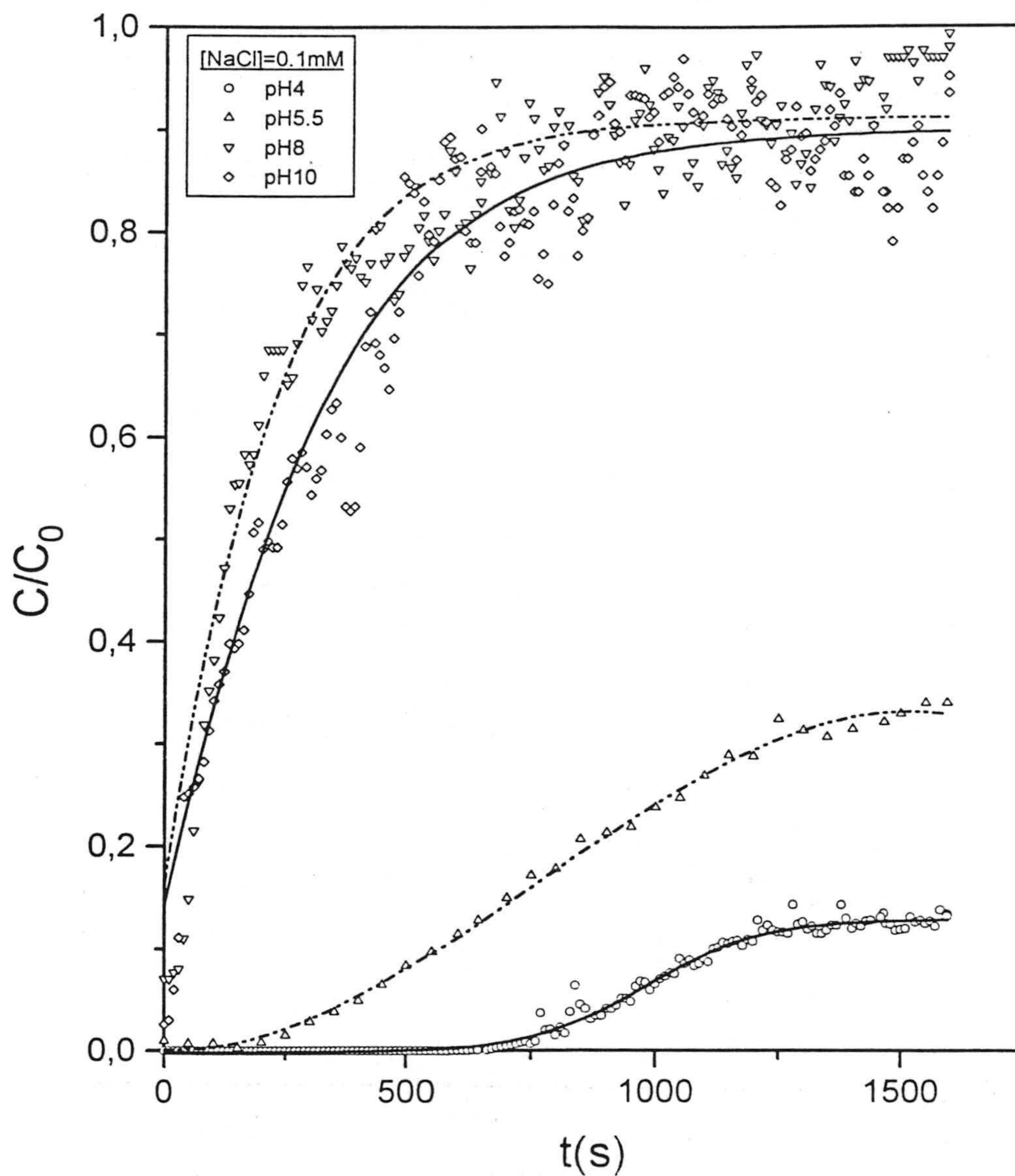


Fig. V.3.4. Variación del cociente concentración de suspensión de ZnS de salida del colector/concentración de entrada (C/C_0) en función del tiempo, para varios valores de pH de la disolución. Fuerza iónica del medio 0.1 mM de NaCl.

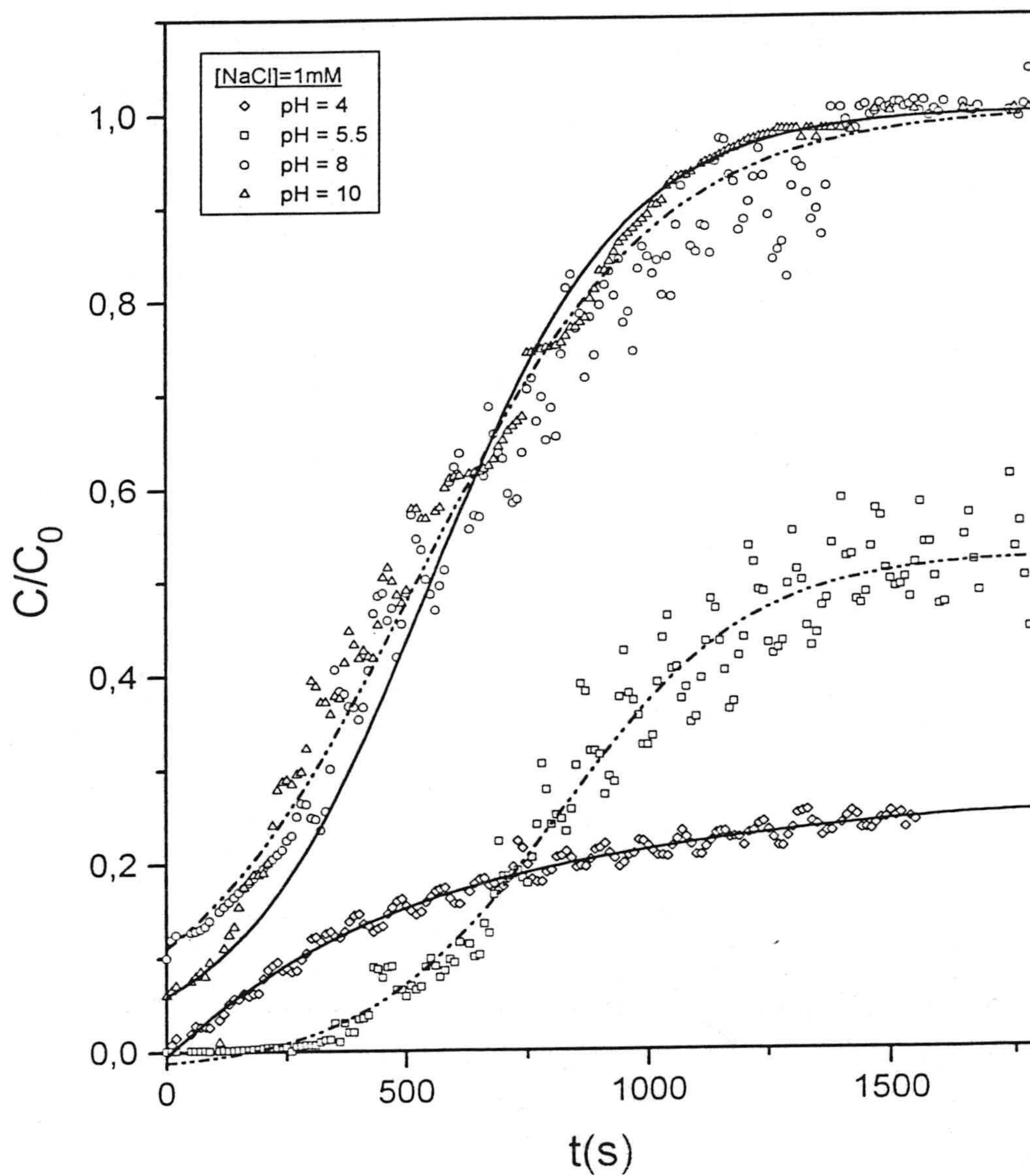


Fig. V.3.5. Análoga a la anterior para fuerza iónica 1 mM.

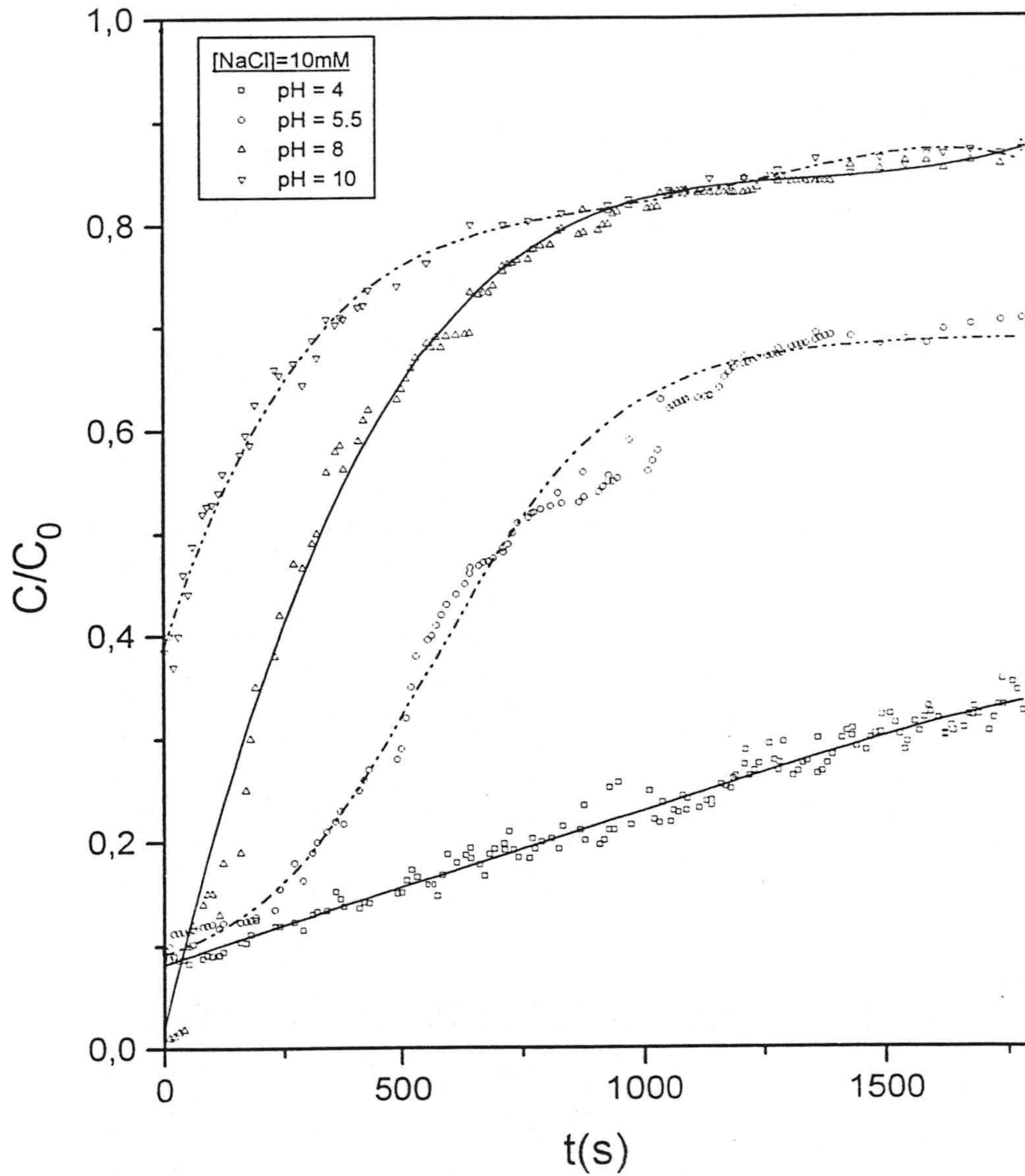


Fig. V.3.6. Variación del cociente de concentraciones C/C_0 en función del tiempo de flujo para fuerza iónica del medio 10 mM de NaCl y los valores de pH que se indican.

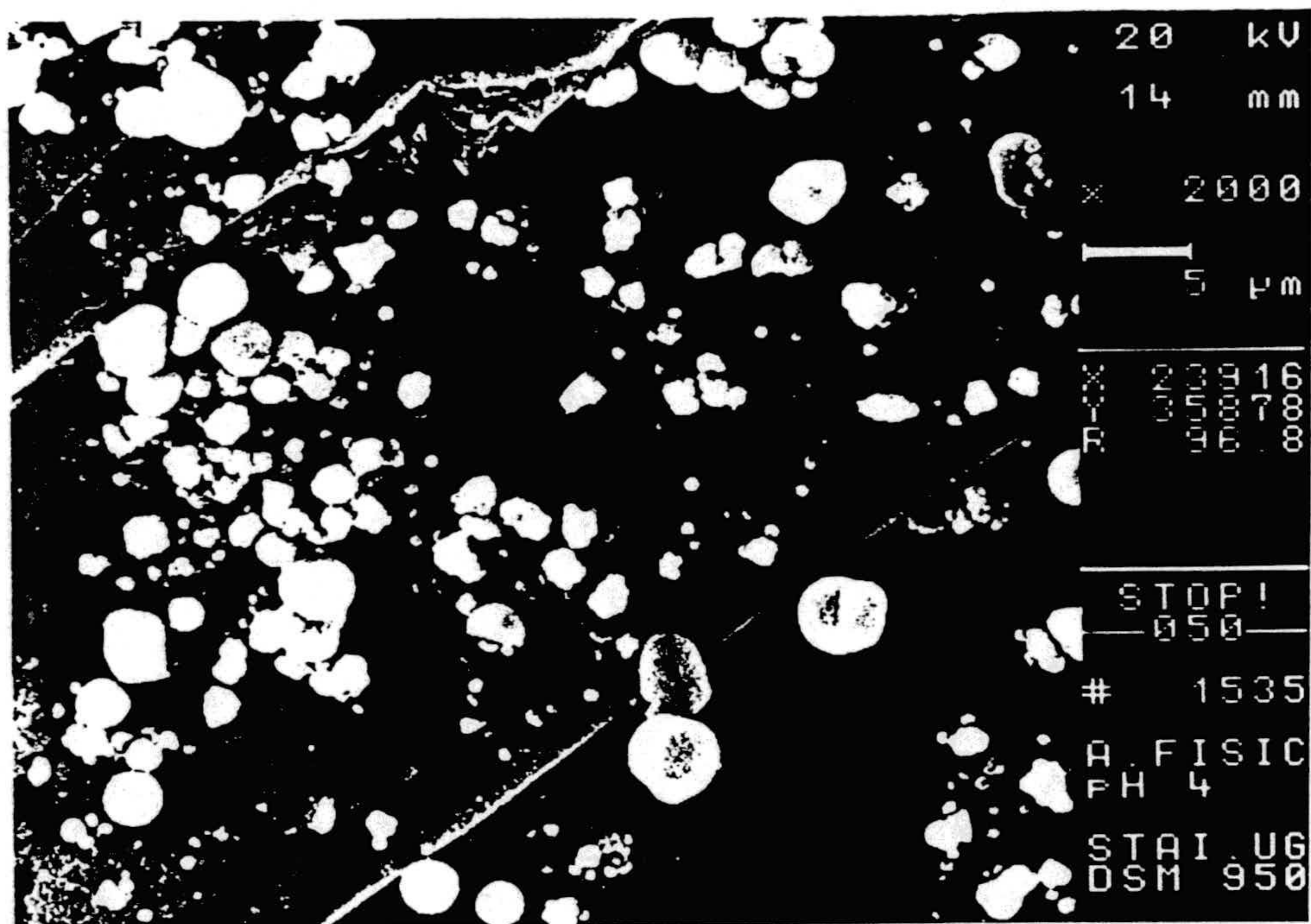
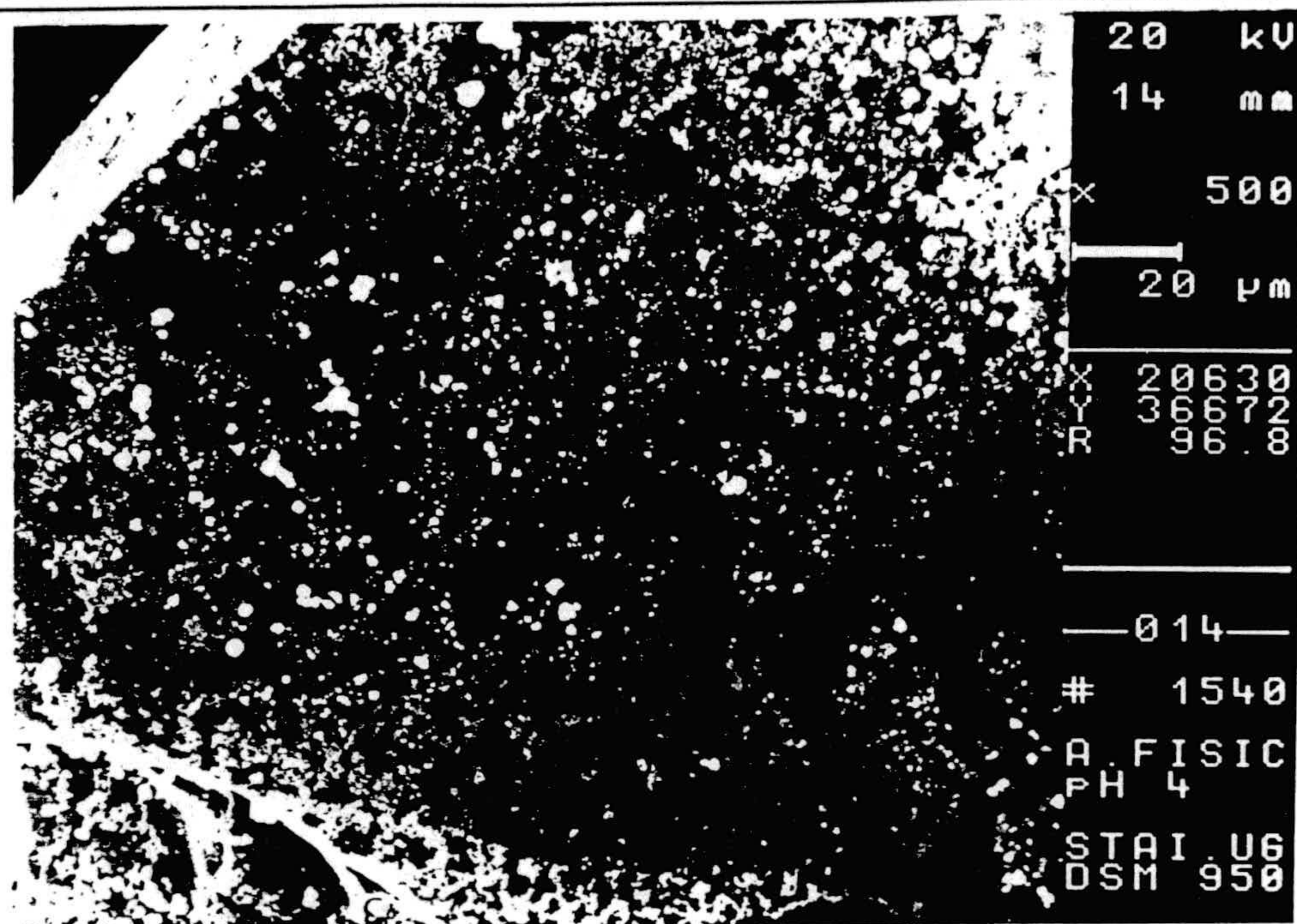


Fig. V.3.7. Fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de vidrio del colector sobre las que se han adherido partículas de ZnS. pH = 4; fuerza iónica 0.1 mM.

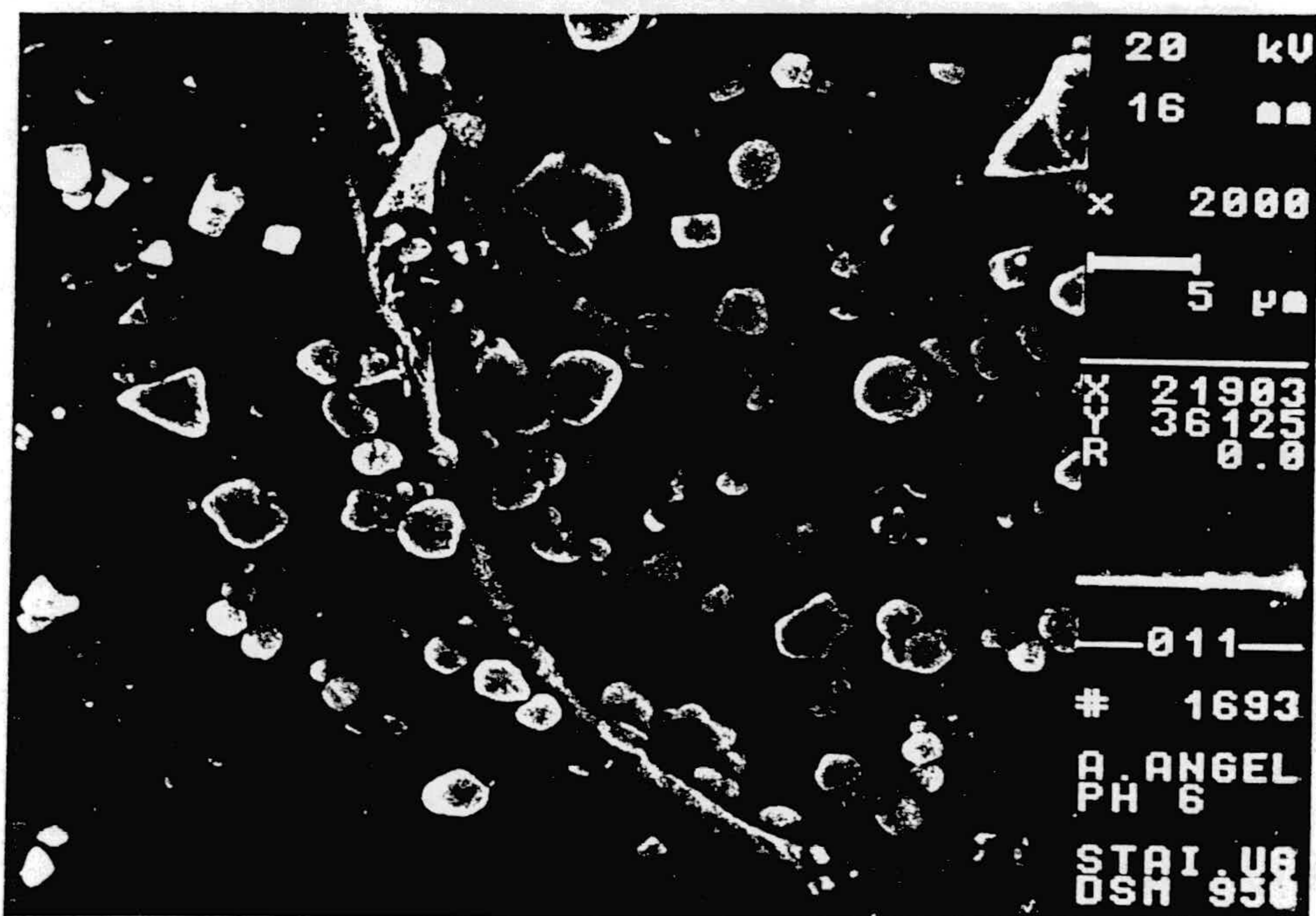


Fig. V.3.8. Fotografías de SEM de las partículas de ZnS adheridas sobre vidrio a pH 6 y fuerza iónica 0.1 mM de NaCl.

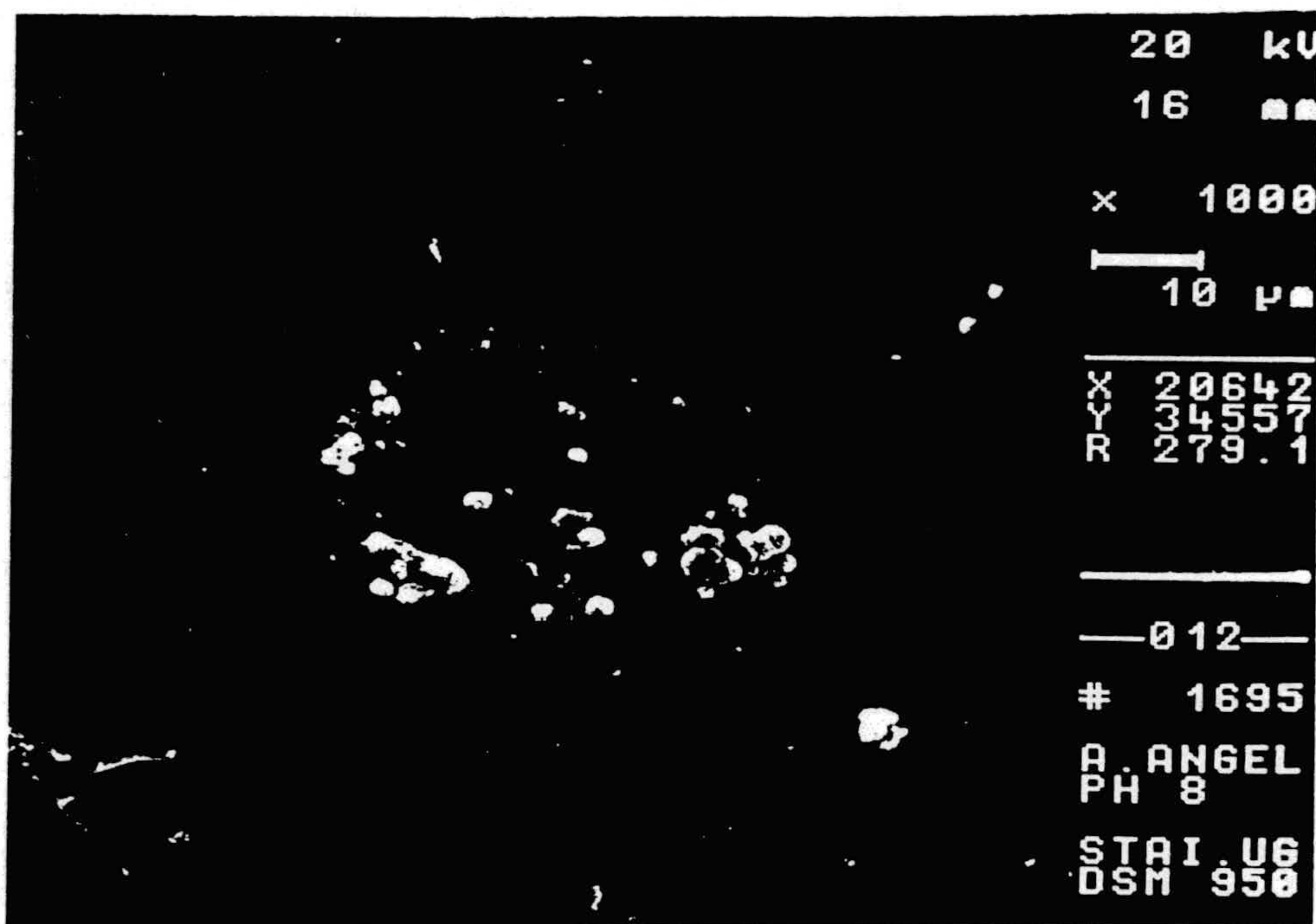
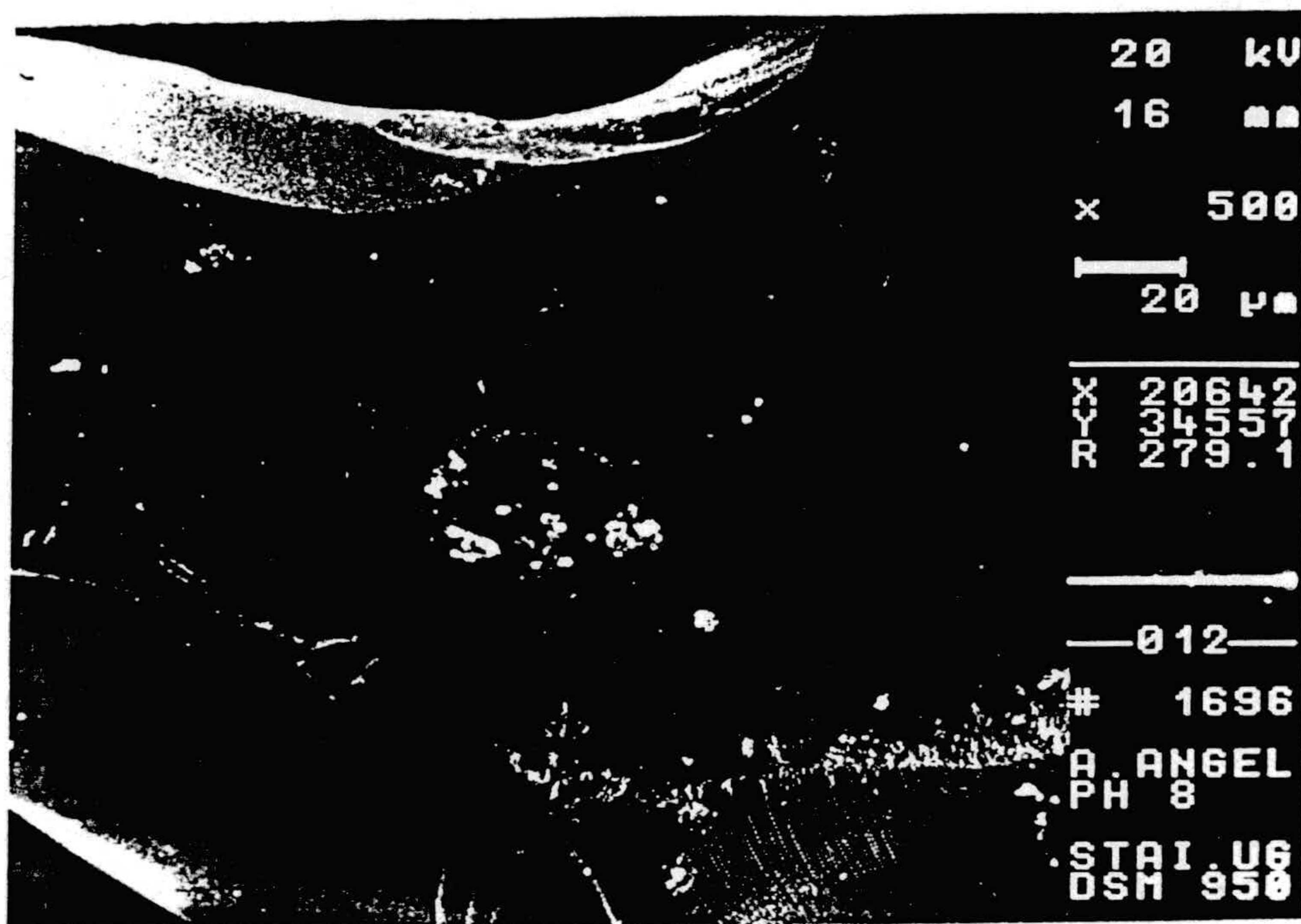


Fig. V.3.9. Fotografías de SEM de ZnS adherido sobre vidrio a pH 8; [NaCl] = 0.1 mM.



Fig. V.3.10. Fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de ZnS adheridas sobre vidrio del colector. pH = 11; fuerza iónica: 0.1 mM.

A partir de la pendiente inicial de las gráficas $C/C_0 - t$ representadas en las Figs. V.3.4 - V.3.6, se obtienen, utilizando el método de cálculo que indicábamos en el apartado IV.4.b2, los valores de flujo experimental (j_{exp}) para las diversas concentraciones de NaCl y pH de trabajo. En las Figs. V.3.11 - V.3.13 recogemos los valores de j_{exp} , para [NaCl] = 0.1, 1 y 10 mM, respectivamente, en función del pH. Asimismo se indican los valores de j_{th} previstos por la teoría de Levich (sumidero perfecto) calculados mediante la Ec. IV.3.3. En este caso, nos encontramos en las condiciones en las que esta ecuación es aplicable: número de Reynolds $Re \ll 1$ (Ec. IV.3.4) (KOLAKOWSKI y MATIJEVIC, 1979) y número de Peclet $Pe < 10^{-2}$ (Tabla III.2.1, ADAMCZYK y cols., 1989). Las líneas horizontales de j_{th} corresponden a los modelos de flujo descritos en el Apartado III.3 (Happel, Kuwabara, Darcy y Brinkmann) (GUZY y cols., 1983).

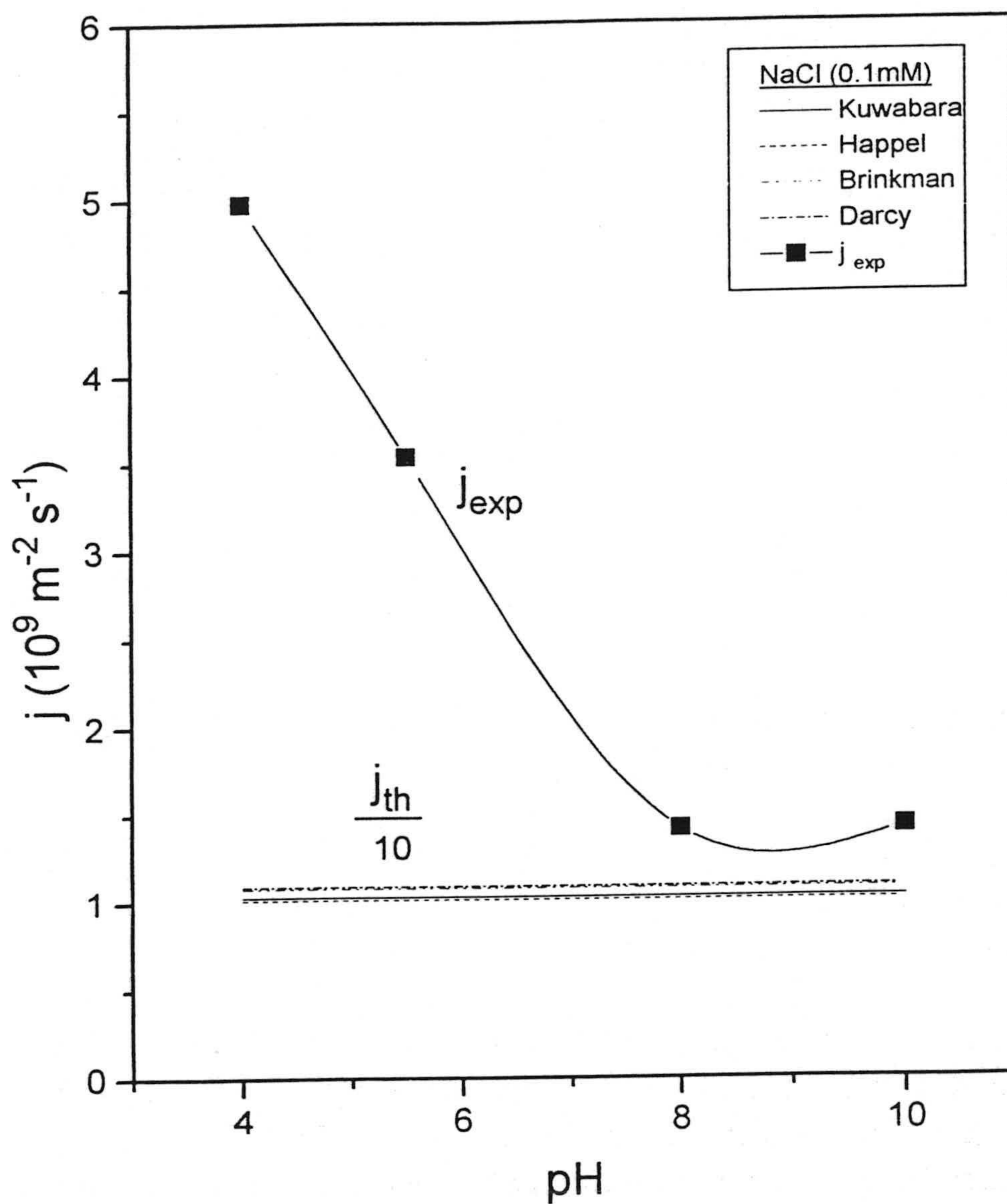


Fig. V.3.11. Número de partículas de ZnS adheridas por unidad de superficie de vidrio y unidad de tiempo (j_{exp}) y j_{th} previsto según la teoría de Levich, para cuatro modelos de flujo a través del colector, en función del pH. Concentración de NaCl 0.1 mM.

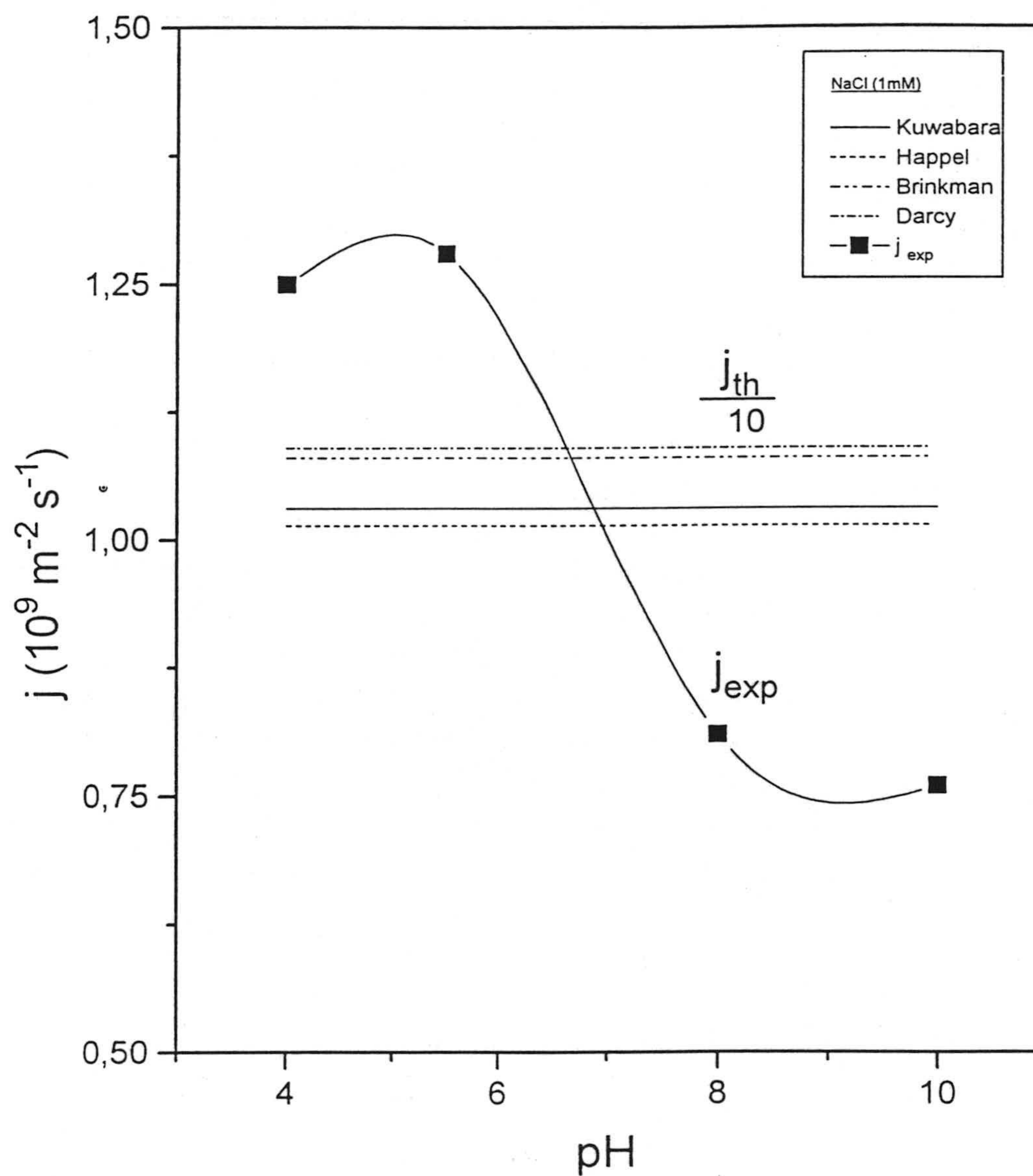


Fig. V.3.12. Análoga a la anterior. Fuerza iónica de NaCl 1 mM.

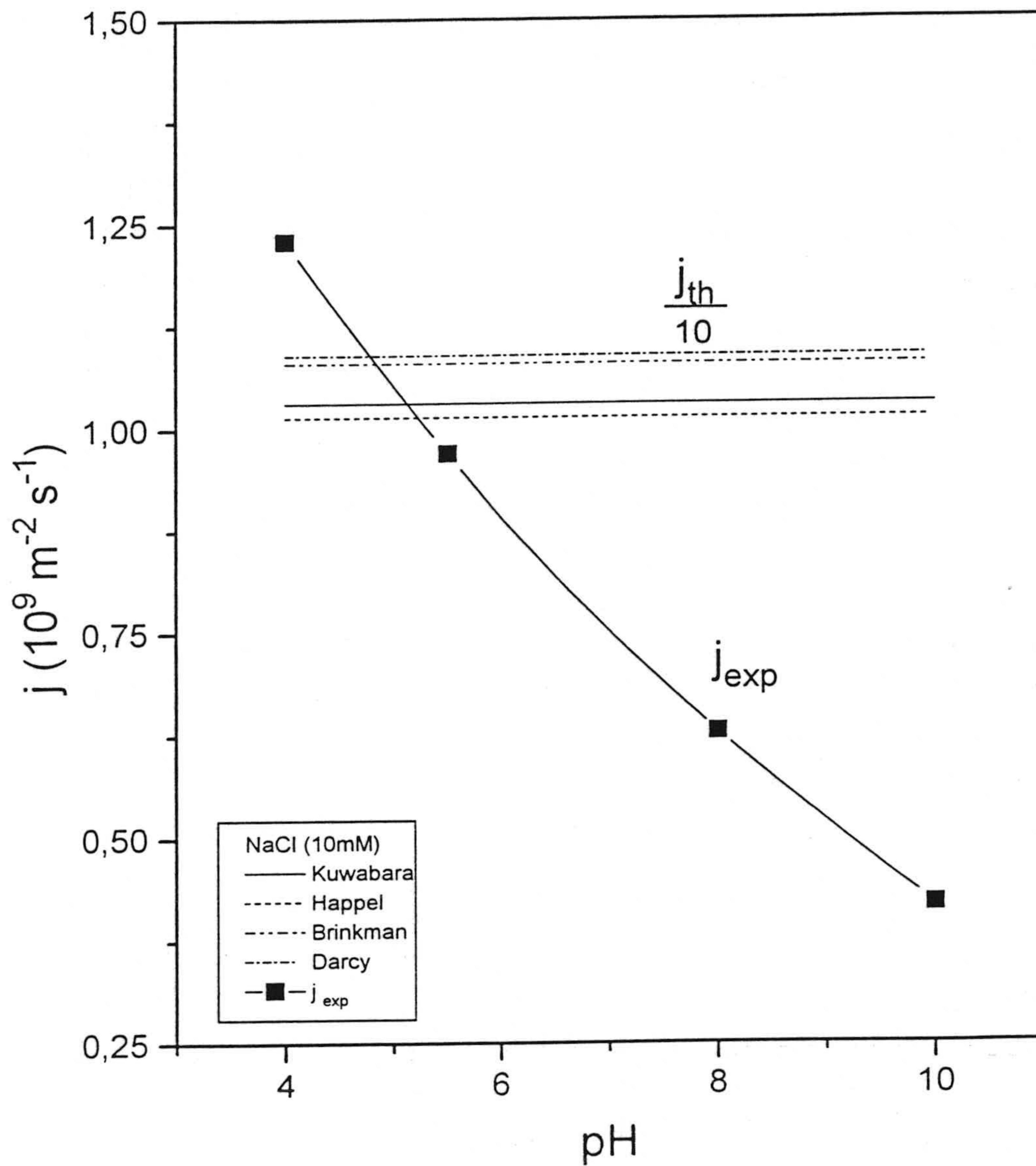


Fig. V.3.13. Flujo experimental y teórico (teoría de Levich) de partículas de ZnS sobre colector de vidrio en función del pH. Fuerza iónica 10 mM de NaCl.

Como se puede observar, en estas tres últimas figuras el valor de j_{exp} es siempre inferior (entre 2 y 26 veces menor) al valor previsto de j_{th} . Además, el flujo experimental decrece monótonamente al aumentar el pH del medio y también disminuye, para un pH dado, al aumentar la fuerza iónica del medio.

Para interpretar las variaciones de flujo observadas en relación a las fuerzas interfaciales que intervienen, hemos calculado la energía de interacción total adherente-substrato (ΔG_{132}^{TOT}) en función de la distancia (H) entre las superficies de los dos materiales inmersos en el medio acuoso. Los correspondientes diagramas de energía de interacción se presentan en las Figs. V.3.14 a V.3.16, para $[NaCl] = 0.1, 1$ y 10 mM, respectivamente, y pH 4, 6, 8 y 10. Hemos incluido los valores de ΔG_{132}^{TOT} calculados mediante las teorías DLVO (interacciones EL + LW) y DLVO extendida (se suma además la interacción ácido-base, AB). Estas tres figuras nos permitirán interpretar las variaciones de adhesión respecto al pH. Con objeto de tener una visión más clara de la influencia de la fuerza iónica para un valor de pH dado, hemos trazado también las correspondientes curvas de energía de interacción que se presentan en las Figs. V.3.17 (pH 4) y V.3.18 (pH 10). Estas representaciones gráficas nos posibilitarán la estimación de la barrera de energía potencial existente frente a la heterocoagulación ZnS-vidrio.

En trabajos anteriores (DURÁN y cols., 1994,1995) hemos calculado la energía de interacción entre las partículas de ZnS. A partir de estos cálculos estimaremos las barreras de energía potencial ΔG_{131}^{TOT} existentes frente a la homocoagulación entre partículas de adherente.

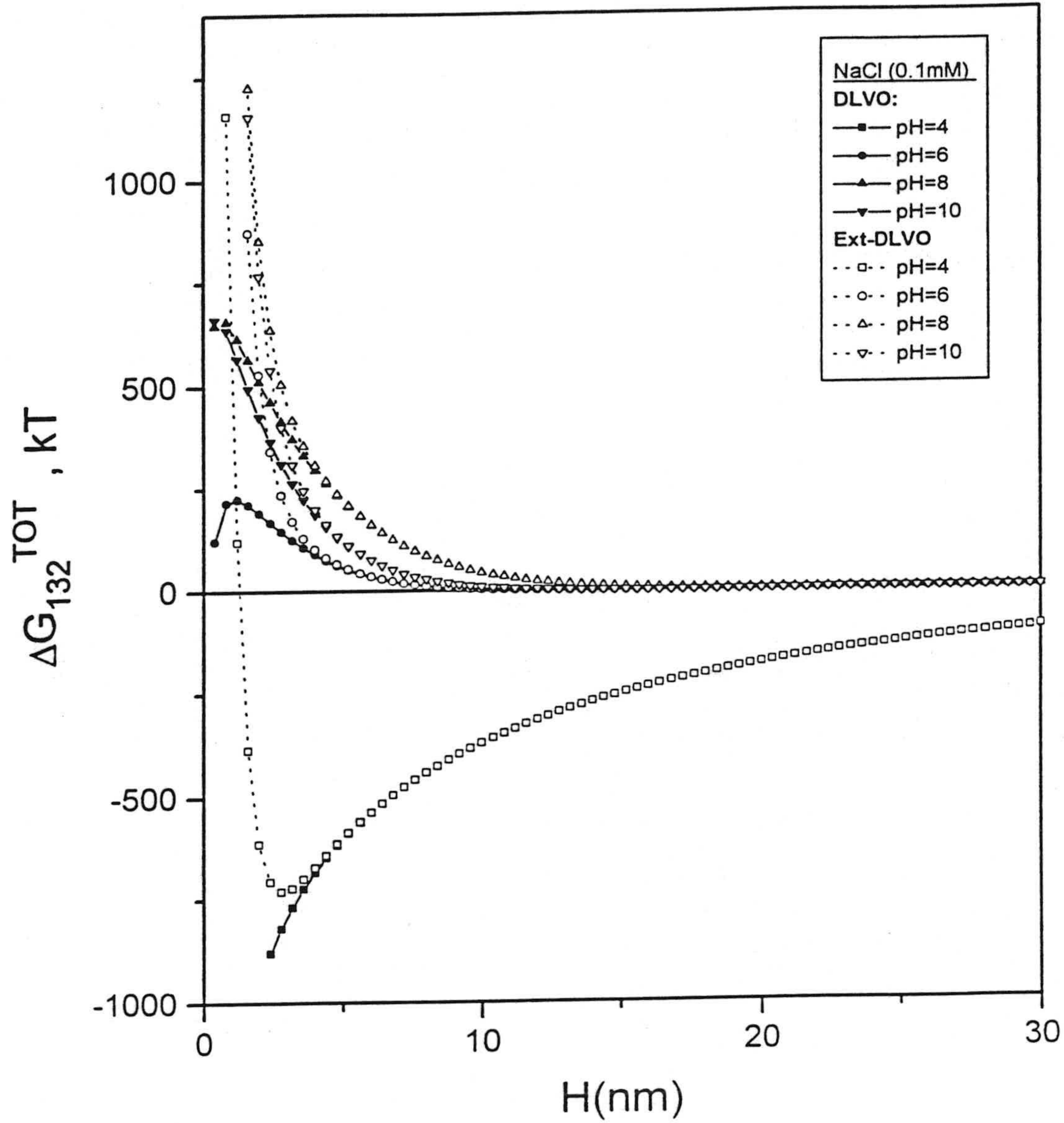


Fig. V.3.14. Diagrama de energía de interacción interfacial total entre sulfuro de zinc y vidrio a través del medio acuoso en función de la distancia entre las superficies, según las teorías DLVO y DLVO-extendida. Fuerza iónica $0.1 mM$ de NaCl, para varios valores de pH del medio: 4, 6, 8 y 10.

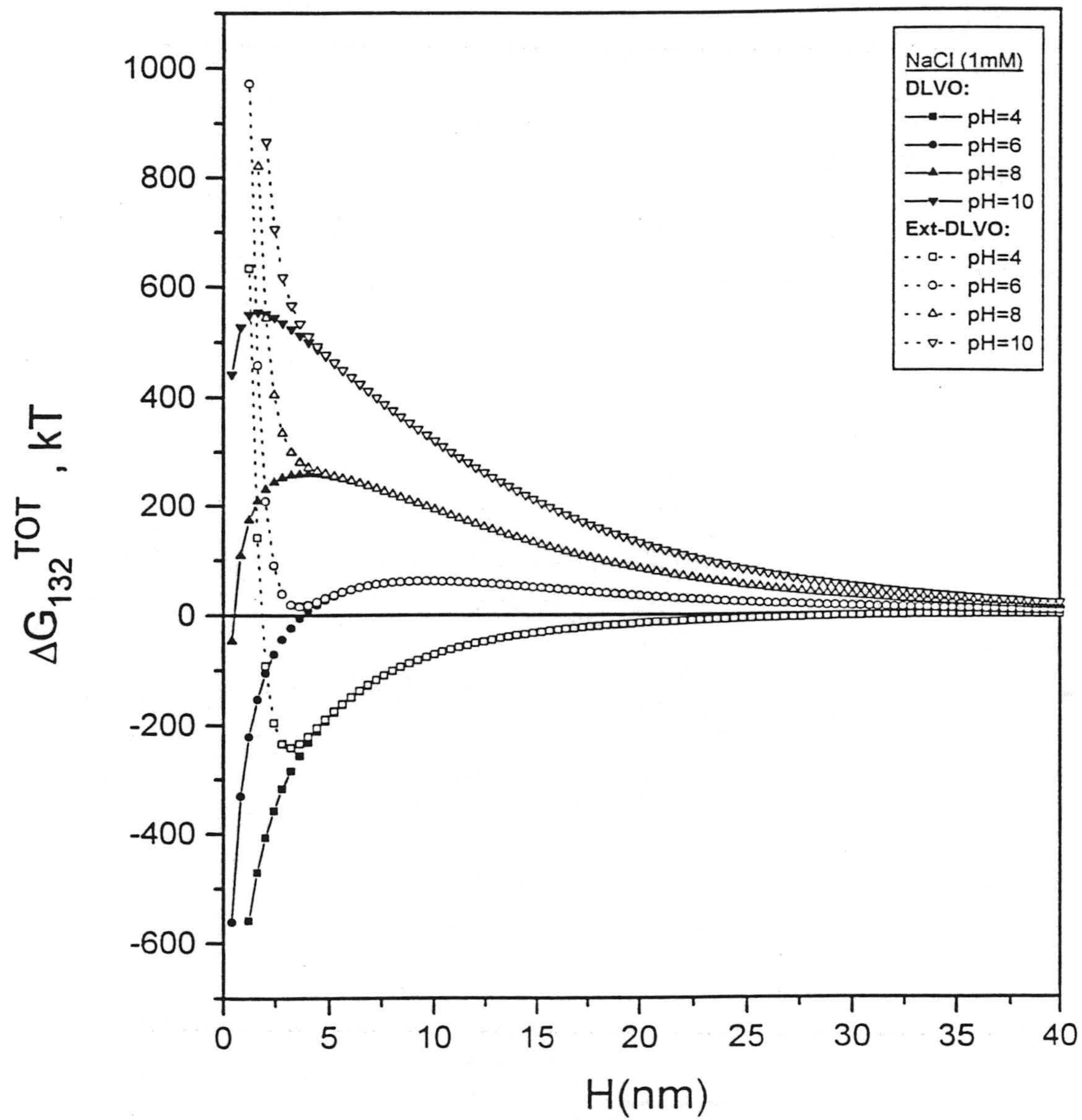


Fig. V.3.15. Diagrama de energía de interacción análogo al anterior. Fuerza iónica 1 mM de NaCl.

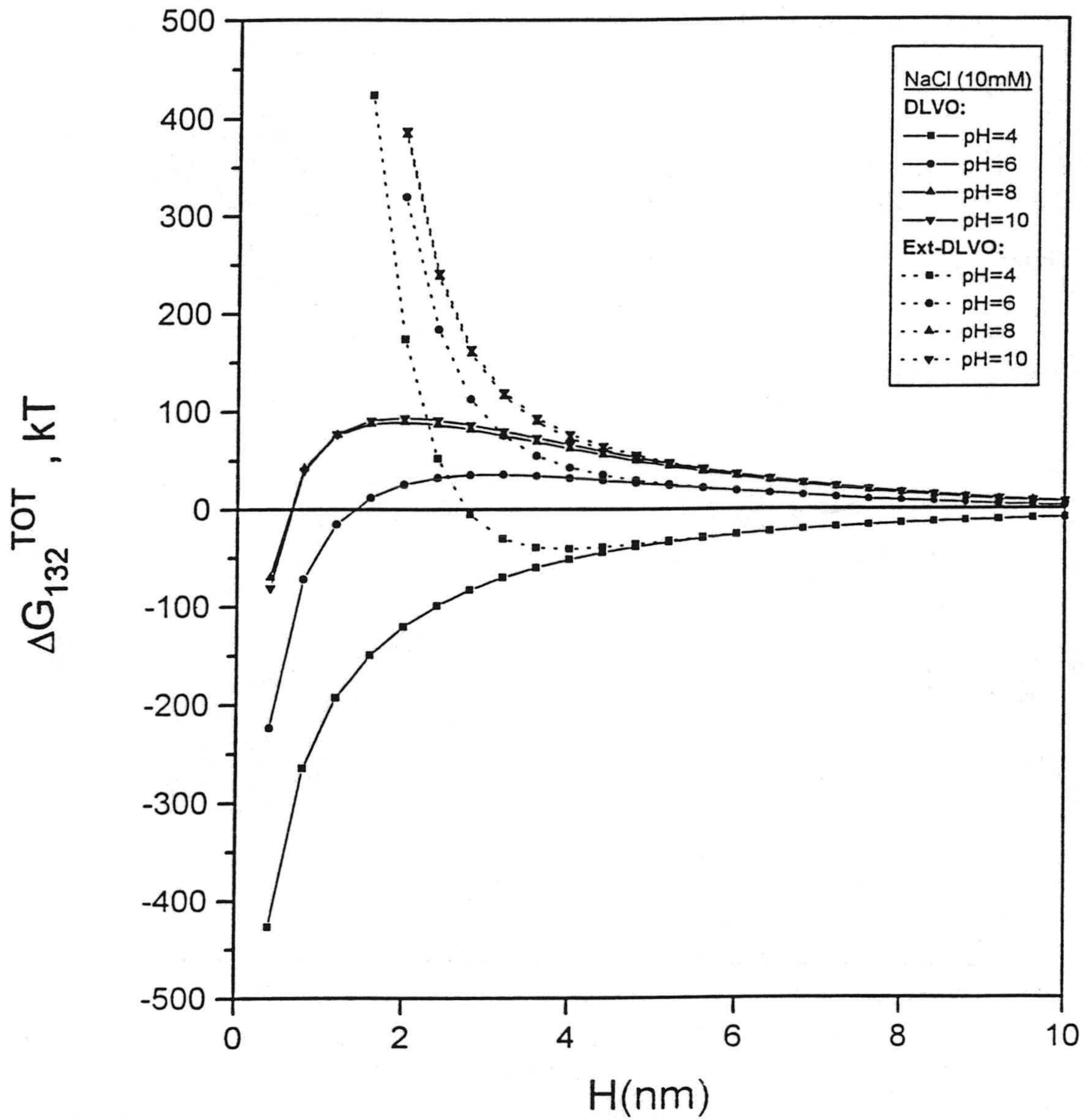


Fig. V.3.16. Energía de interacción interfacial total ZnS-disolución-vidrio en función de la distancia. Fuerza iónica 10 mM de NaCl, para los mismos pH's de las figuras anteriores.

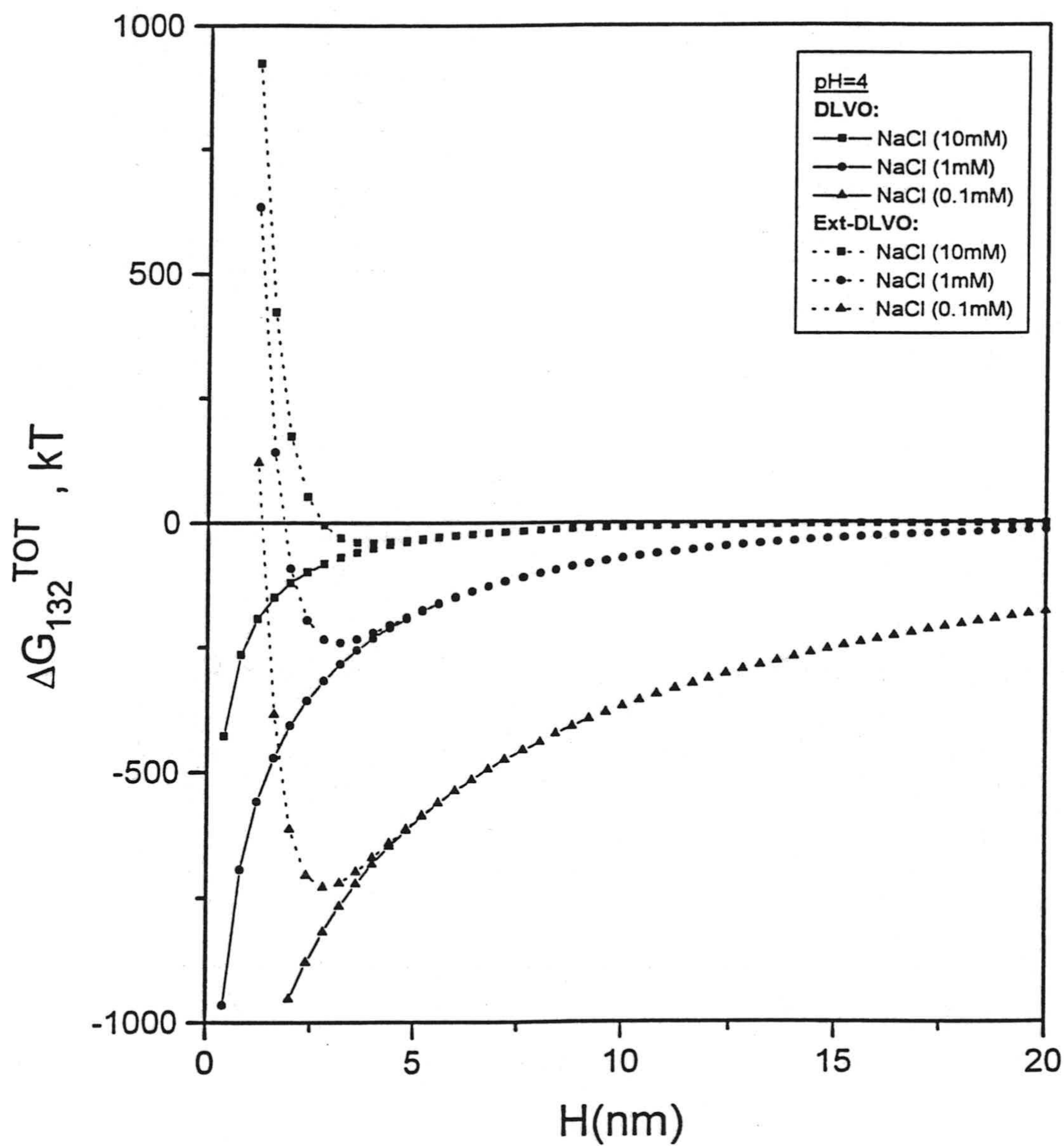


Fig. V.3.17. Diagrama de energía de interacción ZnS-disolución-vidrio en función de la distancia. pH constante e igual a 4; fuerza iónica variable entre 0.1 y 10 mM.

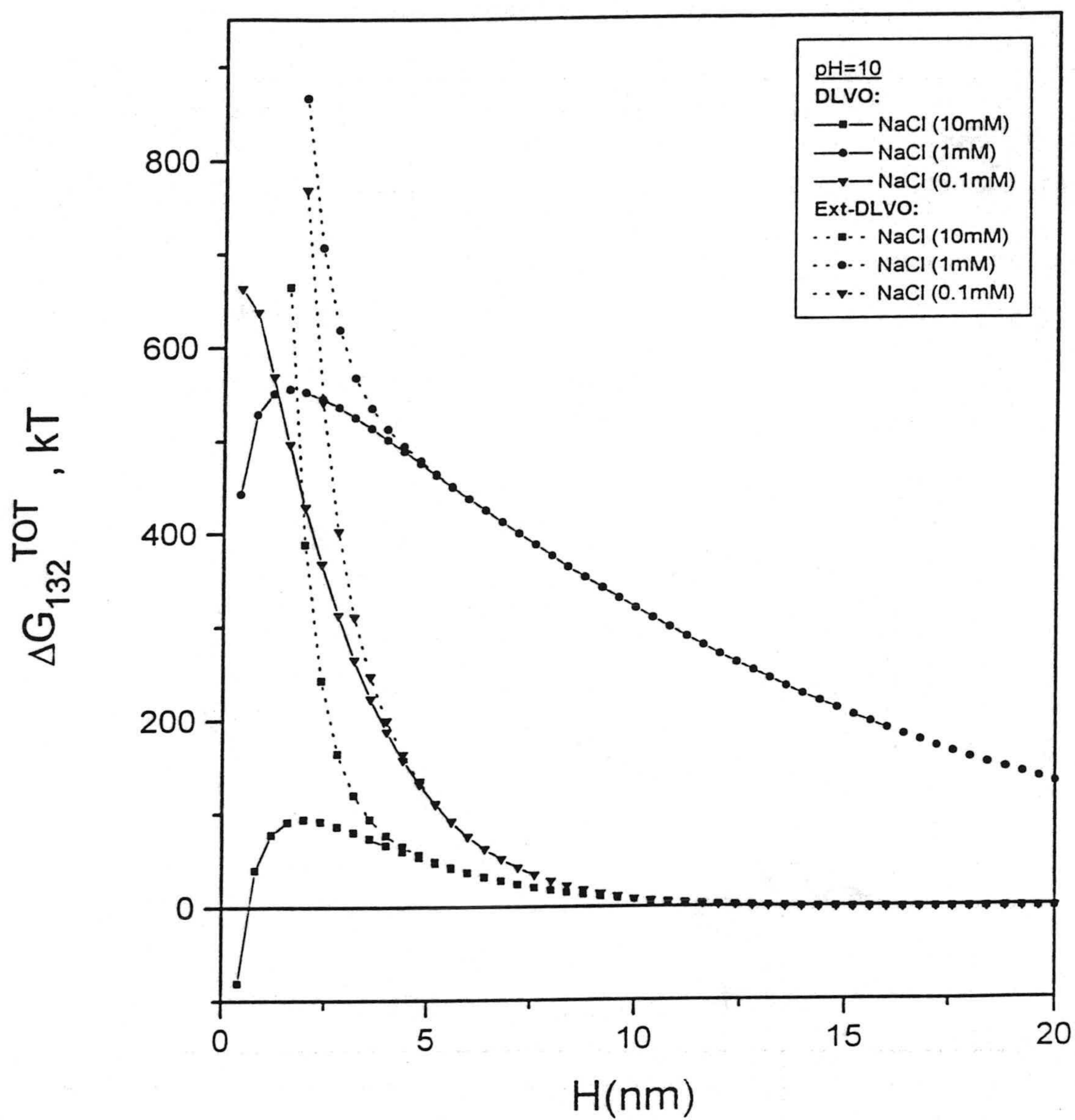


Fig. V.3.18. Diagrama de energía de interacción análogo al anterior. pH constante e igual a 10; fuerza iónica variable entre 0.1 y 10 mM.

En la Tabla V.3.4 recogemos los valores de la energía de interacción correspondientes a la barrera de energía potencial en heterocoagulación (v. Figs. V.3.14 a V.3.18) y homocoagulación. También figuran los valores del factor de estabilidad experimental (Ec. IV.5.2), W_{exp} , obtenidos como cociente j_{th}/j_{exp} : número de colisiones ZnS-vidrio en condiciones de sumidero perfecto según la teoría de Levich y modelo de Happel / flujo experimental (v. Figs. V.3.11 a V.3.13).

Tabla V.3.4. Factor de estabilidad experimental W_{exp} y valor de energía en la barrera de energía total de interacción (en unidades de kT). El subíndice 132 corresponde a heterocoagulación ZnS-vidrio y el 131 a homocoagulación entre partículas de ZnS. Los valores de ΔG correspondientes a la teoría DLVO extendida se refieren a una distancia $H = 5$ nm.

[NaCl]	pH	W_{exp}	Heterocoagulación		Homocoagulación	
			ΔG_{132} DLVO	ΔG_{132} DLVOExt	ΔG_{131} DLVO	ΔG_{131} DLVOExt
0.1 mM	4	2.19	$\ll 0$	$\ll 0$	2.5	2.5
	5.5	3.08	250	250	< 0	0
	8	7.67	700	800	60	55
	10	7.62	700	800	70	65
1 mM	4	8.72	$\ll 0$	$\ll 0$	0.5	0.5
	5.5	8.51	50	20	< 0	< 0
	8	13.46	250	250	30	20
	10	14.34	550	600	35	20
10 mM	4	8.86	$\ll 0$	< 0	< 0	< 0
	5.5	11.24	40	30	< 0	< 0
	8	17.30	90	50	10	0
	10	25.96	90	50	24	1.5

A la vista de esta tabla se pueden hacer los siguientes comentarios:

(i) A pH 4 y para cualquier fuerza iónica.

Es más favorable la heterocoagulación que la homocoagulación, puesto que los valores de ΔG_{132} son en todos los casos $\ll 0$, mientras que los correspondientes ΔG_{131} están en torno a cero. En consecuencia, si se calculan los valores de W_{hetero} y W_{homo} (Ecs. IV.5.3 y IV.5.4) los primeros resultan ≈ 1 , mientras que los segundos son 14.4 (para 0.1 mM de NaCl) o próximos a la unidad (para 1 y 10 mM). La causa reside esencialmente en que existe atracción electrostática entre ZnS y vidrio, mientras que las partículas de ZnS se repelen eléctricamente entre sí.

(ii) Para pH 4 y 0.1 mM.

El factor de estabilidad experimental es de 2.19 ($j_{th} \approx 2 j_{exp}$), lo que representa un buen acuerdo respecto al valor de W teórico de heterocoagulación ($W_{hetero} = 1$). Es lógico que en este caso el factor de estabilidad experimental sea próximo a la unidad puesto que estamos en la situación experimental más próxima a la de sumidero perfecto: existe atracción neta entre los dos materiales (modelo DLVO: las interacciones EL y LW son negativas), o bien la barrera repulsiva que predice la teoría DLVO extendida aparece para distancias muy cortas ($H \leq 2.5$ nm), existiendo para mayores distancias un pozo de potencial muy profundo (≈ -750 kT; v. Fig. V.3.14), lo que justificaría la adhesión entre ZnS y vidrio.

(iii) Para pH 4 y fuerza iónica 1 ó 10 mM.

Los factores de estabilidad experimentales pasan a valer ≈ 9 , esto es, la adhesión es aproximadamente la cuarta parte que para 0.1 mM. Podemos decir que al disminuir la atracción electrostática, por reducción de ζ_1 y ζ_2 , disminuye la eficacia de la colisión entre las partículas de ZnS y substrato y se reduce la cantidad adherida. Como se observa en la Fig. V.3.17, los pozos de potencial (modelo DLVO extendido) pasan de -750 a -250 y -30 kT cuando aumenta la fuerza iónica desde 0.1 a 1 y 10 mM. Por tanto, la variación en la intensidad de las interacciones interfaciales justifica cualitativamente la variación en la adhesión

observada.

(iv) Para valores de pH iguales o superiores al p.i.e. del ZnS (pH 5.5).

En general aumenta el valor de W_{exp} al aumentar tanto el pH como la fuerza iónica. La adhesión es progresivamente menos efectiva. Cualitativamente hablando, este efecto es lógico, puesto que, a diferencia de lo que ocurría a pH 4, existe ahora repulsión electrostática entre ZnS y vidrio.

(v) Efecto del pH para una fuerza iónica de 0.1 mM y pH igual o superior a 5.5.

El valor de W_{exp} es igual a 3 para pH 5.5 y cercano a 8 para pH 8 y 10. En estas condiciones (v. Tabla V.3.4), los valores respectivos de ΔG_{132} (DLVO) son de 250 y 700 kT. Existe, por tanto, una barrera repulsiva muy elevada frente a la heterocoagulación. Por el contrario, en homocoagulación para pH 5.5 ΔG_{131} es negativo y $W_{homo} \approx 1$, lo que favorecería la deposición de agregados de ZnS sobre los sitios más activos del vidrio y, en consecuencia, justificaría que el valor de W_{exp} (= 3) sea tan parecido al valor encontrado para pH 4. Esta apreciación coincide con lo que podemos observar en las fotografías de las Figs. V.3.7 y V.3.8. Al crecer el pH hasta valores de 8 y 10 aparece también una barrera repulsiva considerable en homocoagulación (aunque menos elevada que en heterocoagulación) del orden de 60-70 kT y los correspondientes valores de W_{homo} son muy elevados ($> 10^{25}$). La deposición observada debería ser prácticamente nula, por lo que hemos de reconocer que a pH básico la predicción cuantitativa de las teorías de estabilidad coloidal está muy alejada de lo experimentalmente observado. Este desacuerdo ha sido reconocido también con anterioridad por otros autores (ELIMELECH, 1996; HULL y KITCHENER, 1969; KIHIRA y MATIJEVIC, 1992), quienes proponen que la diferencia ha de ser atribuida al efecto de las heterogeneidades superficiales. Si observamos las fotografías presentadas en las Figs. V.3.9 y V.3.10, se puede comprobar que en condiciones de pH alcalino las partículas se han adherido solamente sobre sitios localizados muy rugosos producidos por fractura del vidrio.

(vi) Para fuerzas iónicas 1 y 10 mM y pH igual o superior a 5.5.

Las tendencias son similares al caso anterior, esto es, al aumentar el pH se reduce la cantidad adherida (W_{exp} creciente). Los valores de ΔG_{132} (DLVO) para pH 5.5 son de 40-50 kT y los DLVO-Ext 20-30 kT, lo que justifica que pueda existir adhesión, aunque en mucho menor grado que a pH 4, puesto que existen barreras de potencial no muy elevadas. De igual modo a pH 5.5 los valores de ΔG_{131} son < 0 , lo que indica que puede existir simultáneamente coagulación entre partículas de ZnS. Finalmente, para los valores de pH 8 y 10 aparecen barreras considerables de energía frente a la heterocoagulación y homocoagulación. De nuevo los valores teóricos de W_{hetero} y W_{homo} son elevados y la adhesión observada sólo puede justificarse, por la existencia de zonas muy activas sobre el vidrio. De todas formas la cantidad adherida es mayor a fuerza iónica 0.1 mM, lo que está de acuerdo con la tendencia de variación de las fuerzas interfaciales.

V.3.4. Adhesión en presencia de electrolitos di y trivalentes. Diagramas de energía de interacción.

En este apartado estudiaremos el efecto sobre la adhesión de la adición a la suspensión de ZnS, de CaCl_2 , MnCl_2 y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ en el intervalo de concentraciones entre 0.1 y 10 mM y a un pH fijo e igual a 4. Hemos elegido este valor del pH puesto que, como se observa en la Fig. V.3.3, existe siempre interacción electrostática atractiva entre ZnS y vidrio, y estaremos en principio en las condiciones más favorables, desde el punto de vista eléctrico, para que se produzca la adhesión.

En las Figs. V.3.19, 20 y 21 presentamos los resultados experimentales obtenidos. Se representa de nuevo el cociente de concentraciones de suspensión de salida/entrada en el colector (C/C_0) en función del tiempo de flujo a través del mismo. Las condiciones de temperatura y velocidad de flujo son las mismas que las utilizadas en el apartado anterior.

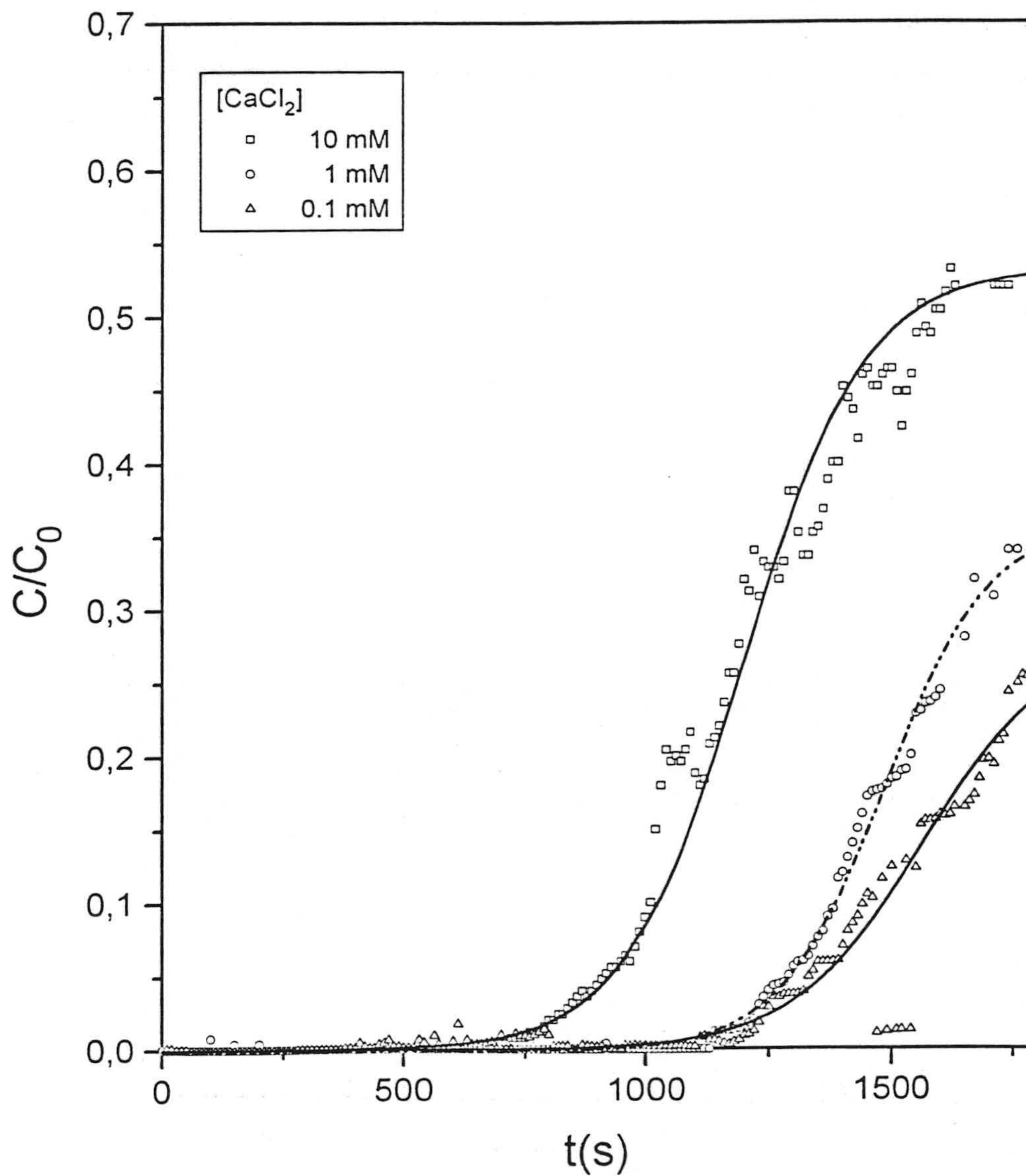


Fig. V.3.19. Cociente de concentración de suspensión de ZnS de salida/entrada del colector de vidrio (C/C_0) en función del tiempo de flujo. Disolución acuosa de CaCl_2 0.1, 1 y 10 mM. pH 4.

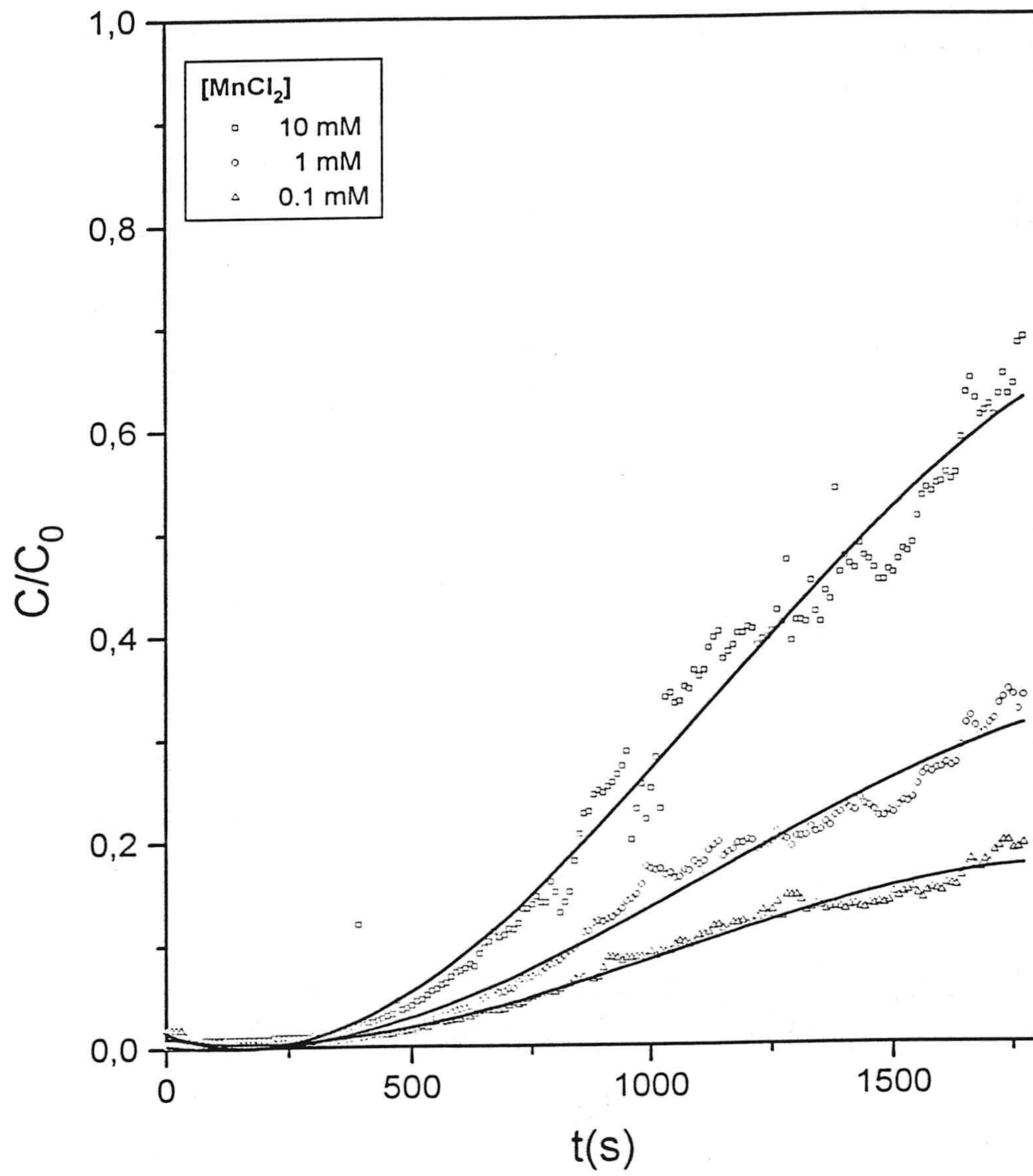


Fig. V.3.20. Análoga a la anterior. Disolución acuosa de $MnCl_2$. pH 4.

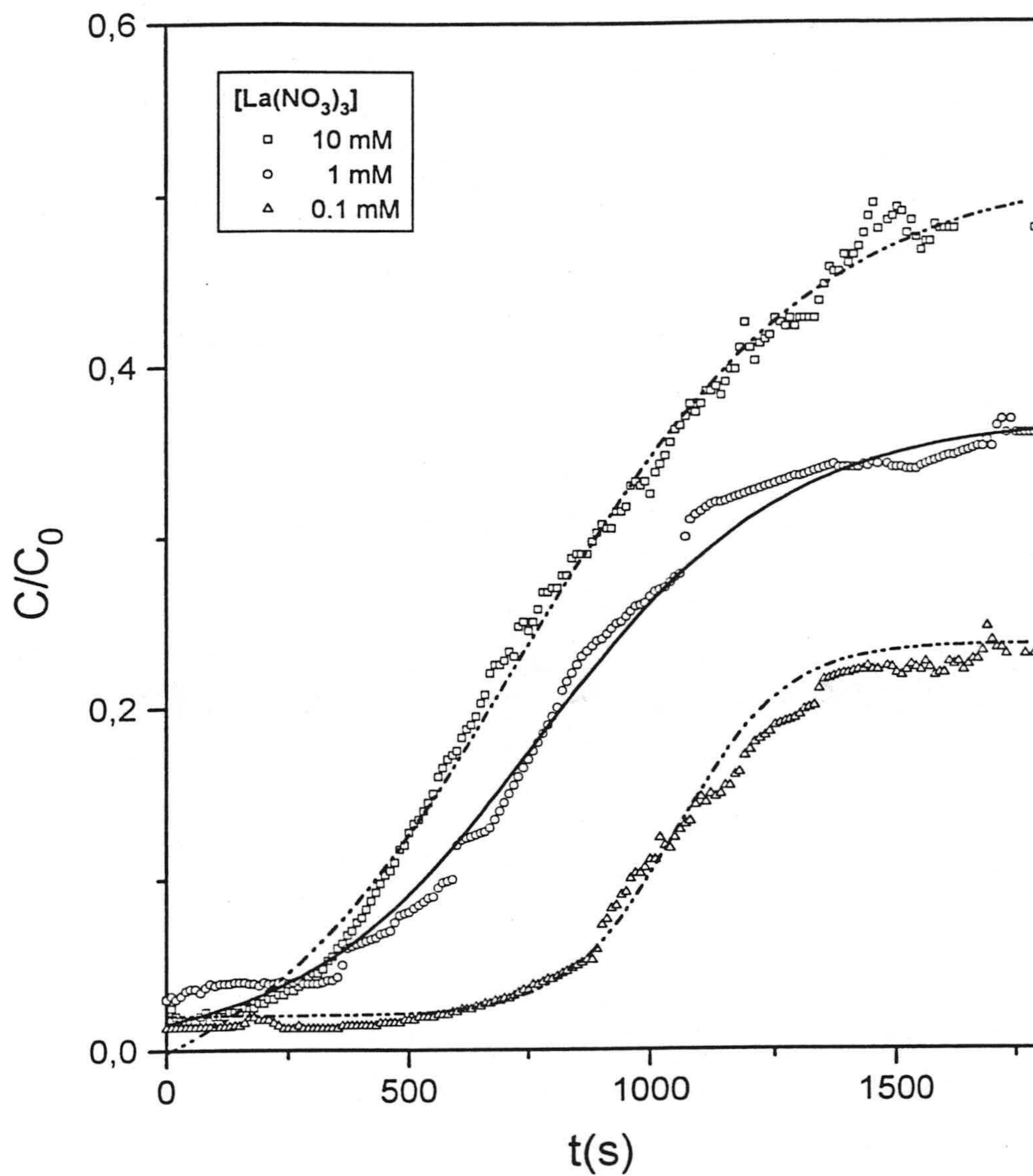


Fig. V.3.21. Representación análoga a las dos anteriores en presencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y pH 4.

Todas las curvas tienen un aspecto semejante a las presentadas para la adhesión en presencia de NaCl para pH 4 (compárese p. ej. con la Fig V.3.4). Existe una zona inicial en que $C/C_0 \approx 0$ que llega hasta aproximadamente 500 s, seguida de una zona de pendiente muy elevada y finalmente una tendencia a alcanzar un plateau de saturación ($C/C_0 \sim$ constante, pero bastante inferior al valor de $C/C_0 = 1$). Otra observación general es que, para un tiempo dado, el valor de C/C_0 es menor al aumentar la fuerza iónica y, en consecuencia, las pendientes de las curvas disminuyen al aumentar la fuerza iónica. Veremos más adelante (al presentar los valores de j_{exp}) que esto se traduce en una disminución del flujo de partículas adheridas sobre el vidrio al crecer la fuerza iónica del medio.

En las Figs. V.3.22, 23 y 24 mostramos las fotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM) del vidrio tras el proceso de adhesión, para concentración 1 mM de CaCl_2 , MnCl_2 y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ respectivamente. En estas fotografías se observa que existe mayor cantidad adherida de ZnS cuando el electrolito es CaCl_2 que para las otras dos sales. Para MnCl_2 y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ las cantidades adheridas parecen similares. También se aprecia cómo las partículas tienden a adherirse agrupadas sobre algunas zonas del vidrio: obsérvese, particularmente en las dos últimas fotografías, que estas zonas son las más rugosas y cercanas a las fracturas del vidrio.

UNIVERSIDAD DE GRANADA

22 JUL. 1986

COMISION DE DOCTORADO

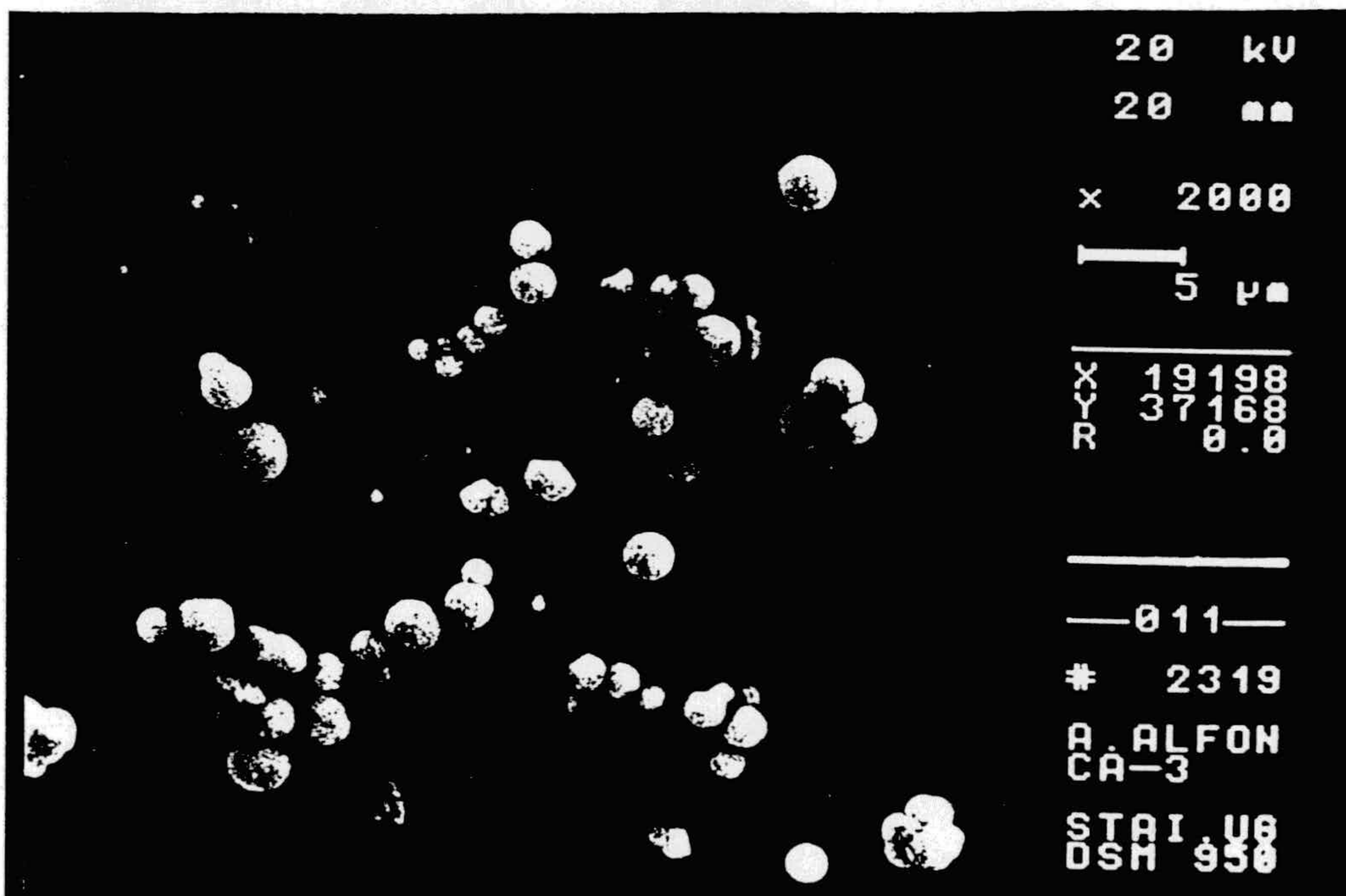
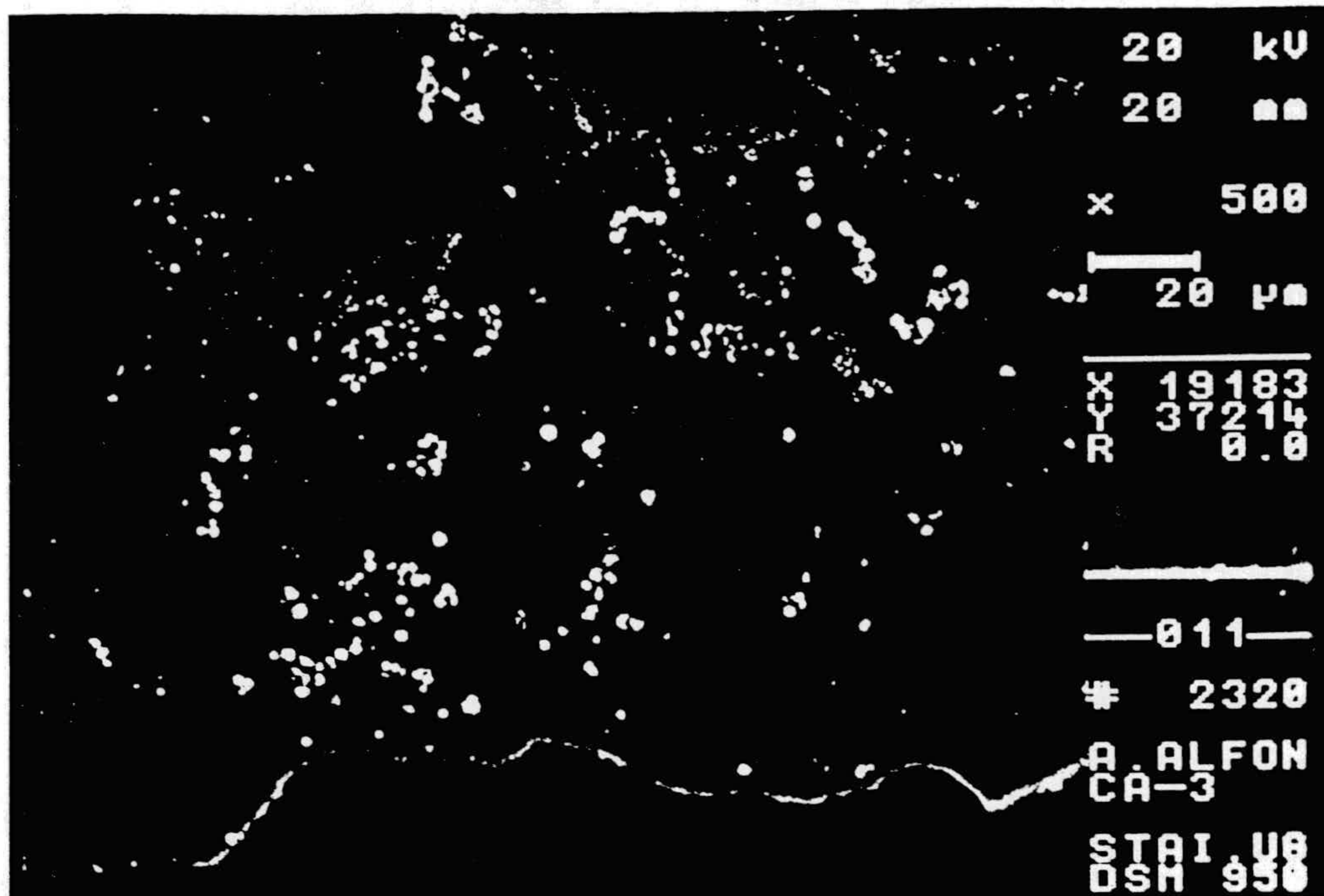


Fig. V.3.22. Fotografías SEM de las partículas de ZnS adheridas sobre vidrio. Disolución acuosa de CaCl_2 1 mM. pH 4.

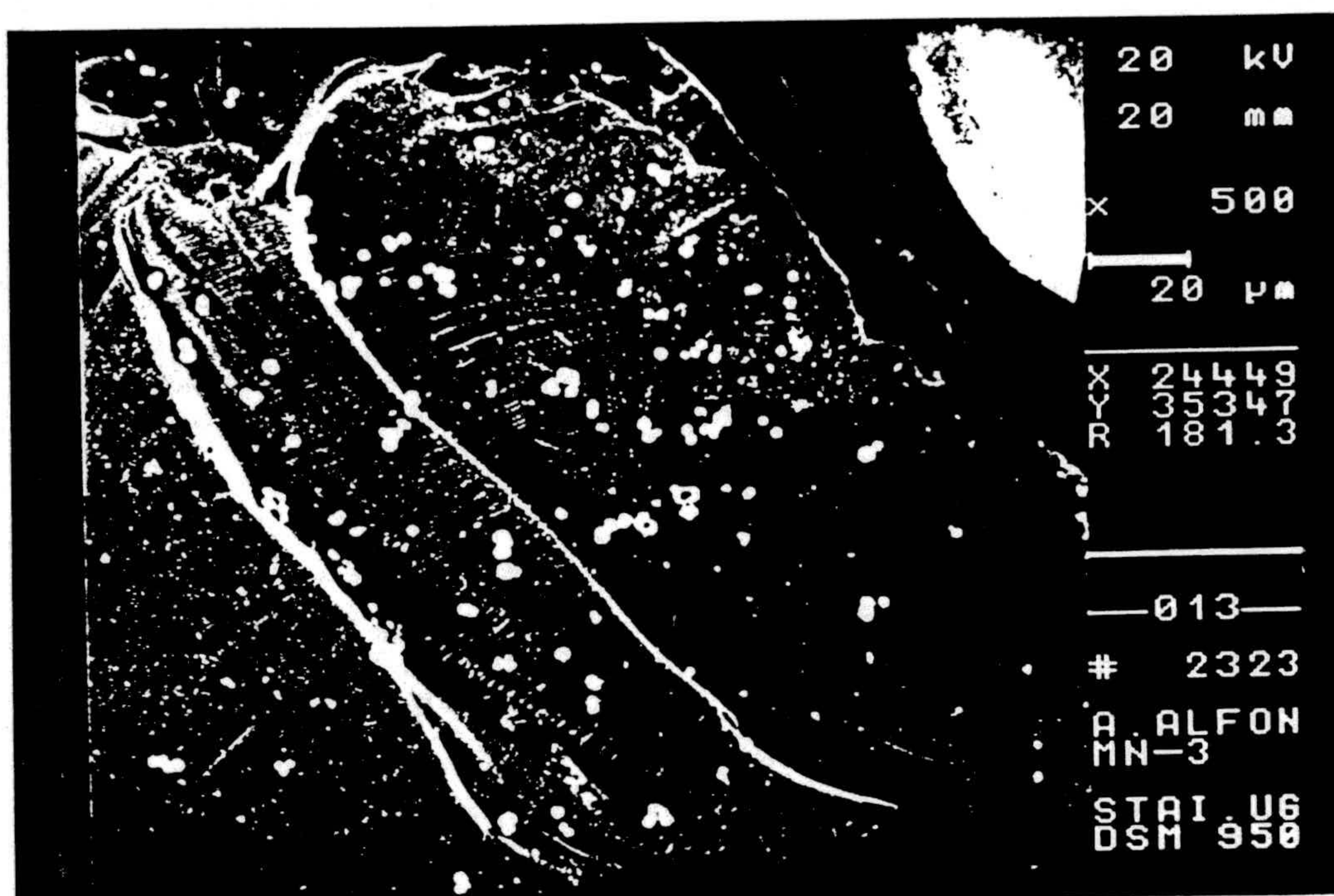


Fig. V.3.23. Fotografía SEM de las partículas de ZnS adheridas sobre vidrio. Disolución acuosa de MnCl_2 1 mM. pH 4.



Fig. V.3.24. Fotografía SEM de las partículas de ZnS adheridas sobre vidrio. Disolución acuosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 1 mM. pH 4.

A partir de las curvas representadas en las Figs. V.3.19, 20 y 21, para tiempos menores de ≈ 1500 s, hemos obtenido los valores del número de partículas adheridas por unidad de superficie de vidrio y unidad de tiempo (j_{exp}) en función de la concentración de electrolito, que presentamos en las Figs. V.3.25, 26 y 27, para CaCl_2 , MnCl_2 y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, respectivamente. En estas mismas gráficas hemos recogido los valores de j_{th} previstos por la teoría de Levich, para los modelos de flujo de Happel, Kuwabara, Darcy y Brinkman.

En todos los casos, el valor de j_{exp} es un orden de magnitud menor que el valor de j_{th} (alrededor de 7-9 veces menor). Se observa además que la cantidad adherida disminuye al aumentar la fuerza iónica, aunque de forma más suave de como ocurría en el caso de la variación de la concentración de NaCl (en aquel caso variaba entre 2 y 9 veces inferior a j_{th} ; v. Tabla V.3.4). Además, la tendencia es que, para una concentración de electrolito dada, la cantidad adherida disminuya al aumentar la valencia del catión presente en disolución, lo que es especialmente notable cuando la concentración es 0.1 mM.

Como hemos hecho anteriormente interpretaremos las variaciones de la cantidad adherida relacionándolos con las variaciones de las interacciones interfaciales entre ZnS y vidrio y entre las partículas de sulfuro de zinc a través del medio acuoso. Compararemos las previsiones de la teoría de estabilidad coloidal en hetero y homocoagulación con las observaciones experimentales de cantidad adherida. Para ello, en las Figs. V.3.28, 29 y 30 hemos representado los valores de ΔG_{132}^{TOT} en función de la distancia entre las superficies de adherente y substrato. Los diagramas ΔG_{131}^{TOT} se obtuvieron en trabajos anteriores (DURÁN, 1994; DURÁN y cols., 1995); recogemos los datos más destacables de ambos tipos de diagramas en la Tabla V.3.5. En este caso, el valor de ΔG_{ijk}^{TOT} que aparece en la tabla para la teoría DLVO extendida corresponde al de mínima energía ("profundidad del pozo de energía potencial"). En la misma tabla recogeremos los valores del factor de estabilidad experimental (W_{exp}) calculado como cociente entre j_{th}/j_{exp} ; el valor de j_{th} corresponde al previsto por la teoría de Levich y el modelo de Happel.

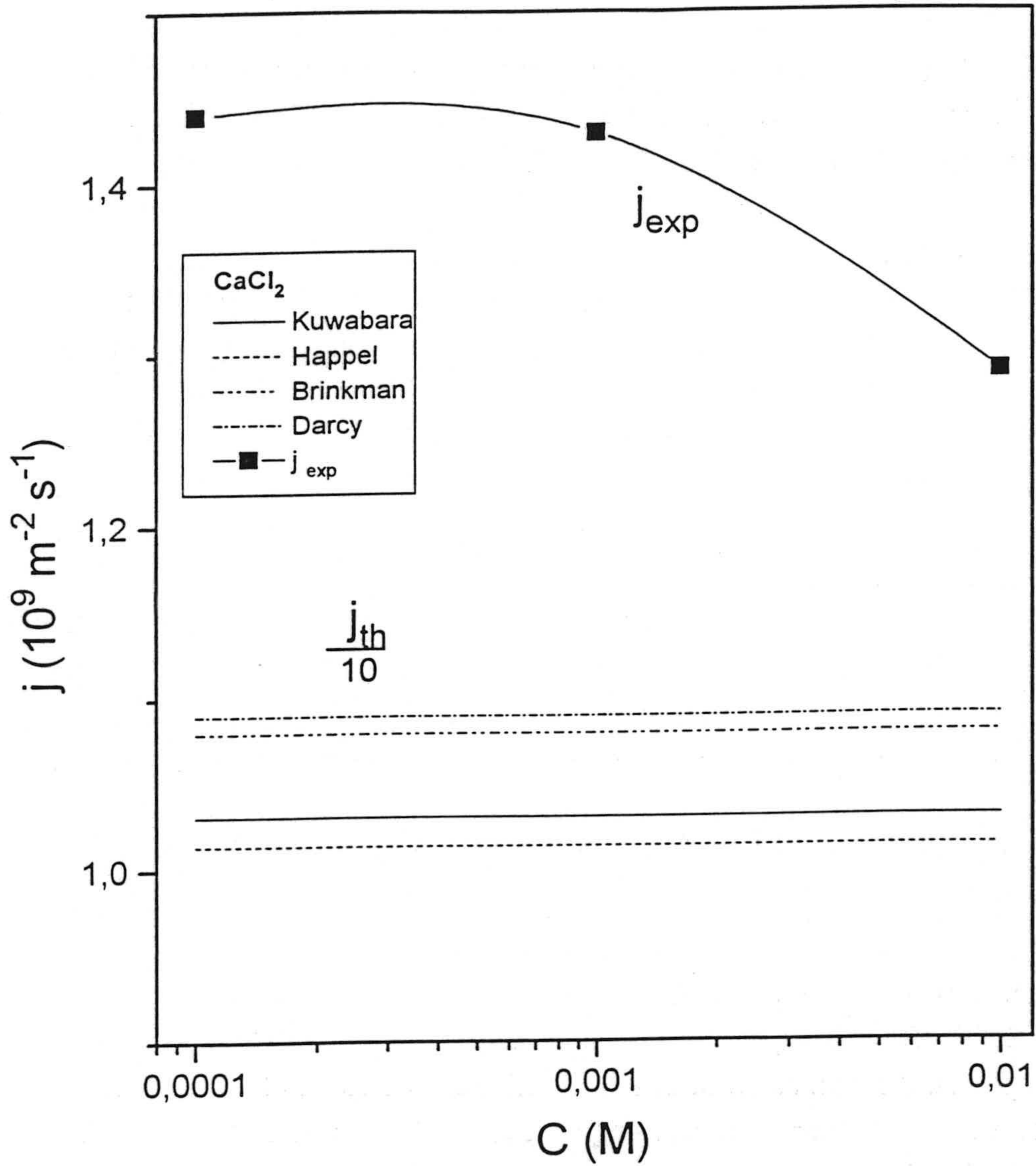


Fig. V.3.25. Número de partículas de ZnS adheridas por unidad de superficie y de tiempo sobre el colector de vidrio (j_{exp}) en función de la concentración de cloruro cálcico a pH 4. Se representa también el valor de j_{th} previsto por la teoría de Levich, para los cuatro modelos de flujo indicados.

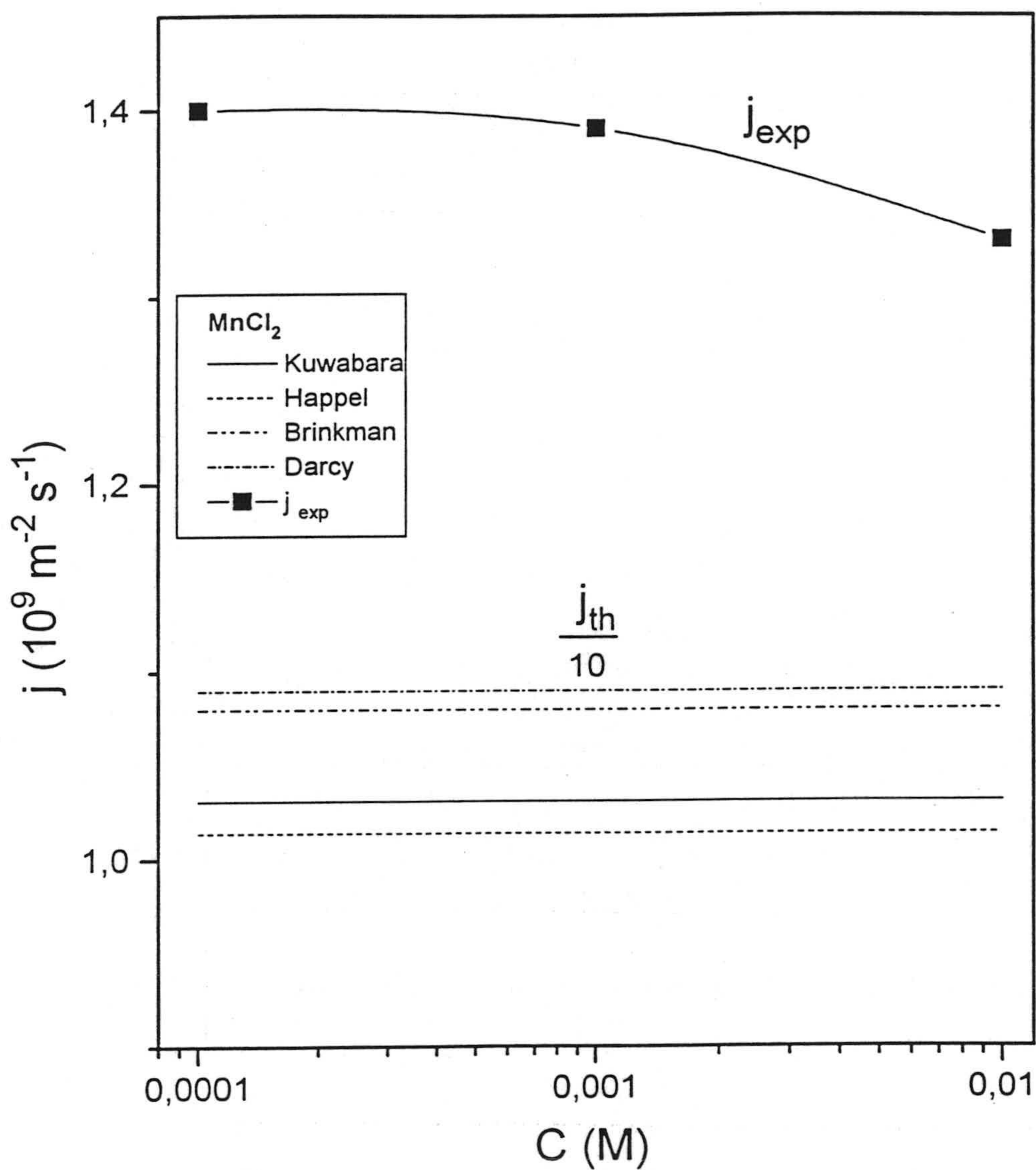


Fig. V.3.26. j_{exp} en función de la concentración de cloruro de manganeso (II) a pH 4. Se representa también el valor de j_{th} (teoría de Levich), para los cuatro modelos de flujo a través del colector.

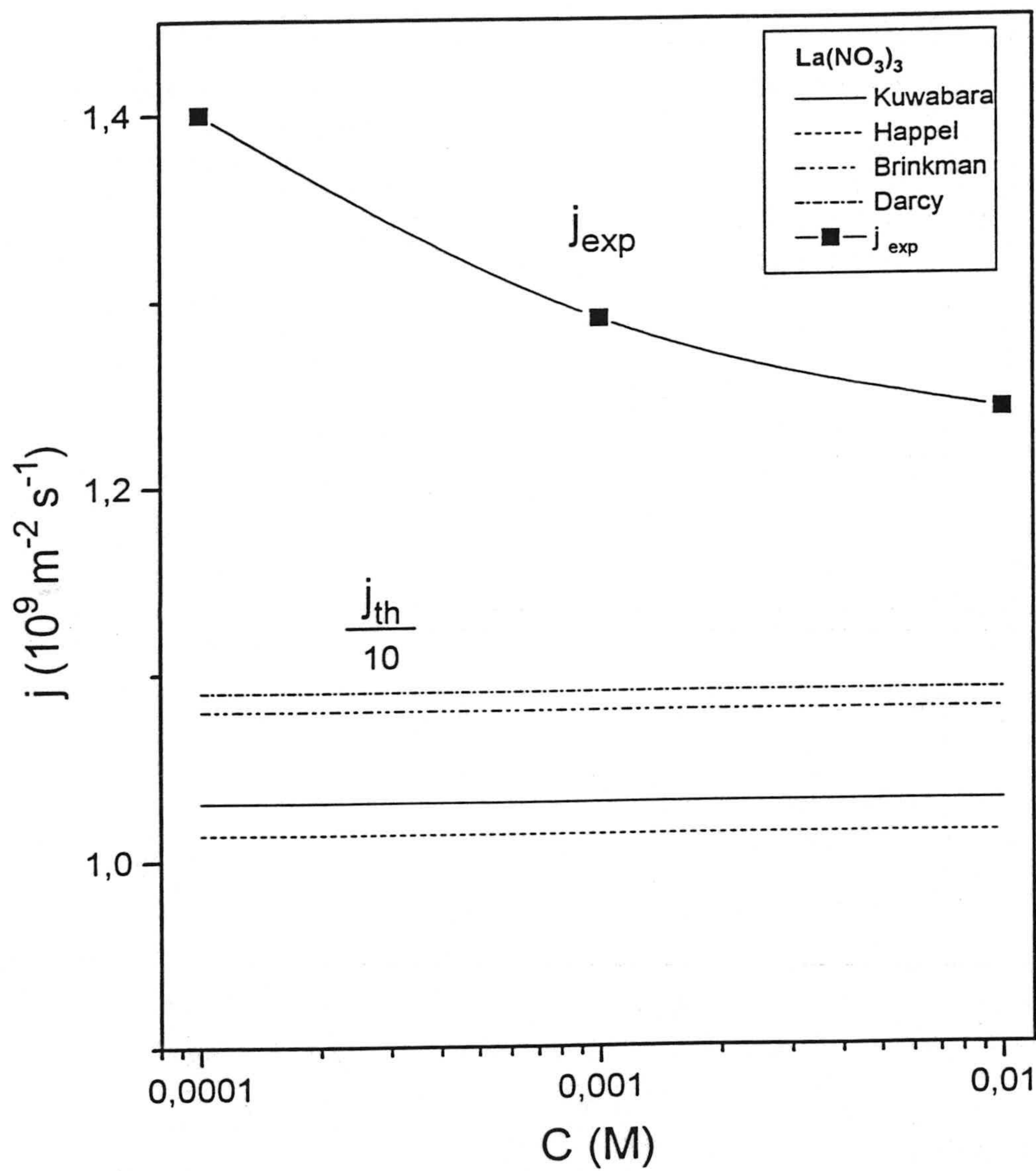


Fig. V.3.27. Análoga a las dos anteriores en presencia de nitrato de lantano (III).

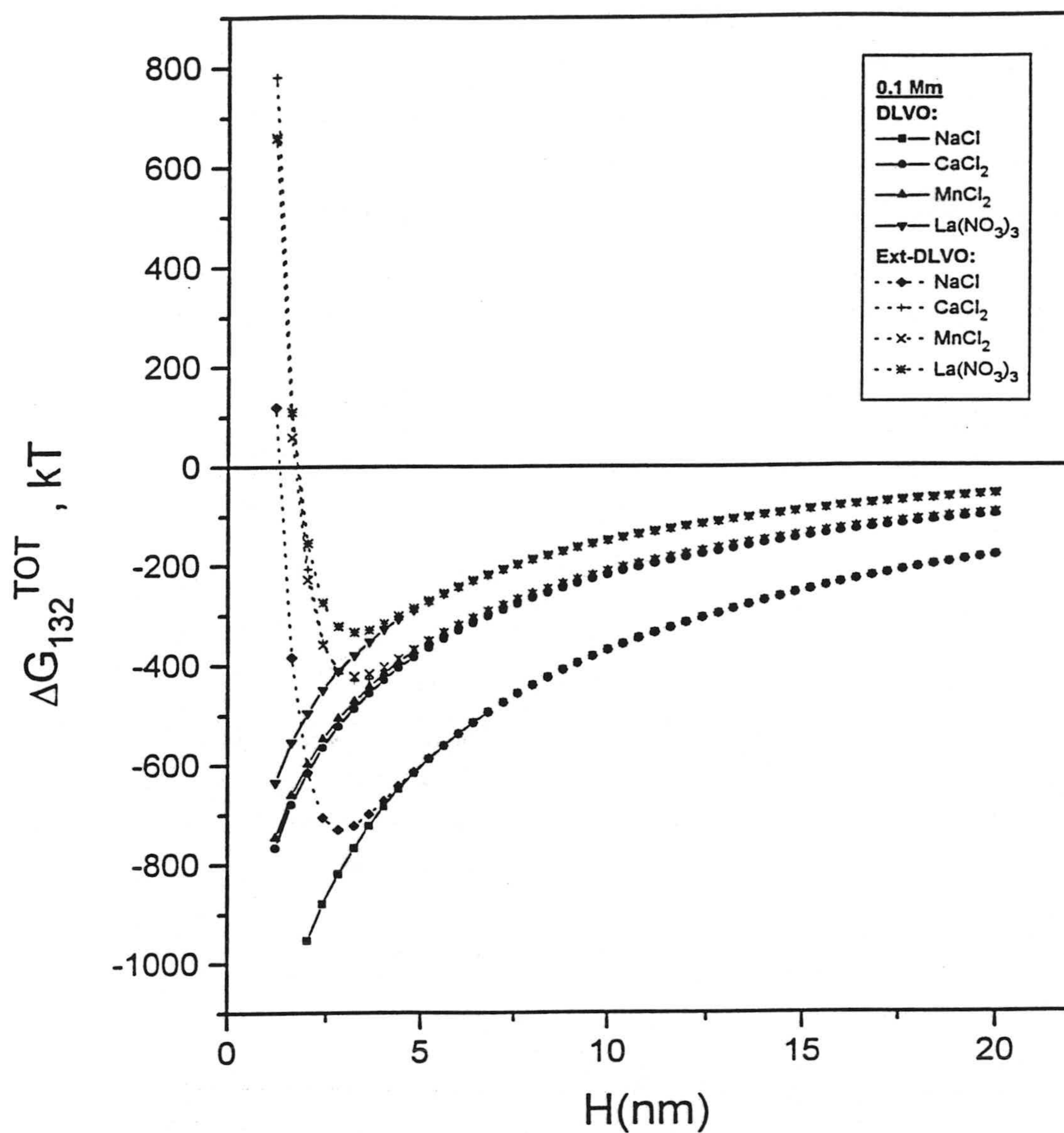


Fig. V.3.28. Diagrama de energía total de interacción ZnS-disolución-vidrio en función de la distancia entre las interfases S/L, según los modelos DLVO y DLVO extendido. Concentración de los electrolitos indicados 0.1 mM.

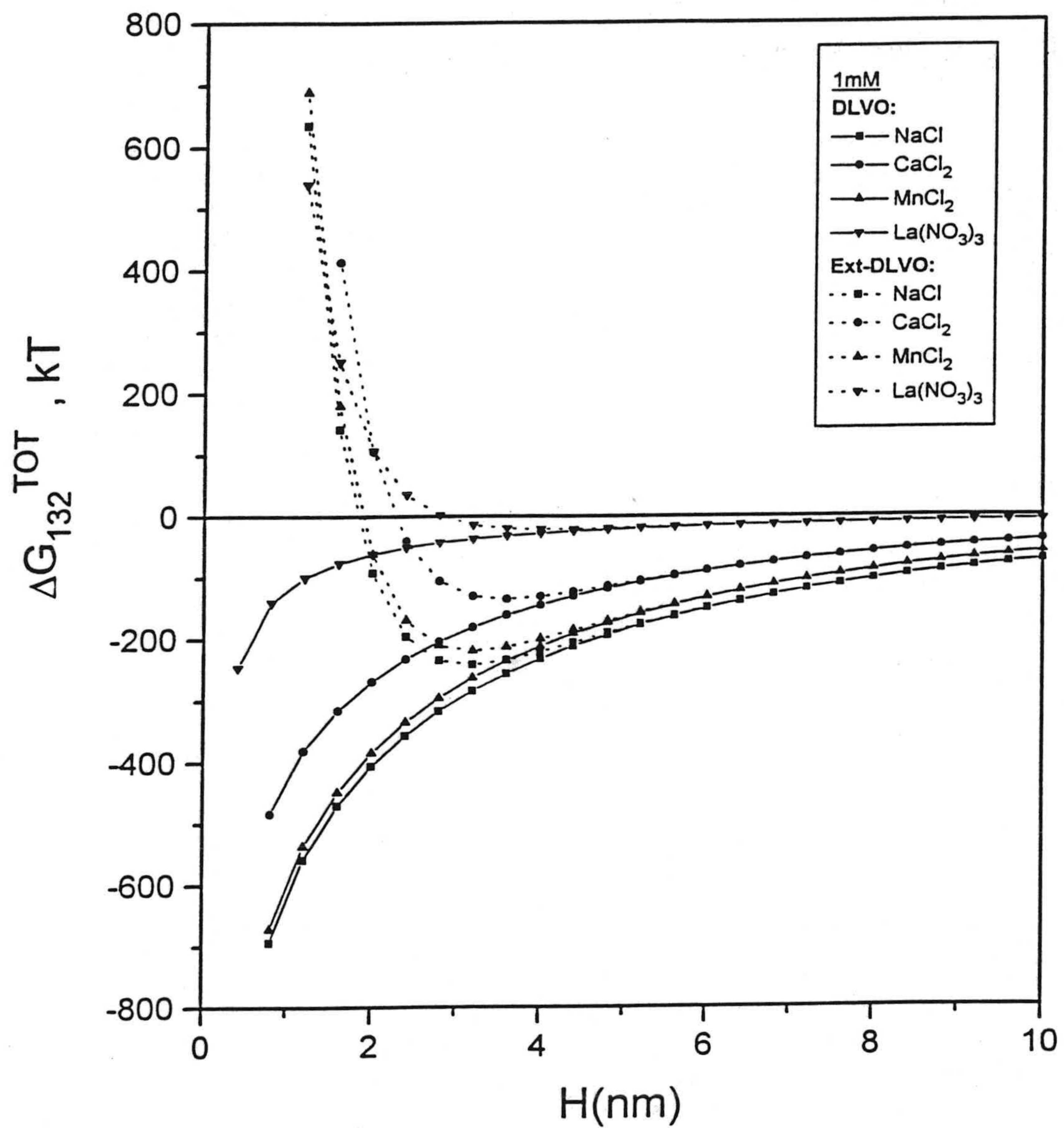


Fig. V.3.29. Diagrama de energía total de interacción análogo al de la figura anterior para concentración de los electrolitos indicados de 1 mM.

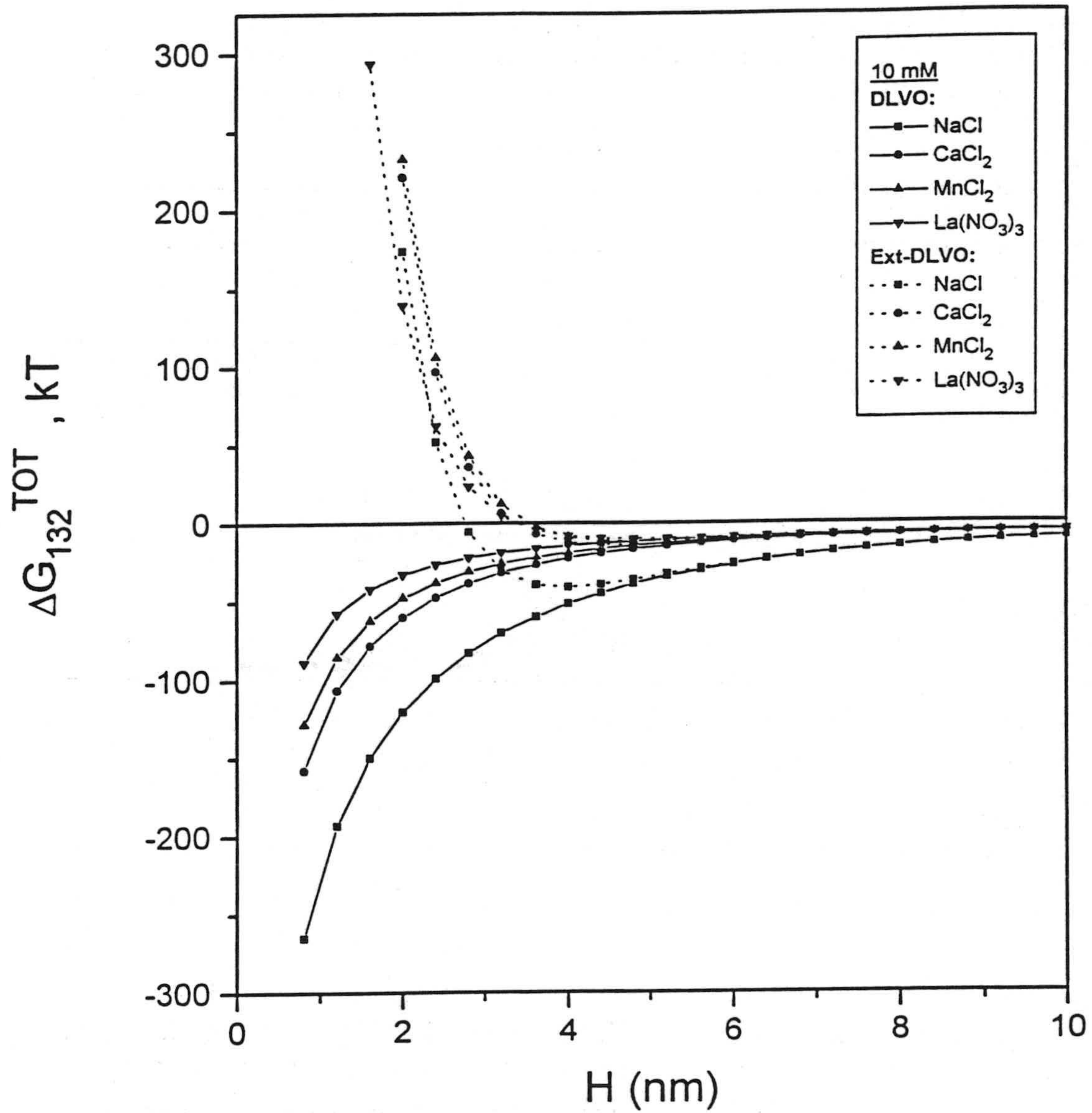


Fig. V.3.30. Energía total de interacción ZnS-disolución-vidrio en función de la distancia entre las interfases para concentraciones de electrolito 10 mM.

Tabla V.3.5. Valores del factor de estabilidad experimental ($W_{exp} = j_{th} / j_{exp}$) y del valor de la barrera de energía de interacción, según el modelo DLVO, para heterocoagulación (132) entre ZnS y vidrio y homocoagulación (131) entre partículas de ZnS, para las concentraciones de electrolitos di y trivalentes que se indican (pH 4). Se recogen también los valores de energía correspondientes al fondo del pozo de energía de interacción según el modelo DLVO extendido. Unidades de energía: kT.

Electrolito	Concentración	W_{exp}	Heterocoagulación		Homocoagulación	
			ΔG_{132} DLVO	ΔG_{132} DLVOExt	ΔG_{131} DLVO	ΔG_{131} DLVOExt
CaCl ₂	0.1 mM	7.57	$\ll 0$	-450	80	65
	1 mM	7.62	$\ll 0$	-150	100	30
	10 mM	8.45	$\ll 0$	-20	7	<0
MnCl ₂	0.1 mM	7.79	$\ll 0$	-450	70	60
	1 mM	7.84	$\ll 0$	-225	90	30
	10 mM	8.20	$\ll 0$	-20	8	<0
La(NO ₃) ₃	0.1 mM	7.79	$\ll 0$	-325	90	60
	1 mM	8.45	$\ll 0$	-30	20	2
	10 mM	8.79	$\ll 0$	-20	<0	<0

Lo primero a destacar es que la heterocoagulación prevista por la teoría de estabilidad coloidal es en todos los casos muy favorable y más favorable a su vez que la homocoagulación. Los factores de estabilidad son $W_{hetero} = 1$ y $W_{homo} > 1$ en todos los casos, lo que explica que la adhesión no se produzca en agregados de partículas de ZnS (v. fotografías de Figs. V.3.22 a 24). Si observamos la columna de valores de ΔG_{132} (DLVO-Ext) se puede ver cómo el pozo de potencial es menos profundo conforme aumenta la concentración de electrolito y la valencia del catión. Esta tendencia de los valores de energía interfacial justificaría, al menos cualitativamente, el descenso observado en los valores de W_{exp} al aumentar la fuerza iónica y la valencia del catión. Sin embargo,

existe una diferencia de aproximadamente un orden de magnitud entre los valores previstos de W_{hetero} ($= 1$) y los de W_{exp} ($\approx 7-9$), lo que no es excesivo si se compara con los varios órdenes de magnitud de diferencia publicados por otros autores como, por ejemplo, para deposición de hematita sobre vidrio (KIHIRA y MATIJEVIC, 1992). Podemos decir que la eficacia global de colisión es del orden de 1/10, respecto a la previsión del modelo de sumidero perfecto (teoría de Levich). La causa puede estar una vez más, de acuerdo con la hipótesis generalmente aceptada (ELIMELECH, 1996), en el efecto que produce la existencia de heterogeneidades superficiales; estas se recubren en los primeros estadios del proceso quedando a continuación zonas de vidrio energéticamente muy poco activas sobre las que no se produce adhesión alguna, como se puede apreciar en las fotografías (Figs. V.3.22 a V.3.24).

V.4. Conclusiones.

La adhesión de partículas coloidales de ZnS sobre vidrio en presencia de cloruro sódico es mayor cuando existe atracción electrostática entre adherente y substrato (pH 4). En estas condiciones, la cantidad adherida disminuye al aumentar la fuerza iónica del medio.

Cuando el pH del medio tiene un valor igual o superior al del p.i.e. del ZnS- condiciones en las que existe repulsión electrostática entre adherente y substrato- la cantidad adherida disminuye progresivamente al aumentar el pH y la fuerza iónica del medio.

Al aumentar la valencia del electrolito presente en disolución (a pH 4) entre +1 y +3, la adhesión es menor, como consecuencia fundamentalmente de la disminución de la atracción electrostática entre los dos materiales.

Las variaciones en el flujo de partículas adheridas se pueden justificar como consecuencia de la modificación en la intensidad de la energía de interacción interfacial total entre adherente y substrato. Asimismo, es posible

predecir, a partir de la energía de interacción entre partículas de ZnS, si la adhesión se produce en partículas individuales o formando agregados. Para valores de pH 4 existe un acuerdo cuantitativo razonable entre las predicciones de la teoría de estabilidad coloidal y los resultados experimentales de adhesión. Sin embargo, no es así cuando el pH es igual o superior al del p.i.e. del ZnS. En estos casos, las diferencias respecto a lo previsto teóricamente se pueden justificar por la existencia de sitios muy activos en la superficie del vidrio, en las zonas rugosas de fractura, sobre los que se adhiere una cierta cantidad de ZnS.

V.5. Bibliografía.

ADAMCZYK, Z., SIWEK, B., ZEMBALA M. y WARSZYNSKI, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 578 (1989).

CHIBOWSKI, E., KERKEB, M. L. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Langmuir* **9**, 2491 (1993).

CHOU, K. y WU, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 378 (1991).

DURÁN, J. D. G., GUINDO, M. C. y DELGADO, A. V., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **93**, 215 (1993).

DURÁN, J. D. G., GUINDO, M. C., DELGADO, A. V. y GONZALEZ-CABALLERO, F., *Langmuir*, **11**, 3648 (1995).

DURÁN, J. D. G., ONTIVEROS, A., DELGADO, A. V., CHIBOWSKI, E. y GONZALEZ-CABALLERO, F., *J. Adhesion Sci. Technol.*, en prensa (1996).

DURÁN, J. D. G., ZURITA, L., GUINDO, M. C., DELGADO A. V. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Applied Surface Sci.*, **81**, 1 (1994).

ELIMELECH, M., *Colloids Surfaces A: physicochem. Eng.Aspects.*, **107**, 1 (1996).

FARIA, S., *J. Electrochem., Sos.*, **135**, 2627 (1988).

GUZY, C. J., BONANO, E. J. y DAVIS E. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 523 (1983).

HULL, M. y KITCHENER, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3090 (1969).

KIHIRA, H., RYDE, N. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2379 (1992).

KOLAKOWSKI, J. E. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **75**, 65-78 (1979).

NICOLAU. Y. F., DUPUY, M. y BRUNEL, M., *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2925 (1990).

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

SCHLAM, E., *Proc. I. E. E. E.*, **61**, 894 (1973).

SUNTOLA, T., *M. R. S. Bulletin.*, **18**, 45 (1993).

WILHELMY, D. M. y MATIJEVIC, E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **80**, 563 (1984).

WU, W., GIESE, R. F. y VAN OSS, C. J., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **89**, 241 (1994).

**CAPÍTULO VI.
ADHESIÓN DE SULFURO
DE ZINC SOBRE SILICIO**

VI.1 Introducción.

Ya hemos mencionado en esta Memoria el interés tecnológico del sulfuro de zinc en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes o catodoluminiscentes (SHANE y col, 1995). En particular, en el caso de diodos luminiscentes azules o de moduladores electroópticos, el compuesto se deposita, en fase acuosa, sobre substratos semiconductores como silicio, germanio o arseniuro de galio (NICOLAU y col, 1990). Parece pues de interés ampliar el estudio de la adhesión de sulfuro de zinc descrito en el capítulo anterior al caso en que las partículas se depositen sobre silicio. Se utilizarán las mismas técnicas experimentales descritas antes, con lo cual será posible también caracterizar desde el punto de vista electroquímico la superficie del silicio poco estudiado -como otros semiconductores- con este enfoque.

Por otra parte, se ha citado en la bibliografía (HOLYSZ Y CHIBOWSKI, 1994; CHIBOWSKI, 1994) que la aplicación a la suspensión de partículas de un campo electromagnético de una frecuencia adecuada (en torno a los 43 MHz) provoca cambios significativos en los experimentos de adhesión, a través de una cierta modificación de las propiedades eléctricas y energéticas de las fases en contacto. Por ello nos pareció de utilidad estudiar estos posibles efectos en nuestro sistema. Se dedica, por tanto, este capítulo al análisis de la adhesión de partículas coloidales de ZnS sobre substratos de Si variando el pH de la disolución y en presencia de concentraciones variables de los electrolitos NaCl, MgCl₂, LaCl₃, tanto aplicando el campo alterno como sin él. Los resultados se compararán con las predicciones teóricas de la teoría cinética de Levich-Smoluchowski, y con los cálculos de la energía de interacción partícula coloidal/substrato en las condiciones experimentales analizadas (ONTIVEROS y cols., 1996).

VI.2 Materiales y métodos experimentales.

El silicio (intrínseco) usado en los experimentos es de la casa Aldrich: se suministra en forma de trozos de tamaño inferior a 6 mm y con pureza superior

al 99.0%. Las piezas de mayores dimensiones, empleadas en las determinaciones de ángulos de contacto, se sumergieron en disoluciones de ácido fluorhídrico al 40% durante diferentes periodos de tiempo para eliminar la capa superficial de óxido. Posteriormente, se lavaron repetidamente con agua de calidad Milli-Q hasta que la conductividad del agua de lavado bajó por debajo de los $2 \mu\text{S}/\text{cm}$. Para los experimentos de adhesión se trituró la muestra original en un mortero de ágata y se separó la fracción $180\text{-}200 \mu\text{m}$ en un tamiz vibratorio de acero inoxidable. Al material pulverizado se le aplicó el mismo tratamiento ácido antes descrito, con repetidas suspensiones y decantaciones en agua hasta conductividad constante. Los experimentos de electroforesis se llevaron a cabo con el polvo más fino obtenido tras la trituración, reproduciéndose a continuación el mismo tratamiento de limpieza.

El sulfuro de zinc utilizado en los experimentos de adhesión procede de una muestra comercial (Merk, calidad "Patinal", con pureza del 99.9%). Fue igualmente triturado, y se separó por decantación la fracción menor (dimensión máxima promedio de las partículas: $200 \pm 50 \text{ nm}$, obtenida a partir de microfotografías de barrido). Se analizó por difracción de rayos X la estructura de las partículas, obteniéndose un difractograma de difracción idéntico al patrón de blenda. El microanálisis por EDX no permitió detectar otros átomos superficiales (más pesados que el Na) que Zn y Si. Estos resultados se vieron confirmados por datos de XPS, que demostraron que la razón molar Zn/S era 1:1, dentro del error experimental. En un trabajo previo (DURAN y cols, 1995) se encontró que el punto isoeléctrico de esta muestra corresponde a un $\text{pH} \approx 4.0$.

La movilidad electroforética se determinó, como se describió en capítulos anteriores, usando un Malven Zetasizer 2c. El pH de las suspensiones fue siempre 5-5.5, y las medidas se llevaron a cabo a $25.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. El potencial ζ se determinó a partir de los datos de movilidad electroforética, μ_e , usando la teoría de O'BRIEN y WHITE (1987).

Con objeto de precisar si el campo electromagnético -usado posteriormente

en los experimentos de adhesión- tiene efecto sobre las características eléctricas superficiales de los materiales implicados, se realizaron igualmente medidas de movilidad después de mantener durante 15 min dos electrodos de platino (separados 6 cm) sumergidos en las suspensiones; a estos electrodos se les aplicaba una señal de radio frecuencia (RF) (43 MHz), con amplitud, sin carga, de 52 Vpp (pico-pico) (CHIBOWSKI y cols, 1994).

La técnica usada para estimar las diferentes contribuciones a la tensión superficial de ZnS y Si ha sido en todos los casos la determinación de ángulos de contacto en el goniómetro Ramé-Hart 100-07-00. Los procedimientos de preparación de muestras y la propia medida de los ángulos, ya se describieron con detalle en el cap IV.

Los experimentos de adhesión de ZnS sobre silicio se llevaron a cabo mediante la técnica que denominamos "packed bed" en el Cap. IV. La concentración de la suspensión de ZnS, tras pasar por el diafragma poroso de partículas de silicio se determinó a partir de medidas de absorbancia en el espectrofotómetro Milton-Roy 601 ($\lambda = 500$ nm), usando la recta de calibrado de la Fig. VI.2.1, cuya ecuación es $A = 0.084 (\pm 0.002) C (\text{mg}/100\text{cm}^3) + 0.013 (\pm 0.010)$.

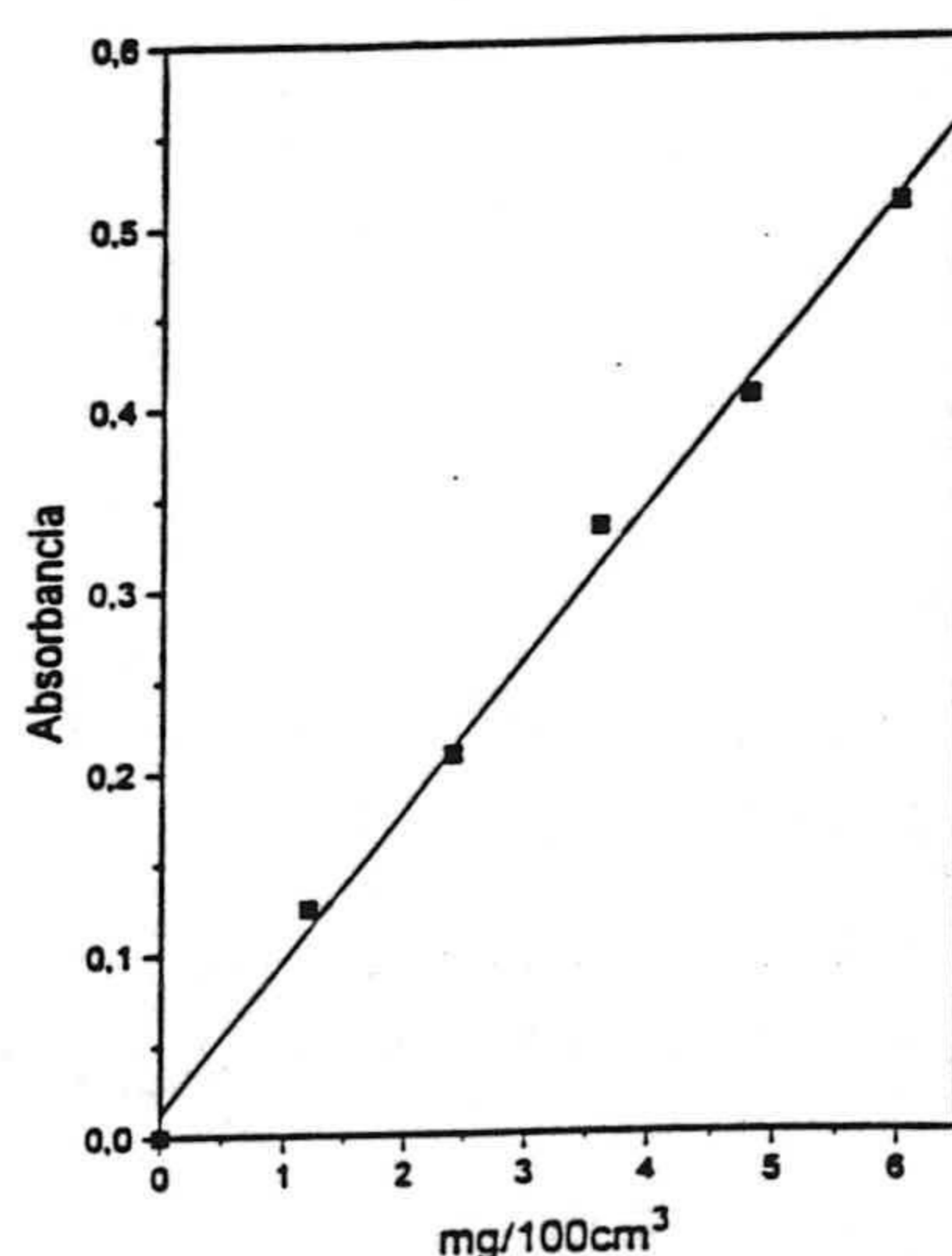


Fig. VI.2.1 Absorbancia de suspensiones de ZnS en función de su concentración.

Para analizar el efecto del campo RF sobre la adhesión, la única modificación consistió en introducir los electrodos conectados al generador en ambos extremos del tubo que contenía las partículas de silicio.

VI.3. Resultados y discusión.

VI.3.1 Potencial ζ del ZnS y silicio.

La Fig. VI.3.1 muestra los valores del potencial zeta de ambos materiales en función de la concentración de NaCl a pH = 5.5. Tanto el sulfuro de zinc como el silicio tiene potenciales zeta negativos de valor moderado.

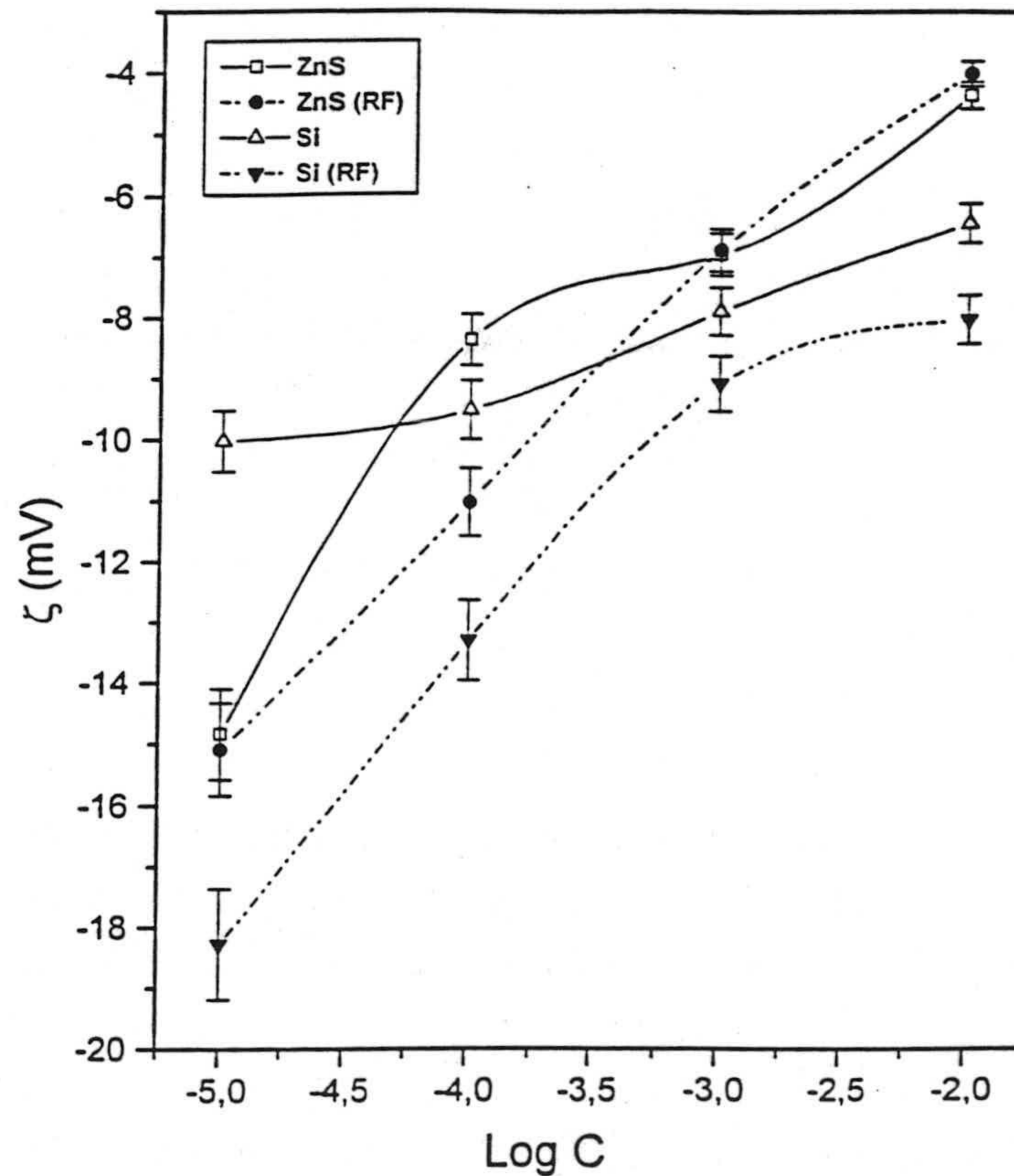


Fig. VI.3.1. Potencial ζ de Si y ZnS en función de la concentración molar de NaCl (pH = 5.5) con (RF) y sin aplicación del campo eléctrico alterno.

Por otro lado, el efecto de compresión de la doble capa da lugar a una disminución de $|\zeta|$ al aumentar la fuerza iónica. Es interesante considerar el efecto del campo RF: después de su aplicación, el potencial zeta de las partículas de ZnS no cambia significativamente respecto al valor obtenido sin el tratamiento previo. Por el contrario, ζ se hace más negativo para el silicio después de someter a las suspensiones al campo RF. No tenemos explicación definitiva sobre este efecto: Chibowski y sus colaboradores (CHIBOWSKI y cols. 1990, 1994; HOŁYSZ y CHIBOWSKI, 1994; CHIBOWSKI Y HOŁYSZ, 1995) lo han estudiado extensamente, en una gran variedad de situaciones experimentales, llegando a la conclusión empírica de que el fenómeno tiene su origen en la absorción de energía electromagnética por parte de la interfase; aparentemente, ello provoca cambios en la adsorción de los iones determinantes del potencial -en particular, H^+ y OH^- y, por tanto, en la densidad de carga superficial y en ζ . Los mismos autores demostraron, midiendo el potencial en función del tiempo, que la disipación de la energía absorbida ocurre en un período de varios minutos, de modo que si la medida de μ_e se lleva a cabo inmediatamente después del tratamiento RF es posible demostrar experimentalmente el fenómeno. Notemos aquí que las variaciones de ζ no parecen relacionarse con fenómenos de relajación dieléctrica en la doble capa ya que está comprobado, tanto teórica como experimentalmente (DELACEY y WHITE, 1981; CARRIQUE y cols, 1995) que la polarización de la doble capa desaparece en un tiempo mucho más corto (10^{-4} - 10^{-6} s) una vez que se interrumpe la acción del campo eléctrico alterno.

Los datos de la Fig. VI.3.1 indican que, en cualquier caso, el efecto del campo RF es poco importante si la fuerza iónica del medio de dispersión supera 1 mM. Este resultado es coherente con los resultados que presentamos en la Fig. VI.3.2, en la que se muestran los valores de ζ para Si y ZnS en disoluciones 1 mM de NaCl, $MgCl_2$ y $LaCl_3$: nótese cómo en este caso las diferencias entre ζ y ζ (RF) son escasamente significativas. Por lo que se refiere al efecto de los diferentes cationes sobre ζ , la Fig. VI.3.2 muestra que, en presencia de iones La^{3+} , tanto la interfase ZnS/disolución como la Si/disolución están cargadas positivamente, mientras que cuando el medio contiene $MgCl_2$ los dos materiales

tienen cargas superficiales de signo opuesto. Es de esperar que este hecho facilite, por atracción electrostática, la adhesión de ZnS sobre silicio. Consideraremos este efecto en el siguiente apartado.

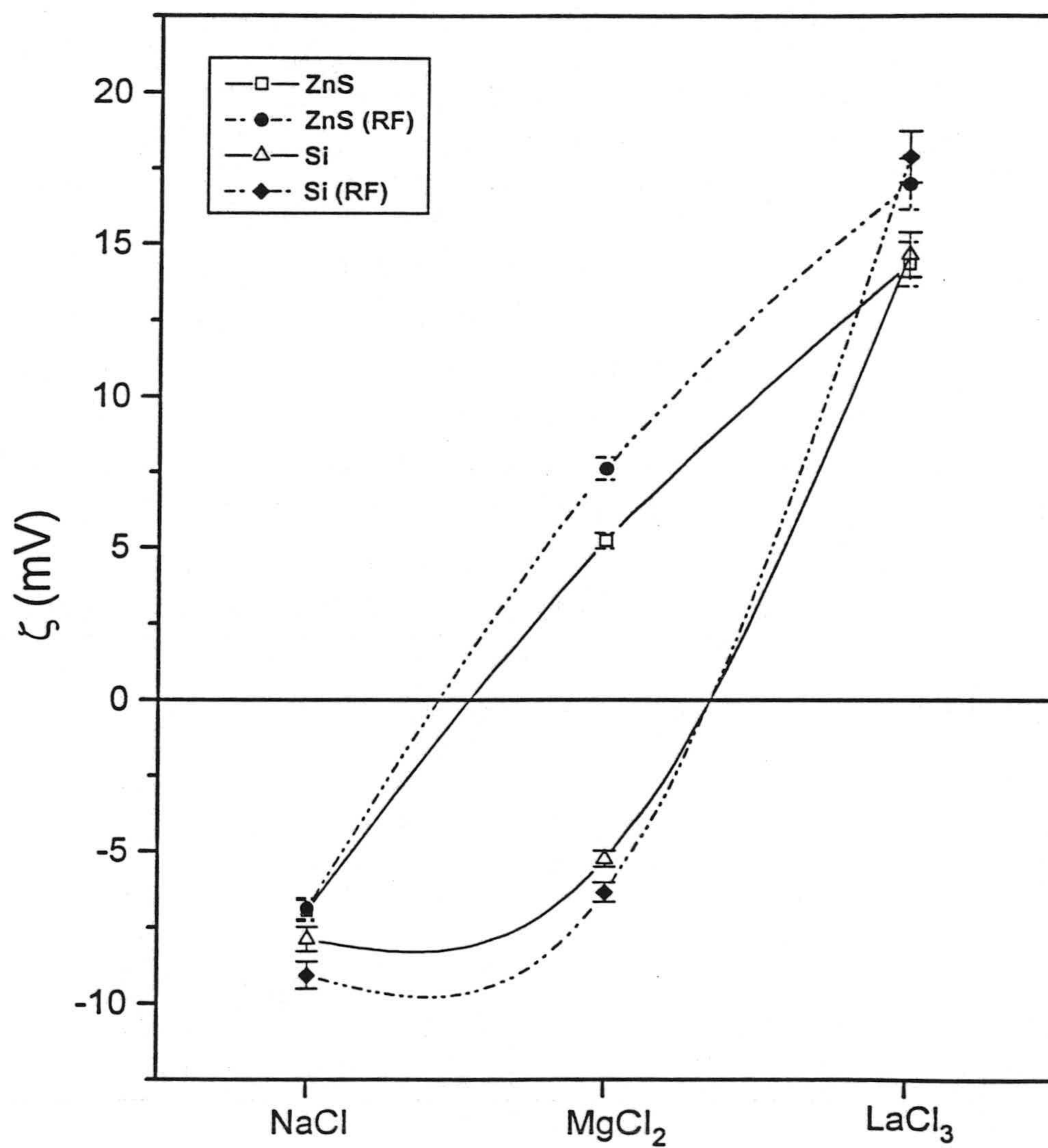


Fig. VI.3.2. Potencial ζ de ZnS y Si en disoluciones 1 mM de los electrolitos que se indican. Datos obtenidos con y sin campo RF.

VI.3.2. Componentes de la tensión superficial de Si y ZnS.

De acuerdo con las Ec.[IV.4.5] (Cap. IV de esta Memoria), para el cálculo de las componentes LW y AB de cualquier sólido a partir de medidas de ángulos de contacto, θ , se requiere determinar esta magnitud para tres líquidos de componentes de tensión superficial conocida. En nuestro caso hemos usado agua, formamida y diiodometano, cuyos ángulos de contacto con silicio se muestran en la Tabla VI.3.1 en función del tiempo de tratamiento con ácido fluorhídrico (ONTIVEROS y cols; 1996).

Tabla VI.3.1. Ángulos de contacto θ ($\pm 1^\circ$) de los líquidos indicados sobre silicio diferentes tiempos de tratamiento de dicho material con disolución de HF (40%).

Tiempo (min)	Agua	Formamida	Diiodometano
0	37	17	43
15	40	37	44
30	58	33	40
45	68	47	43
60	72	42	42
120	80	55	40
360	81	50	39
1020	82	55	39

Esta tabla muestra que el ángulo de contacto de los dos líquidos polares - agua y formamida- aumenta con el tiempo de tratamiento de Si hasta alcanzar valores prácticamente constantes para tiempos superiores a 120 min. Lo mismo

puede decirse esencialmente del ángulo correspondiente a diiodometano. Estos resultados están de acuerdo en líneas generales con los datos de GOULD e IRENE (1988), quienes demostraron que θ era $\approx 39^\circ$ para el agua sobre muestras de silicio recubiertas de SiO_2 , mientras que el ángulo cambiaba a 78° cuando se trataba el silicio con disoluciones de HF. Con los datos, se calcularon los valores de γ_1^{LW} , γ_1^+ y γ_1^- que se incluyen en la Tabla VI.3.2.

Tabla VI.3.2. Componentes de tensión superficial del silicio en función del tiempo de tratamiento con disolución ácida. (σ es la desviación típica).

Tiempo (min)	γ_1^{LW} ($\sigma=1.5 \text{ mJ/m}^2$)	γ_1^+ ($\sigma=0.5 \text{ mJ/m}^2$)	γ_1^- ($\sigma=1.0 \text{ mJ/m}^2$)
0	39.1	2.3	33.0
15	37.6	0.5	40.8
30	39.6	1.7	15.4
45	38.1	0.7	11.5
60	38.6	1.7	5.8
120	39.7	0.3	4.4
360	39.9	1.0	2.1
1020	40.1	0.3	3.3

Esta tabla demuestra que la componente γ_1^{LW} del silicio es esencialmente independiente de la intensidad del tratamiento ácido, manteniendo un valor constante próximo a 38-40 mJ/m^2 . Por el contrario, dicho tratamiento tiene efectos muy significativos sobre γ_1^+ y (sobre todo) γ_1^- ; la primera de las componentes es baja para la superficie no tratada, tendiendo a cero a medida que el silicio se limpia con ácido. Por lo que se refiere a γ_1^- su valor inicial antes del tratamiento es de 33 mJ/m^2 , mientras que a medida que se le trata decrece hasta alcanzar un valor un orden de magnitud inferior, $\approx 4 \text{ mJ/m}^2$ para $t \geq 120 \text{ min}$.

El silicio presenta pues un carácter ligeramente monopolar (básico), de acuerdo con la terminología de VAN OSS y cols. (1988). No obstante, debe tenerse en cuenta que el silicio se usará en medio acuoso, por lo que se producirá formación superficial de SiO_2 . De hecho, el ángulo de contacto del agua sobre SiO_2 determinado por GOULD y IRENE (1988) se corresponde bien con nuestros datos de θ sobre silicio antes del acondicionamiento en disolución HF. También CHIBOWSKI y cols. (1992) determinaron la tensión superficial de placas de sílice obteniendo valores de 43.7 mJ/m^2 para γ^- y 2.4 mJ/m^2 para γ^+ , muy próximos a los de nuestra superficie no tratada (Tabla VI.3.2). Parece por tanto claro que podemos interpretar los datos de las Tablas VI.3.1 y VI.3.2 como demostración de la progresiva eliminación de especies oxidadas de la superficie del silicio.

Dado que constituye una parte fundamental de este trabajo el análisis del efecto de diferentes electrolitos sobre el proceso de adhesión, se analizó igualmente la variación de θ -y de aquí la de γ_1^{LW} , γ_1^+ y γ_1^- - con la concentración de electrolito. Para ello, las muestras, ya tratadas con HF durante 120 min, se acondicionaron durante 30 min con las disoluciones de interés (v. Caps. IV y V) antes de medir θ . Los resultados se muestran en las Tablas VI.3.3 (ángulos de contacto) y VI.3.4 (componentes de γ_1).

Tabla VI.3.3. Ángulos de contacto ($\pm 1^\circ$) de los líquidos indicados sobre silicio (tratado con 40% HF durante 120 min) acondicionado con disoluciones de diferentes electrolitos.

Electrolito	Agua	Formamida	Diiodometano
NaCl , 0.1, 1, 10 mM	68	57	45
MgCl ₂ , 1 mM	69	56	42
LaCl ₃ , 1 mM	58	41	37

Tabla VI.3.4. Componentes de la energía libre superficial (mJ/m^2) del silicio, obtenidas a partir de los datos de la Tabla VI.3.3.

Electrolito	γ_1^{LW} ($\sigma = 1.5 \text{ mJ/m}^2$)	γ_1^+ ($\sigma = 0.5 \text{ mJ/m}^2$)	γ_1^- ($\sigma = 1.0 \text{ mJ/m}^2$)
NaCl , 0.1, 1, 10 mM	37.0	0.1	17.7
MgCl ₂ , 1 mM	38.8	0.0	15.8
LaCl ₃ , 1 mM	40.8	0.4	19.8

Comparando los datos de esta última tabla con los de la VI.3.2 (sin acondicionamiento con electrolito), se aprecia que la componente LW de la tensión superficial del silicio se mantiene constante ($\approx 38\text{-}40 \text{ mJ/m}^2$) en cualesquiera condiciones, y lo mismo puede decirse de γ_1^+ , que no se modifica respecto de su valor prácticamente nulo antes del tratamiento con las disoluciones de electrolito. Por contra, el parámetro básico γ^- cambia de 4 mJ/m^2 (Tabla VI.3.2) a casi 20 mJ/m^2 (después de acondicionamiento con 1 mM de LaCl_3). WU y cols. (1994) encontraron que, para materiales como calcita, vidrio o montmorillonita, la presencia de contraiones multivalentes en su superficie daba lugar a neutralización de los sitios básicos de Lewis, con el consiguiente decrecimiento en la componente γ^- de la tensión superficial. Sin embargo, nuestros resultados de las Tablas VI.3.3, VI.3.4 indican una tendencia contraria: γ^- aumenta con la valencia del contraión; en esta Memoria -Cap. IV- ya se ha demostrado que, en el caso de la calcita, γ^- crece con la concentración de Mg^{2+} y disminuye con la de Ca^{2+} . En otro trabajo de nuestro grupo (CHIBOWSKI y cols, 1993) se encontró que γ^- crece con la valencia del contraión en el caso de un sólido de baja basicidad como el colesterol. Ya se ha mencionado en el Cap. IV que la explicación del efecto de cationes sobre la componente γ^- no se basa

sólo en los efectos de neutralización de sitios básicos, sino que debe incluir los aspectos entrópicos de la capa de hidratación de los iones: el ordenamiento de los dipolos de agua de solvatación puede ser tal que las partes negativas de los dipolos se orienten hacia los cationes y las positivas hacia la disolución. En consecuencia, esta ordenación provocará el aumento observado en γ_1^- .

En el caso del sulfuro de zinc, las medidas de ángulo de contacto de agua, formamida y diiodometano (sobre comprimidos del material) se muestran en la Tabla VI.3.5. Nótese que θ para el agua y diiodometano es diferente para muestras secas y acondicionadas con vapor de agua, mientras que el ángulo de contacto de formamida es el mismo para ambos tipos de muestras.

Por lo que se refiere al efecto de la concentración de electrolito sobre θ , esta tabla indica una clara disminución de θ en el caso de formamida, y un ligero aumento con la valencia del catión cuando el líquido usado es diiodometano.

Tabla VI.3.5. Ángulos de contacto ($\pm 1^\circ$) de agua, formamida y diiodometano sobre ZnS después de acondicionar la muestra durante 30 min con las disoluciones indicadas.

Electrolito	Agua	Formamida	Diiodometano
sin electrolito (seco)	34	31	17
sin electrolito (húmedo)	24	32	32
NaCl , 0.1 mM	32	19	12
NaCl , 1 mM	32	20	12
NaCl , 10 mM	26	20	16
MgCl ₂ , 1 mM	30	16	16
LaCl ₃ , 1 mM	33	17	22

Los datos de las componentes de tensión superficial del ZnS que se deducen de la tabla anterior, se muestran en la Tabla VI.3.6.

Tabla VI.3.6. Componentes de la tensión superficial (mJ/m^2) del ZnS tras acondicionamiento de las muestras con la concentración de electrolito que se indica.

Electrolito	γ_2^{LW} ($\sigma = 1.5 \text{ mJ/m}^2$)	γ_2^+ ($\sigma = 0.5 \text{ mJ/m}^2$)	γ_2^- ($\sigma = 1.0 \text{ mJ/m}^2$)
sin electrolito (seco)	47.7	0.5	36.6
sin electrolito (húmedo)	43.2	0.0	56.7
NaCl , 0.1 mM	49.6	0.2	40.4
NaCl , 1 mM	49.5	0.2	40.8
NaCl , 10 mM	48.8	0.1	47.2
MgCl ₂ , 1mM	48.8	0.3	41.3
LaCl ₃ , 1mM	47.1	0.5	38.3

Como en los casos anteriores, γ_2^{LW} es independiente del tratamiento, y sólo se observa una ligera disminución de esta magnitud en la muestra húmeda. En la práctica, el valor de γ_2^+ es tan próximo a cero, tanto para muestras tratadas con electrolito como para muestras no tratadas, que el material puede considerarse esencialmente monopolar, de acuerdo también con los resultados de DURÁN y cols. (1995) para ZnS sintético y DURÁN y cols. (1994) para CdS; de hecho este carácter monopolar es un comportamiento bastante general en los materiales inorgánicos (CHIBOWSKI, 1992; WU y cols, 1994; CHIBOWSKI y HOŁYSZ, 1992), aunque JANCZUK y cols. (1992, 1993) han encontrado un carácter bipolar en calcocita y galena.

Por lo que se refiere a γ_2^- , la Tabla VI.3.6 indica un ligero decrecimiento -respecto al valor correspondiente a muestra húmeda- con la concentración de electrolito, más importante para los cationes La^{3+} ; aparentemente, predomina el efecto de neutralización de los sitios básicos del sulfuro de zinc sobre el de orientación de los dipolos.

VI.3.3. Adhesión de ZnS sobre silicio

Se ha determinado experimentalmente la adhesión de ZnS sobre silicio en función de:

- Concentración de NaCl.
- Tipo de contraión.
- pH.

En todos los casos, se investigó además el efecto de la aplicación del campo RF siguiendo la metodología descrita en este capítulo. Los datos experimentales correspondientes al efecto de NaCl en el medio de dispersión se presentan en la Fig. VI.3.3, en la que el cociente entre la concentración de salida de ZnS en suspensión tras pasar por la columna de partículas de Si, C, y la concentración a la entrada, C_0 , se representan en función del tiempo para distintos valores de [NaCl]. Debe recordarse que mientras más alto sea este cociente, menor es la cantidad de partículas adheridas. En la Fig. VI.3.3 es claro el efecto de la concentración de electrolito sobre la adhesión: mientras más alta sea aquella, más eficaz es la adhesión. Por otro lado, a la concentración más baja ensayada, 0.1 mM NaCl, la adhesión tiene lugar prácticamente en los primeros minutos del experimento, y el substrato de Si se satura rápidamente, de modo que la concentración de salida se aproxima a la de entrada al cabo de 8-10 minutos de flujo de suspensión de ZnS a través del colector poroso de silicio. La situación es muy diferente para la concentración más alta, 10 mM NaCl: la pendiente inicial de las curvas es menor, pero se alcanza al cabo de unos 5 ó 6 minutos un estado estacionario en el que C/C_0 es inferior al 10%, lo que indica que la mayor

parte del material que entra en el tabique de Si queda retenido en él.

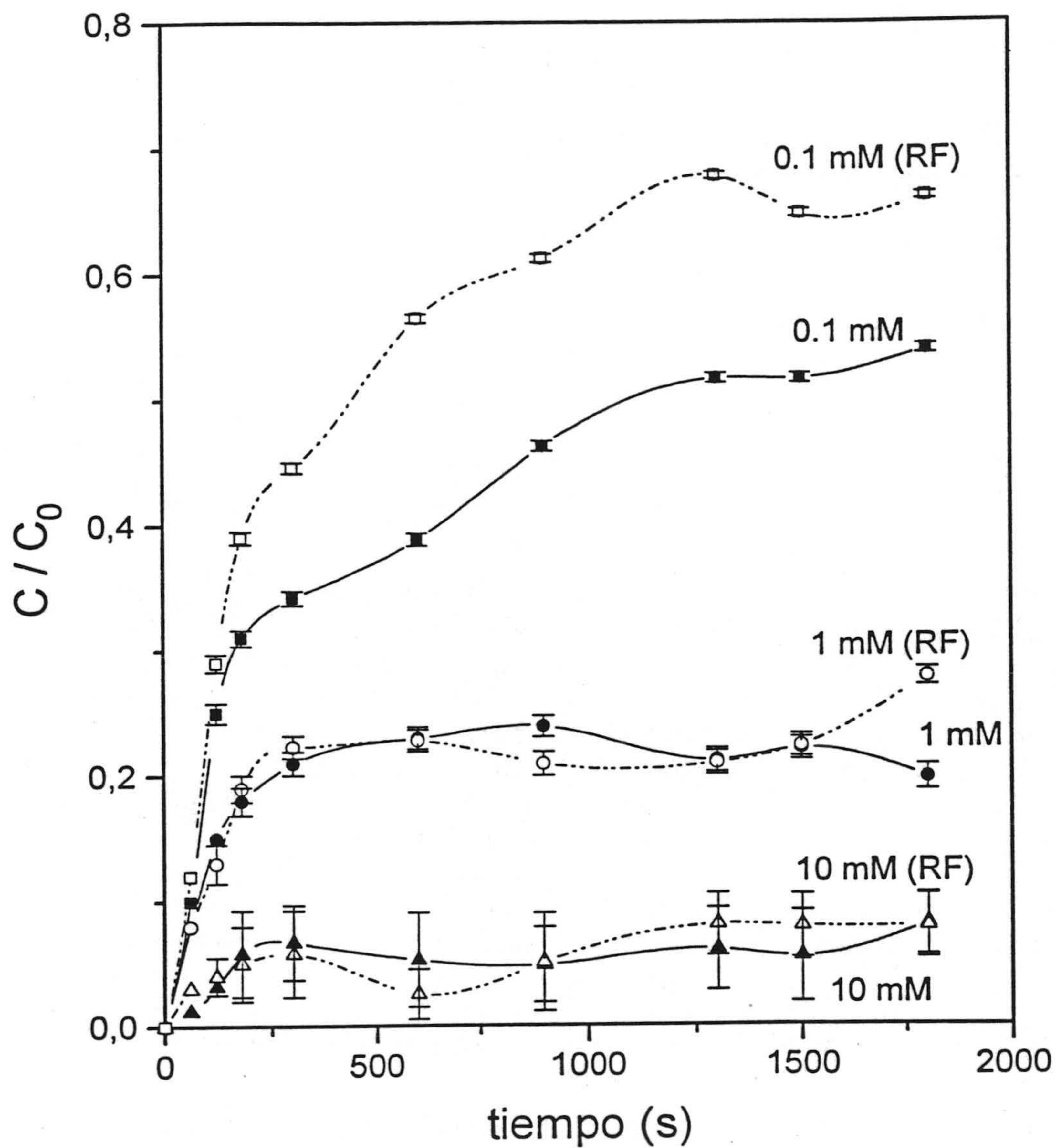
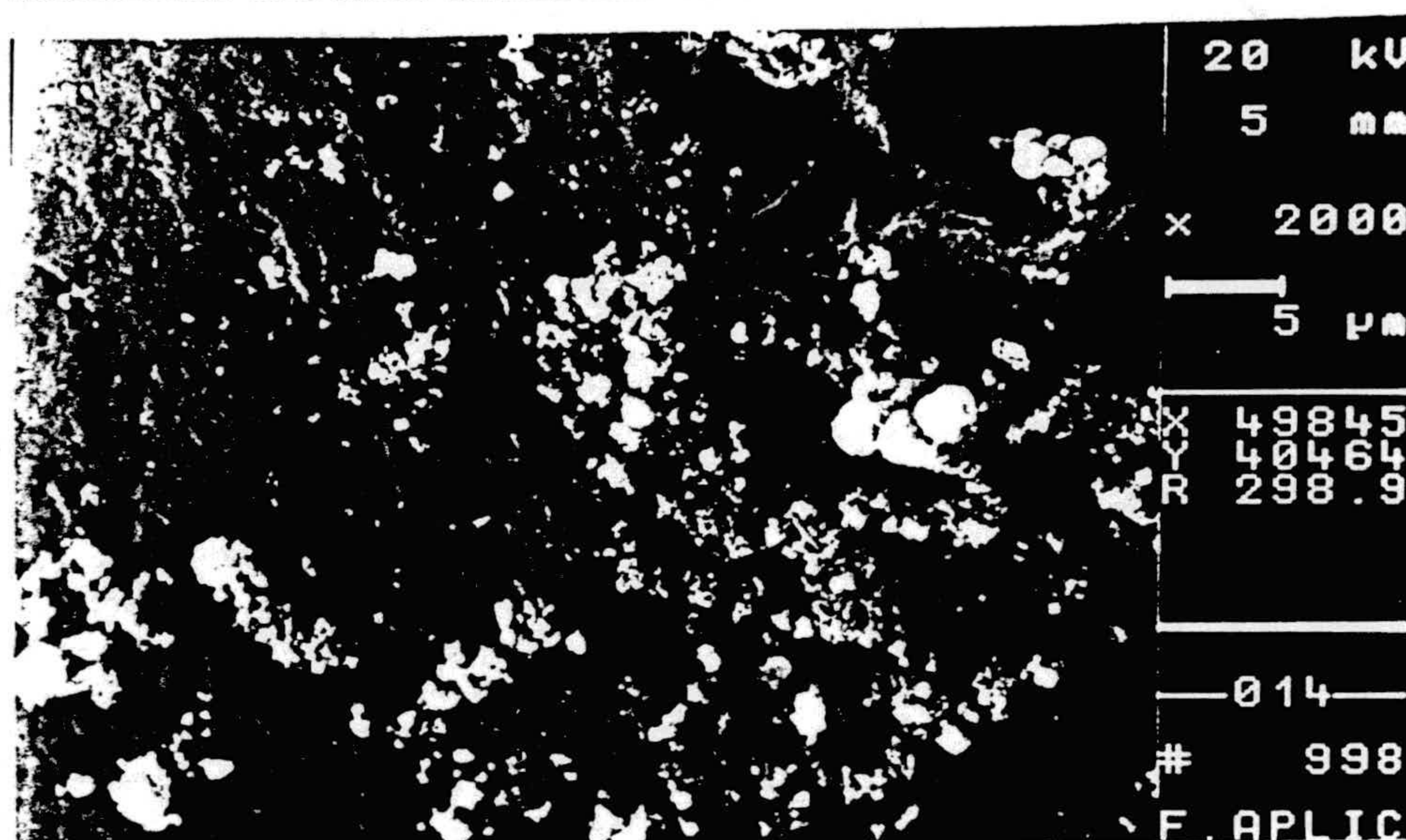
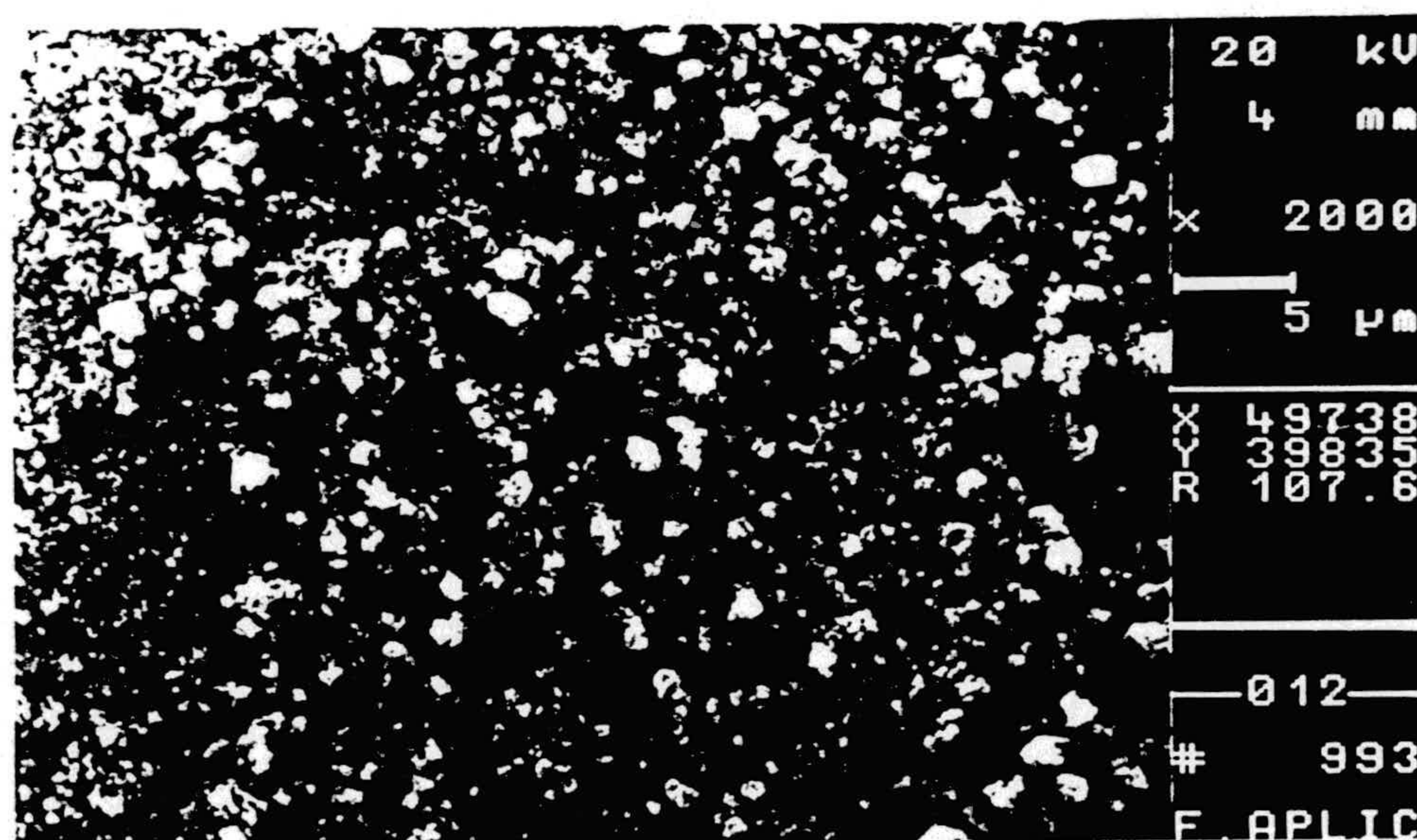


Fig. VI.3.3. Representación del cociente concentración de salida/concentración de entrada, C/C_0 , en función del tiempo para distintas concentraciones de NaCl, con y sin campo eléctrico RF. pH=5.

En la Fig. VI.3.4 se presentan dos fotografías SEM correspondientes a las dos situaciones extremas mencionadas.



a)



b)

Fig. VI.3.4. Microfotografías SEM de partículas de ZnS adheridas a la superficie de silicio después de 30 min de flujo. a) 0.1 mM NaCl; b) 10 mM NaCl.

El efecto del campo RF se puede apreciar en la Fig. VI.3.3: cuando la concentración de NaCl es baja, la adhesión disminuye cuando se aplica el campo, mientras que las diferencias, entre los resultados obtenidos con y sin campo, para las dos concentraciones más altas son escasamente significativas.

Usando estos datos experimentales, hemos calculado la densidad de partículas coloidales hacia el colector, j_{exp} (partículas adheridas por unidad de tiempo y área del substrato) usando las pendientes de las curvas C/C_0-t en los primeros minutos. Los resultados se muestran en la Fig. VI.3.5. donde hemos incluido también las estimaciones teóricas basadas en el cálculo de Levich, con distintos modelos de flujo (v. § IV.4).

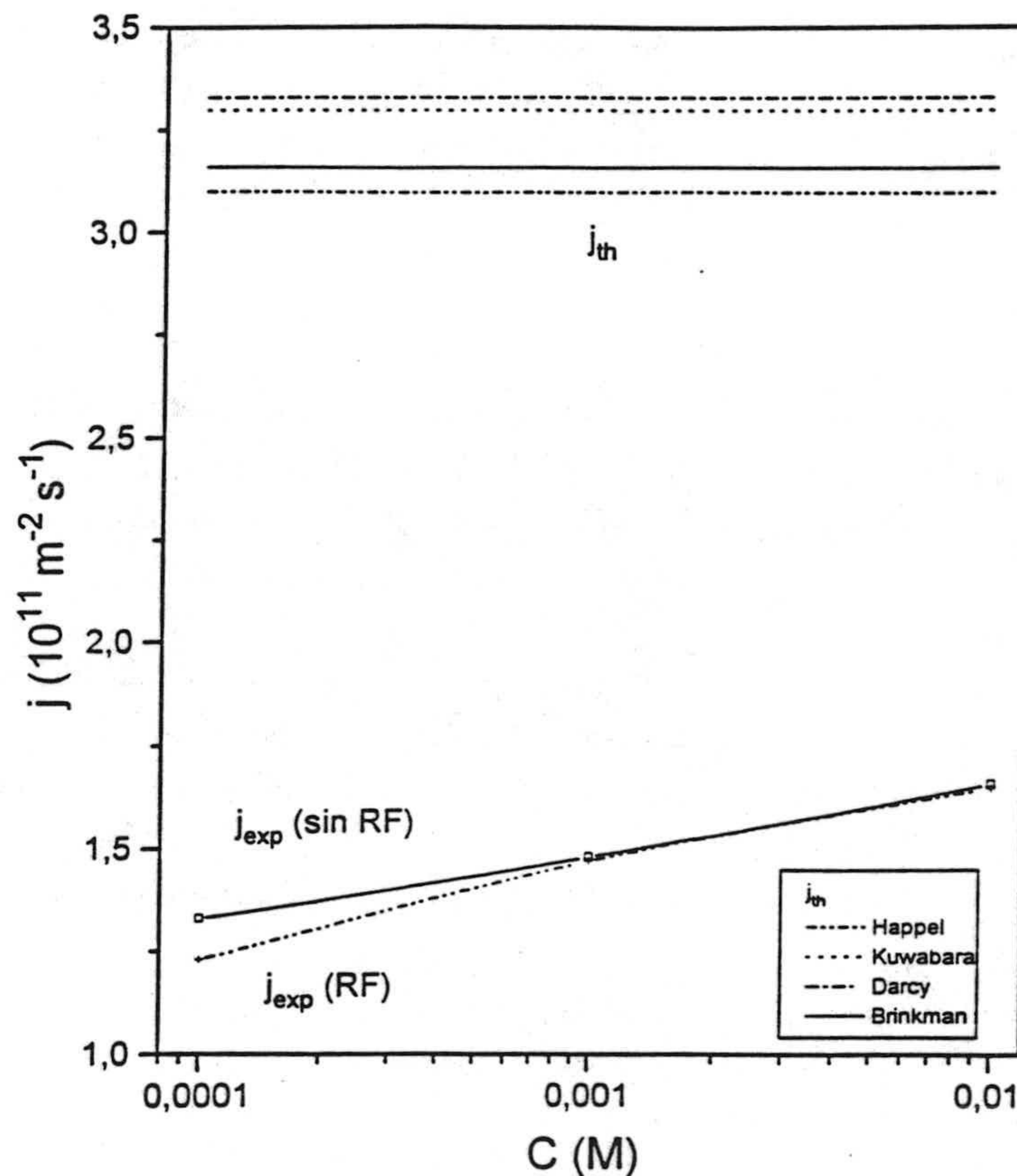


Fig. VI.3.5. Densidad de flujo de partículas de ZnS sobre colector de silicio en función de la concentración de NaCl en el medio de dispersión, j_{exp} : datos experimentales; j_{th} : flujo teórico de acuerdo con la teoría de Levich, para los modelos de flujo que se indican.

Las conclusiones respecto al efecto de [NaCl] o la aplicación del campo RF se confirman en este modo de analizar los resultados. Lo más destacable de esta figura, es, sin embargo, el razonable acuerdo ($j_{exp}/j_{th} \approx 3$) entre los datos de j_{exp} y j_{th} -con pocas diferencias entre los distintos modelos de flujo-, tanto mejor cuanto más alta es la fuerza iónica. Como en ejemplos anteriores, las variaciones que muestra j_{exp} con la concentración (y, en menor medida, con la aplicación del campo) no se manifiestan en ningún caso en j_{th} , como consecuencia de que la teoría supone que las interacciones interfaciales juegan un papel despreciable en la adhesión para número de Peclet $Pe \ll 1$.

Los resultados expuestos en los apartados anteriores han demostrado un efecto considerable del tipo de contracción presente en el medio sobre las propiedades superficiales -tanto electrostáticas como AB- de adherente y sustrato. Parece por tanto de interés analizar cómo estos cambios se manifiestan en el fenómeno de la adhesión. La Fig. VI.3.6 incluye valores de C/C_0-t para suspensiones de ZnS con 1 mM de $MgCl_2$ y $LaCl_3$ (se incluye 1mM NaCl para comparación). Las tendencias generales de las curvas de la figura son similares en todo a las de la Fig. VI.3.3, observándose que la adhesión es máxima en presencia de Mg^{2+} , mientras que está más inhibida en disolución de $LaCl_3$. Como en el caso anterior, el efecto del campo RF, cuando existe, consiste en disminuir la adhesión. Los valores experimentales y teóricos de los flujos correspondientes a estos datos se muestran en la Fig. VI.3.7, y los comentarios anteriores (v. Fig. VI.3.5) son también procedentes aquí: j_{th} es ligeramente superior a j_{exp} , pero del mismo orden de magnitud, y la aproximación entre ambos es máxima para el electrolito que más facilita la adhesión, es decir, $MgCl_2$.

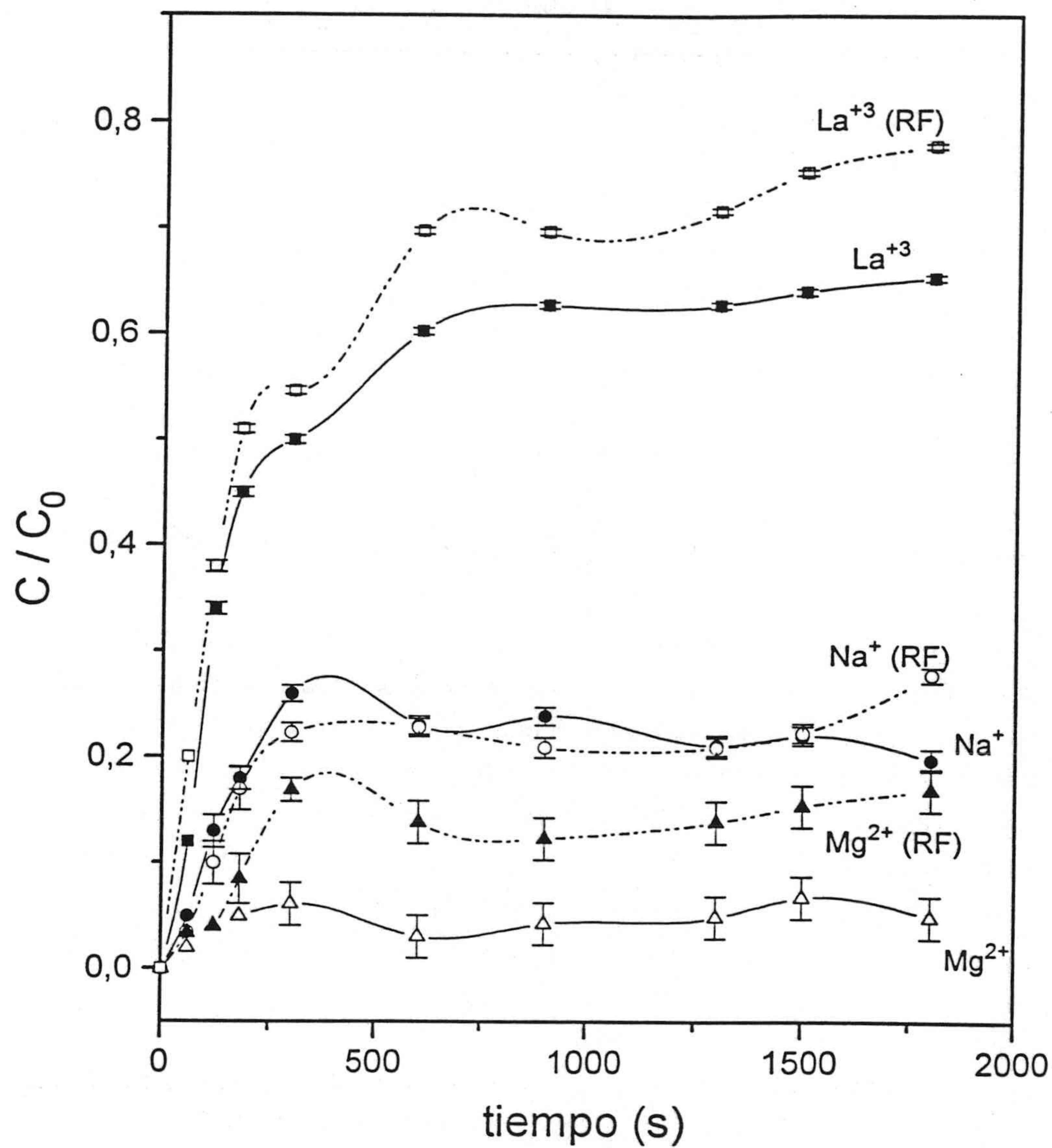


Fig. VI.3.6. Valores experimentales de C/C_0 para la adhesión de partículas de ZnS sobre silicio en función del tiempo, en disoluciones 10^{-3} M de Na Cl, $MgCl_2$ y $La Cl_3$. Se incluyen datos obtenidos con y sin campo RF.

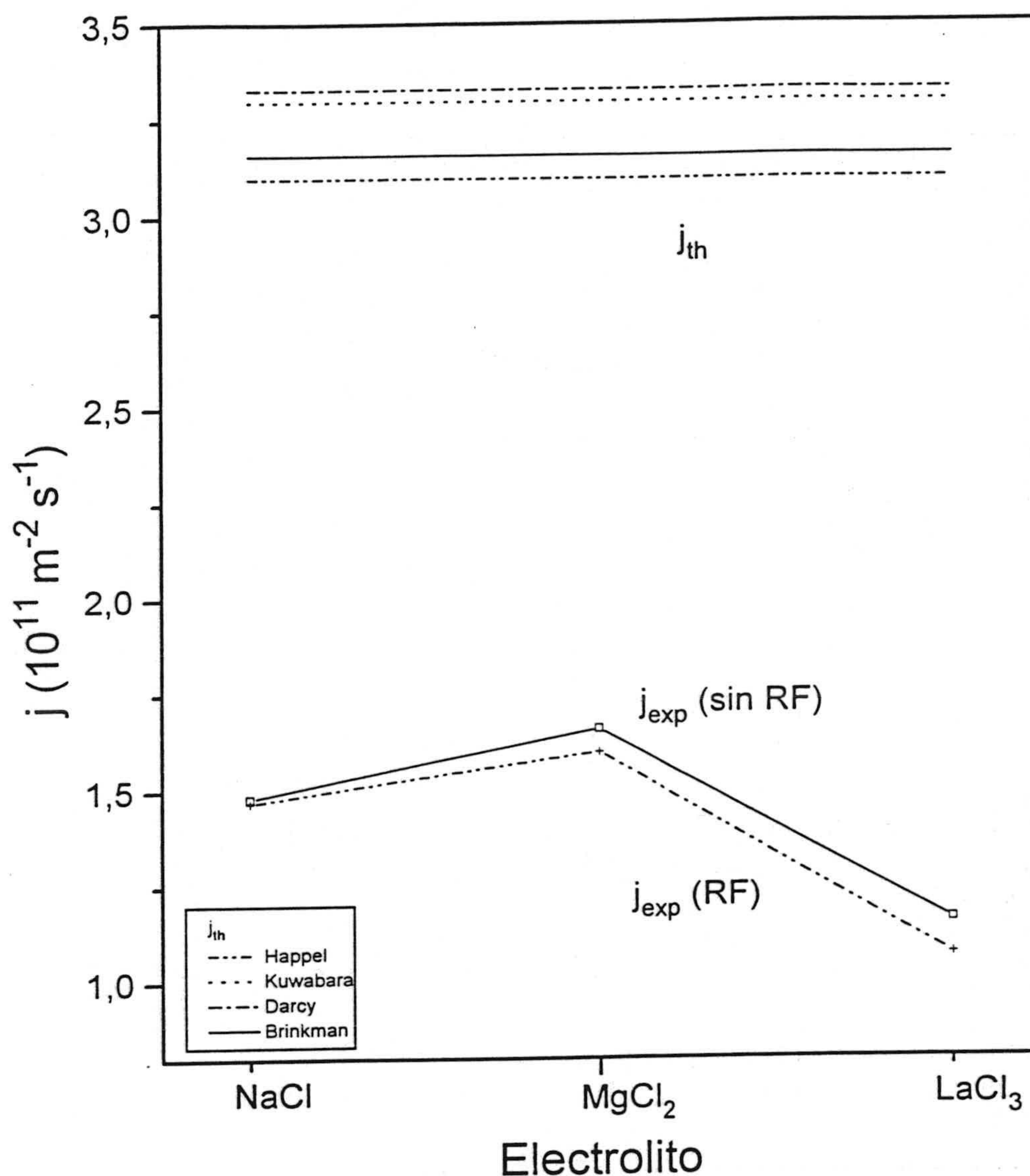


Fig. VI.3.7. Densidad de flujo de partículas de ZnS sobre sustrato de silicio, para 1 mM de NaCl, MgCl_2 y LaCl_3 . Datos experimentales (j_{exp}), y teóricos (j_{th}) para cuatro modelos de flujo.

Otra magnitud de gran interés en la fenomenología de la adhesión (por su significativa importancia en todos los aspectos de la interfase coloide/disolución) es el pH. Se estudió por ello experimentalmente la adhesión en función del tiempo para pH 2, 5 y 11 (sin fuerza iónica prefijada), con y sin campo aplicado.

Los resultados se muestran en la Figs. VI.3.8 (C/C_0-t) y VI.3.9 (j_{exp}/j_{th}).

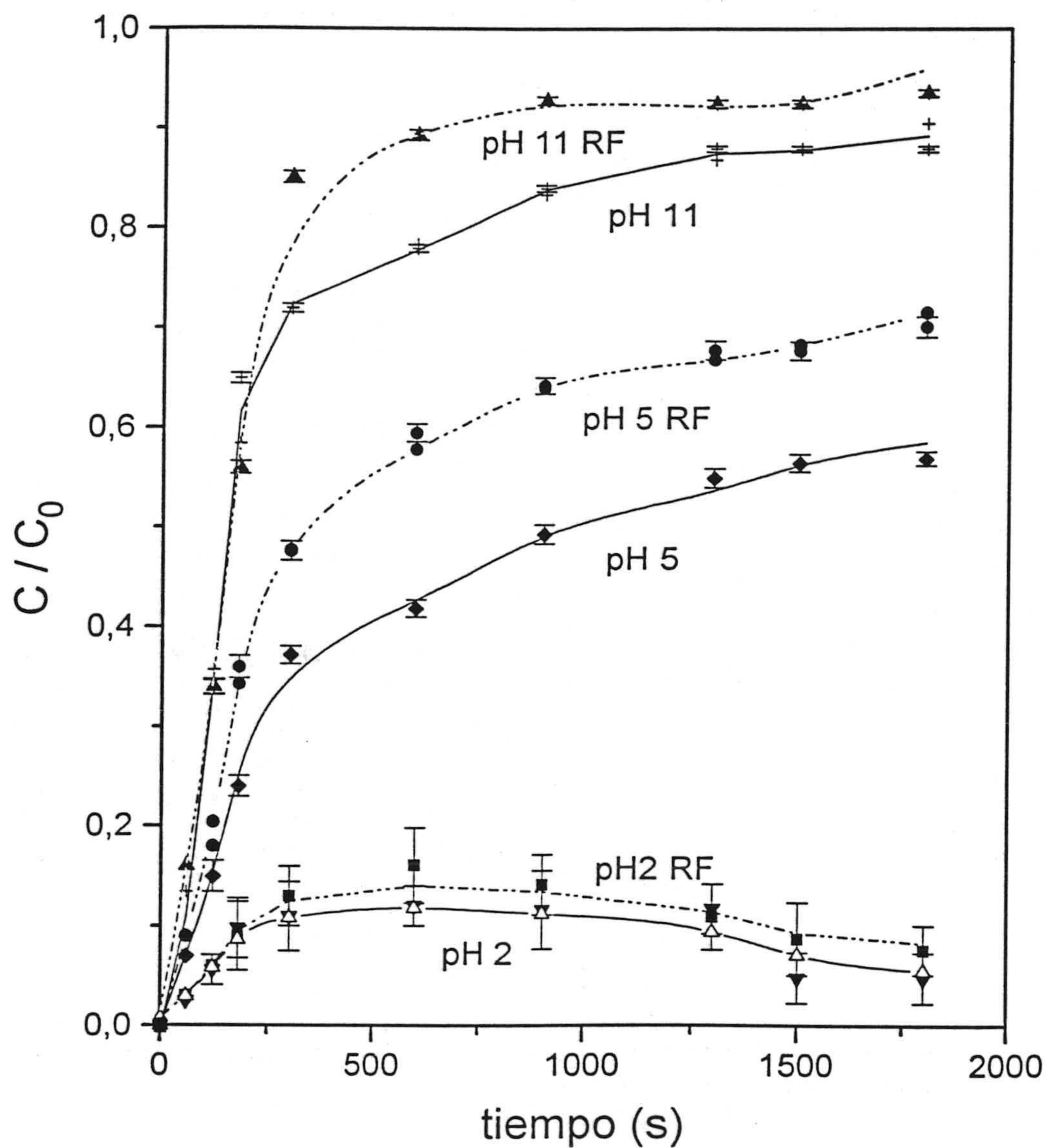


Fig. VI.3.8. Datos experimentales de adhesión de ZnS sobre silicio en función del tiempo, para pH 2, 5 y 11. Se incluyen resultados obtenidos con y sin campo aplicado.

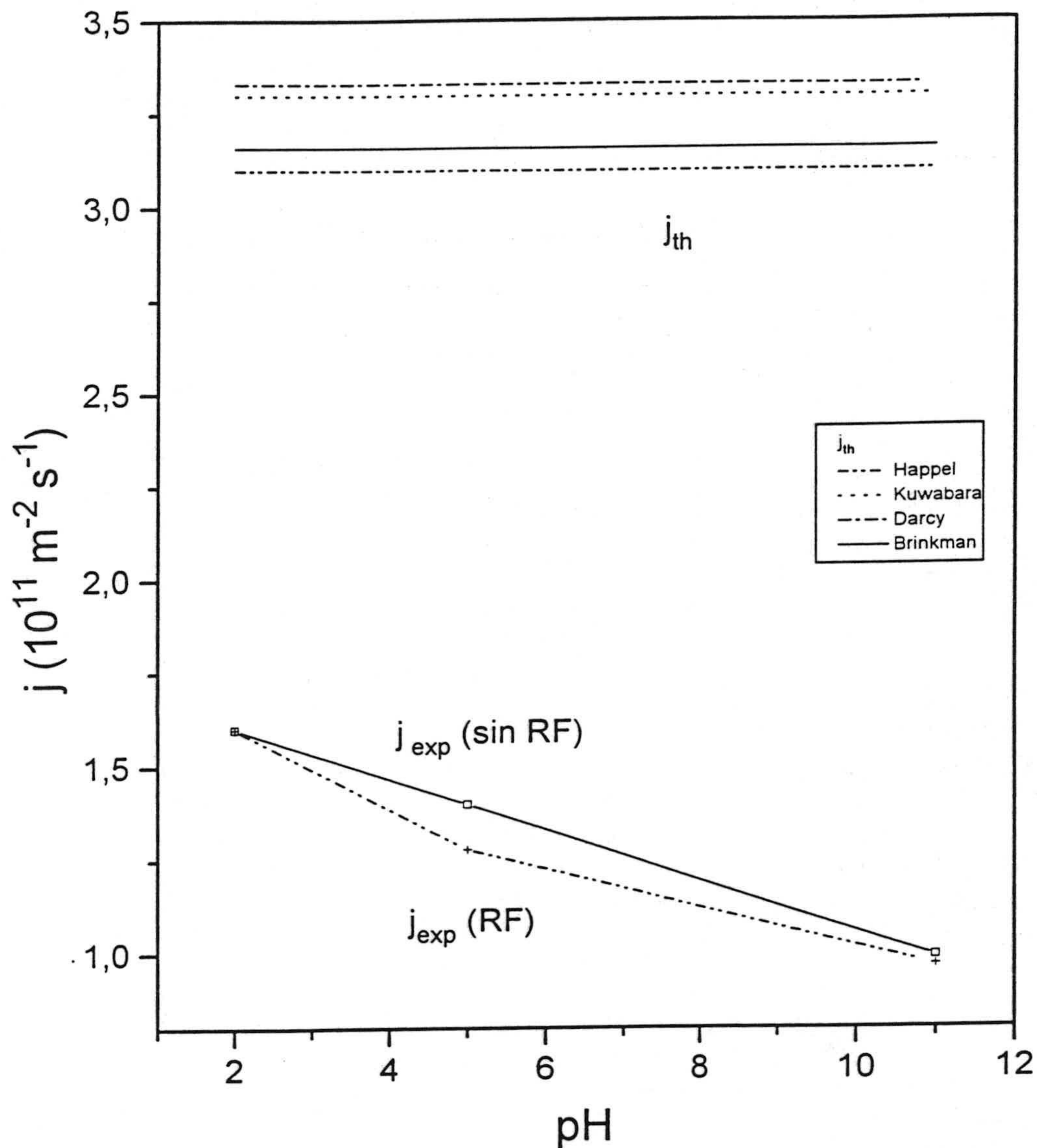


Fig. VI.3.9. Flujo experimental (j_{exp}), y teórico (j_{th}) de partículas de ZnS sobre colector tipo "packed bed" de silicio, en función del pH.

Como se ve, el aumento del pH lleva consigo una clara disminución de la cantidad adherida, siendo el efecto del campo RF más notable para los sistemas a pH 5, es decir, los de menor fuerza iónica.

VI.3.4 Discusión de los resultados: energía de interacción partícula-substrato y partícula-partícula.

Los resultados obtenidos en capítulos anteriores, referentes tanto a carbonato cálcico como a sulfuro de zinc como adherentes, pusieron de manifiesto las divergencias existentes entre j_{exp} y j_{th} o entre W_{exp} y W_{hetero} o W_{homo} , atendiendo a la existencia de interacciones interfaciales específicas adherente/substrato o adherente/adherente. Ya se ha discutido también suficientemente las diferencias entre las predicciones de la teoría DLVO clásica y el modelo extendido. En la discusión que sigue sólo utilizaremos el modelo DLVO extendido, sin duda el más completo. Se ha organizado la discusión que sigue de acuerdo con el siguiente esquema:

- i) Efecto de la concentración de NaCl sobre la energía de interacción.
- ii) Influencia de la valencia del contraión.
- iii) Efecto del pH.

distinguiendo en cada caso las otras dos situaciones experimentales investigadas: con y sin aplicación del campo eléctrico RF.

i) Efecto de la concentración de NaCl.

La Fig. VI.3.10 muestra la energía total de interacción partícula de ZnS-substrato de silicio en función de la distancia H entre ambas superficies. Como se puede apreciar, cuando la concentración es de 10 mM, existe una fuerte repulsión entre partícula de ZnS y silicio a distancias inferiores a 5-6 nm, mientras que para $H \sim 8$ nm se encuentra un mínimo que, aunque poco profundo, favorecerá la adhesión. Para 1mM NaCl, la barrera de energía comienza a ser repulsiva para $H \sim 30$ nm, pero la repulsión está por debajo de ~ 5 kT hasta

que las interfases se aproximan a unos 10 nm; la situación es muy diferente cuando $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mM}$, ya que existe una intensa repulsión a todas las distancias. En cuanto al efecto del campo externo RF, es claro que, cuando es significativo (para la menor fuerza iónica), favorece la repulsión y, por tanto, reduce la adhesión.

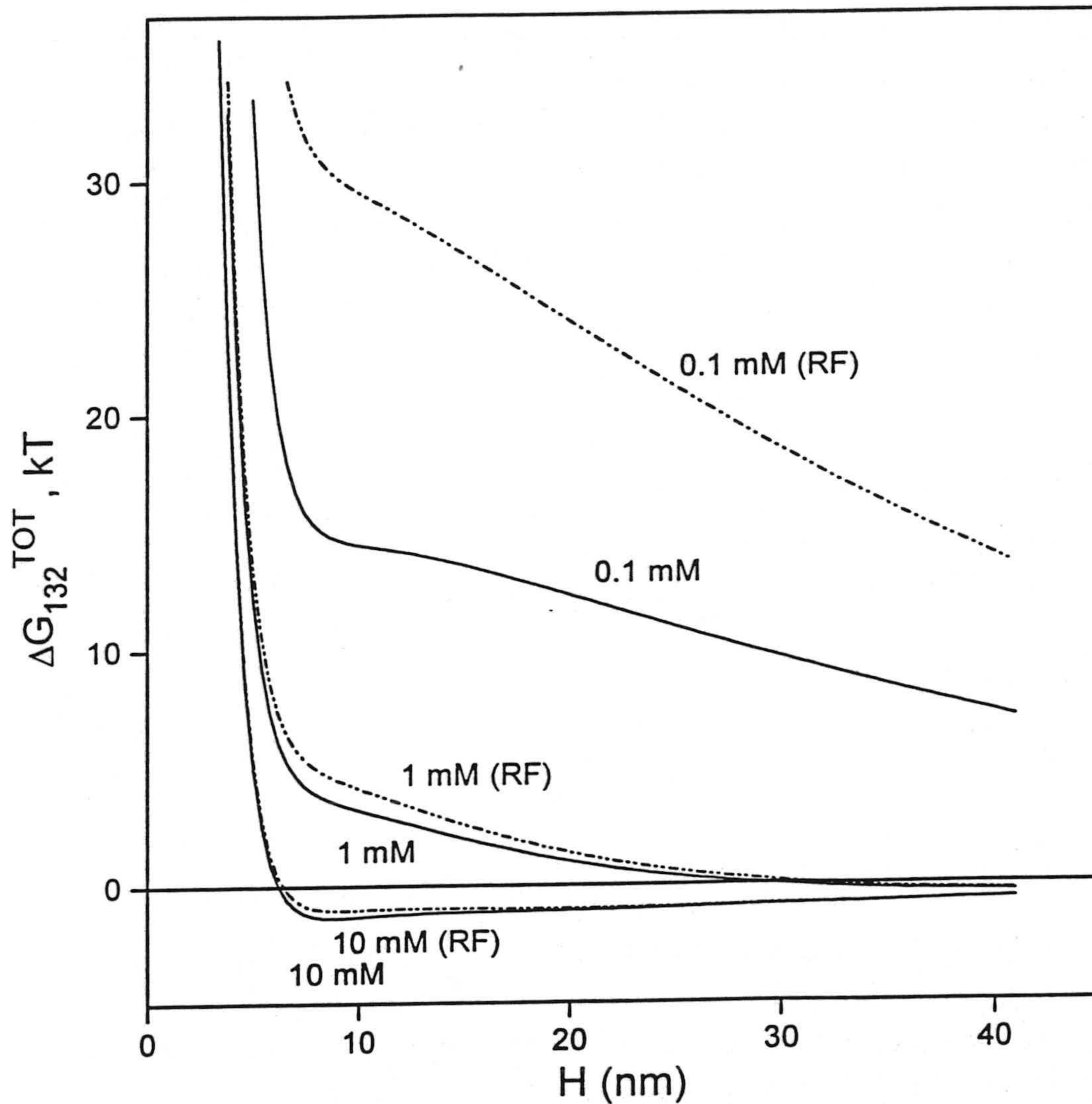


Fig. VI.3.10. Energía total de interacción ZnS-substrato de silicio en función de la distancia para distintas concentraciones de NaCl. Las curvas marcadas RF corresponden a campo RF aplicado.

Con objeto de evaluar cualitativamente el papel del fenómeno de homocoagulación en las tendencias de C/C_0 observadas (Fig. VI.3.3), hemos calculado igualmente la energía de interacción partícula-partícula, ΔG_{131} , en las mismas condiciones de Fig. VI.3.10; los resultados se muestran en la Fig. VI.3.11. La interacción es netamente repulsiva, aunque las barreras de potencial se inician a distancias relativamente cortas. Es también claro que el efecto del campo RF sobre la homocoagulación sólo es apreciable a la menor concentración utilizada.

Puede hacerse un estudio más cualitativo a partir de los datos de la Tabla VI.3.7, donde se muestran los datos del factor de estabilidad ($W_{exp} = j_{ult}/j_{ex}$) junto con los valores de ΔG_{132} y ΔG_{131} obtenidos para $H = 5$ nm.

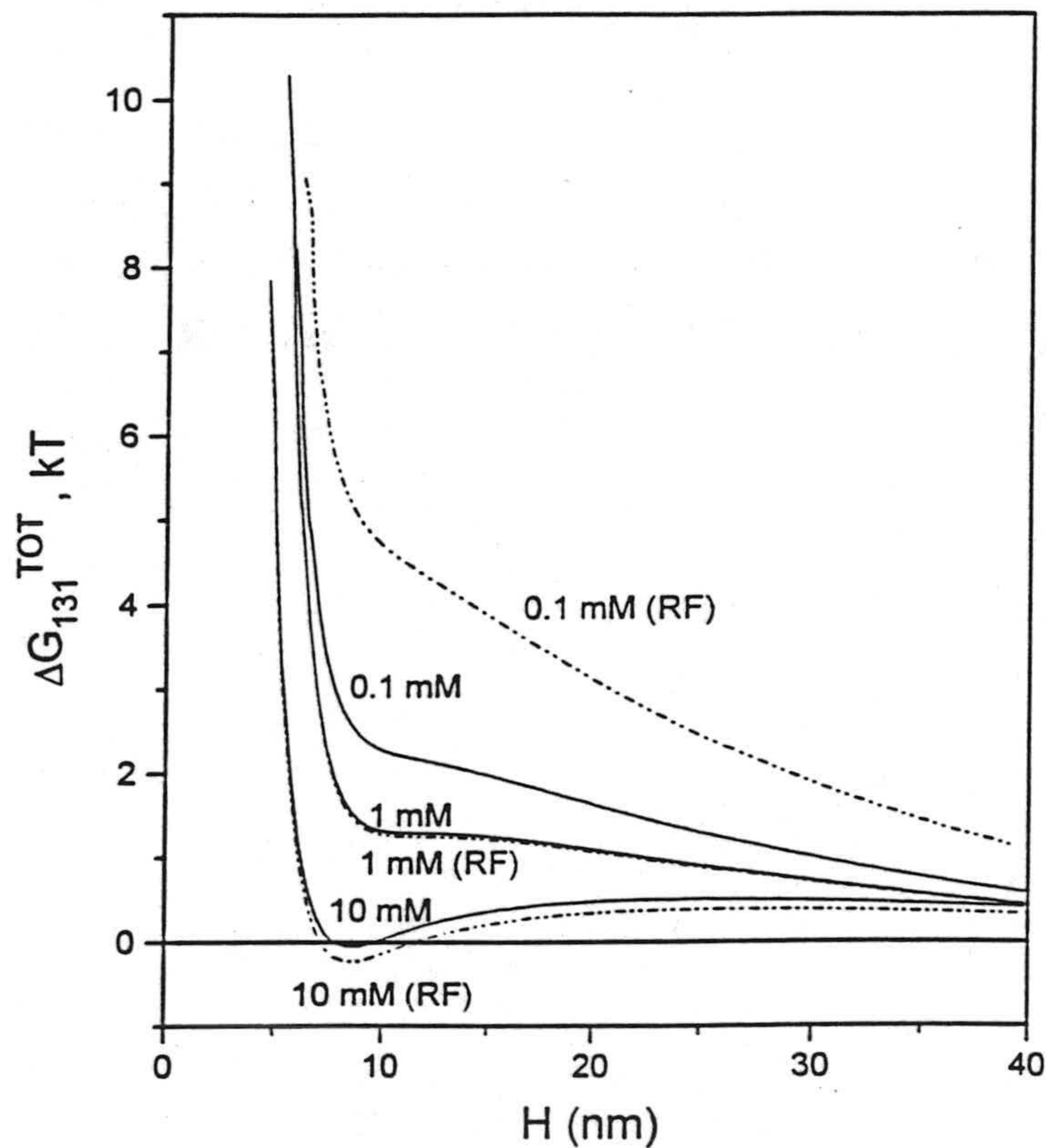


Fig. VI.3.11. Energía de interacción entre partículas de ZnS en función de la distancia, para distintas concentraciones de NaCl, con y sin campo RF aplicado.

Tabla VI.3.7. Factor de estabilidad experimental (j_{th} , modelo de Happel), y valores típicos de la barrera de energía ($H \sim 5$ nm) entre partículas de ZnS (ΔG_{131}) o entre partículas y sustrato (ΔG_{132}) en función de la concentración de NaCl.

[NaCl] mM	W_{exp}	Heterocoagulación $\Delta G_{132}/kT$	Homocoagulación $\Delta G_{131}/kT$
0.1	2.38	$\gg 0$	30.5
0.1 (RF)	2.52	$\gg 0$	30.5
1	2.14	12.0	11.0
1 (RF)	2.14	12.2	10.5
10	1.88	2.5	5
10 (RF)	1.88	2.5	2.5

Es claro, de las estimaciones de la tabla, que la disminución de la razón de estabilidad se corresponde con un claro decrecimiento de ΔG_{132} , de modo que se explicarían desde un punto de vista cualitativo: téngase en cuenta que el cálculo de W_{hetero} según la Ec. IV.5.4 arroja valores que van desde 10^{34} para 0.1 mM hasta 1 para 10 mM. Ha de tenerse en cuenta, sin embargo, que la barrera de homocoagulación es, en prácticamente todos los casos, algo menor que la de heterocoagulación, por lo que debe encontrarse que la adhesión ocurra en forma de multicapas producidas por la deposición de agregados de partículas de ZnS. Sin embargo, las diferencias entre ΔG_{131} y ΔG_{132} son tan pequeñas -excepto en el caso, menos interesante por la menor adhesión que se produce, de la disolución 0.1 mM- que el fenómeno de deposición de partículas no agregadas debe presentarse simultáneamente al de adhesión en multicapas.

ii) Efecto de la valencia del catión.

Como se vio en las Fig. VI.3.6 y VI.3.7, la valencia del catión del electrolito usado en la suspensión de ZnS juega un significativo papel en la velocidad de adhesión y en los estados estacionarios alcanzados por la concentración de salida para tiempos largos. Un análisis de la Fig. VI.3.12 puede ser suficiente para explicar, en términos cualitativos estos resultados: la presencia de Mg^{2+} debe facilitar la adhesión, mientras que la de La^{3+} debe impedirla o dificultarla, (respecto a la obtenida en presencia de Na^+), en total acuerdo con los resultados experimentales.

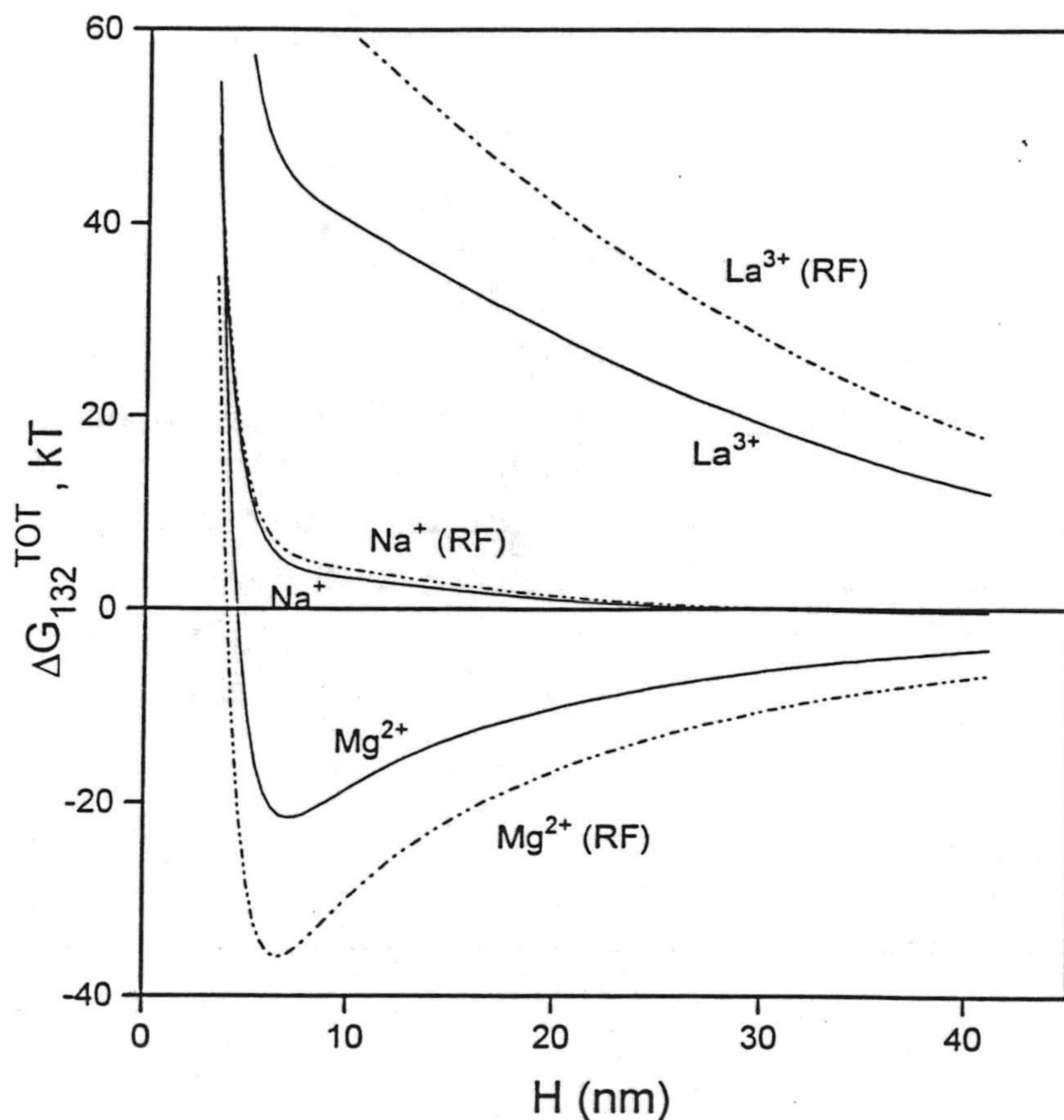


Fig. VI.3.12 Energía de interacción ZnS-silicio en función de la distancia entre superficies, en disoluciones que contienen 10^{-2} M de los cationes que se indican, la figura incluye también las curvas obtenidas en presencia del campo RF.

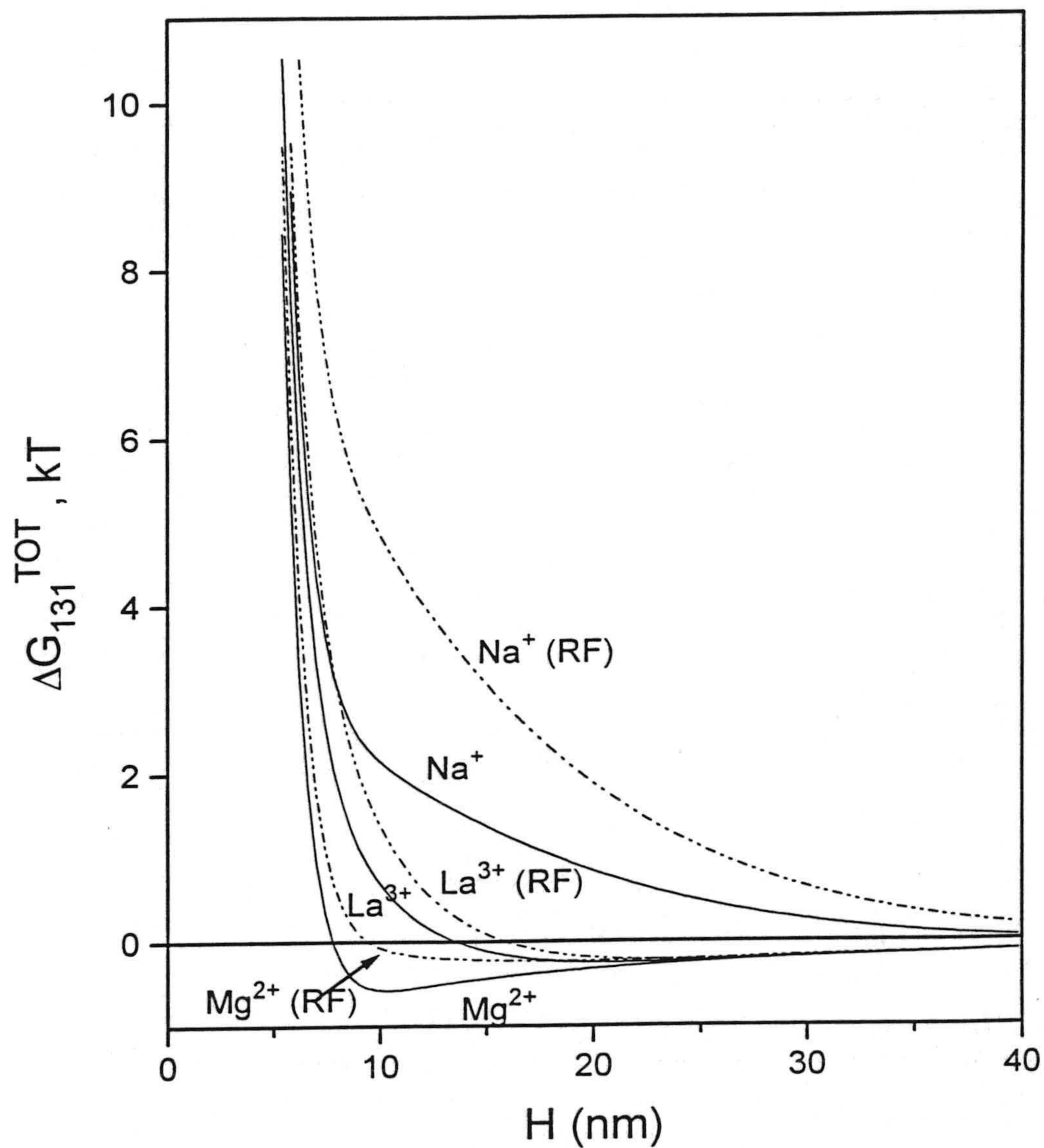


Fig. VI.3.13 Energía de interacción ZnS-ZnS en función de la distancia entre superficies, en disoluciones que contienen 10^{-2} M de los cationes que se indican, con y sin campo RF aplicado.

En cuanto al efecto del campo RF, este es significativo para suspensiones que contienen Mg^{2+} (el campo favorece la adhesión) o La^{3+} (menor deposición que sin campo). Con estos datos, y los de la Figs. VI.3.13, puede construirse la Tabla VI.3.8 de comparación cualitativa entre datos experimentales y predicciones teóricas.

Tabla VI.3.8 Factor de estabilidad, y valores típicos de la energía de interacción para homo $-(\Delta G_{131})$ y heterocoagulación (ΔG_{132}) en suspensiones que contienen 10^{-2} M NaCl, $MgCl_2$ y $LaCl_3$. Los valores negativos de ΔG que se incluyen corresponden a los mínimos de las curvas $\Delta G-H$, los positivos corresponden a $H = 5$ nm.

Electrolito	W_{exp}	Heterocoagulación $\Delta G_{132}/kT$	Homocoagulación $\Delta G_{131}/kT$
NaCl	2.0	2.5	5
NaCl RF	2.0	2.5	2.5
$MgCl_2$	1.91	-23	-0.8
$MgCl_2$ RF	1.95	-38	-0.9
$LaCl_3$	2.75	58	-0.4
$LaCl_3$ RF	3.1	70	0.5

En esta tabla se ve claramente que la disminución de W_{exp} al pasar de NaCl a $MgCl_2$ viene acompañada por una disminución y cambio de signo de ΔG_{132} , mientras que el aumento de W_{exp} al estudiar suspensiones de ZnS en 10^{-2} M $LaCl_3$ corresponde a altos valores positivos de ΔG_{132} . En presencia de $MgCl_2$, la homocoagulación debe ser despreciable frente a la deposición -compárense los valores de ΔG_{132} y ΔG_{131} . Por el contrario, la fuerte repulsión ZnS-Si en el caso de $LaCl_3$ se corresponde con un pozo de potencial atractivo muy poco energético entre partículas de ZnS: no parece probable que haya coagulación significativa. Debe insistirse en que en esta discusión no se puede hacer intervenir de modo cuantitativo la existencia de lugares activos de la superficie del silicio, que

podrían explicar la existencia de adhesión incluso en presencia de fuertes repulsiones (compárense Figs, VI.3.6 y VI.3.12), (RYAN y ELIMELECH, 1996).

iii) Efecto del pH sobre la adhesión.

Se pretende en este último apartado establecer las posibles relaciones entre los efectos del pH sobre la adhesión (Figs. VI.3.8 y VI.3.9) y sobre la energía de interacción partícula-substrato (Fig. VI.3.14) y partícula-partícula (Fig. VI.3.15). La Fig. VI.3.14 sugiere condiciones radicalmente distintas de la adhesión cuando el pH se modifica entre 2 y 11: cabe esperar deposición muy eficiente a pH 2 -cuando existe un profundo mínimo primario en la energía de interacción; a pH 5, la barrera repulsiva entre ZnS y Si es de unos 35 kT, por lo que la adhesión se verá dificultada. Finalmente para pH 11 la barrera es de 75 kT (100 kT en presencia del campo), y la deposición de ZnS sobre silicio debe ser casi imposible. Nótese que, en los tres casos, la repulsión aumenta (la adhesión debe disminuir) si se aplica el campo RF al sistema.

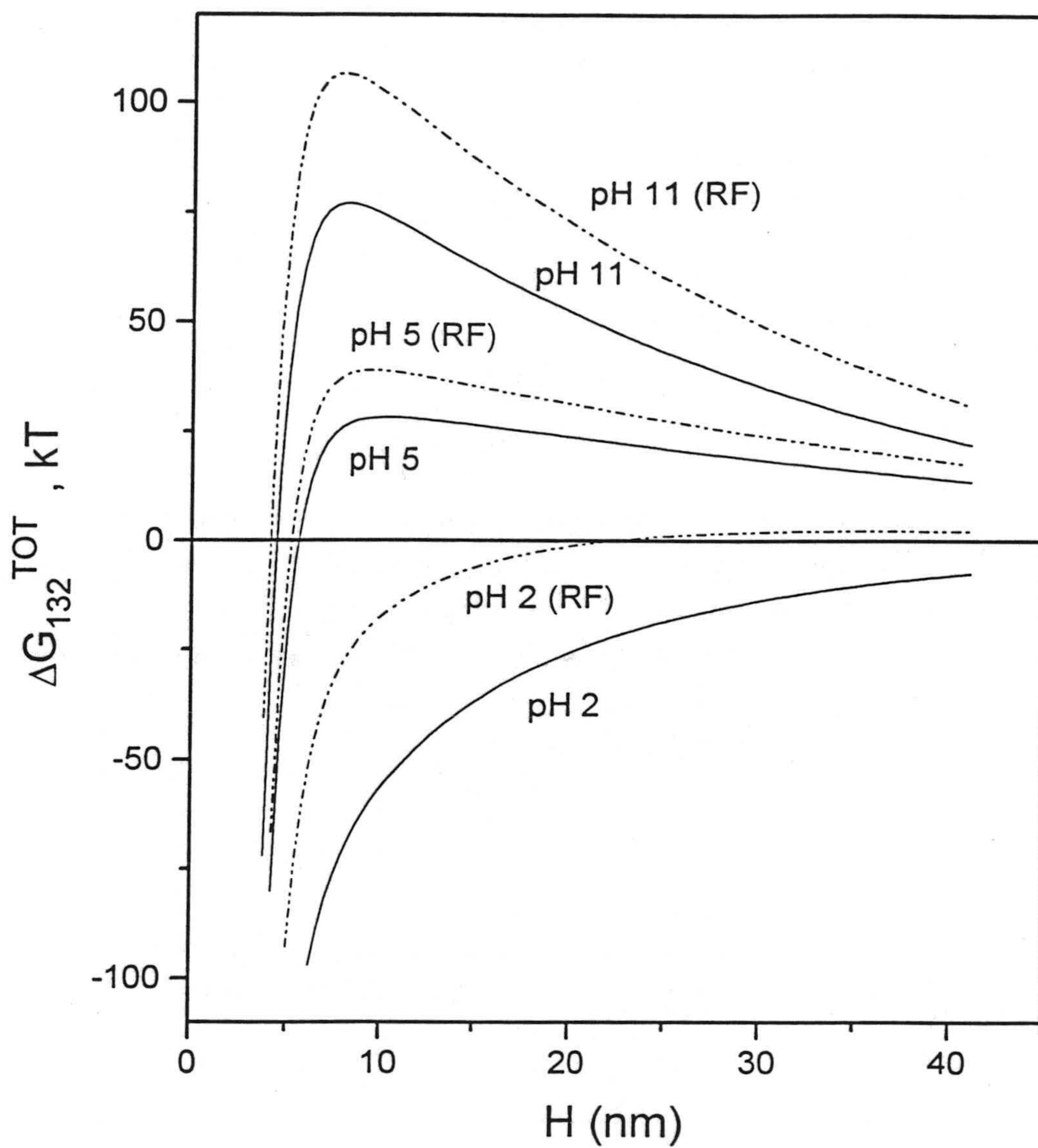


Fig. VI.3.14. Energía de interacción entre partículas de ZnS y substrato de silicio para distintos valores de pH, con y sin campo RF aplicado. A324

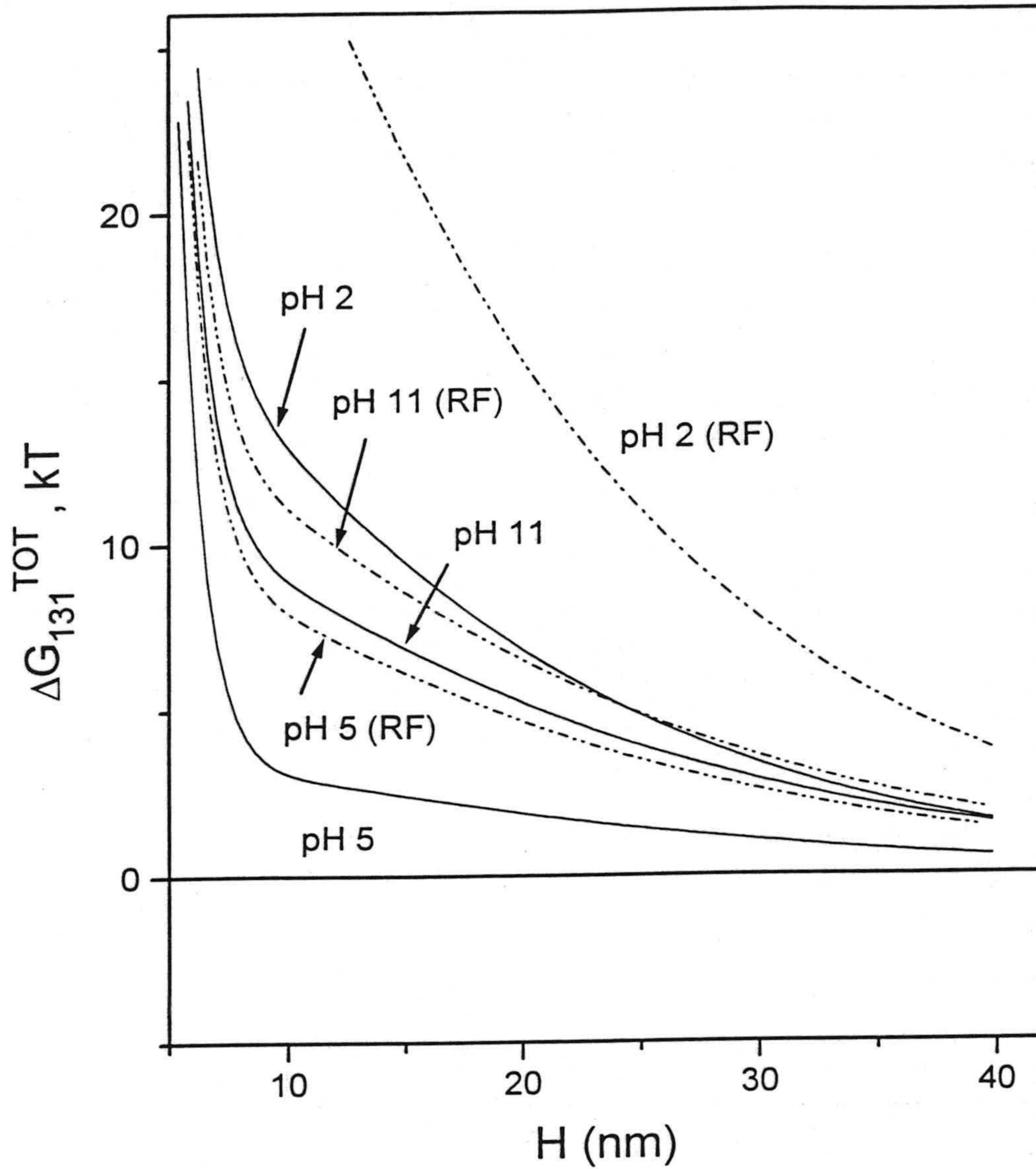


Fig. VI.3.15. Energía de interacción entre partículas de ZnS para distintos valores de pH, con y sin campo RF aplicado.

En cuanto a la interacción entre partículas de ZnS, la Fig. VI.3.15 indica que la repulsión AB y electrostática predomina en las distancias críticas de

acercamiento ($H \sim 5$ nm). Por lo que respecta al efecto campo RF, la comparación entre las gráficas de la Fig. VI.3.15 indica que dicho efecto es poco significativo, contribuyendo sólo a aumentar la estabilidad a pH 11.

La Tabla VI.3.9 permite establecer la comparación entre datos experimentales de razón de estabilidad, y cálculos de energía de interacción.

Tabla VI.3.9. Efecto del pH de la suspensión de ZnS sobre la razón de estabilidad, W_{exp} , y sobre la energía de interacción ZnS-Si (ΔG_{132}) y ZnS-ZnS (ΔG_{131}). Datos con y sin campo RF. ΔG calculada para $H=5$ nm en todos los casos.

pH	W_{exp}	Heterocoagulación $\Delta G_{132}/kT$	Homocoagulación $\Delta G_{131}/kT$
2	1.94	-125	20
2 (RF)	1.94	-110	24
5	2.30	0	30
5 (RF)	2.48	0	34
11	3.10	12	40
11 (RF)	3.15	35	52

Como se puede ver, la correlación entre el aumento de W_{exp} (disminución de la adhesión) y el de ΔG_{132} (repulsión adherente-substrato) es clara en esta tabla: la mayor adhesión observada a pH 2 se corresponde perfectamente con el elevado valor negativo ΔG_{132} , consecuencia de que a estos valores de pH, los potenciales ζ de partículas y substrato son de distinto signo (v. Tabla VI.3.10).

Tabla VI.3.10. Potencial ζ para las partículas de ZnS y substrato, Si, para pH 2, 5 y 11 con y sin campo RF aplicado.

pH	ζ (ZnS) (mV)	ζ (ZnS, RF) (mV)	ζ (Si) (mV)	ζ (Si, RF) (mV)
2	-4.21	-2.77	20.77	25.43
5	-14.83	-14	-10.02	-13.27
11	-18.37	-27.31	-20.67	-19.41

Nótese que en, todos los casos, la repulsión ZnS-ZnS es mayor que la existente (cuando la hay) entre ZnS y silicio: la homocoagulación debe jugar un papel poco significativo en la fenomenología de la adhesión de partículas de ZnS sobre silicio: la deposición debe tener lugar esencialmente en forma de partículas individuales no agregadas.

VI.4 Conclusiones.

Los resultados analizados en este capítulo permiten concluir que:

- La adhesión de ZnS sobre silicio depende fuertemente de la fuerza iónica del medio: para mayores concentraciones de NaCl se encuentra deposición más eficiente. Los datos obtenidos de energía de interacción entre partículas de ZnS, y entre éstas y el substrato de silicio sugieren que la adhesión podría ocurrir en multicapas de agregados de partículas de ZnS.
- La presencia de iones Mg^{2+} en el medio favorece significativamente la adhesión, mientras que los cationes lantano la dificultan. Los efectos observados parecen corresponder exclusivamente (o, al menos, principalmente) a heterocoagulación.
- El pH es otra variable que afecta considerablemente la adhesión: esta se hace menor a medida que crece el pH, en buen acuerdo con los cálculos de la energía de interacción ΔG_{131} y ΔG_{132} .

- La aplicación de un campo eléctrico de 43 MHz de frecuencia y 52 Vpp de amplitud afecta de manera evidente a la adhesión: el sentido del efecto es el de disminuir la adhesión, especialmente a las menores fuerzas iónicas ensayadas, así como al aumentar el pH o la valencia del contraión. Lo que justifica, en general, los cambios que el campo ejerce sobre ζ , al menos en la escala de tiempos del experimento de adhesión.

- El comportamiento de la razón de estabilidad W_{exp} con las variables de interés - [NaCl], valencia del catión, pH, campo RF- se explica cualitativamente atendiendo a las características de las curvas que dan la dependencia de ΔG_{131} y ΔG_{132} con la distancia interfacial. La existencia de inhomogeneidades superficiales parece una hipótesis razonable para la explicación de las divergencias cuantitativas entre los valores de W_{exp} y su cálculo a partir de la energía de interacción.

VI.4 Bibliografía.

CHIBOWSKI, E., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **8**, 1069 (1992).

CHIBOWSKI, E., GOPALAKIRSHANAN, S., BUSCH, M.A. y BUSCH, K.W. *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 43 (1990).

CHIBOWSKI, E. y HOŁYSZ., *Langmuir*, **8**, 710 (1992).

CHIBOWSKI, E., HOŁYSZ, L. y WÓJCIK, W., *Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **92**, 79 (1994).

CHIBOWSKI, E., KERKEB, M. L. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Langmuir*, **9**, 2491 (1993).

DELACEY, E. H. B., y WHITE, L. R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 207 (1981).

DURÁN., J. D. G., GUINDO, M. C., DELGADO, A. V. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Langmuir*, **11**, 3648 (1995).

DURÁN, J.D.G., ZURITA, L., GUINDO, M.C., DELGADO, A.V. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Appl. Surface Sci.*, **81**, 1 (1994).

DURÁN, J. D. G., GUINDO, M. C. y DELGADO, A. V., *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 436 (1995).

CARRIQUE, F. y DELGADO, A. V., *Progr Colloid Polymer Sci.*, **98**, 140 (1995).

GOULD, E. y IRENE, E. A., *J. Electrochemical Soc.*, **6**, 1535 (1988).

HOŁYSZ, L. y CHIBOWSKI, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 245 (1994).

HOŁYSZ, L. y CHIBOWSKI, E., WÓJCIK, W. y KENNETH, W., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **8**, 181 (1994).

HOŁYSZ, L. y CHIBOWSKI, E., *Colloids Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, **101**, 60 (1995).

JANCZUK, B., CHIBOWSKI, E. GUINDO, M. C., WÓJCIK, W. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *Mater. Chem. Phys*, **37**, 64 (1993).

JANCZUK, B., WÓJCIK, W., ZDZIENNCKA, A. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *J. Mater. Sci.*, **27**, 6477 (1993).

NICOLAU, Y. F., DUPUY, M. y BRUNEL, M., *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2915 (1990).

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

ONTIVEROS, A., DURÁN, J. D. G., CHIBOWSKI, E. y GONZÁLEZ-CABALLERO, F., *J. Adhesion Sci. Technol.*, en prensa (1996).

RYAN, J..N. y ELIMELECH, M., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **107**, 1 (1996).

SHANE, M. J., TALBOT, J. B., SLUZKY, E. y HESSE, K., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , **96**, 301 (1995).

VAN OSS, C. J., GOOD, R. J y CHAUDHURY, M. K., *Langmuir*, **4**, 884 (1988).

WU, W., GIESE, R. F., y VAN OSS, C. J., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **89**, 241-252 (1994).

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES



Aunque en los capítulos IV-VI de la Memoria se han recogido las conclusiones concretas de los estudios descritos en cada uno de ellos, resumimos a continuación las contribuciones que, con carácter general, recogen los aspectos más destacables y originales de esta Memoria.

1. Se han puesto a punto dos técnicas diferentes de determinación experimental de adhesión de partículas coloidales en suspensión acuosa sobre diferentes superficies, y se han descrito las distintas variables que afectan al proceso de adhesión: temperatura, velocidad relativa medio fluido/substrato sólido y condiciones hidrodinámicas de transporte de las partículas, geometría del substrato y condiciones iónicas del medio de suspensión. Los sistemas estudiados han sido: carbonato cálcico-vidrio, sulfuro de zinc-vidrio y sulfuro de zinc-silicio.

2. Nuestro estudio muestra cómo las condiciones hidrodinámicas son determinantes en el proceso de transporte de partículas en suspensión y, consiguientemente, en la adhesión sobre el substrato sólido. Así, en el caso de la adhesión de calcita sobre lámina de vidrio en rotación, las variaciones del flujo de partículas con la temperatura o la velocidad de rotación de la placa resultan adecuadamente reproducidas por el modelo de Levich-Smoluchowski. El acuerdo cualitativo se mantiene mientras el régimen hidrodinámico sea laminar. Cuando se entra en régimen turbulento, la cantidad adherida disminuye claramente y el comportamiento del sistema diverge de lo previsto por dicho modelo.

3. Según la teoría cinética de Levich-Smoluchowski, cuando la difusión browniana es el mecanismo dominante en el proceso de transporte de las partículas hacia el substrato (número de Peclet Pe mucho menor que la unidad), el efecto de las interacciones interfaciales es despreciable. Sin embargo, nuestros resultados muestran una gran influencia de las mismas en todos los casos, aunque se verifique la condición mencionada respecto a Pe . Incluso en los experimentos realizados con el método de lámina rotatoria, en los que la elevada fuerza iónica del medio de dispersión apantalla las interacciones electrostáticas, hemos

encontrado un buen acuerdo cualitativo entre las tendencias de la densidad de flujo, experimental, de partículas adheridas y las predicciones basadas en el cálculo de la energía de interacción partícula-substrato. Esta correlación no se encuentra respecto a la densidad de flujo basada en el modelo de Levich.

4. Cuando el adherente se configura como colector poroso, la estabilidad de la suspensión coloidal, prevista por los cálculos termodinámicos, debería ser cuantitativamente mayor que la realmente observada, es decir, se produce una adhesión (o desestabilización de la suspensión) más intensa de la que cabría esperar. Esto ocurre especialmente en los casos en que la fuerza iónica del medio de dispersión es más baja. Hemos podido observar que la adhesión se produce preferentemente sobre las zonas de fractura y rallado de la superficie del substrato. Se hace evidente la necesidad de teorías adecuadas que contemplen la distribución de heterogeneidades superficiales (existencia de zonas energéticamente más o menos activas en los substratos) y que tengan en cuenta los fenómenos de bloqueo del colector, para alcanzar un buen acuerdo cuantitativo entre las predicciones termodinámicas de energía de interacción adherente-substrato y los resultados experimentales del proceso de deposición.

5. Ha sido propósito esencial de este trabajo, con el objetivo último de conocer los parámetros que controlan el proceso de adhesión, analizar cuidadosamente las interacciones interfaciales presentes en todos los casos. Se han elegido dos modelos de cálculo de las mismas: la teoría clásica DLVO -que sólo considera atracciones de van der Waals e interacciones electrostáticas- y el modelo DLVO extendido, que contempla además las interacciones ácido-base entre los materiales presentes en el medio. El modelo extendido explica cualitativamente mejor en algunos casos los resultados de adhesión y permite estimar la distancia de máxima aproximación partícula-substrato.

6. Para estudiar el efecto del alcance e intensidad de los potenciales asociados a cada una de las interacciones, se han variado las características iónicas (concentración y tipo de iones, pH) del medio y se ha determinado

experimentalmente, en cada caso, la densidad de flujo de partículas en suspensión hacia el colector. Los resultados indican que tales efectos existen y que se pueden correlacionar, al menos cualitativamente, con las energías de interacción partícula-partícula y partícula-substrato calculadas mediante los modelos DLVO o DLVO-extendido. Así:

6.1. El aumento de la concentración de $MgCl_2$ o de $CaCl_2$ afecta -en sentidos contrarios- a la adhesión de calcita sobre lámina de vidrio en rotación. Se demuestra en este caso el papel esencial que juegan las interacciones ácido-base sobre la eficacia de la deposición.

6.2. La deposición de ZnS sobre vidrio en lecho poroso es claramente superior a pH 4, cuando existe atracción electrostática entre ambos materiales. La disminución de la cantidad adherida cuando se aumenta la fuerza iónica en estas condiciones es igualmente consecuencia de cambios en la componente eléctrica de la energía interfacial total. Ha sido, incluso, posible predecir las condiciones de fuerza iónica en las que la adhesión ocurrirá en forma de agregados o de partículas individuales.

6.3. Se explican los resultados de deposición de ZnS sobre silicio, para distintas concentraciones de NaCl, precisamente si se considera la existencia de interacción total atractiva partícula-partícula y, por tanto, la multideposición de agregados de partículas coloidales. Por el contrario, el efecto de electrolitos que contienen cationes di- y trivalentes sobre la energía de interacción interfacial total, sugiere que la adhesión se produce predominantemente por heterocoagulación adherente-substrato.

7. En el caso del sistema ZnS-silicio, se ha analizado la variación de la cantidad adherida con la aplicación de un campo eléctrico alterno de 43 MHz. La adhesión disminuye cuando actúa el campo durante el proceso, sobre todo a las menores fuerzas iónicas ensayadas, así como al aumentar el pH o la valencia del contraión presente en disolución. La explicación más plausible reside de nuevo en las

modificaciones provocadas por el campo aplicado en las interacciones interfaciales, en particular, las originadas por los cambios del potencial eléctrico superficial de las partículas. El cálculo de las curvas de energía total de interacción confirma, una vez más, la influencia decisiva de las interacciones interfaciales sobre el proceso de adhesión.
