

~~F. Provi 24/64~~

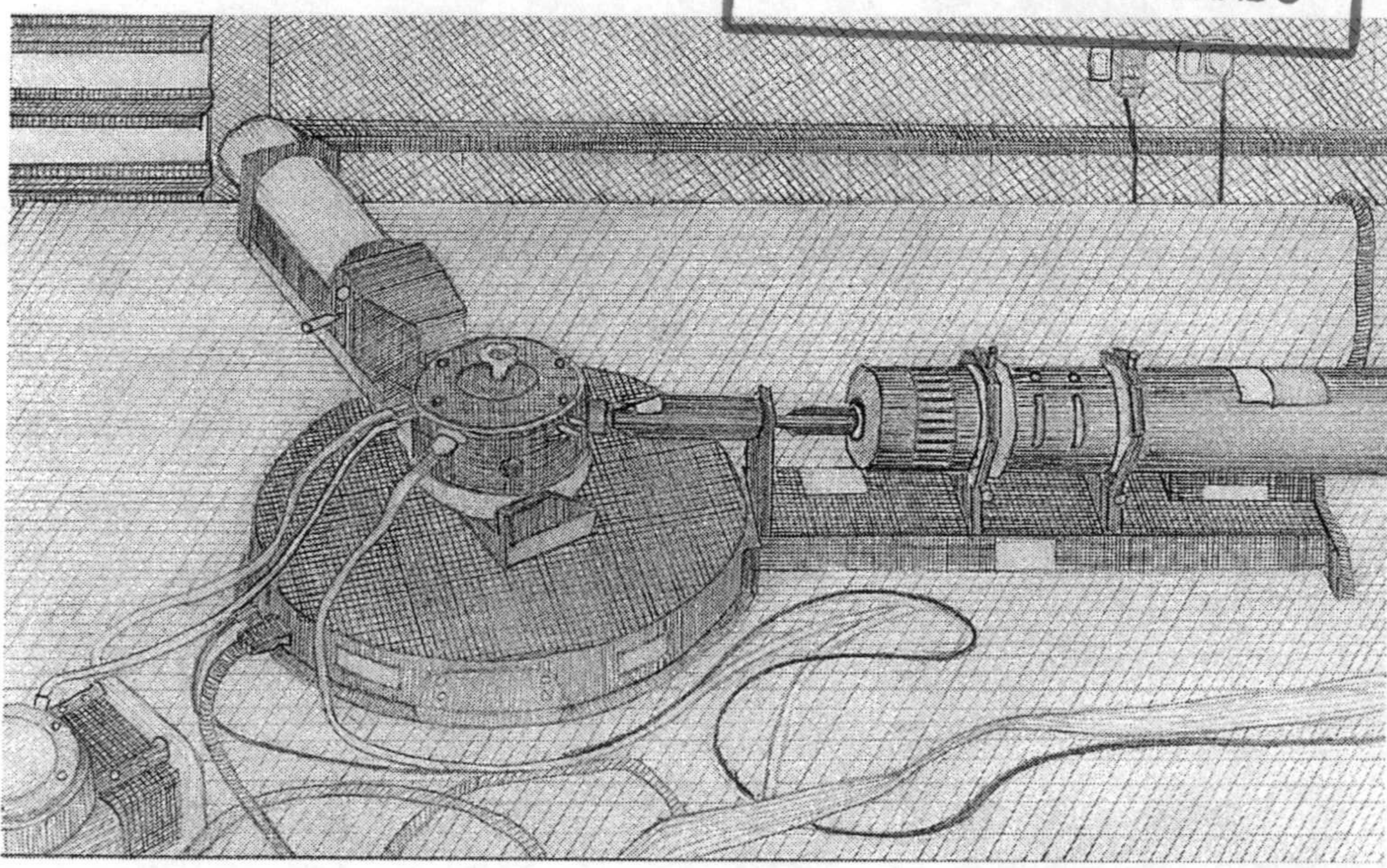
T 8 61

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada



UNIVERSIDAD DE GRANADA
17 SET. 1999
COMISION DE DOCTORADO

Tesis doctoral



ESTRUCTURAS EN LÍQUIDOS COLOIDALES: INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS Y CARGA EFECTIVA

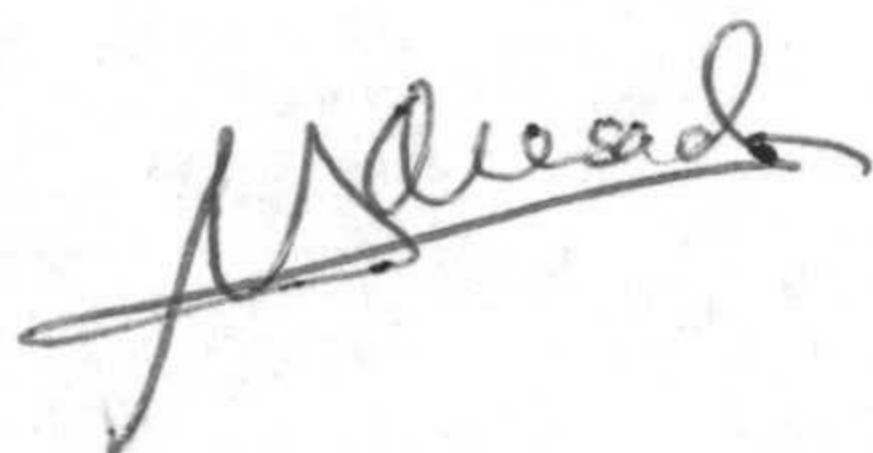
Manuel Quesada Pérez

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613383826
N.º Colección i15921177

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 27/9/99
ENTRADA NUM. 3221

**ESTRUCTURAS EN LÍQUIDOS COLOIDALES:
INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS Y CARGA
EFECTIVA**

**Trabajo presentado para aspirar al
GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS por**

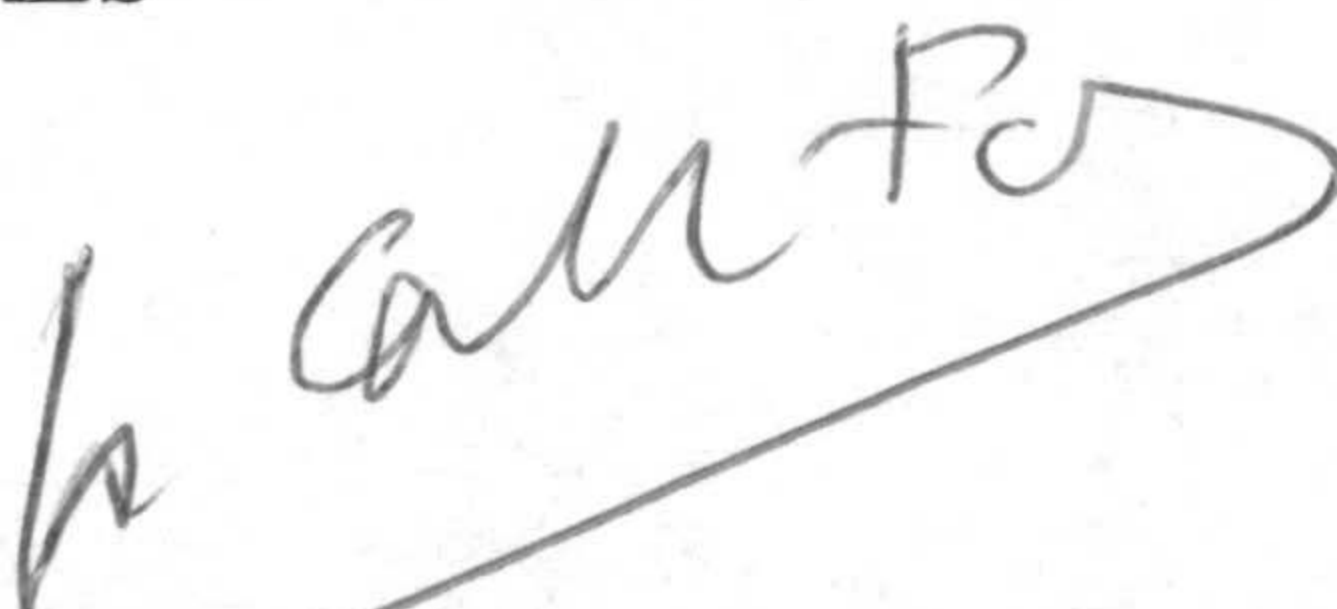


**D. Manuel Quesada Pérez
Licenciado en Ciencias Físicas**

DIRECTORES



**Dr. Roque Hidalgo Álvarez
Catedrático del Dpto. de Física
Aplicada**



**Dr. José Callejas Fernández
Prof. Titular del Dpto. de Física
Aplicada**

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Granada, Septiembre de 1999

A mis padres.



Agradecimientos

En la realización de este trabajo he de agradecer la colaboración, en mayor o menor grado, de numerosas personas.

En primer lugar se encuentra la labor de los directores de esta tesis, Roque Hidalgo Álvarez y José Callejas Fernández. Ellos tuvieron la idea, me propusieron embarcarme en este proyecto y asumieron las responsabilidades de su dirección. Su dilatada experiencia en la Física de Coloides y sus consejos han resultado imprescindibles para enfrentarse a los diversos problemas que un trabajo de esta naturaleza presenta.

Así mismo, he de reconocer el apoyo del resto de profesores del Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides (Rafael Martínez, Miguel A. Cabrerizo, Curro Galisteo, M^a José Gálvez, Antonio Martín, Juan Luis Ortega, Delfi Bastos, Francisco Martínez, Artur Schmitt), que también han puesto sus conocimientos a mi disposición (a veces, en forma de preguntas en los seminarios...). Las contribuciones particulares de muchos de ellos se señalan en diversos capítulos de esta tesis.

Y, desde luego, no quiero (ni tampoco puedo) olvidarme de *todos/as* los compañeros/as que han pasado por el 13 y sus *colonias* durante todo este tiempo, que han hecho más fácil el día a día. Los que ya rondaban cuando yo llegué (Pepe, Jose Antonio, Peula, Herman, Mustafá) me enseñaron (con paciencia) a moverme por el laboratorio y entenderme con los ordenadores.

Entre ellos se encontraban también Adrián y Omar, a los que quiero mencionar con especial cariño, pues hemos compartido una gran amistad y muy buenos ratos (que sirvieron para olvidar los malos) tanto dentro como fuera del departamento (charlas, cafés, pochas, viajes...).

También quiero citar de manera especial a María. Los dos coincidimos en la carrera. Los dos entramos a formar parte del grupo simultáneamente. Y los dos terminamos trabajando con el 4700.

Y después llegaron las *nuevas generaciones* (Arturo, Alberto, Migue, Lourdes, Gerardo, Ana Belén, Hartmut), sin las cuales no sería posible la renovación de este despacho tan *dinámico*.

También estoy muy agradecido a Jacqueline Forcada y a todo el grupo de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco, especialmente a Rosa y Joxe. Ellos me enseñaron a sintetizar dispersiones de látex (protagonistas de este estudio), pero además hicieron de mi estancia en Euskadi una experiencia estupenda.

Así mismo, también ha de ser reconocida la colaboración del grupo que dirige Francisco Javier de las Nieves en la Universidad de Almería. Con algunos de sus miembros también compartí laboratorio durante los primeros meses de trabajo (Antonio, Pilar, Manolo).

Fuera del ámbito profesional, ha sido fundamental el apoyo de mis padres y el resto de la familia. Siempre han tenido plena confianza en mí, lo que me ha dado ánimos y me ha hecho sentirme respaldado en la toma de decisiones.

Igualmente me acuerdo de muchos de mis compañeros de piso durante esta etapa, pero especialmente de uno: Dani, con el que empecé a convivir antes incluso de que se iniciara esta historia.

Por último, también he de reconocer (en lo que a instituciones se refiere) la beca del Ministerio de Educación y Cultura, y la financiación del proyecto MAT97-1024 de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, con la que se ha adquirido parte del material necesario. Además, agradezco al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada el haberme permitido realizar esta tesis.

Índice



Introducción	13
Los sistemas coloidales	13
Estructuras en fluidos coloidales	15
Planteamiento del problema y objetivos	18
Esquema del trabajo	20
Capítulo 1: Descripción mecánico-estadística de dispersiones coloidales	23
1.1. Funciones reducidas de distribución configuracional	23
1.2. Determinación de la función $g(r)$ a partir del potencial $u(r)$	29
1.2.1. Ecuación de Born-Green-Yvon	30
1.2.2. Ecuación de Ornstein-Zernike	31
1.2.3. Algunas aproximaciones para $c(r)$: Relaciones de cierre.	34
1.2.4. Generalización al caso de más de una especie	37
1.2.5. El método de Monte Carlo	38
1.3. Descripción mecánico-estadística de dispersiones coloidales.	43
Capítulo 2: En busca de un potencial de interacción para partículas coloidales esféricas	49
2.1. El potencial DLVO para esferas: deducción clásica	50
2.1.1. La doble capa que rodea de las partículas	50
2.1.2. Cálculo de la energía potencial de interacción entre dos esferas	55
2.1.3. Algunas reflexiones sobre el potencial DLVO	58
2.2. El potencial DLVO a partir de modelos primitivos	59
2.2.1. Deducción con la aproximación MSA	59
2.2.2. Más allá de la aproximación MSA: Renormalización	63

2.3. Más sobre el potencial DLVO	68
2.3.1. Las fuerzas de dispersión	68
2.3.2. Potenciales atractivos de naturaleza electrostática	70
Capítulo 3: Síntesis y caracterización de los látex empleados	77
3.1. Síntesis de partículas coloidales poliméricas	77
3.1.1. Aspectos físico-químicos de la polimerización en emulsión.	78
3.1.2. Materiales y métodos	82
3.1.3. Limpieza de los látex	85
3.2. Determinación de tamaño de partícula	87
3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión	87
3.2.2. Dispersión dinámica de luz	92
3.3. Determinación de la carga superficial	97
3.3.1. Látex con alta proporción de grupos tipo ácido fuerte	97
3.3.2. Látex con alta proporción de grupos tipo ácido débil	102
3.3.3. Comportamiento de la carga en función del pH	102
3.4. Caracterización electrocinética	106
3.4.1. La electrocinética y el potencial ζ	106
3.4.2. Movilidad electroforética y cálculo del potencial ζ	107
3.4.3. Comportamiento electrocinético: Efecto de la fuerza iónica y el pH	110
Capítulo 4: Determinación de factores de estructura mediante dispersión de luz	123
4.1. Luz dispersada por una suspensión de partículas coloidales	124
4.1.1. Algunos conceptos	124
4.1.2. El problema electromagnético	126
4.1.3. Conceptos de factor de estructura y factor de forma	132
4.2. Algunas consideraciones experimentales previas	137

4.2.1. Dispositivo experimental	137
4.2.2. Alineación del dispositivo de dispersión de luz	139
4.2.3. Factores de forma de los látex en estudio	140
4.2.4. Influencia de la dispersión múltiple	143
4.2.5. Intensidad dispersada en función del número de partículas	146
4.2.6. Formación de estructuras y cálculo de $S(q)$	148
4.2.7. Reproducibilidad de los factores de estructura	151
4.3. Resultados	154
4.3.1. Diversos látex en medio acuoso	154
4.3.2. Efecto de la composición del medio. Látex PS1	159
4.3.3. Efecto de la composición del medio. Látex CS2	166
4.3.4. Determinación de $S(q)$ mediante dispersión dinámica de luz	167
Capítulo 5: Cálculo de cargas efectivas a partir de factores de estructura experimentales	171
5.1. Más sobre métodos numéricos para el cálculo teórico de $g(r)$ y $S(q)$	173
5.1.1. Simulación Monte Carlo	173
5.1.2. Cálculo de $g(r)$ mediante la ecuación de Ornstein-Zernike	178
5.1.3. Elección de un método	182
5.1.4. Algunos resultados previos a los ajustes	184
5.2. Cargas efectivas de los látex en medio acuoso	189
5.2.1. ¿Cómo se realizan los ajustes?	189
5.2.2. Resultados	190
5.3. Cargas efectivas en medios no acuosos	194
5.4. Efectos de la polidispersidad	197
5.5. Efecto de las impurezas iónicas	201

Capítulo 6: Determinación de cargas efectivas mediante turbidimetría	205
6.1. Fundamento teórico. Función $Z(\lambda^2)$	206
6.2. Procedimiento experimental	213
6.2.1. Medidas de turbidez	213
6.2.2. Turbidez de las muestras de referencia	214
6.2.3. Formación de estructuras	217
6.3. Resultados	218
Capítulo 7: Renormalización de la carga en sistemas coloidales	229
7.1. Modelos de renormalización	230
7.1.1. El modelo de Alexander y col.	230
7.1.2. Tests teóricos y experimentales del modelo de Alexander y col.	236
7.1.3. Otro modelo de renormalización	239
7.2. ¿Es la carga efectiva una carga renormalizada?	241
7.2.1. Muestras en medio acuoso	241
7.2.2. Medios no acuosos	245
7.2.3. ¿Con qué carga se obtiene Z_{ef} mediante renormalización?	249
7.2.4. Suficiencia de la carga superficial para explicar el valor de la carga efectiva	256
7.2.5. Resumen	257
Apéndice 1: Algoritmo utilizado en la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para un sistema de partículas esféricas a dilución finita	258
Capítulo 8: Modelos de condensación de contraiones para partículas coloidales esféricas	261
8.1. Algunos modelos de condensación de contraiones	262
8.2. ¿Predicen los modelos de condensación las cargas efectivas?	269
8.3. Condensación de contraiones y propiedades electrocinéticas	274

Índice

11

Apéndice 2: Algoritmo utilizado en la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para una partícula esférica (dilución infinita)

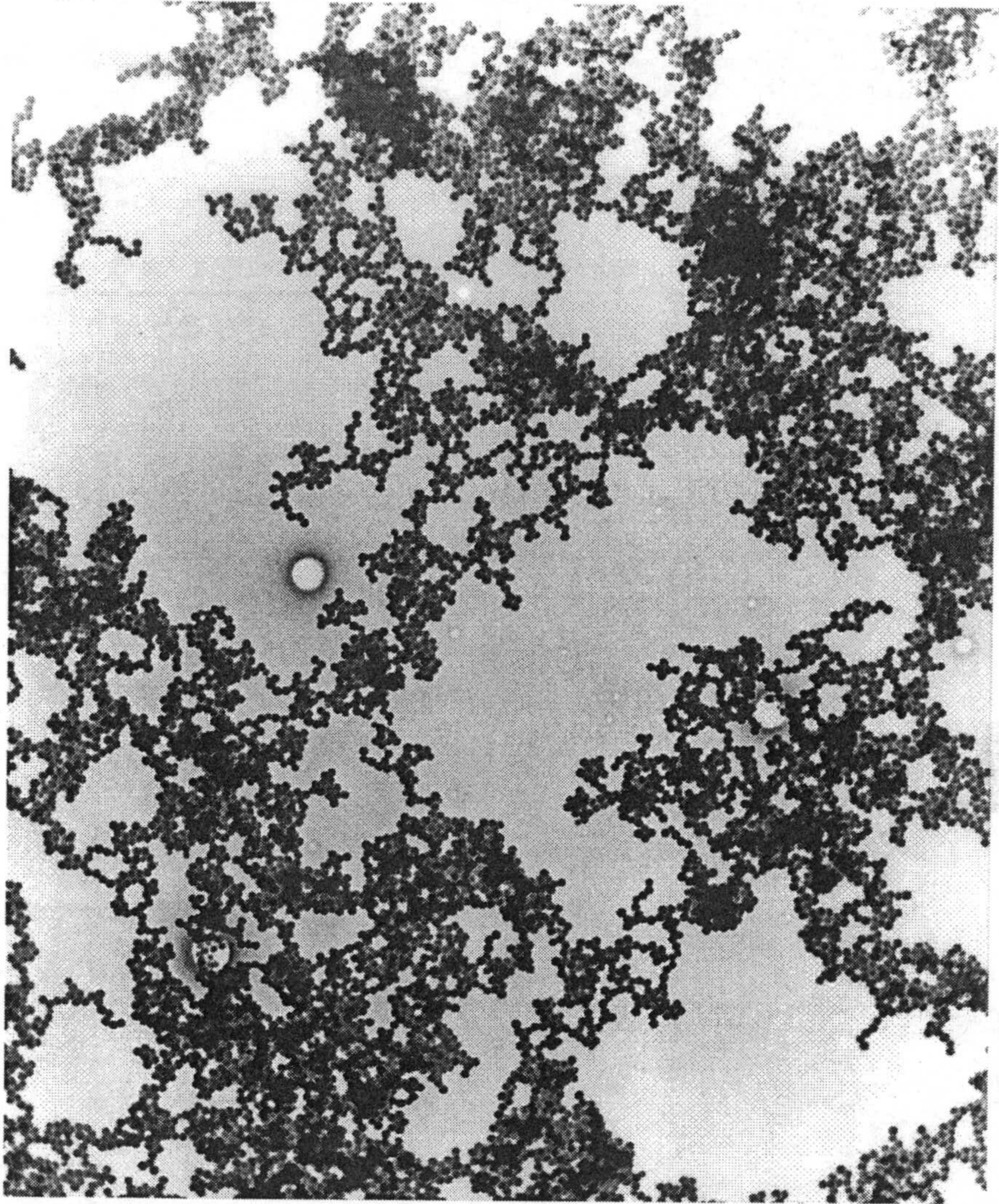
279

Resumen y conclusiones

283

Referencias y bibliografía

289



Fotografía obtenida mediante microscopía de transmisión de un látex (partículas de 80 nm de diámetro aproximadamente).

Introducción.

Los sistemas coloidales.

El estudio de los sistemas coloidales como un campo bien definido de investigación se remonta a las experiencias que diversos investigadores llevaron a cabo durante el siglo anterior. Desde entonces, y hasta la actualidad, estos sistemas han sido objeto de innumerables trabajos, ya que cuentan con múltiples aplicaciones prácticas y científico tecnológicas. Muchos productos de fabricación industrial como pinturas, pegamentos, lubricantes, fármacos o cosméticos son coloides. Muchos fluidos biológicos lo son también. La Ciencia de los Coloides abarca, por tanto, una extensa variedad de sistemas de muy diversa naturaleza.

En 1861, Thomas Graham clasificó una suspensión de bromuro de plata en agua como coloidal porque las partículas no eran capaces de atravesar una membrana de tamaño de poro inferior a 10 nm. Hoy en día se sigue utilizando el intervalo de tamaños en el que se puede encontrar la fase dispersa para saber qué sistemas están comprendidos en la denominación de coloides. Como límite superior, se acepta aquel tamaño a partir del cual las partículas sedimentan bajo la acción del campo gravitatorio. No obstante, el límite inferior de esta clasificación no está muy bien definido. En cualquier caso, se recorren tamaños que van desde los pocos nanómetros (suspensiones de macromoléculas, partículas de oro) a los micrómetros (materiales pulverizados). Esta es la razón por la que el adjetivo *mesoscópico* se suele aplicar a estos sistemas. También se suele hacer una clasificación atendiendo a los estados de agregación en los que se encuentran las fases continua y dispersa (dispersiones sólido-líquido, emulsiones, soles, espumas). En otras ocasiones es importante tener en cuenta si las partículas pueden ser tratadas como cuerpos rígidos (como las arcillas o las partículas de látex) o por el contrario puede ser necesario considerar las posibles conformaciones que

éstas adoptan, como en el caso de dispersiones de macromoléculas o agrupaciones moleculares (como las micelas). Más información sobre el *dominio* coloidal puede encontrarse en las monografías y artículos de revisión sobre el tema que se incluyen la lista de referencias y bibliografía de este trabajo (*Hunter 1983, Evans et al. 1999, Hiemenz et al. 1997, Russel et al. 1995, Prost et al. 1991*)

Determinados descubrimientos, como la síntesis de partículas coloidales de matriz polimérica (látex), han contribuido de manera sobresaliente al desarrollo de la Ciencia de Coloides. Los látex han sido considerados como coloides *modelo* por diferentes razones. Algunas de sus propiedades, como la carga o el tamaño, se pueden controlar durante el proceso de síntesis. En particular, se pueden preparar en un amplio intervalo de tamaños (desde decenas de nanómetros hasta micras) de manera que las partículas sean esferas casi perfectas y la distribución de tamaños presente una desviación muy pequeña en torno a un valor medio (se habla entonces de monodispersidad).

Este trabajo de investigación se llevará a cabo precisamente con dispersiones de látex. Algunos de los productos comerciales citados anteriormente son suspensiones de este tipo (por ejemplo, los pegamentos o las pinturas) lo que justifica en gran parte el interés de su estudio experimental y teórico. Pero además, se han convertido en sistemas ideales para el análisis de determinados procesos que también ocurren en sistemas atómicos pero en escalas de tiempo y espacio menos controlables, como por ejemplo la cristalización (*Poon et al. 1996*). Si este proceso se estudia con partículas coloidales en vez de con átomos, es mucho más fácil seguirlo en el tiempo (ya que transcurre más lentamente en ese caso) y se puede visualizar con un microscopio óptico. En realidad, esta analogía entre átomos y partículas coloidales se extiende mucho más allá. En esta tesis se mostrará como diversas teorías de Mecánica Estadística que se desarrollaron inicialmente para la descripción de estados condensados de la materia se pueden ensayar también con estos *átomos mesoscópicos* y técnicas experimentales relativamente sencillas.

Además del tamaño, otras propiedades pueden ser necesarias para caracterizar las partículas de las dispersiones coloidales. Por ejemplo, es bien conocido el hecho de que dichas partículas exhiben una determinada carga superficial, que puede ser responsable del comportamiento de las suspensiones en muchos fenómenos. Distintos mecanismos explican la presencia de esa carga superficial. En el caso de los látex, es consecuencia de los grupos ionizables que las partículas presentan en su superficie. El número de estos grupos se puede determinar a partir de procedimientos químicos bien conocidos, como las valoraciones. Sin embargo, también es posible determinar diversos valores de carga a partir de distintas experiencias y bajo ciertas hipótesis (y que no tienen que coincidir entre sí ni con el número de grupos ionizables necesariamente). Por ejemplo, se pueden calcular cargas a partir de técnicas basadas en fenómenos de transporte, como la electroforesis o la medida de conductividad eléctrica. En este trabajo, se utilizarán la teoría de la Física del Estado Líquido anteriormente mencionadas con el objetivo de calcular precisamente los valores de carga que caracterizan la interacción electrostática entre partículas bajo ciertas condiciones.

Estructuras en fluidos coloidales.

Ligado estrechamente a la descripción mecánico estadística de las dispersiones coloidales se encuentra el concepto de *estructura*, entendido como el ordenamiento espacial que las partículas presentan. La presencia de este orden espacial en determinadas dispersiones acuosas de partículas poliméricas es conocida desde bastante tiempo y se puede poner de manifiesto mediante difracción de luz. A veces, este fenómeno se puede observar a simple vista como ocurre en el caso de la iridiscencia que presentan las suspensiones de látex bastante concentradas después de un proceso de limpieza. En otras ocasiones, es necesaria la realización de experimentos de dispersión de luz (como los que se llevarán a cabo en este trabajo) o de radiación electromagnética en general.

En cualquier caso, esta ordenación espacial es consecuencia de las intensas interacciones que sufren las partículas, que pueden ser de muy diferente naturaleza. Por ejemplo, en dispersiones en las que la fracción de volumen de la fase sólida está muy próxima a la de máximo empaquetamiento, las partículas coloidales pueden llegar a ocupar posiciones relativamente fijas como resultado de la interacción que sufren con sus vecinas más próximas, dando lugar una disposición periódica como si de átomos en una red cristalina se tratara. Se habla entonces de orden de largo alcance y de un *comportamiento de fase sólida*. Si la fracción de volumen desciende un poco el orden a largo alcance desaparece debido a la agitación térmica, que es consecuencia del bombardeo que las moléculas de la fase líquida ejercen sobre las partículas de la fase sólida. No obstante, como resultado de la interacción con las partículas más próximas, aún se puede hablar de un cierto orden *local* de corto alcance. Aunque las partículas se mueven, es posible encontrar una cierta capa de coordinación en torno a una dada. Esto también ocurre en los *líquidos* atómicos. Por tanto, el uso de determinados conceptos inicialmente pensados para describir matemáticamente el orden en los sistemas atómicos es también posible en el caso de fluidos coloidales. Uno de esos conceptos es la denominada función de correlación radial $g(r)$, que compara la densidad de partículas en el entorno de una cualquiera de ellas con la densidad media.

La interacción que sufren las moléculas de un líquido monoatómico (por ejemplo, argón) puede ser modelada a través de diversos potenciales ⁽¹⁾, como el de Lenard-Jones. De la misma manera, la interacción que sufren las partículas coloidales, y en este caso partículas de látex, también puede ser modelada mediante un potencial *efectivo*. En el ejemplo anterior, se habla de un potencial de esferas rígidas. En general, la naturaleza de ese potencial depende de muy diversos factores. La teoría desarrollada por Deryaguin, Landau, Verwey y Overbeek, conocida como DLVO, proporciona expresiones para esos potenciales en el caso de una descripción *clásica*,

⁽¹⁾ En este trabajo se utilizará también este término para hacer referencia a la *energía* potencial de interacción $u(r)$.

basada en dos tipos de fuerzas. La primera de ellas es de origen electrostático y consecuencia de la carga de las partículas. Pero esta interacción depende fuertemente de la presencia de pequeños iones en el medio (fuerza iónica). La segunda es una interacción atractiva de tipo van der Waals (debido a la diferencia de polarizabilidad de las moléculas de las fases sólida y líquida).

Como se discutirá posteriormente, la contribución dominante a ese potencial en las condiciones en las que se van a desarrollar los experimentos de interés en este trabajo (fuerza iónica extremadamente baja) es de origen *electrostático*. Pero las fuerzas que se derivan de dicho potencial son de largo alcance, por lo que las partículas pueden sentir la presencia de sus vecinas más próximas incluso cuando se hallen separadas por distancias de algunas veces su diámetro. También se habla en este caso de *líquido coloidal*, a pesar de que las fracciones de volumen a las que ocurre el fenómeno de ordenación espacial son extremadamente pequeñas (comparadas con las de los líquidos moleculares). Resulta, pues, que mediante experiencias de dispersión de luz se extrae información sobre la interacción que sufren dichas partículas en esas condiciones.

La analogía entre líquidos atómicos y coloidales también proporciona pistas en lo que concierne a las técnicas experimentales para la determinación de la función $g(r)$. Para explorar la estructura de líquidos y sólidos los físicos han utilizado radiación electromagnética de longitud de onda apropiada a la escala de longitudes que se desea explorar, como por ejemplo los rayos X. Si se tienen partículas mesoscópicas, es posible el uso de una longitud de onda mucho más larga. De hecho, la radiación electromagnética del espectro visible ha sido empleada frecuentemente en las experiencias con látex. El montaje y los parámetros experimentales que se determinan dependen fuertemente de las características de los sistemas que se estudia (tamaño de partícula, concentración y geometría de las suspensiones). Uno de los trabajos pioneros que puede servir de referencia es el P. A. Hiltner y I. M. Krieger (1969), en el que se describe una experiencia de difracción con varios látex de distinto tamaño y a partir de la ecuación de

Bragg se calculan las distancias entre partícula. Para altas fracciones de volumen encuentran redes cúbicas centradas en las caras y hexagonales compactas. También encuentran que los picos de difracción persisten hasta fracciones de volumen menores del 1%. Sin embargo, es en 1975 cuando se publica un estudio sobre las estructuras formadas en dispersiones coloidales estabilizadas electrostáticamente en términos de la función $g(r)$ (*Brown et al.*), que se obtienen indirectamente a través del denominado factor de estructura, $S(q)$. Los autores de este trabajo determinan experimentalmente estas funciones mediante dispersión de luz. Los factores de estructura que encuentran son cualitativamente idénticos a los que se describen para líquidos monoatómicos (como el argón). Una de las técnicas que se ha empleado en las experiencias llevadas a cabo en este trabajo de investigación es precisamente la dispersión estática de luz. Aunque el uso de esta técnica óptica está limitado a suspensiones no concentradas y partículas pequeñas, presentan la ventaja de que es relativamente sencilla. No obstante, también es posible el uso de otras técnicas más sofisticadas como la dispersión de neutrones (*Wagner et al. 1991*) a bajo ángulo o la microscopía mediante vídeo digital (*Crocker et al. 1994*).

Planteamiento del problema y objetivos.

Como se ha mencionado anteriormente en esta introducción, es posible asignar distintos valores de carga a partir de diversas experiencias y con la ayuda de las teorías e hipótesis oportunas. Pero estas cargas no tienen que coincidir con el número de grupos ionizables, ni tampoco con el auténtico número de grupos que están disociados en una situación particular. Por esta razón, estos valores de carga se toman como parámetros ajustables. En esta tesis se abordará precisamente el cálculo de la carga que caracteriza la interacción entre partículas de líquidos coloidales a fuerza iónica muy baja, a la que se las denominará *carga efectiva*, haciendo referencia al hecho de que se trata de un parámetro fenomenológico.

A pesar del tiempo transcurrido desde que surgieron los primeros trabajos con este objetivo (*Schaefer 1977, Härtl et al. 1983*) aún quedan numerosos problemas por resolver, tanto experimentales como teóricos. Una de las cuestiones que más ha preocupado es que las cargas efectivas que se encuentran en estos experimentos son extremadamente bajas en comparación con el número de grupos ionizables que las partículas presentan en su superficie. Como se discutirá en el capítulo correspondiente, resultados similares se han encontrado con otras técnicas para dispersiones coloidales a fuerza iónica muy baja. Algunos de los objetivos de esta tesis están íntimamente relacionados con este hallazgo. En particular se tratará de contestar a la pregunta: ¿Qué carga es la que explica el orden espacial que se observa en líquidos coloidales?

Para llevar a cabo esta tarea será necesario, por una parte, conocer bastante bien los sistemas *modelo* que estamos empleando. Como se verá, la caracterización de los látex de este estudio arrojará luz sobre la interpretación física de la carga efectiva, algo que aún está por resolver. Por otra parte, se utilizarán varios modelos que tratan de predecir valores de carga efectiva basados en ideas simples. Como se cuenta con varios látex de distintas características, se podrá realizar un análisis bastante detallado del buen funcionamiento y las limitaciones de dichos modelos. Pero además, esta investigación se verá reforzada con experiencias de formación de estructuras en medios no acuosos.

También se discutirán en detalle algunos aspectos experimentales concretos, como la posibilidad de emplear la turbidimetría para detectar estructuras en dispersiones coloidales a fuerza iónica muy baja y calcular cargas efectivas a partir de las correspondientes medidas.

Desde un punto de vista teórico, todas estas cuestiones están íntimamente relacionadas con la validez del potencial DLVO en las condiciones en las que transcurren las experiencias y todo conocimiento que se adquiera sobre el potencial de interacción es importante para el control de muchos fenómenos coloidales. Las suspensiones de látex son útiles en sus diversas aplicaciones siempre que la agregación de sus partículas ocurra solo

cuando se desee y las fuerzas de interacción juegan un papel fundamental en la teoría de la estabilidad coloidal. Así mismo, la separación de fases reversible que se ha descrito en sistemas coloidales ha de explicarse en términos del potencial efectivo de interacción. Pero además, no debe olvidarse que en este trabajo se va tratar con sistemas de partículas que interaccionan *fuertemente*. Muchos de los fenómenos de interés en la Ciencia de Coloides (como por ejemplo, la sedimentación, el comportamiento reológico, la electroforésis o la difusión browniana) han sido profundamente estudiados tanto teórica como experimentalmente en el caso de sistemas de partículas que no interaccionan o lo hacen muy débilmente. Sin embargo, el estudio de esos mismos fenómenos en sistemas con fuerzas intensas entre partículas es aún bastante escaso (véase a modo de ejemplo el reciente trabajo de Evers y otros colaboradores sobre electroforesis en dispersiones coloidales acuosas sin electrolito adicional). Sin embargo sucede que en la práctica este tipo de dispersiones, y como caso particular los sistemas *concentrados*, son de uso muy frecuente. El enfoque y muchos de los conceptos que se aplican en este trabajo se convierten entonces en herramientas útiles para la aproximación teórica a los problemas que en ese caso se plantean.

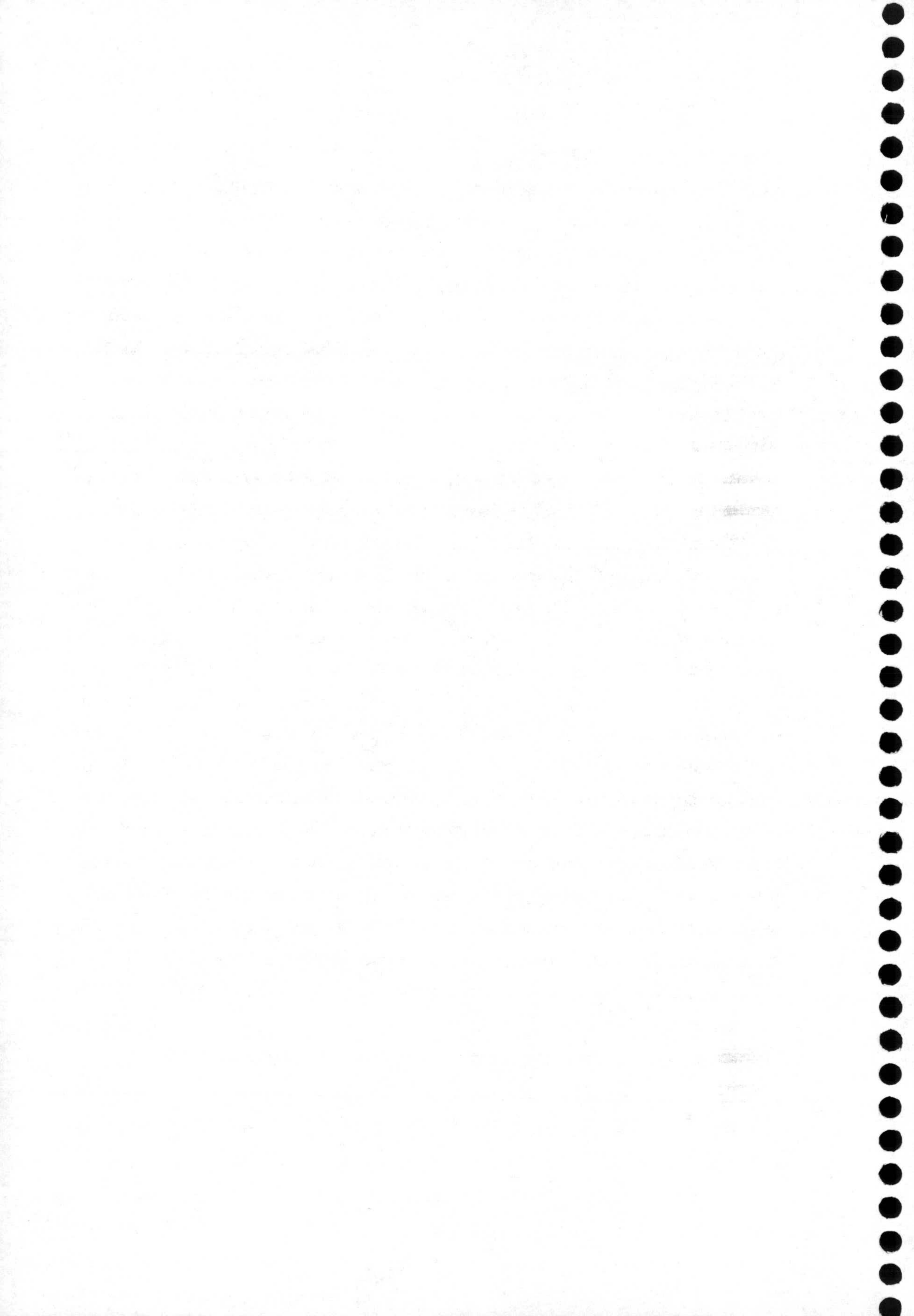
Esquema del trabajo.

De acuerdo con lo dicho, la tesis se organiza de la manera que se expone a continuación. En primer lugar, se hará una revisión de ciertos aspectos teóricos fundamentales para el desarrollo de este trabajo. En el primero de los capítulos se hace referencia tanto a conceptos de Mecánica Estadística que se utilizan para describir la ordenación espacial (función $g(r)$) como a los métodos necesarios para tener en cuenta las fuertes correlaciones entre las partículas de la dispersión (ecuación de Ornstein-Zernike, simulación Monte Carlo). En el capítulo segundo se repasan las diversas maneras de deducir un potencial DLVO. Se hace énfasis en las limitaciones e hipótesis bajo las cuales se trabaja para llegar a ese tipo de

expresión, lo que ayudará a entender mucho mejor el problema que se pretende analizar con esta tesis, y las distintos modelos que intentan proporcionar una solución. Se revisarán, por tanto, algunos de los trabajos que versan sobre la validez de ese potencial de interacción en las condiciones en las que se realizan las experiencias.

Posteriormente se presentan y caracterizan las dispersiones coloidales que son objeto de estudio: los látex. Los capítulos siguientes (4 y 5) son el núcleo de este trabajo. En el primero de ellos se estudia la obtención de factores de estructura a partir de experiencias de dispersión de luz. Se presta especial atención a las precauciones que han de tenerse en cuenta para la correcta determinación de estas funciones. Así mismo se presentan los resultados para los diversos látex en medio acuoso y para uno de ellos en diversos medios no acuosos. En el segundo de estos dos capítulos, se aplican teorías mecánico-estadísticas con la intención de caracterizar los sistemas mediante una *carga efectiva*. Previamente se discute la validez de los métodos numéricos y las aproximaciones empleadas. El efecto de la polidispersidad y de las impurezas en el cálculo de cargas efectivas también se analiza. El capítulo 6 completa la parte experimental y de resultados investigando el uso de la turbidimetría para el estudio de dispersiones electrostáticamente estabilizadas. En concreto, se analiza la posibilidad de calcular cargas efectivas a partir de medidas de turbidez.

Los dos capítulos siguientes se dedican a la discusión de las cargas efectivas obtenidas. Por una parte se aplican dos modelos que intentan justificar los valores de carga efectiva con ideas muy simples. Por otra parte, se propone una interpretación física de la carga efectiva basada en la caracterización electrocinética de los sistemas empleados.



1

Descripción mecánico-estadística de dispersiones coloidales.

Se pretende a continuación introducir el concepto de *estructura* en una dispersión de partículas coloidales estabilizada. Para su análisis en términos matemáticos se aprovechará la analogía que existe entre estos sistemas y los líquidos moleculares monoatómicos, desde el punto de vista de la *Mecánica Estadística*. Así, se llega a la *función de correlación* $g(r)$ como la apropiada para describir de manera sencilla el ordenamiento espacial que presentan estos sistemas. Dicha función está ligada a través de una transformación de Fourier con el *factor de estructura* $S(q)$, que es en definitiva lo que se determina experimentalmente. Así mismo, se presentan en este capítulo dos posibles herramientas para poder tratar sistemas de partículas que interaccionan fuertemente:

- i) la ecuación de Ornstein-Zernike, que ha de completarse con las denominadas *relaciones de cierre*.
- ii) la simulación Monte Carlo

Por simplicidad, estas teorías se introducirán inicialmente para un sistema de partículas idénticas aunque, como se verá posteriormente, se pueden generalizar fácilmente al caso de partículas de distintas especies. Para finalizar, se indicarán las distintas maneras en que todos estos conceptos se aplican a las dispersiones coloidales. Es lo que se conoce como modelos *primitivos y efectivos*.

1.1. Funciones reducidas de distribución configuracional.

Desde punto de vista de la Mecánica Estadística, la estructura que tiene lugar en una dispersión coloidal ordenada puede caracterizarse mediante diversas funciones de distribución que son bastante conocidas en la descripción de fluidos moleculares clásicos (*Hansen y McDonald 1986*,

Chandler 1987). Considérese entonces un sistema de N partículas idénticas para el que el hamiltoniano puede descomponerse en dos contribuciones: una asociada a la energía cinética y otra a la potencial. Se supone además que la energía cinética dependerá sólo de los momentos, mientras que la potencial será función de las coordenadas espaciales. Con estas premisas, la *densidad* de probabilidad de encontrar al sistema en una determinada *configuración* espacial (la partícula 1 en un entorno de volumen d^3r_1 de la posición \vec{r}_1 , al tiempo que la partícula número 2 en un entorno de volumen d^3r_2 de la posición \vec{r}_2 , etc...) es

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{\exp\left[-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij})\right]}{\int \exp\left[-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij})\right] d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N} \quad (1)$$

donde $u(r)$ es la energía (potencial) de interacción entre un par cualquiera de partículas y $\beta=1/kT$. Se define $\rho^{(2/N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ como la *densidad de probabilidad* de encontrar *cualquier* partícula en una posición \vec{r}_1 al tiempo que *cualquier* otra partícula en la posición \vec{r}_2 . Se puede ver fácilmente que esta función está dada por

$$\rho^{(2/N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \int P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_3 d^3r_4 \dots d^3r_N \quad (2)$$

El factor $N!/(N-2)!$ aparece como consecuencia de todas las combinaciones que se pueden formar con N partículas tomándolas de dos en dos. Se trata por tanto de una función de distribución que contiene mucha menos información que $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ (de ahí el adjetivo *reducida*). Si las partículas no interaccionan, se pueden considerar las exponenciales iguales a la unidad, y por tanto

$$\rho^{(2/N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{V^{N-2}}{V^N} \approx \frac{N^2}{V^2} = \rho^2 \quad (3)$$

donde ρ es la densidad media de partículas. De acuerdo, con todo esto, se define la *función de correlación*

$$g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{\rho^{(2/N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho^2} \quad (4)$$

En el caso de sistemas isótropos, estas funciones sólo dependen del módulo de la distancia entre partículas, por lo que se puede escribir

$$g(r) \equiv \frac{\rho^{(2/N)}(r)}{\rho^2} \quad (5)$$

Obsérvese que se ha suprimido también el subíndice 2, dado que en la práctica no se utilizan funciones de correlación para más de dos partículas. Como se puede comprobar, por tanto, esta función nos da una densidad de probabilidad (normalizada por ρ^2) de encontrar cualquier par de partículas separadas una distancia r . Si se prefiere, puede tomarse otra interpretación: fijada una partícula, $\rho g(r)$ da la densidad de partículas a una distancia r de la dada.

Para tener una idea de qué aspecto tiene esta función considérese un líquido atómico simple, como por ejemplo el argón. La ilustración (Fig. 1.1) muestra cómo podría ser la estructura microscópica de este líquido (σ es el diámetro atómico) en torno a una partícula (molécula monoatómica en este caso) tomada como referencia. El propio volumen de las moléculas impide que haya parejas separadas por una distancia sensiblemente menor que σ , por lo que $g(r)$ es nula para esos valores. Además, dado que los líquidos son fluidos densos, existe una alta probabilidad de encontrar una capa de

moléculas en torno a $r=\sigma$. Esto se manifiesta en $g(r)$ mediante un pico bastante pronunciado en esa posición.

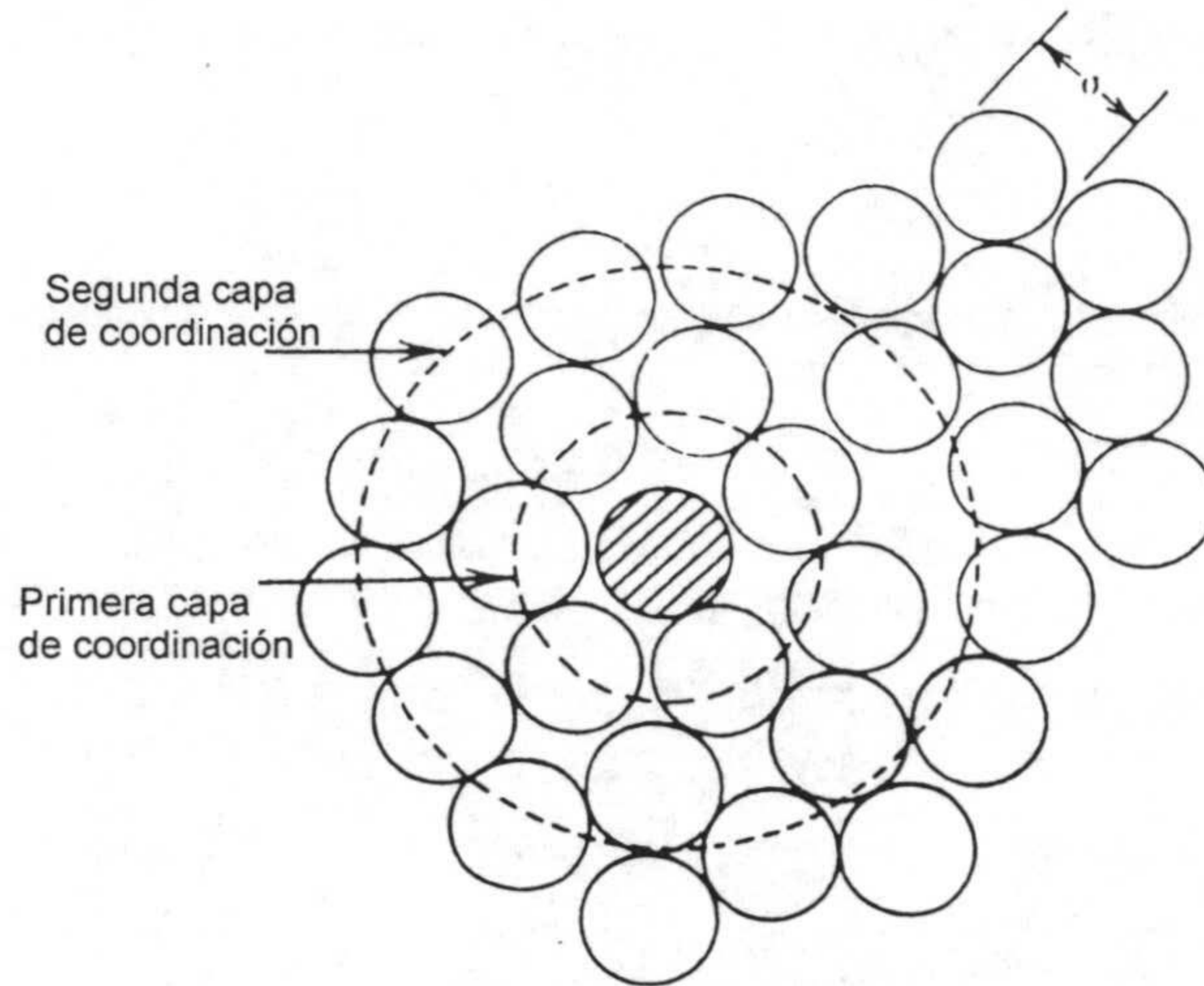


Fig 1.1. Estructura microscópica de un líquido monoatómico.

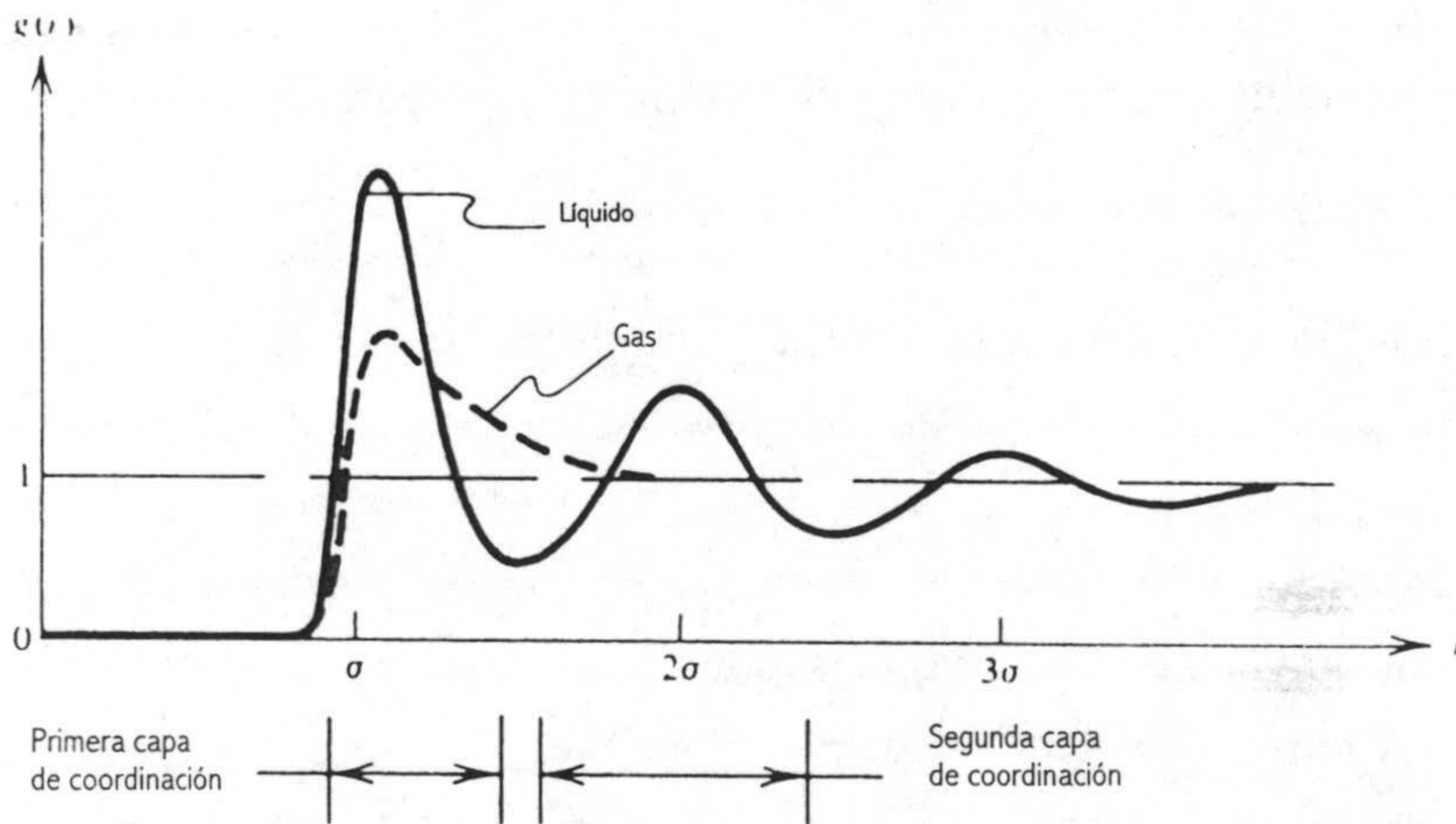


Fig 1.2. Función $g(r)$ para un líquido simple.

Son las moléculas de esta primera capa de *coordinación* las que excluyen al resto para que ocupen posiciones de $r \approx 3\sigma/2$. Entonces $g(r)$ es menor que la unidad en esa región, pero tendrá otro pico (aunque no tan pronunciado) en torno a 2σ (segunda capa de coordinación). Al alejarse del átomo de referencia, es prácticamente equiprobable encontrar otros átomos para cualquier valor de r , por lo que $g(r) = 1$.

En el caso de fluidos coloidales poco densos (que es el que se abordará en este trabajo), la función $g(r)$ tiene el mismo aspecto que en el ejemplo analizado, pero con una diferencia: el pico principal aparece a distancias que pueden ser del orden de 6 ó 7 veces el diámetro de las partículas, ya que esa es la distancia media que mantienen entre ellas. No es por tanto el volumen de las partículas lo que impide que se acerquen, sino la repulsión electrostática que aparece como consecuencia de su carga.

Volviendo de nuevo al campo de los fluidos atómicos, merece la pena indicar que la función $g(r)$ juega un papel fundamental para explicar cómo se desvían las magnitudes termodinámicas de una fase condensada con respecto a las que deberían tener si se tratase de un sistema ideal (sin interacciones). Por ejemplo, los coeficientes de un desarrollo del virial se pueden expresar en términos de esta función. En el caso de fluidos coloidales, también es posible desarrollar un tratamiento termodinámico similar. De hecho, es posible medir el coeficiente del virial de dispersiones coloidales mediante métodos ópticos (*Jansen 1986, Rouw 1988, Rajagopalan 1993, Apfel 1994*). Por otra parte, si uno supone un cierto potencial de interacción entre partículas, como el de Lennard-Jones en el caso de los líquidos moleculares, la determinación experimental de $g(r)$ permite calcular los parámetros que caracterizan esa interacción para distintos sistemas. Ese será el planteamiento que se adoptará en este trabajo (en vez del termodinámico): encontrar los parámetros físicos (en este caso la carga) relevantes una vez que se asume un determinado potencial de interacción.

Para terminar este apartado, se va a dar una primera interpretación *energética* de la función $g(r)$. Es lo que D. Chandler denomina *teorema del*

trabajo reversible (Chandler 1987). Se parte de la energía potencial del sistema

$$U = \sum_{i>j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (6)$$

y se consideran un par de partículas (por ejemplo las que se etiquetan con 1 y 2), de las cuales una de ellas (por ejemplo la 2) se toma de referencia. Si la partícula 1 se sitúa en diferentes posiciones con respecto a la anterior, la expresión

$$\frac{\int d^3r_3 \dots d^3r_N \left(-\frac{dU}{d\vec{r}_1} \right) \exp(-\beta U)}{\int d^3r_3 \dots d^3r_N \exp(-\beta U)} \equiv \left\langle -\frac{dU}{d\vec{r}_1} \right\rangle \quad (7)$$

se podría interpretar como la fuerza que experimentan la partícula 1 debido a la presencia de 2 promediada sobre todas las configuraciones que adoptan el resto de las partículas (lo que se denota con los corchetes). Aplicando reglas de derivación sencillas, la ecuación (7) se puede reescribir como

$$\left\langle -\frac{dU}{d\vec{r}_1} \right\rangle = \frac{\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_1} \int d^3r_3 \dots d^3r_N \exp(-\beta U)}{\int d^3r_3 \dots d^3r_N \exp(-\beta U)} \quad (8)$$

y también

$$\left\langle -\frac{dU}{d\vec{r}_1} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln \int d^3r_3 \dots d^3r_N \exp(-\beta U) \quad (9)$$

En virtud de las propiedades del logaritmo se pueden introducir los factores $N(N-1)$ y

$$\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_N \exp(-\beta U) \quad (10)$$

en la ecuación (9), ya que ninguno de ellos depende del vector de posición de la partícula 1, llegando a

$$\left\langle -\frac{dU}{d\vec{r}_1} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln \left[\frac{N(N-1) \int d^3r_3 \dots d^3r_N \exp(-\beta U)}{\int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp(-\beta U)} \right] \quad (11)$$

pero lo que queda entre corchetes es la definición de la función $g(r)$ según las ecuaciones (1), (2) y (4). Por tanto

$$\left\langle -\frac{dU}{d\vec{r}_1} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_1} \ln [g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \quad (12)$$

De acuerdo con esta expresión, el gradiente del logaritmo de $g(r)$ es la fuerza que experimenta un par de partículas promediada sobre todas las configuraciones del resto de partículas del sistema. Si se integra esta fuerza en el proceso que lleva dos partículas infinitamente alejadas hasta una separación r (en un fluido isótropo) se tendría el trabajo

$$w(r) = -kT \ln g(r) \quad (13)$$

que se conoce como *potencial de fuerza media*.

1.2. Determinación de la función $g(r)$ a partir del potencial $u(r)$.

Como se acaba de demostrar, existe una interpretación directa de la función $g(r)$ en términos de trabajo. Lo que se persigue en este apartado es relacionar $g(r)$ y el potencial con el que interaccionan las partículas $u(r)$. En

realidad, se tiene una respuesta inmediata a esa pregunta si se analiza la definición de $g(r)$ y la de $\rho^{(2/N)}(r)$, y en concreto las ecuaciones (1) y (2). Ambas funciones de r puede ser consideradas también como *funcionales* del potencial $u(r)$. Para conocer la función de correlación *sólo* se tendrían que evaluar las integrales multidimensionales que aparecen en (2). Sin embargo, esa tarea no es nada fácil. En lo que sigue, se tratará de exponer de manera resumida algunos intentos que se han hecho en Mecánica Estadística para relacionar $g(r)$ y $u(r)$ de la manera más sencilla posible. Estas teorías se encuentran descritas de manera muy formal y detallada en '*Theory of simple liquids*' de J.P. Hansen y R. McDonald. Se utilizan en esta obra matemáticas muy elaboradas como la *expansión en diagramas* y la *diferenciación funcional* para el desarrollo de dichas teorías. Sin embargo, dado el carácter de este trabajo, se ha preferido utilizar desarrollos más *intuitivos* que también pueden encontrarse en la literatura (*McQuarrie 1976, Sesé Sánchez y Criado-Sancho 1990*).

1.2.1. Ecuación de Born-Green-Yvon.

A partir de la ecuación de Liouville, que gobierna la evolución temporal de las densidades de probabilidad en el espacio de las fases, se llega a la siguiente ecuación integro-diferencial (*Hansen y McDonald 1986*)

$$-kT\vec{\nabla}_1 \ln g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho \int d^3r_3 \vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1, \vec{r}_3) [g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) / g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3)] \quad (14)$$

Esta ecuación presenta el inconveniente de incluir la función de correlación a tres partículas g_3 , por lo que normalmente se utiliza lo que se conoce como *aproximación de superposición de Kirwood*, que expresa esta función como producto de funciones de correlación pares, con lo que finalmente se tiene

$$\begin{aligned}
 -kT\vec{\nabla}_1 \ln g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \\
 \rho \int d^3r_3 \vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1, \vec{r}_3) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) &[g_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) - 1]
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Esta relación aproximada recibe el nombre de *ecuación de Born-Green-Yvon*, y como se puede apreciar es una relación integro-diferencial bastante compleja. Por esta razón se ha preferido utilizar otros métodos que se detallan a continuación.

1.2.2. Ecuación de Ornstein-Zernike: función $c(r)$.

El punto de partida de esta argumentación va a ser precisamente el teorema del trabajo reversible, que es de hecho una relación implícita entre la función de correlación y la energía potencial, ya que el trabajo ha de depender de ésta última. Si el sistema estuviera muy diluido podría suponerse que la configuración del resto de las partículas no afecta, y entonces podría identificarse el trabajo con la $u(r)$ de manera que

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = \exp\{-\beta u(r)\}
 \tag{16}$$

Por tanto, el problema reside en que, al considerar la función $g(r)$, la correlación entre dos partículas debido a la interacción que hay entre ellas está *contaminada* por la presencia del resto (salvo que el sistema esté infinitamente diluido). Para tratar de solucionarlo, se podría utilizar una nueva función $c(r)$ que sólo tuviera en cuenta la *correlación directa* que hay entre un par de partículas a las que se etiquetará con los subíndices 1 y 2. Esta función se definiría a partir de $h(r)$ (que mide la *correlación total*) a partir de la conocida *ecuación de Ornstein-Zernike*

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12}) + \rho \int c(\vec{r}_{13}) h(\vec{r}_{32}) d^3r_3
 \tag{17}$$

La función $h(\vec{r})$ no es más que $g(\vec{r}) - 1$. En la práctica se suele utilizar con mucha frecuencia y recibe el nombre *función de correlación total*. De acuerdo con la ecuación (17), la correlación entre un par de partículas 1 y 2 podría dividirse en dos términos: la correlación directa entre ellas y correlación que se trasmite a través del resto. Para comprobar que el último término tiene ese significado podría escribirse la misma ecuación (17) pero cambiando los índices 1 por 3 y 3 por 4. Si esa ecuación se sustituye en la original quedaría

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12}) + \rho \int c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{32})d^3r_3 \\ + \rho^2 \iint c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{34})h(\vec{r}_{42})d^3r_3d^3r_4 \quad (18)$$

Podría repetirse la operación con la función $h(\vec{r}_{42})$ que aparece en el segundo integrando, y así sucesivamente... se obtiene

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12}) + \rho \int c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{32})d^3r_3 \\ + \rho^2 \iint c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{34})c(\vec{r}_{42})d^3r_3d^3r_4 \\ + \rho^3 \iiint c(\vec{r}_{13})c(\vec{r}_{34})c(\vec{r}_{45})c(\vec{r}_{52})d^3r_3d^3r_4d^3r_5 \\ + \dots \quad (19)$$

En este desarrollo, el segundo término representaría la correlación entre 1 y 2 que se trasmite mediante una partícula genérica 3; el segundo término se trasmite a través de dos partículas 3 y 4... etc. Las integrales se pueden interpretar como promedios sobre las distintas configuraciones que pueden adoptar las partículas intermedias. La ecuación (17) puede escribirse sin hacer referencia a ninguna pareja en particular

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho \int c(\vec{s})h(\vec{r} - \vec{s})d^3s \quad (20)$$

Como se puede observar el problema sigue estando en forma integral, pero a diferencia de la ecuación de Born-Green-Yvon, esta ecuación tiene una propiedad que facilita considerablemente su manejo numérico. Obsérvese que el último factor del segundo miembro tiene la forma de un producto de convolución, por lo que (20) se suele escribir también como

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho c(\vec{r}) * h(\vec{r}) \quad (21)$$

Por tanto, aplicando una transformación de Fourier se llega a una relación puramente algebraica.

$$\tilde{h}(\vec{q}) = \tilde{c}(\vec{q}) + \rho \tilde{c}(\vec{q}) \tilde{h}(\vec{q}) \quad (22)$$

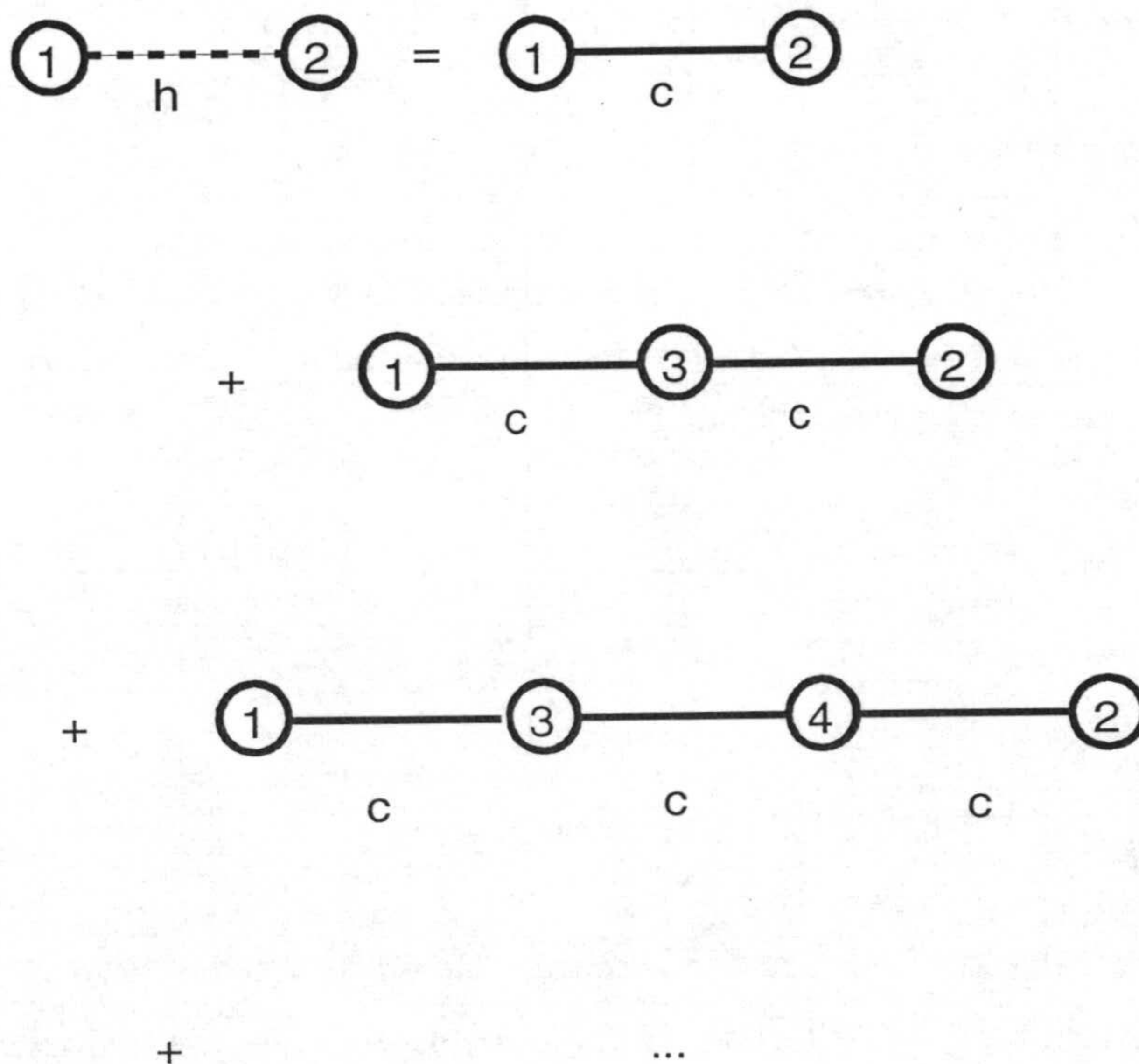


Fig 1.3. Ilustración gráfica de la ecuación de Ornstein-Zernike en la forma (19).

1.2.3. Algunas aproximaciones para $c(r)$: Relaciones de cierre.

La ecuación de Ornstein-Zernike constituye una definición de la función $c(r)$, pero por si sola no resuelve el problema de encontrar una relación entre $g(r)$ y $u(r)$. Obsérvese además que no hace ninguna referencia al potencial de interacción. Se necesita por tanto una relación adicional que ligue la nueva función con las otras dos. En la literatura se pueden encontrar muchas expresiones que desempeñan este papel. Son las denominadas *relaciones de cierre*. A continuación se tratará de justificar (de una manera más bien intuitiva) algunas de ellas. Otras muchas son modificaciones o mezclas de las que aquí se exponen.

Parece razonable escribir la función de correlación directa para un par de partículas como diferencia de dos funciones de correlación (*Sesé Sánchez y Criado-Sancho 1990*)

$$c(r) \approx h(r) - h_{\text{resto}}(r) = g(r) - g_{\text{resto}}(r) \quad (23)$$

donde $g(r)$ es la función de correlación total, y $g_{\text{resto}}(r)$ tendría en cuenta los efectos del resto de partículas. Para la segunda se podría escribir, teniendo en cuenta el teorema del trabajo reversible

$$g_{\text{resto}}(r) = \exp\{-\beta(w(r) - u(r))\} = g(r) \exp\{\beta u(r)\} \quad (24)$$

por lo que se puede escribir a partir de (24) y (25) que

$$c(r) = [h(r) + 1][1 - \exp\{\beta u(r)\}] \quad (25)$$

Este resultado se conoce como aproximación de *Percus-Yevick* (PY). Si se desarrolla $e^{-\beta[w(r)-u(r)]}$ hasta el término de primer orden, se tiene

$$c(r) = h(r) - \ln[h(r) - 1] - \beta u(r) \quad (26)$$

Esta relación entre $c(r)$, $h(r)$ y $u(r)$ se denomina *aproximación de la cadena hiper-reticulada*, aunque en lo que sigue se hará referencia a ella mediante *HNC* (sus siglas en inglés). Aún se puede ir más allá si se desarrolla el logaritmo de esta expresión, quedando por tanto

$$c(r) = -\beta u(r) \quad (27)$$

Esta relación de cierre es muy *restrictiva* ya que sólo es válida cuando $h(r)$ es pequeña (en valor absoluto) comparada con la unidad. En la práctica se suele incluir además una condición que tenga en cuenta el volumen de las partículas

$$\begin{aligned} c(r) &= -\beta u(r) & r > \sigma \\ g(r) &= 0 & r < \sigma \end{aligned} \quad (28)$$

donde σ denota su diámetro. Es lo que se conoce como *aproximación MSA* (del inglés *mean spherical approximation*) y presenta la ventaja de que tiene solución analítica para el potencial que normalmente se usa en fluidos coloidales (*Hayter y Penfold 1981*), lo que se analizará con algo más de detalle en apartados posteriores. No obstante, sigue teniendo limitaciones importantes. Una de ellas es que produce resultados sin significado físico como valores de $g(r) < 0$ en determinadas condiciones. Esto está estrechamente relacionado con la restricción que se ha mencionado anteriormente. Si las partículas interactúan con un potencial que crece muy rápidamente (en comparación con la energía térmica) cuando la distancia entre ellas disminuye, deja de cumplirse que $|h(r)| \ll 1$. Sin embargo es de esperar que haya una distancia a partir de la cual el potencial de interacción sea lo suficientemente pequeño (en valor absoluto) como para que dicha condición se considere válida. Por esta razón, se propuso una modificación para remediar este defecto que consistía en introducir un

diámetro *efectivo* de partícula (σ_{ef}) a partir del cual $g(r)$ no tomara valores negativos (*Hansen y Hayter 1982*)

$$\begin{aligned} c(r) &= -\beta u(r) & r > \sigma_{ef} \\ g(r) &= 0 & r < \sigma_{ef} \end{aligned} \quad (29)$$

Esta corrección recibe el nombre de RMSA (del inglés, *rescaled MSA*). Además de estas aproximaciones, que pueden considerarse como *clásicas*, existen otras muchas que en su gran mayoría se derivan de éstas (*Hansen y McDonald 1986, Salgi y Rajagopalan 1993*). Por ejemplo la conocida como Rogers-Young (1984) se propone como una mezcla entre la HNC y la PY mediante la función

$$f(r) = 1 - \exp(-\alpha r) \quad (30)$$

Entonces, la relación de cierre está dada por

$$g(r) = \exp[-\beta u(r)] \left\{ 1 + \frac{\exp[f(r)(h(r) - c(r))] - 1}{f(r)} \right\} \quad (31)$$

Para largas distancias, la función $f(r)$ tiende a la unidad y la relación RY se reduce a la HNC. Para distancias cortas, la función $f(r)$ tiende a 0 y el cierre RY se transforma en la aproximación PY. Sin embargo, ha de especificarse el parámetro α que aparece en (30). Para ello se recurre a un criterio de consistencia termodinámica. Más ejemplos de otras relaciones de cierre pueden encontrarse en las referencias citadas anteriormente.

Como se mencionó anteriormente, existen otras maneras (probablemente más formales) de deducir las aproximaciones para $c(r)$ que se han descrito en este apartado. De ejemplo puede servir un método muy elegante propuesto inicialmente por Percus en el que se considera la interacción de *una* de las partículas con el resto como una *perturbación* de la de todo el

sistema. Es posible por tanto hacer desarrollos de Taylor de primer orden de distintos funcionales (capítulo 5 de '*Theory of simple liquids*' de Hayter y Penfold 1986). En particular, si se considera el funcional

$$\rho^{(1/N)}(\vec{r}_1) = \frac{N!}{(N-1)!} \int P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 r_2 d^3 r_3 \dots d^3 r_N \quad (32)$$

que no es más que la densidad local del número de partículas en una determinada posición del sistema, el desarrollo al que se llega con la idea descrita es equivalente a la ecuación

$$h(\vec{r}_{12}) = -\beta u(\vec{r}_{12}) + \rho \int h(\vec{r}_{13}) [-u(\vec{r}_{32})] d^3 r_3 \quad (33)$$

Esta es la ecuación de Ornstein-Zernike (17) si se admite como válida la aproximación (27). Cuando se utilizan otros funcionales más complejos (pero de difícil interpretación física), se llega a las aproximaciones HNC y PY. Otra posible vía es lo que se conoce como el método de los diagramas, que trata de *ordenar* de alguna sistemática todo el complejo *entramado* de interacciones entre las partículas del sistema para poder llevar a cabo de una manera eficiente las integrales multidimensionales en las que aparece que $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, como la que se ha de resolver para calcular la función canónica de partición (Hayter y Penfold 1986, Sesé Sánchez y Criado-Sancho 1990). Sin embargo, formalizar esa idea requiere introducir conocimientos de Topología, algo que va más allá del objetivo inicial de este trabajo.

1.2.4. Generalización al caso de más de una especie.

Como se ha visto hasta ahora, la estructura espacial que muestra un sistema de partículas idénticas viene descrita por una función $g(r)$ (o si se prefiere por $h(r)$) cuya relación con el potencial de interacción se pueda dar

mediante el sistema de *dos* ecuaciones constituido por la ecuación de Ornstein-Zernike y una relación de cierre

$$\begin{aligned} h(\vec{r}) &= c(\vec{r}) + \rho \int c(\vec{s}) h(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3 s \\ c(r) &= f[h(r), u(r)] \end{aligned} \quad (34)$$

Este formalismo es fácilmente generalizable a un sistema constituido por partículas de distintas especies (multicomponente). En principio, si se tienen m especies deberían considerarse m^2 funciones de correlación $h_{ij}(r)$ y otras tantas $c_{ij}(r)$, con $i, j = 1, \dots, m$. Pero normalmente se suele admitir que $h_{ij}(r) = h_{ji}(r)$ y $c_{ij}(r) = c_{ji}(r)$. Como los potenciales u_{ij} satisfacen también esa relación, solo es necesario un conjunto de $m(m+1)/2$ de cualquiera de estas funciones, que pueden escribirse genéricamente de la siguiente forma

$$\begin{aligned} h_{ij}(\vec{r}) &= c_{ij}(\vec{r}) + \rho \sum_{k=1}^m x_k \int c_{ik}(\vec{s}) h_{kj}(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3 s \\ c_{ij}(r) &= f_{ij}[h_{ij}(r), u_{ij}(r)] \end{aligned} \quad (35)$$

donde x_k es la fracción en número de la especie k . Obsérvese que la relación de cierre no tiene que ser la misma para cada una de las clases de correlaciones que pueden encontrarse. Se trata, por tanto, de tener en cuenta que las correlaciones entre las partículas de la especie i y las de la especie j se pueden transmitir a través de correlaciones con partículas de cualquiera de las especies (de ahí la sumatoria que aparece en esta versión de la ecuación de Ornstein-Zernike).

1.2.5. El método de Monte Carlo.

El estudio de propiedades de equilibrio de líquidos moleculares ha sido uno de los campos de la Química Física donde el método de Monte Carlo se ha convertido en una poderosa herramienta. No resulta extraño, por

tanto, que haya sido también empleado para el estudio de fluidos coloidales. Normalmente estas propiedades vienen dadas a partir de *integrales* (de un alto número de dimensiones) en las que aparece la densidad de probabilidad de que el sistema se encuentre en una configuración dada (ecuación (1)). Lo que se consigue con esta técnica estocástica es realizar la integral, *sin conocer de manera explícita dicha probabilidad*.

Para eso, se genera una secuencia finita pero extremadamente larga de *estados* (entiéndase como configuraciones microscópicas del sistema) de manera que el número de veces que el sistema pasa por determinado estado es proporcional a la probabilidad real (de acuerdo con las leyes físicas que rigen el sistema) de encontrarlo en él. Entonces, una integral del tipo

$$\langle G \rangle \equiv \int G(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (36)$$

en la que G es una función que depende de la configuración del sistema (como por ejemplo su energía) podría evaluarse a través de la suma

$$\langle G \rangle = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^T G_i \quad (37)$$

donde T es el número de configuraciones que componen la secuencia, y G_i el valor de la función cuando el sistema se encuentra en la configuración i . Si la secuencia respeta la condición que se ha indicado anteriormente (compatibilidad con las leyes estadísticas del sistema), la validez de este cálculo dependería en principio de lo buena que sea la estadística, esto es, de que se recorra un número lo suficientemente largo de configuraciones. En este sentido, se dice que el método de Monte Carlo proporciona un resultado tan exacto como se desee. En la práctica, no obstante, se tienen ciertas limitaciones como se discutirá después.

Ahora bien, ¿cómo se puede generar esa secuencia? Una respuesta a esta pregunta es lo que se conoce como *Algoritmo de Metrópolis* (Hansen y McDonald 1986, Sesé Sánchez y Criado-Sancho 1990, Chandler 1986), que

centra su atención en la probabilidad (por unidad de tiempo) $w_{ss'}$ de que el sistema que está en un estado s pase al estado s' en lugar la probabilidad de encontrar al sistema en un estado s (que se designará como p_s). Ambos tipos de probabilidades se relacionan a través de la denominada ecuación *maestra*

$$\frac{dp_s}{dt} = \sum_{s'} (-w_{ss'} p_s + w_{s's} p_{s'}) \quad (38)$$

Teniendo en cuenta que en el equilibrio, p_s no cambiará con el tiempo y suponiendo válida una estadística de Boltzmann, se puede escribir

$$\frac{w_{ss'}}{w_{s's}} = \frac{p_{s'}}{p_s} = \exp[-\beta(E_{s'} - E_s)] \quad (39)$$

donde E_s y $E_{s'}$ son las energías de los estados s y s' respectivamente. Por lo tanto, una secuencia de estados que se genere con probabilidades de transición $w_{ss'}$ y $w_{s's}$ que verifiquen la ecuación (37) es consistente con las leyes físico-estadísticas que rigen el sistema. La propuesta que se hace en el caso del algoritmo de Metrópolis es

$$w_{ss'} \propto \begin{cases} 1, & \Delta E_{ss'} \leq 0 \\ \exp(-\beta \Delta E_{ss'}), & \Delta E_{ss'} \geq 0 \end{cases} \quad (40)$$

que en la práctica se implementa de la siguiente manera: Imagínese que en un determinado punto de la secuencia el sistema se encuentra en un estado s . *Aleatoriamente* se escoge otra configuración s' y se calcula $\Delta E_{ss'}$. Después se genera un número aleatorio x entre 0 y 1, de manera que si la exponencial de $-\beta \Delta E_{ss'}$ es menor que x el estado prueba se acepta. En caso contrario, se rechaza. En otras palabras, la comparación de entre números aleatorios generados entre 0 y 1 uniformemente y el factor de tipo Boltzmann genera una distribución de probabilidad con las características que se especifican en (38). Este algoritmo se representa esquemáticamente en la figura 1.4.

Obsérvese que una variación de energía negativa (una reducción) supone una aceptación segura.

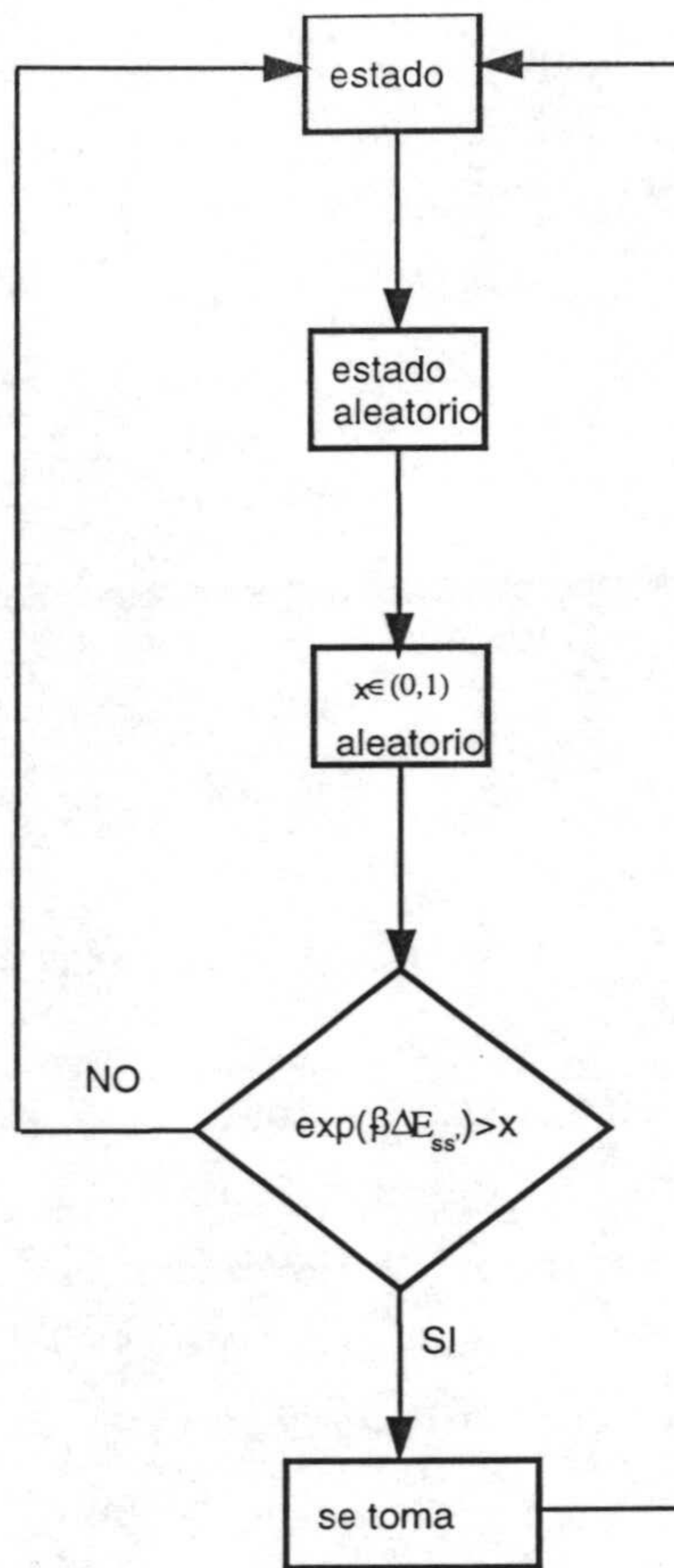


Fig 1.4. Algoritmo de Metrópolis para el método de Monte Carlo.

En este punto, conviene hacer notar que la secuencia que así se genera no tiene nada que ver con la evolución temporal del sistema puesto que no se rige por leyes dinámicas, sino por leyes estadísticas. Esa es la diferencia esencial con otro tipo de simulación numérica: la dinámica molecular. El método de Monte Carlo está especialmente pensado para el estudio de sistemas en equilibrio, donde el tiempo no es una variable fundamental.

Como se puede comprobar fácilmente, el problema de determinar $g(r)$ para un fluido es el de calcular la integral de $3 \cdot (N-2)$ dimensiones que aparece en (2), similar a la que se tiene en (34). Para eso se procede de la siguiente forma:

- i) se mueve cada una de las N partículas dentro de un cubo de arista 2δ de manera aleatoria.
- ii) para cada partícula i se calcula la función $g(r)$ a partir del número de partículas $\Delta N(r)$ que se encuentran en una corona esférica de radio r y espesor Δr

$$g(r) = \frac{\Delta N}{4\pi\rho r^2 \Delta r} \quad (41)$$

- iii) Se promedia para todas las partículas y todas las configuraciones por las que se va pasando.

Aunque en teoría el método de Monte Carlo puede proporcionar una solución tan exacta como se desee (a diferencia de las aproximaciones discutidas en el apartado anterior), en la práctica la capacidad finita de las computadoras (tanto en tiempo como en memoria) obliga a la optimización de una serie de parámetros como los siguientes:

- i) número de partículas N que se utilizan. El número de partículas de un sistema macroscópico es extremadamente grande para utilizarlo en una simulación. El uso de *condiciones de contorno periódicas* permite realizar simulaciones con unos pocos centenares de partículas sin tener efectos de tamaño importantes. Sin embargo, no ha de olvidarse el error que se puede cometer en el cálculo de la energía utilizando un número finito de partículas.
- ii) tamaño de la caja (δ) en la que se mueve cada partícula en cada paso. Ha de escogerse de manera que el número de nuevas configuraciones que se aceptan en el algoritmo de Metrópolis no sea ni demasiado grande ni demasiado pequeño (30-70%).
- iii) configuración inicial y *termalización*. La simulación ha de partir de una configuración que seguramente no es de las más probables de acuerdo con

las características del sistema. Por eso hay que dejar que el sistema *evolucione* a lo largo de un número de pasos hasta que entre en la zona ergódica

iv) número de pasos de la simulación; se hacen simulaciones con distintos valores de este parámetro hasta que no se obtienen cambios considerables en las funciones obtenidas

Estos aspectos se discutirán algo más detalladamente en un capítulo posterior.

1.3. Descripción mecánico-estadística de dispersiones coloidales.

En este último apartado del capítulo se pretende explicar brevemente de qué maneras se puede hacer uso de las teorías que se han expuesto. En primer lugar se presentarán los modelos conocidos como *primitivos* y *efectivos*. Después se demostrará que se puede *pasar* de una a otra representación introduciendo el concepto de potencial efectivo, que será el protagonista del segundo capítulo.

Para empezar, es necesario tener en cuenta que los sistemas coloidales están integrados por subsistemas de muy diferentes características que además interaccionan entre sí. Considérese, como un ejemplo típico, el caso de una dispersión coloidal en la que se tienen partículas de la fase dispersa en una suspensión a la que se ha añadido cierta concentración de sal. Si las partículas presentan cierta carga en su superficie, habrá también en disolución iones que neutralicen esa carga (contraiones). Se tienen, por tanto, moléculas del disolvente (se suponen no cargadas), dos tipos de iones procedentes de un electrolito añadido, partículas mesoscópicas cargadas, y sus contraiones. Si se desea estudiar este coloide desde el punto de vista de la Mecánica Estadística es conveniente aplicar algún tipo de modelo que permita hacer ciertas simplificaciones. Uno de los factores que ha de considerarse al diseñar el modelo es el objetivo que se persigue. En nuestro caso, se está interesado en fenómenos que dependen especialmente de la

interacción electrostática. Por tanto, se suele modelar el conjunto de moléculas de disolvente por un continuo de constante dieléctrica relativa ϵ_r . Así mismo, no se consideran grados de libertad internos ni en las partículas coloidales ni en los iones pequeños. En este nivel de representación, se podría considerar al sistema formado por partículas cargadas de 4 especies distintas. Este sistema coloidal quedaría descrito por tanto por un sistema de ecuaciones como el (34) pero particularizado para $m=4$, lo que conllevaría un total de 10 ecuaciones integrales y otras tantas relaciones de cierre. Es habitual reservar los subíndices 0 y 1 para las partículas coloidales y los contraíndices respectivamente, mientras que el 2 y el 3 se utilizarían en este caso para los iones procedentes de la sal añadida. Con esta notación, la función $h_{00}(r)$ describiría la ordenación espacial de las partículas coloidales. Las funciones $h_{01}(r)$, $h_{02}(r)$ y $h_{03}(r)$ estarían asociadas a la distribución de iones pequeños en torno a las partículas sólidas. Es lo que se suele conocer como estructura de la doble capa eléctrica. El resto de las funciones de correlación informarían sobre como se disponen los iones pequeños en torno a iones pequeños de la misma o de otra especie.

Con respecto al potencial de interacción, se suelen distinguir dos contribuciones: la de largo y la de corto alcance. Dado que en este caso se contemplan todas las especies cargadas que hay en la suspensión, se considera que la parte electrostática (que la de más largo alcance) viene dada por un potencial coulombiano *puro*. Se escribe entonces

$$u_{ij}(r) = u_{ij}^s(r) + \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (42)$$

donde el primero de los términos del segundo miembro designa la interacciones de corto alcance, Z_i y Z_j denotan el número de unidades elementales de carga de las especies i y j , e la carga elemental y ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío. Dentro del potencial de corto alcance se podrían incluir interacciones de diversa naturaleza que de nuevo dependen del modelo que se esté utilizando. Es habitual el uso del potencial de esferas

rígidas para modelar la repulsión que tiene lugar entre las partículas cuando se acercan demasiado. Finalmente esta descripción se completaría con una ecuación de electroneutralidad

$$\rho_0 Z_0 + \rho_1 Z_1 + \sum_{i=2} \rho_i Z_i = 0 \quad (43)$$

Otra posibilidad es aplicar modelos *efectivos* también conocidos como *de un solo componente* cuando se tienen partículas coloidales de una sola especie. De hecho, esta es la idea en la que se basa la analogía entre fluidos monoatómicos y fluidos coloidales discutida a lo largo del capítulo, y en la que se aprovecha el hecho de que las partículas coloidales se encuentran en una escala de medidas (longitudes, tiempos, carga eléctrica) sensiblemente diferente en muchas ocasiones a la de los pequeños iones. Se considera por tanto a las partículas de la fase dispersa como *átomos mesoscópicos* en un continuo integrado por las moléculas de la fase líquida y los iones de escala atómica. Si se tiene un coloide monodisperso, sería necesario por tanto plantear un sistema de ecuaciones para una sola especie, como el que aparece en la ecuación (34) para poder describir la ordenación espacial que puede tener lugar en el sistema. Pero entonces surge la siguiente pregunta: ¿con qué potencial se puede modelar la interacción de estos átomos mesoscópicos?

Como se verá en el siguiente capítulo, no se puede responder a esa pregunta de manera general con una expresión simple. De ahí el interés en examinar con datos experimentales diversos modelos que se han propuesto con esa idea. Y los objetivos de este trabajo se sitúan justo en esa línea de investigación.

En cualquier caso, se sabe desde hace mucho tiempo que ese potencial tiene una naturaleza que también es de origen electrostático en el caso de muchos coloides, pero los pequeños iones juegan un papel fundamental regulando la intensidad de esa interacción. En particular se sabe que esos iones apantallan la carga de las partículas (de la misma manera que los electrones apantallan la interacción entre núcleos atómicos). Este efecto ha

de ser considerado en la expresión que se utilice como contribución electrostática al potencial de interacción. A la deducción de tal expresión se dedicará precisamente el siguiente capítulo.

Pero antes de finalizar, se va a demostrar la conexión formal (desde el punto de vista de la teoría de Ornstein-Zernike) que existe entre los modelos primitivos y efectivos. Considérese en principio un modelo primitivo similar al que se ha descrito anteriormente: partículas coloidales (subíndice 0) y pequeños iones (subíndices de 1 a p). La ecuación con $i=0$ y $j=0$ del conjunto de ecuaciones integrales que aparece en (35) puede reescribirse en el espacio de Fourier como

$$\tilde{h}_{00} = \tilde{c}_{00} + \sum_{k=0}^p \rho_k \tilde{c}_{0k} \tilde{h}_{k0} \quad (44)$$

donde $\rho_k = x_k \rho$, mientras que el resto ($i, j=1, \dots, p$) se escribiría

$$\tilde{h}_{ij} = \tilde{c}_{ij} + \sum_{k=0}^p \rho_k \tilde{c}_{ik} \tilde{h}_{kj} \quad (45)$$

Las p ecuaciones de la forma

$$\tilde{h}_{i0} = \tilde{c}_{i0} + \sum_{k=0}^p \rho_k \tilde{c}_{ik} \tilde{h}_{k0} \quad (46)$$

se pueden reordenar como

$$-\tilde{c}_{i0} - \rho_0 \tilde{c}_{i0} \tilde{h}_{00} = \sum_{k=1}^p (\rho_k \tilde{c}_{ik} - \delta_{ik}) \tilde{h}_{k0} \quad (47)$$

Si cada una de estas ecuaciones ($i=1, \dots, p$) se multiplica por $-\rho_i^{1/2}$ se llega a

$$\rho_i^{1/2} \tilde{c}_{i0} + \rho_i^{1/2} \tilde{c}_{i0} \rho_0 \tilde{h}_{00} = \sum_{k=1}^p (\delta_{ik} - \rho_i^{1/2} \rho_k^{1/2} \tilde{c}_{ik}) \rho_k^{1/2} \tilde{h}_{k0} \quad (48)$$

Si se define las matrices columna C_0 y H_0 , y la matriz cuadrada C como

$$\begin{aligned} (H_0)_i &= \rho_i^{1/2} \tilde{h}_{i0} \\ (C_0)_i &= \rho_i^{1/2} \tilde{c}_{i0} \\ (C)_{ij} &= \rho_i^{1/2} \rho_j^{1/2} \tilde{c}_{ij} \end{aligned} \quad (49)$$

las ecuaciones (44) y (48) se podrían escribir en forma matricial como

$$\tilde{h}_{00} = \tilde{c}_{00} + \rho_0 \tilde{c}_{00} \tilde{h}_{00} + C_0^T \cdot H_0 \quad (50)$$

$$(1 + \rho_0 \tilde{h}_{00}) C_0 = (I - C) \cdot H_0 \quad (51)$$

donde el superíndice T denota la transposición e I la matriz identidad. Despejando H_0 de (51) y sustituyendo en (50) se tiene

$$\tilde{h}_{00} = (1 + \rho_0 \tilde{h}_{00}) \tilde{c}_{00} + (1 + \rho_0 \tilde{h}_{00}) C_0^T \cdot (I - C)^{-1} \cdot C_0 \quad (52)$$

Si se define

$$\tilde{c}_{00}^{ef} \equiv \tilde{c}_{00} + C_0^T \cdot (I - C)^{-1} \cdot C_0 \quad (53)$$

la ecuación (52), que describe la estructura espacial de las partículas coloidales en un modelo primitivo, se puede escribir como

$$\tilde{h}_{00} = \tilde{c}_{00}^{ef} + \rho_0 \tilde{c}_{00}^{ef} \tilde{h}_{00} \quad (54)$$

que es formalmente idéntica a la ecuación de Ornstein-Zernike para un sistema de un solo componente (34), salvo por el hecho de que aparece una función de correlación directa *efectiva* que resulta ser suma de dos términos (véase ecuación (53)):

- i) la función de correlación directa para partículas coloidales
- ii) un término que incluye el resto de funciones de correlación directa (de los pequeños iones entre sí y con los iones mesoscópicos).

Para completar el paso de un modelo primitivo a uno efectivo sólo resta especificar una relación de cierre (en el espacio real), que en realidad podría servir para calcular el potencial *efectivo* que se está buscando

$$c_0^{ef} = f[h_{00}, u_{ef}] \quad (55)$$

En el siguiente capítulo se llevará este esquema a la práctica.

2

En busca de un potencial de interacción para partículas coloidales esféricas.

En el capítulo anterior se han descrito las teorías necesarias para estudiar las estructuras que aparecen (en equilibrio) en dispersiones coloidales de partículas que interactúan fuertemente. Como se ha visto, para poder calcular la función $g(r)$ desde un punto de vista teórico (como si de un líquido formado por átomos mesoscópicos se tratase) es necesario resolver un sistema de ecuaciones en las que ha de conocerse un potencial *efectivo* de interacción entre partículas coloidales esféricas. Este segundo capítulo se dedica a revisar algunos de los caminos que permiten llegar a esa expresión. Sin embargo, el texto no se centra mucho en los detalles puramente matemáticos, sino más bien en las hipótesis y limitaciones bajo las que este potencial se deduce, algo que ayudará a entender un poco mejor la necesidad de realizar un estudio como el que se presenta en esta tesis.

El capítulo está dividido en dos partes claramente diferenciadas, aunque orientadas hacia el mismo objetivo. En la primera de ellas, se describe una manera *clásica* de llegar a una expresión del potencial entre dos partículas coloidales esféricas y cargadas, y que aparece en un texto publicado en 1948. Es el conocido como potencial DLVO. La segunda parte se dedica a la obtención de este potencial pero con un formalismo totalmente distinto. Se trata del paso de modelos primitivos a efectivos descrito en la última sección del capítulo anterior. Como se demostrará, esta opción tiene algunas ventajas con respecto a la primera. En particular, es posible salvar algunas de las limitaciones que se imponen en el tratamiento clásico. No obstante, se verá que una de las hipótesis que se suele hacer en el caso de partículas esféricas (la de potenciales pequeños) tampoco es tan fácil de superar con este método.

2.1. El potencial DLVO para esferas: deducción clásica.

2.1.1. La doble capa que rodea las partículas.

A partir de diversos fenómenos que ocurren en las dispersiones coloidales es posible llegar a la conclusión de que las partículas coloidales *tienen* una cierta carga eléctrica. Los mecanismos por los que los coloides adquieren esa carga eléctrica son variados, y dependen de la naturaleza de las interfases que se ponen en contacto (*Hunter 1981, Russel et al. 1995*). En el caso de las partículas poliméricas, es la ionización de ciertos grupos químicos que hay en la superficie la responsable de la carga interfacial. La cantidad y naturaleza de esos grupos depende del proceso de síntesis, lo que se analizará con algo más de detalle en el capítulo siguiente.

Como la dispersión en su conjunto ha de ser eléctricamente neutra, la fase continua debe contener en disolución iones de carga opuesta a la superficial (contraiones). El tipo de estos iones depende del tratamiento al que haya sido sometida la suspensión. Por ejemplo, después de un proceso de limpieza de un látex (desplazamiento del suero y resinas intercambiadoras de iones, véase capítulo siguiente) la mayoría de los iones serán H^+ (hidratados). Pero a esta suspensión se le puede añadir una cierta cantidad de iones procedentes de una sal, de manera que se siga manteniendo la electroneutralidad (véase la Fig 2.1). En cualquier caso, la distribución de iones en disolución en las proximidades de la interfase sólido-líquido es muy diferente a la que se tiene lejos (debido a la carga que ésta adquiere). En particular, en la vecindad de la superficie habrá muchos más contraiones que coiones (iones con carga del mismo signo que la superficial). En ese sentido, se suele hablar de *doble capa eléctrica*. Como se verá en lo que sigue, se puede calcular la fuerza que experimentan dos partículas cargadas (en general dos superficies) si se conoce la distribución de iones en torno a ellas. Esta distribución de carga ha de entenderse como un promedio local (y en cierta manera macroscópico), pues los iones en disolución están sometidos a la agitación térmica.

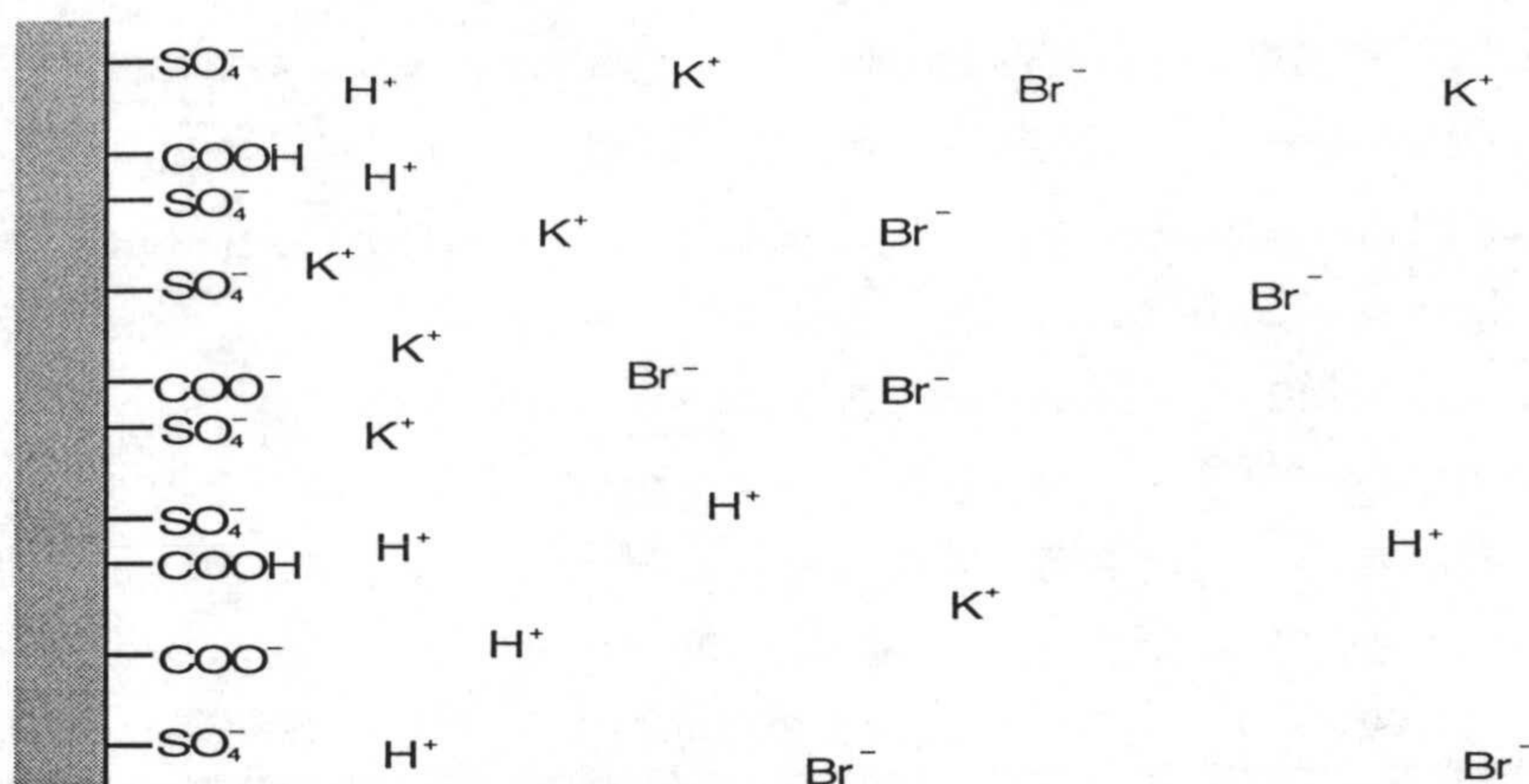


Fig 2.1. Ejemplo de especies químicas que pueden estar presentes en la superficie de la partícula y formando la doble capa eléctrica.

El objetivo ahora es describir la ordenación espacial de esos iones en torno a una superficie cargada, o lo que es equivalente, conocer el potencial eléctrico en esa misma región. Para eso se puede recurrir al modelo de Gouy-Chapman, en el que se hacen las siguientes hipótesis:

- i) distribución homogénea de carga en la interfase
- ii) iones puntuales
- iii) constante dieléctrica uniforme en la fase continua
- iv) los iones interaccionan con la superficie cargada, pero *no* entre ellos

De acuerdo con esto, el potencial eléctrico ψ vendría dado por la ecuación de Poisson, mientras que la concentración de iones de una determinada especie k respondería una distribución de tipo Boltzmann. Ambas condiciones pueden expresarse de manera conjunta en lo que se conoce como ecuación de Poisson-Boltzmann

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{k=1}^M z_k \rho_{0k} \exp(-ez_k \psi / kT) \quad (1)$$

donde e es la carga elemental, M el número de especies iónicas, z_k es la valencia de la especie k , y ρ_{0k} la densidad de iones de dicha especie en el lugar de referencia para el que el potencial eléctrico se toma nulo (en el caso de dispersiones infinitamente diluidas suele ser el seno de la disolución). Esta ecuación tiene solución analítica en diversos casos, como por ejemplo el de una superficie cargada plana. Sin embargo, el caso de interés para este trabajo es de la partícula de simetría esférica. Si además se particulariza, a modo de ejemplo, para el caso de un electrolito simétrico de valencia z ($|z_k|=z$) con concentración ρ_0 en el seno de la disolución, la ecuación (1) toma la forma

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \kappa^2 \sinh(\Psi) \quad (2)$$

donde se ha hecho uso del potencial adimensional

$$\Psi \equiv \frac{ze\psi}{kT} \quad (3)$$

y del parámetro κ , conocido como inversa de la longitud de Debye, que para *este* caso toma la forma

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 z^2 \rho_0}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} \quad (4)$$

Para resolver la ecuación (2) son necesarias también ciertas condiciones de contorno. Una de ellas proviene de que el potencial ha de tender a 0 a distancias muy lejanas de la partícula. La otra se impone en la superficie. Una posibilidad es especificar el potencial en la superficie, Ψ_0 . Desafortunadamente, esta ecuación no tiene solución analítica en general (a diferencia del caso de la superficie plana). Solo cuando $|\Psi| \ll 1$ es posible desarrollar el seno hiperbólico que aparece en (2) (en general se

desarrollarían las exponenciales que aparecen en (1)) y truncar la serie en los primeros términos, *linealizando* de esa manera la mencionada ecuación. Esto permite calcular una solución analítica, que es

$$\Psi = \Psi_0 \frac{a}{r} \exp\{-\kappa(r - a)\} \quad (5)$$

De acuerdo con esta expresión, el potencial decae exponencialmente al alejarse de la superficie de la partícula. El parámetro que controla la rapidez de esa caída es κ . Nótese que su inversa, κ^{-1} , tiene dimensiones de longitud. A partir de la ecuación (5), y con ayuda del teorema de Gauss es fácil demostrar que el potencial superficial ψ_0 se relaciona con la carga Q de la partícula mediante

$$Q = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r a(1 + \kappa a)\psi_0 \quad (6)$$

Una de las primeras objeciones que se hicieron a este modelo fue el no considerar el tamaño finito de los iones. Si se ignoran las dimensiones de éstos, podrían llegar a tenerse concentraciones extremadamente elevadas en las cercanías de la superficie si el potencial superficial es relativamente alto. Esto procede obviamente de suponer que los iones se pueden aproximar a la superficie sin ningún límite. Una manera de evitar esto sería suponer que la doble capa se haya dividida en dos regiones. Una de ellas sería la que corresponde a la capa de iones que están adsorbidos en la interfase (se aproximan tanto como sea posible a la superficie de las partículas sólidas). Esta región (denominada capa de Stern) tendría un espesor δ del orden de radio de los iones (tal vez hidratado). La segunda región sería la denominada doble capa *difusa*, en donde los iones estarían sometidos a la agitación térmica y se regiría por leyes similares a las descritas por el modelo de Gouy-Chapmann. En la región más interna de la doble capa, el potencial eléctrico disminuiría (en valor absoluto) linealmente hasta un valor ψ_δ a partir del cual se iniciaría la caída exponencial. Debe tenerse en cuenta, no

obstante, que la aplicación de este modelo conlleva el conocimiento de ciertos parámetros a los que no es fácil tener acceso experimental. El número de iones adsorbidos podría calcularse utilizando una isoterma de tipo Langmuir. Pero para eso es necesario saber el número de sitios de adsorción y la constante de *equilibrio*. Ésta se relacionaría con el potencial difuso ψ_δ , pero también con un potencial de adsorción química específica, sobre el que sería muy difícil hacer hipótesis.

Pero aún es posible un modelo *un poco más elaborado* de doble capa eléctrica, en el que ésta se divide en dos partes separadas por lo que se conoce como plano exterior de Helmholtz. El potencial electrostático que queda más allá de este plano obedecen la ecuación de Poisson-Boltzmann (doble capa difusa) porque las fuerzas de interacción específica son despreciables, pero no ocurre eso con los que quedan entre este plano y la superficie de la partícula. Dentro de esta región es posible un fenómeno de adsorción como el que se ha mencionado anteriormente.

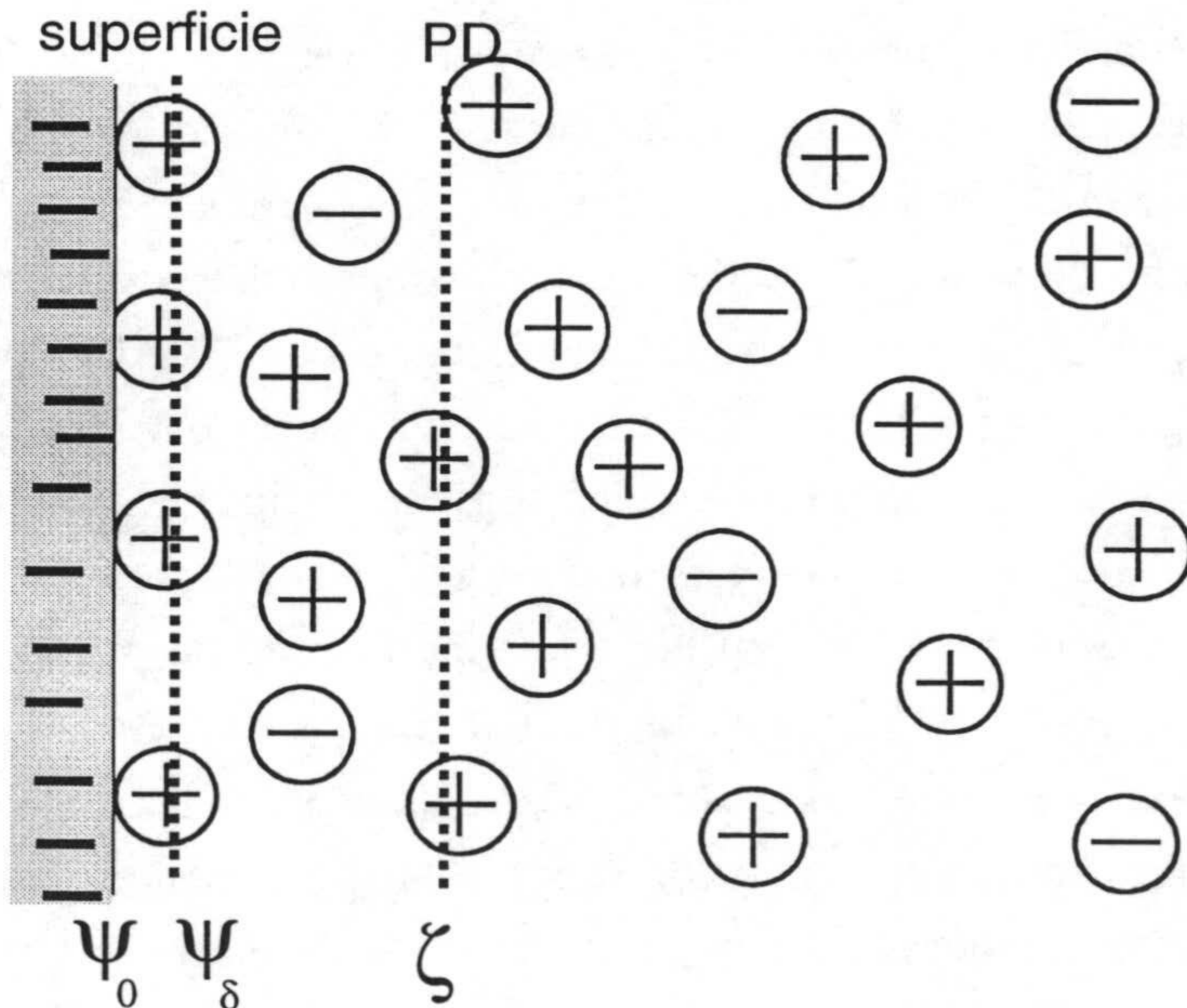


Fig 2.2. Modelo de Stern para una doble capa plana (PD: plano de deslizamiento, véase capítulo siguiente).

2.1.2. Cálculo de la energía potencial de interacción entre dos esferas.

La energía potencial de interacción entre dos esferas, en lo que se refiere a la interacción de dobles capas eléctricas, puede calcularse de diversas maneras. Una posibilidad es la de evaluar la energía libre de Helmholtz, A , en función de la distancia que separa ambas esferas. El trabajo asociado a la formación de la doble capa de este sistema en un proceso isoterma vendría dado por la variación de este potencial termodinámico. Pero por otra parte, este trabajo sería igual a la variación de energía potencial (electrostática). Por tanto, esta última puede identificarse con la variación de energía libre

$$u_{el}(r) = A(\infty) - A(r) \quad (7)$$

donde $A(r)$ designa la energía libre de la doble capa del sistema formado por dos esferas separadas una distancia r . Para calcular la energía libre a partir del potencial electrostático puede recurrirse a la expresión

$$A = -\iint_S dS \int_0^\sigma \psi_0' d\sigma' \quad (8)$$

donde σ' varía desde 0 a σ , y ψ_0' es el potencial superficial asociado al sistema de densidad de carga σ' (Verwey y Overbeek 1948). Nótese, sin embargo, que no se trata de calcular el potencial electrostático para el sistema formado por una partícula coloidal aislada sino por dos. Si se desea obtener una expresión analítica, de nuevo ha de hacerse la hipótesis de potenciales pequeños de manera que la integral (8) se reduce a

$$A = -\frac{1}{2} Q \psi_0 \quad (9)$$

Por otra parte, la ecuación (1) se escribe entonces como

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad (10)$$

Si se resuelve esta ecuación con las mismas hipótesis que en el caso de la partícula aislada, se puede llegar a una expresión relativamente sencilla que relaciona la carga y el potencial superficial. Con esta relación y las ecuaciones (9) y (7) se obtiene un resultado que depende un poco de si el proceso se lleva a cabo manteniendo constante la carga de las partículas o su potencial superficial. En el primero de los casos se llega a la expresión

$$u_{el}(r) = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\exp(2\kappa a) \exp(-\kappa r)}{(1+\kappa a)^2 r} \gamma(\kappa a, r/a) \quad (11)$$

donde γ es una función que depende de κa y la distancia entre los centros de las partículas normalizada por el radio, r/a .

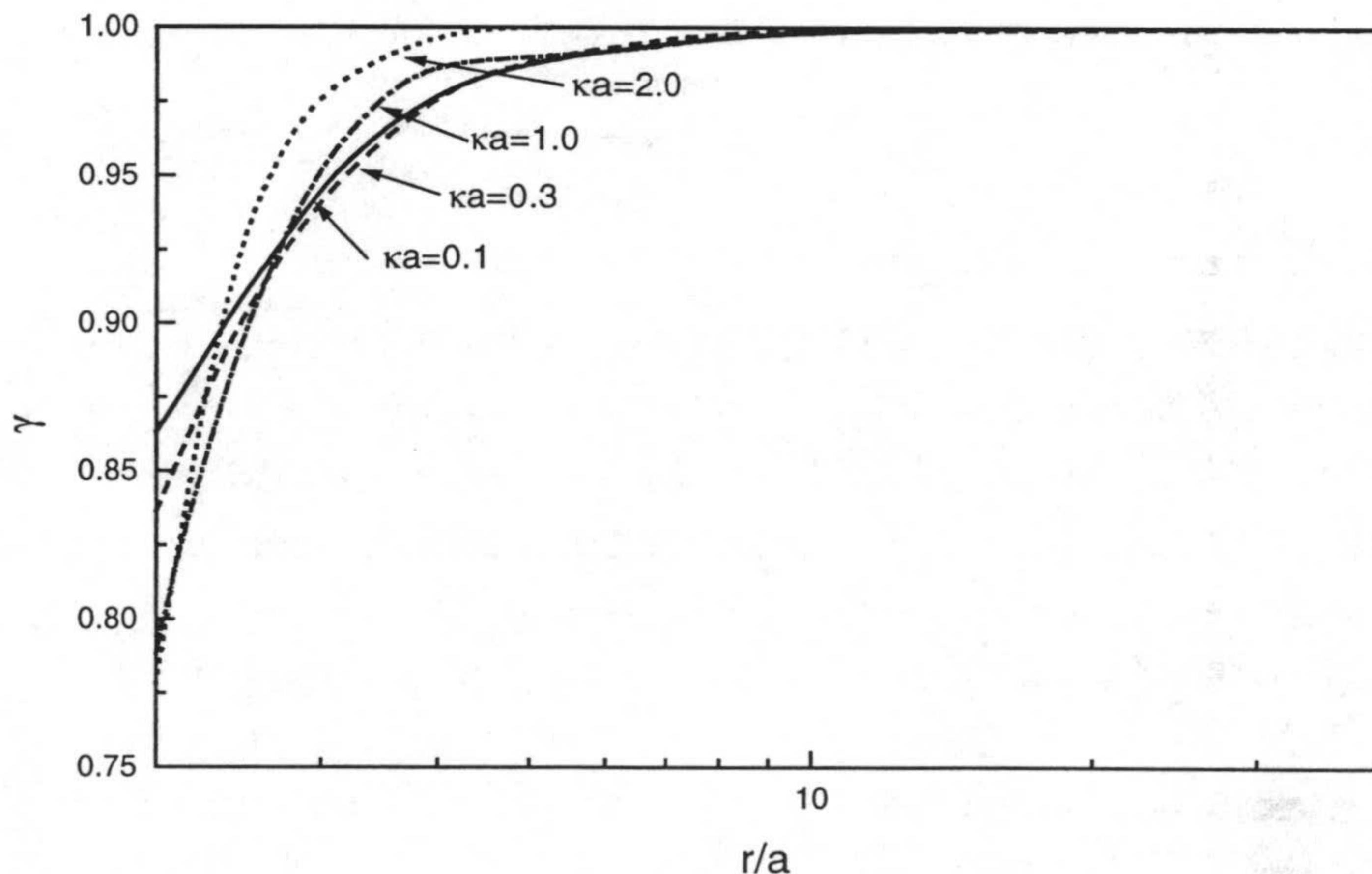


Fig 2.3. Comportamiento de la función $\gamma(\kappa a, r/a)$ según datos tabulados por Verwey y Overbeek (1948).

En la figura 2.3 se muestra como varía este parámetro para pequeños valores de κa . Como se puede ver, excepto en las proximidades de la superficie de las partículas, esta función se puede considerar prácticamente igual a 1. Esta aproximación resulta ser mejor cuanto más grande es el valor de κa . Por esta razón, γ no se suele contemplar en las expresiones del potencial DLVO, que finalmente queda como

$$u_{el}(r) = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\exp(2\kappa a) \exp(-\kappa r)}{(1 + \kappa a)^2 r} \quad (12)$$

Obsérvese que se trata de una energía potencial de interacción entre partículas coloidales que depende del cuadrado de la carga y la inversa de la distancia, pero también decrece exponencialmente con la distancia a través del parámetro κ . Por tanto, un aumento de electrolito en el medio produce una disminución considerable en el alcance de las fuerzas de origen electrostático.

Otra posibilidad para el cálculo de la energía potencial sería la integración de la fuerza que experimentan las partículas. Una vez conocido el potencial electrostático, la fuerza se determinaría a partir del tensor de esfuerzos de Maxwell y las diferencias de presión hidrostática que una distribución no simétrica de carga en el líquido que hay en torno a las partículas originaría (*Russel et al. 1995, Glendinning y Russel 1983*).

También merece la pena señalar que es posible calcular energías potenciales de interacción para esferas a partir de las expresiones para superficies planas cuando las partículas tienen un tamaño grande en comparación con κ^{-1} , haciendo uso de la conocida como aproximación de Derjaguin (*Russel et al. 1995, Verwey y Overbeek 1948*). Pero conviene en este punto mencionar que los sistemas que se utilizarán en este trabajo no satisfacen la anterior condición.

2.1.3. Algunas reflexiones sobre el potencial DLVO.

Antes de continuar, sería conveniente revisar algunas de las condiciones bajo las que se ha llegado al potencial (12). En primer lugar, ha de hacerse énfasis en que se trata de un enfoque *macroscópico*. Esto ya se pone de manifiesto en el uso de una ecuación como la de Poisson así como en varias de las hipótesis que se hacen en el modelo de Gouy-Chapmann. Pero también destaca el uso de funciones termodinámicas para un sistema formado por *dos* partículas sólidas (o superficies planas en otro caso) *sumergidas* en una disolución. Esto limita la validez de este desarrollo a suspensiones diluidas.

Aunque esta teoría está pensada para el caso en el que κa es muy bajo, no debe olvidarse que la concentración de electrolito debe ser relativamente alta, lo suficiente como para que pueda despreciarse el exceso de contraiones que neutraliza la carga de las partículas coloidales. Obsérvese que para llegar a expresiones como la (2) o la (4) se han tomado iguales las concentraciones de iones de uno y otro signo. Pero, ¿qué ocurriría cuando los contraiones se encuentren en un exceso considerable (como en el caso de baja o nula concentración de electrolito adicional)? ¿Cómo se modifica la teoría en este caso?

Tampoco conviene olvidar que en el modelo de Gouy-Chapmann se tienen en cuenta la interacción de los iones con la superficie cargada, pero *no* la de los iones con ellos mismos. Esto podría ser una buena aproximación en las regiones en que los iones no se encuentren en altas concentraciones, pero ¿podría tener un efecto considerable en otros casos?

Finalmente, se ha de mencionar que en el empeño de conseguir una expresión analítica para la energía potencial $u_E(r)$ ha sido necesario hacer la hipótesis de potenciales superficiales pequeños, lo que conlleva cargas no muy elevadas. En la práctica, esta condición no es fácil de conseguir, pues en muchas ocasiones esta energía electrostática no es capaz de estabilizar el sistema coloidal. Como se verá, este problema estará presente a lo largo de todo el trabajo.

2.2. El potencial DLVO a partir de modelos primitivos.

2.2.1. Deducción con la aproximación MSA.

En la última sección del capítulo anterior se apuntó la posibilidad de utilizar la teoría de Ornstein-Zernike para la deducción de un potencial efectivo de interacción entre partículas coloidales. En este apartado se aplicarán esas ideas con el objetivo de obtener una expresión para $u_E(r)$. En principio, esto presenta una ventaja en comparación con el método descrito en el apartado 2.1: se incluyen las interacciones entre los iones.

El punto de partida sería por tanto el sistema de ecuaciones (35) del capítulo 1. En principio, se considerará un sistema formado por las partículas (subíndice 0), los contraiones que neutralizan su carga (subíndice 1), y los iones procedentes de una sal (subíndices 2 y 3). Medina-Noyola y McQuarrie analizaron este sistema (en 1980) con la aproximación MSA para las relaciones de cierre. También hicieron la hipótesis de que las concentraciones de partículas coloidales y de sus contraiones (ρ_0 y ρ_1) eran despreciables en comparación con las concentraciones de los iones procedentes de la sal (ρ_2 y ρ_3). Y se supuso además que los iones eran puntuales y la interacción de corto alcance se modeló por un potencial de esfera rígidas (nulo si la distancia es mayor que la suma de los radios, e infinito en otro caso). De esta manera se tienen ecuaciones de la forma

$$\begin{aligned}
 h_{00}(r) &= c_{00}(r) + \sum_{k=2}^3 \rho_k \int c_{0k}(r) h_{k0}(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3s \\
 h_{0j}(r) &= c_{0j}(r) + \sum_{k=2}^3 \rho_k \int c_{0k}(r) h_{kj}(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3s \\
 h_{ij}(r) &= c_{ij}(r) + \sum_{k=2}^3 \rho_k \int c_{ik}(r) h_{kj}(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3s
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

con $2 \leq i, j \leq 3$. Además, la aproximación MSA se escribe en este caso

$$\begin{aligned}
 c_{ij}(r) &= -\beta \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} & r > a_i + a_j \\
 h_{ij}(r) &= -1 & r < a_i + a_j
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

donde Z_i y a_i son la carga (en unidades elementales) y el radio de la especie i respectivamente. Una vez que se resuelve el sistema formado por las ecuaciones (13) y (14), se aplica la ecuación (53) del capítulo 1

$$\tilde{c}_{00}^{ef} \equiv \tilde{c}_{00} + C_0^T \cdot (I - C)^{-1} \cdot C_0
 \tag{15}$$

con lo que se tiene una expresión de la transformada de la función directa de correlación efectiva. Por último hay que escribir este resultado en el espacio real. Todo esto conlleva una serie laboriosa de cálculos, con los que se llega a que

$$c_{00}^{ef}(r) = -\beta \frac{Z_0^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\exp(2\kappa a) \exp(-\kappa r)}{(1 + \kappa a)^2 r} \quad r > 2a
 \tag{16}$$

De acuerdo con la definición de potencial efectivo (véase ecuación (55) del capítulo 1) en el caso de la aproximación MSA se tiene

$$c_{00}^{ef}(r) = -\beta u_{ef}(r) \quad r > 2a
 \tag{17}$$

Por tanto resulta evidente que

$$u_{el}(r) = \frac{Z_0^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\exp(2\kappa a) \exp(-\kappa r)}{(1 + \kappa a)^2 r} \quad r > 2a
 \tag{18}$$

donde

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_{k=2}^3 Z_k^2 \rho_k} \quad (19)$$

Como se puede comprobar la expresión (18) es idéntica a la (12). En otras palabras, se ha encontrado el mismo resultado que utilizando el método anteriormente expuesto. Pero este resultado no debe extrañar porque algunas de las hipótesis eran las mismas que las utilizadas (dilución infinita, alta concentración de electrolito) en los apartados anteriores y la aproximación MSA es del mismo orden que la aproximación de potenciales pequeños. Sin embargo, sí debe comentarse que en este caso estaban incluidas las interacciones entre pequeños iones. A pesar de eso, los resultados no difieren. Estas correlaciones no deben tener efectos considerables, al menos bajo las hipótesis con las que se trabaja.

Aunque desde un punto de vista estrictamente numérico este desarrollo es tan laborioso como el expuesto en el apartado anterior, los aspectos formales son bastante diferentes. Por ejemplo, en el caso anterior fue necesario llevar a cabo la deducción en distintas etapas. Primero, se introdujo el concepto de doble capa eléctrica y se calculó el potencial electrostático. Una vez conocido éste, se calculó la energía libre. Sin embargo con este método, todo el proceso parece cubrirse en una sola etapa, que básicamente se resume en la aplicación de la ecuación (17). Además, el concepto de doble capa parece no estar presente. Pero no es así. Entre los resultados de todo esta serie de cálculos se encuentran las distintas funciones $c_{ij}(r)$ y $g_{ij}(r)$. En particular, la estructura que los iones pequeños adoptan en torno a las partículas coloidales viene dada por

$$g_{oi}(r) = 1 - \beta \frac{Z_0 Z_i e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r (1 + \kappa a)} \frac{\exp[\kappa(r - a)]}{r} \quad (20)$$

Si se recupera la expresión (5), que daba el potencial en torno a una partícula esférica, se tiene en cuenta la expresión que relaciona carga y potencial superficial (ecuación (6)) y que la distribución es de tipo Boltzmann, entonces

$$\begin{aligned} \rho_i(r) &= \rho_{i0} \exp(-Z_i e \psi / kT) \\ &\cong \rho_{i0} \left[1 - \beta \frac{Z_i Z_0 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r (1 + \kappa a)} \frac{\exp(-\kappa(r - a))}{r} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

Nótese que también se ha hecho uso de la aproximación de potenciales pequeños. Como se puede comprobar esta expresión es formalmente idéntica a la (20) (ya que la función g_{oi} mide la desviación relativa de la densidad local con respecto a la densidad media, ρ_{oi}). La información sobre la doble capa está contenida también en este formalismo a través del concepto de estructura y funciones $g(r)$. Otra diferencia que se aprecia entre ambos métodos es que este último resulta ser un *enfoque* más microscópico del problema. De hecho, son frecuentes las aplicaciones a sistemas micelares, que en muchas ocasiones no son más que pequeñas agrupaciones moleculares.

Por otra parte, una de las ventajas que tiene usar este procedimiento es que permite una generalización más directa al caso en que ni la concentración de partículas ni la de los contraiones correspondientes fueran despreciables (esto es, dilución finita y baja o nula concentración de electrolito adicional). Eso equivale a considerar no nulos ρ_0 y ρ_l en los cálculos que se han llevado a cabo. Esta tarea la llevó a cabo Belloni en 1986, llegando a la siguiente expresión para la energía potencial efectiva de interacción (Belloni 1987)

$$u_{el}(r) = \frac{Z_0^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} X^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad r > 2a \quad (22)$$

y

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_{k=1}^3 Z_k^2 \rho_k} \quad (23)$$

donde X es una función que depende de κa , ρ_0 y Z_0 . Si las partículas son grandes comparadas con $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT$ (conocida como longitud de Bjerrum) esta función no sufre una desviación relativa apreciable con respecto al valor

$$X_0 = \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \quad (24)$$

(Gisler et al. 1994). En agua y a 25 °C la longitud de Bjerrum es de 0.713 nm (muy inferior al tamaño de los látex que se van a emplear en este trabajo). Se recupera por tanto la expresión (18) (el resultado *clásico*). Merece la pena destacar, no obstante, que en la definición del parámetro κ aparece ahora la contribución de los contraiones (subíndice 1), que resulta ser la más importante en dispersiones desionizadas. Belloni llevó también a cabo un estudio sobre el efecto del tamaño finito de los iones, llegando a la conclusión de que si los iones no son puntuales se mantiene también la forma DLVO, aunque el prefactor X cambia (dependiendo de si los iones son más o menos grandes en comparación con las partículas). En un estudio que llevaron a cabo con la MSA para micelas, Senatore y Blum llegaron a conclusiones parecidas, excepto en el caso de concentraciones salinas muy altas con iones fuertemente hidratados (Senatore y Blum 1985).

2.2.2. Más allá de la aproximación MSA: Renormalización.

Como se ha visto, es posible salvar ciertas hipótesis que se hicieron en el desarrollo original del potencial DLVO. Sin embargo, con la MSA, se sigue estando bajo la limitación de potenciales pequeños. La vía para evitar

esto pasaría por la utilización de otras aproximaciones. Eso es posible y se ha llevado a cabo en numerosas ocasiones, como se verá a continuación.

Uno de los primeros intentos con la HNC se hizo con la hipótesis de dilución infinita (*Patey 1980*). Entre las conclusiones sorprendentes de este trabajo se encontró que a altas densidades de carga se tenían potenciales que dejaban de ser puramente repulsivos y presentaban atracción (de origen aparentemente electrostático) a cortas distancias. Sin embargo, esto fue atribuido posteriormente a un efecto que introducía artificialmente la HNC cuando se llegaba a cargas muy elevadas (*Das y Guptabhaya 1995*). Durante la década de los ochenta aparecieron otros trabajos con la HNC en los que se eliminaba la simplificación de dilución infinita (*Rogers 1980, Brakto et al. 1986*). En ellos se puso de manifiesto que la asimetría de tamaño y carga entre los iones (de escala atómica) y los *macroiones* (partículas) provocaba serios problemas de convergencia numérica. La razón es que dicha asimetría termina reflejándose en escalas de tiempo y espacio muy diferentes. En estos estudios no fue posible, por tanto, superar partículas con más una pocas decenas de cargas elementales (muy lejos de los valores típicos para sistemas coloidales, que pueden llegar a ser de decenas de miles de cargas elementales). Linse llevó a cabo un estudio de similares características en el que comparó la MSA, la HNC y la RY (*Linse 1991*), llegando a la conclusión de que con la MSA y la HNC se obtenían valores de carga más pequeños que al utilizar la RY en los ajustes que se hacen de datos experimentales (sistemas micelares en el caso de este estudio).

Como la HNC se resistía numéricamente en estos primeros intentos, se idearon algunos procedimientos semianalíticos que permitían ir un poco más allá de la MSA en el caso de partículas con más de 1000 cargas elementales. Un ejemplo de simplificación que permiten una resolución de esta naturaleza es la denominada aproximación de *Jellium* (*Beresford-Smith et al. 1985*), que equivalía a introducir en la ecuación de Poisson-Boltzmann el apantallamiento producido por las mismas partículas de una manera extremadamente simple. Como resultado, se obtenía con esta aproximación

un potencial efectivo análogo al de la ecuación (18) (con un parámetro κ igual al de (19)) pero con un prefactor distinto a

$$\frac{Z_0^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\exp(2\kappa a)}{(1 + \kappa a)^2} \quad (25)$$

que debía de ser calculado numéricamente. Pero esta diferencia podía ser soslayada desde un punto de vista formal cambiando la carga de las partículas (Z_0 en la anterior expresión) por una carga que los autores denominaron *efectiva*. Otro ejemplo de método semianalítico, válido para altos valores de carga y con el que se llega a esta misma conclusión, es el uso combinado de la HNC para las interacciones partícula-partícula y la MSA para el resto de las interacciones partícula-ion e ion-ion (*Khan et al. 1987*).

Antes de continuar, ha de hacerse un comentario sobre la terminología empleada en los artículos que abordan estos temas. No conviene identificar (sin más) este concepto de carga *efectiva*, que se deriva de una aproximación matemática, con aquel que se presentó en la introducción, (valor que se obtienen a partir de medidas experimentales). Por esta razón, muchos autores emplean el adjetivo *renormalizada* para referirse a la carga de la que se está hablando y evitar en la medida de lo posible la identificación *directa* (sin comprobaciones teóricas o experimentales) de ésta y la que se obtienen fenomenológicamente. Así, en este trabajo se entenderá por *renormalización* el procedimiento por el cual la carga real (o cualquier otro parámetro) de un sistema se sustituye por otro valor con el objetivo de seguir teniendo una expresión de tipo Yukawa para la parte electrostática de la energía potencial de interacción.

Cuando se utiliza la HNC, los cambios en el potencial efectivo con respecto a la expresión (18) parecen ir algo más allá. Como ejemplo pueden servir los resultados que presenta Fushiki, que se pueden resumir utilizando gráficas de $\ln[ru_{ef}(r)/a]$ vs. r/a (*Fushiki 1988*). Siempre que la energía potencial de interacción efectiva calculada con alguna aproximación tenga

un comportamiento del tipo $A \exp(-br)/r$ (conocido también como *Yukawa*), el aspecto de estas gráficas debe de ser el de líneas rectas. En particular, eso es cierto para un potencial de tipo DLVO.

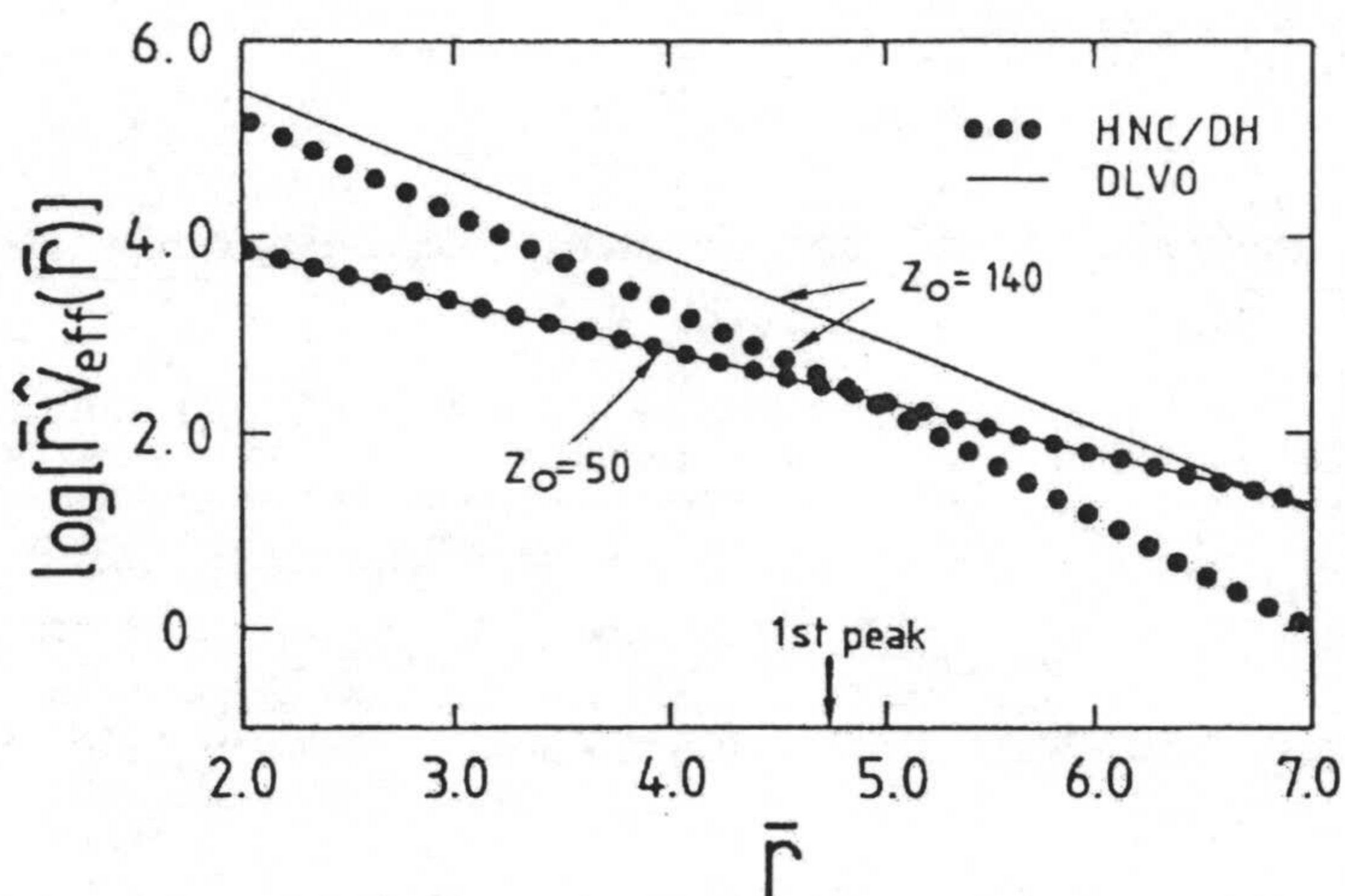


Fig 2.4. Comportamiento de la función $u_{\text{ef}}(r)$ encontrado por Fushiki con la aproximación HNC (puntos) comparado con el DLVO (línea continua). Extraída de *J. Chem. Phys.* 89 (1988).

Cuando el número de cargas elementales Z_0 no era muy grande (por ejemplo 50), este investigador encontró una línea recta, que además coincidía con la que corresponde al comportamiento DLVO. Véase la ilustración 2.4. Cuando la carga se elevaba ($Z_0=140$) se tenía aún una línea recta para $\ln[ru_{\text{ef}}(r)/a]$, pero que difiere en pendiente y ordenada para $r/a=2$ de la que predice la aproximación MSA (DLVO). Esto es lo que se muestra en la ilustración 2.4. Esto sugiere que la forma funcional del potencial DLVO sigue siendo válida, pero los parámetros Z_0 y κ parecen no ser los apropiados para describir la interacción.

Sin embargo, Fushiki también encontró que la HNC subestimaba los valores máximos de los factores de estructura que se medían para algunos sistemas reales. En concreto, observó que la aproximación HNC no era capaz de reproducir ciertos valores de pico de $S(q)$. A pesar de esto, hubo

otro intento de vencer los problemas de convergencia numérica con esta relación de cierre, en el que se llegó hasta valores de carga de 800 e^- por partícula. Se comprobó entonces que podían darse ciertas desviaciones del comportamiento lineal para $\ln[ru_{ef}(r)/a]$ cuando las cargas llegaban a ser altas.

Recientemente se ha conseguido llegar hasta valores mucho más elevados de carga con la ayuda de la denominada aproximación de Zerah-Hansen (González Mozuelos y Carbajal Tinoco 1998). La conclusión final a la que se llega con esta relación de cierre es que el comportamiento Yukawa sigue siendo válido para cargas tan altas (excepto a distancias muy próximas a las partículas). Sin embargo, los parámetros que caracterizan este potencial no tienen por qué coincidir con los del DLVO. Esto ocurre cuando se dan las condiciones de validez de este potencial. Los autores de este trabajo señalan como obtener estos parámetros *renormalizados*, pero los cálculos que eso conlleva son extremadamente laboriosos.

También se han hecho estudios sobre el potencial efectivo de interacción mediante técnicas de simulación Monte Carlo (D'Amico y Löwen 1997, Wu et al. 1998), o dinámica molecular (Fushiki 1992), aunque de nuevo se comprueba que el tratamiento de modelos primitivos con muchas partículas y altos valores de carga resulta casi imposible de llevar a la práctica sin la ayuda de hipótesis simplificadoras (Löwen et al. 1993). En el caso del estudio con dinámica molecular, su autor consigue llegar hasta cargas de 400 e^- /partícula, y confirma las limitaciones de estudios que se habían llevado a cabo anteriormente con la HNC. En varios de estos trabajos también se sugiere que el uso de un potencial *tipo* DLVO es posible, aunque la carga y el parámetro κ no son iguales a los que figuran en las ecuaciones (18) y (19). En otras palabras, la idea de parámetros *renormalizados* sigue estando presente cuando se abandona la región de validez del potencial DLVO.

Pero, ¿sería posible determinar cargas renormalizadas a partir de otros parámetros accesibles aplicando modelos sencillos? Si es así, ¿se pueden identificar estos valores renormalizados con los efectivos? Como se deduce

de todo lo dicho hasta ahora, dar respuesta desde un punto de vista teórico a estas cuestiones parece ser una tarea compleja y, en cualquier caso, no está exenta de cálculos laboriosos. Uno de los capítulos de este trabajo se dedicará a contrastar experimentalmente hasta qué punto las preguntas anteriores tienen una contestación afirmativa.

2.3. Más sobre el potencial DLVO.

2.3.1. Las fuerzas de dispersión.

Todo este capítulo se ha dedicado a las fuerzas entre partículas coloidales de origen electrostático. Con los resultados presentados hasta ahora, se llega a la conclusión de que estas fuerzas son repulsivas (para el caso de partículas con la misma carga). Para justificar, por tanto, el bien conocido fenómeno de la agregación coloidal es necesario incluir una contribución atractiva a la energía potencial de interacción. En el estudio clásico del potencial DLVO, son las fuerzas de dispersión las responsables de esta contribución (*Verwey y Overbeek 1948, Russel et al. 1995*). Pero esta interacción, que tiene su origen en las fluctuaciones de los dipolos inducidos en medios no polares, no es considerada (y en muchas ocasiones ni siquiera mencionada) en los trabajos sobre estructuras en dispersiones coloidales a *fuerza iónica extremadamente baja*. Como ese va a ser precisamente el caso que se abordará en este trabajo, se va a tratar de justificar con un ejemplo por qué se opera de esta manera. El potencial $u_{dis}(r)$ de interacción para estas fuerzas en el caso de esferas idénticas viene dado por

$$u_{dis}(r) = -A_{ef} \left[\frac{4a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{4a^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{r^2} \right) \right] \quad (26)$$

donde a es el radio de la partícula y A_{ef} se tomará como una constante (constante de Hamaker) igual a $1.3 \cdot 10^{-20}$ J (representativa para el poliestireno en agua). Esto equivale a utilizar una teoría de fuerzas de dispersión en la

que no se incluye el retardo de la propagación de las señales electromagnéticas. Para incluir este efecto se puede utilizar una función $A_{ef}(r)$ que sería siempre más pequeña que la constante utilizada. Por tanto, con la expresión (26) se sobrestima el peso relativo de esta interacción. En la figura 2.5 se comparan la interacción electrostática con la de dispersión para un látex de 62 nm de diámetro a una concentración de $5 \cdot 10^{12}$ partículas/ml, con una carga de 250 electrones/partícula a 25 °C y *sin* electrolito adicional (estos valores son representativos de los sistemas que se van a investigar). Como se puede comprobar, en *estas* condiciones, las fuerzas electrostáticas son mucho más intensas excepto para distancias muy grandes, a partir de las cuales el cociente $-u_{el}(r)/u_{dis}(r)$ se comporta como $r \exp(-\kappa r)$ (que tiende a 0). Sin embargo, para un intervalo muy amplio de distancias se puede considerar que la interacción de dispersión es despreciable comparada con la electrostática.

En este sentido, el estudio de dispersiones a muy baja fuerza iónica es muy diferente al que suele hacerse mediante experiencias de estabilidad coloidal (a fuerzas iónicas relativamente grandes). En particular, permite *centrarse* en la parte electrostática y se evita cierta polémica sobre el valor de la constante de Hamaker, que al tomarse como parámetro ajustable suele dar valores de un orden de magnitud más bajo que el que predice la teoría (Ortega Vinuesa 1995).

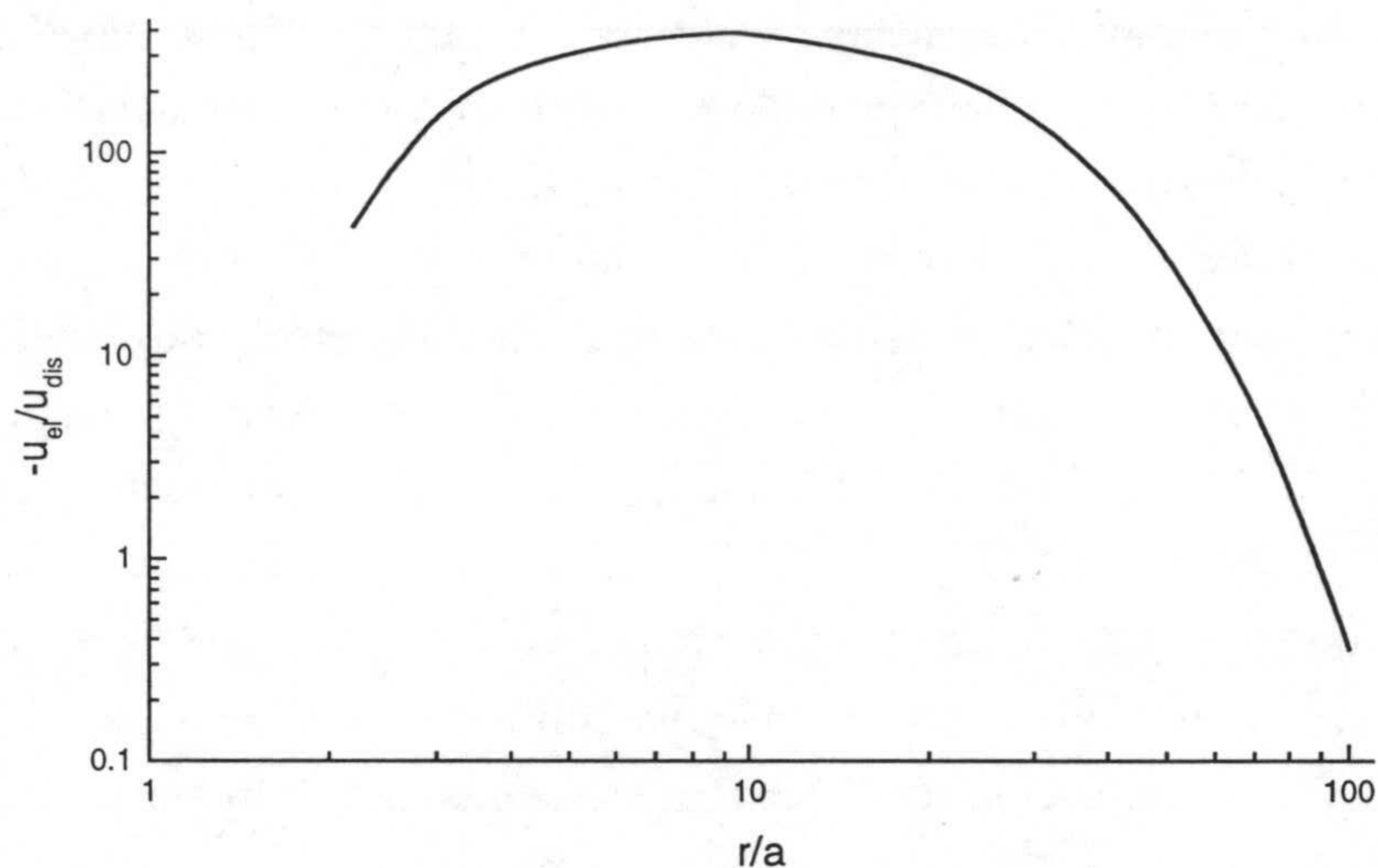


Fig 2.5. Comparación entre las contribuciones electrostática y de dispersión al potencial de interacción para el sistema descrito en el texto.

2.3.2. Potenciales atractivos de naturaleza electrostática.

Después de revisar los trabajos que se han citado hasta este punto del capítulo, podría pensarse que las fuerzas *electrostáticas* que surgen entre partículas coloidales cargadas de las mismas características son puramente repulsivas. El potencial DLVO y los *afines* a él lo ponen de manifiesto claramente. Sin embargo, la forma funcional DLVO no está universalmente aceptada (independientemente de si se utiliza con parámetros *reales* o renormalizados). Diversos artículos se han planteado la posibilidad de fuerzas atractivas de origen puramente electrostático y de largo alcance, a diferencia de otras como las interacciones debidas a las fuerzas de dispersión (comentadas anteriormente) o de *depleción* (Walz y Sharma 1994).

Probablemente es el potencial de Ise y Sogami el que más controversia ha generado (Sogami e Ise 1984). Según estos autores, el uso del potencial de Helmholtz en la deducción del potencial DLVO es criticable porque las partículas coloidales no ocupan realmente todo el volumen de la muestra. El sistema formado por las partículas coloidales no se encuentra bajo la condición de volumen constante sino, más bien, a presión constante. Por esta razón, se propone el uso del potencial de Gibbs (en vez de A) para calcular la energía potencial de interacción. Así se llega a

$$u_{el}(r) = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a} \right)^2 \left(1 + \kappa a \coth(\kappa a) - \frac{\kappa r}{2} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (26)$$

Véase en la figura 2.6 (a modo de ejemplo ilustrativo) el aspecto que presenta este potencial para suspensiones acuosas a 25 °C de partículas de 62 nm de diámetro y 250 e⁻/partícula para distintos valores de κa . El valor 0.10 corresponde al caso en el que no existe electrolito adicional en una dispersión de $5 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. En este último caso también se incluye el potencial que predice la teoría DLVO. Como se puede comprobar, el potencial presenta un mínimo cuya posición (r_{min}) y profundidad depende precisamente de κa . En particular, se puede demostrar que

$$r_{min} = \left[C + 1 + \sqrt{(C + 1)(C + 3)} \right] / \kappa \quad (27)$$

donde $C = \kappa a \coth(\kappa a)$. Obsérvese como este mínimo ocurre a distancias muy lejanas de la partícula (en particular cuando no hay electrolito adicional). No tiene por tanto las características de los mínimos que se obtienen al introducir las fuerzas de dispersión.

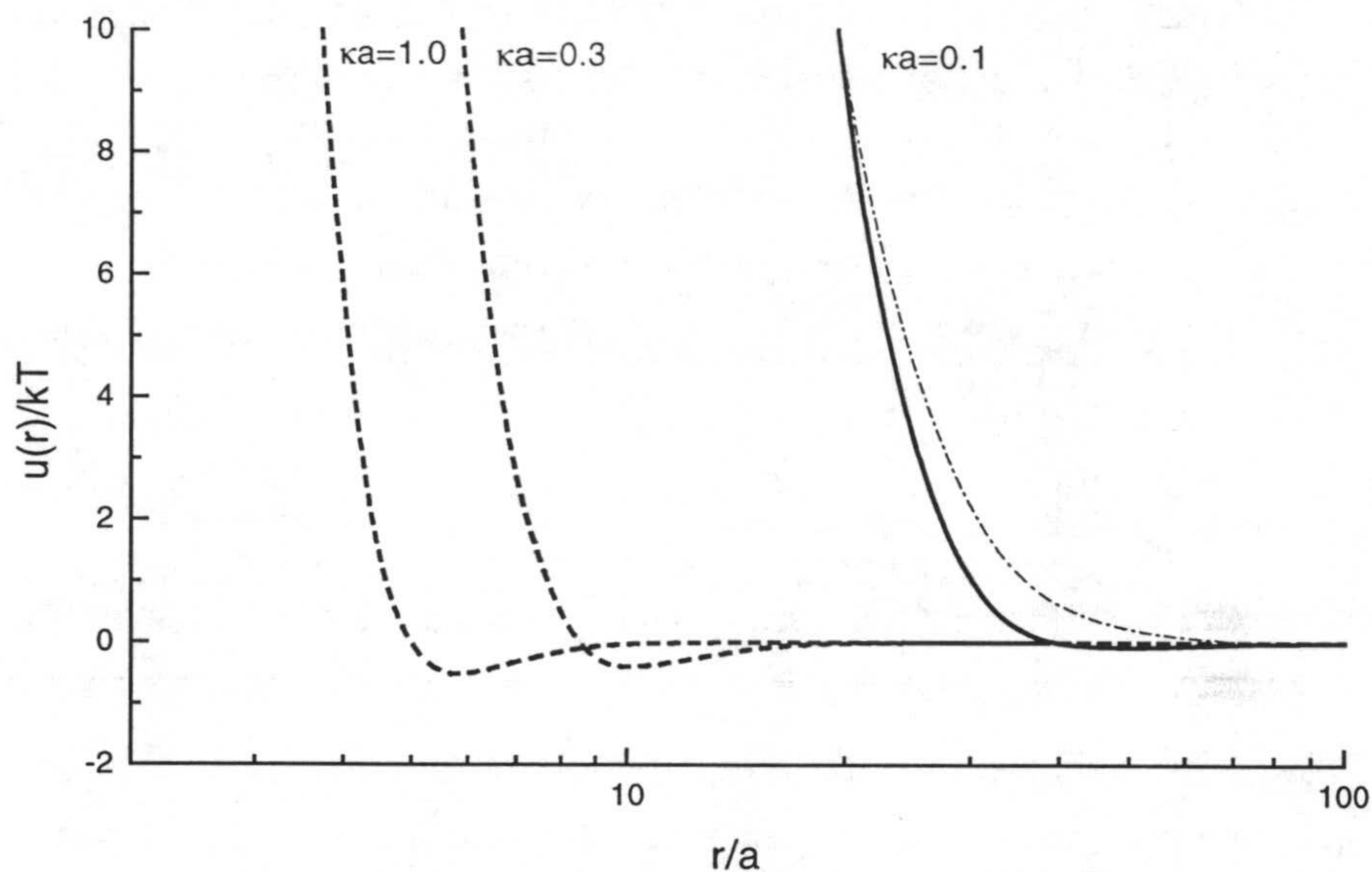


Fig 2.6. Contribución electrostática al potencial de interacción para el sistema descrito en el texto y distintos valores de κa según la teoría de Ise y Sogami. En el caso $\kappa a = 0.1$ (sin electrolito adicional) también se muestra la predicción de la teoría DLVO (-----).

Las bases teóricas del potencial de Ise y Sogami fueron criticadas por uno de los *padres* del potencial DLVO (*Overbeek 1987*), pero tampoco ha faltado quien las ha apoyado (*Schmitz 1997*), aportando incluso una interpretación según la cual la atracción entre partículas sería consecuencia de la atracción que estas sufren por los contraiones que hay en disolución.

Ise, Sogami y algún que otro colaborador también han intentado defender esta teoría con hechos experimentales. Y es lo que se conoce como transición de sistemas homogéneos a sistemas no homogéneos el fenómeno con el que estos investigadores han tratado de invalidar el potencial DLVO con más empeño (*Ise 1996, Tata et al. 1996, Tata et al. 1997*). Cuando la densidad de carga superficial es baja, se tienen dispersiones homogéneas de partículas, que pueden tener más o menos grado de ordenación (cristalino,

líquido). Sin embargo, cuando la densidad de carga es suficientemente alta se pueden observar ciertos *vacíos* (zonas de densidad de partículas muy baja) coexistiendo con zonas donde las partículas están más concentradas que el caso de una distribución homogénea. La presencia de esas zonas vacías no es posible apreciarlas a simple vista, pero sí con algunas técnicas como la microscopía de barrido láser confocal. De acuerdo con esto, ha de esperarse que la distancia media de las partículas en las zonas donde se concentran sea mayor que la que correspondería a un sistema que se distribuye ocupando el espacio de manera homogénea, d_0 . Esto también se ha observado de dispositivos diseñados para estudiar la dispersión de rayos X a ángulos extremadamente pequeños. Con la teoría de Ise y Sogami este fenómeno podría explicarse como sigue. Si $r_{min} > d_0$ y la profundidad del pozo de potencial no es mucha comparada con kT (véase fig. 2.6), entonces se tiene una dispersión homogénea cuyo espacio entre partículas lo impone la densidad media de ellas. Pero si $r_{min} > d_0$ y el pozo es comparable o mayor que kT , entonces las partículas quedan atrapadas en ese pozo, y la distancia media que las separa se vuelve del orden de r_{min} . Así mismo se demostró mediante simulaciones que, si se utiliza el potencial (26), la densidad de carga a la que se produce la transición de sistemas homogéneos a sistemas no homogéneos debía de ser del orden $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

La crítica de Ise y sus colaboradores al potencial DLVO consistía en afirmar que era incapaz de explicar este tipo de fenómenos. Sin embargo, van Roij y Hansen demostraron con argumentos teóricos que la coexistencia de fases diluidas y densas podía explicarse a partir de un potencial tipo DLVO (*van Roij y Hansen 1997*).

Por otra parte, el potencial DLVO ha recibido apoyos desde un punto de vista experimental. Ejemplos de ello son la medida de fuerzas entre superficies de mica (*Russel 1995*, y referencias citadas allí). En el caso de partículas de látex pueden destacarse las experiencias de Crocker y Grier, que siguen el movimiento de las partículas mediante microscopía de vídeo digital. Eso les permite calcular la función $g(r)$ y a partir de ella evalúan el potencial. Sus resultados para dispersiones diluidas parecen confirmar

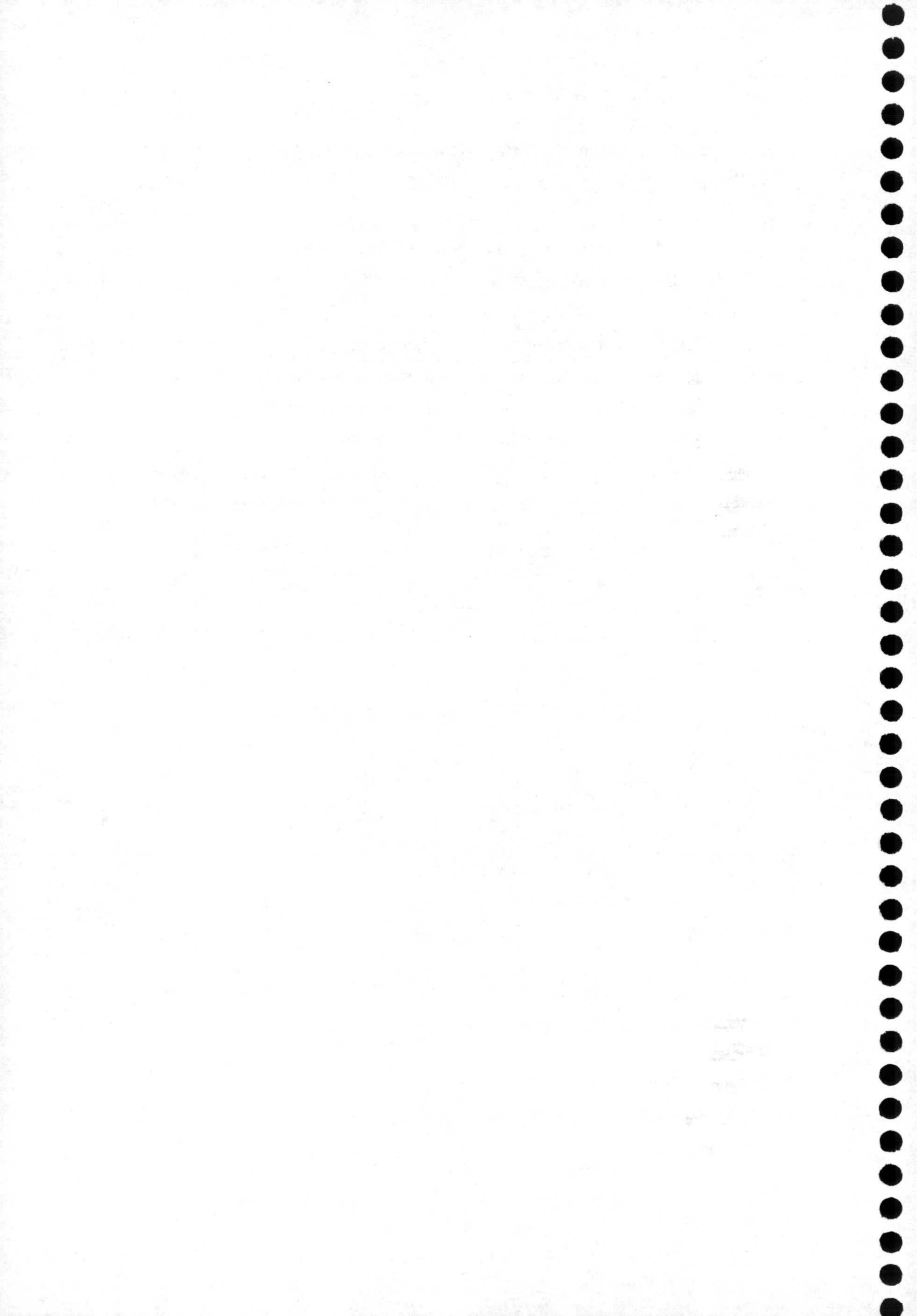
claramente la validez del potencial DLVO frente al potencial de Ise y Sogami. Sólo en el caso de que las partículas estén confinadas por placas separadas por distancias extremadamente pequeñas, parece encontrarse potenciales con partes atractivas (Crocker y Grier 1996). El confinamiento podría por tanto alterar la naturaleza del potencial de interacción (Kepler y Fraden 1994, Carbajal Tinoco et al. 1996). Las experiencias con látex en las que se determina experimentalmente el diagrama de fases (en las variables fracción de volumen – fuerza iónica) también parecen confirmar la validez de los potenciales tipo DLVO (Monovoukas y Gast 1988, Voegtli y Zukoski 1990).

Como se ha discutido anteriormente, las simulaciones también parecen confirmar la validez del potencial tipo Yukawa. No obstante debe mencionarse que esta técnica numérica también descubre la posibilidad de atracción entre partículas de carga del mismo signo si los contraiones son divalentes (Wu et al. 1998, Hribar y Vlachy 1997), lo que recupera de nuevo la idea de atracción entre partículas mediada por contraiones.

También ha de incluirse en esta revisión el trabajo de Spalla y Belloni, que intentan explicar la existencia de potenciales atractivos mediante un mecanismo de regulación de la carga en el contexto de modelos primitivos. La adsorción de iones sobre las partículas parece ser responsable según estos autores de una atracción tan fuerte que puede llegar a superar en muchos casos la propia repulsión (Spalla y Belloni 1994).

Finalmente se desea hacer una aclaración con relación a ciertos artículos en los que partiendo *simplemente* de la aproximación MSA se deduce un potencial *efectivo* que para sistemas concentrados no sólo resulta ser atractivo, sino que además puede llegar a ser incluso oscilatorio (Chu 1995, Chu 1996). Antes de extraer conclusiones precipitadas de estos trabajos, debe tenerse en mente que lo que estos autores llaman ‘potencial efectivo’ no es en realidad otra cosa que el potencial de fuerza media (véase capítulo anterior). Como se demostró, este potencial y la función $g(r)$ se relacionan de una manera directa y sencilla. Como esta función presenta un aspecto oscilatorio para sistemas concentrados, es lógico que el potencial de

fuerza media también muestre esta característica. Pero no es conveniente olvidar que sólo en sistemas muy diluidos se puede identificar el potencial de fuerza media $w(r)$ con la energía potencial de interacción. Si uno lo prefiere, puede decir que la repulsión colectiva que ejerce el resto de las partículas sobre un par de partículas vecinas puede resultar en apariencia una atracción (*Ruckenstein 1998*). Sin embargo, todo esto no quiere decir que $w(r)$ no sea una herramienta útil. Ha empezado a emplearse para el tratamiento teórico de ciertos fenómenos en sistemas concentrados como la sedimentación (*Chu 1998*), la difusión, y ciertas propiedades elásticas de cristales coloidales (*Weiss et al. 1998*).



3

Síntesis y caracterización de los látex empleados.

El primer apartado de este capítulo se dedica a describir brevemente el proceso de síntesis de coloides utilizados en esta tesis: los látex. Aunque el uso de estos sistemas es bastante común en el estudio de estructuras en líquidos coloidales, es muy difícil encontrar en la literatura existente trabajos donde se haga un estudio comparativo de varios látex de propiedades diferentes. Esa es la razón por la que se sintetizaron cinco muestras de coloides poliméricos. El resto de los apartados se dedica a la caracterización de los mismos, lo que conlleva conocer (como parámetros fundamentales) la forma, el tamaño y el número de grupos cargados sobre la superficie de las partículas. Sin embargo, también es conveniente tener información sobre el comportamiento electrocinético de estos sistemas, que en este caso se obtendrá a partir de medidas de movilidad electroforética. Como se discutirá en capítulos posteriores, el conocimiento que sobre el sistema coloidal aporta el estudio electrocinético será de gran ayuda en el momento de discutir los resultados.

3.1. Síntesis de partículas coloidales poliméricas.

La preparación y caracterización de dispersiones coloidales de matriz polimérica (látex) son conocidas desde hace bastante tiempo, pero aún hoy en día sigue siendo objeto de intenso estudio debido al gran número de aplicaciones y usos de estos sistemas. En el caso de este estudio, el látex debía de satisfacer especialmente las dos siguientes condiciones

i) Tener un tamaño *menor de 100 nm de diámetro*. La mayoría de los látex que se utilizan en los trabajos publicados en este tipo de estudio tienen tamaños comprendidos entre los 50 y 100 nm. Estas dimensiones están en

estrecha relación con las concentraciones de partículas que se utilizan en las experiencias, siempre mayores de $1 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Con ese número de partículas por unidad de volumen, determinados efectos no deseados que se analizarán posteriormente, como por ejemplo la *dispersión múltiple*, empiezan a ser considerables.

ii) Ser suficientemente *monodispersos*. Aunque se ha estudiado el efecto que tiene la polidispersidad de la muestra sobre la estructura de una dispersión, es más fácil la interpretación y el tratamiento de datos experimentales sin cometer mucho error si este parámetro se mantiene por debajo de cierta tolerancia.

Los látex empleados en esta tesis se sintetizaron mediante el procedimiento de *polimerización en emulsión en reactor discontinuo*, bajo la dirección de la Prof. Jacqueline Forcada García durante una estancia en la Facultad de Ciencias Químicas del País Vasco (San Sebastián). A continuación se describen brevemente y de manera puramente cualitativa algunos aspectos teóricos de los procesos físico-químicos que intervienen en este tipo de polimerización.

3.1.1. Aspectos físico-químicos de la polimerización en emulsión.

Para llevar a cabo la síntesis en disolución acuosa, se necesitan las siguientes especies:

- i) *monómero*: sus moléculas (que darán lugar a las cadenas de polímero) suelen ser poco solubles en agua (dada su naturaleza orgánica).
- ii) *emulsificante*: Desempeñan funciones muy importantes en el proceso, aunque también es posible llevar a cabo una polimerización en su ausencia. Una molécula de emulsificante presenta una larga cadena hidrocarbonada de naturaleza hidrófoba, y un extremo hidrofílico. A baja concentración, sus moléculas se encuentran individualizadas; por encima de cierto valor, forman agregados llamados micelas.
- iii) *iniciador*. Se descompone en radicales que inician los mecanismos químicos de polimerización.

iv) *tampón*. La descomposición del iniciador acidifica el medio. Si se desea mantener un pH constante, es necesario añadir un compuesto que tampone.

Antes de añadir el iniciador, el sistema consta de dos fases: una fase en la que se encuentran el agua (como disolvente) y las cantidades de emulsificante, iniciador, monómero y tampón disueltas en ella de acuerdo con su solubilidad; y una fase orgánica constituida por gotas de monómero. El emulsificante se encuentra además formando micelas, que suelen tener algunas moléculas de monómero en su interior, y en la interfase monómero-agua (véase fig 3.1).

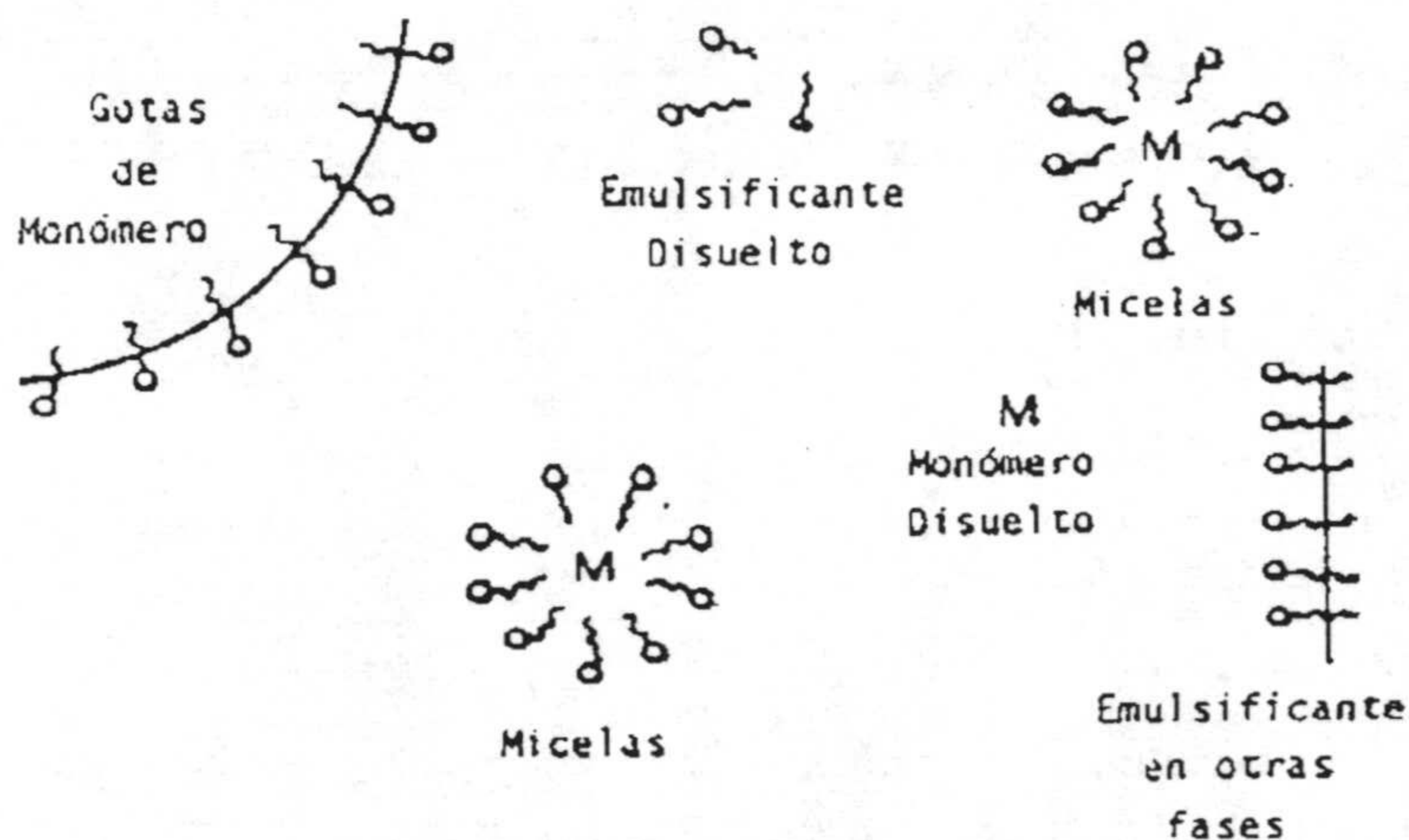


Fig 3.1. Especies presentes en el reactor antes de añadir el iniciador.

Al añadir el iniciador, éste se descompone (en este caso por efecto de la temperatura) dando lugar a radicales, de acuerdo con una reacción de *iniciación* que se puede escribir de manera genérica



El punto indica la existencia de un radical libre en la molécula. Estos radicales pueden reaccionar con el monómero en disolución, o con aquel que se encuentra dentro de las micelas mediante la reacción de iniciación



Estas moléculas con radicales pueden reaccionar con otras de monómero dando lugar a la *propagación*



....

y seguir creciendo. Pero también puede producirse una reacción de *terminación*



generando unas cadenas que no son más que moléculas de polímero que tienen dos grupos cargados en sus extremos. Son estos grupos los que terminan confiriendo la carga que hay sobre la superficie de las partículas de látex. De acuerdo con este modelo, las micelas se comportan como *reactores* microscópicos donde transcurre la polimerización. Esta teoría de formación de partículas a partir de micelas hinchadas de monómero recibe el nombre de *nucleación heterogénea*. El proceso de nucleación en ausencia de surfactante se puede explicar con otros modelos (*Candau y Ottewill 1990*). En la figura 3.2 se representa el estado en el que se encuentra el sistema poco tiempo después de que se haya iniciado la reacción.

El monómero que se consume en la reacción se aporta desde las gotas por difusión, pero sin que sea este fenómeno el que controle la reacción, es decir, el transporte de monómero desde las gotas a las partículas es más rápido que la velocidad de consumo.

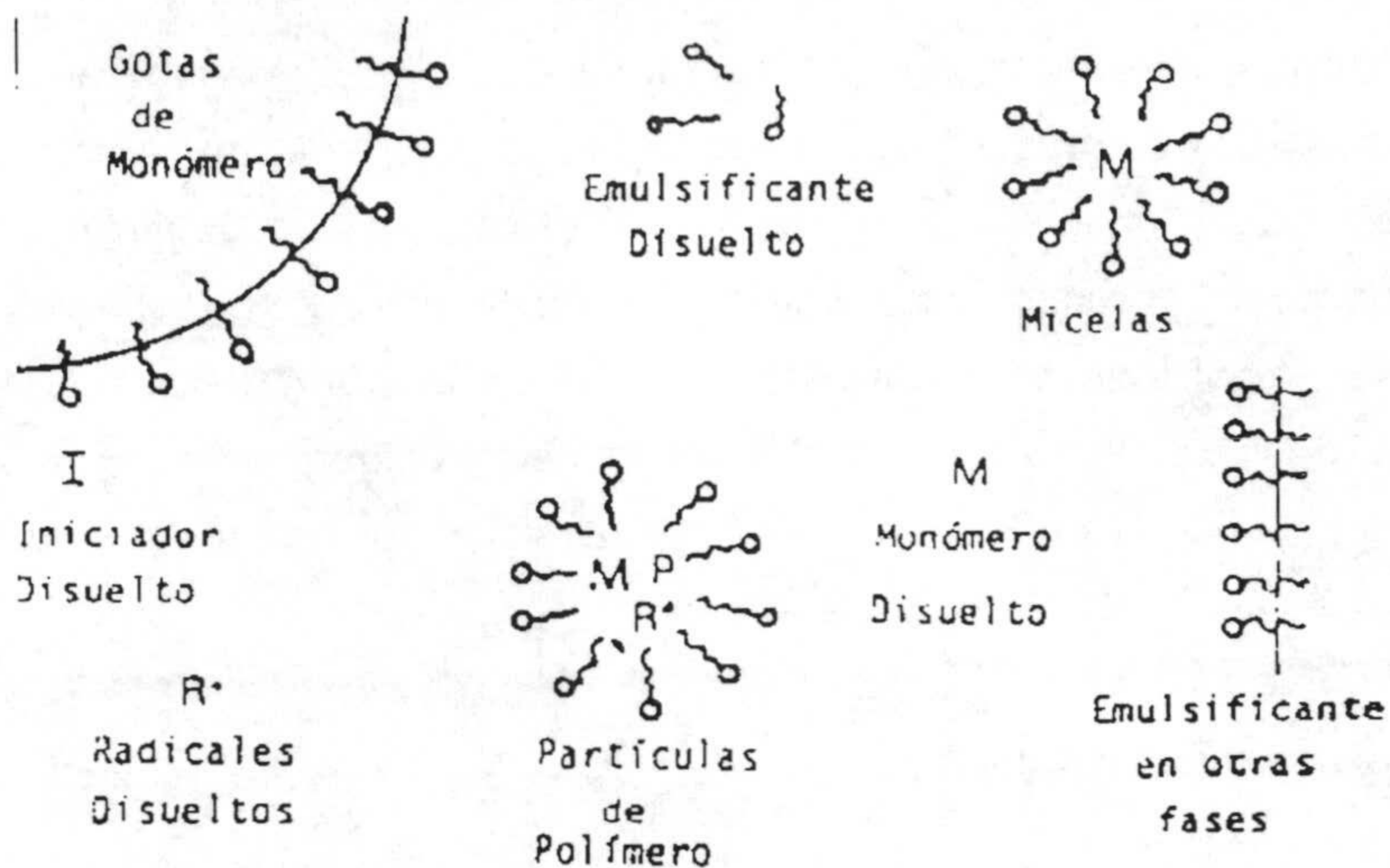


Fig 3.2. Especies presentes en el reactor después de iniciarse la reacción.

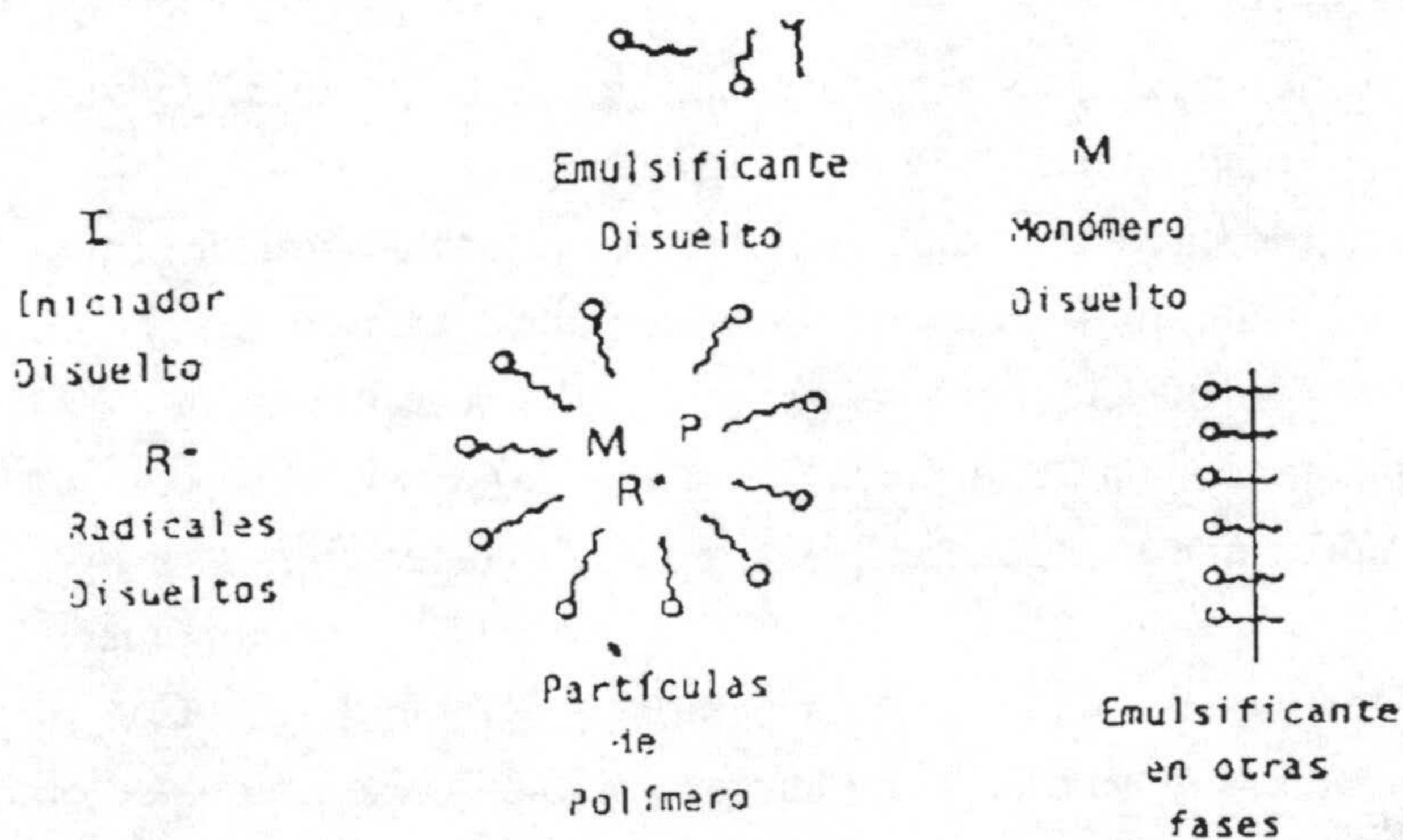


Fig 3.3. Especies presentes en el reactor al agotarse las gotas de monómero.

Por otra parte, las partículas que crecen necesitan más emulsificante para ser estabilizadas, que procede de micelas en las que todavía no se ha iniciado la reacción. Una vez que éstas se acaban no se forman nuevas partículas: se ha terminado el proceso de *nucleación*, pero continúa el proceso de *crecimiento*. Llega un momento en que el monómero de las gotas se consume (véase fig 3.3), y finalmente también el que existe en disolución. Sólo queda ya la conversión del monómero en polímero que resta en el interior de las partículas.

3.1.2. *Materiales y métodos.*

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor equipado con un condensador de flujo, un agitador de paletas de acero inoxidable, un termómetro para controlar la temperatura en el interior de la reacción, y diversas válvulas para añadir los reactivos, extraer muestras en el transcurso de la reacción, o burbujear nitrógeno, que se utiliza para conseguir una atmósfera libre de oxígeno (ya que este puede actuar como inhibidor). La camisa del reactor estaba conectada a un baño termostático y a un dispositivo programable que inyectaba agua fría si la temperatura en el interior del reactor superaba cierto valor umbral, y que resultaba especialmente útil cuando las reacciones transcurren a temperaturas próximas a 100 °C (como las que se detallan a continuación). Primeramente se añadían el agua (bidestilada y desionizada), el monómero, el surfactante y el tampón, que mantiene el pH y reduce la generación de grupos hidroxilo debidos a la reacción de Kolthoff (*Craillat 1991*). El monómero había sido previamente destilado para separarlo de inhibidores. Con respecto al surfactante, fue necesario emplearlo debido a que se trataba de obtener látex de pequeño tamaño y monodispersos (*Essadan et al. 1988, Brouwer 1989*). Cuando la mezcla alcanzaba la temperatura a la que transcurría la reacción, se añadía una disolución de pequeño volumen que contenía el iniciador disuelto.

En la tabla 3.1 se muestran todos los ingredientes de las recetas empleadas para los látex que se sintetizaron en una sola etapa (PS1, PS2 y PMMA) así como la temperatura y la agitación. Los dos iniciadores utilizados son persulfatos, que por acción de la temperatura sufren la reacción



Las especies de esta descomposición *rompen* los enlaces dobles carbono-carbono presentes en el estireno o en el metacrilato de metilo, dando lugar a la reacción de iniciación (2). MA80 y SDBS son el nombre comercial y las siglas con que se conoce (respectivamente) a los surfactantes sulfocianato dihexil de sodio y sulfonato dodecil benceno de sodio.

	<i>PS1</i>		<i>PS2</i>		<i>PMMA</i>	
Monómero	agua	700 g	agua	700 g	agua	508 g
	estireno	65.9 g	estireno	66.1 g	metil- metacrilato	180 g
Iniciador	persulfato potásico	0.7 g	persulfato potásico	0.7 g	persulfato amónico	1.2 g
Surfactante	MA80	12.6 g	MA80	10.3 g	SDBS	3.4 g
Tampón	NaHCO ₃	0.7 g	NaHCO ₃	0.7 g		
Temp. (°C)		90		90		80
Agitación (r.p.m.)		250		250		200

Tabla 3.1. Recetas para los látex PS1, PS2 y PMMA. MA80 y SDBS son el nombre comercial y las siglas por las que se conoce a los surfactantes aniónicos empleados.

Puede hacerse un seguimiento elemental de la reacción estimando el grado de polimerización en función del tiempo. Para eso, se extrae una pequeña muestra de la mezcla cada cierto tiempo, se pesa y se añade una cantidad conocida de un reactivo que detiene la reacción (hidroquinona). Esa muestra se seca a alta temperatura, de manera que finalmente sólo se tengan como residuos sólidos el polímero y las sales, cuya concentración también se conoce (el estireno es muy volátil). Comparando la masa de polímero con que se puso inicialmente de monómero se puede calcular de manera aproximada el mencionado grado de polimerización. En la figura 3.4 se muestra este parámetro, a modo de ejemplo, para la síntesis del látex PS2.

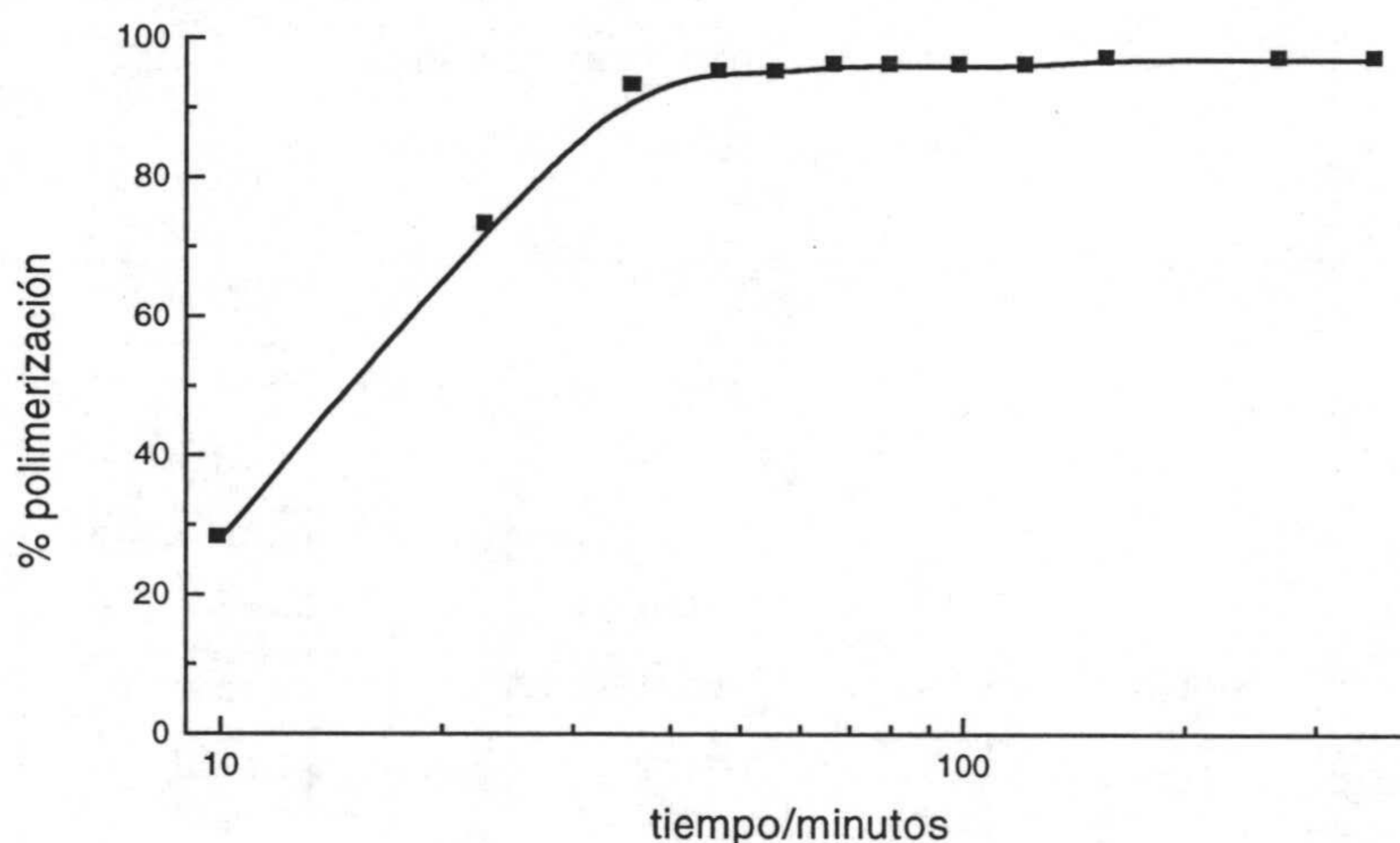


Fig 3.4. Grado de polimerización en función del tiempo para la síntesis del látex PS2.

Como se puede ver, a los 10 minutos de haberse iniciado la reacción, el grado de polimerización supera el 20%, mientras que a los 40 minutos es prácticamente del 100%. Aún así, la reacción se prolongó durante 6 horas. Una de las razones por las que esta reacción transcurre tan rápidamente es debido a la alta temperatura (90°C).

En el caso de los látex CS1 y CS2, que son del tipo *núcleo-corteza*, la síntesis se llevo a cabo en dos etapas. En la primera de ellas, se sintetizaron látex (uno de ellos cedido amablemente por Joxe Sarobe, de la Universidad del País Vasco) que se utilizarían como núcleo en una segunda reacción. Para ello se usaron recetas muy parecidas a las de los látex PS1 y PS2. La corteza se sintetizó sobre el núcleo en una segunda etapa a partir de estireno y una pequeña fracción de ácido metacrílico, con el objetivo de tener un elevado número de grupos ionizables sobre la superficie. Las recetas de esta segunda reacción se muestran en la tabla 3.2.

	CS1		CS2	
Látex	Agua	450 g	Agua	460 g
Monómeros	PS4 (31%)	133 g	S8PS (30%)	126 g
	Estireno	19.0 g	Estireno	18.9 g
	Ácido met- acrílico	1.0 g	Ácido met- acrílico	1.0 g
Iniciador	Persulfato potásico	0.6 g	Persulfato potásico	0.6 g
Temp. (°C)		70		70
Agitación (r.p.m.)		250		200

Tabla 3.2. Recetas para los látex CS1 y CS2. Se indica entre paréntesis el porcentaje aproximado de contenido sólido de los látex que se utilizaron como 'siembra'.

3.1.3. Limpieza de los látex.

Después de la síntesis quedan en disolución restos de monómero, iniciador sin descomponer, iones procedentes del iniciador y el tampón, y surfactante. Para eliminarlos en la medida de lo posible, el látex ha de ser sometido a un proceso de limpieza. Dado el tamaño, no se consideró apropiado el método de centrifugación-redispersión, y se prefirió utilizar el

intercambio del suero. Para eso se introduce el látex en un dispositivo conocido como *Serum Replacement*. En su parte inferior se coloca un filtro con un diámetro de poro lo suficientemente pequeño como para que no deje pasar las partículas de la fase sólida. En este caso se empleó un filtro de 50 nm de diámetro de diámetro de poro. Por la parte superior entra un flujo de agua que arrastra a través de la membrana las *impurezas* especificadas. Para que las partículas de látex no taponen la membrana se dispone de un agitador magnético, que además homogeneiza la disolución. El suero que sale se recoge, y se mide su conductividad hasta que alcanza valores muy próximos a los del agua destilada (en torno a 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Entonces el proceso se da por finalizado. Sin embargo, no ha de olvidarse que la conductividad de la dispersión coloidal ha de ser mayor, como consecuencia de los contraiones que deben quedar en disolución y de moléculas de surfactante cargadas. Para estos sistemas la conductividad se mantuvo entre 20 y 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Cuando los látex se sintetizan sin surfactante, el proceso de limpieza suele durar unos 3 ó 4 días. Sin embargo, en este caso se prolongó durante más de un par de semanas. Eso pudo ser debido a la dificultad que entraña *arrancar* el emulsificante presente en la interfase sólido-líquido (al menos en la medida en que se pueda conseguir esto).

Además, las dispersiones se suelen someter a una *limpieza iónica*. Dado que las partículas tienen grupos cargados negativamente en su superficie, ha de esperarse que haya cationes en disolución para mantener la electroneutralidad. Sin embargo interesa, especialmente en este caso, que sean sólo iones H^+ . Además, pueden quedar algunos aniones que no hayan sido totalmente eliminados. Para conseguir esto, se *lavan* los látex con *resinas intercambiadoras de iones*, que capturan cationes (como por ejemplo el K^+ procedente del iniciador o el Na^+) y aniones, y en su lugar liberan iones H^+ y OH^- . Finalmente, estos iones se combinan en gran parte para dar moléculas de agua, disminuyendo así la presencia de iones de manera notable. En la práctica, se suele considerar que los únicos iones que quedan (en el caso de un látex aniónico) son H^+ , en número suficiente como para neutralizar la carga de las partículas. El proceso de desionización que se

llevará a cabo para conseguir dispersiones con fuerzas electrostáticas muy intensas se basará precisamente en esta limpieza iónica. Las resinas, que en este trabajo fueron las Amberlite MB-3, tuvieron que ser tratadas con una serie de lavados primero de agua caliente y después de agua fría antes de ser usadas. A veces pueden ser necesarios ciertos tratamientos químicos (*Vanderhoff et al. 1970*). Para comprobar el buen estado de las resinas, se añadió una pequeña cantidad de ellas a una disolución acuosa de un electrolito. Transcurrido cierto tiempo, la conductividad de la disolución había descendido hasta la del agua destilada como consecuencia de la sustitución de iones del electrolito por iones hidrógeno e hidroxilo. El látex se sometió a dos lavados con resinas de unas 3 horas de duración con una ligera agitación. Pero la limpieza con resinas también es capaz de eliminar los surfactantes iónicos que puedan haber quedado sobre la superficie del látex después del proceso de limpieza. Esto es lo que han encontrado algunos investigadores precisamente para surfactantes de tipo MA o SDBS (*Weng et al. 1997*).

3.2. Determinación del tamaño de partícula.

3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión.

Como se mencionó en la introducción, el tamaño es una de las características más importantes de un sistema coloidal. Una buena determinación de este parámetro es imprescindible tanto para poder estimar la concentración de partículas (ρ) que se tiene en una muestra como para aplicar muchos de las teorías y modelos que se van a examinar. Una de las posibles técnicas que se pueden utilizar es la observación directa de las partículas mediante microscopía electrónica de transmisión. En las figuras 3.5-3.7 se muestran algunos ejemplos de las fotografías que se tomaron para los látex empleados (no se respetan los aumentos). Se comprobó de esta manera que las partículas de los látex sintetizados son esféricas para los látex PS1, PS2, CS1 y CS2. En el caso del látex PMMA, las partículas que

aparecen solas son también esféricas, si bien las que se encuentran formando grupos parecen haberse deformado un poco. Esto es debido al efecto que el haz de electrones tiene sobre las partículas de PMMA, que no son tan rígidas como las de poliestireno.

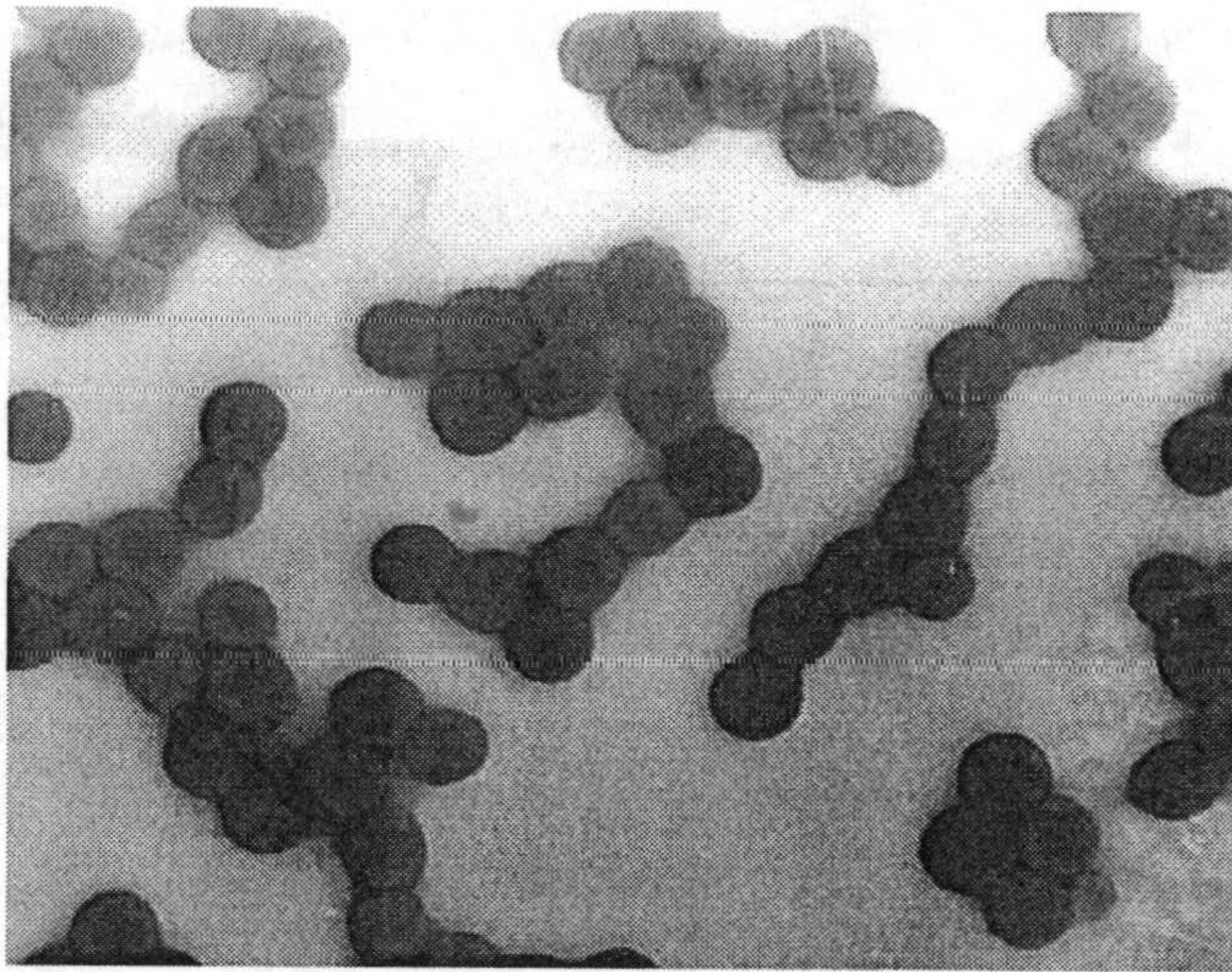


Fig 3.5. Fotografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de una muestra del látex CS2.

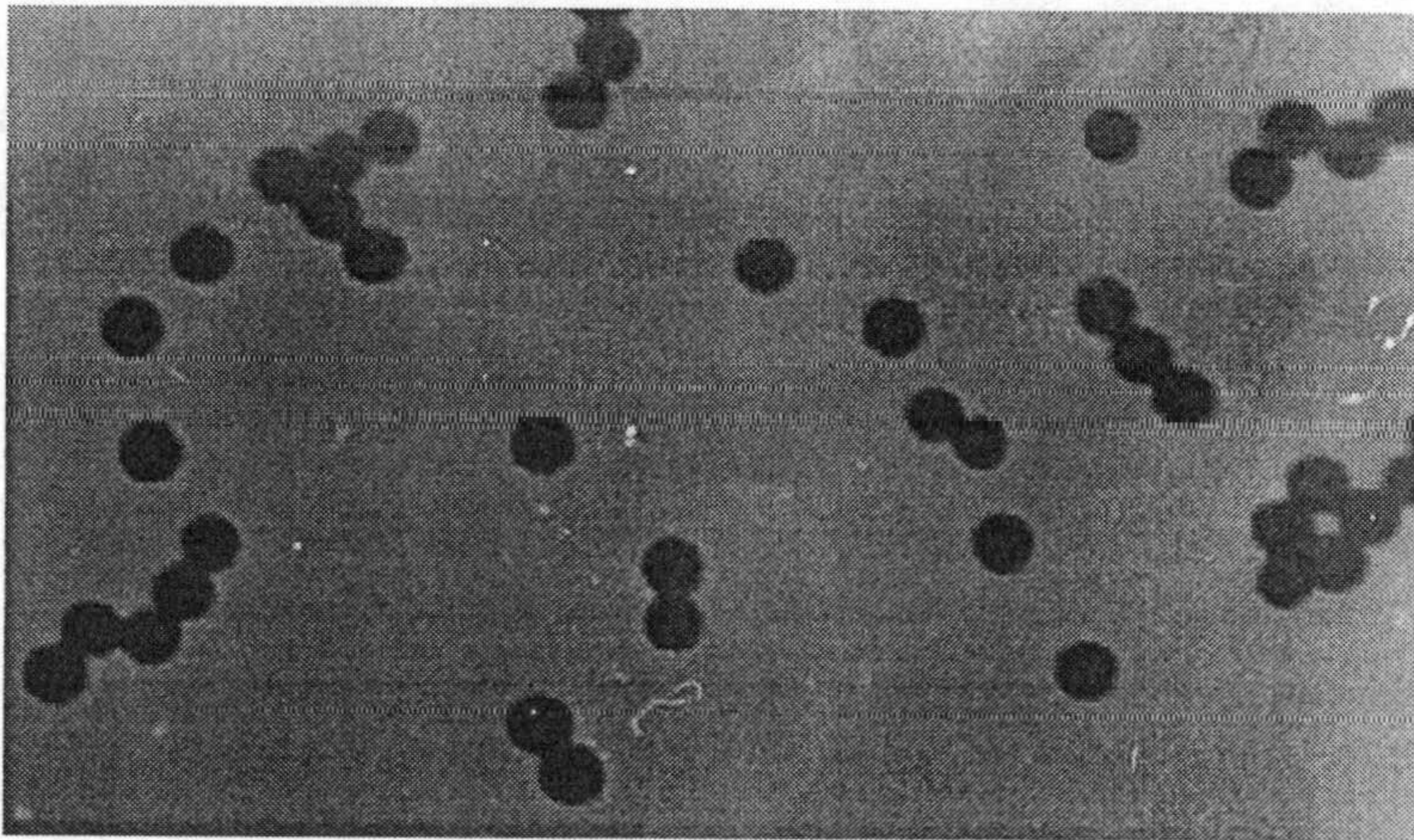


Fig 3.6. Fotografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de una muestra del látex PS2.

De hecho, también es conocido que las partículas de este polímero pueden encogerse sensiblemente en esas condiciones. Habrá que tener precaución con las medidas que se extraigan mediante microscopía electrónica para este látex. Cuando no surge este tipo de problemas, esta técnica permite conocer la distribución de tamaños de una manera bastante fiable. Para eso es necesario tener una buena muestra estadística de partículas (al menos del orden de 400 ó 500), lo que se consigue con varias fotografías de un mismo látex. Estas se obtuvieron con un microscopio H7000 FA de Hitachi, en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad del País Vasco. Después se llevó a cabo un recuento de tamaños de las partículas fotografiadas con la ayuda de un programa elaborado por D. Francisco Martínez López. El radio de cada esfera se calcula señalando tres puntos de su circunferencia en un tablero gráfico con la ayuda de un puntero. En la figura 3.8 se muestran a modo de ejemplo histogramas (en los que los diámetros fueron clasificados por clases de 4 nm de anchura) para los látex PS1 y CS2.

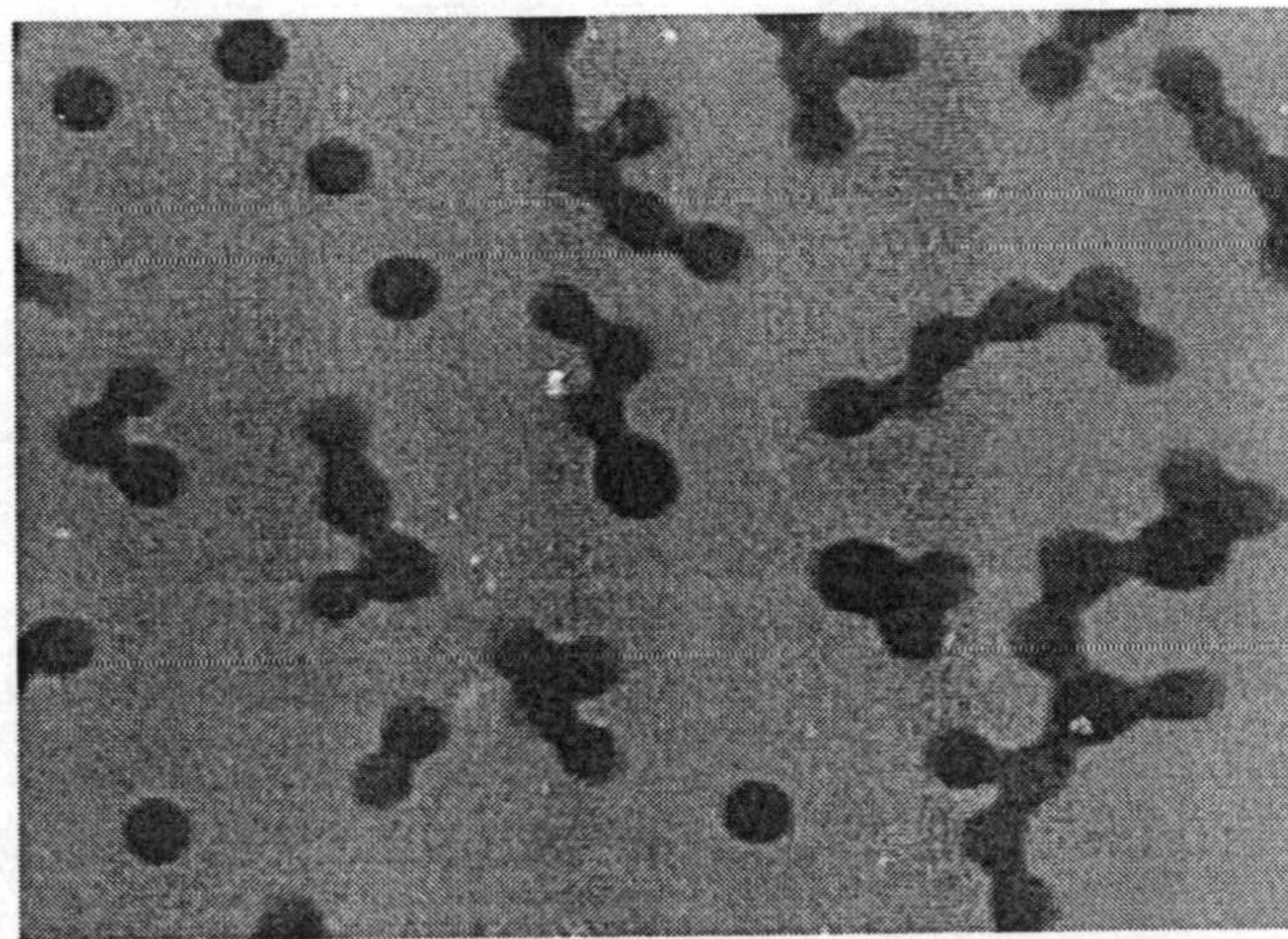


Fig 3.7. *Fotografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de una muestra del látex PMMA.*

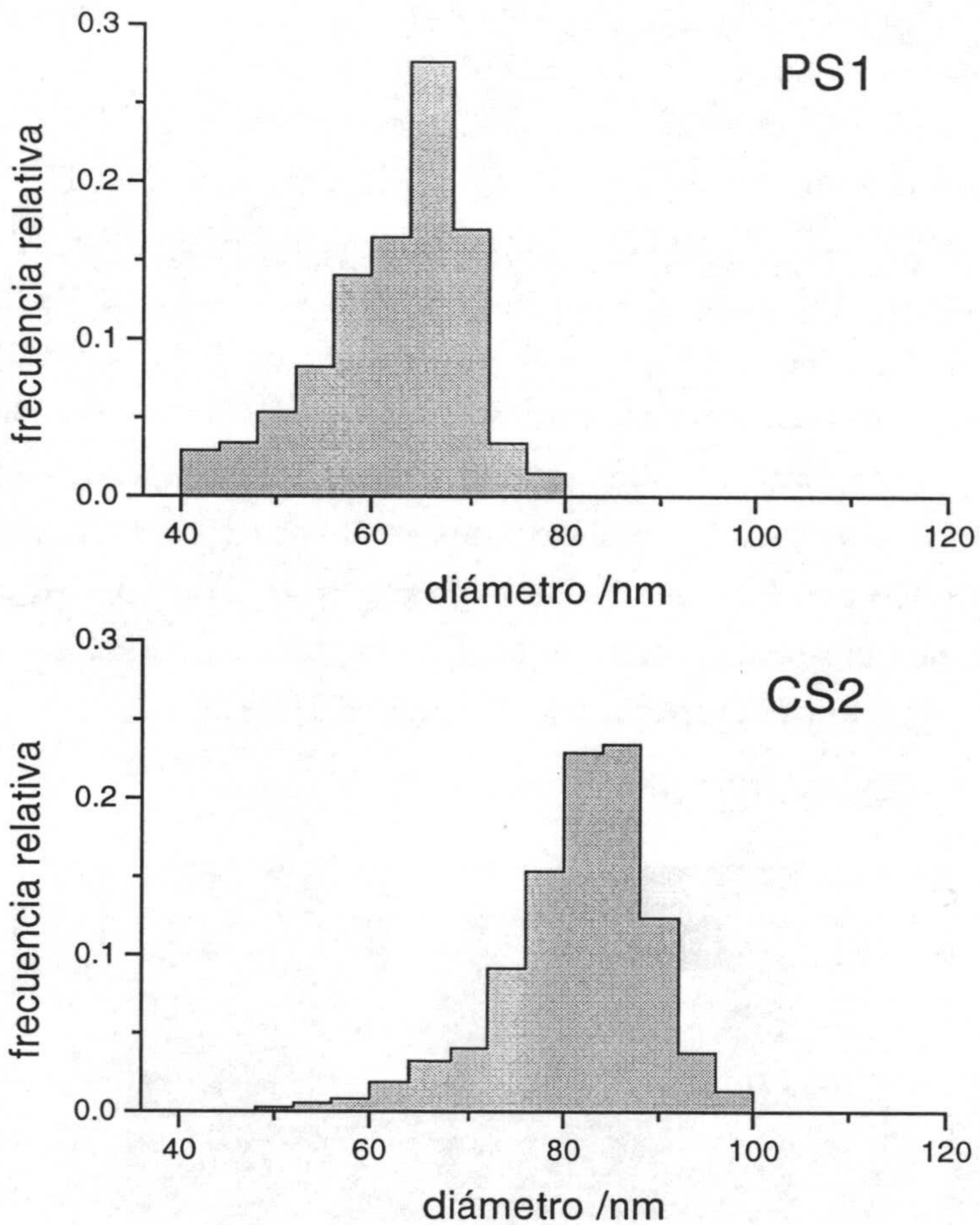


Fig 3.10. Histogramas de las distribuciones de tamaño de los látex PS1 y CS2.

Como se puede comprobar, estas distribuciones no son simétricas en torno al valor de mayor frecuencia relativa y presentan un descenso más acusado para diámetros a partir de este valor que para los diámetros más pequeños. Esto es consecuencia del proceso de *nucleación micelar* (Candau y Ottewill 1990).

La distribución de tamaños obtenida se puede caracterizar mediante algunos parámetros, de los que destacamos dos: el diámetro promedio en número σ y el diámetro promedio en peso σ_w

$$\sigma = \frac{\sum_i n_i \sigma_i}{\sum_i n_i} \quad (6)$$

$$\sigma_w = \frac{\sum_i n_i \sigma_i^4}{\sum_i n_i \sigma_i^3} \quad (7)$$

donde n_i es el número de partículas de la muestra estadística con un determinado diámetro. Para tener una idea de la polidispersidad de la muestra se pueden definir distintos índices. Uno de ellos es precisamente el cociente entre σ_w y σ . Cuanto más se aleja de la unidad este índice de polidispersidad (IPD), más ancha es la distribución de tamaños (y por tanto más polidispersa). Los diámetros medios (en número), las desviaciones estándar y los IPD correspondientes a las distribuciones de tamaños de los látex con lo que se ha trabajado se muestran en la tabla 3.3.

<i>Látex</i>	σ (nm)	<i>Desviación estándar</i> (nm)	<i>IPD</i>
PS1	62.1	7.4	1.043
PS2	99.0	4.4	1.006
CS1	72.5	7.7	1.029
CS2	81.4	8.2	1.031
PMMA	74.8	7.8	1.028

Tabla 3.3. Diámetros promedio e IPD obtenidos mediante microscopía para los látex PS1, PS2, CS1, CS2 y PMMA.

3.2.2. Dispersión dinámica de luz.

Aunque la teoría de dispersión de la luz y el dispositivo experimental empleado (sistema 4700C de Malvern Instruments) se abordarán con más detalle en el capítulo siguiente, en este punto se van a dar las nociones básicas sobre la determinación de tamaños de partículas coloidales mediante dispersión dinámica de luz. Esta técnica se basa en la medida de las fluctuaciones que experimenta la intensidad de la luz dispersada a un cierto ángulo. Se puede definir la función de autocorrelación de la intensidad

$$G_I(\vec{q}, \tau) \equiv \langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle \quad (8)$$

donde \vec{q} es el vector de dispersión (que se define como diferencia entre el vector de onda de la radiación incidente y el de la radiación dispersada), y $I(\vec{q}, t)$ es la intensidad medida en un cierto instante de tiempo. El módulo del vector de dispersión se puede relacionar con el ángulo θ que forman la dirección de la radiación incidente con la dirección en la que se realiza la observación mediante

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta / 2) \quad (9)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación en el medio en que se encuentran las partículas. Puede demostrarse (Berne y Pecora 1990) que para una dispersión de partículas *monodispersas* y que *no interaccionan* entre sí, la función de autocorrelación de la intensidad tiene la forma

$$G_I(\vec{q}, \tau) = A + B \exp(-2q^2 D_0 \tau) \quad (10)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión *libre* de las partículas, que se relaciona con el radio de las partículas a través de la conocida relación de Einstein-Stokes (Chandler 1987)

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (11)$$

donde η es la viscosidad del medio. La constante A se puede extraer a partir de los valores de G_I a tiempos muy largos (que en definitiva nos es más que la intensidad promediada en el tiempo al cuadrado). Por tanto, el valor del coeficiente de difusión puede extraerse de manera elemental a partir de la pendiente de $\ln\sqrt{G_I - A}$ frente a τ . Cuando la muestra es polidispersa, la ecuación (10) deja de ser válida. Entonces lo que se tiene es

$$\ln\sqrt{G_I(\tau) - A} = \ln B^{1/2} - \bar{\Gamma}\tau + \frac{K_2\tau^2}{2} - \frac{K_3\tau^3}{6} + \dots \quad (12)$$

donde $\bar{\Gamma}$ se relaciona con un cierto promedio del coeficiente de difusión, del que se puede extraer un valor medio del tamaño

$$\bar{a} = \frac{kTq^2}{6\pi\eta\bar{\Gamma}} \quad (13)$$

(para más detalles véase Finsy 1994). En la práctica es muy difícil determinar un coeficiente K_n con $n \geq 3$. Por otra parte, se suele utilizar un nuevo índice de polidispersidad definido como $K_2 / \bar{\Gamma}^2$. Obsérvese, no obstante, que este IPD tiende a 0 cuando se tienen muestras muy monodispersas. No debe compararse, por tanto, con el IPD definido para las medidas obtenidas por microscopía, que en ese caso tiende a 1.

Aunque el fundamento teórico de esta técnica se ha expuesto en términos de funciones de autocorrelación en el dominio del tiempo, también

es posible hacer explicarlo en *el dominio de la frecuencia*. Desde este punto de vista, el problema se reduce a conocer el espectro de la luz dispersada por una partícula coloidal cuando sobre ella incide un haz monocromático de una frecuencia ω_0 . Si la partícula permaneciese inmóvil, la radiación que dispersaría tendría el mismo espectro que la incidente. Pero en una suspensión coloidal las partículas están en continuo movimiento, de manera que un observador fijo registraría un cierto desplazamiento Doppler en la frecuencia de la radiación procedente de *una* partícula dependiendo de su velocidad (módulo y dirección) que tenga en un determinado momento. Si las partículas de una suspensión están sometidas a un movimiento browniano, puede demostrarse que el espectro que se observa (al promediar) es de tipo Lorentziano, centrado en ω_0 pero con una semianchura directamente proporcional al coeficiente de difusión de las partículas (en realidad sería $\bar{\Gamma}$). Sin embargo, el análisis espectral presenta ciertas desventajas técnicas cuando se compara con el análisis en el dominio del tiempo que hoy puede hacerse gracias al uso de correladores digitales.

En la práctica han de tenerse en cuenta numerosos factores experimentales, especialmente si se desea una medida lo más exacta posible. En particular, una medida de tamaño por dispersión dinámica de luz *puede* depender de distintos parámetros propios del dispositivo (ángulo de dispersión, abertura del diafragma del fotomultiplicador, tiempo de muestreo de la señal, ...) o de otros parámetros que, aunque son característicos de la muestra, afectan también al funcionamiento del instrumento como, por ejemplo, la concentración de la muestra. Si ésta es demasiado baja, la señal que llega al detector puede ser muy mala y la medida resultar poco fiable. Si por el contrario es demasiado alta, pueden aparecer problemas de saturación del fotomultiplicador, absorción del haz láser por la muestra, o dispersión múltiple.

Para los sistemas empleados en este trabajo, se hicieron series de hasta 50 medidas de tamaño a 90° (previamente se comprobó que el ángulo de dispersión no afectaba seriamente a las medidas). Las concentraciones de partículas oscilaban entre $1 \cdot 10^{11}$ partículas/ml para los látex pequeños (PS1,

CS1) y $2.5 \cdot 10^{10}$ para los látex más grandes (como el PS2). La abertura del diafragma del fotomultiplicador se indican, en el caso de *este* dispositivo comercial, con una serie de números que varían desde 35 hasta 500. Los diafragmas utilizados para estas medidas se encontraban entre 150 y 200. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.4.

Látex	σ (nm)	IPD
PS1	62.6±1.1	0.105±0.030
PS2	99.7±1.5	0.060±0.020
CS1	71.6±1.1	0.097±0.030
CS2	80.8±1.6	0.096±0.050
PMMA	103.0±1.4	0.070±0.020

Tabla 3.4. Diámetros e índices de polidispersidad obtenidos mediante dispersión dinámica de luz para los látex PS1, PS2, CS1, CS2 y PMMA.

Como se puede comprobar, los tamaños medidos por esta técnica se encuentran muy próximos a los que se obtuvieron por microscopía excepto en el caso de látex PMMA, para el que se tiene un tamaño sensiblemente más grande al medir por dispersión de luz. Como el índice de polidispersidad no parece ser mucho más grande que el del resto de las muestras, la agregación queda descartada al explicar esa diferencia. Probablemente su causa sea la reducción que el haz de electrones causa sobre partículas de este polímero, y que también ha sido señalada por otros autores (*Nieuwenhuis y Vrij 1979*). Para este látex en particular se considerará más fiable la medida por dispersión de luz, y será el valor obtenido de esta manera el que se utilice en cálculos posteriores.

Con respecto a los errores, es conveniente analizarlos *cuidadosamente*, pues éstos se obtienen a partir de series de medidas que en sí son promedios sobre la distribución presente en la muestra dada la naturaleza de esta técnica (véase ecuaciones (12) y (13)). Como estos

promedios no recorren todos los tamaños representativos de la distribución es lógico que la desviación estándar de una serie de ellos no sea tan grande como la que se tiene por microscopía electrónica (ya que en este caso sí se recorren los diversos tamaños representativos de la muestra). En este sentido, ha de señalarse que estas desviaciones sólo demuestran que el dispositivo puede proporcionar una serie de medidas bastante reproducibles, pero no es conveniente interpretar estos valores como errores (sin más) en el tamaño. Muchos de los factores mencionados anteriormente podrían afectar a la media que se extrae hasta en 3 ó 4 nm (para látex pequeños). Errores de este orden serían más razonables.

Antes de finalizar este apartado, conviene también indicar que uno de los factores que afecta a las medidas de tamaño por dispersión dinámica de luz es la fuerza iónica a la que se realizan las medidas. Las que se presentaron anteriormente se hicieron a 10^{-2} M. Son varios los trabajos en los que señalan que el coeficiente de difusión cambia con respecto a D_0 si se tienen dispersiones concentradas y/o en las que las partículas interaccionan fuertemente (Nägele 1996, Berne y Pecora 1990, Nilsen y Gast 1994). De hecho, eso permite calcular también factores de estructura. Esta cuestión se discutirá con un poco más de detalle en el capítulo siguiente. Pero incluso D_0 (medido en suspensiones muy diluidas) puede variar al cambiar la concentración de electrolito que existe en el medio, algo que se estudia tanto desde un punto de vista experimental como teórico. Algunos autores defienden que el tamaño que se desprende de D_0 aumenta al disminuir la fuerza iónica del medio (Xu 1998); otros señalan que pasa a través de un máximo (Petsev y Denkov 1992, Schumacher y van de Ven 1987); y también se apunta la posibilidad de que esto dependa de si es la carga o el potencial superficial lo que se mantiene constante al variar la concentración de electrolito (Medina Loyola y Vizcarra Rendón 1985). En nuestro caso, parecía existir una ligera tendencia al aumento de tamaño si se disminuía la fuerza iónica. Pero este cambio en tamaño no era significativo si se comparaba con el error que podía estar cometándose en la determinación de este parámetro.

3.3. Determinación de la carga superficial.

3.3.1. Látex con alta proporción de grupos tipo ácido fuerte.

Como se va a hacer un estudio de la interacción electrostática entre partículas, conviene conocer la naturaleza y cantidad de los grupos superficiales que presentan dichas partículas en su superficie. Para *contarlos*, se utiliza una dispersión cuya concentración de partículas sea conocida, y en vez de valorar los grupos sulfato, se valoran los iones H^+ presentes en disolución que se originan como consecuencia de la disociación de esos grupos, como si de un ácido se tratase (para eso el látex debe haber sido muy bien limpiado previamente con los procedimientos mencionados). La concentración de partículas se puede conocer a partir de la fracción de sólido de la muestra (que se determina comparando los pesos antes y después de secarla) y del tamaño de partícula. Se han hecho dos tipos de valoraciones: *potenciométricas* (en las que se mide el pH en función del agente valorante añadido) y *conductimétricas* (en las que se mide la conductividad de la suspensión). El dispositivo experimental constaba, por tanto, de:

- conductímetro modelo 525 de Crison Instruments.
- pH-metro modelo 2002 de Crison Instruments.
- dosímetro Dosimat de la casa Metrohm.
- ordenador personal

Un programa de ordenador elaborado por D. Francisco Galisteo del departamento de Física Aplicada se encargaba de la recogida de datos de pH, calculaba la derivada del pH en función del volumen del agente valorante y regulaba (dependiendo de ésta) la cantidad de agente a añadir. Una vez calculados los puntos de equivalencia en cada caso, se dividía el número de grupos valorados por el número de partículas de látex, o si se prefiere (ya que era conocido su tamaño) por la superficie. Como agentes valorantes se utilizaron una disolución de NaOH (cuya concentración se calculó

valorándola con ftalato potásico) en el caso de las valoraciones directas, y

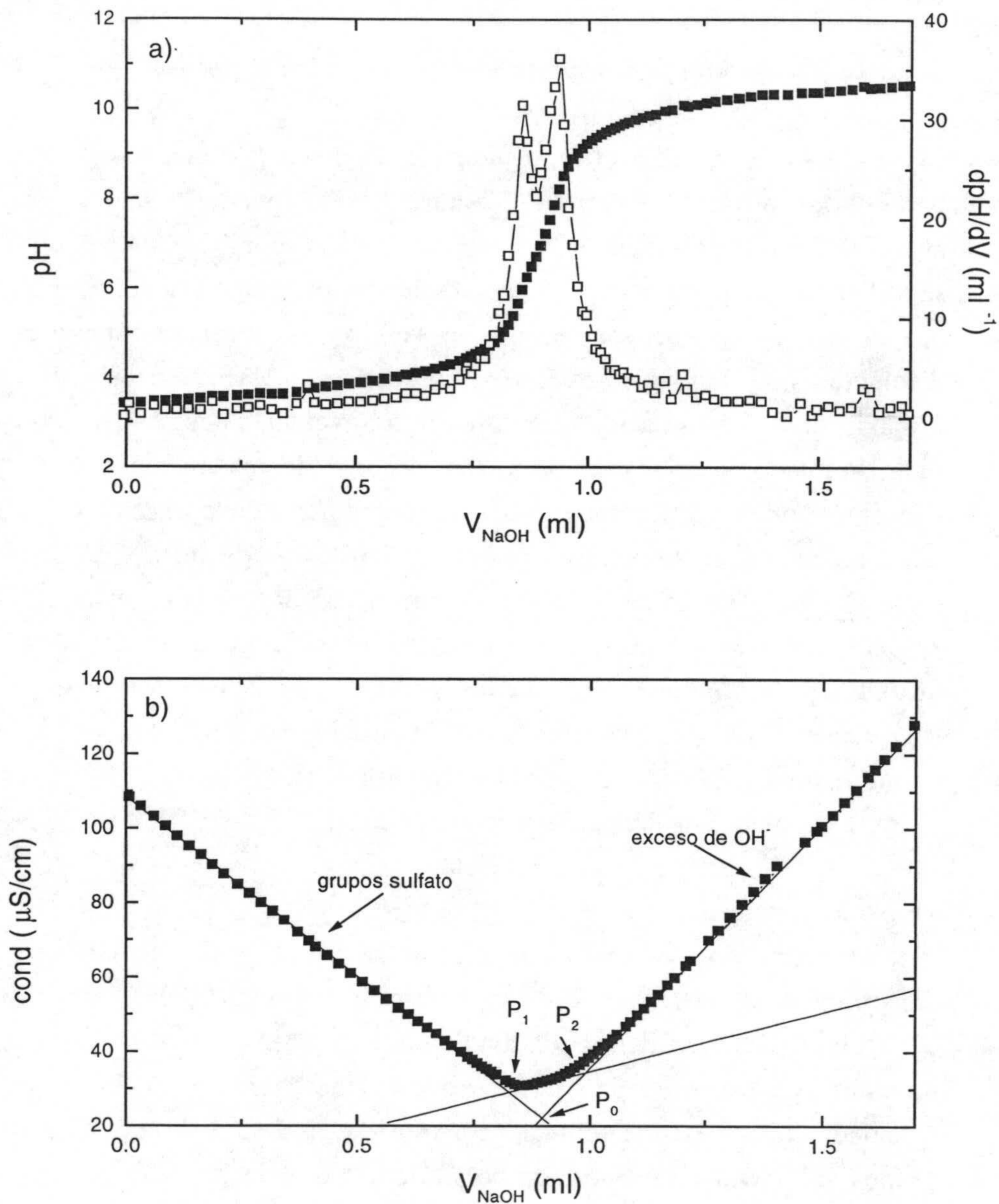


Fig 3.9. Valoraciones potenciométrica (a) y conductimétrica (b) del látex PS1.

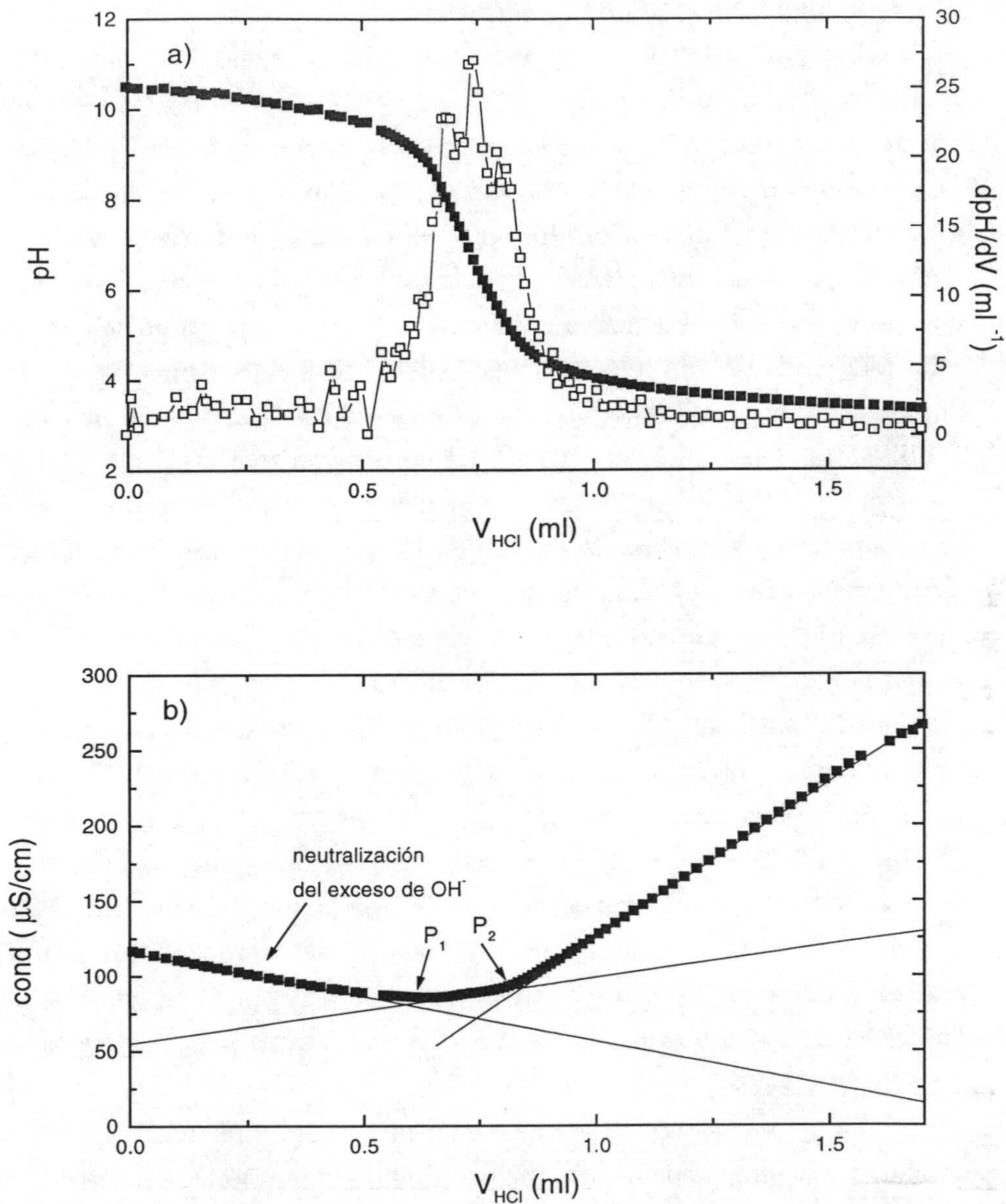


Fig 3.10. Retrovaloración potenciométrica (a) y conductimétrica (b) del látex PS1.

una disolución de HCl para las retrovaloraciones. Las valoraciones se hicieron también en atmósfera de nitrógeno.

Un ejemplo de valoración potenciométrica para uno de los látex (PS1) en los que se espera una mayoría de grupos procedentes de ácido fuerte se muestra en la figura 3.9.a (símbolos rellenos sobre la escala de pH). Como se puede comprobar, presenta un aspecto muy similar al caso en que se valora un ácido fuerte en disolución. El punto de inflexión se correspondería, por tanto, al punto de equivalencia. Para poder determinarlo con facilidad se calculó la derivada de la curva (símbolos huecos). Sin embargo se encontró que esta derivada no poseía un máximo solamente sino dos, lo que complicaba un poco la interpretación de la gráfica. También se llevaron a cabo valoraciones conductimétricas. La correspondiente a la fig. 3.11.a se muestra en la fig. 3.11.b. Cuando se añaden agente NaOH al comienzo de una valoración, se sustituyen los iones H^+ por Na^+ . Como estos últimos tienen menos movilidad, la conductividad de la dispersión debe decrecer, algo que se observa claramente en la gráfica. Cuando se han sustituido todos los iones hidrógeno se tiene exceso de valorante, por lo que la conductividad comienza a aumentar. Sin embargo, la transición entre un régimen y otro no parece darse a través de un sólo punto, sino que parece existir un tercer tramo lineal que, además, coincide aproximadamente con los máximos que se observaron en la curva de la derivada del pH (línea entre los puntos P_1 y P_2). Todo esto, que también se da para las valoraciones de los látex PS2 y PMMA, se podría explicar si se admite una pequeña proporción de grupos cargados ácido débil. En principio, solo cabría esperar grupos sulfato (procedentes del iniciador) en la superficie de las partículas de estos tres látex. Como estos grupos tienen un $pK_a \approx 2$ (Jacobash 1984, Palberg et al. 1995, Zwetsloot 1994) se encontrarán disociados prácticamente en su totalidad. Los grupos de carácter ácido débil podrían ser carboxilos ($-COO^-$) originados a partir de la reacción de Kolthoff (probablemente como consecuencia de la alta temperatura a la que transcurre la reacción de síntesis).

Después de finalizar una valoración, se llevaba a cabo su retrovaloración (utilizando HCl). Los datos potenciométricos y conductimétricos correspondientes a la valoración anterior se muestran en la figura 3.10 (a y b respectivamente). En los primeros no se observa con claridad la existencia de puntos de extremos en la derivada del pH. Pero sí se observan tres tramos lineales en los datos de conductividad. Así mismo, el tramo intermedio parece coincidir con la zona en la que la derivada del pH no está bien definida.

A partir de los puntos P_1 y P_2 de las valoraciones y retrovaloraciones se calcularon el número de grupos ionizables por partícula (en media) y la densidad superficial de carga que estos representan. Si se asocia el tramo intermedio a los grupos de ácido débil, se puede comprobar que sistemáticamente resulta obtenerse una mayor cantidad en la retrovaloración. Esto podría deberse a que, al comenzar a pH básicos, se tiene la seguridad de que todos los grupos carboxilo están desprotonados, algo que puede no ocurrir en el caso de la valoración (Peula 1995). Los resultados se muestran en la tabla 3.5. Como se repitieron cada una de las valoraciones y retrovaloraciones, fue posible estimar el error relativo en estas determinaciones. Para el caso de los grupos de ácido fuerte, este error no debe ser mayor de un 5%. Para los de ácido débil, este porcentaje aumenta (y resulta mucho más difícil de estimar).

<i>Látex</i>	$-\sigma_0$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) <i>ácido fuerte</i>	$-\sigma_0$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) <i>ácido débil</i>
PS1	1.68	0.3
PS2	2.73	0.8
PMMA	1.43	0.3

Tabla 3.5. Densidades de carga para los látex PS1, PS2 y PMMA

3.3.2. *Látex con alta proporción de grupos tipo ácido débil.*

Aunque el procedimiento es idéntico al de los látex anteriores, las gráficas de los sistemas CS1 y CS2 presentan diferencias considerables. Un ejemplo representativo se muestra en la figura 3.11. Para empezar, destaca el hecho de que se necesitan volúmenes mucho mayores de agente valorante, debido probablemente a la alta densidad de grupos procedentes del ácido metacrílico usado en la síntesis. Eso es lo que hace que el punto de inflexión en los datos potenciométricos y el tramo lineal descendente en los conductimétricos (asociados a los grupos sulfato procedentes del iniciador) aparezcan tan desplazados a la izquierda en la gráfica. Además, la derivada del pH sólo presenta un máximo, que coincide con el final del tramo mencionado anteriormente. De ambos puntos singulares se puede estimar que los grupos de naturaleza ácido fuerte confieren una densidad de carga de $-1.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ al látex CS1 y de $-1.74 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ al CS2. Por otra parte, no hay una transición bien definida entre la región en la que se valoran los grupos carboxilo y aquella en la que se tiene exceso de valorante. Esto se debe a que la desprotonación de los grupos tipo ácido débil ocurre de manera gradual con el cambio de pH en el medio. Algo similar se observa en el caso de la retrovaloración: no se puede fijar el punto el que se valora el exceso de OH^- (véase fig 3.12).

3.3.3. *Comportamiento de la carga en función del pH.*

Para calcular cómo depende la densidad de carga superficial del pH se compara la curva pH vs. volumen obtenida para un látex con la curva de un sistema de las mismas características (volumen inicial, volumen de agente valorante...) pero *sin* látex (al que se le denomina *blanco*). Un ejemplo para el caso de la retrovaloración del látex CS2 se muestra en la figura 3.13.

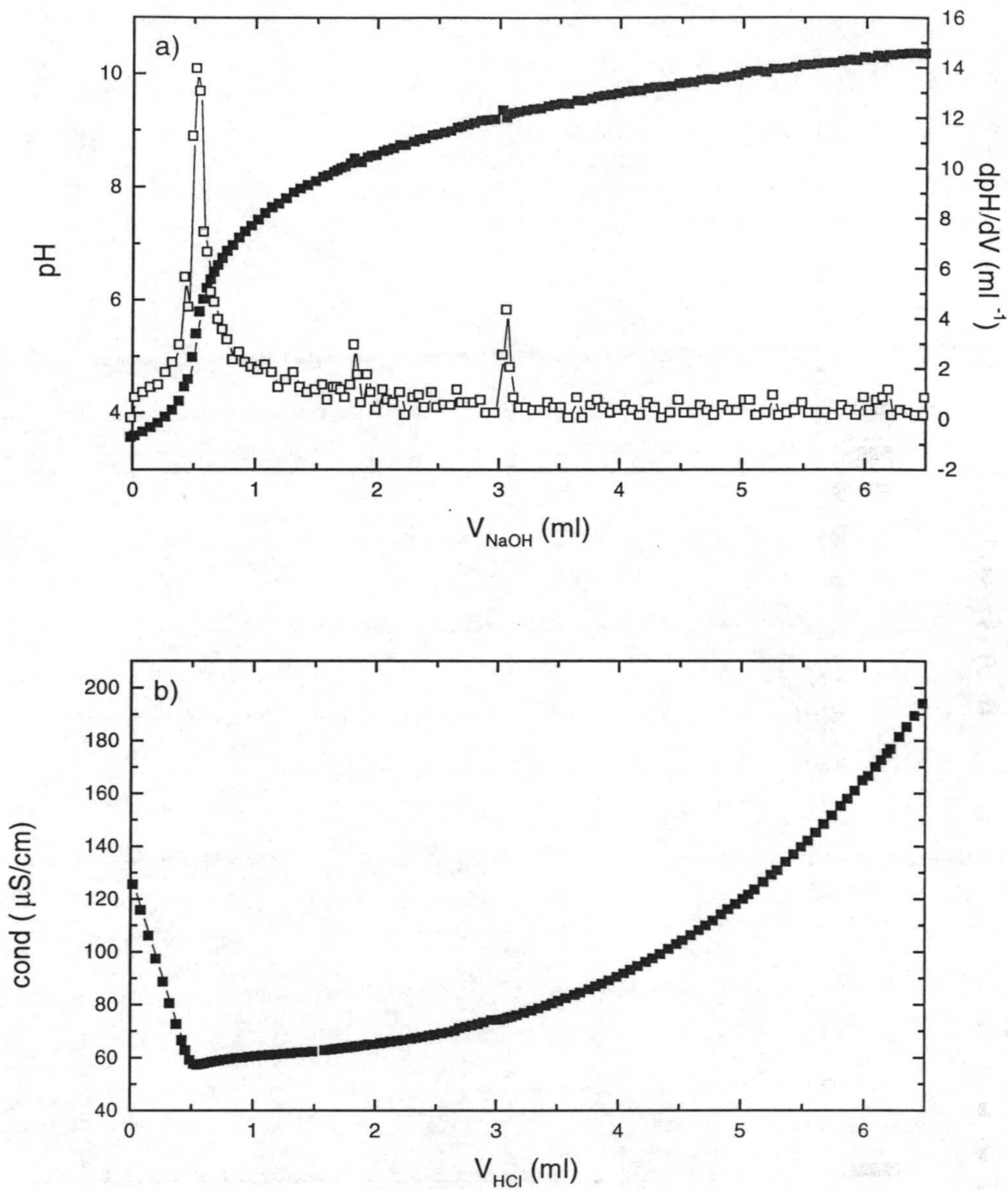


Fig 3.11. Valoraciones potenciométrica (a) y conductimétrica (b) del látex CS2.

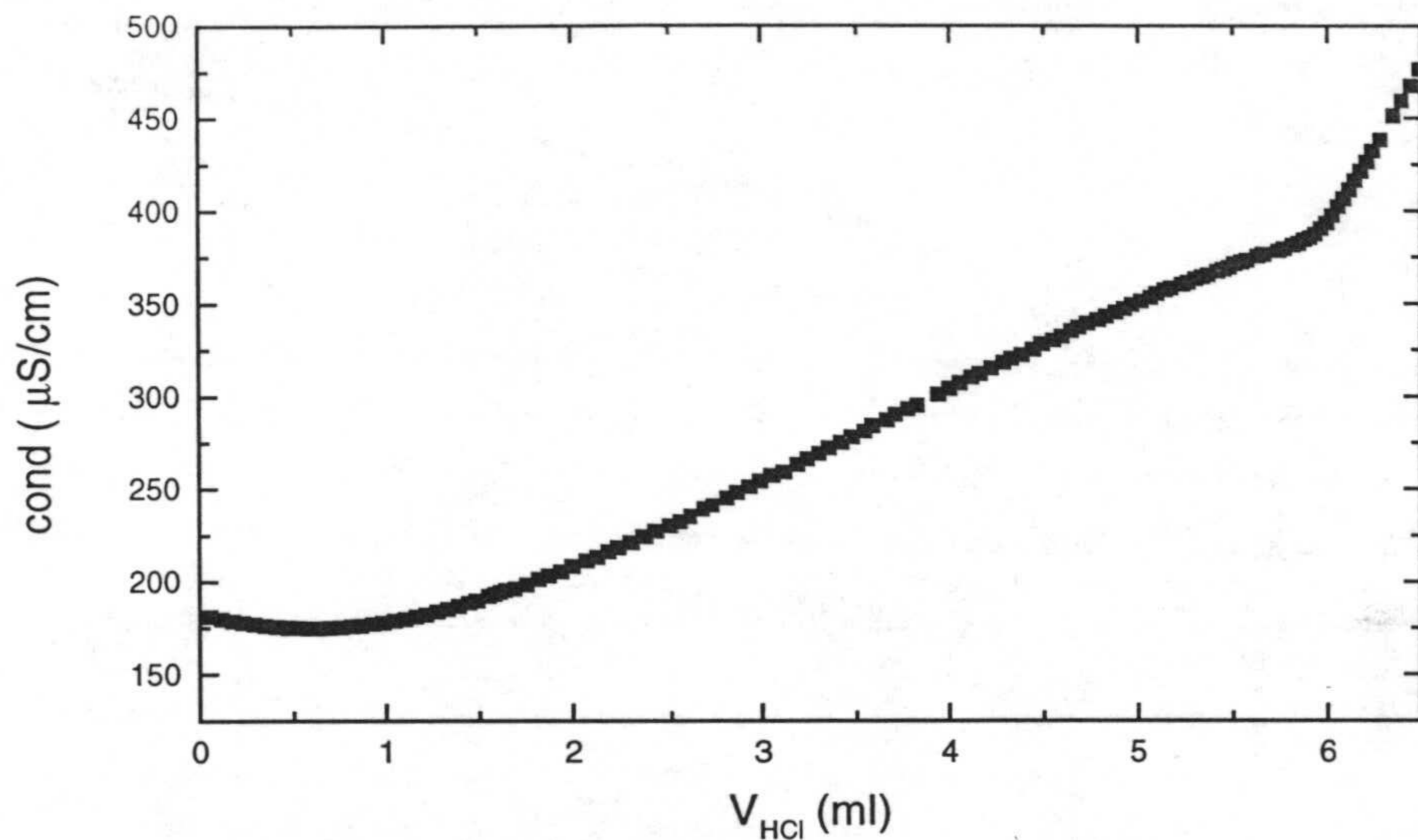


Fig 3.12. Retrovaloración conductimétrica del látex CS2.

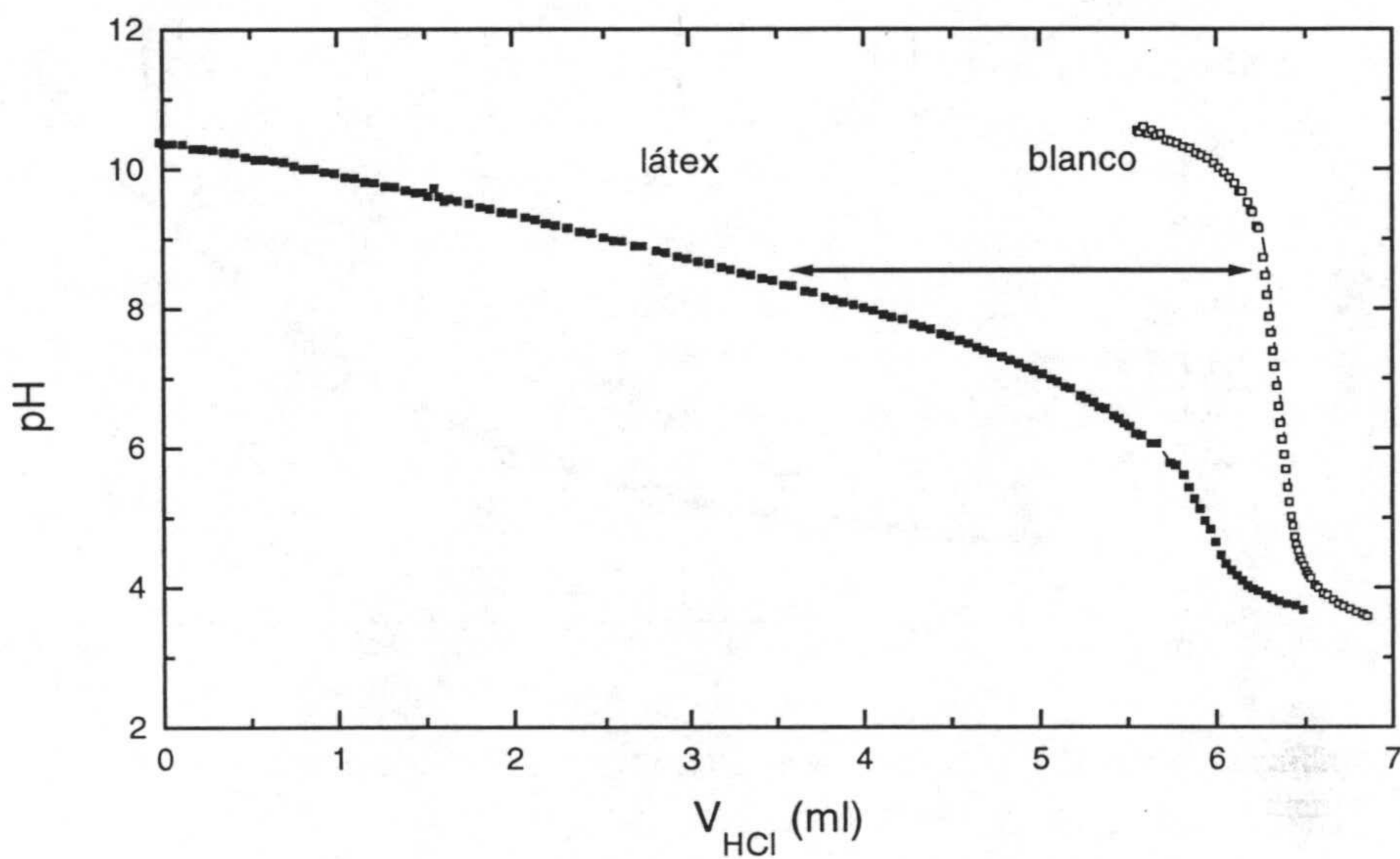


Fig 3.13. Retrovaloración potenciométrica del látex CS2. Los símbolos huecos corresponden al pH de una disolución del mismo volumen original, a la que se ha añadido la misma cantidad de agentes valorante y retrovalorante.

Obsérvese como en la suspensión blanco, pequeñas cantidades de HCl pueden cambiar el pH considerablemente. La diferencia de volumen que se necesita para lograr un pH dado entre la dispersión con látex y el blanco se atribuye precisamente a la existencia de protones en disolución procedentes de la superficie de las partículas. Con sencillos cálculos se llega a la densidad de carga en función del pH, que es lo que se representa en la fig. 3.14 para los cinco látex de este estudio. Como se puede comprobar, los látex PS1, PS2 y PMMA presentan cargas que no varían muy apreciablemente con el pH. Por el contrario, los sistemas CS1 y CS2 aumentan notablemente (en comparación con los otros) cuando el pH aumenta.

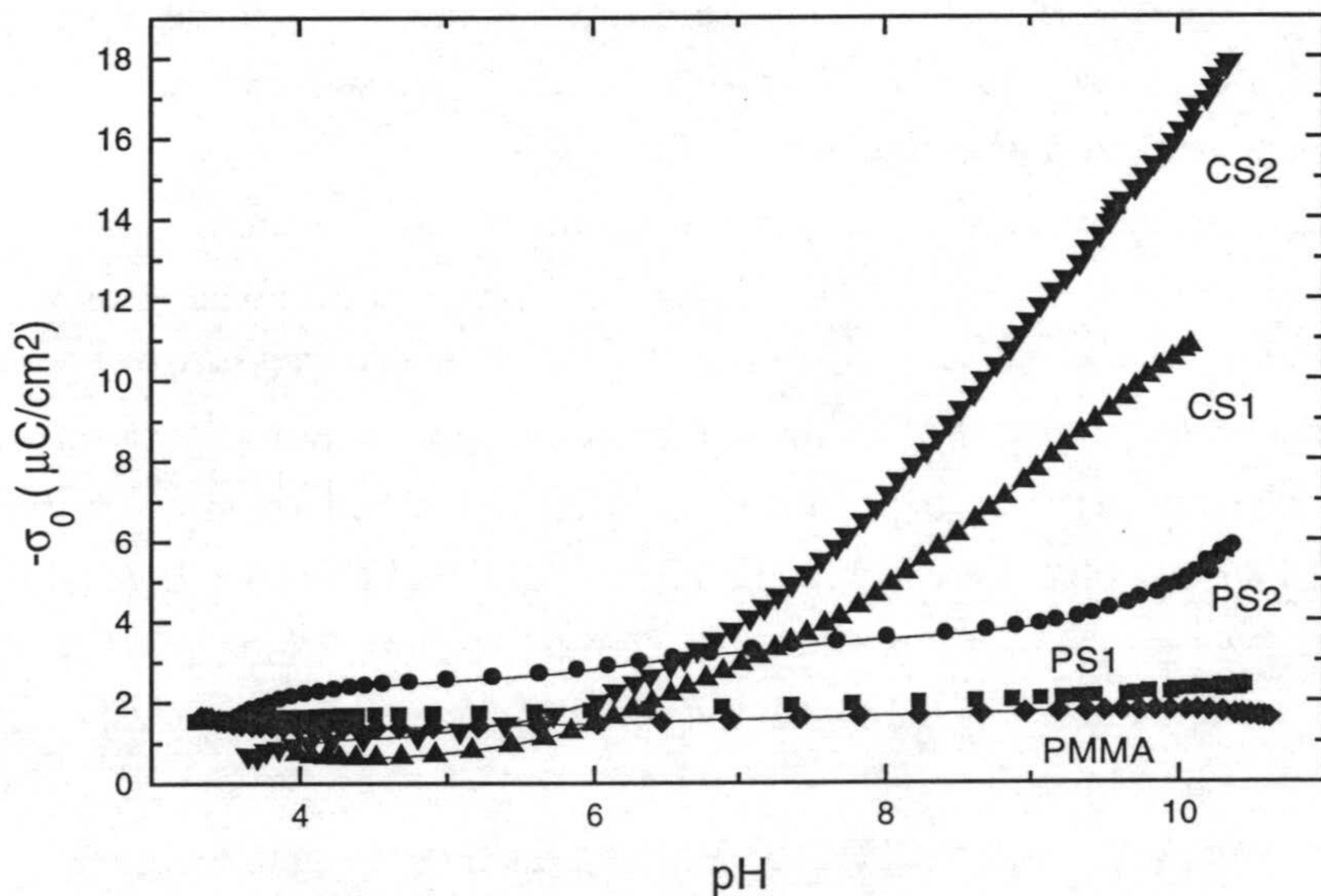


Fig 3.14. Dependencia de la carga con el pH para los látex empleados en este trabajo.

Si en esta gráfica se examinan las densidades de carga para un $\text{pH} \approx 5.5$ se tienen valores muy similares a los que corresponden a grupos procedentes de ácido fuerte (sulfato). Esto no debe sorprender, pues los grupos carboxilo presentan un pK_a del orden de 4.5-5 (*Jacobash 1984, Zwetsloot 1994*).

3.4. Caracterización electrocinética.

3.4.1. La Electrocinética y el potencial ζ .

En la Física de Coloides, se habla de *fenómenos electrocinéticos* cuando se tiene un movimiento relativo de la fase sólida (partículas) con respecto a la fase continua (en la que se extiende la doble capa eléctrica). Los cuatro fenómenos '*clásicos*' que se encierran en esta definición son:

- i) La *electroforesis*. Se refiere al movimiento de partículas coloidales cargadas con respecto a una fase líquida estacionaria como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico externo.
- ii) La *electroósmosis*. El líquido se mueve con respecto a una superficie cargada estacionaria (un capilar, un tabique poroso compuesto por partículas coloidales) como consecuencia de un campo eléctrico externo.
- iii) El *potencial de flujo*. El movimiento del líquido como consecuencia de un gradiente de presión produce un campo eléctrico (o si se prefiere una diferencia de potencial entre los extremos del tabique poroso o el capilar).
- iv) El *potencial de sedimentación*. El movimiento de las partículas como consecuencia de un campo gravitatorio provoca también en este caso una diferencia de potencial.

Aunque las magnitudes experimentales que se manejan en cada uno de estos fenómenos son diferentes, todas ellas se pueden relacionar con el conocido como *potencial ζ* . Cuando se produce el movimiento relativo entre las dos fases, una capa de líquido permanece adherida a la superficie sólida y se mueve con la misma velocidad que ésta. Por tanto, a cierta distancia de la superficie de la partícula debe existir una región frontera que separa el movimiento deslizante de esta capa de líquido con respecto al del seno de la

disolución. Es lo que se denomina superficie (o plano) de cizalladura. Aunque la localización precisa de esta frontera no es bien conocida, se estima que para el caso de partículas con superficies lisas, no debe de encontrarse a mucho más de algunos diámetros moleculares. La situación se complica cuando se contempla la posibilidad de ciertas irregularidades en la superficie de la partícula, como la presencia de cadenas de oligómeros en el caso de las partículas de látex, como consecuencia del proceso de polimerización. (Zimehl et al. 1987). En cualquier caso, se define el potencial ζ como el potencial electrostático que se tiene precisamente en el plano de cizalladura (véase ilustración en el capítulo anterior). Esta magnitud también juega un papel fundamental en las teorías sobre la conductividad, la reología o el comportamiento dieléctrico de las dispersiones coloidales (Russel y Saville 1995, Hiemenz y Rajagopalan 1997). Aunque no existe una conexión general entre esta magnitud y los potenciales que caracterizan la teoría de la estabilidad (como por ejemplo ψ_δ) es evidente que el potencial ζ puede facilitar información muy valiosa sobre la estructura de la parte más interna de la doble capa eléctrica. De hecho, se verá como el comportamiento electrocinético nos proporciona carga *efectivas* que pueden ayudar a entender la formación de estructuras en dispersiones coloidales a baja fuerza iónica.

3.4.2. Movilidad electroforética y cálculo del potencial ζ .

En esta tesis se ha escogido la electroforesis como el fenómeno con el que se estudiará el comportamiento electrocinético de los látex. Cuando se aplica un campo eléctrico E a una suspensión de partícula coloidales cargadas, éstas terminan adquiriendo una velocidad límite v (estacionaria) resultado del equilibrio entre distintas fuerzas. Se define la movilidad electroforética como el cociente

$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad (14)$$

Uno de los primeros trabajos en los que se encontró una relación entre la movilidad y el potencial ζ se debe a Helmholtz y Smoluchowski, que considerando las fuerzas eléctrica y viscosa que actuaban sobre un elemento de fluido para el caso $\kappa a \gg 1$ llegaron a que

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (15)$$

Por otra parte, si se considera el caso en que $\kappa a \ll 1$ (partícula puntual) se igualan las fuerzas eléctrica y viscosa que actúan sobre la partícula y se tiene en cuenta la relación entre potencial y carga (véase por ejemplo la ecuación (6) del capítulo 2 identificando el potencial superficial con ζ) se llega a la conocida ecuación de Hückel

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{3\eta} \quad (16)$$

Ahora bien, como el líquido que rodea la partícula tiene carga de signo opuesto a ésta, tiende a moverse en sentido contrario, oponiéndose por tanto a su movimiento. Henry fue capaz de introducir la fuerza asociada a este efecto (conocida como *retardo electroforético*) para el caso de potenciales pequeños, estableciendo así el *punte* entre los resultados de Hückel y Smoluchowski

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{3\eta} f_1(\kappa a) \quad (17)$$

donde $f_1(\kappa a)$ es una función que varía entre 1 y 1.5 (Henry 1948). Pero aún se puede incluir el conocido como *efecto de relajación*. Obsérvese que en ninguna de estas teorías, a parte del potencial ζ , aparecen otros parámetros relacionados con la estructura de la parte interna de la doble capa (como el

potencial difuso, o la distancia a la que se encuentra el plano de cizalladura). Pero también habría que tener en cuenta que ante un campo eléctrico externo, la doble capa de una partícula esférica pierde su simetría. Debido a la desigual distribución de la atmósfera iónica en torno a la partícula, se tiene un campo eléctrico opuesto al externo que también se opone al movimiento de la partícula. Una teoría que incluye estas cuatro contribuciones a la fuerza que actúa sobre una partícula cargada sin restricciones sobre los valores de κa o de ζ es la de O'Brien y White. La deformación de la doble capa se incluye a través de parámetros relacionados con la movilidad iónica (como el coeficiente de arrastre adimensional m). Pero en ninguno de estos casos se contempla la posibilidad de conducción iónica entre la superficie de la partícula y el plano de cizalladura. Semenikhin y Dukhin desarrollaron una teoría válida para dobles capas delgadas ($\kappa a > 1$) en la que se incluía este efecto (Semenikhin y Dukhin 1975) ciertos parámetros como el potencial difuso o la razón entre los coeficientes de difusión de los contraiones en las proximidades de la superficie y en el seno de la disolución. Esta teoría eleva (en algunos casos considerablemente) los valores de potencial ζ que se extraen a partir de la movilidad (Ortega Vinuesa 1995, Hidalgo Álvarez et al. 1996). Sin embargo, también hay autores que concluyen que la teoría de O'Brien y White es capaz de explicar los resultados experimentales por sí sola (Vorwerk et al. 1999), e incluso niegan la presencia de la conducción entre la superficie y el plano de cizalladura (Russel et al. 1995, Midmore et al. 1996).

También merece la pena señalar el efecto puede tener la inclusión de las interacciones entre los pequeños iones en la teoría, como han señalado algunos investigadores (Lozada Cassou et al. 1999). Esto se ha conseguido precisamente modificando la teoría de O'Brien y White original mediante un modelo primitivo (como el que se analizó en el primer capítulo) y la aproximación HNC. Al considerar un electrolito 1:1, los cambios no son muy significativos. Sin embargo, para uno de tipo de 2:2 esta teoría predice ciertos fenómenos que no se pueden explicar con la teoría clásica, como una inversión en signo de la movilidad al aumentar la carga.

3.4.3. Comportamiento electrocinético: Efecto de la fuerza iónica y el pH.

El dispositivo (comercial) utilizado para la medida de movilidades electroforéticas es el Zeta-Sizer 4, de Malvern Instruments. Está formado por un ordenador, un correlador y una unidad óptica. Ésta última consta de

- una *célula*, formada por un capilar de cuarzo de 4 mm de diámetro y dos electrodos en sus extremos. El capilar se encuentra sumergido en un baño de termostatación.

- un *láser* de Helio-Neón de 633 nm de longitud de onda. El haz que procede de él se desdobla en dos que se cruzan en un determinado punto de la célula. Incluso en ausencia de partículas, una solución electrolítica muestra el fenómeno de electroósmosis al aplicar un campo externo (debido a la carga que adquieren las paredes de la célula). Por tanto, la velocidad de las partículas que se mide en realidad es una superposición de la velocidad que corresponde a su movilidad y la del flujo electroosmótico. Pero como el líquido está atrapado en la célula, el flujo que se produce en las proximidades de las paredes da lugar a un contraflujo por el centro de la misma. (Hiemenz y Rajagoplan 1997). Existe por tanto una región en la que ambos se cancelan, y es precisamente en ese punto en el que se deben cruzar los haces láser.

- un *fotomultiplicador* que recoge la luz dispersada

La misión del correlador es la de calcular la función de autocorrelación. En realidad, los fundamentos de esta técnica son muy similares a los expuestos anteriormente para la determinación de tamaño mediante dispersión dinámica de luz. La única diferencia es que las partículas poseen una velocidad debida al campo externo. Esa velocidad modifica el espectro en frecuencias de luz dispersada de una manera determinada. Pero de nuevo interesa, por razones técnicas, medir en el dominio del tiempo. Se puede encontrar más información sobre las funciones de correlación y el funcionamiento de este dispositivo en la Tesis Doctoral del Prof. José Callejas Fernández.

Para hacer las medidas de movilidad a un determinado pH o a una cierta fuerza iónica, se tomaban tres muestras del látex diluido en esas condiciones y se hacían tres medidas (al menos) para cada una de las muestras. Las medias y los errores se calcularon por tanto a partir de nueve valores (como mínimo) de movilidad. Antes de llevar a cabo estas series de medidas, fue necesario averiguar cuál era la concentración mínima de partículas para cada látex para el funcionamiento óptimo del dispositivo. Si la concentración de partículas es demasiado baja, no llegan suficientes cuentas al fotomultiplicador como para obtener una buena función de autocorrelación. Los resultados, por tanto, no son muy fiables. Para estos sistemas, se necesitaban concentraciones que oscilaban entre $5 \cdot 10^{10}$ partículas/ml (para el PS2) y $3 \cdot 10^{11}$ partículas/ml (en el caso del PS1). La temperatura se fijó en 25°C. Para el estudio en función del pH se utilizaron tampones cuya fuerza iónica era de 2 mM aproximadamente. En el caso del estudio en función de la concentración de electrolito, se usó KBr (sin tampón).

La movilidad (cambiada de signo) para los látex empleados en este trabajo en función del logaritmo de la concentración de electrolito se representa gráficamente en la figura 3.15. Como se puede apreciar, para cuatro de los cinco sistemas (PS1, CS1, CS2, PMMA), $-\mu_e$ decrece al aumentar la concentración de electrolito. Este comportamiento parece estar de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman (al menos en un análisis puramente cualitativo), pues al aumentar la fuerza iónica (y por tanto κa) el potencial en las proximidades de la superficie descendería de manera notable. Pero curiosamente, contrasta fuertemente con el comportamiento que se suele encontrar en la literatura: la movilidad (en valor absoluto) presenta un máximo en función de la concentración de electrolito (*Hidalgo Álvarez et al. 1992, Seebergh y Berg 1995, Tuin et al. 1996, Midmore et al. 1996, Ortega Vinuesa 1995, El Gholazouri 1999* y otros citados en *Hidalgo Álvarez et al. 1996*).

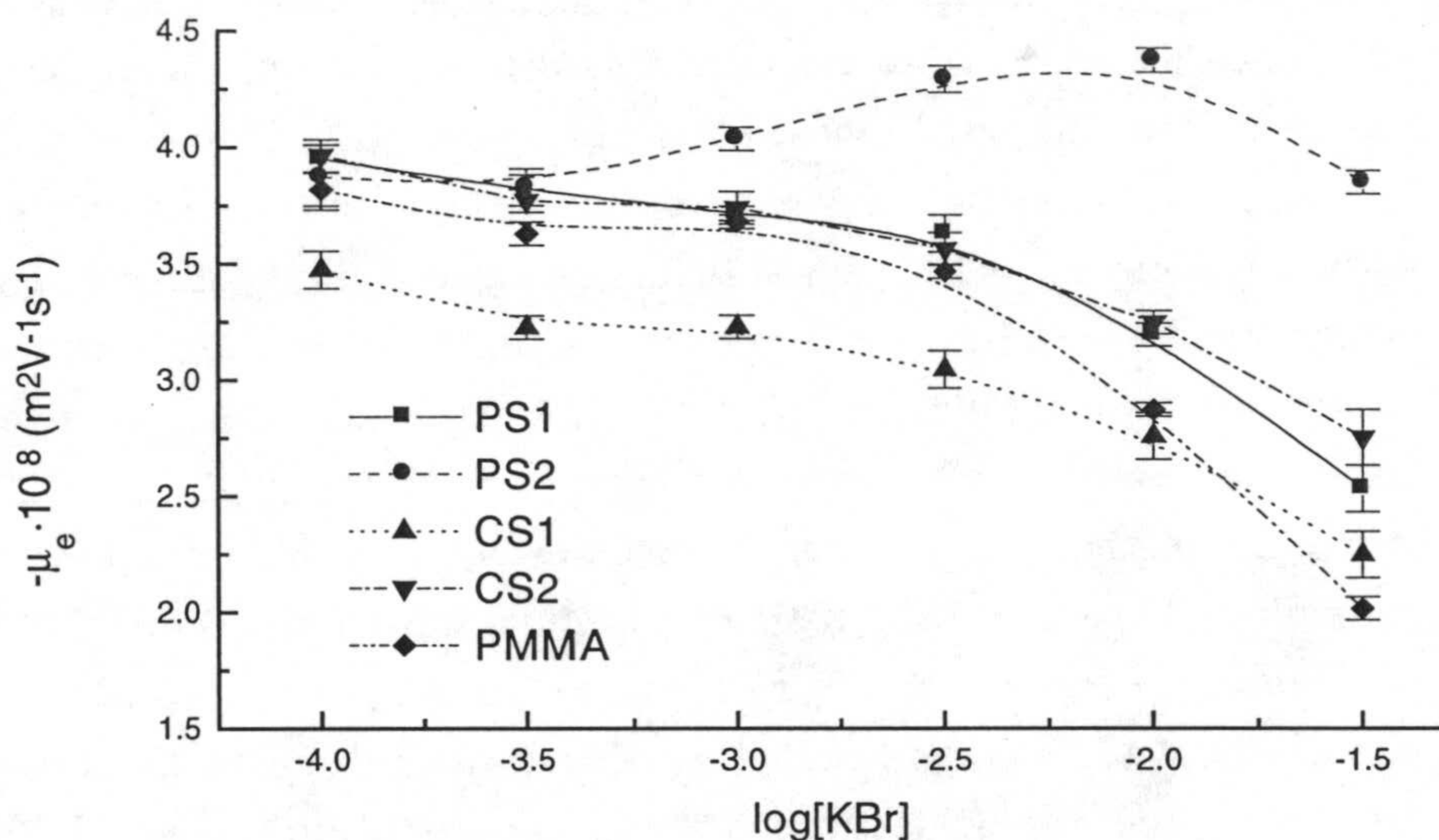


Fig 3.15. Movilidad electroforética en función de la concentración de KBr para los látex PS1, PS2, CS1, CS2 y PMMA.

Algunos autores defienden que ese máximo de la movilidad en valor absoluto se corresponde también con un máximo del potencial ζ , que podría estar causado por diversos mecanismos, como por ejemplo la existencia de cadenas poliméricas flexibles en la superficie del látex (o cierta rugosidad) o la adsorción preferencial de coiones (*Verdegan y Anderson 1993, Seebergh y Berg 1995, Zukoski y Saville 1986, Tuin et al. 1996*). En otras ocasiones, se piensa que el máximo en la movilidad no implica un máximo en ζ . Éste puede ser monótono si se utilizan correctamente las teorías de conversión (*Midmore 1996*). En cualquier caso, aún hoy en día no se tiene una teoría o modelo sencillo capaz de explicar todos los resultados.

Los potenciales ζ se han calculado usando la teoría de O'Brien y White. Tal y como se ha señalado, esta teoría no contempla la conducción entre la superficie y el plano de cizalladura. Podían haberse incluido también

resultados obtenidos a partir de la teoría de Semenikhin y Dukhin. Sin embargo, la restricción para dobles capas delgadas ($\kappa a > 25$) no lo hizo posible, pues en este caso los látex eran excesivamente pequeños. El programa de cálculo que se utilizó fue uno adquirido por el Departamento de Física Aplicada.

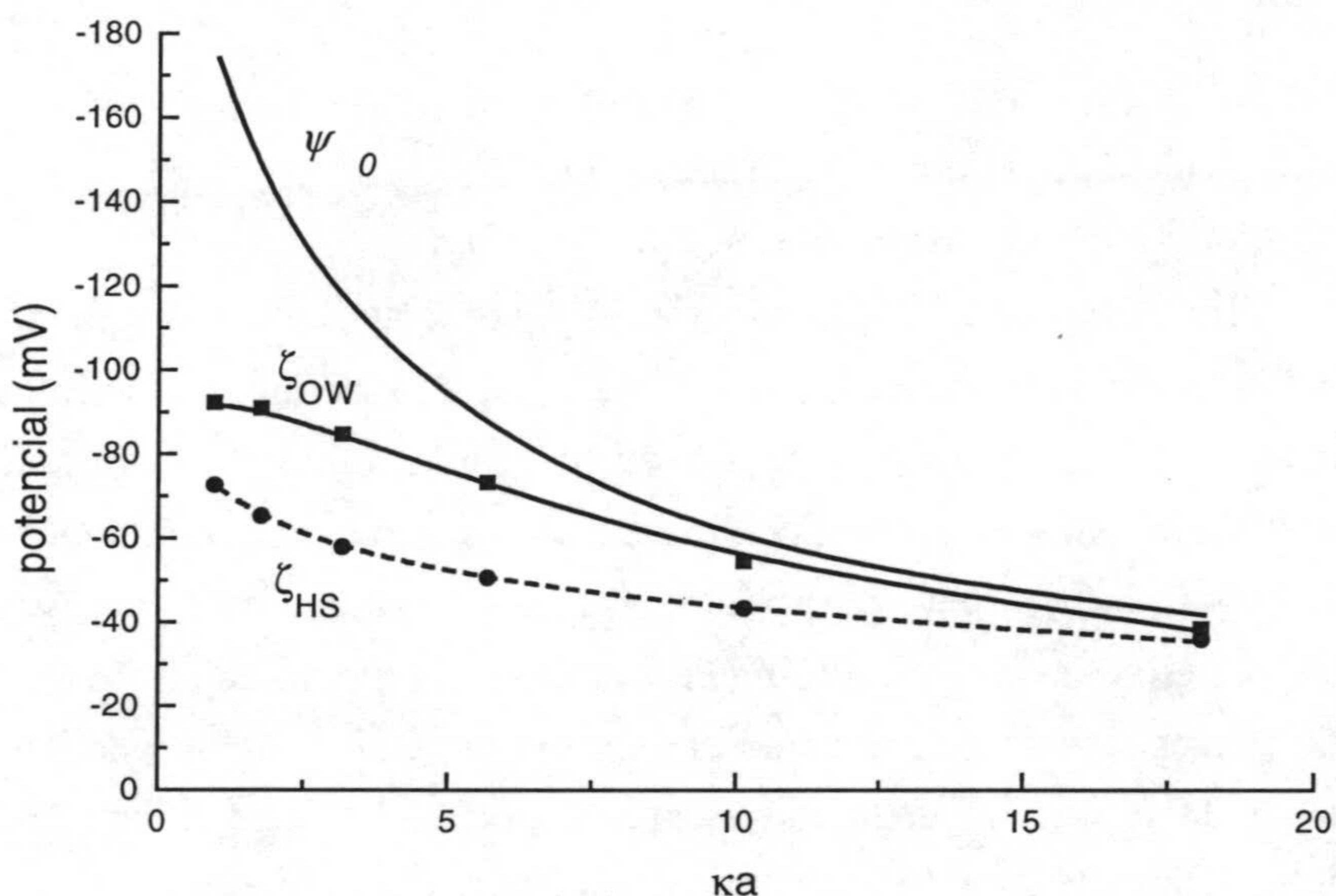


Fig 3.16. Potencial ζ calculado mediante las teorías de Helmholtz-Smoluchowski (ζ_{HS}) y O'Brien y White (ζ_{OW}) para el látex PS1. La línea continua es el potencial superficial calculado como se indica en el texto.

En la figura 3.16 se muestra el potencial ζ para uno de los látex calculado mediante las teorías de Helmholtz-Smoluchowski y la de O'Brien y White. Como cabría esperar, la teoría de O'Brien y White proporciona un valor más alto (en valor absoluto) de potencial ζ al incluir el efecto de deformación de la doble capa, pero estas diferencias se reducen cuando aumenta el radio electrocinético (κa). En la figura también se muestra el

potencial superficial calculado a partir del valor de σ_0 del látex PS1 y la relación entre potencial y carga superficiales (para un electrolito de tipo z:z)

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k T \kappa}{ze} \left[2 \sinh(\Psi_0 / 2) + \frac{4}{\kappa a} \operatorname{tgh}(\Psi_0 / 4) \right] \quad (18)$$

con la que se comete un error menor del 5% siempre que $\kappa a > 0.5$ (Russel y Saville 1995). Como se puede comprobar el potencial ζ tiende a ese valor para valores altos de radio electrocinético, pero resulta ser considerablemente menor cuando κa disminuye.

En la figura 3.17 se muestran los potenciales ζ calculados para todos los látex estudiados usando la teoría de O'Brien y White. Como la movilidad no presentaba máximo en cuatro de los casos, tampoco el potencial ζ lo hace. Sólo para el látex PS2 parece encontrarse una cierta ausencia de monotonía en μ_e , pero que prácticamente desaparece en la conversión a ζ . Aunque en este trabajo no se ha encontrado un modelo capaz de explicar por qué estos sistemas no presentan el máximo *anómalo* y otros si lo hacen, si ha de señalarse que la densidad de carga superficial parece tener influencia en dicho comportamiento. En particular, los látex que se han empleado presentan densidades de carga pequeñas (en las condiciones en las que se realizaron estas medidas). El Gholabzouri *et al.* han puesto de manifiesto la importancia de este parámetro para explicar el comportamiento electrocinético *modelo* de coloides poliméricos en una serie de estudios entre movilidad electroforética y potencial de flujo (El Gholabzouri 1998 y 1999). Así, los látex con $|\sigma_0| \leq 3.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tendrían un comportamiento electrocinético *modelo* en distintos aspectos. Por ejemplo, para esos sistemas el potencial ζ determinado en tabiques porosos y dispersiones diluidas mediante técnicas electrocinéticas diferentes coinciden.

Otra manera de interpretar estos datos electrocinéticos es mediante el cálculo de lo que se conoce como densidad de carga *electrocinéticamente transportada* σ_{el} . Ésta comprenderá la carga de la partícula más la que se

encuentra entre esta superficie y la de la partícula (y que probablemente tendrá un signo opuesto). σ_{el} es el valor de esta carga por unidad de superficie. Si se supone que el radio de la superficie de cizalladura es prácticamente igual al de la esfera, σ_{el} puede calcularse con ayuda de una expresión como la (18) si el potencial superficial se sustituye por el potencial ζ . Los valores así calculados se muestran en la figura 3.18.

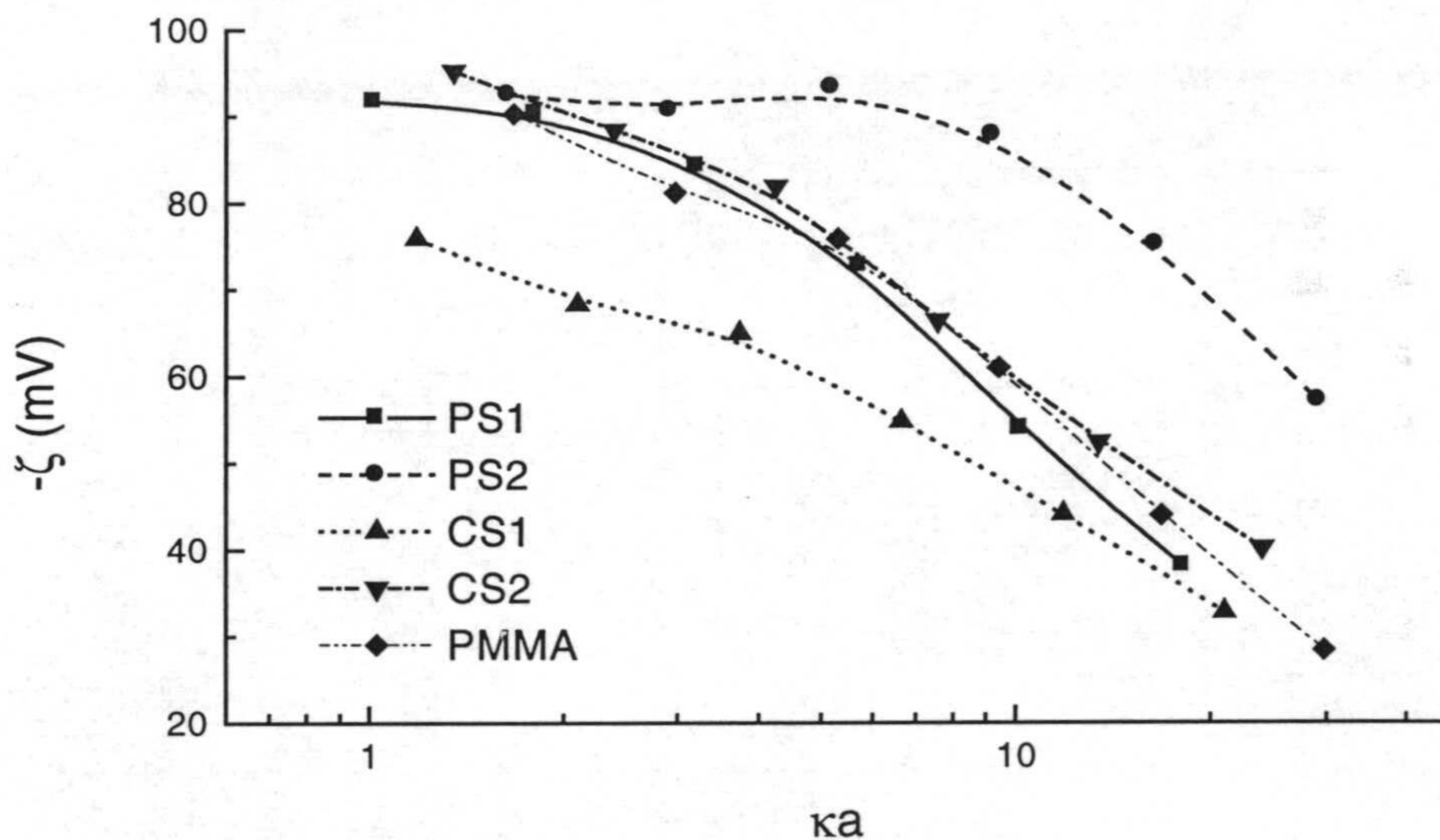


Fig 3.17. Potencial ζ calculado mediante la teoría O'Brien y White para los látex de este estudio.

En el caso de los látex PS1, PS2 y PMMA (cuya carga superficial no variaba mucho), se encuentra que la densidad de carga electrocinéticamente transportada tiende al valor σ_0 aproximadamente. Esto también lo han encontrado para látex con grupos sulfato otros investigadores, al menos para densidades de carga no muy elevadas (Midmore 1988, El Gholabzouri 1998), y está obviamente relacionado con el hecho de que el potencial ζ tiende al superficial cuando aumenta la fuerza iónica. Además tiene una

explicación relativamente sencilla desde un punto de vista cualitativo. Al aumentar la concentración de sal en el medio, es más probable que los coiones se acerquen a la superficie de la partícula (ya que la carga está fuertemente apantallada). Estos coiones neutralizarían los contraiones que se encuentran entre la partícula y el plano de cizalladura, de manera que la carga neta encerrada por éste sería aproximadamente la que transporta la partícula.

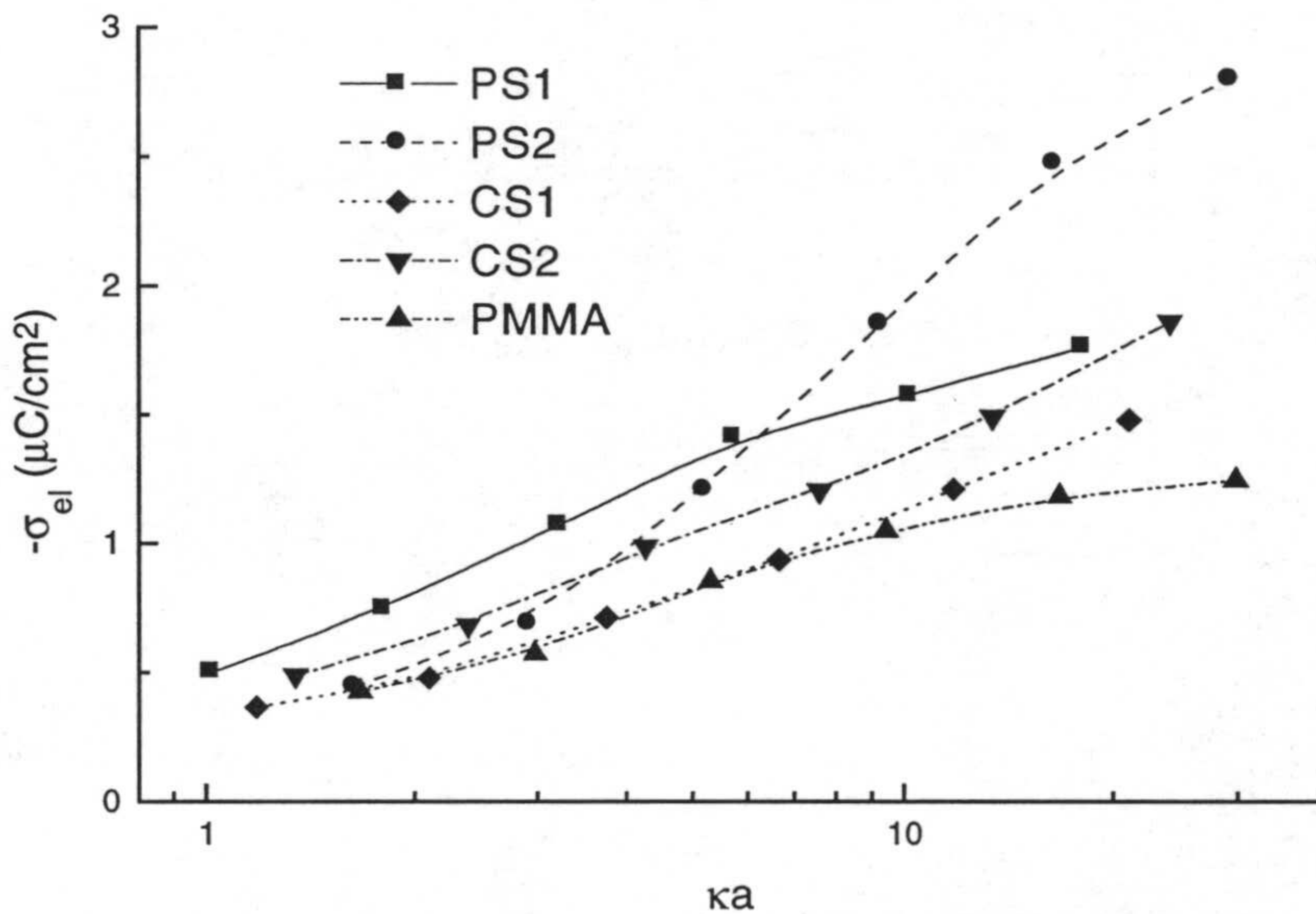


Fig 3.18. Carga electrocinéticamente transportada en función del radio electrocinético para los látex de este estudio.

Cuando la concentración de sal descende, también lo hace $-\sigma_{el}$, ya que entonces la mayoría de los iones presentes entre las superficies de la partícula y de cizalladura tendrían carga de signo opuesto a la del látex. Como se verá posteriormente, este descenso jugará un papel muy importante para interpretar ciertos resultados.

Para tratar de explicar esta disminución de la carga a baja fuerza iónica (poca concentración de electrolito) se podría recurrir alguno de los modelos que se han presentado con anterioridad brevemente. En concreto, sería posible calcular la distancia (δ) que hay que alejarse de la superficie para tener un potencial electrostático igual a ζ utilizando un *modelo de Gouy-Chapman*, pero sin la aproximación de Debye-Hückel. Para eso, se puede resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann tal y como se indica en uno de los capítulos posteriores. Un ejemplo de los resultados que así se obtienen se muestra en la figura para el látex PS1 (utilizando la densidad de carga superficial que se aparece en la tabla 3.5).

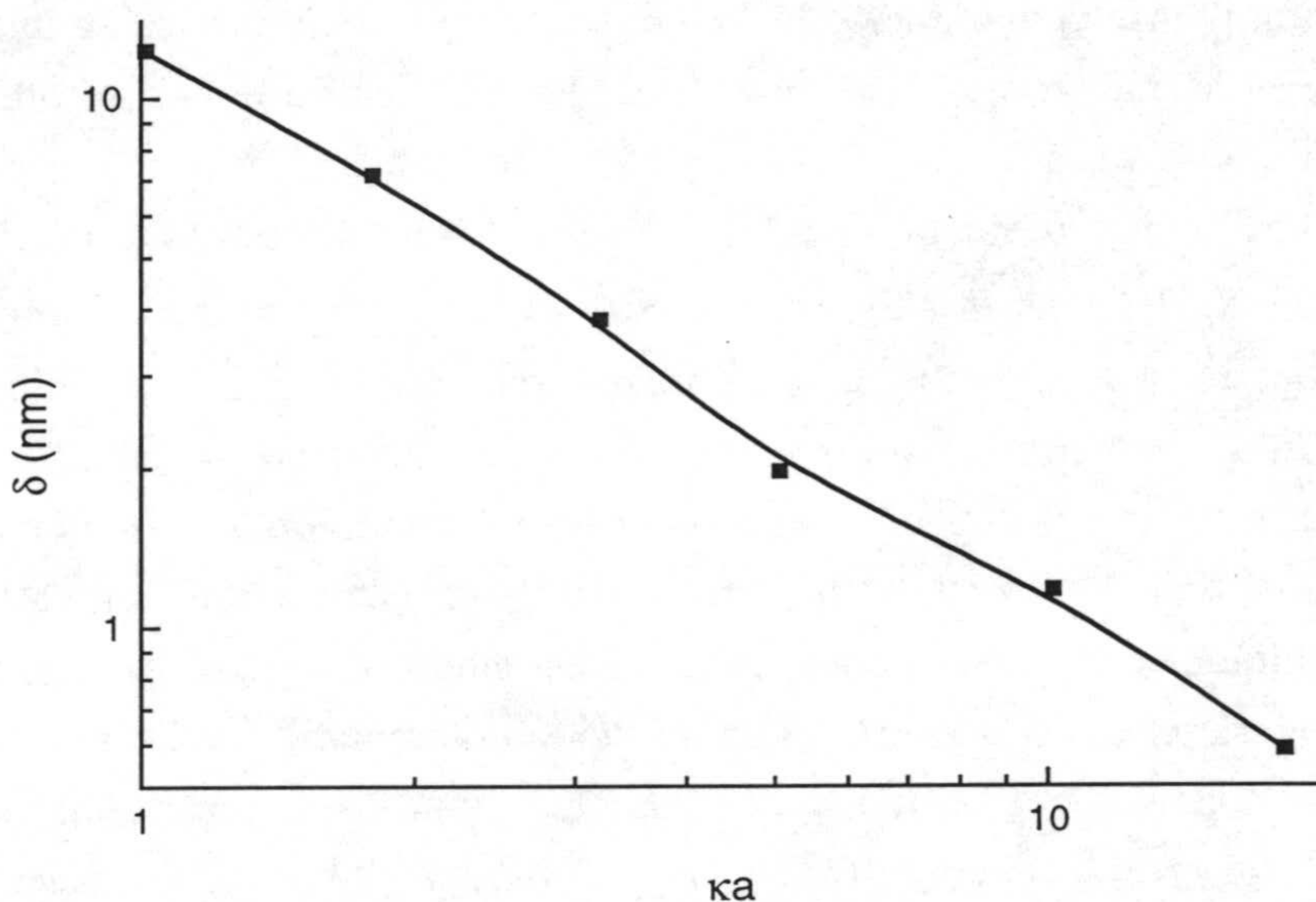


Fig 3.19. Distancia entre el plano de cizalladura y la superficie de la partícula (δ) en función de ka para el látex PS1.

Como se puede comprobar según estos cálculos, la distancia que separa el plano de cizalladura de la superficie podría llegar a ser de hasta 12 nm. Para explicar este resultado, que en principio no deja de ser sorprendente, podría recurrirse al modelo de la capa '*peluda*' (mencionado anteriormente). Según esta teoría, las cadenas poliméricas con extremos

cargados estarían colapsadas sobre la superficie a alta fuerza iónica, pero cuando ésta se redujese notablemente se extenderían debido a la repulsión electrostática. Esta extensión alejaría de manera considerable el plano de cizalladura, disminuyendo así la magnitud del potencial ζ y de la carga electrocinéticamente transportada. Sin embargo, también habría de esperarse una reducción del coeficiente de difusión D , asociado a él, un aumento del tamaño *hidrodinámico*. Pero esto no se observa, mediante dispersión dinámica de luz, para estos látex. Otros autores han señalado también ciertos fallos de esta teoría (*Elimelech y O'Melia 1990, Verdegan y Anderson 1993*).

Pero también sería posible el uso de otros modelos y teorías. Por ejemplo, podría contemplarse la adsorción de co- y contraiones en una capa de Stern de manera que la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann habría que llevarla a cabo ahora con un cierto potencial difuso, que variaría con el radio electrocinético (κa). Así se obtendrían diferentes potenciales ζ sin necesidad de variar la distancia δ . Sin embargo, sería necesario introducir un número no pequeño de parámetros que regularan el fenómeno de adsorción (número de sitios por unidad de superficie y constantes de equilibrio tanto para los coiones como para los contraiones). Un ejemplo de esta serie de cálculos se da en el trabajo de Verdegan y Anderson ya citado. En cualquier caso, este modelo también ha sido criticado. Las fuerzas que dan lugar a esa adsorción física no son bien comprendidas aún, y se llega a ciertas conclusiones difíciles de explicar, como la insensibilidad de la movilidad al tipo de coion (*Midmore y Hunter 1988*) y el hecho de que la contribución química a las constantes de adsorción no parece depender del medio en que se realizan las experiencias (*Verdegan y Anderson 1993*). Todos estos resultados parecen sugerir que no es nada fácil la tarea de explicar el comportamiento electrocinético con modelos sencillos, de pocos parámetros ajustables.

La movilidad para los cinco sistemas en función del pH se muestra en la figura 3.20. Se puede destacar que, por encima de un cierto pH (aproximadamente 5.5), la movilidad de todos los látex permanece prácticamente constante. Los valores de $-\mu_e$ por debajo de 5.5 descienden

(aunque poco para el PS2). Sin embargo, ha de tenerse en cuenta que en esas condiciones, estos sistemas mostraban cierto grado de agregación. Esto se pudo detectar gracias a que el Zeta-Sizer puede determinar también tamaños mediante dispersión dinámica de luz. Por tanto, el análisis de las medidas en esas condiciones se vuelve más difícil. La mencionada constancia de la movilidad no sorprende en el caso de los látex PS1, PS2 y PMMA, ya que su densidad de carga superficial es la misma. Pero sí llama la atención cuando se analizan los látex CS1 y CS2, cuya densidad de carga aumenta extraordinariamente con el pH (fig 3.14).

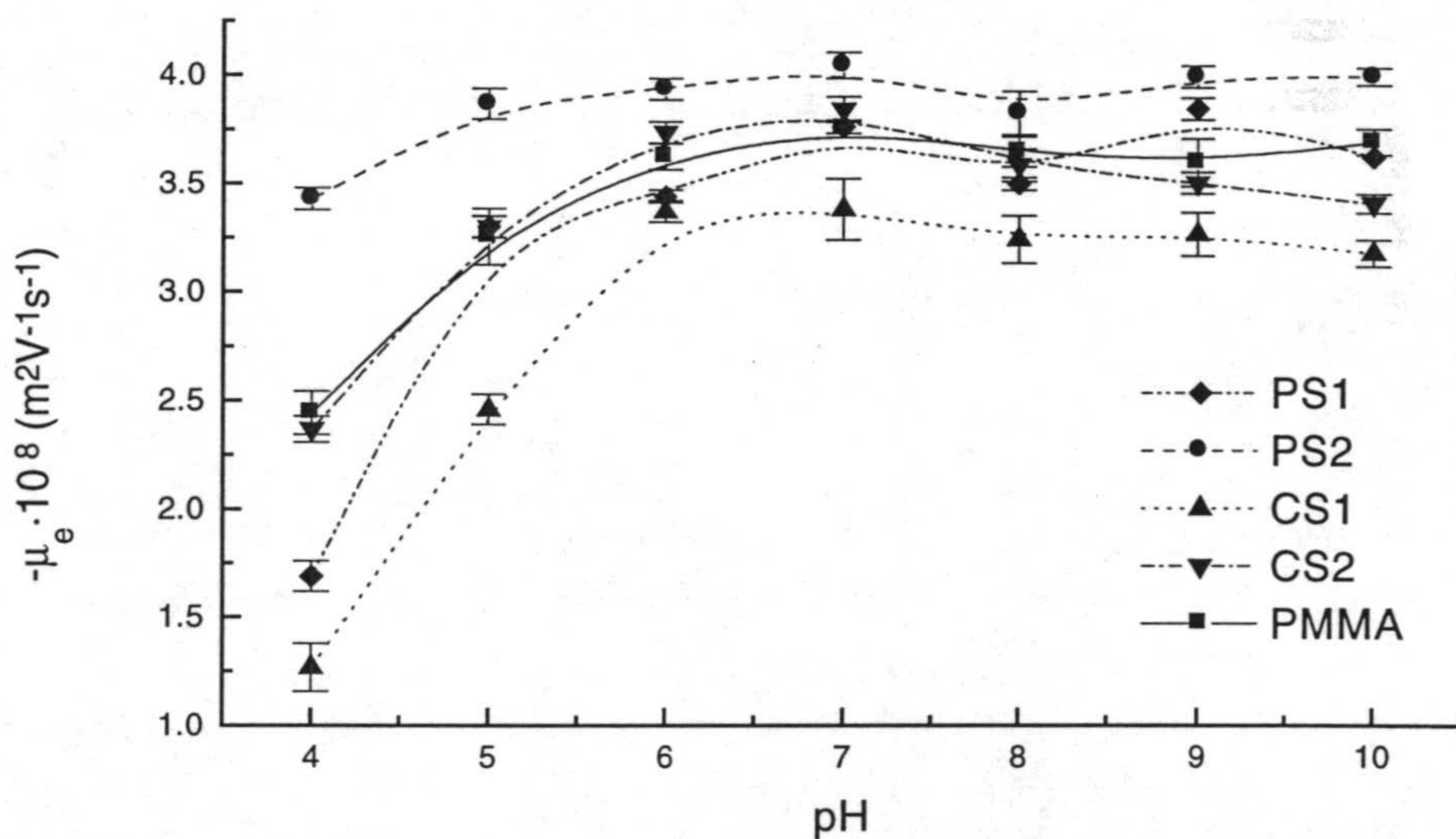
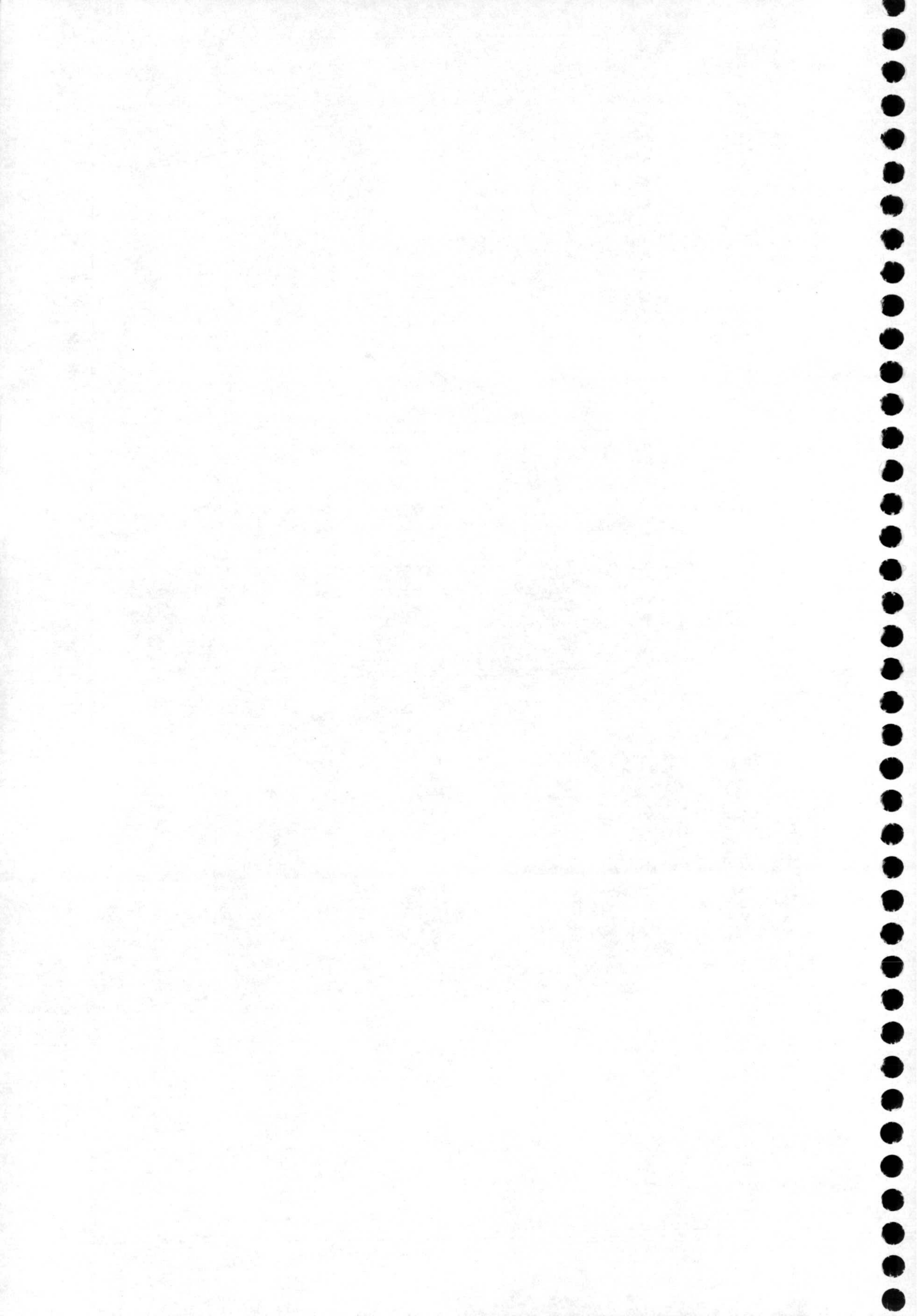
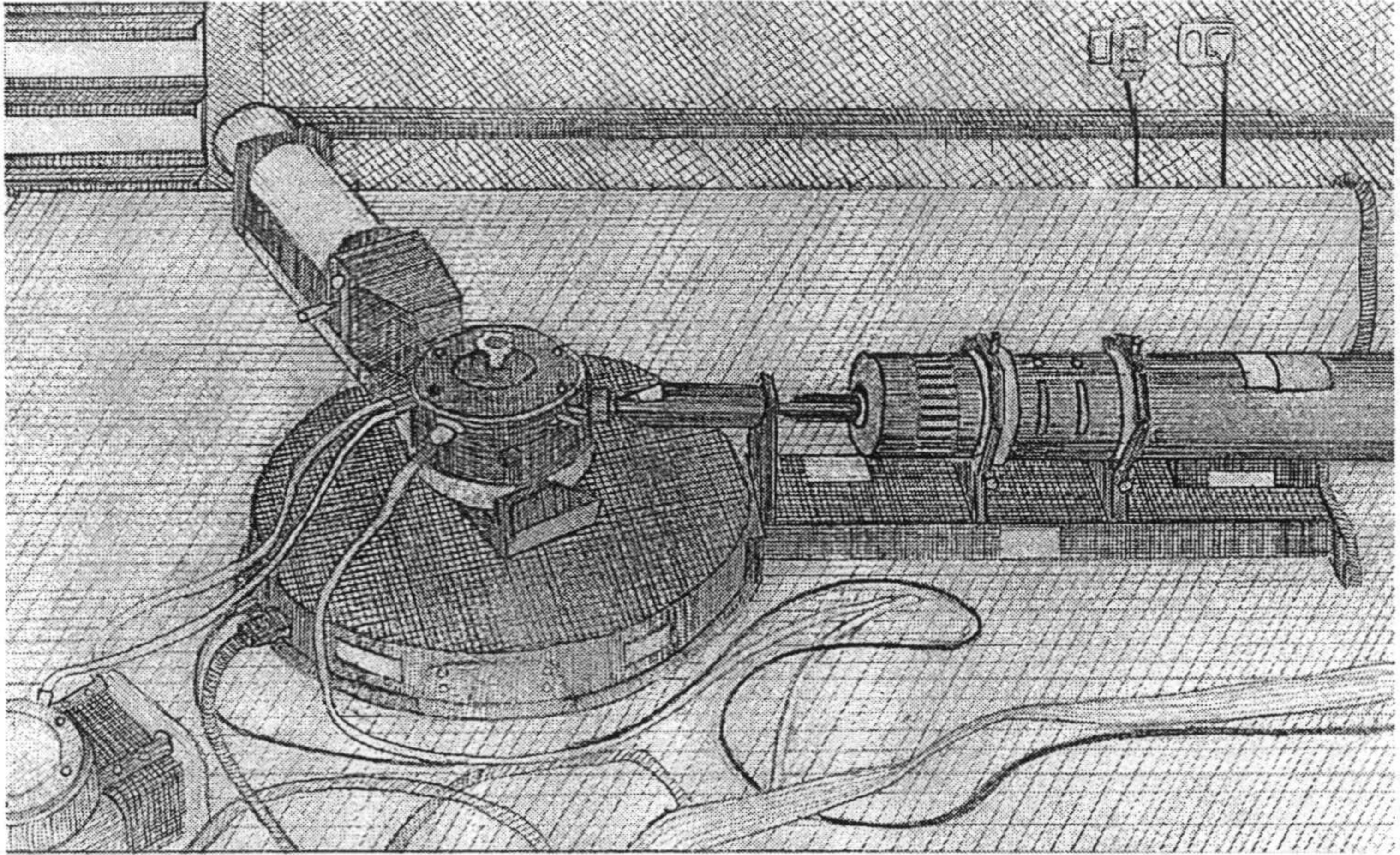


Fig 3.20. Movilidad electroforética en función del pH para los látex PS1, PS2, CS1, CS2 y PMMA.

Resultados similares han sido encontrados por otros autores (Ortega Vinuesa 1995). Esta insensibilidad de la movilidad a la carga del látex resulta difícil de explicar con un modelo clásico (Gouy-Chapman), pues si se mantiene constante ka y aumenta la carga, aumenta también el potencial superficial. ¿Se traduce esto en un aumento de potencial ζ ? Si así fuese, la movilidad

debería aumentar. Pero esto no se observa. Como se verá en lo que sigue, la respuesta a esta cuestión podría no estar muy alejada de la que se intentará dar a la pregunta que se planteó en la introducción de este trabajo.





Dispositivo empleado para las experiencias de dispersión de luz.

Determinación de factores de estructura mediante dispersión de luz.

Como se indicó en la introducción y en el primer capítulo, la ordenación espacial de las partículas de una dispersión coloidal podría describirse con la función $g(r)$, que a su vez guardaba una estrecha relación con la energía potencial de interacción entre las partículas. Con algunas técnicas es posible la determinación experimental *directa* de esta función (Kepler y Fraden 1994, Crocker y Grier 1996, Carbajal Tinoco et al. 1996). Sin embargo también se puede utilizar el denominado *factor de estructura* $S(q)$, que no es más que la transformada de Fourier de la función $g(r)$ (salvo constantes multiplicativas y aditivas), y puede determinarse mediante experiencias de dispersión de radiación electromagnética. Si el tamaño de las partículas coloidales es el apropiado, es posible emplear incluso la luz.

En este capítulo, se mostrarán los factores de estructura que se obtienen con los látex que se han caracterizado mediante experiencias de dispersión estática de luz. Muchas de las muestras se prepararán en medio acuoso, pero también se presentarán algunos resultados en mezclas alcohol-agua que, además de ser en sí mismas experiencias novedosas, contribuirán a la discusión que se realizará en capítulos posteriores. Previamente, se hará una breve descripción de la teoría de la dispersión de radiación electromagnética por una esfera, que permitirá entender el significado físico del factor de estructura. Así mismo, se analizará la relación que existe entre esta función y $g(r)$. En una segunda sección se abordarán los detalles experimentales de esta técnica. Aunque en principio pueda parecer que es sencilla, ha de tenerse un cuidado especial con ciertos aspectos y limitaciones de este método experimental (algo que normalmente no se suele indicar de manera clara en los artículos que se publican sobre el tema).

4.1. Luz dispersada por una suspensión de partículas coloidales.

4.1.1. Algunos conceptos.

En un experimento típico de dispersión de luz, la muestra (en este caso la dispersión coloidal) se ilumina con un haz de luz (normalmente láser) y se analiza la intensidad que alcanza un detector colocado de tal manera que la dirección que define éste y la muestra forma un cierto ángulo con respecto a la dirección del haz incidente (véase ilustración 4.1). Asociado a la radiación incidente se encuentra un vector de ondas \vec{k}_i , cuya magnitud viene dada por $q_i = 2\pi n_0 / \lambda_0$ (n_0 es el índice de refracción en el que se propaga la onda y λ_0 la longitud de onda en el vacío). Por otra parte, la radiación dispersada se caracteriza por un vector de ondas \vec{k}_d (del mismo módulo prácticamente). La diferencia entre estos dos vectores

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (1)$$

recibe el nombre de *vector de dispersión* y puede demostrarse muy fácilmente que su módulo viene dado por

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin(\theta / 2) \quad (2)$$

Obsérvese que su inversa tiene dimensiones de longitud, y si se trabaja en el espectro visible se tienen valores típicos de decenas y centenas de nanómetros (dependiendo también del ángulo). Si se desea obtener información mediante un experimento de dispersión de luz, las heterogeneidades en la muestra deben tener tamaños comparables a este parámetro. Por tanto, es posible llevar a cabo experiencias de dispersión de luz cuando se trabaja con sistemas mesoscópicos.

También es conveniente señalar que estas experiencias se pueden clasificar en dos categorías:

- en una lo que se hace es promediar la intensidad que llega al detector durante tiempos muy largos. Se habla entonces de dispersión *estática* de luz.
- en la otra, se estudia la intensidad en intervalos de tiempo muy cortos (comparando con los que caracterizan la difusión de las partículas), de manera que se trata con las fluctuaciones que ésta experimenta más que con su valor medio. Se obtiene entonces información sobre las denominadas propiedades *dinámicas* del sistema, por lo que se hace referencia a este tipo de experiencias con el término *dispersión dinámica de luz*.

En este trabajo se tratará fundamentalmente con la primera categoría, aunque en la Física de Coloides las dos son ampliamente utilizadas. Como ejemplo, ya se ha visto en el capítulo anterior la aplicación de la dispersión dinámica para determinar tamaños o medir movilidades electroforéticas.

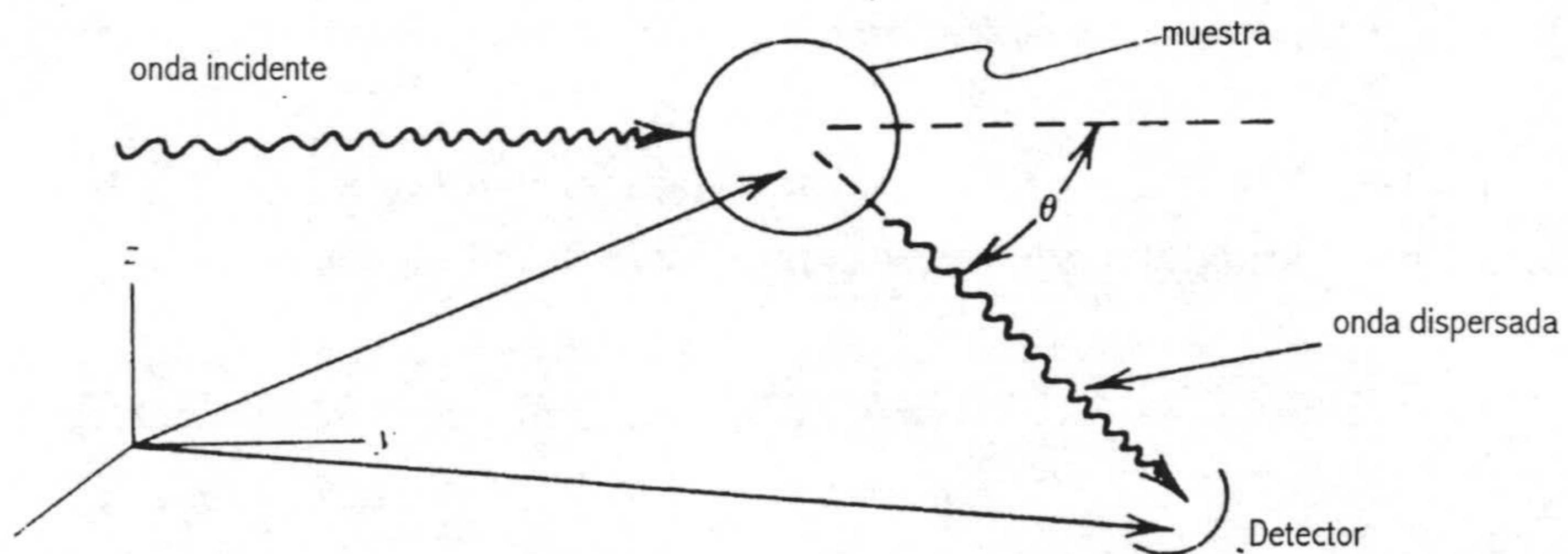


Fig 4.1. Experiencia típica de dispersión de luz.

El problema de la dispersión de la luz podría tratarse desde un punto de vista histórico. Así, sus orígenes se encontrarían ligados a un problema que se remonta a principios del milenio y que intentó responder Alhazen de Basra: ¿por qué es azul el cielo?. Pero no fue hasta el último cuarto del siglo anterior, cuando se consiguió una respuesta gracias a los trabajos de Lord Rayleigh, que en 1881 desarrolló una teoría de dispersión de luz para

partículas esféricas pequeñas (comparadas con la longitud de onda de la radiación incidente). Debye (en 1915) amplió esta teoría para partículas no esféricas cuyo tamaño podía ser comparable a dicha longitud de onda, pero siempre que su índice de refracción no fuera muy diferente al del medio. Para eso, dividió la partícula en volúmenes muy pequeños y supuso que cada uno de ellos se comportaba como un dispersor Rayleigh. Otro físico (Gans) hizo también pequeñas aportaciones a esta teoría, que terminó conociéndose por las iniciales de sus autores (RGD). El problema de una partícula de tamaño arbitrario se debe afrontar directamente a partir de la solución de las ecuaciones de Maxwell. Mie fue capaz de llevar a cabo esta tarea para el caso de una partícula esférica en 1908. Sin embargo, en este trabajo se ha preferido presentar un desarrollo general (sin restricciones de forma y/o tamaño) a partir del cual sea posible llegar a los anteriores y que además se hace directamente para un sistema de partículas.

4.1.2. El problema electromagnético.

Considérese una onda electromagnética plana que incide sobre una suspensión coloidal y cuyo vector campo eléctrico viene dado por

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp\{i[\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t]\} \quad (3)$$

El campo en cualquier punto de la suspensión se calcula gracias a las ecuaciones de Maxwell

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{aligned} \quad (4)$$

donde \vec{B} , \vec{H} y \vec{D} son los vectores inducción magnética, intensidad de campo magnético y desplazamiento eléctrico. También son necesarias las ecuaciones constitutivas del medio

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \hat{\epsilon} \cdot \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu_0 \vec{H}\end{aligned}\tag{5}$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y $\hat{\epsilon}$ es el tensor permeabilidad dieléctrica, que también puede ser función de la posición. Si se toma el rotacional en la primera de las ecuaciones de Maxwell, y se tiene en cuenta la segunda y las ecuaciones constitutivas se llega a

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \hat{\epsilon} \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}\tag{6}$$

Esta ecuación se puede resolver factorizando el campo eléctrico en una parte temporal y otra espacial. La ecuación para ésta última sería

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \omega^2 \hat{\epsilon} \cdot \vec{E}\tag{7}$$

(se sobrentiende que \vec{E} hace referencia en lo que sigue sólo a la parte espacial de la solución). Si se aplica la transformada de Fourier

$$\vec{E}(\vec{k}) = \int d^3r \vec{E}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})\tag{8}$$

la ecuación (7) se escribe como

$$[k^2 \hat{I} - \vec{k}\vec{k}] \cdot \vec{E} = \mu_0 \omega^2 \int d^3r \hat{\epsilon} \cdot \vec{E}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})\tag{9}$$

Sumando en ambos lados de la igualdad $-\mu_0\omega^2\varepsilon_F\int d^3r\vec{E}(\vec{r})\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})$ (donde por ε_F designa en este desarrollo la constante dieléctrica del fluido) y teniendo en cuenta que $k_i = \sqrt{\mu_0\omega^2\varepsilon_F}$ se tiene

$$\left[\left(\frac{k^2}{k_i^2}-1\right)\hat{I}-\frac{\vec{k}\vec{k}}{k_i^2}\right]\cdot\vec{E}(\vec{k})=\sum_{j=1}^N\int_{V_j}d^3r\frac{\hat{\varepsilon}-\varepsilon_F\hat{I}}{\varepsilon_F}\cdot\vec{E}(\vec{r})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (10)$$

Obsérvese que al realizar la integral de (9) se ha tenido en cuenta que el integrando es nulo fuera del volumen de las partículas. La sumatoria se extiende, por tanto, a las N partículas que constituyen la suspensión.

El siguiente paso sería despejar la transformada del campo eléctrico que aparece en (10). Eso equivale a calcular el inverso del operador que actúa sobre él. Sin embargo, este operador no tiene inversa cuando $k=\pm k_i$. Para evitar ese problema se suma a k_i una pequeña cantidad imaginaria $i\alpha$ (que físicamente equivale a introducir una pequeña absorción) de manera que el operador que aparece en (10) se obtiene como un paso al límite cuando α tiende a 0

$$\left[\left(\frac{k^2}{k_i^2}-1\right)\hat{I}-\frac{\vec{k}\vec{k}}{k_i^2}\right]\cdot\vec{E}(\vec{k})\equiv \lim_{\alpha\rightarrow 0}\left[\left(\frac{k^2}{(k_i+i\alpha)^2}-1\right)\hat{I}-\frac{\vec{k}\vec{k}}{(k_i+i\alpha)^2}\right]\cdot\vec{E}(\vec{k}) \quad (11)$$

Aplicando el inverso de este operador, al que se designará por $k_i^2\hat{T}_\alpha(\vec{k})$, la ecuación (10) se transforma en

$$\vec{E}(\vec{k})=k_i^2\hat{T}_\alpha(\vec{k})\cdot\sum_{j=1}^N\int_{V_j}d^3r\frac{\hat{\varepsilon}-\varepsilon_F\hat{I}}{\varepsilon_F}\cdot\vec{E}(\vec{r})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (12)$$

Antes de proseguir haciendo cambios para obtener expresiones más operativas, es necesario tener en cuenta lo siguiente. Si el medio fuese completamente homogéneo (no hubiese partículas), esta ecuación conduciría a que la transformada del campo eléctrico es nula, y el campo $\vec{E}(\vec{r})$ también lo sería. Pero eso no es totalmente cierto, porque lo que se tendría en ese caso es la onda plana (3), cuya transformada sería

$$\vec{E}(\vec{k}) = (2\pi)^3 \vec{E}_0 \delta(\vec{k} - \vec{k}_i) \quad (13)$$

que es nula, excepto cuando $\vec{k} = \vec{k}_i$. Se puede comprobar que en ese caso, (13) también es solución de (10) si se tiene en cuenta que \vec{E}_0 y \vec{k}_i son perpendiculares. Por tanto, no debe olvidarse que en un punto el campo que se tiene es suma del incidente (cuya transformada es nula casi por *doquier*) más el dispersado (cuya transformada vendría dada por (12)). Si se escribe $\vec{E}(\vec{r})$ como la transformada inversa

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r' \vec{E}(\vec{k}') \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}) \quad (14)$$

y por otra parte se hace el cambio de coordenadas $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_j$ (donde \vec{r}_j identifica la posición de la partícula j) en la integral de volumen que aparece en (12), se tiene finalmente

$$\vec{E}(\vec{k}) = \frac{k_i^2}{(2\pi)^3} \hat{T}_\alpha(\vec{k}) \cdot \sum_{j=1}^N \int d^3k' \hat{B}_j(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{E}(\vec{k}') \exp\{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_j\} \quad (15)$$

donde se define el tensor

$$\hat{B}_j(\vec{k}' - \vec{k}) = \int_{V_j} d^3r' \frac{\hat{\epsilon} - \epsilon_F \hat{I}}{\epsilon_F} \exp\{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_j\} \quad (16)$$

conocido como *amplitud de dispersión* de la partícula j . Las ecuaciones (15) y (16) son la solución *formal* del problema electromagnético que se ha planteado. Para calcular el campo habría de procederse de la siguiente manera. En primer lugar, habría que calcular las amplitudes de dispersión para cada una de las partículas. Después se debería aplicar la ecuación (15) de manera iterativa: se propone una solución para $\vec{E}(\vec{k}')$, se opera con ella en el segundo miembro de (15) y como resultado se obtiene otra propuesta para $\vec{E}(\vec{k}')$ con la que se volvería a comenzar. En la práctica, se toma como aproximación de orden cero el campo incidente (cuya transformada viene dada por (13)), con lo que al sustituir en (15) se tiene una aproximación de primer orden (conocida también como aproximación de Born)

$$\vec{E}(\vec{k}) = k_i^2 \hat{T}_\alpha(\vec{k}) \cdot \sum_{j=1}^N \hat{B}_j(\vec{k}_i - \vec{k}) \cdot \vec{E}_0 \exp\{-i(\vec{k}_i - \vec{k}) \cdot \vec{r}_j\} \quad (17)$$

Pero este procedimiento, como se puede imaginar, es extremadamente laborioso. Por tanto tiene especial interés saber hasta qué orden habría que llegar en este procedimiento iterativo para que no haya diferencias apreciables entre una iteración y la siguiente. En particular, sería deseable saber cuando es posible quedarse en el primer orden, lo que equivaldría físicamente a considerar que las partículas sólo dispersan el campo incidente (lo que también se conoce como *dispersión simple*). Si se desea contemplar la dispersión que una partícula produce de la radiación procedente de otra (*dispersión múltiple*), sería necesario llevar el procedimiento iterativo más allá. A partir de los trabajos de Dhont sobre dispersión múltiple (Dhont 1983) se puede demostrar, que para partículas esféricas, sería suficiente el primer orden si

$$\frac{1}{3} \left(\frac{2\pi\alpha}{\lambda} \right)^3 \left| \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_f} \right| \ll 1 \quad (18)$$

donde ϵ_p es la constante dieléctrica de las partículas. Tal y como señala el propio autor de esa serie de trabajos, esta condición (que es necesaria pero no suficiente) resulta ser muy parecida a la de la teoría RGD.

Pero aún quedan un par de operaciones para llegar al campo en el espacio de posiciones $\vec{E}(\vec{r})$, que son tomar el límite cuando α tiende a 0 y realizar la transformada inversa de Fourier de la solución que se extrae de (17). Una aproximación que suele hacerse y que simplifica notablemente los cálculos es que la distancia que separa la muestra del detector (r) es mucho más grande que r' . El resultado final que se tiene (Dhont 1996) para el caso particular del vector de onda dispersada \vec{k}_d es

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{k_i^2}{4\pi} \frac{\exp\{ik_i r\}}{r} \left[\hat{I} - \frac{\vec{k}_d \vec{k}_d}{k_i^2} \right] \cdot \sum_{j=1}^N \hat{B}_j(\vec{k}_i - \vec{k}_d) \cdot \vec{E}_0 \exp\{-i(\vec{k}_i - \vec{k}_d) \cdot \vec{r}_j\} \quad (19)$$

Obsérvese como estas magnitudes dependen del vector de dispersión. Pero la magnitud que se detecta experimentalmente es la intensidad, que se puede obtener a partir del campo como

$$I(\vec{q}, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} |\vec{E} \cdot \vec{n}_d|^2 \quad (20)$$

donde \vec{n}_d es un vector unitario en la dirección de polarización de la luz detectada. Se ha incluido el tiempo t para hacer énfasis en que se trata de la intensidad dispersada por una determinada configuración de partículas. Si se

trabaja en modo estático lo que se tiene es una media en tiempo que en virtud de la hipótesis ergódica se puede sustituir por un promedio en configuraciones. Además, se va suponer que se tienen partículas esféricas e isótropas, de manera que los tensores amplitud de campo adquieren la forma $\hat{B}(\vec{q}) = B(\vec{q})\hat{I}$. Se llega entonces a que

$$I(\vec{q}) = \frac{I_0 k_i^4}{(4\pi r)^2} (\vec{n}_i \cdot \vec{n}_d)^2 \sum_{i,j=1}^N B_i(\vec{q}) B_j^*(\vec{q}) \langle \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} \rangle \quad (21)$$

donde \vec{n}_i es un vector unitario en la dirección de polarización del haz incidente e $I_0 = \sqrt{\epsilon_F / \mu_0} E_0^2 / 2$.

4.1.3. Conceptos de factor de estructura y factor de forma.

Para introducir el concepto de factor de estructura, considérese en principio un sistema de partículas idénticas. Entonces se podría escribir que (de acuerdo con la ecuación (21)) la intensidad dispersada *por unidad de volumen* satisface

$$I(q) = I_0 \frac{k_i^4}{(4\pi r)^2} (\vec{n}_i \cdot \vec{n}_d)^2 \rho |B(q)|^2 S(q) \quad (22)$$

donde

$$S(q) \equiv N^{-1} \sum_{i,j=1}^N \langle \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} \rangle \quad (23)$$

recibe el nombre de *factor de estructura*. La suma que aparece en (23) la podemos descomponer en N términos para los que $i=j$ y $N(N-1)$ para los que $i \neq j$. En este último caso, se supone que el promedio es idéntico para cualquier par de partículas de manera que

$$S(q) = 1 + (N - 1) \langle \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\} \rangle \quad (24)$$

El promedio sobre todas las configuraciones puede hacerse con la densidad de probabilidad reducida que se definió en el capítulo 1 (véase ecuación (2)), por lo que queda

$$S(q) = 1 + N^{-1} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \rho^{(2/N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\} \quad (25)$$

mientras que para un sistema isótropo se tiene

$$S(q) = 1 + N^{-1} \int d^3r_1 \int d^3r_{12} \rho^2 g(r_{12}) \exp\{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{12}\} \quad (26)$$

de manera que finalmente se llega a

$$S(q) = 1 + \rho \int d^3r g(r) \exp\{i\vec{q} \cdot \vec{r}\} \quad (27)$$

donde se han suprimido los subíndices para facilitar la notación. Esta relación pone de manifiesto que el factor de estructura no es más que una simple transformada de Fourier de la función $g(r)$, lo que aclara el origen de su nombre. Por tanto, esta función guarda la *misma* información que $g(r)$ sobre la ordenación espacial de las partículas de la muestra (aunque en otro 'formato'). La expresión (27) también debe sufrir pequeños cambios si se desea que sea más operativa. Como $g(r)$ tiende a 1 cuando r tiende a infinito, surgen problemas desde un punto de vista numérico al tratar de integrar. Para evitarlos, se suma y se resta 1 al integrando de (27), por lo que queda

$$S(q) = 1 + \rho \int d^3r (g(r) - 1) \exp\{i\vec{q} \cdot \vec{r}\} + (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q}) \quad (28)$$

El primer término está bien *definido* desde el punto de vista de las aplicaciones numéricas. El segundo es nulo excepto cuando se considera como dirección de observación la del haz incidente (algo que no se hace en la práctica). Además, se suele aprovechar también la isotropía para reducir la integral tridimensional a una unidimensional, llegando a

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^\infty r \operatorname{sen}(qr) \{g(r) - 1\} dr \quad (29)$$

Obsérvese que si se tiene un sistema sin ordenación espacial ($g(r)=1$) el factor de estructura resulta ser igual a la unidad. Con esta idea, es conveniente recuperar la expresión de la intensidad de luz dispersada por una sistema de partículas coloidales (ecuación (22)). Se define el *factor de forma* como

$$P(q) \equiv \frac{|B(q)|^2}{|B(0)|^2} \quad (30)$$

Es muy fácil comprobar que el denominador de esta definición es, para una partícula esférica de ε constante, $(4\pi)^{-2} V_p^2 (m^2 - 1)^2$ (donde V_p es el volumen de las partículas) por lo que

$$I(q) = \left[I_0 \frac{k_i^4}{(4\pi)^2 r^2} (\vec{n}_i \cdot \vec{n}_d)^2 V_p^2 (m^2 - 1)^2 \right] \rho P(q) S(q) \quad (31)$$

Todo lo que está entre corchetes se puede considerar como un parámetro que no depende de q pero en el que se incluye información sobre la radiación incidente (intensidad, polarización, longitud de onda), la distancia entre la muestra y el detector, y ciertas características de las partículas (volumen, índice de refracción relativo al medio m). En particular se destaca la dependencia con λ^{-4} , y con el cuadrado del volumen de las partículas. Para

una muestra sin correlación entre las partículas $S(q)$ sería 1, por lo que se puede decir que el factor de forma contendría la dependencia en q en lo que a partículas aisladas se refiere. En la aproximación RGD, el factor de forma para partículas esféricas es

$$P(q) = 9 \left[\frac{\text{sen}(qa) - qa \cos(qa)}{(qa)^3} \right]^2 \quad (32)$$

Cuando las partículas son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de, se tiene que qa tiende a 0 y $P(q)$ a 1. Por tanto, para el caso de un sistema en que las partículas se mueven independientemente unas de otras no se tendría dependencia con q . Se estaría en lo que se conoce como dispersión Rayleigh.

¿Cómo se extienden estos conceptos a una suspensión en la que haya partículas de p clases (o especies) diferentes? En ese caso la ecuación (21) se reescribe como

$$I(\vec{q}) \propto \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_l} B_k(\vec{q}) B_l^*(\vec{q}) \langle \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^k - \vec{r}_j^l)\} \rangle \quad (33)$$

donde N_k y N_l son el número de partículas de las especies k y l respectivamente (los subíndices y superíndices k y l se reservan para las clases). Para cada pareja de especies se define un factor de estructura *parcial*

$$S_{kl}(q) = N^{-1} \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_l} \langle \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^k - \vec{r}_j^l)\} \rangle \quad (34)$$

De manera análoga a como se hizo para partículas idénticas, se puede demostrar que

$$S_{kl}(q) = x_k \delta_{kl} + x_k x_l \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^\infty dr \text{sen}(qr) r \{g_{kl}(r) - 1\} \quad (35)$$

donde x_k es la fracción en número de partículas de la clase k . Así mismo, se definen las siguientes magnitudes promediadas sobre las clases de partículas

$$\begin{aligned} \overline{|B(0)|^2} &= \sum_{k=1}^p x_k |B_k(0)|^2 \\ \overline{P(q)} &= \frac{\sum_{k=1}^p x_k |B_k(q)|^2}{\overline{|B(0)|^2}} \\ \overline{S(q)} &= \frac{\sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p B_k(q) B_l^*(q) S_{kl}(q)}{\overline{|B(0)|^2} \overline{P(q)}} \end{aligned} \quad (36)$$

De esta manera se tiene

$$I(q) = K\rho \overline{P(q)S(q)} \quad (37)$$

que es una generalización de la ecuación (31) al caso en que se tienen distintas clases de partículas, y donde K sería una constante en la que se incluyen las dependencias a las que se hizo referencia anteriormente. Para este trabajo esta ecuación es un resultado clave pues contiene las pistas para la determinación experimental del factor de estructura. Si se tiene una suspensión lo suficientemente diluida (densidad en número de partículas ρ_0) para la que se puede suponer que las partículas no interaccionan y $S(q)$ es prácticamente 1, entonces

$$I_0(q) = K\rho_0 \overline{P(q)} \quad (38)$$

donde el subíndice 0 se utiliza precisamente para hacer referencia a que se trata de una dispersión sin correlación entre sus partículas. Comparando las ecuaciones (37) y (38) se concluye que

$$\overline{S(q)} = \frac{\rho_0 I(q)}{\rho I_0(q)} \quad (39)$$

lo que pone de manifiesto que el factor de estructura se podría medir comparando simplemente la intensidad que dispersa la muestra en cuestión con la que dispersa una muestra con partículas del mismo tipo pero sin correlación entre partículas (una de las maneras en que se consigue esto en la práctica es diluyendo).

Nota: En lo que sigue se emplearán $S(q)$ y $P(q)$ para hacer referencia a los factores de estructura y de forma tanto en el caso de muestras monodispersas como polidispersas.

4.2. Algunas consideraciones experimentales previas.

4.2.1. Dispositivo experimental.

El dispositivo experimental que permitió realizar este tipo de medidas fue el sistema Malvern 4700C de la casa Malvern Instruments. Sus componentes (véase fig. 4.2) son los siguientes:

- i) *Fuente de luz.* Láser de argón (75 mW de potencia máxima), que proporciona un haz de 488 nm de longitud de onda, de 0.65 mm de diámetro y polarizado verticalmente.
- ii) *Célula de medida.* Este dispositivo permite utilizar células de distintas características. Para estos experimentos se han utilizado dos células cilíndricas de cuarzo, cuyos diámetros (externos) son de 1 y 2.5 cm. Con este último tamaño se obtienen medidas mejores a bajo ángulo.
- iii) La célula se coloca en un *baño* de agua destilada, desgasificada (que evita que pequeñas burbujas puedan interferir en la medida) y tratada con azida (para que no aparezcan microorganismos) de manera que la radiación no sufre cambios de índice de refracción muy elevados al entrar y salir de la célula.

- iv) Además, este agua se hace pasar antes de realizar las medidas por un filtro mediante una *bomba peristáltica*.
- v) El agua del baño ha de mantenerse a una temperatura fija y conocida durante la medida, para lo que se utiliza un *controlador de temperatura*.
- vi) El *detector* se compone de un *fotomultiplicador*, que transforma la llegada de un fotón en un pulso eléctrico, y una *amplificador-discriminador*, que se encarga de filtrar aquellos pulsos que no se producen como consecuencia de la detección de un fotón. Un diafragma de varias aberturas (a las que se denota con los números 35, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500) permite regular la mayor o menor cantidad de fotones que alcanzan el detector por unidad de tiempo.
- vii) El detector puede posicionarse a distintos ángulos mediante un *motor*.

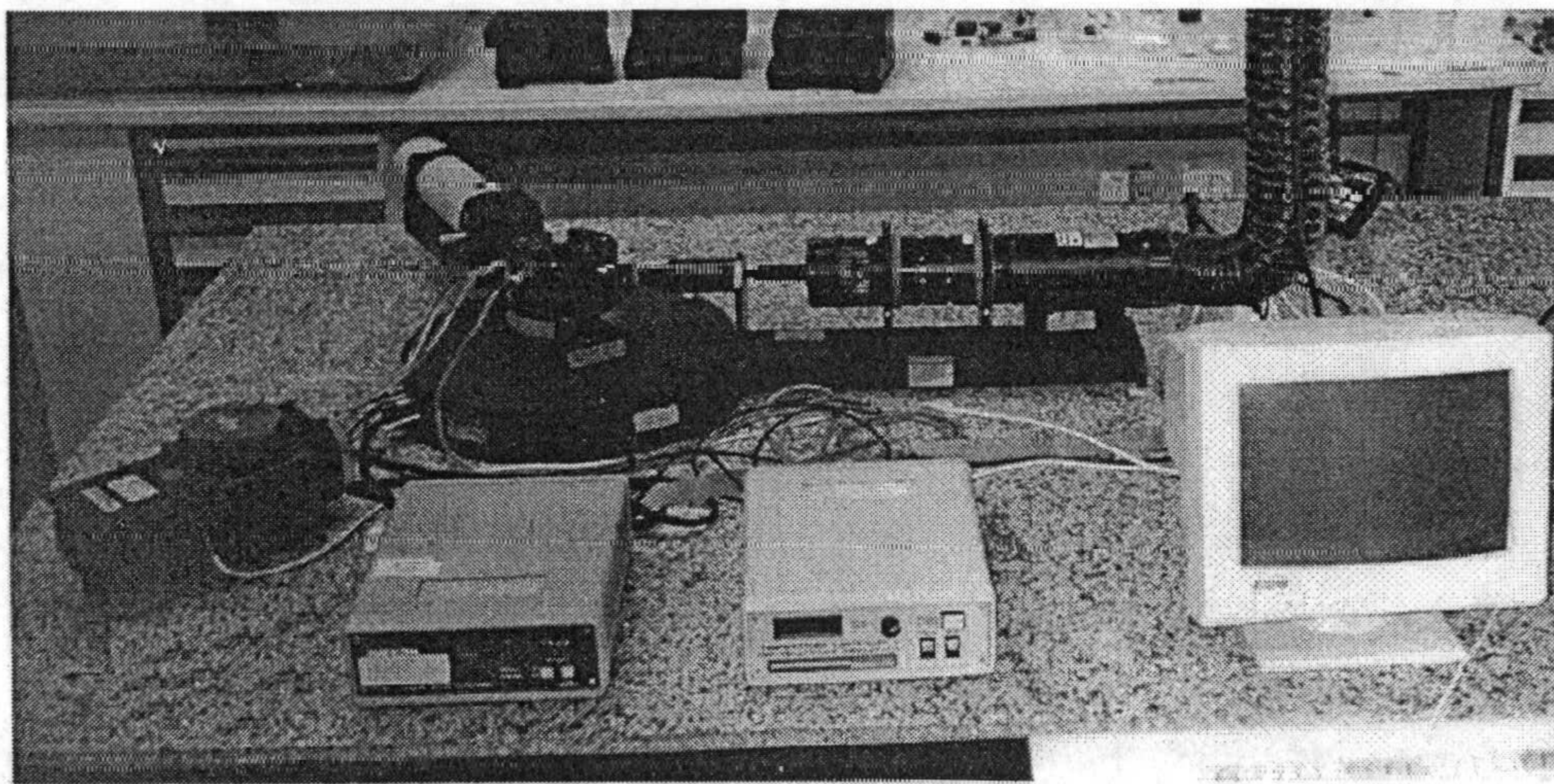


Fig 4.2. Dispositivo 4700C (Malvern) empleado para las experiencias de dispersión de luz.

- viii) La salida del detector es analizada por un *correlador*, cuya misión principal es el cálculo de la función de autocorrelación en intensidad. Al iniciarse este trabajo el correlador era de 64 canales, pero posteriormente fue sustituido por uno de 256 canales. Como en este trabajo se va a operar principalmente en modo estático, se remite al lector interesado en su funcionamiento a diversas referencias (*Berne 1990, Tirado Miranda 1997, Manuales del Sistema 4700C*)
- ix) Un *ordenador* almacena, trata los datos, y permite programar el dispositivo.

4.2.2. Alineación del dispositivo de dispersión de luz.

Antes de comenzar a hacer experiencias de dispersión de luz, conviene saber si el dispositivo está bien alineado. Si no lo está, es necesario llevar a cabo un protocolo experimental que se detalla en los manuales del dispositivo, pero que básicamente consiste en conseguir que i) el haz láser tenga una determinada dirección; ii) el fotomultiplicador esté enfocado correctamente. Durante el desarrollo de los experimentos de esta tesis fue necesario llevar a cabo dos veces este protocolo de alineación, algo que fue posible gracias a Artur Schmitt y María Tirado Miranda. Uno de los test que se hizo en ambas ocasiones para comprobar que se había conseguido una buena alineación consiste en medir la intensidad distintos ángulos para un dispersor pequeño. En este caso, se está en el régimen de Rayleigh, por lo que dicha magnitud no debe depender del ángulo. Como dispersor se utilizó tolueno. Se hicieron distintos barridos con una célula de 2.5 cm de diámetro. El resultado (expresado en cuentas/s) se muestra en la fig. 4.3. Como se puede comprobar se tiene bastante reproducibilidad en las medidas (incluso aunque el número de cuentas es excesivamente pequeño en comparación con los valores típicos que se encuentran en sistemas coloidales) pues los tres barridos coinciden y la intensidad media permanece constante con el ángulo de dispersión.

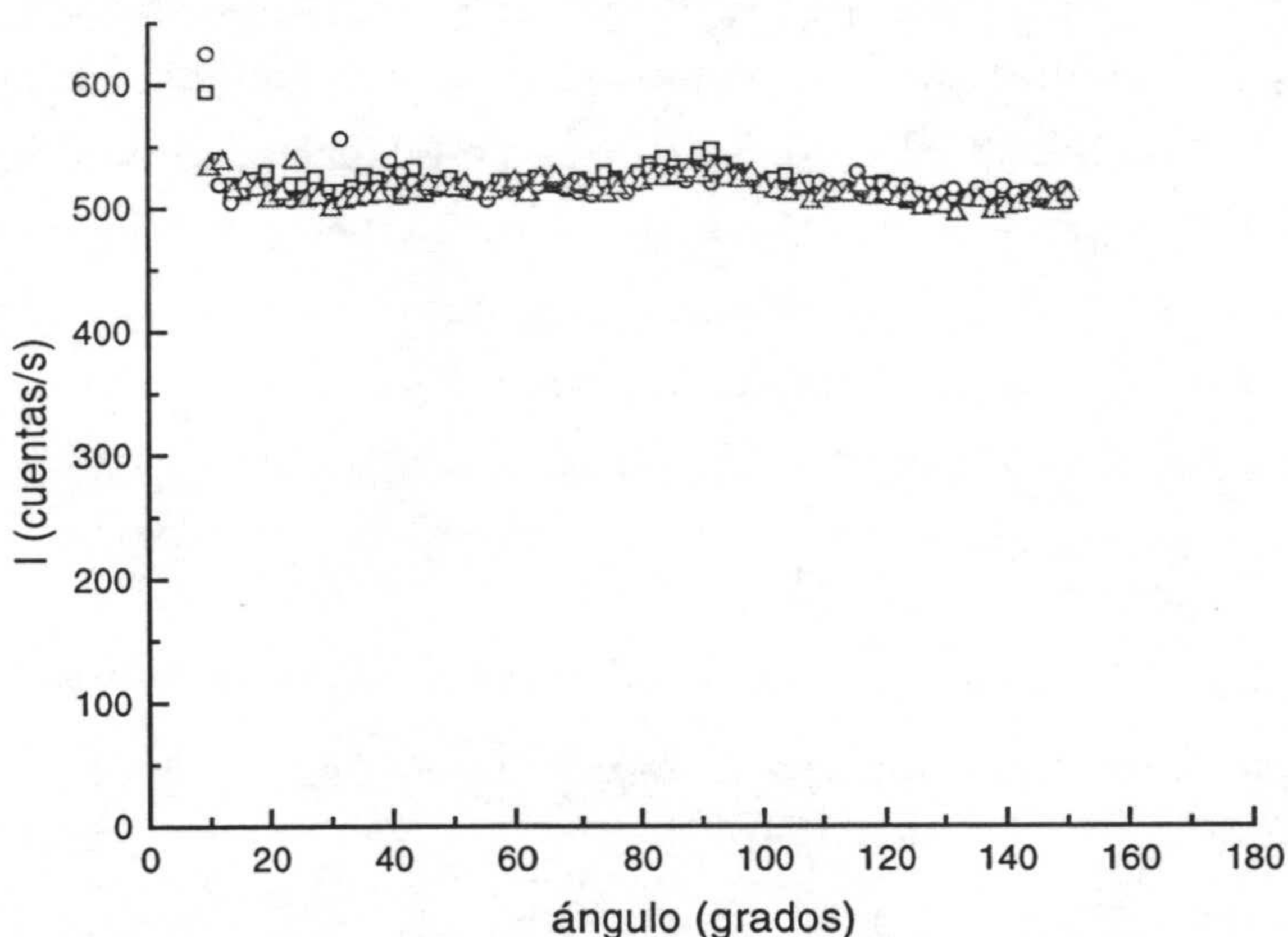


Fig 4.3. Intensidad dispersada en distintos barridos por una muestra de tolueno.

4.2.3. Factores de forma de los látex en estudio.

Aunque este trabajo se centra en el factor de estructura, también es importante conocer el factor de forma $P(q)$ de los sistemas coloidales con los que se va a trabajar. Como se vio, la intensidad es proporcional a $P(q)$ siempre que no se manifiesten fenómenos de estructura. Si ese es el caso, el factor de forma se puede calcular, según la ecuación (38), a partir de la intensidad detectada simplemente dividiendo por $I(0)$ (ya que el factor de forma tiende a 1 cuando el módulo del vector de dispersión tiende a 0). Aunque este valor no es accesible de forma experimental directa, es posible estimarlo extrapolando para valores de q muy pequeños. Esto es lo que se hizo para cada uno de los látex con concentraciones de partículas del orden $1 \cdot 10^{11}$ a $2.5 \cdot 10^{11}$ partículas/ml. Los factores de forma obtenidos se muestran en la figura 4.4, que merece ser comentada detalladamente. En un primer análisis se observa que al aumentar q el factor de forma se aleja más de la unidad cuanto más grande es el látex. Así para el látex más pequeño se

tienen valores de hasta 0.7 (para el valor más grande de q accesible experimentalmente). Pero para los látex más grandes (PMMA y PS2) se llega hasta 0.5, encontrándose valores intermedios para CS1 y CS2.

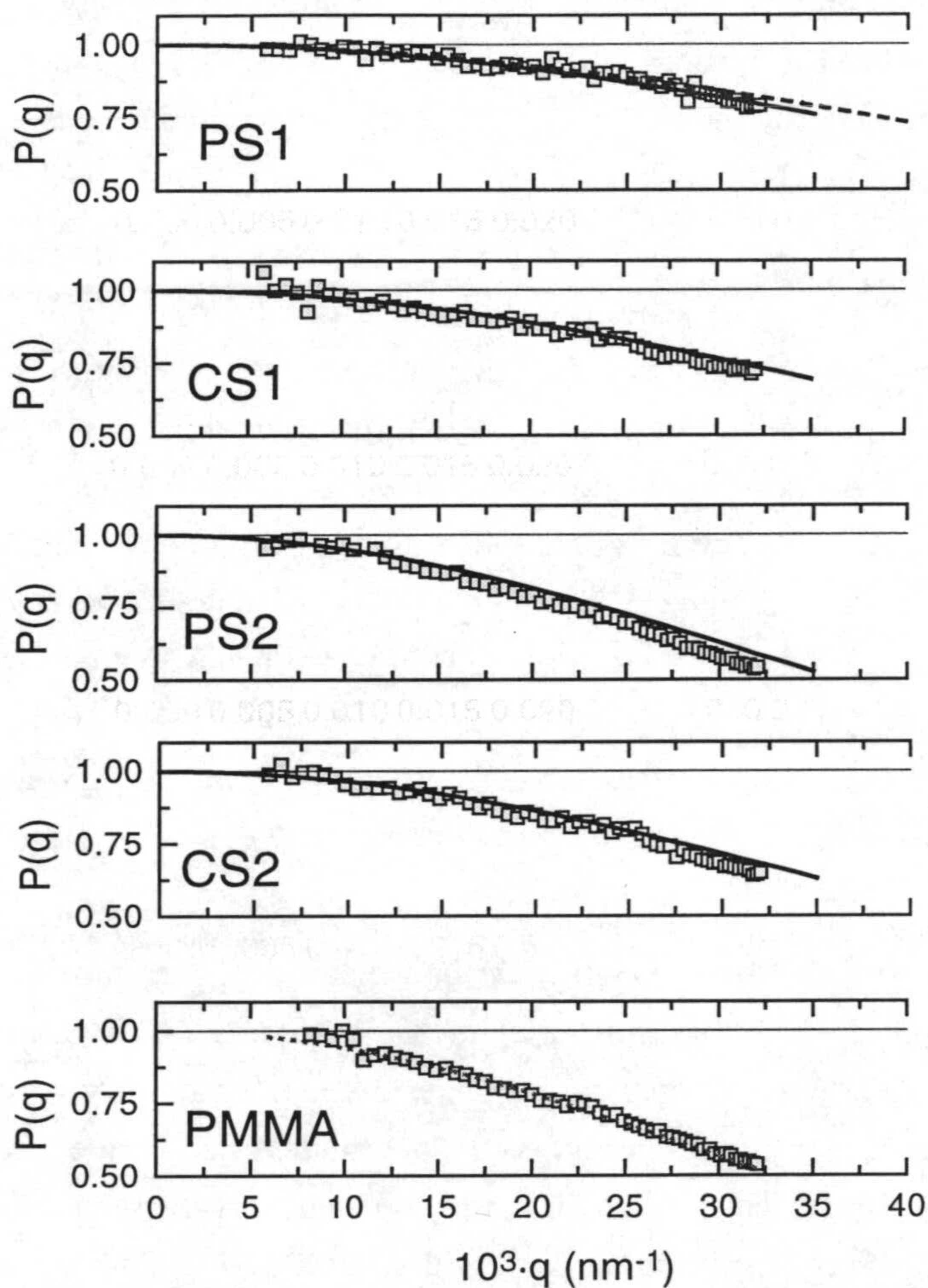


Fig 4.4. Factores de forma obtenidos a partir de medidas de intensidad para los látex estudiados. Con línea continua se muestran los que deberían tener los sistemas PS1, PS2, CS1 y CS2 de acuerdo con la teoría RGD (teniendo en cuenta la polidispersidad). Para el látex PS1 se muestra también la predicción suponiendo que se trata de una muestra monodispersa (línea discontinua).

Obsérvese como los látex PMMA y PS2, cuyos tamaños apenas se diferencian unos nanómetros, presentan factores de forma casi idénticos. Estas observaciones semicuantitativas están de acuerdo, en principio, con lo que predice la teoría de dispersión expuesta anteriormente. Pero es posible ir algo más allá. En particular se va a comprobar si la aproximación RGD es válida. De acuerdo con la teoría original desarrollada, esta aproximación sería buena si se verifica que $2\pi(n_p - n_0) < 0.1$ (Dhont 1996). El látex PS1 se encuentra justo en ese límite. En la figura se muestra la predicción de la teoría RGD para este sistema suponiendo que es monodisperso. Como se puede comprobar (véase línea discontinua), se consigue reproducir el resultado experimental bastante bien, aunque se mejora si se tiene en cuenta la polidispersidad (línea continua) mediante los datos obtenidos por microscopía, para lo cual se han aplicado las ecuaciones (32) y (36). Por eso, en el caso de los látex PS2, CS1 y CS2 se calculó $P(q)$ considerando directamente este efecto. Como se puede ver el acuerdo sigue siendo bueno, aunque no tanto como en el caso del látex PS1. Esto se aprecia especialmente para el látex PS2 (cuyo tamaño es el más grande de los cuatro). Esto podría deberse a que el cociente $2\pi(n_p - n_0)$ empieza a tener valores algo mayores que 0.1. El látex PMMA fue estudiado de manera diferente, ya que no se disponía de una distribución de tamaños fiable. Por eso, lo que se hizo fue ajustar el factor de forma experimental usando la ecuación (32) para obtener un valor de diámetro medio, y se obtuvo 109.6 nm. Aunque este valor un poco más grande que el que proporcionó la dispersión dinámica de luz (103 nm), no debe olvidarse que se han hecho ciertas aproximaciones (monodispersidad, RGD).

En cualquier caso, todos estos resultados avalan:

- i) la correcta alineación del dispositivo.
- ii) la utilización apropiada de la teoría RGD.
- iii) la distribución de tamaños obtenida por microscopía para los látex PS1, PS2, CS1, CS2 y la obtenida por dispersión dinámica de luz para el PMMA.

iv) la ausencia de ordenación espacial y correlaciones entre las partículas en las muestras utilizadas.

4.2.4. Influencia de la dispersión múltiple.

Algo que impone serias limitaciones en los experimentos de dispersión de luz es el problema de la *dispersión múltiple*. Las teorías de dispersión expuestas parten de la base de que sólo existe dispersión simple. Eso significa que a todas las partículas del volumen de dispersión les llega la misma intensidad incidente. Si la luz que dispersan las partículas es lo suficientemente intensa al alcanzar a sus vecinas en comparación con el haz de radiación que incide, eso no ocurre.

El análisis matemático detallado de la dispersión múltiple (con el objeto de corregirlo) no es una tarea fácil, como lo demuestra la tesis y algunos trabajos de Dhont. No obstante, R. Finsy propone un test para saber si la dispersión múltiple tiene efectos considerables (*Finsy 1994*). Tal y como se vio en el capítulo anterior, la función de autocorrelación de la intensidad tiene la forma

$$G_I(\vec{q}, \tau) = A + B \exp(-2q^2 D \tau) \quad (40)$$

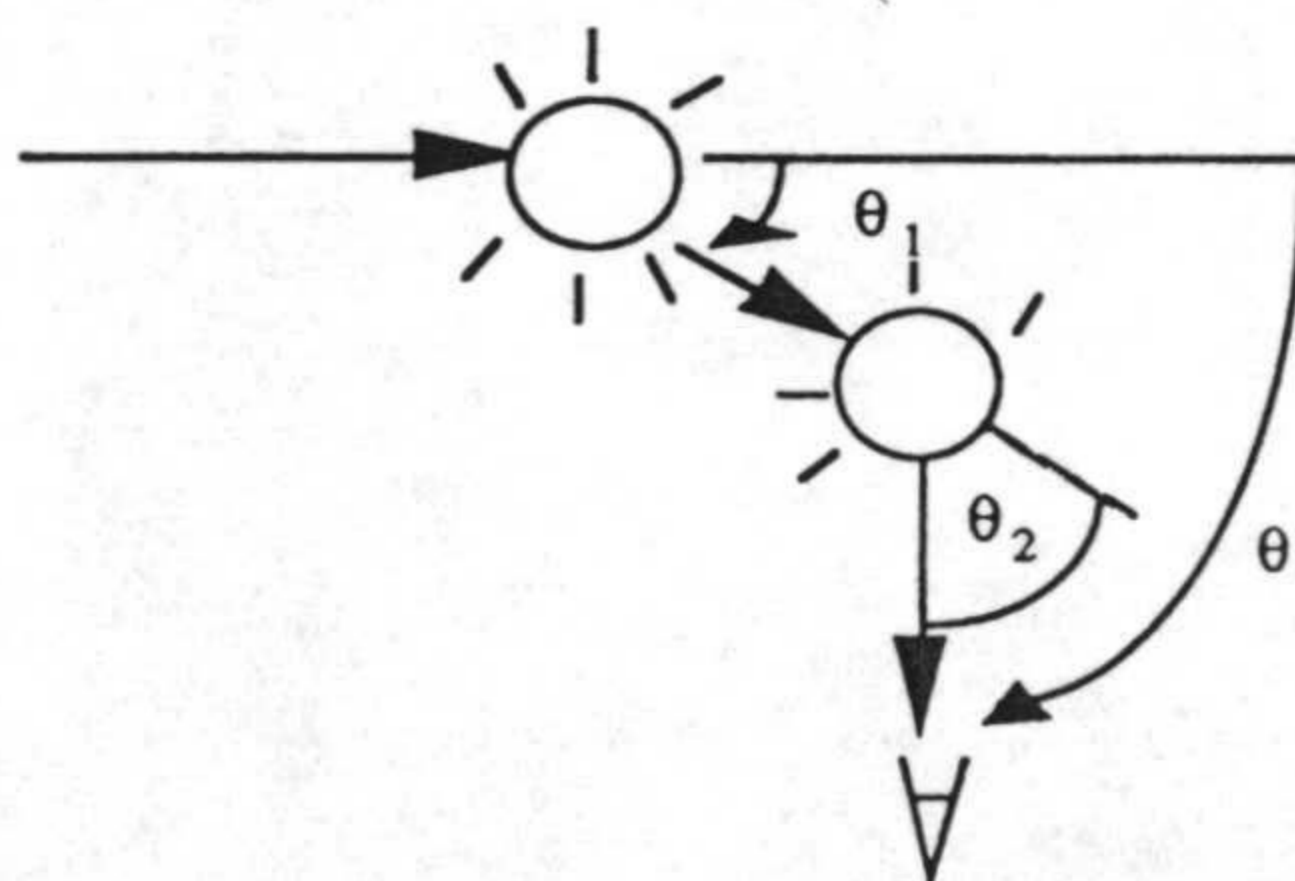


Fig 4.5. Ilustración del fenómeno de dispersión múltiple

El cociente B/A recibe el nombre de *relación ruido-señal* y es proporcionado por el mismo dispositivo de medida. Si hay dispersión múltiple, la luz dispersada por una partícula para un ángulo θ_1 puede alcanzar a otra partícula y ser dispersada en un ángulo θ_2 (véase fig. 4.5), por lo que el vector de dispersión no está bien definido. Las ondas que llegan con diferentes valores de θ interfieren destructivamente, y como consecuencia de eso, la relación B/A se hace más pequeña. Este autor propone, de acuerdo con esto, medir esta relación en diferentes condiciones e introducir el parámetro

$$C = \frac{B/A}{(B/A)_{max}} \quad (41)$$

donde $(B/A)_{max}$ es la relación B/A máxima. Si C está próximo a 1, los efectos de la dispersión múltiple no son importantes. Si $C < 0.8$, los resultados podrían estar sensiblemente afectados. En la figura 4.6 se muestran los valores de este parámetro para los látex de este estudio en función de la concentración de partículas.

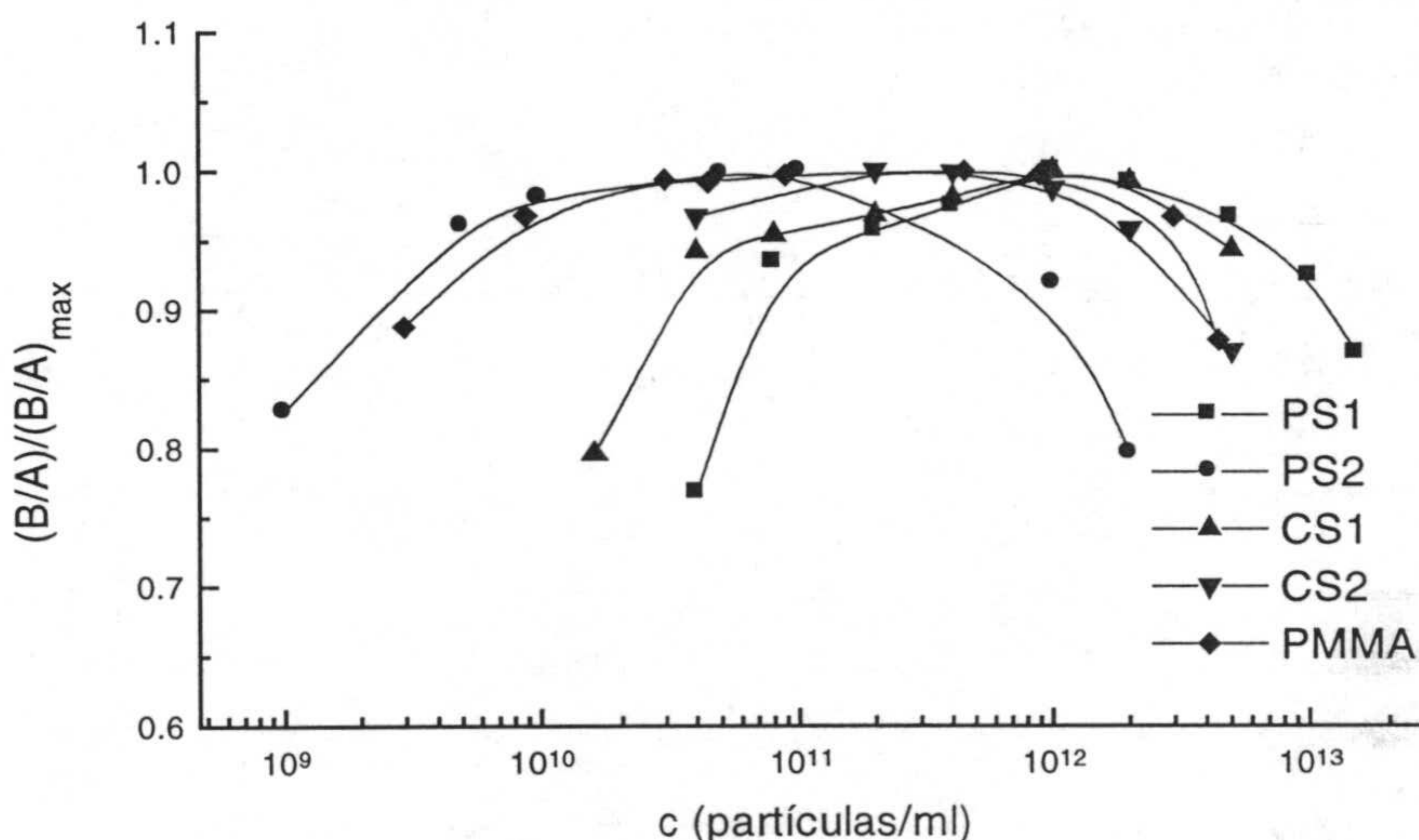


Fig 4.6. Parámetro C (definido en el texto) propuesto por Finsy para saber si el efecto de la dispersión múltiple puede ser despreciable.

Como se puede observar, todas estas curvas presentan la misma forma: i) un primer tramo en el que este parámetro aumenta hasta valores próximos a 1; ii) un intervalo de concentraciones en que se mantiene muy próximo a 1; iii) a partir de cierta concentración el parámetro C decrece, algo que se debe precisamente a la dispersión múltiple, ya que al aumentar la concentración de partículas, este fenómeno es más probable. De acuerdo con este razonamiento, el tramo intermedio de concentraciones sería aquel en que la dispersión múltiple no tiene efectos considerables. La disminución que observa en C cuando la concentración de partículas decrece notablemente (primer tramo) es debida a que llegan muy pocas cuentas al detector, y la *calidad* de la medida empeora (hay que tener especial cuidado cuando se realizan medidas en esas condiciones). En este sentido, también es necesario señalar que estas medidas se hicieron con el más pequeño de los diafragmas. Si este parámetro cambia, podría modificarse algo el aspecto de estas curvas.

Al comparar las curvas de distintos látex, también es posible extraer algunas conclusiones. Para los látex que están hechos de poliestireno (PS1, PS2, CS1 y CS2) estas curvas se desplazan hacia concentraciones más altas cuanto más pequeño es el látex, algo que resulta lógico si se tiene en cuenta que la luz dispersada depende del cuadrado del volumen. El fenómeno de dispersión múltiple aparecerá por tanto a concentraciones menores para los látex más grandes. En particular, para el sistema PS1, es posible acercarse hasta concentraciones de 10^{13} partículas/ml mientras que para el PS2 no es recomendable exceder 10^{12} partículas/ml. Sin embargo, con el látex PMMA es posible ir algo más lejos. Eso se debe a que el polimetilmetacrilato tiene un índice de refracción más cercano al índice del agua. También es posible hacer un estudio manteniendo la concentración fija y variando el ángulo. Lo que se obtiene entonces es un descenso de C (si la concentración es suficientemente alta) a ángulos pequeños. Ese descenso se debe a que las partículas dispersan más luz en esas direcciones (cuando no son dispersores Rayleigh).

4.2.5. Intensidad dispersada en función del número de partículas.

De acuerdo con las expresiones (31) y (37), debería esperarse una proporcionalidad entre la intensidad dispersada a un cierto ángulo fijo y la concentración de partículas. Para comprobarlo se midió la intensidad en función de este parámetro para dos ángulos con una célula de 1 cm de diámetro. Los resultados se muestran en la fig. 4.7.

Como se puede comprobar, esta dependencia funcional es aproximadamente válida por debajo de cierta concentración de partículas ($2 \cdot 10^{12}$ partículas/ml). Para concentraciones algo mayores, las desviaciones de la linealidad son considerables. Este resultado tiene consecuencias prácticas importantes, ya que la constante de proporcionalidad que aparece en las expresiones (37) y (38) no tiene por qué ser la misma, y por tanto la ecuación (39), en la que se basa la determinación experimental del factor de estructura, debe ser modificada. En apartados posteriores se discutirá de nuevo este problema.

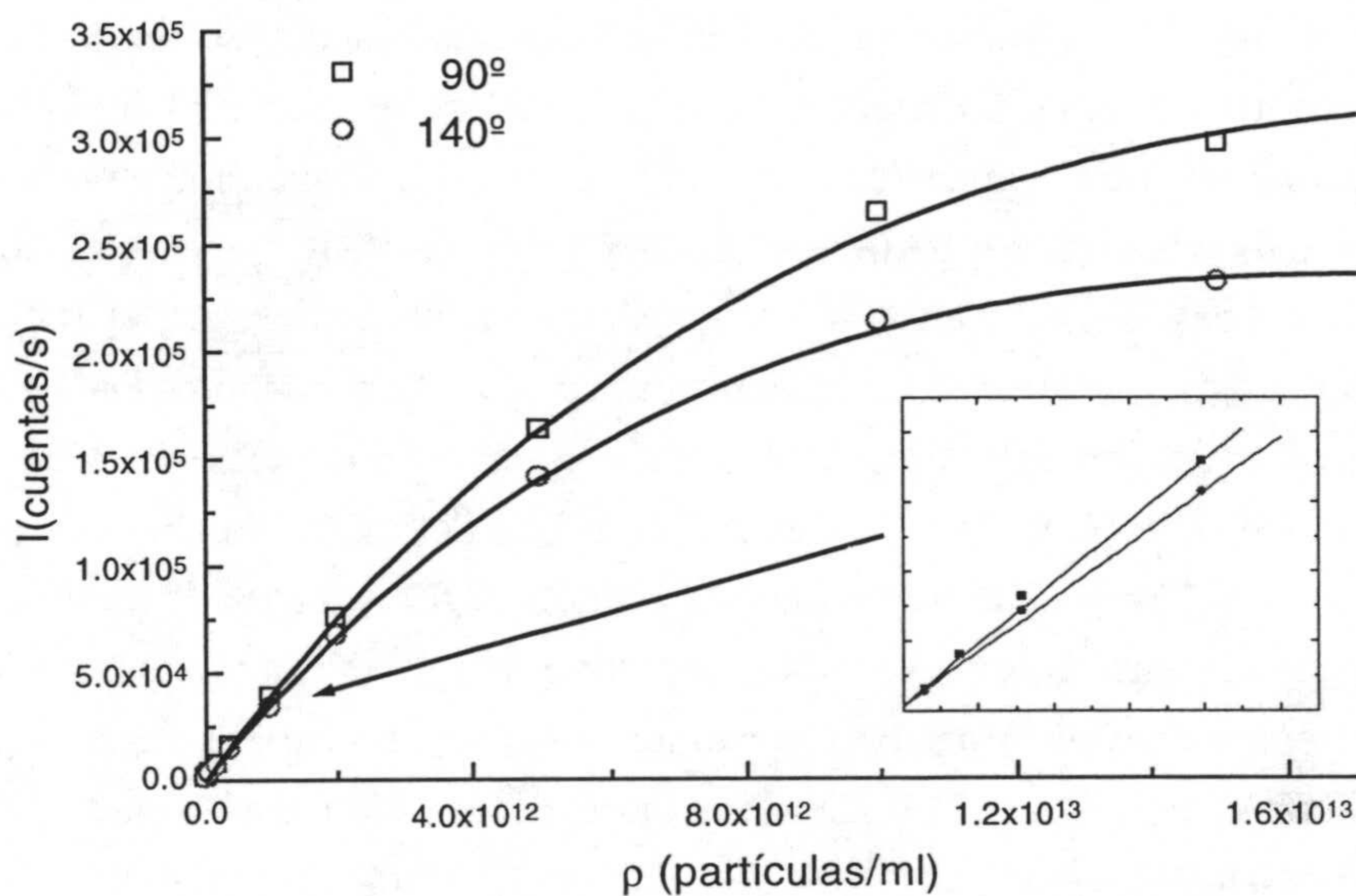


Fig 4.7. Intensidad en función de la concentración de partículas para el látex PS1.

Esta desviación a la baja de la linealidad para altas concentraciones de partículas podría deberse a la *atenuación* que sufre el haz incidente que tiene que atravesar media célula hasta llegar al volumen de dispersión, y al que sufre la radiación dispersada que debe tener que recorrer una longitud de otra media célula antes de abandonarla (véase figura 4.8). Como se verá en el capítulo 6, la atenuación que sufre un haz al atravesar una distancia L en una dispersión coloidal con una concentración de partículas ρ_0 viene dada por una ley exponencial de la forma $\exp(-C_{ext}L\rho_0)$, donde C_{ext} es una propiedad de las partículas que se conoce como coeficiente de extinción.

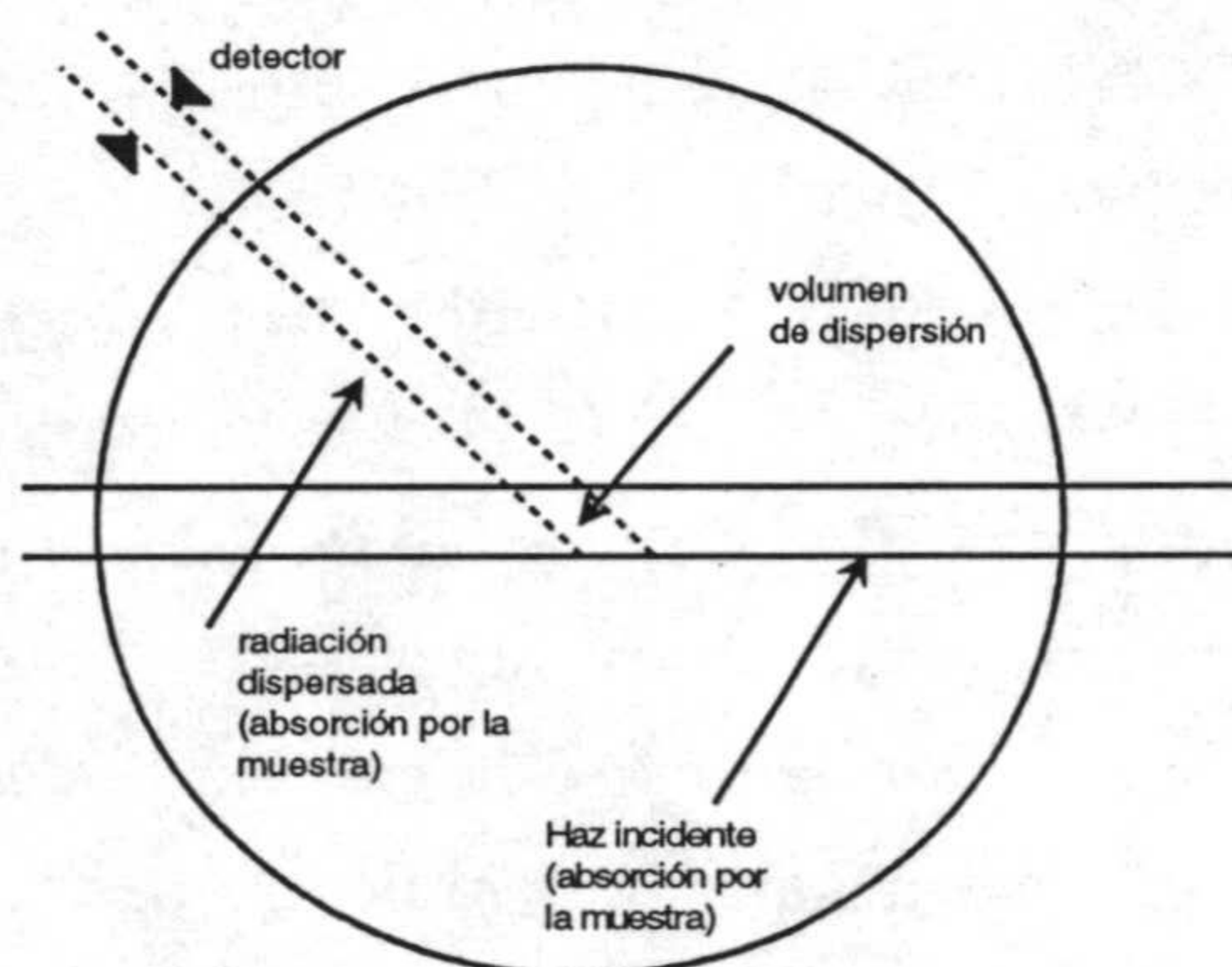


Fig 4.8. Absorción que sufre la radiación incidente y la dispersada en la célula cuando se tienen dispersiones concentradas.

De esta manera, la intensidad que detectaría el fotomultiplicador (para el caso de una dispersión sin ordenación espacial) sería

$$I'(q; \rho_0) = K\rho_0 \exp(-C_{ext}L\rho_0)P(q) \quad (42)$$

en vez de la dada por la expresión (38). Si las partículas tienen un coeficiente de extinción pequeño, la longitud de la célula no es muy grande y la densidad de partículas no es elevada, la exponencial que aparece en (42) sería prácticamente igual a 1, recuperándose la expresión anterior. Las líneas

continuas que aparecen en la figura 4.7 son precisamente los ajustes de los puntos experimentales, a partir de los cuales es posible estimar con este tipo de experiencia el valor del producto $C_{ext}L$ (conocido como turbidez específica).

4.2.6. Formación de estructuras y cálculo de $S(q)$.

El estado de orden que puede encontrarse en una disolución coloidal electrostáticamente estabilizada depende mucho del grado de limpieza iónica de la disolución (Härtil et al. 1983, Palberg et al. 1995). En particular es necesario un alto grado de limpieza iónica para poder detectar correlación debida a este tipo de interacción. Además, en la práctica totalidad de los trabajos publicados, se manifiesta este fenómeno para concentraciones de partículas más grandes que $1 \cdot 10^{12}$ partículas/ml (Schaefer 1977, Härtil et al. 1983, Härtil et al. 1984, Härtil et al. 1988, Versmold et al. 1991, Wagner et al. 1991, Gisler et al. 1994, Palberg et al. 1995). Por lo tanto, se prepararon varias muestras con concentraciones superiores a este valor. Para eso se tomó una disolución *madre* a la que se le calculó la densidad de partículas. Este parámetro se obtiene a partir del radio de partícula y la fracción de sólido de la dispersión, que se puede determinar secando muestras de peso conocido. Antes de eso, la suspensión se hacía pasar por un filtro de $1.2 \mu\text{m}$ de diámetro de poro, con el objeto eliminar agregados de gran tamaño y otros tipos de impurezas. A partir de la dispersión madre, el resto se prepara por dilución.

Para asegurarse de que la disolución alcanza un *alto grado de limpieza iónica*, a las muestras preparadas se les añade una pequeña cantidad de gránulos de resinas intercambiadoras de iones (las mismas que se utilizaron anteriormente). A partir de ese momento comienza un periodo de tiempo (que puede ser de varias semanas) en el que ha de hacerse un seguimiento de la intensidad que dispersa la muestra. Cuando no se observan cambios apreciables, se da por terminada la formación de la estructura. La intensidad que se mide entonces puede emplearse para calcular $S(q)$. Es conveniente

que las células no permanezcan completamente en reposo durante este tiempo, porque de esa manera no hay gradientes de concentración de iones y partículas en la célula y se facilita y acelera el proceso de limpieza. También se sabe que si no se agitan las muestras pueden llegar a aparecer ciertos fenómenos de separación de fases (*Arora et al. 1988*).

A modo de ejemplo, se muestra en la figura 4.9 los sucesivos barridos angulares en el tiempo para una muestra de concentración $2.94 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Cada barrido es la media de tres, que van de 20 a 140 ° de 2 en 2° . Para cada uno de esos ángulos, la medida de intensidad tenía una duración de 30 segundos. Como se puede comprobar en la gráfica, con el paso del tiempo el pico principal se va desplazando hacia la izquierda y va adquiriendo altura. Finalmente, las medidas hechas transcurridos 23 y 37 días después de colocar las resinas son prácticamente idénticas, lo que indica que el proceso de limpieza ha finalizado, y se puede utilizar uno de los barridos para el cálculo de $S(q)$. No obstante, los tiempos característicos de este proceso pueden variar considerablemente. En particular, depende de la intensidad de las interacciones electrostáticas. Si éstas no son de largo alcance y la suspensión es diluida se necesita mucho más tiempo que en suspensiones concentradas y con intensas fuerzas. Por otro lado, Palberg y algunos de sus colaboradores diseñaron un dispositivo que permite la formación de estructuras en unas pocas horas (*Palberg et al. 1992*), y en el que las resinas no están en la misma célula de medida, con lo que se evitan algunos de los inconvenientes anteriormente mencionados de esta práctica. Lo que se hace es bombear la suspensión desde la célula en que se llevan a cabo las medidas hasta otra que contiene resinas intercambiadoras de iones. Mediante un circuito cerrado se devuelve la suspensión a la célula de medida. A través de medidas de conductividad se controla la limpieza, y cuando ésta se da por finalizada, se detiene el flujo, se espera unos minutos y se realizan las medidas. Este dispositivo resulta especialmente adecuado para la limpieza iónica de suspensiones muy concentradas ya que, como estos mismos autores señalan, la presencia de resinas en la célula puede dar lugar

a cierta agregación. Sin embargo, en el caso de suspensiones diluidas, suele ser el método aquí expuesto el que se utiliza en la práctica.

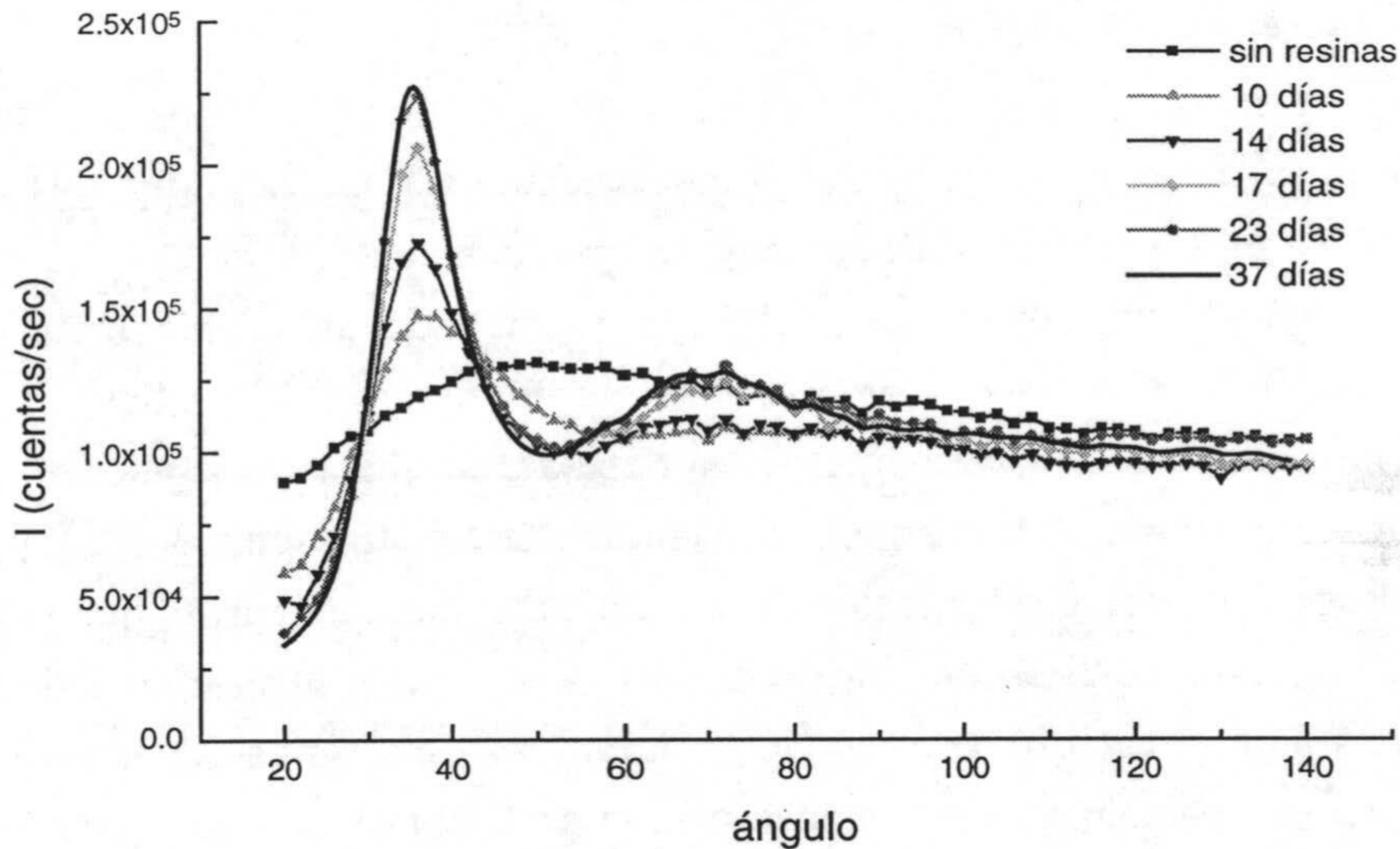


Fig 4.9. Intensidad en función del ángulo para distintos tiempos transcurridos después de añadir resinas a una dispersión del látex PS1 con $2.94 \cdot 10^{12}$ partículas/ml.

Para calcular el factor de estructura se podría utilizar en principio la expresión (39). Pero tal y como se discutió anteriormente, esta expresión debe ser modificada como consecuencia de la atenuación que sufre el haz cuando se utilizan muestras concentradas. De esta manera queda

$$S(q) = F \frac{\rho_0 I(q)}{\rho I_0(q)} \quad (43)$$

donde figura un factor correctivo F que habría que determinar experimentalmente. Para eso se puede utilizar el hecho de que para valores altos de q , el factor de estructura tiende a 1. Lo que se suele hacer en la práctica es dar

distintos valores a F hasta que se obtenían oscilaciones en las *colas* de $S(q)$ en torno a la unidad.

4.2.7. Reproducibilidad de los factores de estructura.

Antes de hacer un estudio de factores de estructura en diversas dispersiones coloidales se consideró conveniente saber hasta qué punto estas funciones son reproducibles experimentalmente. Con ese objetivo se prepararon por duplicado muestras con concentraciones $\rho=1.77 \cdot 10^{12}$ y $\rho=6.76 \cdot 10^{12}$ partículas/ml, tanto en células de 2.5 cm de diámetro (células 1 y 2) como en las de 1.0 cm (células 3 y 4) y se siguió el proceso de determinación de $S(q)$ descrito en secciones anteriores. Los resultados se muestran en la figura 4.10. Como se puede comprobar, en el caso de la concentración más alta, la reproducibilidad de estas funciones parece ser buena. Sólo en uno de los casos, en que se utilizó una célula de diámetro 1.0 cm, parece diferir del resto. En el caso de la concentración más baja, los factores de estructura medidos en el mismo tipo de célula coinciden entre sí, pero difieren del resto. Estos resultados parecen sugerir que los resultados dependen del tipo de célula, y esta dependencia parece ser más acusada cuando la concentración de partículas no es suficientemente elevada. Una de las razones que podrían explicar estas diferencias en las muestras preparadas en células pequeñas es la posibilidad de que éstas se contaminen con más facilidad ya que i) el volumen de la célula es mucho menor; ii) son más difíciles de limpiar; iii) no tienen un cierre tan hermético.

Con el propósito de saber hasta que punto la contaminación iónica puede afectar a la ordenación espacial de la muestra, se realizó el siguiente experimento. Una vez que en las muestras de las células 1 y 2 (de $6.76 \cdot 10^{12}$ partículas/ml) se habían formado estructuras, se las trasvasó a otras células de las mismas características previamente limpiadas y secadas pero en las que no se añadió resinas. Los factores de estructura medidos en esas condiciones se muestran en la figura 4.11. Como se aprecia fácilmente, los picos han disminuido su altura de manera considerable, lo que significa que

la ordenación espacial ha desaparecido en gran parte. Esto fue atribuido a la contaminación iónica. Como se vio, el alcance de la interacción electrostática depende fuertemente de la concentración de iones en el medio. Esta sencilla experiencia también pone de manifiesto que el papel de las resinas en la formación de estructuras resulta ser fundamental.

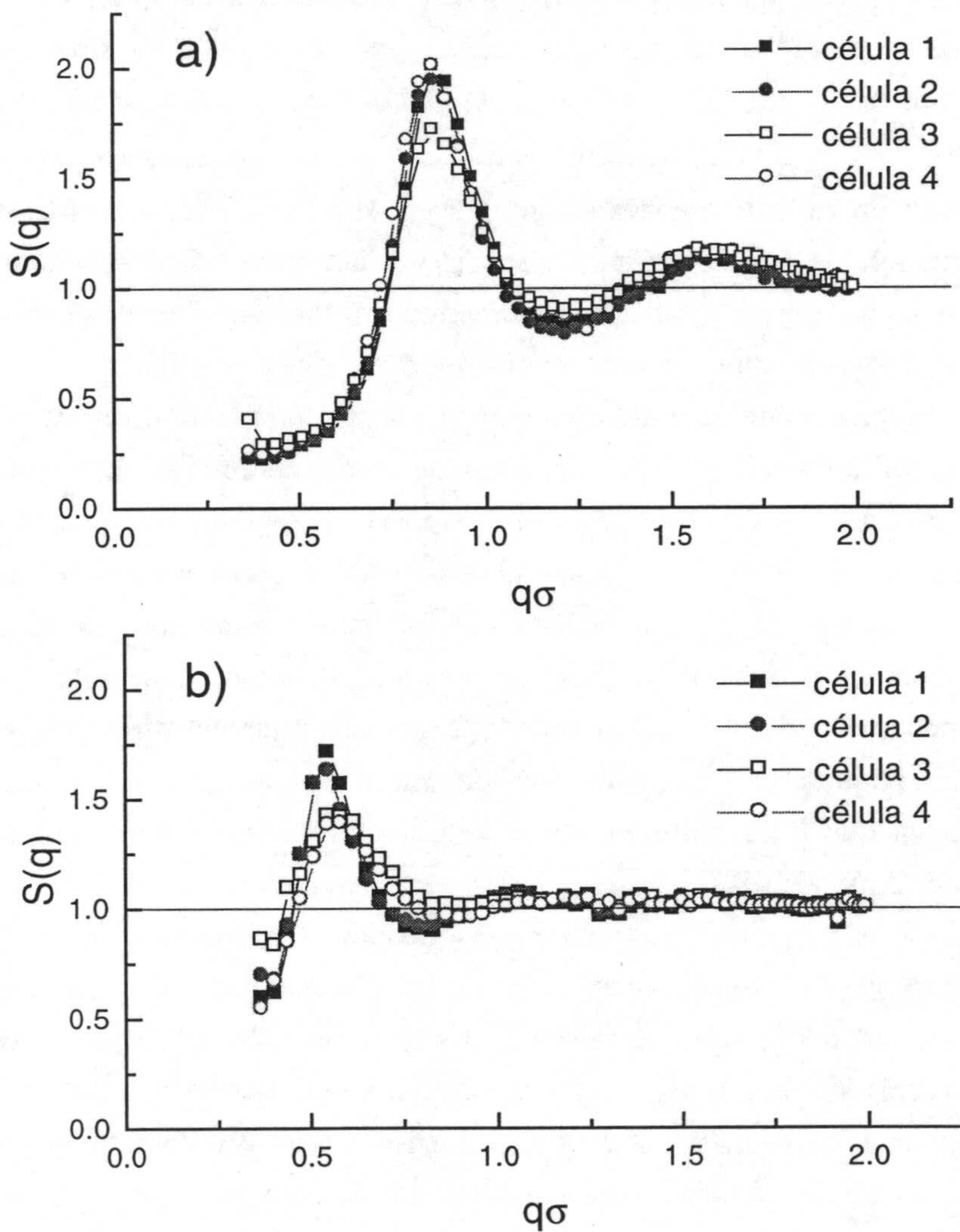


Fig 4.10. Factores de estructura medidos para dispersiones de PS1 de $1.77 \cdot 10^{12}$ y $6.76 \cdot 10^{12}$ partículas/ml (a y b respectivamente) medidos en células de 2.5 cm (1 y 2) y 1.0 cm (3 y 4) de diámetro. σ denota el diámetro medio de las partículas.

Por lo dicho hasta ahora podría pensarse que son las células de mayor diámetro las apropiadas para este tipo de experiencias. Sin embargo, presentan también una serie de inconvenientes. Por ejemplo, dado su volumen con respecto al baño, resulta más difícil mantenerlas a una temperatura constante. Además, dado que el haz incidente y la radiación dispersada deben recorrer más camino en ellas, la atenuación que sufren es mucho más elevada. Por tanto, no parece aconsejable su uso para dispersiones concentradas de látex, especialmente cuando se alcanza cierto tamaño (más de 80 nm).

Como conclusión, se pueden señalar que los factores de estructura son reproducibles, pero siempre que se sea cuidadoso (en particular, para las muestras más diluidas). Es conveniente en estas esperar el tiempo suficiente (un par de semanas al menos) hasta comprobar repetidas veces que el factor de estructura que se mide no cambia.

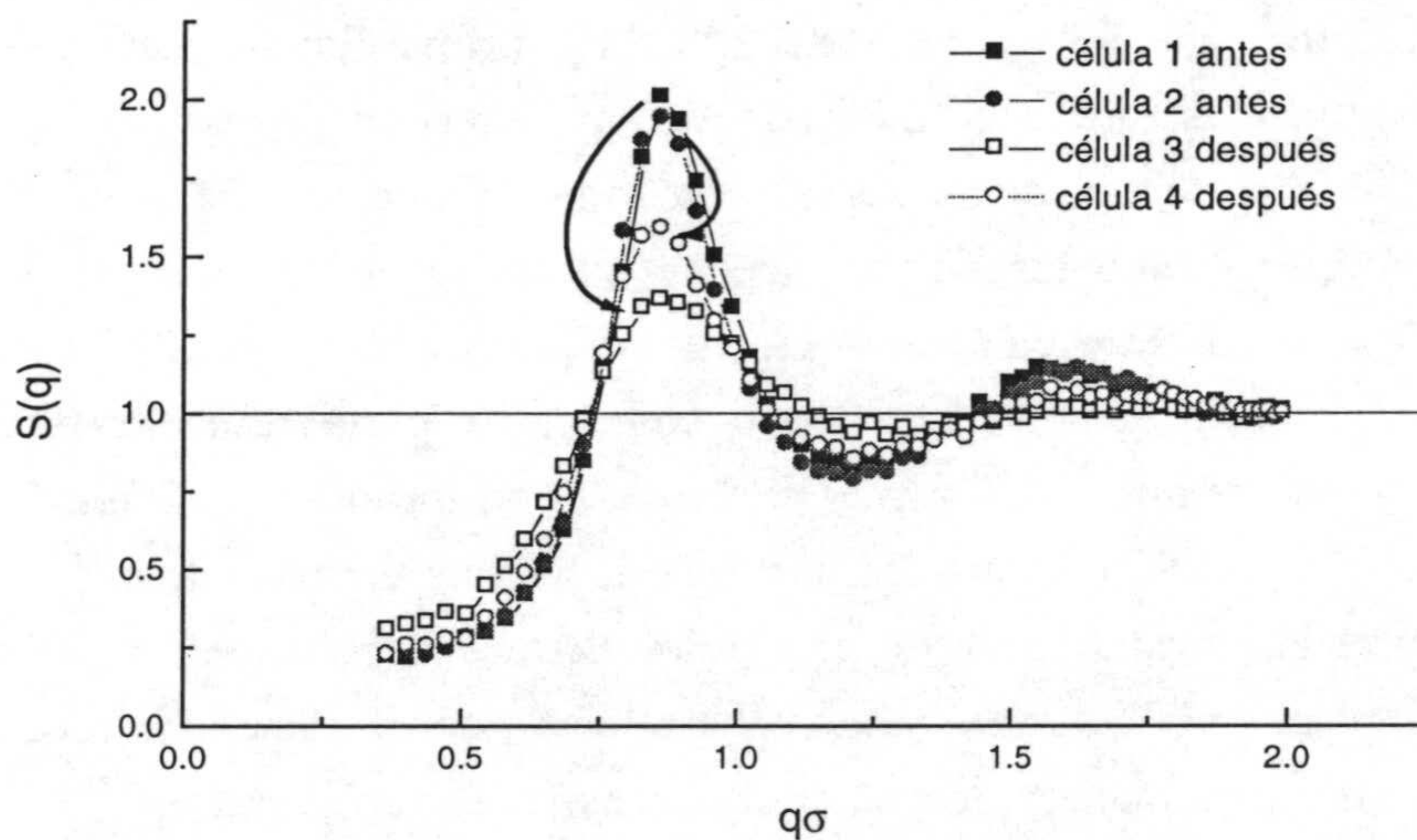


Fig 4.11. Experiencia de trasvase realizada con algunas de las muestras empleadas anteriormente.

4.3. Resultados.

4.3.1. Diversos látex en medio acuoso.

A continuación se van a presentar los resultados obtenidos para diversos látex (a distintas concentraciones de partículas) en medio acuoso. También se hará una breve discusión preliminar de los mismos (cualitativa básicamente). Su discusión más detallada, ajustando a funciones teóricas y en términos de cargas efectivas, se realizará en el resto de los capítulos de este trabajo.

En las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 se muestran los factores de estructura obtenidos para los cinco sistemas de este estudio a diferentes concentraciones, que se eligieron de acuerdo con las limitaciones experimentales discutidas en las secciones anteriores y se muestran en la misma figura (en unidades de 10^{12} partículas/ml). Los experimentos se realizaron a una temperatura de 25°C . En primer lugar, merece la pena señalar que las funciones $S(q)$ que se han determinado para estos fluidos coloidales presentan el mismo aspecto que las que se miden para fluidos moleculares (como las que se pueden encontrar en *Hansen y McDonald 1986*) salvando la escala del vector de dispersión q . En todos los casos se observa un primer pico (el que contiene la mayor parte de la información) al que pueden seguir una o varias oscilaciones en torno a la unidad. Como se puede comprobar, este pico se desplaza hacia valores más altos de q cuando aumenta la concentración de partículas. Esto se debe a que la posición de este primer pico guarda una estrecha relación con la distancia media entre partículas. Una manera de probar esto consiste en representar $\rho^{-1/3}/\sigma$ (que es una estimación de la mencionada distancia media) frente σ/q_0 (donde q_0 es la posición del máximo). Obsérvese que ambas cantidades están convenientemente normalizadas por el diámetro de las partículas. Esto es lo que se muestra en la fig 4.15, para *todos los látex* y concentraciones estudiadas en medio acuoso. Todos estos puntos se distribuyen a lo largo de la línea recta $\rho^{-1/3}\sigma^{-1} = 2\pi(1.12 \pm 0.03)\sigma q_0^{-1} + (0.17 \pm 0.23)$.

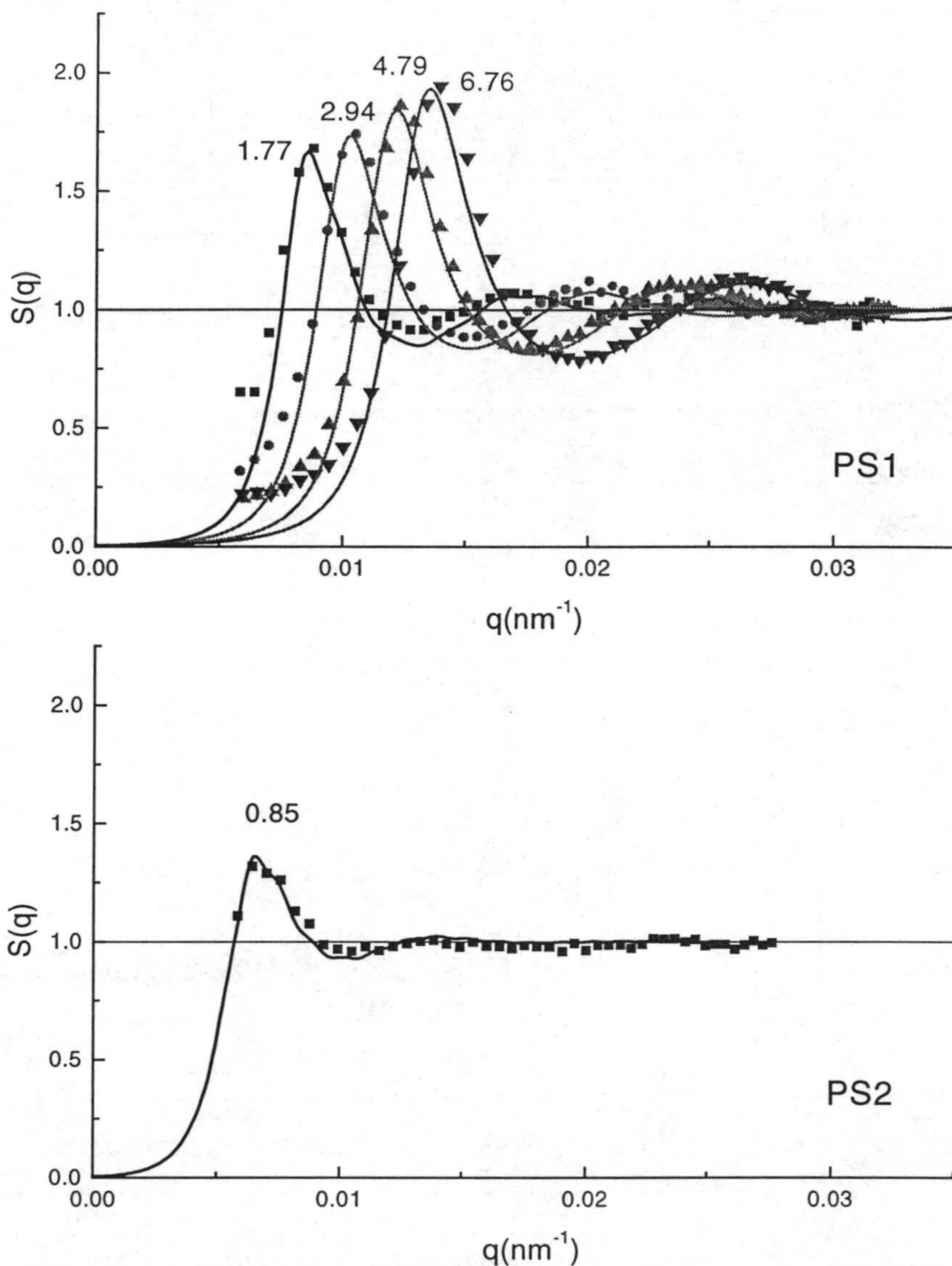


Fig 4.12. Factores de estructura medidos a distintas concentraciones de partículas (que se indican en unidades de 10^{12} partículas/ml en la misma gráfica) para los látex PS1 y PS2. Las líneas continuas son los ajustes que se realizaron tal y como se describe en el capítulo siguiente. Por ahora, solo deben servir como ayuda visual.

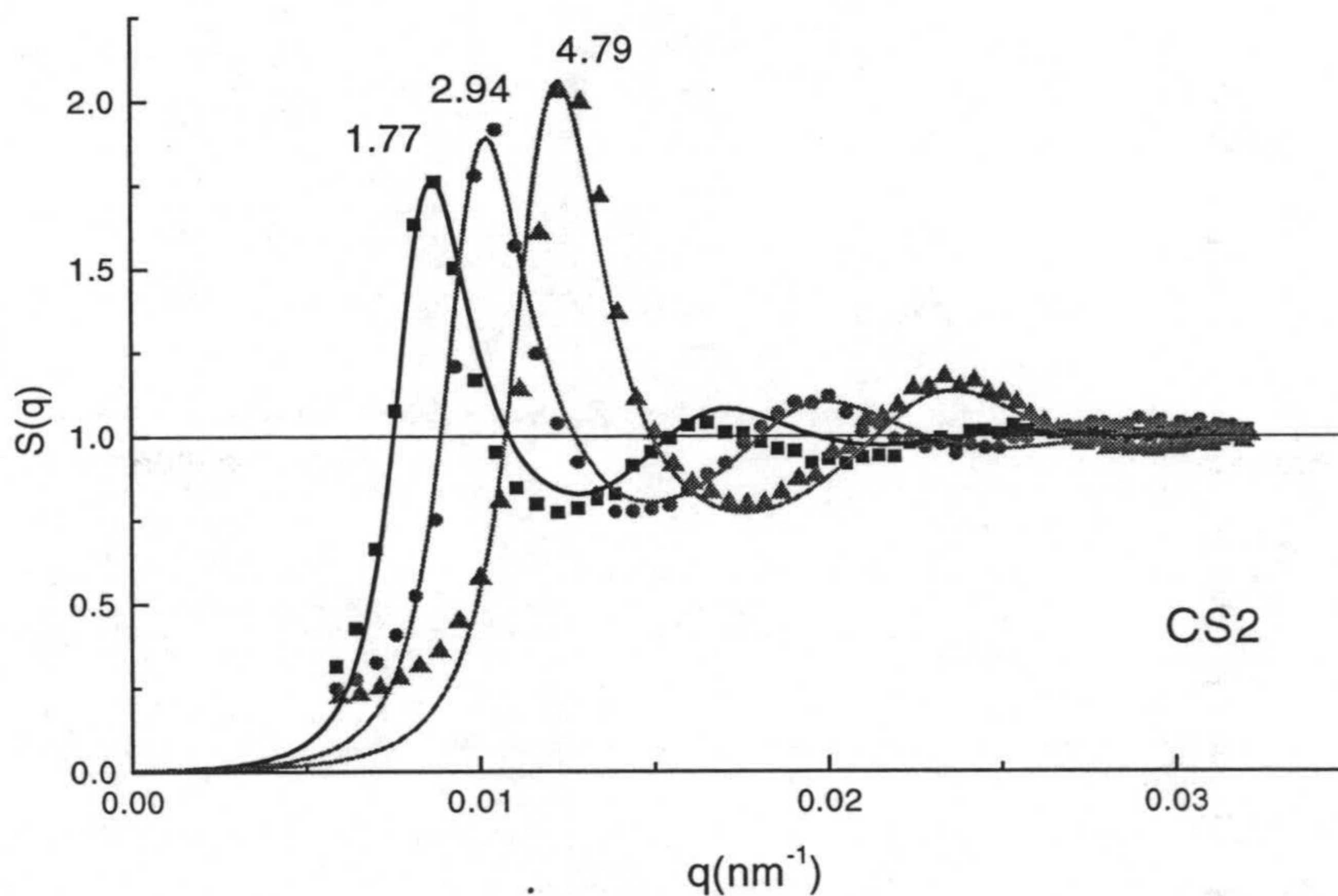
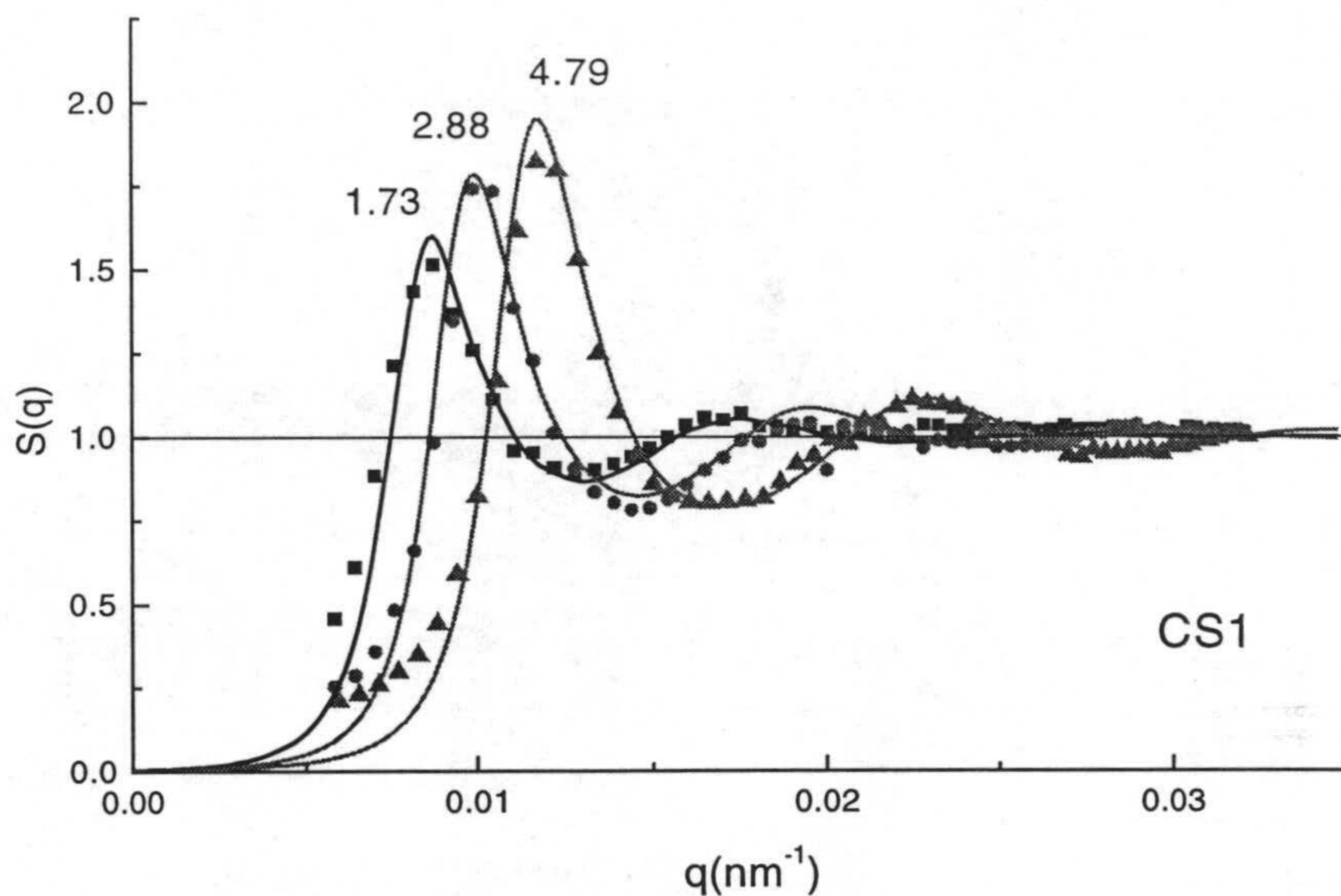


Fig 4.13. Factores de estructura medidos a distintas concentraciones de partículas (que se indican en unidades de 10^{12} partículas/ml en la misma gráfica) para los látex CS1 y CS2. Las líneas continuas son los ajustes que se realizaron tal y como se describe en el capítulo siguiente. Por ahora, solo deben servir como ayuda visual.

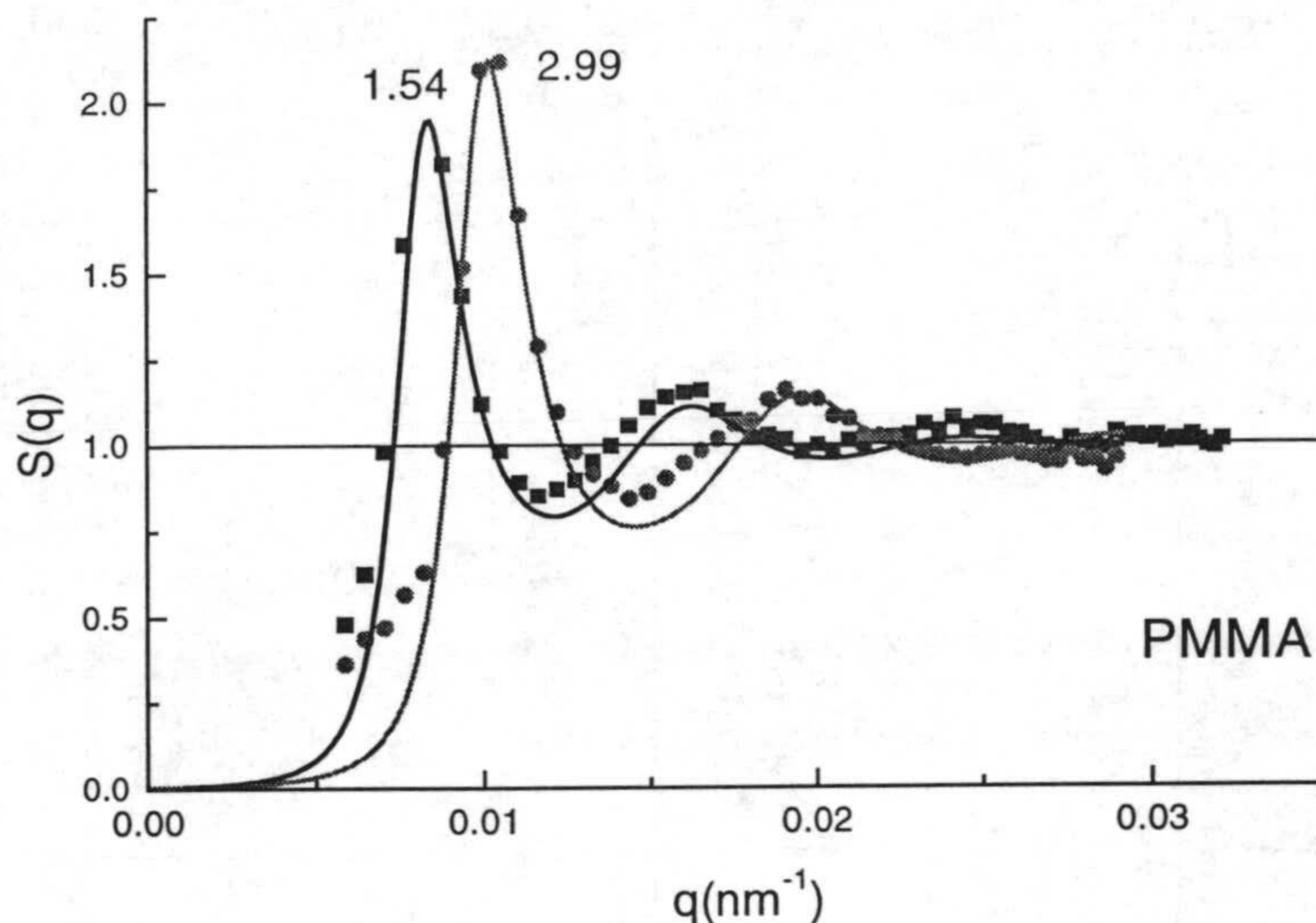


Fig 4.14. Factores de estructura medidos a distintas concentraciones de partículas (que se indican en unidades de 10^{12} partículas/ml en la misma gráfica) para el látex PMMA. Las líneas continuas son los ajustes que se realizaron tal y como se describe en el capítulo siguiente. Por ahora, solo deben servir como ayuda visual.

Este resultado recuerda al que obtuvieron los pioneros de estos trabajos, que encontraron que el producto de la distancia más probable entre partículas por q_0 era una constante del orden $2\pi \cdot 1.18$ (Brown et al. 1975). Con respecto a la altura del pico principal, se puede decir que está ligada a la intensidad de la interacción que sufren las partículas (de hecho se verá en el capítulo siguiente como este parámetro se relaciona con la carga efectiva de estos sistemas). Cuando las partículas sufren fuertes interacciones y sus movimientos están correlacionados, aumenta el grado de interferencia constructiva de la luz dispersada por ellas, lo que se traduce en un primer pico de $S(q)$ muy bien definido. Por eso, resulta lógico que al aumentar la concentración de partículas (y disminuir por tanto la distancia entre ellas) la altura del primer pico aumente. Esto, que se observa claramente con todos

los sistemas estudiados, también es conocido desde hace bastante tiempo (*Brown et al 1975, Härtl et al. 1988, Gisler et al. 1994*).

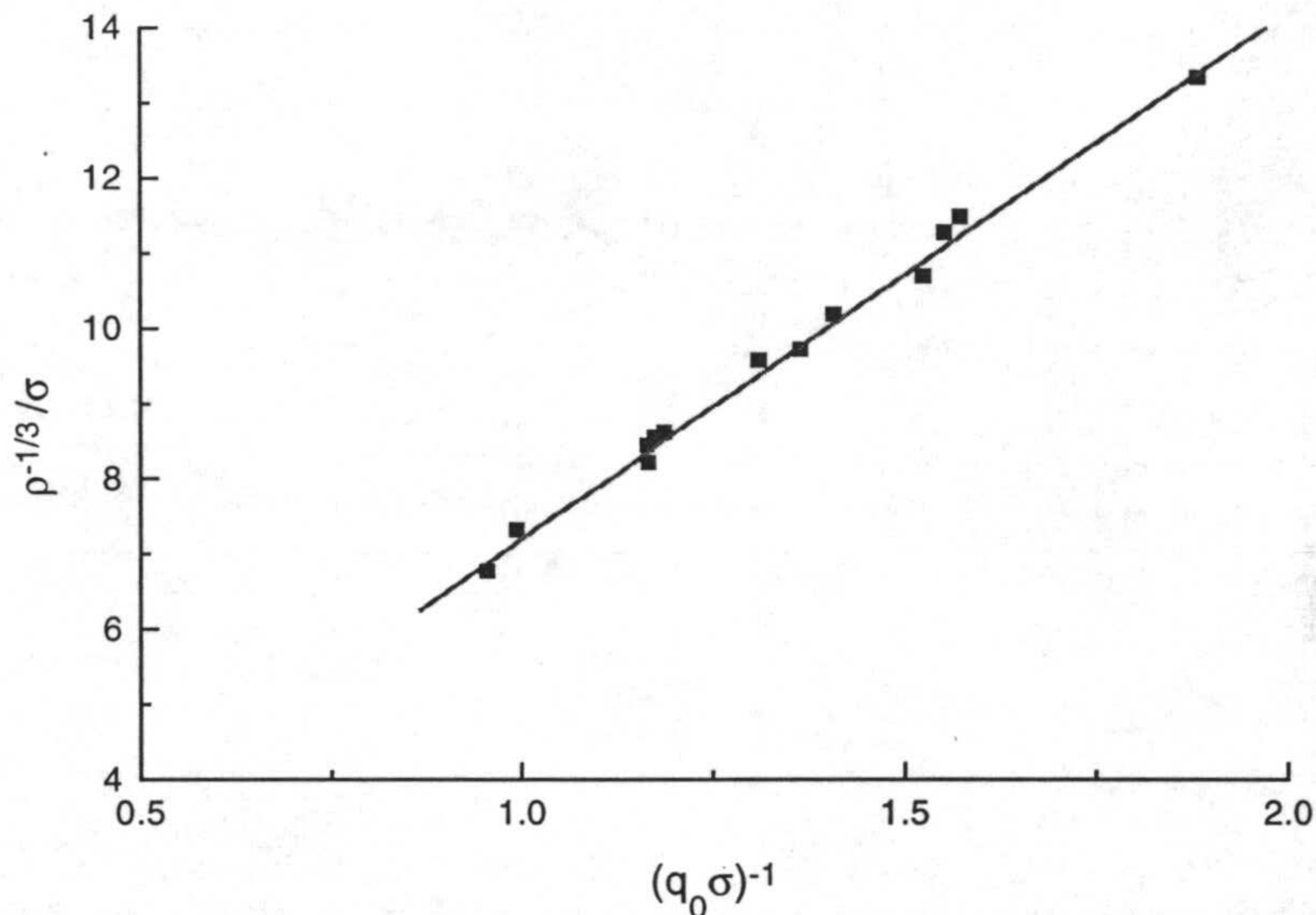


Fig 4.15. Relación entre $\rho^{-1/3} \sigma^{-1}$ (aproximadamente la distancia media entre partículas) y la inversa de la posición del primer pico de $S(q)$ para todos los látex que se están estudiando.

Sin embargo, como en este trabajo se dispone de varios sistemas, es posible también hacer un primer análisis (aunque sea básicamente cualitativo) entre la carga y la altura del primer pico, $S(q_0)$. Para eso, se pueden escoger concentraciones para las que se han estudiado distintos sistemas, como $1.8 \cdot 10^{12}$ ó $2.9 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. También es conveniente revisar las densidades de carga que en medio acuoso (y pH~5.5) presentan estos látex. En vez de trabajar con densidades de carga, es frecuente en este tipo de trabajos hablar de carga (expresada en unidades elementales de carga) por partícula. Eso es lo que se muestra en la tabla 4.1. Como se puede comprobar, en las concentraciones mencionadas anteriormente, los látex PS1 y CS1 presentan prácticamente la misma altura q_0 . Obsérvese como estos dos sistemas tienen también cargas parecidas. Cuando, se aumenta algo la carga,

como en el caso del CS2, se observa que la altura de los picos en esas dos concentraciones también se eleva. Si se incrementa la carga algo más, se llega a valores aún más altos de $S(q_0)$. Sin embargo, el látex PS2 depara alguna sorpresa. Para este sistema no fue posible medir concentraciones tan altas como las anteriores. Sin embargo, dado que se trata del látex más cargado debería esperarse un factor de estructura con un pico considerablemente pronunciado. Pero esto no se observa. Apenas se tiene ordenación espacial entre sus partículas. ¿Puede deberse eso simplemente a que la muestra está menos concentrada? Como se verá en capítulos posteriores, no es ese el caso.

<i>Látex</i>	Z_0 ($\bar{e}/partícula$)
PS1	1270
PS2	5240
CS1	1030
CS2	2190
PMMA	3100

Tabla 4.1. Carga en medio acuoso y pH-5.5 de los látex empleados en este estudio.

4.3.2. Efecto de la composición del medio. Látex PS1.

A continuación se presentan factores de estructura para un mismo sistema en medios de distinta composición, en concreto, mezclas metanol- y etanol-agua de distinta fracción molar ($X=0, 0.08, 0.15, 0.30$). Otros autores han publicado artículos sobre los efectos de diversos factores en la estructura de líquidos coloidales (concentración de partículas, temperatura, polidispersidad) El interés de este estudio reside precisamente en que se aportan *nuevos* datos para explorar la validez del potencial DLVO y la teoría

de la renormalización que se utilizan al explicar las estructuras experimentales observadas. Además, se tiene la ventaja de que se puede cambiar el potencial de interacción y la ordenación espacial que éste provoca *sin* i) cambiar el látex; ii) variar la concentración de partículas; iii) añadir pequeñas cantidades de electrolito. Eso se debe a que el efecto de la composición del medio sobre el potencial de interacción, se ejerce (suponiendo el potencial DLVO como válido) a través de estos tres parámetros: i) la constante dieléctrica relativa ϵ_r ; ii) la carga; iii) la longitud inversa de Debye κ . Sin embargo, el último depende de los dos primeros, y el efecto de la composición del medio sobre la constante dieléctrica es fácil de conocer, pues se tienen datos de ϵ_r frente a X . Por tanto, en realidad lo que se va a hacer es evaluar el efecto del medio sobre la carga *efectiva*, algo que podría contribuir notablemente a aclarar su significado físico (aunque este análisis se reserva para capítulos posteriores).

Antes de calcular los factores de estructura, fue necesario medir las intensidades dispersadas por muestras diluidas que sirvieran de referencia y permitieran determinar los factores de forma. Para transformar ángulos en módulos del vector de dispersión es necesario conocer el índice de refracción de las mezclas. Dado que el agua, el metanol y el etanol tienen índices de refracción muy parecidos (*Weast 1982*), se estimó que no se cometería un error importante en este índice para una mezcla de fracción molar X si se aproximaba interpolando con los valores de las sustancias puras. Los factores de forma que se obtuvieron para el látex PS1 resultaron ser iguales a los del medio acuoso. Este resultado es el que se esperaba, pues $P(q)$ no depende del medio para partículas cuya constante dieléctrica es uniforme en el volumen que ocupan.

Se prepararon dispersiones de látex en mezclas metanol- y etanol-agua $X=0.08$, 0.15 y 0.30 a una concentración $4.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml para el PS1. Para eso fue necesario tener en cuenta las distintas densidades de los medios empleados, que se midieron con un densímetro DMA-58 (Anton Paar). Aunque las disoluciones se prepararon inicialmente con las fracciones molares indicadas, la proporción de alcohol que tendrían en la práctica las

muestran utilizadas para determinar factores de estructura sería un poco menor debido a que: i) el látex se añadía en una disolución acuosa; ii) al esperar un tiempo considerable (14 días como mínimo) es probable que hubiera algo de evaporación. Para tratar de reducir el primer efecto, se intentaba añadir los volúmenes más pequeños de disolución madre de látex que se pudiera. Para evitar en la medida de lo posible el segundo, las células se sellaron con teflón y parafilm. Además, se hizo un seguimiento del peso de estas muestras con el paso del tiempo. De esta manera se estimó que el error cometido en la composición del medio debido a estas dos causas debería de ser menor que un 2%. De todas maneras no conviene olvidar que no es necesaria una precisión excelente en esa magnitud, pues sólo se trata de conocer la tendencia de cambio de los factores de estructura.

Dado que no existían datos en la bibliografía de formación de estructuras en medios no acuosos, se consideró oportuno comprobar que los factores de estructura que se miden son reproducibles. Para eso se hicieron experiencias similares a las que se llevaron a cabo en medio acuoso, llegando a las mismas conclusiones (*Quesada Pérez et al. 1999*).

En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran las funciones $S(q)$ obtenidas en mezclas metanol-agua y etanol-agua (respectivamente) para el látex PS1. Es conveniente también tener presente el factor de estructura que se tiene en medio acuoso ($X=0$) para esa concentración de partículas, que se muestra en la figura 4.12. Al comparar las curvas de estas tres figuras destaca el hecho de que $S(q)$ parece no cambiar apreciablemente para cuando se pasa de $X=0$ a $X=0.30$ en el caso del metanol-agua (hay que tener en cuenta que para estos dos alcoholes la fracción molar máxima estudiada corresponde a más de un 50% en peso y se tiene, por tanto, una cantidad considerable de alcohol en el medio). Es lógico que la posición del pico no experimente cambios apreciables, pues se tiene siempre la misma densidad de partículas. Pero tampoco parece haber cambios importantes en la altura del pico, que suele estar entre 1.75 y 1.83 en los cuatro casos (se incluye $X=0$). Si se examinan las muestras suspendidas en mezclas etanol-agua, sí se observan

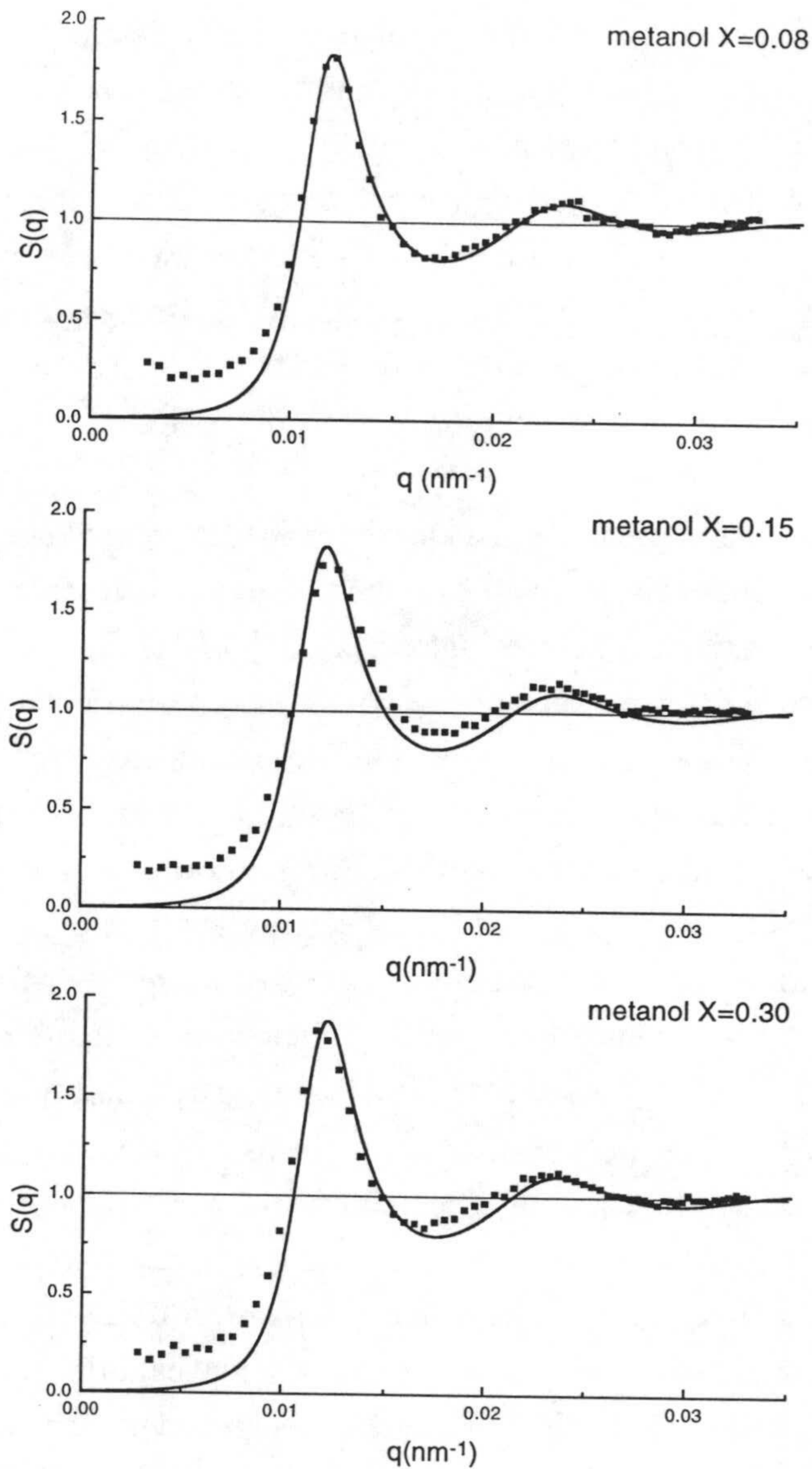


Fig 4.16. Factores de estructura medidos en diversas mezclas metanol-agua ($X=0.08, 0.15, 0.30$) para el látex PS1 a una concentración de $4.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Las líneas continuas son los ajustes que se realizaron tal y como se describe en el capítulo siguiente. Por ahora, sólo deben servir como ayuda visual.

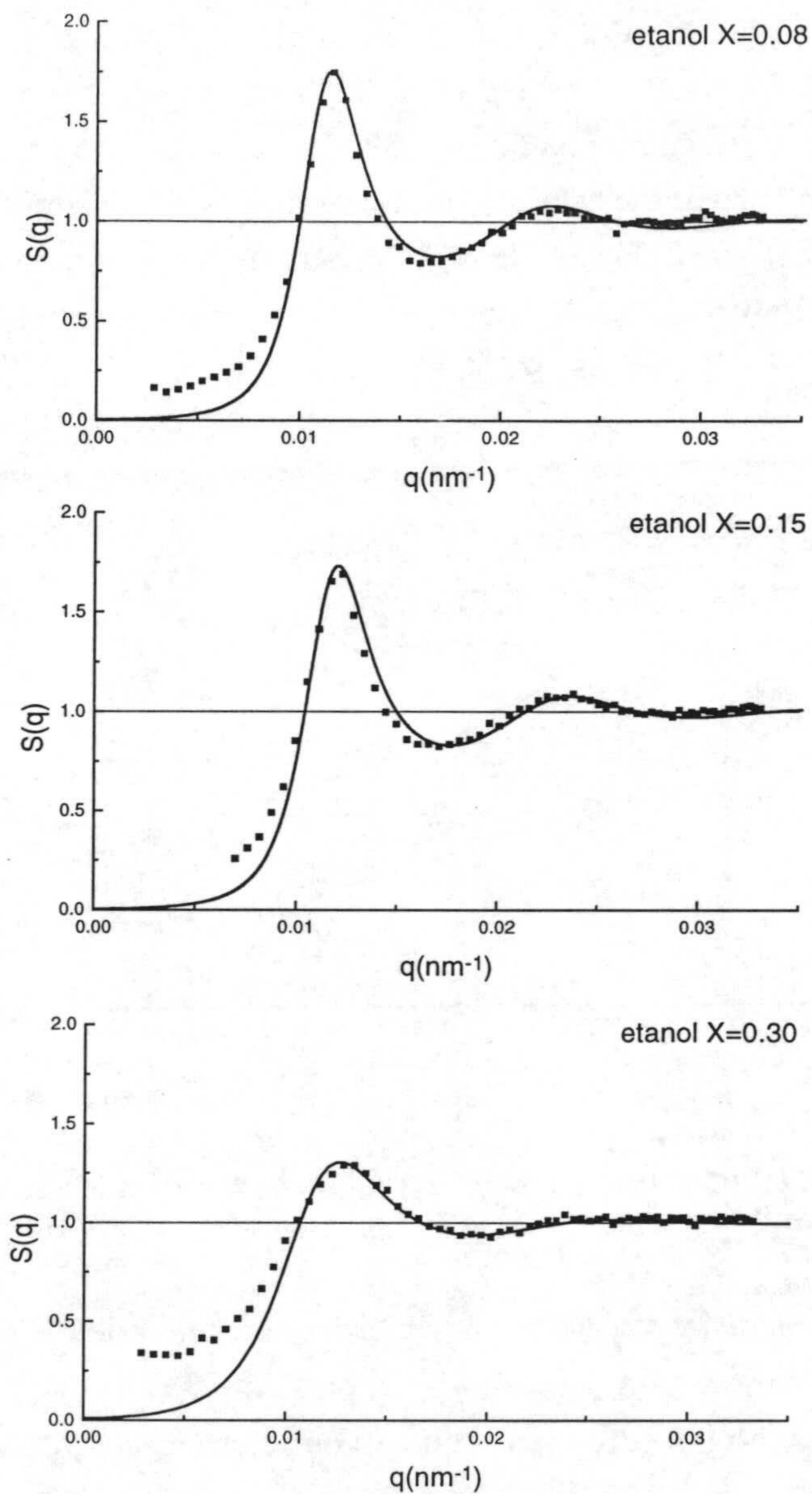


Fig 4.17. Factores de estructura medidos en diversas mezclas etanol-agua ($X=0.08, 0.15, 0.30$) para el látex PS1 a una concentración de $4.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Las líneas continuas son los ajustes que se realizaron tal y como se describe en el capítulo siguiente. Por ahora, sólo deben servir como ayuda visual.

variaciones en la altura del pico. Para $X=0.15$ la altura del primer pico es menor que 1.75, mientras que para $X=0.30$, el descenso es particularmente llamativo. Si se desea proporcionar una primera explicación semicuantitativa de por qué se encuentran estas diferencias entre las suspensiones en metanol-agua y etanol-agua, es fundamental conocer como varía la constante dieléctrica relativa ϵ_r con X para estas dos mezclas. Estos datos fueron proporcionados por Omar El Gholabzouri, y se muestran en la figura 4.18.

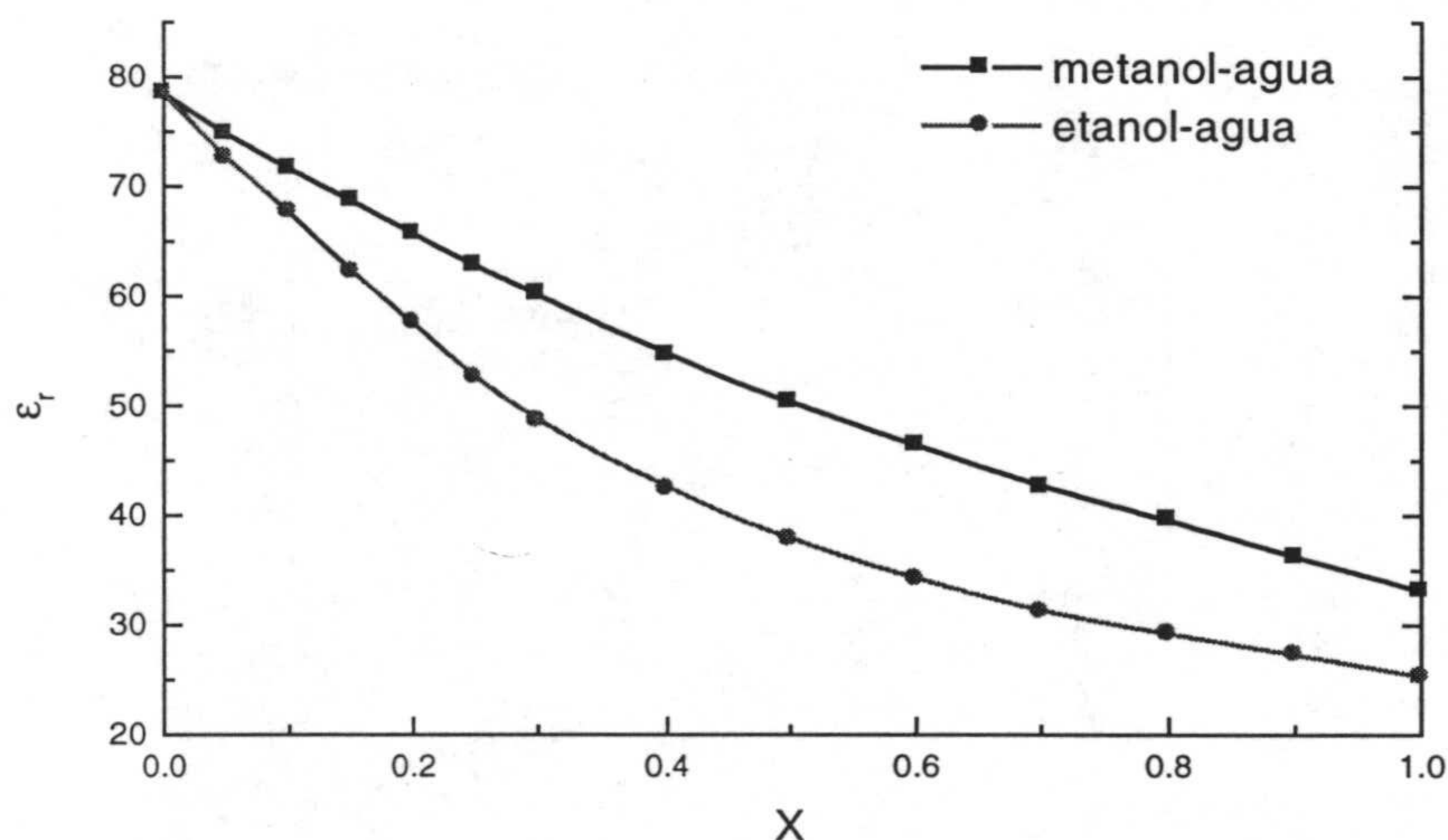


Fig 4.18. Constante dieléctrica relativa de las mezclas metanol- y etanol-agua en función de la fracción molar de alcohol (X).

Como se puede comprobar, la constante dieléctrica desciende más rápidamente para el caso del etanol. Así, para $X=0.3$ ϵ_r es mayor que 60 en la mezcla metanol-agua pero menor que 50 en el otro caso. ¿Cómo afecta este descenso al potencial de interacción? Para facilitar una respuesta a esta pregunta se va a considerar el caso en el que se supone que este parámetro no afecta a la carga que figura en la expresión del potencial DLVO (la carga efectiva). Esto es lo que se muestra en la figura 4.19 para el *hipotético* caso de un látex de 62 nm de diámetro, con una carga de 250 electrones/partícula

y que se encuentra a una concentración de $4.8 \cdot 10^{18}$ partículas/ml *sin* electrolito adicional.

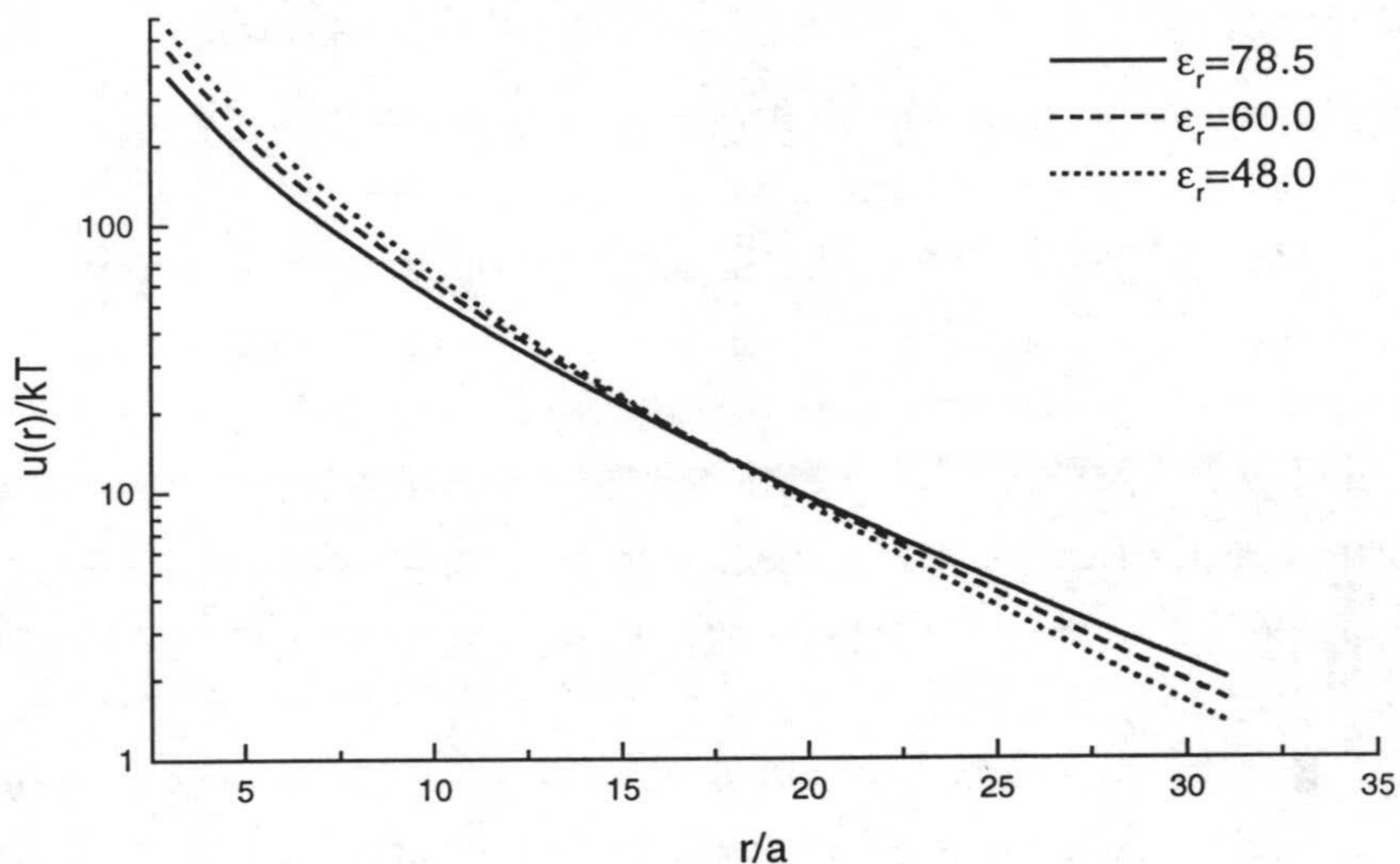


Fig 4.19. Potencial de interacción para un látex de 62 nm de diámetro con 250 electrones/partícula en una suspensión de $4.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml en medios de diferentes constantes dieléctricas.

Como se puede comprobar, a distancias cortas la interacción es más intensa al disminuir la constante dieléctrica. A distancias largas ocurre lo contrario. Cuando ϵ_r disminuye, aumenta κ y por tanto la exponencial que aparece en la expresión del potencial DLVO se hace más pequeña. Por otra parte de $(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{-1}$ se hace más grande. Uno de los dos efectos domina dependiendo de si la distancia r es grande o pequeña, de manera que a distancias intermedias (de 15 a 20 veces el radio) ambos se cancelan, y el potencial apenas sufre cambios apreciables. Como las distancias medias entre las partículas son precisamente de ese orden, el cambio de la constante dieléctrica con el medio no debería afectar sensiblemente a la estructura, siempre que la *carga efectiva* (la que figura en la expresión del potencial) *no cambie*. Eso es lo que se observa en el caso de las mezclas metanol-agua

pero *no* en el de etanol-agua, lo que sugiere que *el medio afecta a la carga efectiva*. Esto se demostrará numéricamente en los capítulos siguientes, en los que también se tratará de explicar por qué sucede eso.

4.3.3. Efecto de la composición del medio. Látex CS2.

Con el látex CS2 también se llevaron a cabo experiencias muy parecidas a las del látex PS1 en medio no acuoso. En concreto, se formaron estructuras en mezclas metanol- y etanol-agua para $X=0, 0.15$ y 0.30 y una concentración de $2.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Sin embargo los resultados, que se muestran en las figuras 4.20 y 4.21, merecen un comentario aparte. Es bien conocido el hecho de que después de superar el primer (y tal vez el segundo) pico, el factor de estructura debe aproximarse rápidamente a 1 en el caso de líquidos (coloidales o moleculares). Como se puede comprobar en estas figuras con la ayuda de unas guías visuales (líneas punteadas) eso no ocurre. Los factores de estructura parecen presentar una cierta deriva de la línea que viene definida por $S(q)=1$ cuando q se encuentra por encima de q_0 . Esta deriva parece ser mayor para $X=0.30$, especialmente para la mezcla etanol-agua, lo que sugiere que alguna propiedad del medio debería ser la responsable de este comportamiento. En particular se pensó en el índice de refracción del medio. Sin embargo, este parámetro no cambia mucho debido a que el agua, el metanol y etanol tienen índices muy próximos. Resulta por tanto difícil atribuir esta desviación al cambio de esta propiedad óptica.

Desafortunadamente, no fue posible encontrar una causa a este comportamiento. Sin embargo, se ha considerado oportuno incluir estos resultados en esta tesis porque confirman las tendencias que se encontraron para el látex PS1. En las mezclas metanol-agua, se puede llegar hasta fracciones de 0.30 sin cambios apreciables en el factor de estructura. Sin embargo, cuando se emplea etanol se observan ya algunos cambios con $X=0.15$, y una considerable pérdida de ordenación espacial cuando se alcanza 0.30.

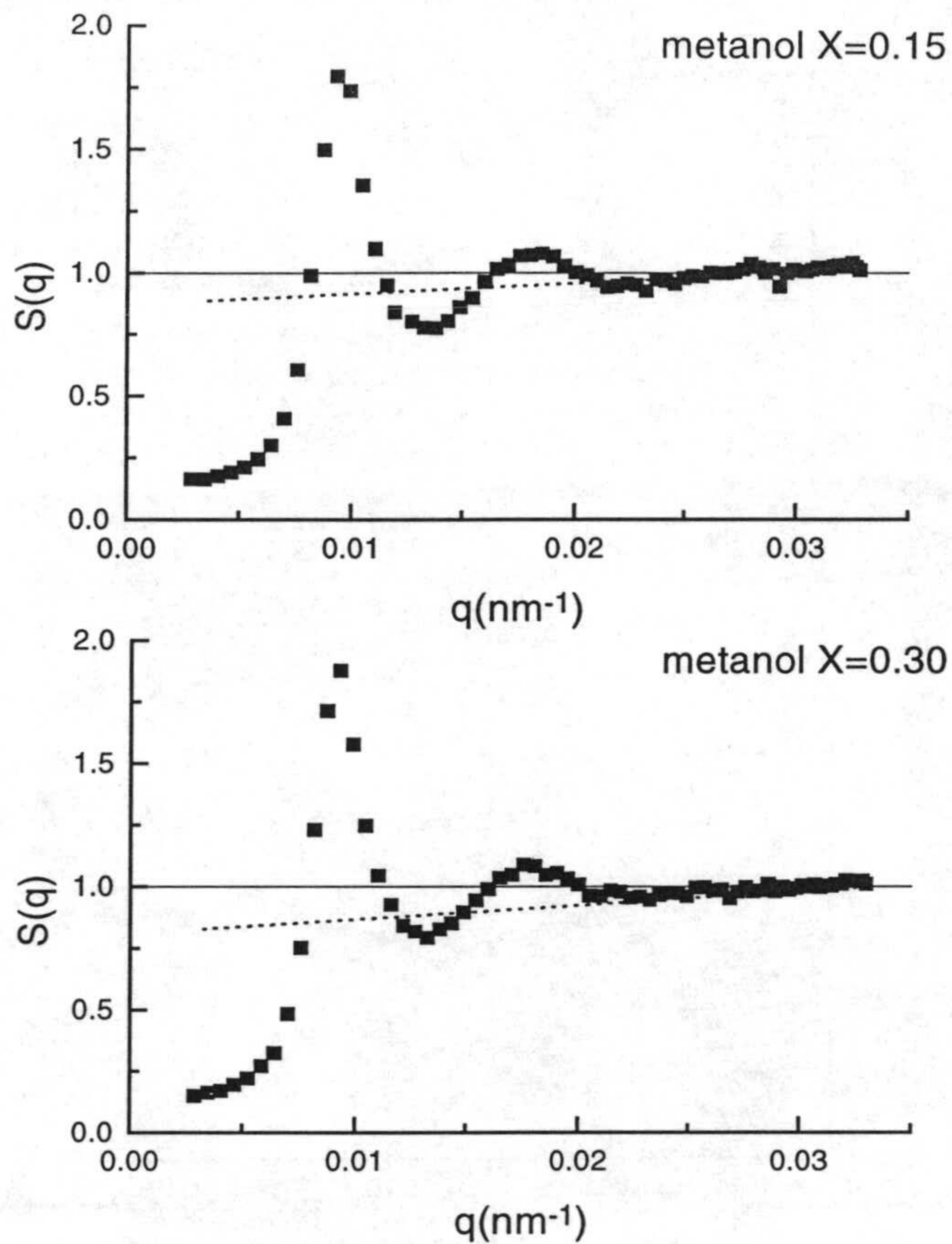


Fig 4.20. Factores de estructura medidos en dos mezclas metanol-agua ($X=0.15$, 0.30) para el látex CS1 a una concentración de $2.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Las líneas discontinuas ilustran la desviación que sufren estas curvas con respecto a la unidad.

4.3.4. Determinación de $S(q)$ mediante dispersión dinámica de luz.

Aunque este trabajo se ha centrado en la determinación del factor de estructura mediante dispersión estática de luz, es posible también acceder a $S(q)$ mediante experiencias de dispersión dinámica de luz. De hecho, en el

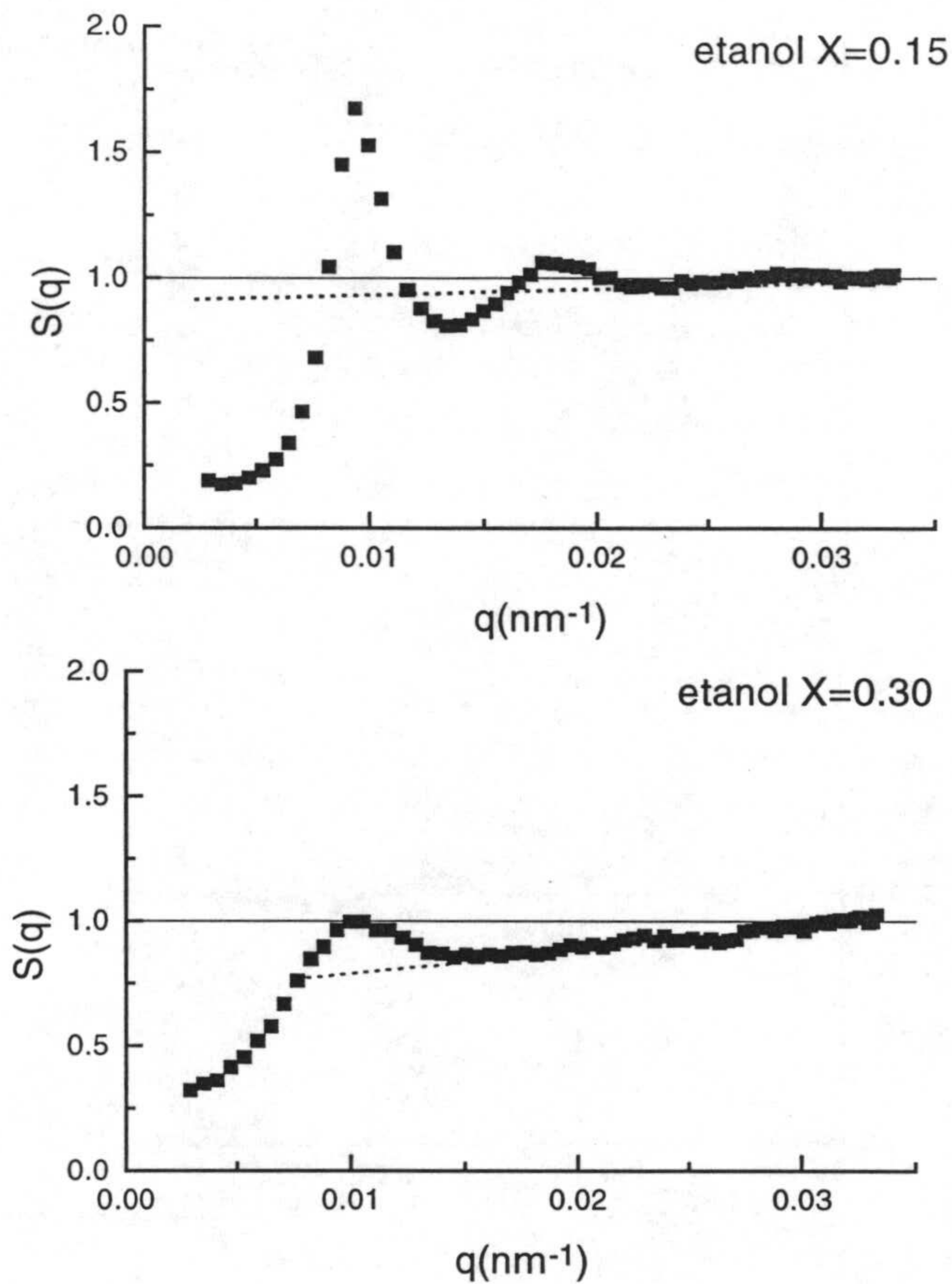


Fig 4.21. Factores de estructura medidos en dos mezclas etanol-agua ($X=0.15$, 0.30) para el látex CS1 a una concentración de $4.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Las líneas discontinuas ilustran la desviación que sufren estas curvas con respecto a la unidad.

trabajo pionero de Brown, Pusey, Goodwin y Ottewill se utilizó precisamente esta técnica que, como ya se ha visto, se basa en la medida de la función de autocorrelación en intensidad (*Brown et al. 1975*). Cuando se tiene una dispersión de esferas idénticas que no interaccionan se tiene

$$G_I(\vec{q}, \tau) = A + B \exp(-2q^2 D_0 \tau) \quad (43)$$

Cuando las partículas interaccionan esta expresión deja de ser válida, pero si uno se centra en el comportamiento a tiempos cortos, se tiene que

$$\ln \sqrt{G_I(\tau) - A} \approx \ln B^{1/2} - \Gamma \tau + \dots \quad (44)$$

por lo que se puede definir un coeficiente de difusión *efectivo* como $D_{ef}(q) \equiv \Gamma(q) q^{-2}$. Obsérvese que este coeficiente puede depender de q , lo que se indica explícitamente. Se puede demostrar que

$$D_{ef}(q) = D_0 \frac{H(q)}{S(q)} \quad (45)$$

donde $H(q)$ es una función en la que se incluyen los efectos de la interacción *hidrodinámica* entre partículas, resultado del intercambio de momento lineal cuando estas se mueven en un fluido viscoso. En principio, cabría esperar que esta función tome valores muy próximos a uno para suspensiones diluidas, lo que significaría que en ese caso dicha interacción es despreciable (Nägele 1996). Por tanto, se podría utilizar la ecuación (45) para determinar el factor de estructura midiendo coeficientes de difusión. Para ello, se determinaría primero D_0 (extrapolando para una serie de medidas en suspensiones cada vez más diluidas) y después deberían obtenerse los coeficientes de difusión efectivos a distintos ángulos para la muestra que se desea estudiar. Esto es lo que se hizo para las muestras del látex CS2, a modo de ejemplo. En la figura 4.22 se comparan los resultados obtenidos mediante dispersión estática y dinámica de luz en esos casos. Como se puede comprobar, las curvas obtenidas mediante ambos métodos son muy parecidas, si bien pueden encontrarse ciertas diferencias en las alturas de los picos (aunque no en su posición) y en los valores a bajo q . La coincidencia aproximada de ambas curvas ha sido descrita en trabajos previos de otros autores (Dalberg et al. 1978, Grüner y Lehmann 1982, Okubo et al. 1996).

Sin embargo, también se han publicado datos sobre diferencias en la altura de los picos. En algunos casos, la curva obtenida por dispersión estática da valores más elevados (Schaefer 1977). En otros casos parece encontrarse lo contrario (Wagner et al. 1991). Estos últimos autores atribuyen estas diferencias a la polidispersidad. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que otros muchos factores (como por ejemplo la dispersión múltiple) podrían interferir en el proceso de medida. Por otra parte, se ha supuesto que $H(q)$ es prácticamente 1 (dadas las fracciones de volumen tan pequeñas con las que se trabaja). Sin embargo, no debe olvidarse que en estas suspensiones las partículas interaccionan electrostáticamente de manera tan fuerte que se comportan como si tuvieran un tamaño efectivo mucho más grande (lo que explica que los picos de $g(r)$ se encuentre a distancias de varios diámetros). Si $H(q)$ exhibiera desviaciones en ese caso, deberían tenerse en cuenta al calcular el factor de estructura. En cualquier caso, tampoco debe olvidarse que este método resulta ser más *indirecto* que las *sencillas* medidas de intensidad que se necesitan si se utiliza dispersión estática. Es esta la razón por la que en este trabajo se optó finalmente por realizar la mayoría de las experiencias utilizando esta técnica.

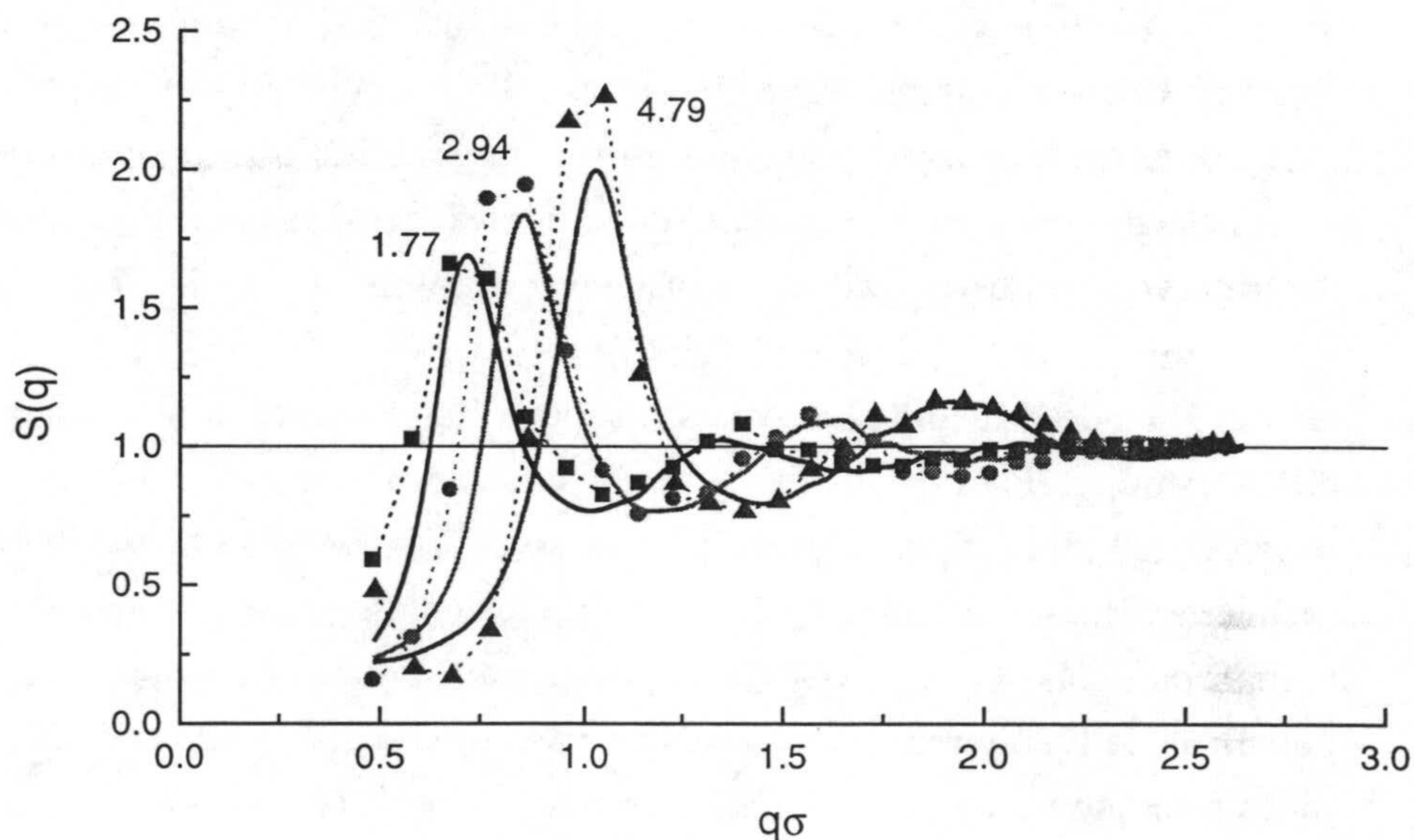


Fig 4.22. Factores de estructura medidos en medio acuoso para el látex CS₂ a distintas concentraciones (que se indican en la gráfica en unidades de 10^{12} partículas/ml) utilizando dispersión estática (líneas gruesas sin símbolos) y dinámica (líneas discontinuas con símbolos) de luz.

5

Cálculo de cargas efectivas a partir de factores de estructura experimentales.

Una vez que se tienen factores de estructura experimentales, se puede intentar extraer cierta información sobre la energía potencial de interacción. Una posibilidad es la de suponer *a priori* una determinada forma para $u(r)$ en la que se dejan ciertos parámetros libres, que se determinan ajustando las curvas teóricas de $S(q)$ a las experimentales mostradas en el capítulo anterior. En particular, si se supone un potencial de tipo DLVO, se puede utilizar la carga como parámetro ajustable. Este procedimiento se conoce con el nombre de *problema (o método) directo*. La otra posibilidad consiste en *no* utilizar un potencial conocido *a priori* e intentar obtener la forma funcional de este potencial tratando directamente los datos experimentales de $S(q)$ con la ayuda de ecuaciones integrales o métodos de simulación, lo que se denomina *problema inverso*. Pero éste presenta una serie de objeciones que hacen que no se aplique en la mayoría de las ocasiones. La más importante es la necesidad de disponer de *buenos* datos de $S(q)$ en el mayor intervalo de valores posible (en teoría, desde $q=0$ hasta $q \rightarrow \infty$). En la práctica es evidente que no se puede disponer de toda esta información. Obsérvese en las curvas de factores de estructura que se muestran en el capítulo anterior como no se dispone de valores para $q \rightarrow 0$ y $q \rightarrow \infty$. Por tanto, la función $g(r)$ que se obtiene mediante una transformada de Fourier de los datos *experimentales* no resulta muy fiable, ya que ha de hacerse algún tipo de aproximación en esos límites (Nieuwenhuis y Vrij 1979, Quesada Pérez et al. 1997). Esto se traduce también en unos resultados cuestionables para $u(r)$. Aunque se han hecho algunos intentos para evitar este tipo de problemas (Reatto et al. 1986, Rajagopalan y Hirtzel 1987, Rajagopalan 1992), ciertos resultados sugieren que el método inverso no es fiable si no se dispone de datos estructurales precisos en el límite $q \rightarrow 0$ (Rajagopalan y Rao 1997).

Cuando se utiliza el método directo, las ecuaciones integrales trabajan con funciones conocidas en todos los puntos que se desee (aunque no sean *analíticas*), por lo que este procedimiento no presenta ese tipo de problemas. Los datos estructurales sólo se utilizan para comparar con las curvas teóricas en el momento de llevar a cabo un ajuste.

Por lo dicho hasta ahora, se pensó en utilizar el método directo. En tal caso, es necesario disponer de una expresión de $u(r)$. En el capítulo 2 se estudió el potencial DLVO prestando especial atención a los casos en los que este potencial podía ser válido. Como se indicó, diversos trabajos sugerían que una expresión de tipo DLVO podía ser válida si algunos de los parámetros que aparecían en ella (como la carga) eran empleados como parámetros *efectivos*. En este sentido precisamente se utilizará el potencial de interacción en el resto del capítulo. Pero entonces surge la siguiente pregunta: ¿se pueden relacionar estos parámetros efectivos con los parámetros *reales* (los que se determinan a partir de procedimientos experimentales)? Una respuesta afirmativa a esta cuestión supondría un apoyo importante de la teoría DLVO en el caso de dispersiones a muy baja fuerza iónica. Esto es lo que se abordará en los capítulos 7 y 8.

Si se desea ajustar las curvas experimentales de $S(q)$, es necesario disponer de algún método que permita calcular factores de estructura al variar los parámetros que caracterizan el potencial de interacción. En el capítulo 1 se dio alguna información sobre métodos numéricos con lo que eso se puede conseguir. El primer apartado de este capítulo se dedicará a aportar detalles adicionales (como ciertos aspectos que han de tenerse en cuenta al llevarlos a la práctica) y a escoger uno de ellos. En particular, dos serán los procedimientos que se analizarán con cierto detalle: i) la simulación Monte Carlo; ii) la ecuación de Ornstein-Zernike en combinación con alguna de las aproximaciones presentadas en el primer capítulo de este trabajo. Después se mostrarán las cargas efectivas que se obtienen para las estructuras formadas y estudiadas en el capítulo anterior (tanto en medio acuoso como en mezclas alcohol-agua). También se discutirá cómo la polidispersidad o la contaminación iónica pueden afectar a estos resultados.

5.1. Más sobre los métodos numéricos para el cálculo teórico de $g(r)$ y $S(q)$.

5.1.1. Simulación Monte Carlo.

Tal y como se indicó en el capítulo 1, con el método de Monte Carlo es posible calcular una función $g(r)$ (y a partir de ella el factor de estructura) con mucha exactitud (tanta como se desee). En la práctica, es necesario una *puesta a punto*, que incluye la determinación de algunos parámetros para que el funcionamiento sea óptimo. Para este trabajo, se realizó un programa (en lenguaje C) cuyo algoritmo base era precisamente el algoritmo de Metrópolis, expuesto también el capítulo 1.

Para eso se toma un sistema formado por N partículas en un *cubo* de arista L tal que se tiene una concentración media igual a la de la dispersión que se desea estudiar. Para generar configuraciones se utilizan condiciones de *contorno periódicas*. Esto significa que el cubo en el que se mueven las N partículas que componen el sistema se rodea de cajas idénticas (en la que las partículas se disponen de la misma manera), de forma que cuando en un cambio de configuración se obliga a salir a una de las partículas del cubo, otra de ellas se introduce por la cara opuesta (y viceversa). El empleo de las condiciones de contorno periódicas ayuda a evitar los efectos de borde que podrían llegar a ser considerables cuando se emplean pocas partículas en la simulación.

El cálculo del cambio de energía cuando se pasa de una configuración a otra también merece ser discutido con algo más de detalle. La energía potencial de una configuración s vendría dada por

$$E^s = \sum_{i=1} \sum_{j>i} u(r_{ij}^s) \quad (1)$$

En principio, sería necesario tener en cuenta las interacciones de cada una de las partículas con el resto. Esto es particularmente cierto si se tienen

interacciones de alcance infinito, como en el caso de la interacción coulombiana pura. Entonces, es conveniente recurrir a ciertos métodos de sumación, como las sumas de Ewald. Sin embargo, si las interacciones tienen un alcance finito (como en el caso de la interacción electrostática apantallada) es posible el uso de técnicas de truncación. La que se ha empleado en este trabajo recibe el nombre de *mínima imagen* y consiste en contar para cada partícula sus interacciones con las que están contenidas en un cubo también de arista L pero centrado en la partícula que sirve de referencia en cada caso. Como cada uno de estos cubos contiene N partículas, la sumatoria que aparece en (1) contiene $N(N-1)/2$ sumandos, por lo que el cambio de energía entre dos configuraciones involucra una operación de este orden. Sin embargo, si en cada cambio de configuración se mueve una sola de las partículas, es posible reducir considerablemente el número de operaciones. Obsérvese que (1) puede reescribirse como

$$E^s = \sum_{j>1} u(r_{1j}^s) + \sum_{i=2} \sum_{j>i} u(r_{ij}^s) \quad (2)$$

por lo que

$$\Delta E = \sum_{j>1} [u(r_{1j}^{s+1}) - u(r_{1j}^s)] + \sum_{i=2} \sum_{j>i} [u(r_{ij}^{s+1}) - u(r_{ij}^s)] \quad (3)$$

Si es la partícula 1 la que cambia de posición (lo que no quita generalidad a este razonamiento), el último término de (3) es nulo. Entonces, sólo hay que calcular $N-1$ sumandos. Se concluye por tanto que el número de partículas con el que se trabaja es un parámetro que debe escogerse con cuidado al realizar una simulación. Si es demasiado pequeño, el número de sumandos que se manejan al calcular cambios de energía con el método de la mínima imagen puede ser demasiado reducido. En tal caso, esa aproximación no sería muy buena. Pero si N es demasiado grande, el tiempo que dura la simulación puede llegar a ser extremadamente largo. Pero además, han de tenerse en cuenta otros parámetros, como el periodo de *termalización*, y el

número de configuraciones (o pasos) sobre los que se realizan promedios estadísticos.

Para comprobar el buen funcionamiento del algoritmo programado se simuló un fluido de moléculas monoatómicas que interaccionan mediante un potencial Lennard-Jones para el que se encontró tabulada la función $g(r)$ (Reatto et al. 1986). En la figura 5.1, se comparan estos valores con los resultados obtenidos a partir del programa elaborado para este trabajo. Como se puede comprobar el acuerdo es excelente. Obsérvese además que la forma que presenta esta función para un líquido molecular coincide con la que se describió en capítulos anteriores. En este caso, se utilizaron 216 partículas. La termalización fue de 1536000 configuraciones, y se promedió sobre 4096000.

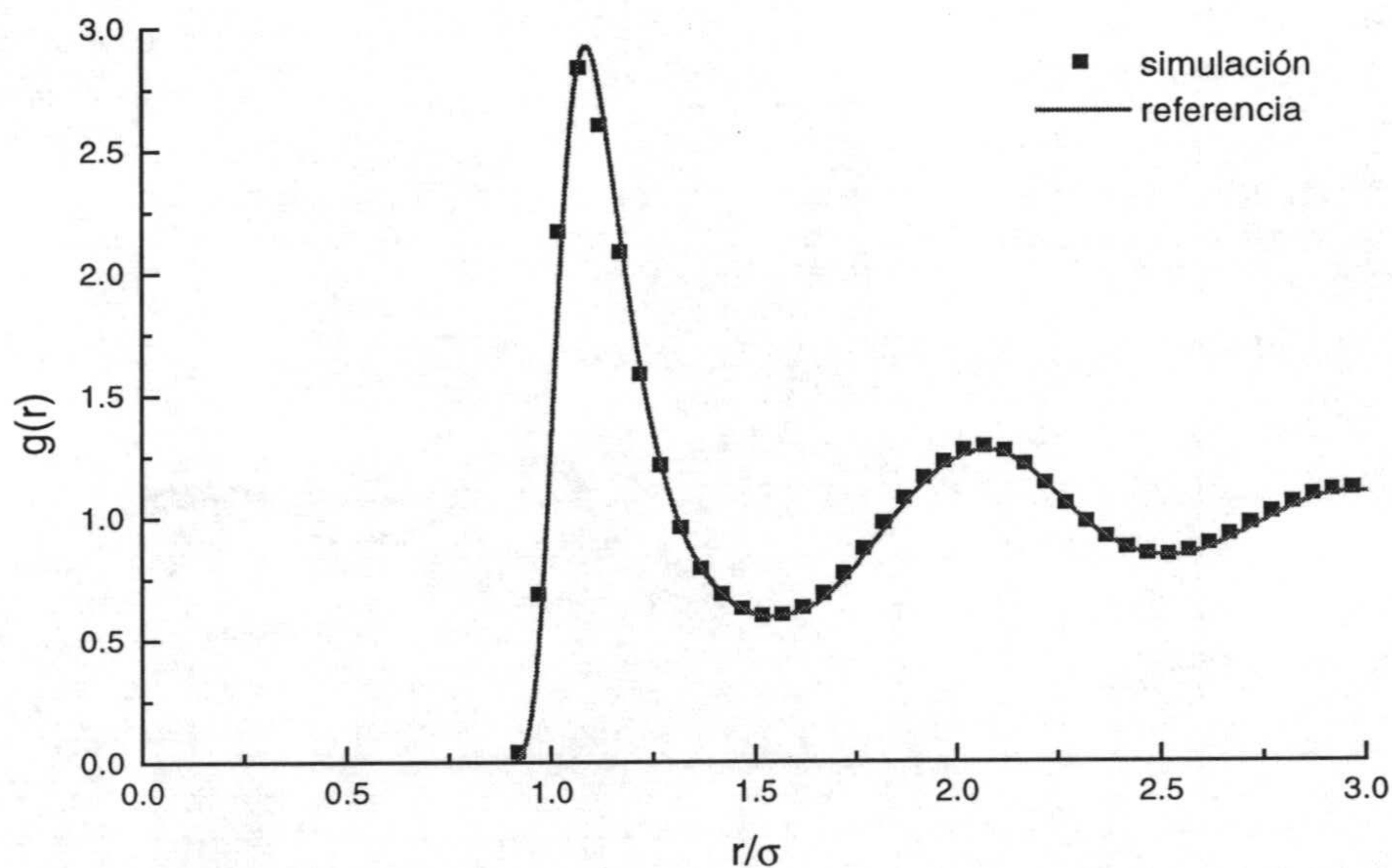


Fig 5.1. Simulación Monte Carlo de un líquido monoatómico Lennard-Jones, cuya función $g(r)$ se encuentra tabulada (Reatto et al. 1986).

Sin embargo, no debe olvidarse que los sistemas con los que se trabaja en esta tesis son líquidos coloidales. Conviene por tanto realizar un estudio algo más cuidadoso sobre los valores que deben de tomar estos parámetros para tener resultados óptimos. Con esa intención se realizaron simulaciones para un sistema coloidal con características similares a los que se están estudiando. Se trata de un látex de 62 nm de diámetro que tiene una carga de 400 electrones por partícula. Se supone que la dispersión está totalmente desionizada, y se tiene una concentración de $1 \cdot 10^{13}$ partículas/ml. En la figura 5.2 se muestran las funciones $g(r)$ obtenidas con simulaciones de 512 partículas y 4096000 configuraciones de muestreo, pero con distintas termalizaciones (que se indican en la figura).

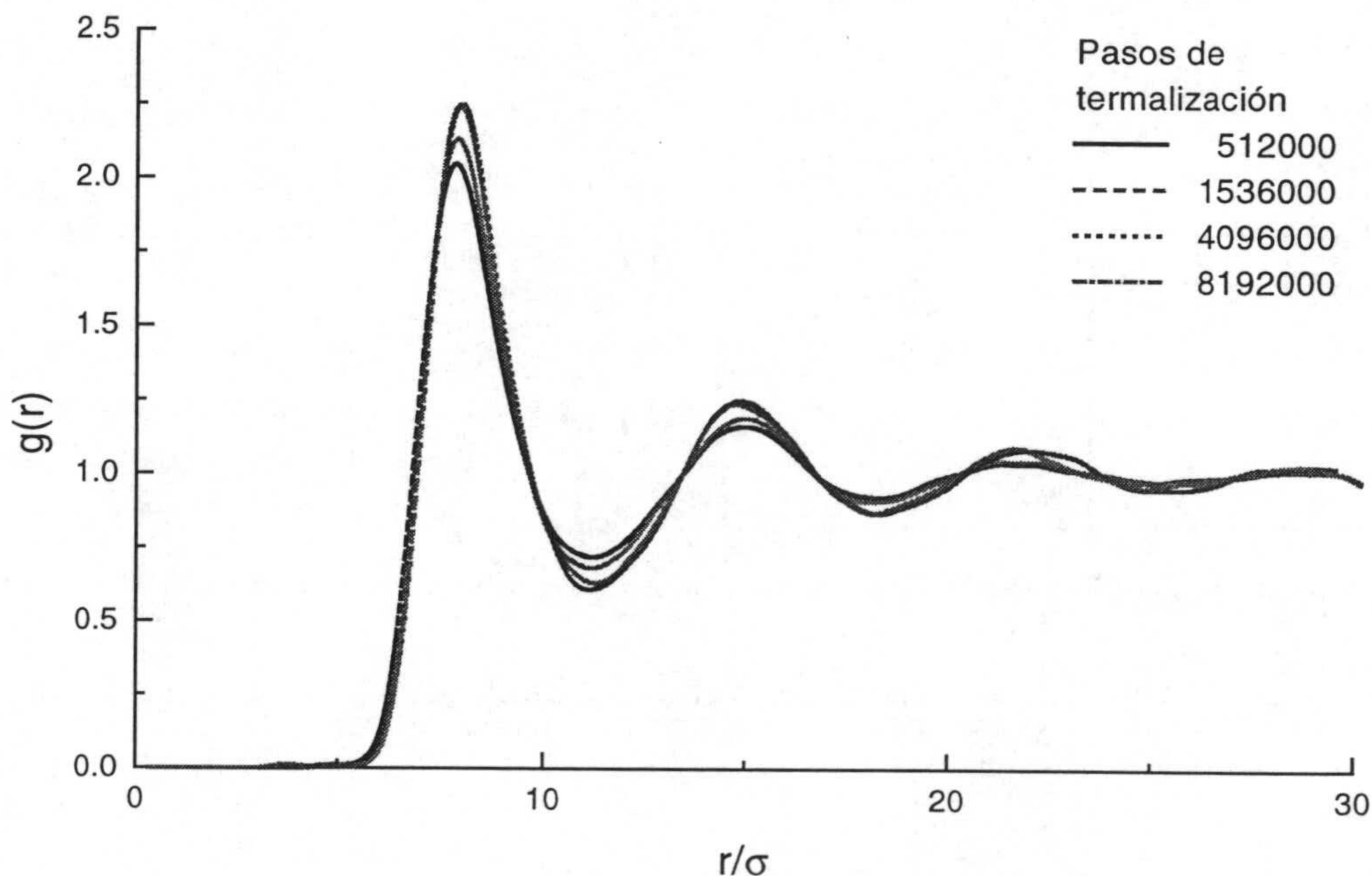


Fig 5.2. Simulaciones Monte Carlo de un líquido coloidal como el que se describe en el texto, para distintos números de configuraciones de termalización.

Como se puede comprobar, si este número no es lo suficientemente elevado, el sistema puede guardar cierta memoria de las configuraciones iniciales. Esto se nota de manera considerable en los valores máximos del pico principal. Obsérvese por otra parte como el aspecto cualitativo de esta figura es el mismo que en el caso de un líquido molecular monoatómico, pero se observan ciertos cambios. En particular, destaca el hecho de que la posición del pico principal se encuentra en el caso de un líquido coloidal en distancias de 7-10 veces el radio, mientras que para un líquido molecular se sitúa en torno a 1. Esto se debe a que las muestras con las que se trabaja en esta tesis tienen una fracción de volumen muy pequeña. Sin embargo, las fuerzas electrostáticas son tan intensas que impiden que las partículas se acerquen a distancias menores de unos pocos diámetros, dando lugar a una función $g(r)$ como la que se muestra en esta figura.

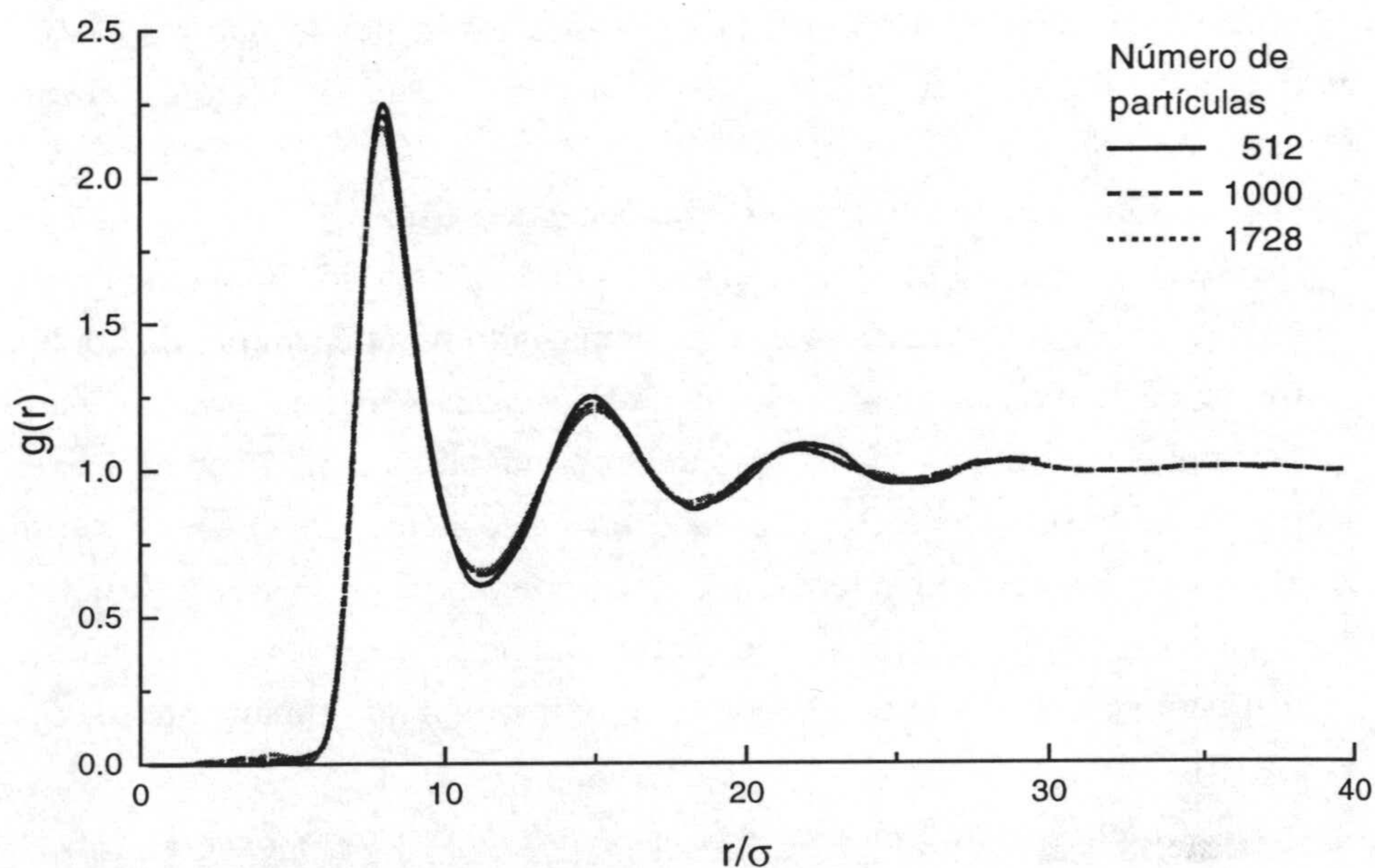


Fig 5.3. Simulaciones Monte Carlo de un líquido coloidal como el que se describe en el texto, con distintos números de partículas.

Otro parámetro que hay que fijar es el número de configuraciones sobre las que se realizan promedios estadísticos. Se comprobó que, si se ha escogido apropiadamente el valor de termalización, son necesarios sólo unos miles de configuraciones para tener un muestreo estadístico bueno.

También se hizo un estudio preliminar sobre la influencia del número de partículas que se utilizan en la simulación. Un ejemplo se muestra en la figura 5.3, en la que se han dibujado las funciones de correlación que se tienen para el sistema anterior para distintos valores de N . Como se puede comprobar, no existen grandes diferencias entre los tres valores de N estudiados, y se concluye que unos pocos centenares de partículas son suficientes para tener un resultado aceptable.

De acuerdo con lo que se encuentra en la literatura (*Salgi et al. 1992*), estos valores de N son del mismo orden que los que se necesitan para obtener $S(q)$ mediante simulación Monte Carlo. Sin embargo, son necesarias más configuraciones (del orden de decenas de millones) para conseguir una buena estadística en este caso. Es por esta razón por la que resulta mucho más cómodo simular $g(r)$ y calcular a partir de esta función el factor de estructura $S(q)$.

Pero incluso así, el método de Monte Carlo presenta un inconveniente serio para los propósitos de este estudio: la obtención de una cualquiera de estas figuras consume demasiado tiempo (un par de horas en el mejor de los casos) cuando lo que se desea es generar varias (a partir de diferentes parámetros) para comparar con una curva experimental. Por eso se pensó en buscar un método basado en la ecuación de Ornstein-Zernike y alguna de las aproximaciones que la completan. En esta tarea el método de Monte Carlo puede ayudar considerablemente, pues podría utilizarse como test para comprobar la bondad de la aproximación que finalmente se elija.

5.1.2. Cálculo de $g(r)$ mediante la ecuación de Ornstein-Zernike.

Como se expuso en el primer capítulo, el cálculo de $g(r)$ a partir del potencial $u(r)$ para un sistema *monocomponente* puede hacerse resolviendo

el sistema formado por la ecuación de Ornstein-Zernike y cualquiera de las relaciones de cierre.

$$\begin{aligned} h(\vec{r}) &= c(\vec{r}) + \rho \int c(\vec{s}) h(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3 s \\ c(r) &= f[h(r), u(r)] \end{aligned} \quad (4)$$

El hecho de que se pueda conseguir una solución analítica depende tanto de la aproximación como del potencial que se utilice. Una de las razones por las que el uso del potencial tipo Yukawa está ampliamente extendido en el caso de los fluidos coloidales electrostáticamente estabilizados es que desde principios de la década de los ochenta existe una solución analítica para ese potencial resuelto en la aproximación MSA (*Hayter y Penfold 1981*). Dicha solución ha de ser obtenida a partir de un conjunto de más de cincuenta coeficientes y de una solución real de una ecuación de cuarto grado que depende también de esos coeficientes, lo que obliga a programar. No obstante, dicha relación de cierre produce resultados sin sentido físico (valores negativos de $g(r)$) para bajas fracciones de volumen, por lo que fue necesario una generalización (*Hansen y Hayter, 1982*), en la que se utiliza un valor de diámetro efectivo σ_{ef} de manera que $g(r \leq \sigma_{ef}) = 0$. En 1983, Härtl y col. utilizan esta teoría para tratar de ajustar factores de estructura obtenidos experimentalmente (*Härtl et al. 1983*).

Pero con la excepción de algunos casos (como el expuesto), el sistema no se resuelve analíticamente, por lo que se hacen necesarios métodos numéricos. En la literatura se pueden encontrar distintos procedimientos para resolver este sistema, pero probablemente el más sencillo de todos ellos es el método de Picard que, a pesar de los inconvenientes que puede presentar en ciertas ocasiones, es el que se ha utilizado para este trabajo. Se trata de un método *iterativo* (de punto fijo) que en teoría es bastante sencillo. Se parte de una función prueba $c^{(0)}(r)$ y a partir de la ecuación de OZ, se calcula la función $h^{(0)}(r)$ correspondiente. Esto puede hacerse de diversas maneras, pero dada la forma tan elemental que presenta esta ecuación en el espacio de

Fourier, lo más directo es calcular $\tilde{c}^{(0)}(k)$, y mediante una relación algebraica sencilla hallar $\tilde{h}^{(0)}(k)$, de manera que con una transformada inversa de Fourier se obtenga $h^{(0)}(r)$. Ahora se ha de aplicar la relación de cierre correspondiente para obtener una nueva función prueba $c^{(1)}(r)$. Por ejemplo, en el caso de la relación HNC se escribiría

$$c^{(1)}(r) = h^{(0)}(r) - \ln[h^{(0)}(r) - 1] - \beta u(r) \quad (5)$$

Con esta función se comenzaría de nuevo hasta que entre dos iteraciones sucesivas se estuviera por debajo de cierta tolerancia

$$\sqrt{\sum_{j=1}^{N_r} \{c^{(i+1)}(r_j) - c^{(i)}(r_j)\}^2} \leq \delta \quad (6)$$

donde N_r es el número de puntos usados en la integración numérica. Este esquema se resume en el diagrama de flujo que se muestra en la figura 5.4.

En la práctica, son necesarias ciertas modificaciones para que este método funcione. Por ejemplo, el hecho de que la función $h(r)$ es prácticamente igual a -1 por debajo de cierto valor de r , provoca problemas de convergencia. Para superar esto se realiza un cambio de variable propuesto en principio por J. F. Springer para un potencial coulombiano puro (no apantallado) en el caso de un gas de electrones (*Springer et al. 1973*)

$$n(r) = h(r) - c(r) \quad (7)$$

de manera que la ecuación OZ se escribe ahora

$$\tilde{n}(q) = \frac{\rho \tilde{c}^2(q)}{1 - \rho \tilde{c}(q)} \quad (8)$$

La ventaja de utilizar $n(r)$ en vez de $h(r)$ reside en que la primera función no presenta oscilaciones ni valores que puedan dar lugar a singularidades, de manera que alivia notablemente dichos problemas.

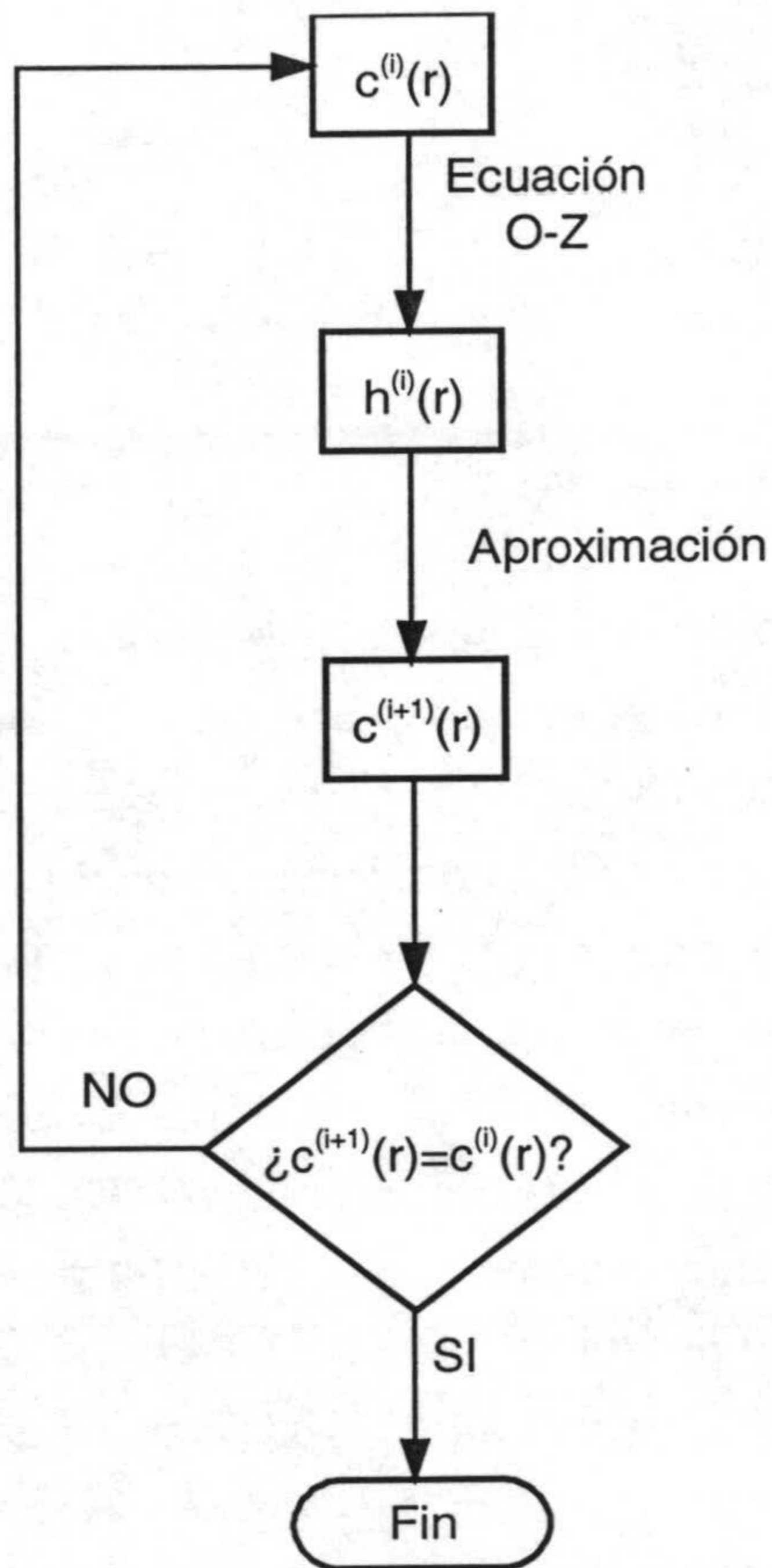


Fig 5.4. Algoritmo para la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike.

Lamentablemente esto no es suficiente para evitar inestabilidades. A veces, el método es demasiado *apresurado*, de manera que para asegurar la convergencia es necesario mezclar la función de salida (*Hansen y McDonald 1986, Vanajakshi et al 1989*) con la que se puso de entrada con expresiones del tipo

$$h_{entrada}^{(i+1)}(r) = \lambda h_{salida}^{(i+1)}(r) + (1 - \lambda) h_{entrada}^{(i)}(r) \quad (9)$$

con $1 \geq \lambda > 0$. El método de Picard funciona bien a bajas densidades de partículas, pero puede fracasar a fracciones de volumen elevadas. Por eso se han desarrollado otros algoritmos numéricos que no adolecen de estos inconvenientes (*Vanajakshi et al. 1989*). Destaca entre ellos el de G. Zerah basado en el método del gradiente conjugado (*Zerah 1985*).

5.1.3. Elección de un método.

En este punto ha de plantearse la cuestión de qué aproximación es la que se va a utilizar. La aproximación de Royergs-Young parece proporcionar buenos resultados para este tipo de sistemas pero presenta el inconveniente de que, al tratarse de un método doblemente iterativo, conlleva un consumo de tiempo mayor. Por otro lado la PY resulta particularmente apropiada para potenciales de corto alcance, como el potencial de esferas rígidas para el que existe una solución analítica, pero con este tipo de sistemas se encontró que provocaba muchos problemas de convergencia. Las dos relaciones de cierre clásicas que quedan por examinar son la RMSA y la HNC. Para la primera de ellas se elaboró un programa que calculaba la solución de acuerdo con los trabajos originales (*Hayter y Penfold 1981, Hansen y Hayter, 1982*). Para la segunda se realizó otro programa basado el método de Picard que se ha expuesto. Conviene indicar que este método es muy sensible a la elección inicial de $c(r)$. Por ejemplo, si es tal que en alguna iteración $n(r)$ toma valores negativos en algún intervalo, el algoritmo se vuelve inestable. Se comprobó que para la aproximación HNC es suficiente emplear la función de correlación que proporciona la RMSA como función prueba inicial, aunque también es cierto que cuando se consigue la convergencia la solución no depende de la función prueba inicial.

También merece la pena señalar que para las transformadas de Fourier se empleó el *algoritmo de Filon* (*Blum 1977*), que es bastante

sencillo de programar y proporciona resultados excelentes incluso cuando la función $\text{sen}(qr)$ oscila muy rápidamente. Según este algoritmo, el intervalo de integración se divide en $2m$ subintervalos, en los cuales la función se aproxima por un polinomio interpolador de grado 2 de manera que la integral se puede realizar analíticamente en cada uno de ellos.

Para comprobar cómo de buenas eran estas dos aproximaciones (HNC y RMSA) cuando se estudian líquidos coloidales como los de este trabajo se compararon con simulaciones Monte Carlo. En la figura 5.5 se muestran las correspondientes a un sistema de 62 nm de diámetro y con una carga de 400 electrones/partícula para dos concentraciones de partículas.

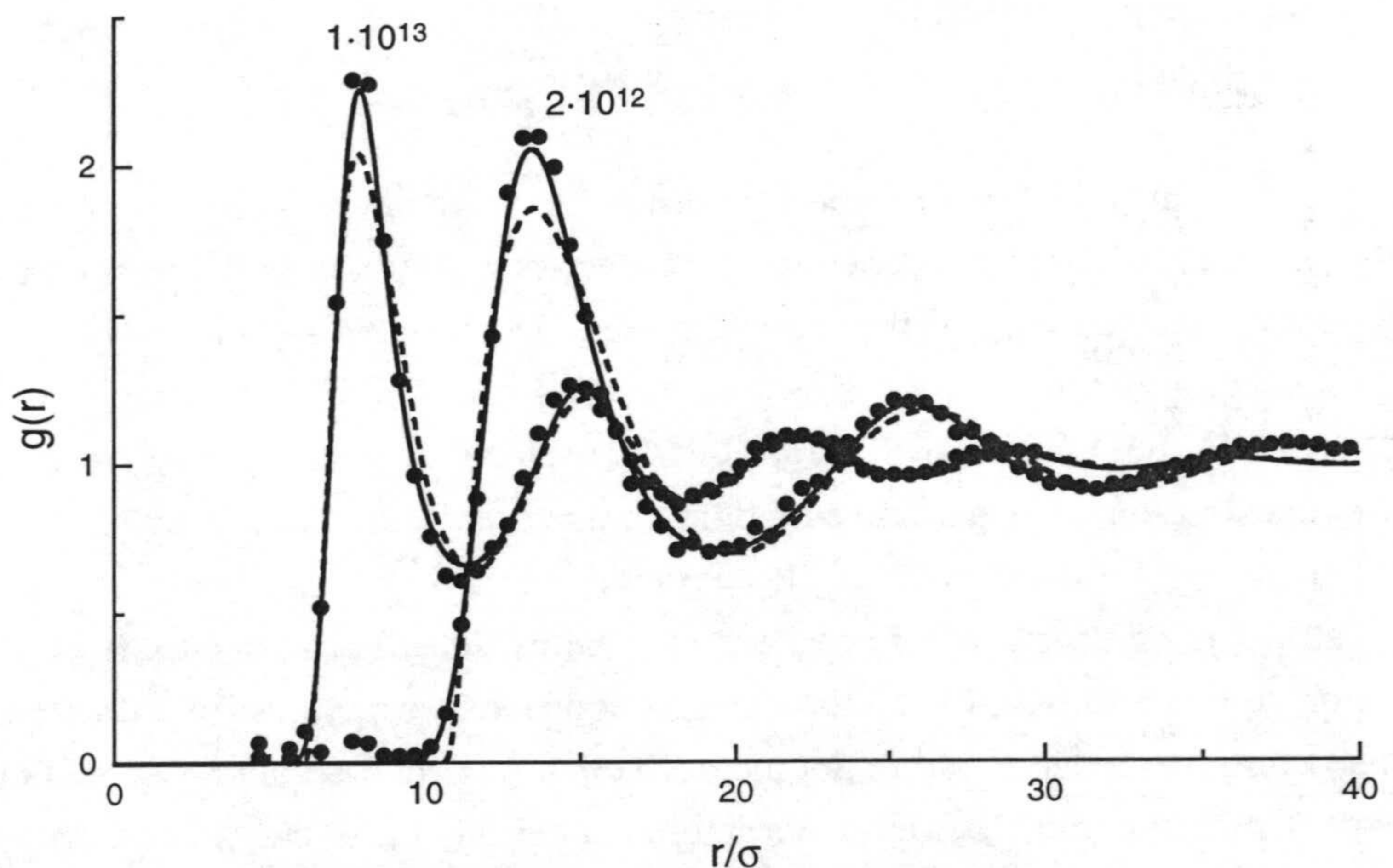


Fig 5.5. Simulaciones Monte Carlo (puntos) para un látex de 62 nm de diámetro y 400 electrones/partícula. La concentración se indica (en partículas/ml) en la gráfica. También se dibujan las funciones $g(r)$ calculadas mediante la ecuación OZ y la aproximación HNC (líneas continuas) y la RMSA (líneas discontinuas).

De esta figura, la principal conclusión que se extrae es que la aproximación HNC proporciona buenos datos estructurales para un potencial de tipo

Yukawa para concentraciones típicas en las que se realizaron los experimentos. La carga de 400 electrones/partícula se eligió porque se consideró suficientemente alta (los problemas con el uso de diversas aproximaciones suelen aparecer cuando las interacciones entre las partículas son muy intensas). De hecho, la mayoría de las curvas experimentales se pueden ajustar con cargas inferiores a ésta, como se verá en lo que sigue. Pero también se observa como la RMSA proporciona datos estructurales aceptables *excepto* en lo que se refiere a la altura del pico principal. Por estas razones, se escogió la HNC como *una* relación de cierre apropiada para el estudio de los líquidos coloidales de esta tesis.

5.1.4. Algunos resultados previos a los ajustes.

Antes de llevar a cabo los ajustes, es conveniente realizar un estudio preliminar de cómo dependen los factores de estructura de ciertos parámetros que caracterizan las partículas, la dispersión y el potencial de interacción. En la figura 5.6 se muestran los factores de estructura para un látex de 81.4 nm, una carga de 300 electrones/partícula y distintas concentraciones de partículas. Como se aprecia fácilmente, al aumentar la concentración de partículas, la posición del primer pico del factor de estructura se desplaza hacia valores más altos de q . Esto concuerda con lo que se observó para los factores de estructura experimentales. Pero además se comprueba que la altura del pico principal (a la que de ahora en adelante se denotará como S_{max}) aumenta ligeramente, aunque la carga se mantenga constante. Esta tendencia también se manifestaba en las figuras de factores de estructura experimentales que se presentaron en el capítulo anterior. Merece la pena en este punto señalar algo que se comprobará posteriormente con los ajustes. Si los factores de estructura de la figura 5.6 se comparan con los de la figura 4.13b (látex CS2 en concentraciones muy similares, 81.4 nm) se comprueba que son muy parecidos, lo que sugiere que los factores de estructura experimentales de la mencionada figura se podrían ajustar con cargas del orden de 300 electrones/partícula. Esto, que contrasta con los

valores de la carga que aparece en la tabla 4.1, será una de las cuestiones clave que se abordará en éste y en los restantes capítulos.

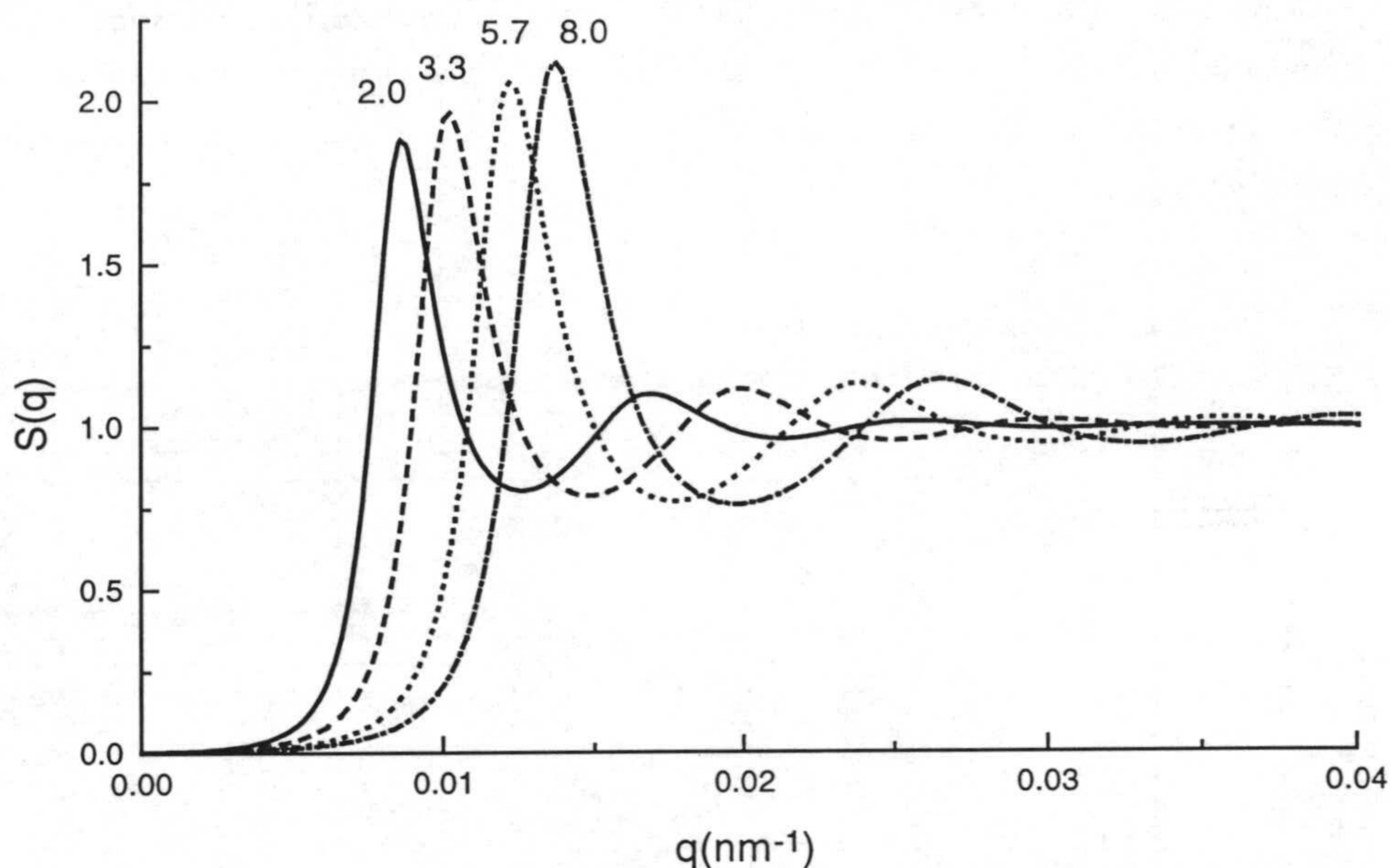


Fig 5.6. Factores de estructura calculados a distintas concentraciones de partículas (que se indican en unidades de 10^{12} partículas/ml en la misma gráfica) para un látex de 81.4 nm y de una carga de 300 electrones/partícula.

Dado que la carga va a ser fundamental en este estudio, también se ha estudiado como cambia $S(q)$ con este parámetro, para un látex de 81.4 nm, en una dispersión desionizada de concentración $5.7 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Esto es lo que se muestra en la figura 5.7. Para cargas pequeñas, se observa que S_{max} depende fuertemente de ese parámetro, mientras que la posición no parece ser afectada. El caso de cargas altas (como la que se muestra de 15000 electrones/partícula) presenta algunas novedades. En concreto, es llamativo el hecho de que la estructura que se tiene parece ser mucho más débil, lo que implica que el aumento de carga no tiene que traducirse necesariamente en un aumento de la ordenación espacial de las partículas.

Por otra parte, también se observa cierto desplazamiento de la posición del pico. En la figura también se muestra la función $g(r)$ calculada mediante la aproximación HNC y simulación Monte Carlo para esta carga tan alta. Obsérvese como esta aproximación sigue funcionando bien incluso para cargas tan altas.

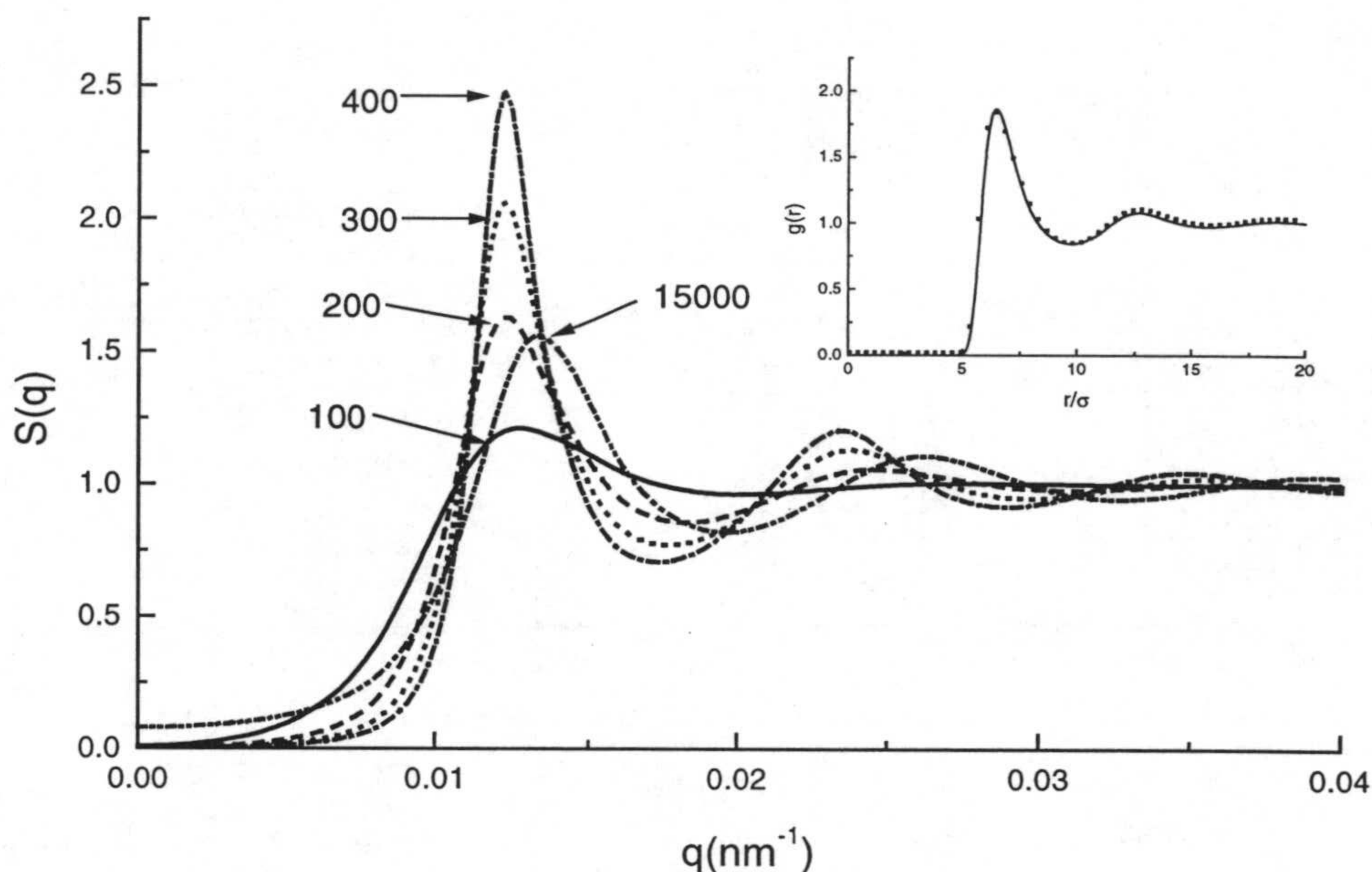


Fig 5.7. Factores de estructura calculados para un látex de 81.4 nm para $5.7 \cdot 10^{12}$ partículas/ml y diferentes cargas (que se indican en la figura). En la figura interior se muestra la función $g(r)$ para $Z=15000$ electrones/partícula calculada mediante la aproximación HNC (línea) y simulación Monte Carlo.

A la vista de estos resultados, es conveniente investigar algo más el comportamiento de S_{max} con la carga, especialmente cuando ésta toma valores que no son pequeños. Esto es lo que se muestra en la figura 5.8 para el mismo sistema que se analiza en la figura 5.7. Se observa que para cargas pequeñas, S_{max} (que es un índice del grado de estructuración espacial que muestra el sistema de partículas) aumenta con la carga. Para valores de carga entre 500 y 6500 electrones/partícula no fue posible calcular factores de estructura debido a la aparición de problemas en la convergencia del método

numérico. Sin embargo, a partir de 6500 electrones/partícula estas dificultades desaparecen, y se tiene que la altura del pico principal de $S(q)$ *decrece* con la carga. La aparición de los problemas de convergencia parece estar íntimamente relacionada con una posible cristalización del sistema (Khan 1987), ya que de acuerdo con la regla de Verlet y Hansen este fenómeno tendría lugar cuando S_{max} excede el valor de 2.85 (Hansen y Verlet 1969).

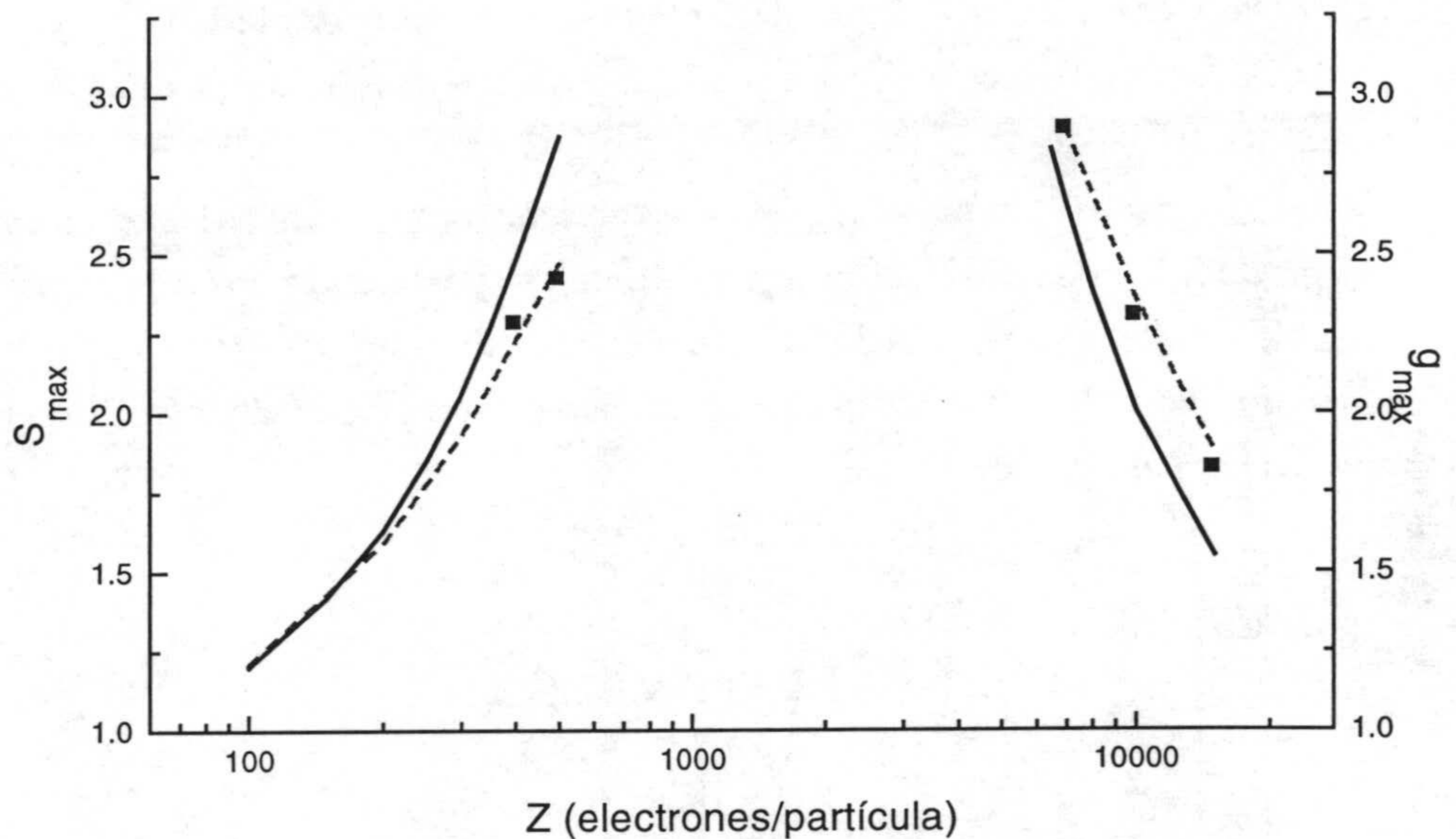


Fig 5.8. Valores de S_{max} y g_{max} (líneas continua y discontinua respectivamente) en función de la carga calculados mediante la aproximación HNC para un látex de 81.4 nm en una dispersión de $5.7 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Los puntos son los valores de g_{max} calculados mediante simulación Monte Carlo.

El comportamiento que para una dispersión típica se muestra en la figura 5.8 sugiere que, en principio, un valor (experimental) de S_{max} se puede conseguir con *dos* valores de carga. Para comprobar que esto no era un efecto introducido por la HNC se incluyen también algunos valores de la altura del pico principal de $g(r)$ (que se denota con g_{max}) calculados mediante Monte Carlo, que se comparan con los que predice la HNC. Como se puede

observar, esta aproximación parece seguir funcionando bien para cargas tan altas, algo que ya se señaló al comentar la figura anterior. Sin embargo, se ha de tener cierta precaución si se piensa que se podrían obtener los picos experimentales con cargas que pertenecen a este último tramo de la curva. Este ejemplo también parece indicar que estos valores son demasiado altos, al menos en los casos que se discuten en este trabajo. Por ejemplo, la figura 5.8 está pensada para un látex como el CS2, que muestra factores de estructura con S_{max} del orden de 2, para el que se necesitarían cargas del orden de 10000 electrones por partícula (mucho más grandes que las que presenta este sistema en medio acuoso a pH~5.5).

Aunque se supone que en las experiencias que se han llevado a cabo se produce una desionización lo más completa posible gracias a las resinas, también merece la pena estudiar como cambia el factor de estructura con la fuerza iónica. En la figura se ilustra un ejemplo de este comportamiento (de nuevo para el látex de 81.nm).

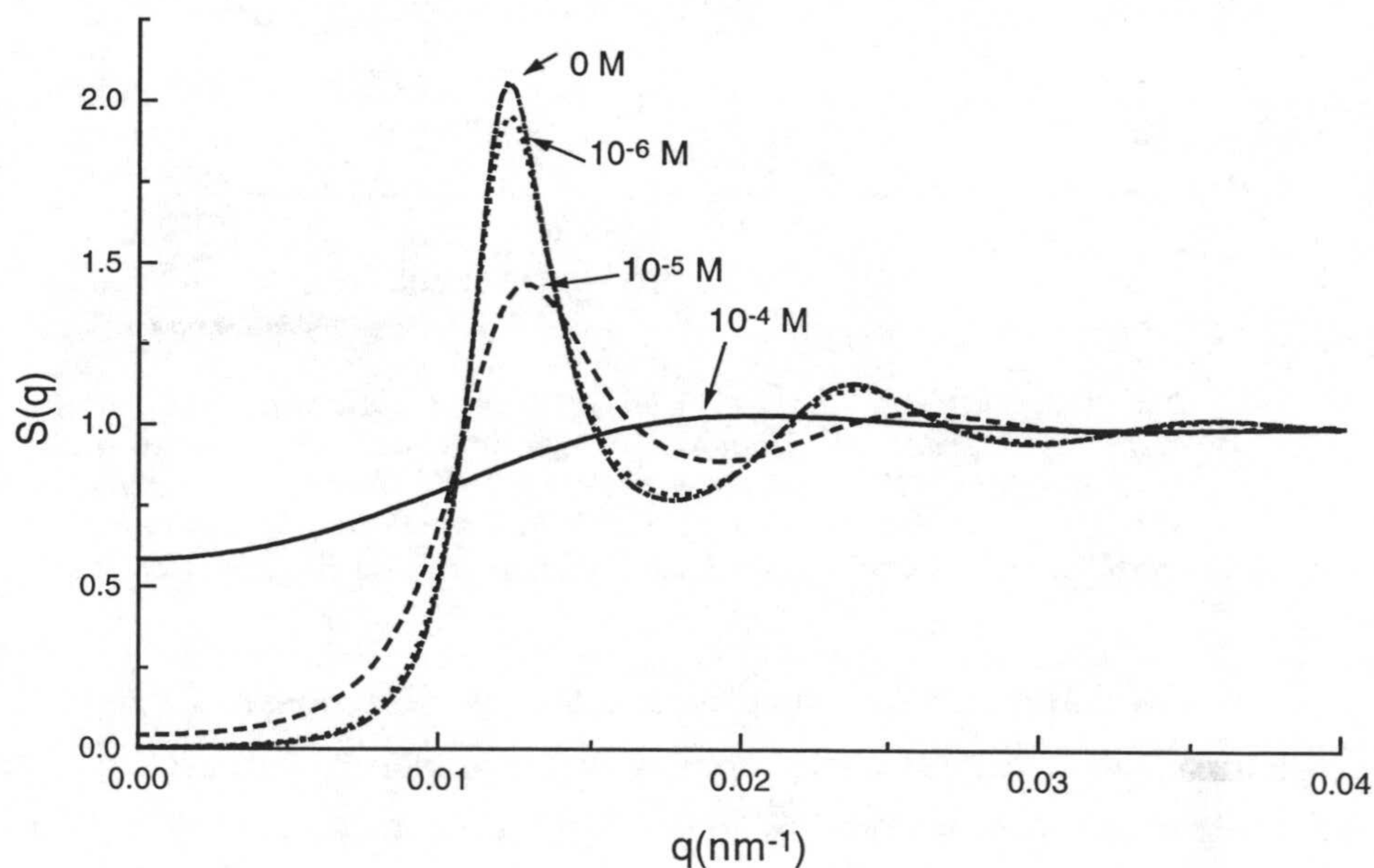


Fig 5.9. Factores de estructura calculados para un látex de 81.4 nm y 300 electrones/partícula en una dispersión de $5.7 \cdot 10^{12}$ partículas/ml para diferentes valores de electrolito adicional.

Como se observa, si se adiciona cierto electrolito con una fuerza iónica equivalente a 10^{-6} M, sólo se produce una pequeña alteración en la altura del pico principal. Cuando se aumenta hasta 10^{-5} M, los cambios se hacen más considerables, ya que afectan tanto a la altura como la posición del pico principal y de las oscilaciones que le siguen. Cuando se alcanza una fuerza iónica de 10^{-4} M, gran parte del ordenamiento espacial parece haber desaparecido, pues $S(q)$ sólo se aleja de 1 para valores de q muy bajos. Este comportamiento es consecuencia directa del efecto tan importante que la presencia de iones en el medio tiene sobre el alcance del potencial electrostático.

5.2. Cargas efectivas de los látex en medio acuoso.

5.2.1. ¿Cómo se realizan los ajustes?

Antes de mostrar los resultados que se obtienen a partir de los ajustes, es conveniente indicar brevemente el procedimiento que se utilizó para realizarlos. Supuesto un potencial DLVO, los parámetros *fundamentales* de entrada para realizar los ajustes serían en principio los tres siguientes: la carga efectiva (Z_{ef}), la densidad de partículas (ρ) y la longitud inversa de Debye (κ). Uno de los inconvenientes de trabajar con suspensiones a muy baja fuerza iónica (supuestamente desionizadas en este caso) es la imposibilidad de controlar experimentalmente este último parámetro. No obstante, si se admite que las resinas son capaces de llevar a cabo un proceso de desionización completa, los únicos iones que deben quedar en el medio son los H^+ que neutralizan los grupos de la superficie del látex. Por tanto es habitual escribir que

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \rho Z_{ef}} \quad (10)$$

de manera que el número de parámetros se reduce a dos. Para ajustar los factores de estructura experimentales se emplea en la práctica un procedimiento bastante sencillo que aprovecha la dependencia que los factores de estructura tienen con la carga y la concentración de partículas para este tipo de sistemas (*Gisler et al. 1994*). Primero se fija un valor de carga y se varía ρ hasta que se consigue la posición del pico principal. Después se varía la carga efectiva hasta que se reproduce la altura (por ejemplo con la ayuda de una figura como la 5.8). Aunque el método puede parecer excesivamente simple, produce resultados aceptables en la mayoría de los casos (téngase en cuenta que sólo se utilizan dos parámetros de ajuste). Para comprobar esto se pueden examinar las figuras 4.12-4.14 (véase capítulo anterior), en las que las líneas continuas que se mostraban no eran más que ajustes que se obtenían de esta manera. Como se observa, el acuerdo es bueno excepto en la zona en las que q es pequeño. Este resultado es bastante conocido (*Härtil et al. 1983, Härtil y Versmold 1988, Gisler et al. 1994, Deggelmann et al. 1995*) y ciertos autores lo atribuyeron a la polidispersidad de la muestra (*D'Aguanno y Klein 1991*). Esto se analizará con más detalle en una sección posterior. Pero además no debe olvidarse que, desde un punto de vista experimental, esa zona es la que más problemas puede dar ya que ciertos fenómenos como la dispersión múltiple se manifiestan con más intensidad en esa región. Así mismo, la presencia de ciertos agregados también podría *contaminar* las medidas que se hacen a bajo ángulo ya que éstos dispersan con más intensidad en esas direcciones.

5.2.2. Resultados.

Las concentraciones y cargas efectivas necesarias para realizar los ajustes que se muestran en la figuras mencionadas se presentan en la tabla 5.1. Con respecto a la concentración de partículas se observa que los valores que se necesitan para realizar los ajustes son muy similares a los que se calcularon a través del proceso de dilución, aunque son algo más grandes (en torno al 10-20%). El hecho de que esto suceda en todos los casos sugiere que

se trata de algún error sistemático. Podría tratarse, por ejemplo, a un error en la determinación del tamaño de partícula, cuyo peso relativo se vería multiplicado por 3 al calcular volúmenes. Por otra parte, dado que las muestras permanecieron durante largo tiempo en células que podían no estar herméticamente cerradas, la evaporación de cierta parte de la fase líquida podría dar lugar a un aumento de concentración. Y la presencia de resinas en el fondo de la célula, también podría dar lugar a un aumento de la concentración de partículas en esa región (Palberg *et al.* 1992), cerca del volumen de dispersión. En cualquier caso, es muy probable que las diversas causas señaladas contribuyan conjuntamente al efecto observado.

Muestra	Látex	$10^{12} \rho_{dil}$	$10^{12} \rho$	$Z_{ef}(1)$	$Z_{ef}(2)$	$Z_{ef}(3)$
1	PS1	1.77	2.0	240	260	300
2		2.94	3.3	240	270	300
3		4.79	5.5	250	280	300
4		6.76	7.5	260	290	300
5	CS1	1.73	1.8	220	240	280
6		2.88	3.0	260	270	300
7		4.79	5.0	280	290	300
8	PS2	0.85	0.85	180	180	220
9	CS2	1.77	2.0	270	300	330
10		2.94	3.3	280	320	330
11		4.79	5.7	300	330	330
12	PMMA	1.54	1.8	320	340	400
13		2.99	3.2	340	360	400

Tabla 5.1. Valores de carga efectiva (Z_{ef} en electrones/partícula) y concentraciones de partículas (ρ , en partículas/ml) utilizadas en los ajustes: (1) suponiendo monodispersidad y desionización completa; (2) considerando la polidispersidad y suponiendo desionización completa; (3) considerando polidispersidad y suponiendo una fuerza iónica adicional debida a impurezas de 10^{-6} M. También se muestran las concentraciones que se calcularon por dilución (ρ_{dil} , en partículas/ml)

Pero son los valores de cargas efectivas los que más llaman la atención. Su interpretación y análisis siguen siendo hoy en día motivo de controversia. Si se comparan estos valores con los que aparecen en la tabla 4.1 (carga superficial estimada a un pH~5.5, a la que se denotará como Z_0) resulta llamativo que la carga efectiva resulta ser mucho más pequeña que Z_0 . Este hecho es bien conocido. Schaefer apuntó que la causa podría ser que una gran proporción de los protones procedentes de los grupos superficiales parecían estar *anclados* en la superficie de la partícula, de manera que anulaban gran parte de la carga de ésta (*Schaefer 1977*). Por eso propuso utilizar como carga superficial la que se deriva de medidas de pH, ya que éstas permiten conocer la concentración de protones libres en disolución. Härtl y col. siguieron esta propuesta en uno de sus primeros trabajos (*Härtl et al. 1983*). Sin embargo, la carga que obtuvieron con este procedimiento (de unos 800 electrones/partícula) seguía siendo demasiado alta para la carga que ajustaba sus factores de estructura (tan sólo 400 electrones/partícula). Para justificar esa diferencia señalaron que las medidas de pH que realizaron no eran lo suficientemente buenas, y que pequeñas variaciones de ese parámetro se traducen en importantes cambios en la carga asociada.

Posteriormente surgieron otros trabajos en los que se encontraban cargas efectivas que también eran de unos pocos centenares de electrones por partícula (*Beresford et al. 1985, Härtl et al. 1988, Hoshino y Young 1987*). Sin embargo, en estos trabajos se apunta otro tipo de causa para la obtención de cargas efectivas tan pequeñas. Estos autores coinciden en que el potencial DLVO que se utiliza en los ajustes sólo es válido en el límite de cargas y potenciales superficiales pequeños, por lo que se ha de ser cuidadoso con la interpretación de los valores de carga efectivas obtenidos. Se empieza a utilizar entonces el concepto de *renormalización*, al que se dedicará un capítulo en esta tesis.

Más recientemente, un grupo de investigadores comparó las cargas que se obtienen para fracciones de volumen muy bajas (menores del 0.15%)

utilizando la dispersión de luz con las que se tienen para fracciones de volumen mayores (hasta el 18%) mediante dispersión de neutrones a bajo ángulo (*Wagner et al. 1991*). Además de tener de nuevo cargas valoradas sensiblemente mayores que las efectivas, encuentran que los valores de éstas obtenidos mediante ambas técnicas son consistentes.

Por último, también merece la pena resaltar el trabajo de Gisler y colaboradores, en el que prueban un modelo que simultáneamente incluye el concepto de renormalización y el de la existencia de una capa de iones inmovilizados en la superficie (*Gisler et al. 1994*). Las cargas efectivas que se encuentran son sólo un poco mayores que las que se presentan en este trabajo (500 e⁻/partícula), y considerablemente más pequeñas que la carga que exhiben los sistemas al valorarlos. Se volverá a hacer referencia a este trabajo cuando se discutan los resultados con ayuda de la renormalización de la carga.

Como se puede ver, no han sido pocos los trabajos en los que se han determinado cargas efectivas a partir de dispersión de luz. Sin embargo, en todos los estudios mencionados se mostraban resultados para un solo látex, cuya caracterización superficial era a veces muy escasa. Por esta razón se planteó este trabajo con varios látex (que tuviesen diferentes propiedades superficiales en la medida de lo posible) de manera que se pudiese hacer comparaciones, y se prestó especial atención a la caracterización de los mismos. De esta manera uno podría preguntarse si, a pesar de existir desacuerdo numérico, es posible que exista una relación de cierta semejanza entre la carga efectiva y Z_0 (carga superficial). En otras palabras, ¿cuanto más grande es Z_0 mayor es la carga efectiva correspondiente? Como se puede ver en la tabla 4.1, los látex PS1 y CS1 presentan cargas superficiales del mismo orden, y sus cargas efectivas también son muy parecidas. Los látex CS2 y PMMA presentan cargas algo mayores, y también se observa cargas efectivas un poco más grandes (sobre todo en el caso del PMMA). Sin embargo, el látex PS2 depara una sorpresa. Su carga es sensiblemente mayor que la del resto, y sin embargo, su carga efectiva es la más pequeña.

Es conveniente tener en mente este resultado, pues desafiará diversos modelos que tratan de predecir cargas efectivas.

Por último, también merece la pena hacer un comentario sobre como varía la carga efectiva al cambiar la concentración de la muestra para un mismo látex. Como se puede comprobar en la tabla 5.1, parece haber una ligera tendencia de aumento de la carga efectiva cuando se aumenta la concentración de partículas en el medio, algo que también han señalado otros autores (*Gisler et al .1994*). Sin embargo, esta observación debe hacerse con cierta precaución, pues se comete cierto error al determinar cargas efectivas. Como el procedimiento es laborioso, las fuentes de error son numerosas. Por ejemplo, es evidente que la precisión con que se determina el factor de estructura (y en particular, la altura de su pico principal) influye notablemente sobre la desviación que se puede cometer en Z_{ef} . Pero además, debe tenerse en cuenta que si la relación de cierre o el método numérico no son los apropiados, también se comete cierto error. A pesar de eso, se estimó que el error relativo que se puede cometer en este parámetro ajustable puede ser del orden del 10 al 20%.

5.3. Cargas efectivas en medios no acuosos.

Como se señaló en el capítulo anterior, este estudio de formación de estructuras es en sí mismo novedoso, y puede aportar nuevos datos que contribuyan a una mejor comprensión del concepto de carga efectiva. Ya se indicó que los factores de estructura que se miden en mezclas metanol-agua y etanol-agua parecen mostrar comportamientos diferentes. Para empezar a entender (antes de mostrar números) qué es lo que se deriva de este comportamiento diferente entre ambos alcoholes, se va a tratar de separar los efectos de variación de ϵ_r y Z_{ef} que produce el cambio del medio mencionados anteriormente. Para eso se presenta la figura 5.10, en la que se muestra para unas determinadas condiciones la altura de pico (S_{max}) en función del cambio de ϵ_r si la carga (efectiva, se entiende) permanece constante (no cambia al variar el medio). De ella se desprende una

interesante conclusión: al disminuir ϵ_r (y por tanto al aumentar X para los dos alcoholes) debe aumentar el factor de estructura ligeramente (como mucho un 10%) si la carga efectiva se mantiene constante. Este comportamiento es consecuencia directa del que exhibe el potencial de interacción al cambiar la constante dieléctrica del medio (véase figura 4.19 y los comentarios que la acompañan). En cualquier caso, ese ligero aumento parece observarse para el metanol, pero *no en el caso del etanol*. Por tanto, esto ha de deberse a que en este caso tiene que haber una reducción de carga efectiva con el medio, especialmente en el caso del etanol $X=0.30$, que siendo de más baja constante dieléctrica, debería tener el mayor aumento en S_{max} si la carga efectiva fuese constante.

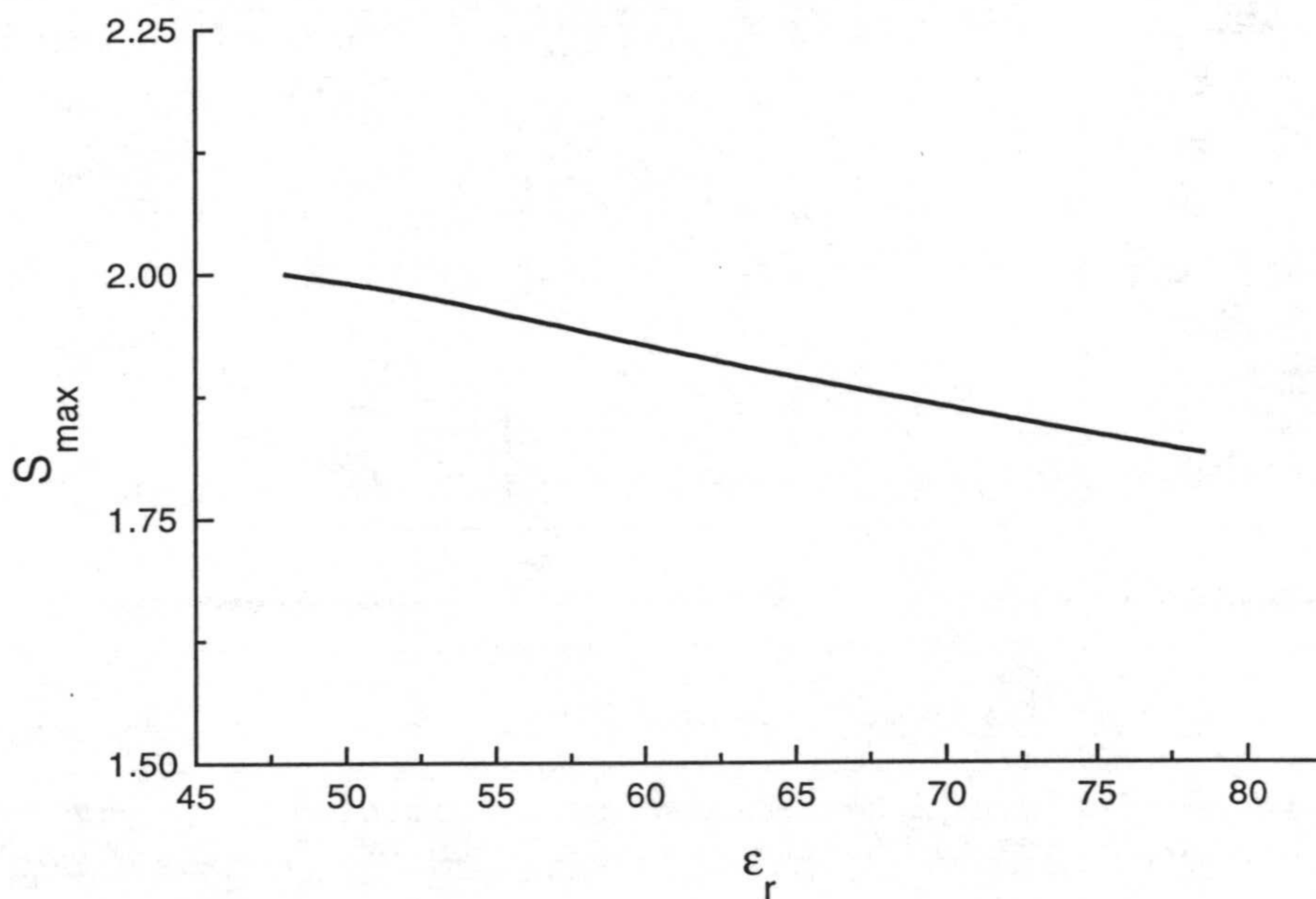


Fig 5.10. Comportamiento de la altura del pico principal de $S(q)$ (S_{max}) en función de la constante dieléctrica relativa del medio para un látex de 62.1 nm de diámetro y 250 electrones/partícula en una dispersión de $5 \cdot 10^{12}$ partículas/ml

Los ajustes de los factores de estructura medidos para el látex PS1 se realizaron siguiendo el mismo procedimiento que para las muestras en medio

acuoso, y los resultados se muestran con líneas continuas en las figuras 4.16 y 4.17 del capítulo anterior. Como se puede ver, el acuerdo es bastante aceptable si se tiene en cuenta que sólo se utilizan dos parámetros de ajuste. De nuevo, vuelven a encontrarse desviaciones para pequeños valores del módulo del vector de dispersión.

La conclusión de que la carga efectiva se mantiene constante para la serie de metanol y disminuye para el etanol a la que de manera cualitativa se llegó anteriormente (y también en el capítulo anterior) se obtiene ahora sólo con revisar los resultados que se muestran en la tabla 5.2.

<i>Medio</i>	$10^{12} \rho$	$Z_{ef} (1)$	$Z_{ef} (2)$	$Z_{ef} (3)$
Agua	5.5	250	280	300
Met. X=0.08	5.2	250	270	290
Met. X=0.15	5.4	240	260	280
Met. X=0.30	5.4	240	260	280
Et. X=0.08	4.6	230	250	270
Et. X=0.15	5.2	210	220	240
Et. X=0.30	5.6	100	100	120

Tabla 5.2. Valores de carga efectiva (Z_{ef} en electrones/partícula) y concentraciones de partículas (ρ , en partículas/ml) utilizadas en los ajustes de muestras del látex PS1 en medios no acuosos: (1) suponiendo monodispersidad y desionización completa; (2) considerando la polidispersidad y suponiendo desionización completa; (3) considerando polidispersidad y suponiendo una fuerza iónica adicional debida a impurezas de 10^{-6} M.

En esta tabla también se muestran los valores de concentración de partículas necesarios para ajustar los factores de estructura en varias mezclas acuosas. Merece la pena destacar que estos valores se encuentran muy próximos al *experimental* (calculado por dilución, $4.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml) en todos los casos y sobre ellos pueden hacerse los mismos comentarios que los que se hicieron para las muestras en medio acuoso.

5.4. Efecto de la polidispersidad.

En los cálculos de cargas efectivas que se han hecho en este capítulo hasta este punto se ha utilizado un modelo *efectivo* en que además se suponía que el sistema estaba formado por partículas esféricas idénticas (monodispersas). Ya que se dispone de la distribución de tamaños de los látex que se están estudiando, sería deseable comprobar si al considerarlo polidisperso, los valores obtenidos cambian significativamente.

Para eso, se puede modelar la dispersión como un sistema formado por partículas de m especies, de manera que su estructura quedaría descrita por las funciones por $m(m-1)/2$ funciones $h_{ij}(r)$ que se obtendrían resolviendo el sistema formado por las $m(m-1)/2$ ecuaciones OZ y $m(m-1)/2$ relaciones de cierre (véase capítulo 1)

$$h_{ij}(\vec{r}) = c_{ij}(\vec{r}) + \rho \sum_{k=1}^m x_k \int c_{ik}(\vec{s}) h_{kj}(|\vec{r} - \vec{s}|) d^3s \quad (11)$$

$$c_{ij}(r) = f_{ij}[h_{ij}(r), u_{ij}(r)]$$

y el factor de estructura se podría calcular (conocido el potencial de interacción) de acuerdo con las ecuaciones (35) y (36) del capítulo anterior. Lo primero que se ha de hacer, por tanto, es elegir el número de especies con el que se va a modelar el sistema. En esta trabajo se escogió $m=3$. Se eligió este número impar porque de esa manera se tiene una especie (probablemente mayoritaria) que tendría un tamaño muy similar al tamaño medio y otras dos con tamaños inferior y superior respectivamente al tamaño medio (y que probablemente serían minoritarias). Con este tipo de planteamiento, se podría haber escogido un número impar superior (5, 7, ...). Pero téngase en cuenta que al aumentar m , también aumenta rápidamente el número de ecuaciones que integran el sistema (11). Para $m=5$ se tiene que resolver un sistema con 20 ecuaciones, mientras que con $m=3$ sólo se tienen 6. Esto facilita la resolución y sobre todo supone un ahorro en tiempo.

Con esta elección, el sistema quedaría descrito (en lo que a tamaño se refiere) si se especifican los diámetros de las tres especies (σ_i , $i=1, 2, 3$) y sus fracciones relativas en número (x_i , $i=1, 2, 3$). El problema entonces es: ¿cómo se eligen estos seis valores?. Lo que se hace es calcular los 6 primeros momentos de la distribución de tamaños que se determina mediante microscopía mediante

$$\langle \sigma^j \rangle = \sum_i x_i \sigma_i^j \quad (12)$$

Después estos momentos se igualan a los que se tienen a partir de la distribución con $m=3$, de manera que se tiene el siguiente sistema *no lineal* de 6 ecuaciones

$$\begin{aligned} 1 &= x_1 + x_2 + x_3 \\ \langle \sigma^1 \rangle &= x_1 \sigma_1^1 + x_2 \sigma_2^1 + x_3 \sigma_3^1 \\ \langle \sigma^2 \rangle &= x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2 + x_3 \sigma_3^2 \\ \langle \sigma^3 \rangle &= x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3 + x_3 \sigma_3^3 \\ \langle \sigma^4 \rangle &= x_1 \sigma_1^4 + x_2 \sigma_2^4 + x_3 \sigma_3^4 \\ \langle \sigma^5 \rangle &= x_1 \sigma_1^5 + x_2 \sigma_2^5 + x_3 \sigma_3^5 \end{aligned} \quad (13)$$

Para resolverlo se utilizó un método numérico conocido como *simplex*, que se encuadra dentro de los métodos de descenso rápido (*Burden y Faires 1985*) y se utiliza para la búsqueda de mínimos para funciones de muchas variables. De acuerdo con esto se definió la función

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2, x_3, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) &= (x_1 + x_2 + x_3 - 1)^2 + \\ &+ \sum_{k=1}^5 \left[x_1 \sigma_1^k + x_2 \sigma_2^k + x_3 \sigma_3^k - \langle \sigma^k \rangle \right]^2 \end{aligned} \quad (14)$$

de manera que la solución de (15) debe de ser un mínimo para el que además la función definida toma un valor nulo. Esto se hizo para cada uno de los látex. A pesar de que la distribución obtenida por microscopía para el PMMA no proporcionaba un valor fiable de tamaño medio, se utilizó para calcular los momentos suponiendo que los cocientes $\langle \sigma^k \rangle / \langle \sigma \rangle^k$ sí eran válidos pero tomando como valor de diámetro promedio el que proporcionaba la dispersión dinámica de luz.

Con respecto a la interacción, es necesario señalar dos cosas. La primera es que el reparto de cargas entre las diferentes especies de partículas con que modela la polidispersidad se hace de manera proporcional al área de éstas, de manera que

$$\frac{Z_i}{Z_{ef}} = \frac{\sigma_i^2}{\langle \sigma \rangle^2} \quad (15)$$

donde Z_i es la carga *efectiva* que le corresponde a la especie i , y Z_{ef} es una carga efectiva *media* (que es lo que se va a utilizar realmente como parámetro de ajuste). Por otra parte, el potencial DLVO admite, en el caso de partículas de diferente carga la siguiente forma

$$\frac{u_{ij}(r)}{k_B T} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r k T} \frac{\exp(\kappa a_i)}{1 + \kappa a_i} \frac{\exp(\kappa a_j)}{1 + \kappa a_j} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (16)$$

Con respecto al procedimiento para resolver numéricamente el sistema (11), se utiliza un método de Picard parecido al que se ha descrito anteriormente pero un poco más elaborado. Primero se definen las funciones

$$n_{ij}(r) = h_{ij}(r) - c_{ij}(r) \quad (17)$$

de manera que en el espacio de Fourier, las ecuaciones integrales de (11) se transforman en el siguiente sistema de ecuaciones algebraico

$$-\sum_{k=1}^3 \rho x_k \tilde{c}_{ik}(q) \tilde{c}_{kj}(q) = \sum_{k=1}^3 (\rho x_k \tilde{c}_{ik}(q) - \delta_{ik}) \tilde{n}_{kj}(q) \quad (18)$$

con $i, j \leq 3$ (recuerde que $\tilde{c}_{ik}(q) = \tilde{c}_{ki}(q)$ y $\tilde{n}_{ik}(q) = \tilde{n}_{ki}(q)$). Conocidos los valores de las funciones $\tilde{c}_{ik}(q)$, se tiene un sistema *lineal* en $\tilde{n}_{ik}(q)$ para cada valor de q que se considere. Por tanto, se partía de unas funciones prueba $c_{ij}(r)$, que para este caso se escogieron de la forma funcional $A \exp(-\lambda r^2)$ (donde A y λ recibían valores entre 10 y 60 y 0.05 y 0.3 respectivamente). A partir de estas se calculaban las $\tilde{c}_{ik}(q)$, y resolviendo (18) se obtenían las $\tilde{n}_{ik}(q)$. Mediante una transformada de Fourier inversa, se calculaban las correspondientes funciones del espacio real, $n_{ij}(r)$ y mediante la relación de cierre se obtenían nuevos valores de $c_{ij}(r)$ con los que se podía comenzar de nuevo el ciclo.

En la figura 5.11 se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste que se hizo para la muestra del látex PS1 en metanol $X=0.08$. Como se puede observar, no existen diferencias significativas entre el ajuste hecho considerando o no la polidispersidad. En particular, se siguen obteniendo diferencias para valores bajos de q . Este mismo resultado se obtiene en todos los casos estudiados. La polidispersidad no es, por tanto, la causa de estas discrepancias.

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestran también las cargas efectivas necesarias para ajustar los factores de estructura que se presentaron en el capítulo 4. Éstas son en todos los casos más grandes que las que se necesitaron cuando se consideraba un muestra monodispersa. Eso se debe a que al aumentar la polidispersidad disminuye el grado de estructuración espacial, y por tanto el pico principal de $S(q)$ se vuelve más pequeño en comparación con un muestra de características similares pero monodispersa (D'Aguanno y Klein 1991). Pero dado que la polidispersidad de estos látex no es muy grande, las diferencias entre los valores obtenidos en uno y otro caso no son muy elevadas.

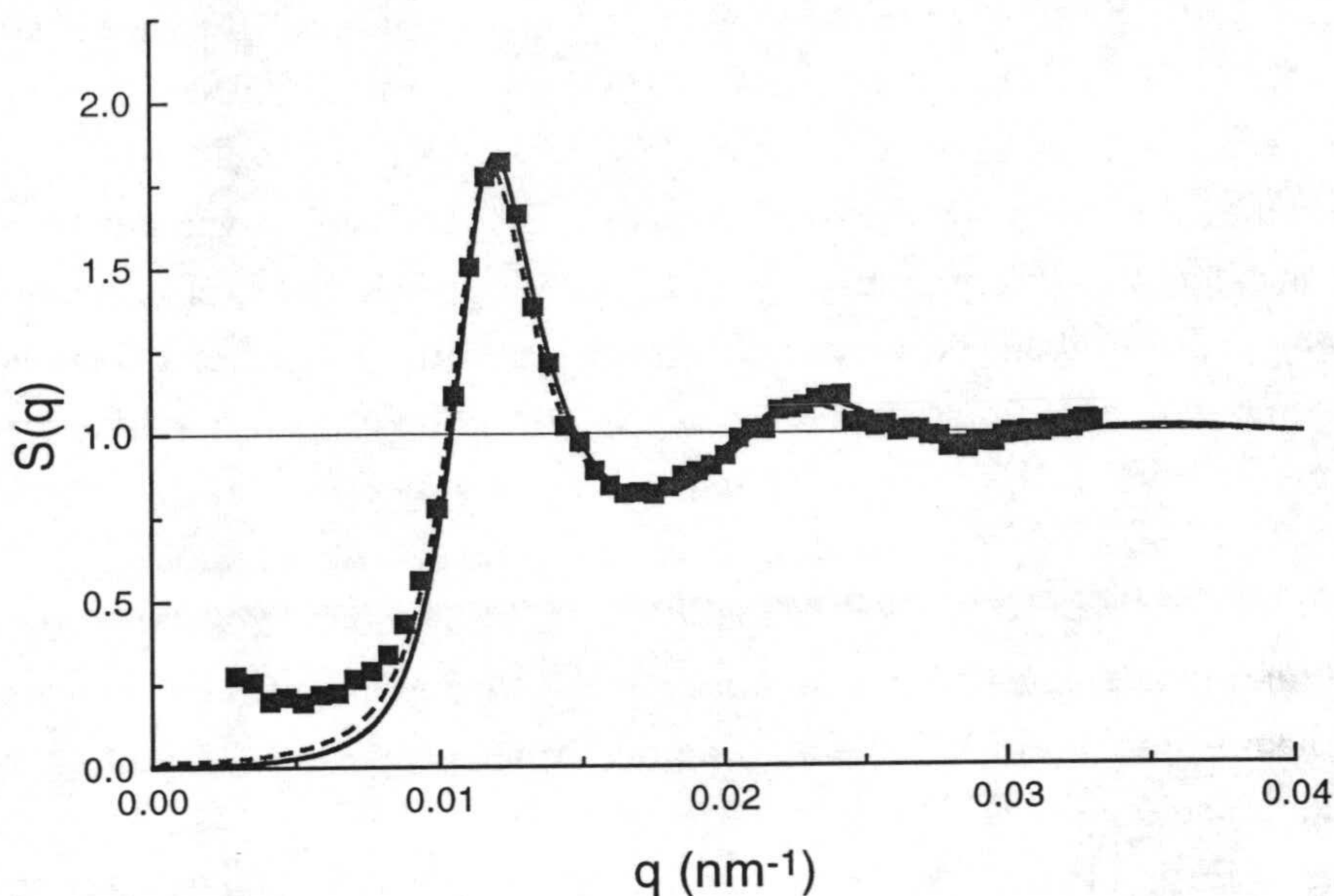


Fig 5.11. Comparación entre los ajustes del factor de estructura obtenido para el látex PS1 en una mezcla metanol-agua ($X=0.08$) obtenidos suponiendo monodispersidad (línea continua) y considerando la polidispersidad (línea discontinua).

5.5. Efecto de las impurezas iónicas.

Como se mencionó anteriormente, para hacer esta serie de cálculos se ha trabajado con la hipótesis de desionización completa. Si en el medio existiese una cierta concentración salina adicional, cuya fuerza iónica (expresada en mM) fuese c_S , habría que utilizar la expresión

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} (\rho Z_{ef} + N_A c_S)} \quad (19)$$

en vez de la (10). Lo que se plantea a continuación es la posibilidad de que c_S no sea nula (incluso en presencia de resinas) y cuál es su efecto en el cálculo de Z_{ef} . Como no se ha añadido electrolito al medio, se supone que el

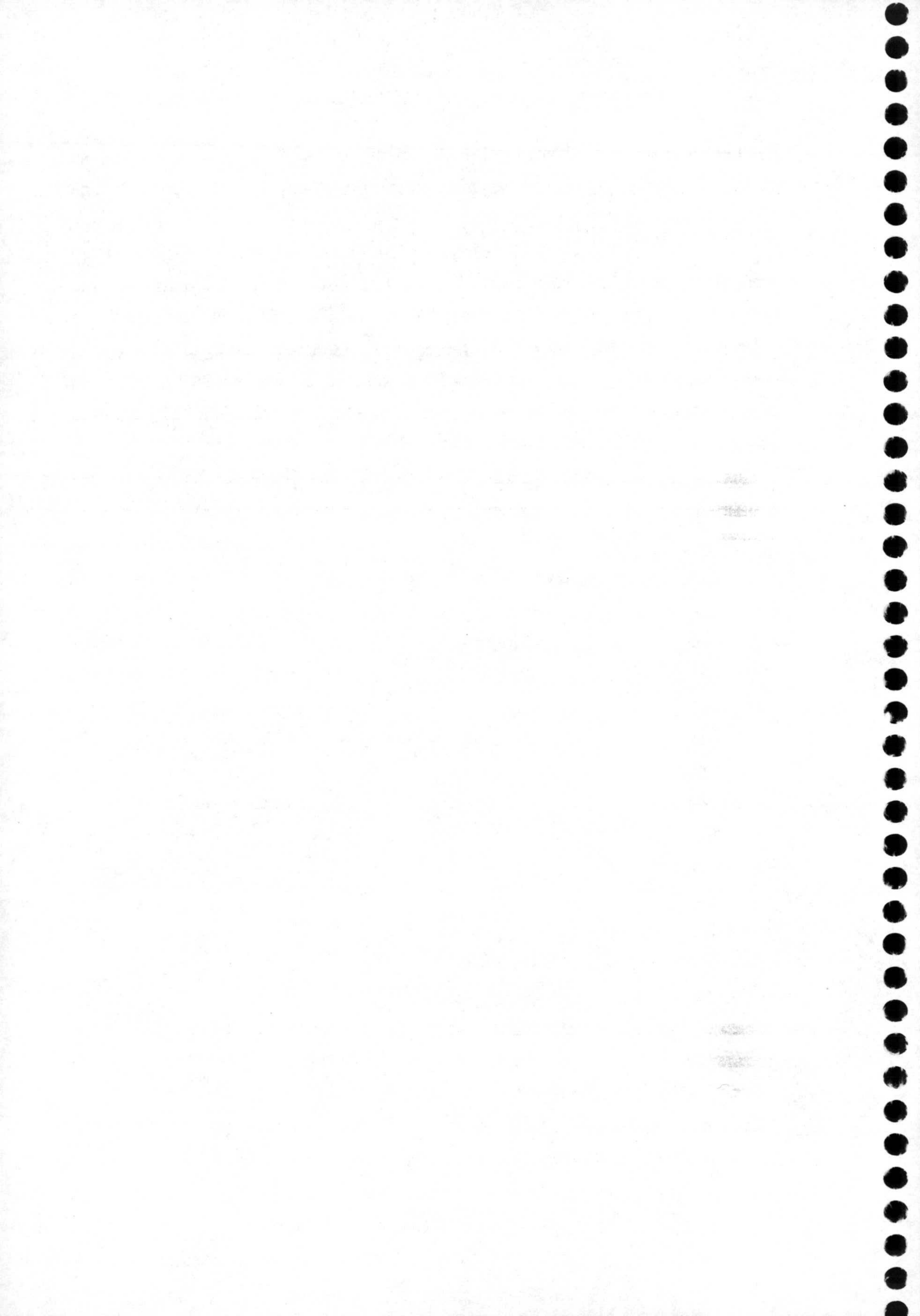
origen de dicha concentración iónica sería la contaminación causada por las paredes de la célula, como señalan diversos trabajos (*Evers et al. 1998, Deggelmann et al. 1995, Corcker y Grier 1997*) o incluso en las mismas partículas. En cualquier caso, es necesario disponer de su valor para poder hacer cálculos, algo que tal y como se han planteado los experimentos a lo largo de este trabajo de investigación, es muy difícil conocer exactamente. Sin embargo, si lo único que se desea es *conocer* su efecto, se puede estimar un cierto valor *máximo* y analizar cuáles serían sus consecuencias. Palberg y col. consideran que con su dispositivo de limpieza iónica, son capaces de controlar hasta una concentración de 10^{-6} M, y que por debajo de esta cantidad puede considerarse *residual*. Precisamente ese será el valor que se empleará en nuestros cálculos como límite superior de una posible contaminación iónica.

En la tabla 5.1 se presentan los valores de carga efectiva calculados para las muestras que se indican (en medio acuoso) calculados ambos a partir de la relación de cierre HNC y teniendo en cuenta el efecto de la polidispersidad. La diferencia está en que en el primero de los casos se utiliza la expresión (10) y el segundo la expresión (19) con $c_s=10^{-6}$ M. En la tabla 5.2 se presentan los mismos datos para las muestras del látex PS1 en medios no acuosos. Al examinar ambas tablas, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- i) A pesar de que el valor de c_s empleado es relativamente grande (especialmente si se compara con la concentración de H^+), el efecto que tiene no es muy considerable. Además, dicho efecto se reduce notablemente (incluso en algún caso desaparece) si la concentración de partículas es suficientemente grande. Esto es lógico, pues al aumentar la concentración de partículas el peso relativo de los iones H^+ aumenta (mientras que el c_s disminuye al mantenerse en valor absoluto constante).
- ii) De lo anterior se desprende que los valores de cargas efectivas pueden considerarse fiables excepto para las concentraciones más bajas, que deberían ser corregidos al alza. Obsérvese como el valor de carga efectiva calculado con c_s no nulo es mayor que el correspondiente con $c_s=0$.

iii) También resulta llamativo el hecho de que con el valor de c_s empleado se ajusten las curvas de un mismo látex en medio acuoso con un valor de carga efectiva *prácticamente constante*.

De esta manera, el efecto de las impurezas iónicas serviría para no tener en cuenta la *ligera* tendencia al alza al aumentar la concentración que tienen las cargas efectivas calculadas a partir de factores de estructura experimentales (véase tabla 5.1). Dependiendo del valor de c_s el valor de Z_{ef} podría tener una ligera tendencia ascendente al aumentar un poco la concentración de partículas, podría mantenerse constante o incluso descender.



6

Determinación de cargas efectivas mediante turbidimetría.

En los capítulos anteriores se ha mostrado como se puede obtener información sobre la interacción entre partículas coloidales (en condiciones de fuerza iónica muy baja) mediante dispersión de luz estática. En lo que sigue se estudiará si esto es posible a partir de otra técnica óptica: la turbidimetría.

En realidad, se sabe desde hace tiempo que se pueden investigar las fuerzas entre partículas en dispersiones estabilizadas a partir de medidas de turbidez (τ). En una primera serie de artículos, Vrij y colaboradores investigaron a partir de medidas de turbidez específica (τ/c , siendo c la concentración de la fase sólida en peso) la interacción entre partículas de sílice y demostraron que era posible calcular con fiabilidad el valor de $S(0)$ y el segundo coeficiente del virial (*Jansen et al. 1986, Rouw et al. 1988*). Para ello, extrapolaban los datos de turbidez a longitud de onda infinita. También introdujeron el concepto de *factor de estructura integrado*, que se presentará posteriormente. El trabajo de estos investigadores fue continuado por Ballauf y col., que estudiaron suspensiones de partículas coloidales poliméricas y pusieron de manifiesto que una de las principales ventajas de esta técnica era la posibilidad de estudiar dispersiones bastantes concentradas (*Apfel et al. 1994, Apfel et al. 1995, Weiss et al. 1996, Röhm et al. 1996*). Con partículas de polimetilmetacrilato consiguieron concentraciones de hasta el 40% en peso. En estos estudios, la fuerza electrostática jugaba sólo un papel secundario pues las experiencias se llevaban a cabo a alta fuerza iónica. Así, esta interacción era de corto alcance y al hacer cálculos era considerada como una perturbación de la interacción entre esferas rígidas, que se trataba mediante la aproximación PY. De esta manera, las fuerzas eran caracterizadas mediante un *diámetro efectivo* de partícula, que podía variar dependiendo de la concentración de partículas.

Los mismos autores de estos trabajos señalaron, no obstante, que este método perturbativo no era aplicable a baja fuerza iónica, y en particular en suspensiones desionizadas. De hecho, este tipo de suspensiones no ha sido estudiado con esta técnica. Merece la pena, por tanto, averiguar si se obtienen parámetros fiables que caractericen la interacción electrostática en esas condiciones mediante turbidimetría. Ese será el objetivo de este capítulo.

Como se señaló anteriormente, esta técnica resultaría especialmente apropiada para suspensiones concentradas. Sin embargo, el dispositivo debe estar particularmente adaptado para medir en esas condiciones. Por ejemplo, se hacen necesarias células de distintos caminos ópticos (muy pequeños para las suspensiones muy concentradas y más largos para las diluidas, como las que sirven de referencia). Algunas de las precauciones experimentales que deben tenerse se discutirán en el capítulo. Lamentablemente, el dispositivo del que se dispone para este trabajo es comercial y tiene ciertas limitaciones en ese sentido. Por ejemplo, no permite el uso de células de camino óptico mayor de 1 cm. Por otra parte, no es fácil utilizar células de camino óptico muy corto (1 mm) si han de introducirse gránulos de resinas dentro. Por esta razón, no será posible el estudio de concentraciones de polímero tan elevadas como las ya comentadas.

El capítulo presenta la siguiente estructura. En primer lugar se exponen las bases teóricas de la técnica y las definiciones de las funciones que se van a utilizar. Después se discuten algunos detalles experimentales. Finalmente se presentan los resultados y las cargas efectivas que se extraen a partir de ellos. La comparación de éstos con los que se obtuvieron mediante dispersión de luz ayudará a la discusión sobre la fiabilidad de los mismos.

6.1. Fundamento teórico. Función $Z(\lambda^2)$.

Considérese una célula prismática de base rectangular y de camino óptico L y un elemento diferencial del volumen como el que se muestra en la figura 6.1 que contiene una pequeña parte de la dispersión. En principio se

supondrá por simplicidad que se trata de una suspensión de partículas idénticas (monodispersidad), aunque los resultados son fácilmente generalizables a sistemas polidispersos. Sobre una de las caras de la célula incide un haz de luz que, a diferencia de lo que ocurre en las experiencias de dispersión estática o dinámica de luz, normalmente no está polarizado. La intensidad de este haz incidente cuando $x=0$ es precisamente $I_0(0)$, pero es evidente que cuando alcanza el elemento de volumen debe haber disminuido hasta $I_0(x)$. Entonces la intensidad *total* dispersada (en la dirección que define el ángulo θ con respecto a la de propagación del haz incidente) *por unidad de volumen* por este elemento dV viene dada por

$$I(q) = \left[I_0(x) \frac{k_i^4}{(4\pi)^2 r^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} V_p^2 (m^2 - 1)^2 \right] \rho P(q) S(q) \quad (1)$$

como se deduce a partir de la expresión (31) del capítulo 4, considerando el hecho de que el haz de luz no está polarizado. El factor $(1 + \cos^2 \theta) / 2$ procede precisamente de tener esto en cuenta.

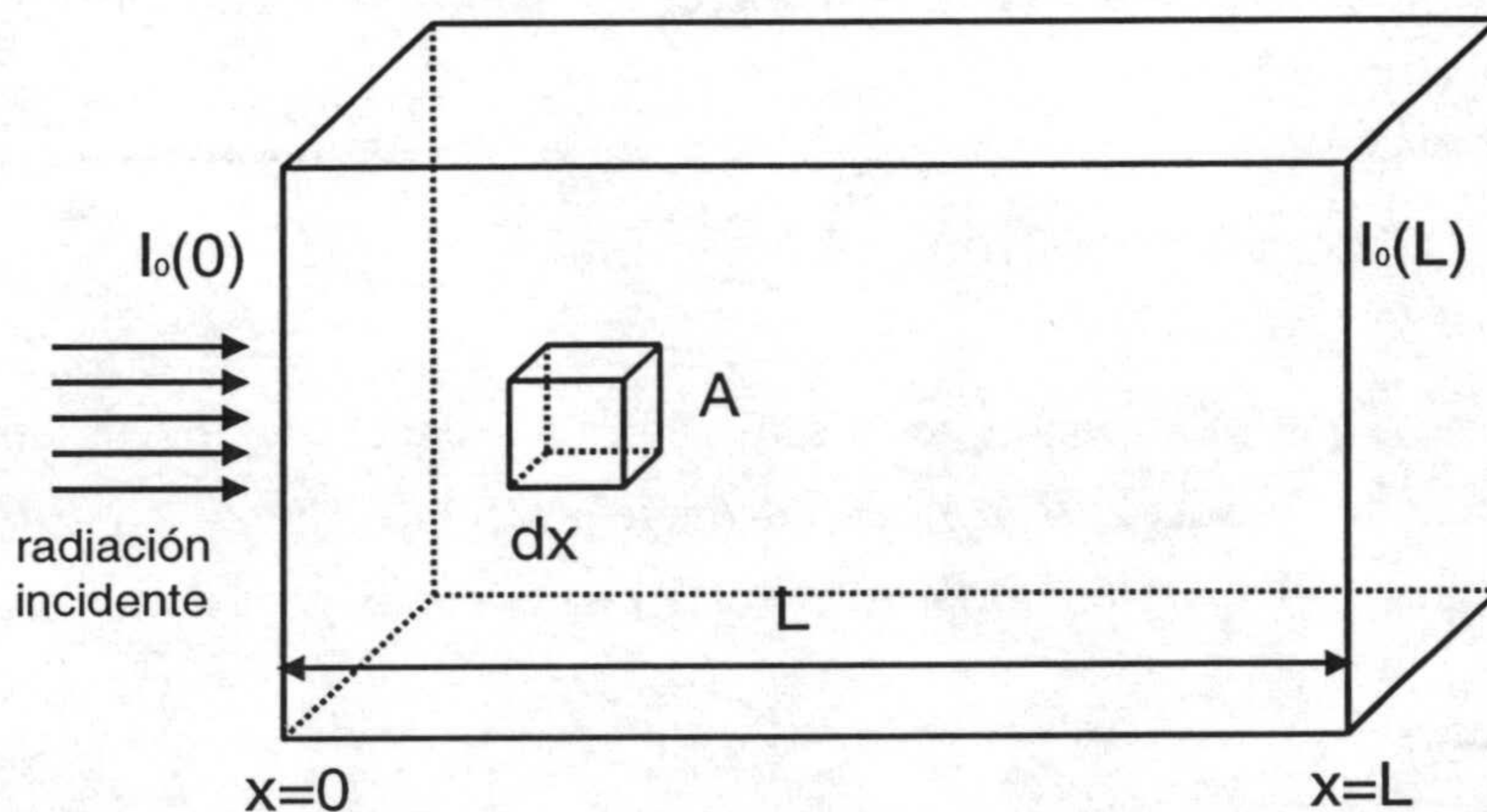


Fig 6.1. Ilustración de la geometría típica básica que caracteriza un experimento de turbidimetría.

Es costumbre escribir la expresión (1) como

$$I(q) = I_0(x) \frac{R(q)}{r^2} \quad (2)$$

donde $R(q)$ recibe el nombre de razón de Rayleigh. Así, la *energía dispersada por unidad de tiempo y volumen* (E_d) en cualquier dirección por este elemento de volumen vendría dada por

$$E_d = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta r^2 \sin \theta I(\varphi, \theta) \quad (3)$$

donde φ y θ son las variables de un sistema de coordenadas esférico cuyo eje z coincide con el de propagación de la radiación incidente. De acuerdo con (2), esta última expresión puede escribirse como

$$E_d = I_0(x) \cdot 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta R(q) \quad (4)$$

La conservación de la energía para el elemento de volumen considerado conduce a

$$AI_0(x) = AI_0(x + dx) + AdxE_d \quad (5)$$

Obsérvese que se supone que la radiación que dispersan *otros* elementos de volumen de la suspensión no contribuye apreciablemente en este balance (hipótesis de dispersión simple). De esta manera se llega a que

$$\frac{dI_0}{I_0} = -\tau dx \quad (6)$$

donde el parámetro τ es conocido como *turbidez* y viene dado por

$$\tau = 2\pi \int_0^\pi d\theta \operatorname{sen}(\theta) R(q) \quad (7)$$

Considérese ahora el caso en el que se tiene una suspensión de partículas que *no* interaccionan entre sí. Entonces, es fácil demostrar que la turbidez puede escribirse entonces como

$$\tau = \frac{k_i^4 \rho (m^2 - 1)^2 V_p^2}{6\pi} Q(\lambda^2) \quad (8)$$

donde $Q(\lambda^2)$ es una función que recibe el nombre de *factor de forma integrado*, y que vendría dado por

$$Q(\lambda^2) = \frac{3}{8} \int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) \operatorname{sen}(\theta) P(q) d\theta \quad (9)$$

Obsérvese que para calcular esta integral es necesario tener en cuenta la relación que liga al módulo del vector de dispersión q y al ángulo θ

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \operatorname{sen}(\theta / 2) \quad (10)$$

Compruébese, así mismo, que para una longitud de onda dada no es necesario conocer la función $P(q)$ para todo q , sino sólo hasta un valor máximo dado por $4\pi n_0 / \lambda_0$. Con un cálculo sencillo y teniendo que en cuenta que $P(0) = 1$ se encuentra que $Q(\infty) = 1$. También es interesante señalar que, como la función $P(q)$ se suele desarrollar en potencias pares de q , el factor de forma integrado será una función de λ^2 (véanse ecuaciones (9) y (10)). Esa es la razón de que en los trabajos en los que se aparece esta función se utilice la notación $Q(\lambda^2)$. Para finalizar, merece la pena recordar que se trabaja en la región en que la teoría RGD y la aproximación de dispersión

simple funcionan razonablemente bien. Con esas premisas, se puede demostrar de manera sencilla (a partir de la expresión (9)) que

$$Q(\lambda^2) \approx 1 - \frac{8a}{5} \left(\frac{\pi n_0}{\lambda_0} \right)^2 \quad (11)$$

Otros autores han calculado un desarrollo más elaborado de esta función en potencias de $(\pi n_0/\lambda_0)^2$ (Apfel et al. 1994).

Considérese ahora el caso de una suspensión de partículas coloidales que interaccionan entre sí. Entonces la turbidez puede escribirse como

$$\tau = \frac{k_i^4 \rho (m^2 - 1)^2 V_p^2}{6\pi} Q(\lambda^2) Z(\lambda^2) \quad (12)$$

donde la función $Z(\lambda^2)$ recibe el nombre de *factor de estructura integrado* y viene dado por la expresión

$$Z(\lambda^2) = \frac{\int_0^\pi P(q)S(q)(1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi P(q)(1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta} \quad (13)$$

Por otra parte, a partir de las expresiones (12) y (8) (recuérdese que esta última es válida cuando no existe interacción entre las partículas) se llega a que

$$Z(\lambda^2) = \frac{\tau / \rho}{(\tau / \rho)_0} \quad (14)$$

donde el subíndice 0 hace referencia al hecho de que se trata de una suspensión en la que las interacción entre partículas es despreciable. Las expresiones (13) y (14) son las ecuaciones fundamentales para el desarrollo del resto del capítulo. La primera de ellas proporciona la manera del calcular

teóricamente el factor de estructura integrado. Para eso, han de calcularse los factores de forma y estructura correspondientes a la dispersión que se está considerando. Ya se ha estudiado en capítulos anteriores cómo hacer eso. Por otra parte, la ecuación (14) sugiere la forma de medir la función $Z(\lambda^2)$ a partir de medidas de turbidez: comparando valores de esta propiedad óptica para suspensiones con y sin interacción entre partículas (y teniendo en cuenta los posibles cambios de concentración de partículas que se necesitan para eso). De hecho, esta expresión recuerda en su aspecto a la que permitía calcular el factor de estructura a partir de medidas de intensidad (véase ecuación (39) del capítulo 4) y sugiere una cierta *analogía entre ambas técnicas* (cambio de una propiedad óptica por otra).

En este punto, también merece la pena señalar algunas propiedades de la función $Z(\lambda^2)$. Por ejemplo, si se admite que $S(q)$ puede desarrollarse en potencias pares de q , la función Z dependerá de potencias pares de λ (de ahí la notación que se emplea). De manera parecida a lo que ocurría con el factor de forma integrado, para una longitud de onda dada sólo se necesita los valores de $S(q)$ comprendidos en el intervalo $[0, 4\pi n_0/\lambda_0]$. De esto se desprende fácilmente que $Z(\infty) = S(0)$.

Antes de pasar a resultados experimentales sería conveniente averiguar (de manera teórica) qué aspecto presenta la función $Z(\lambda^2)$ para un sistema coloidal en condiciones similares a los que se van a estudiar posteriormente (dispersiones diluidas y desionizadas). En la figura 6.2 se muestra esta función obtenida por el procedimiento numérico antes comentado brevemente. Se supone un potencial de tipo DLVO y se utiliza la aproximación HNC para el cálculo del factor de estructura. Para cada valor de longitud de onda, la integral que aparece en (13) se calculó numéricamente y el índice de refracción del agua se obtuvo a partir de la conocida como relación de Maron $n_0^2 = 1.7521 + 8110\lambda_0^{-2}$ (λ_0 en nm), que puede encontrarse en los trabajos citados anteriormente. Este factor de estructura integrado se representa frente a $(\pi n_0/\lambda_0)^2$. Las razones por las que se ha escogido esta variable independiente son dos: i) tanto $Z(\lambda^2)$ como $Q(\lambda^2)$ puede desarrollarse en potencias de ella (Apfel et al. 1994); ii) el límite

de longitudes de onda extremadamente grandes puede dibujarse fácilmente, pues corresponde al valor nulo de $(\pi n_0/\lambda_0)^2$. Para empezar, conviene resaltar las diferencias de las curvas que aparecen en esta figura con respecto a las que se muestran en otros trabajos (por ejemplo *Apfel et al. 1994*, *Apfel et al. 1995*, *Weiss et al. 1996*, *Röhm et al. 1996*). Las funciones que aparecen en esta figura no son monótonas decrecientes (que es lo que se observa en esos trabajos). Esto puede deberse a la naturaleza tan diferente de los potenciales que se están considerando en ambos casos (interacción de corto alcance en un caso y largo en el otro). Para valores muy pequeños de $(\pi n_0/\lambda_0)^2$, el factor de estructura integrado toma valores muy pequeños. Esto se explica como consecuencia de la igualdad $Z(\infty)=S(0)$ y de los valores tan pequeños de $S(0)$ que la teoría predice para fuerzas electrostáticas muy intensas. Al aumentar el valor de la variable independiente se observa un máximo al que sucede un mínimo, y después la función tiende a la unidad.

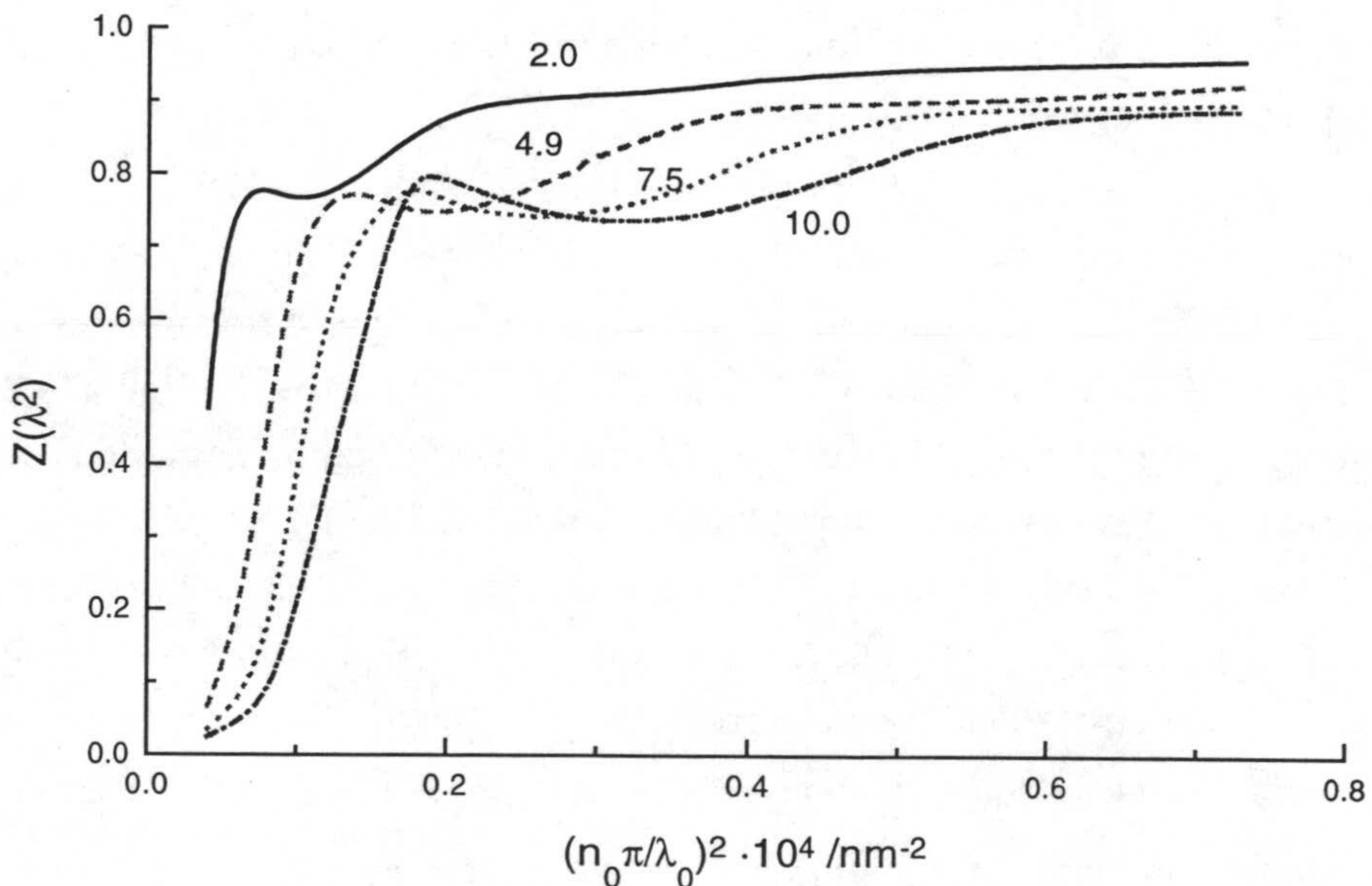


Fig 6.2. Factor de estructura integrado calculado teóricamente para una suspensión de partículas con 72.5 nm de diámetro y 280 electrones/partícula de carga a diversas concentraciones (que se indican en el gráfico en unidades de 10^{12} partículas/ml). Se supone un potencial de tipo DLVO.

Por otra parte, también ha de destacarse el hecho de que el aspecto de las figuras depende fuertemente de la concentración de partículas. Al aumentar este parámetro los máximos y los mínimos se desplazan hacia valores mayores de la variable independiente. Además, dada λ_0 en la región de cortas longitudes de onda, la función se aproxima más a uno cuanto menor es la concentración de partículas, lo que resulta lógico pues se debilita la interacción entre las partículas. También debería indicarse en este punto que la región en la que se producen grandes variaciones en la función $Z(\lambda^2)$ no es accesible experimentalmente con el dispositivo que se va a utilizar, ya que este está alcanza hasta los 800 nm, lo que equivale a $(\pi n_0/\lambda_0)^2 \sim 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$.

6.2. Procedimiento experimental.

6.2.1. Medidas de turbidez.

La integración de la ecuación (6) a lo largo de toda la célula conduce a la expresión

$$\tau = L^{-1} \ln \frac{I_0(0)}{I_0(L)} \quad (15)$$

Por tanto, la medida de turbidez puede hacerse midiendo la intensidad que incide sobre la célula y la que emerge de ella. En la práctica lo que se hace es determinar la denominada *absorbancia* que se define como

$$Abs \equiv \log \frac{I_0(0)}{I_0(L)} = 2.30 L \tau \quad (16)$$

a partir de una medida de la intensidad para una célula con agua (*blanco*) y otra de la intensidad para célula con la muestra deseada. El dispositivo con el que se llevaron a cabo estas medidas es un espectrofotómetro comercial de la

casa Beckman conocido como DU7040. En la mayoría de los casos las medidas se hicieron entre 480 y 800 nm. Este último valor es el límite al que llega el dispositivo. Por debajo de 480 nm, las absorbancias eran tan grandes que el resultado no era muy fiable. Se utilizaron células de cuarzo de 1 cm de camino óptico y con un tapón que ajustaba (para evitar la contaminación de las muestras que debían permanecer dentro varios días). Para cada longitud de onda, la absorbancia se determinaba a partir de (al menos) 3 medidas. Se observaron pequeñas diferencias, pero que eran en cierta medida sistemáticas, en los valores de esta propiedad para una misma muestra cuando se utilizaban células diferentes. También se comprobó que estas diferencias eran insignificantes para absorbancias elevadas, pero podían inducir errores de hasta un 10% cuando se medía a longitudes de onda largas (dado que la absorbancia decae muy rápidamente con λ_0). Si se tenían en cuenta estas precauciones, el error estimado de estas medidas variaba entre un 0.5 y un 5% (de la concentración de partículas). Otra forma de evitar el error a largas longitudes de onda hubiese sido la utilización de células cuyo camino óptico fuese más largo. Desafortunadamente, el dispositivo comercial empleado no permite el uso de estas células.

6.2.2. Turbidez de las muestras de referencia.

El primer paso para obtener el factor de estructura integrado experimentalmente es, de acuerdo con la ecuación (14), la determinación de la turbidez específica para una muestra en la que se supone que no existe interacción entre las partículas, $(\tau/\rho)_0$ (muestra de referencia). Para eso, se midió la turbidez de suspensiones de los látex PS1, PS2, CS1 y CS2 con concentraciones $\rho=2.78 \cdot 10^{12}$, $0.85 \cdot 10^{12}$, $2.98 \cdot 10^{12}$ y $1.50 \cdot 10^{12}$ partículas/ml, respectivamente. Como las concentraciones eran relativamente altas, se prepararon en una solución 10^{-3} M. De esta manera se elimina la interacción electrostática que pueda causar cierta estructuración espacial apreciable. No se consideró apropiado elevar más la concentración salina porque podrían tener lugar fenómenos de floculación. En cualquier caso, se puede estimar

mediante un cálculo teórico que en esas condiciones $Z(\lambda^2) > 0.99$, lo que sugiere que, efectivamente, las partículas apenas interaccionan en esas condiciones.

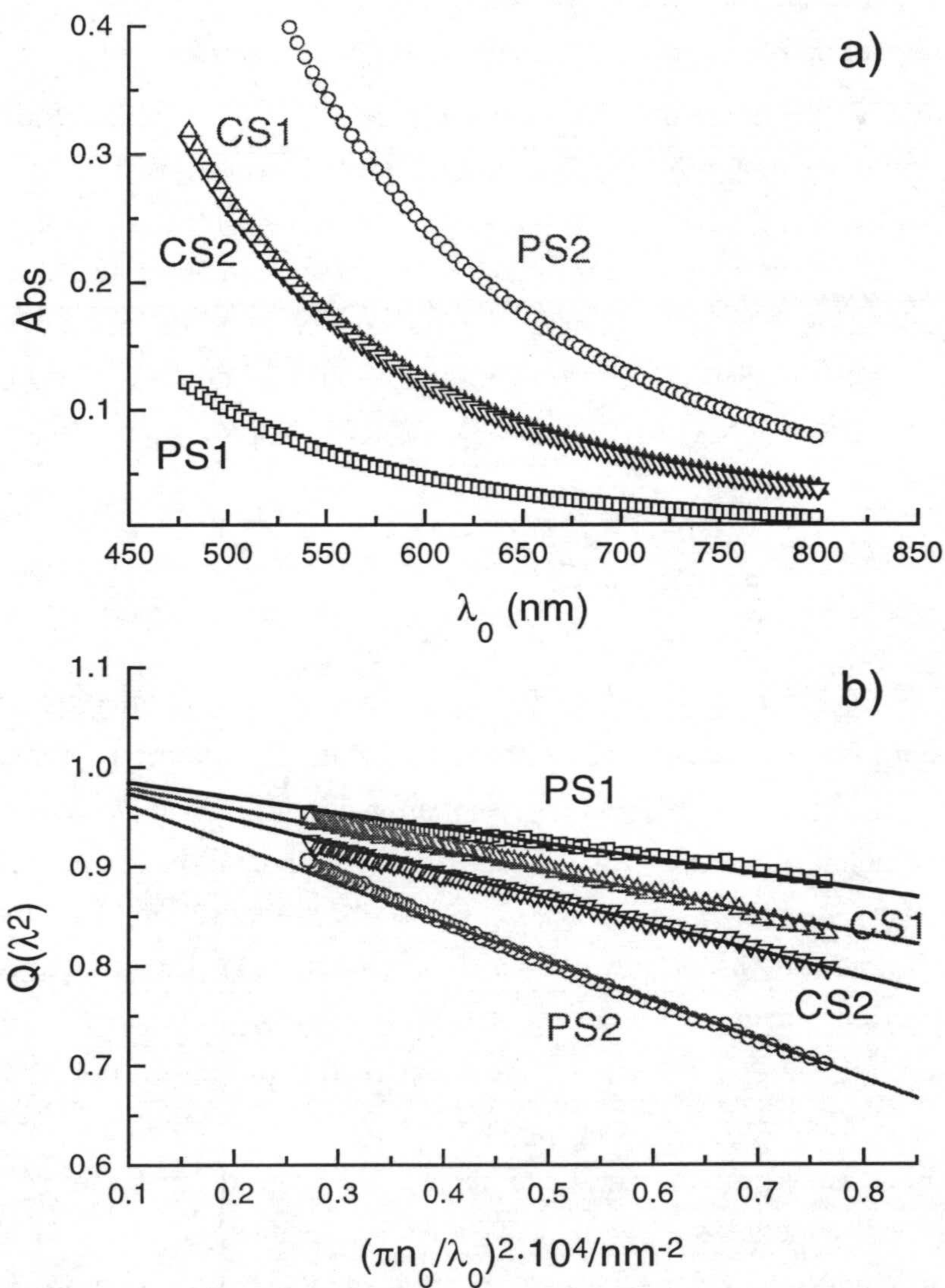


Fig 6.3. a) Absorbancia para las cuatro muestras de referencia indicadas en el texto. b) Funciones $Q(\lambda^2)$ calculadas a partir de los valores experimentales (símbolos) y a partir de la ecuación (11).

A modo de ejemplo, la absorbancia de las muestras de referencia citadas anteriormente se muestra en la figura 6.3a frente a la longitud de onda de la radiación que se considere. Como se aprecia fácilmente, la absorbancia decae muy rápidamente con la longitud de onda (aproximadamente como λ_0^{-4} según las expresiones (8) y (11)). La coincidencia de esta cantidad para los sistemas CS1 y CS2 es totalmente accidental y debida a la cancelación de dos efectos opuestos: el látex CS1 es más pequeño que CS2 pero se encuentra más concentrado. A partir de los valores de absorbancia (o turbidez) se podría calcular el factor de forma integrado aplicando la expresión (8) *si se conociese* como depende el índice de refracción del polímero en función de la longitud de onda (algo necesario para el cálculo de m^2). En la literatura pueden encontrarse algunas expresiones del tipo

$$n_p^2 = A + B\lambda_0^{-2} + C\lambda_0^{-4} \quad (17)$$

(*Apfel et al. 1994, Apfel et al. 1995* y referencias citadas allí). Sin embargo, tal y como los autores de estos trabajos señalan, la función $Q(\lambda^2)$ depende notablemente de esta relación. Por eso, en vez de utilizar los coeficientes que proporcionan otros investigadores, lo que se puede hacer es ajustar los parámetros A , B y C que aparecen en (17) hasta conseguir que el factor de forma integrado sea el que predice la ecuación (11). En la figura 6.3.b se muestra (con líneas) la función $Q(\lambda^2)$ frente a $(\pi n_0/\lambda_0)^2$ según esta expresión. Como se puede esperar, estas líneas son rectas que pasan por el 1 cuando $(\pi n_0/\lambda_0)^2$ tiende a 0 y cuya pendiente es proporcional al radio de las partículas. En la misma figura también se muestran los factores de forma integrados calculados a partir de la turbidez (ecuación (8)) y la expresión (17) utilizando los valores de A , B y C que se muestran en la tabla 6.1. Como se puede comprobar los tres parámetros son similares para los cuatro látex estudiados, especialmente en el caso de A . Además, son del mismo orden que los que han encontrado otros autores (que también se indican en la tabla). De todas formas, no debe olvidarse que los resultados que se

muestran son una mera estimación, y que podrían mejorarse si se incluyesen términos adicionales en (11) o se considerase una teoría de dispersión de luz mejor que la RGD, como la de Mie.

<i>Látex</i>	<i>A</i>	$B \cdot 10^4 / \text{nm}^2$	$C \cdot 10^9 / \text{nm}^4$
PS1	2.40	1.3	3.5
PS2	2.43	3.0	3.9
CS1	2.40	2.4	4.1
CS2	2.40	1.3	4.5
<i>Apfel et al. 1994</i>	2.46	2.19	1.33
<i>Apfel et al. 1995</i>	2.44	2.47	1.63

Tabla 6.1. Valores de *A*, *B* y *C* utilizados en (17) para reproducir las curvas que aparecen en la figura 6.3b

6.2.3. Formación de estructuras.

Las muestras objeto de estudio se prepararon con las concentraciones que se indican en la tabla 6.2 (véase sección de resultados). Estos valores no se escogieron aleatoriamente. Algunos corresponden a muestras que ya han sido estudiadas mediante dispersión estática de luz y que servirán para la comparación entre ambas técnicas. Para el resto de las concentraciones se supone que la dispersión de luz no funciona bien, pues al estar algo más concentradas pueden aparecer problemas de dispersión múltiple y absorción.

Para la eliminación del electrolito del medio se añadieron algunos gránulos de resina en la célula, y se siguió la evolución temporal de la turbidez durante un periodo de unos 10 días. A partir de estos datos se calculaba la función $Z(\lambda^2)$. Un ejemplo de este procedimiento se muestra en la figura 6.4 para el látex CS1 a una concentración $\rho = 4.93 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Como se puede ver, con el transcurso del tiempo no se observan cambios en la función, con lo que se supone que el proceso de

desionización ha finalizado. Por otra parte, el factor de estructura integrado se aleja claramente de la unidad incluso sin la presencia de resinas, lo que significa que el efecto de las fuerzas electrostáticas es detectable incluso en suspensiones con cierta fuerza iónica.

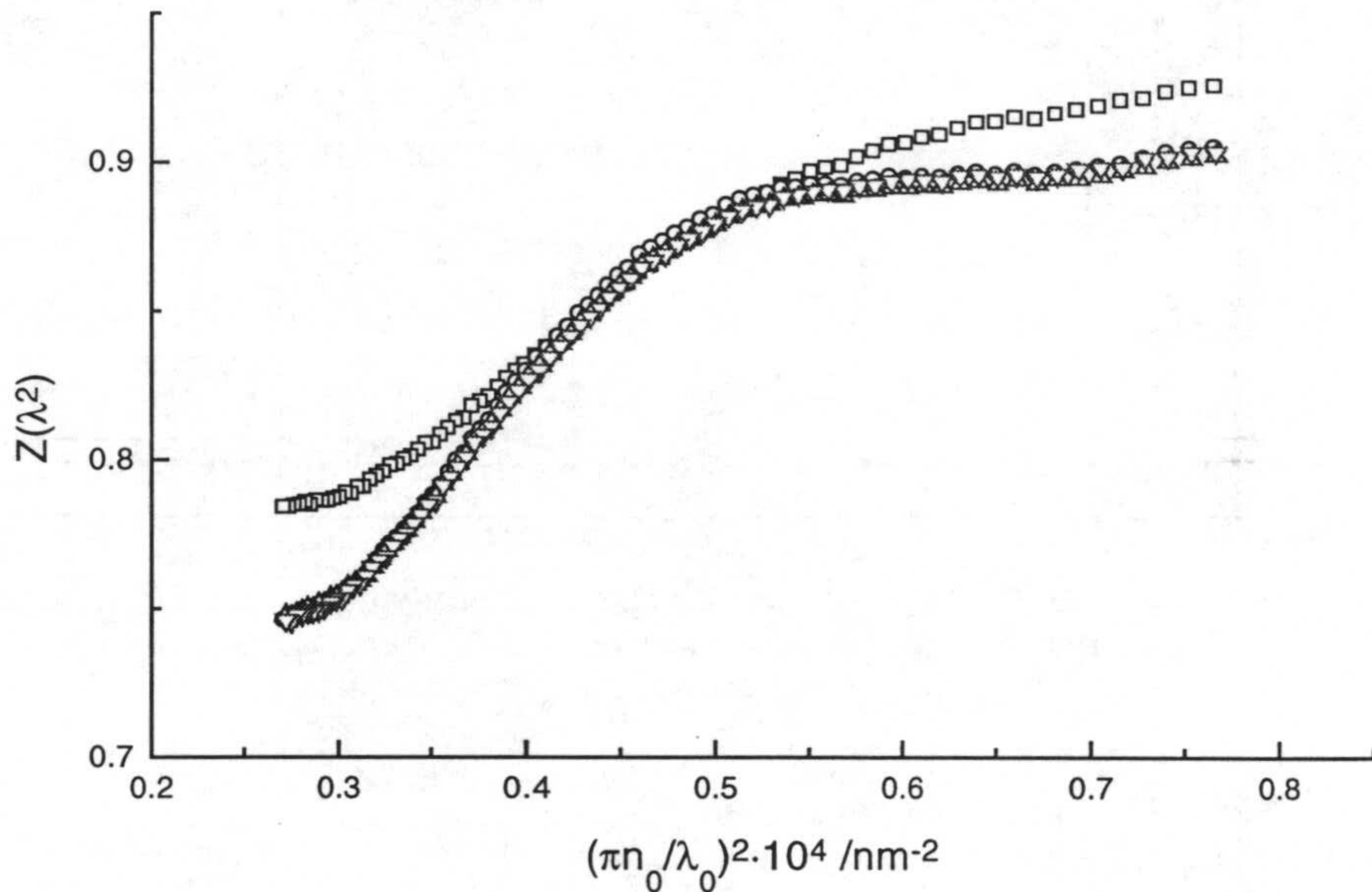


Fig 6.4. Factor de estructura integrado determinado experimentalmente para una suspensión del látex CS1 a una concentración de $4.93 \cdot 10^{12}$ partículas/ml antes de añadir resinas (cuadrados) y para diversos tiempos después de su adición: 3 días (círculos), 5 días (triángulos) y 7 días (triángulos invertidos).

6.3. Resultados.

Los factores de forma obtenidos para las muestras que aparecen en la tabla 6.2 se muestran en las figuras 6.5 y 6.6. Sin necesidad de llevar a cabo ninguna operación de ajuste, se comprueba al comparar las curvas del látex CS1 de la figura 6.6 con las que aparecen en la figura 6.2 que existe un buen acuerdo cualitativo entre teoría y experimento: Si se examina el comportamiento al aumentar la concentración de partículas en la región

experimentalmente accesible ($480 \leq \lambda_0 \leq 800$ nm) se concluye que las tendencias previstas por los cálculos se corresponden con las que se observan experimentalmente. Merece la pena por tanto intentar el ajuste de estos resultados.

<i>Látex</i> (muestra)	$\rho \cdot 10^{12}$ Dilución	$\rho \cdot 10^{12}$ (Cap. 5)	Z_{ed} (Cap. 5)	$\rho \cdot 10^{12}$ Turbidez	Z_{ef} Turbidez	$\chi^2 \cdot 10^{12}$
PS1 (1)	4.89	5.5	250	5.0	160	2.52
PS1 (2)	6.76	7.5	260	8.0	260	2.36
PS1 (3)	11.3	-	-	13.0	220	7.1(*)
PS2 (4)	0.86	0.85	180	0.95	260	0.11
PS2 (5)	4.13	-	-	7.5	160	0.50
CS1 (6)	2.73	3.0	260	3.4	290	0.84
CS1 (7)	4.93	5.0	280	5.4	260	1.22
CS1 (8)	6.65	-	-	7.5	300	0.80
CS1 (9)	8.68	-	-	11.0	360	1.52
CS1 (10)	11.3	-	-	13.5	390	0.87
CS2 (11)	4.84	5.7	300	5.5	330	1.34
CS2 (12)	6.77	-	-	7.5	390	10.6(*)

Tabla 6.2. Resultados obtenidos (cargas efectivas, concentraciones en unidades de 10^{12} partículas/ml) para las muestras estudiadas en este trabajo. También se incluyen los resultados correspondientes a las muestras estudiadas por dispersión de luz.

Como ya se vio en el capítulo anterior, si se supone un potencial DLVO y se hace la hipótesis de desionización completa, el ajuste del factor de estructura $S(q)$ se lleva a cabo con dos parámetros (carga efectiva y concentración de partículas). Como la dependencia que presenta la función $Z(\lambda^2)$ con ρ es importante, podría intentarse un procedimiento similar al que se utilizó con $S(q)$: aproximarse primero a la forma de la curva experimental

se utilizó con $S(q)$: aproximarse primero a la forma de la curva experimental ajustando la concentración de partículas y afinar después con el ajuste de la carga. El primero de los pasos no presenta problemas serios.

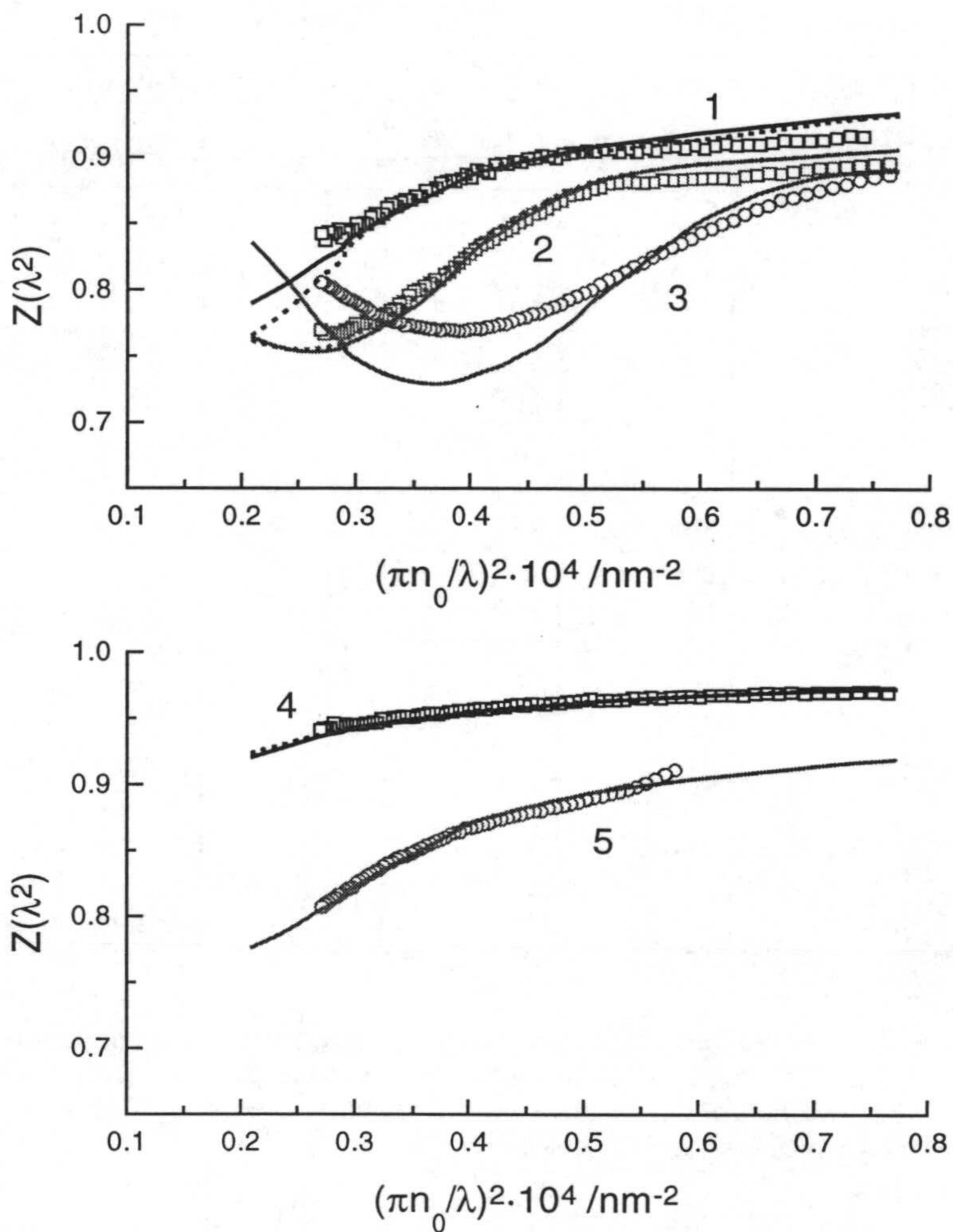


Fig 6.5. Factor de estructura integrado determinado experimentalmente para diversas muestras de los látex PS1 y PS2 (los números de la gráfica corresponden a las muestras que aparecen en la tabla 6.2). Con líneas continuas se presentan las funciones $Z(\lambda^2)$ que se obtienen por el procedimiento de ajuste que se detalla en el texto. Con líneas discontinuas se representan las que se obtendrían con las cargas efectivas determinadas a partir de dispersión de luz.

Sin embargo, no sucede eso cuando se intenta determinar la carga. Para entender por qué, conviene analizar la figura 6.7, en la que se muestran los

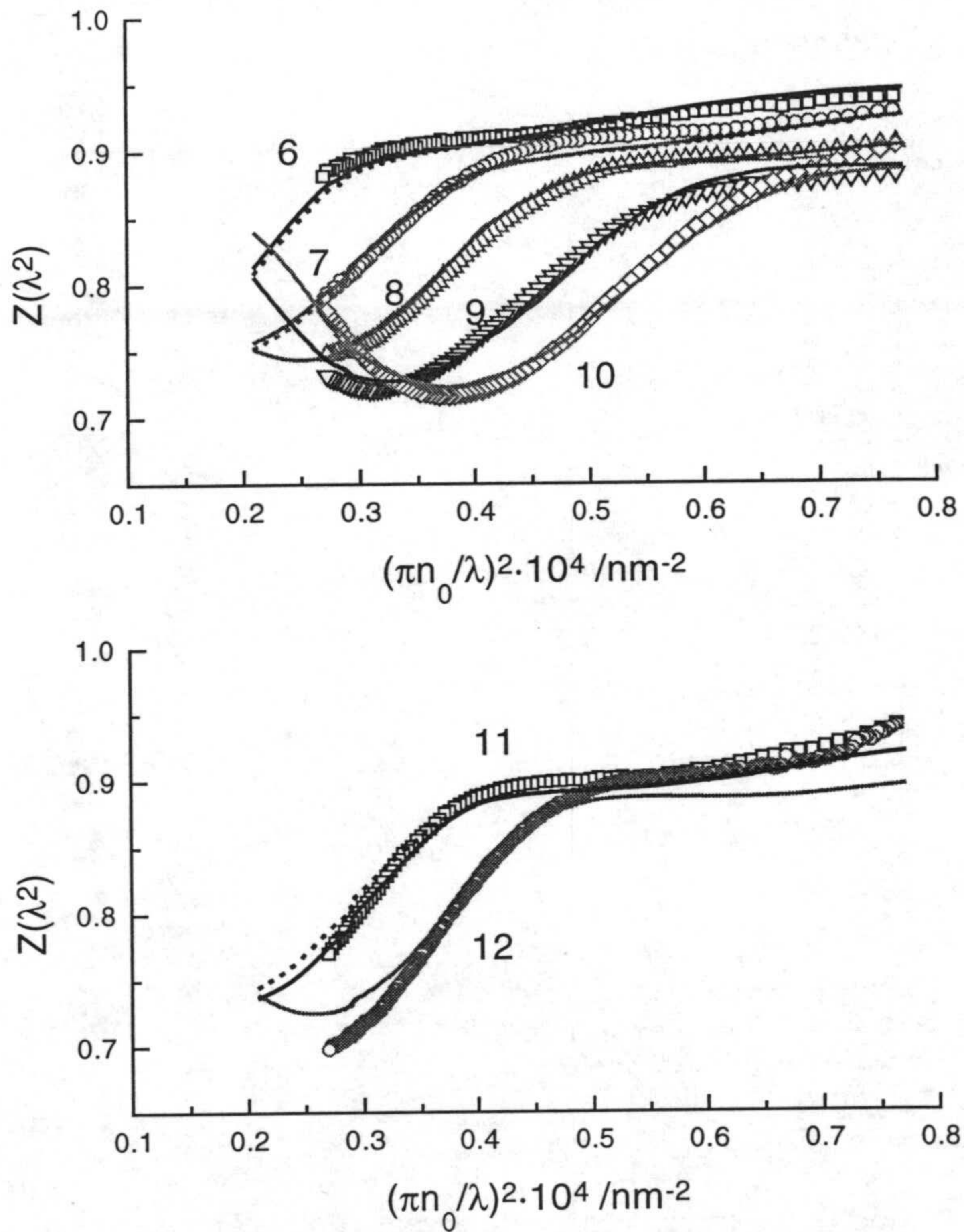


Fig 6.6. Factor de estructura integrado determinado experimentalmente para diversas muestras de los látex CS1 y CS2 (los números de la gráfica corresponden a las muestras que aparecen en la tabla 6.2). Con líneas continuas se presentan las funciones $Z(\lambda^2)$ que se obtienen por el procedimiento de ajuste que se detalla en el texto. Con líneas discontinuas se representan las que se obtendrían con las cargas efectivas determinadas a partir de dispersión de luz.

factores de estructura integrados calculados teóricamente para una suspensión de partículas de látex de 72.5 nm de diámetro y $\rho=4.9 \cdot 10^{12}$ partículas/ml pero con distintas cargas (que varían desde 200 hasta 300 electrones/partícula).

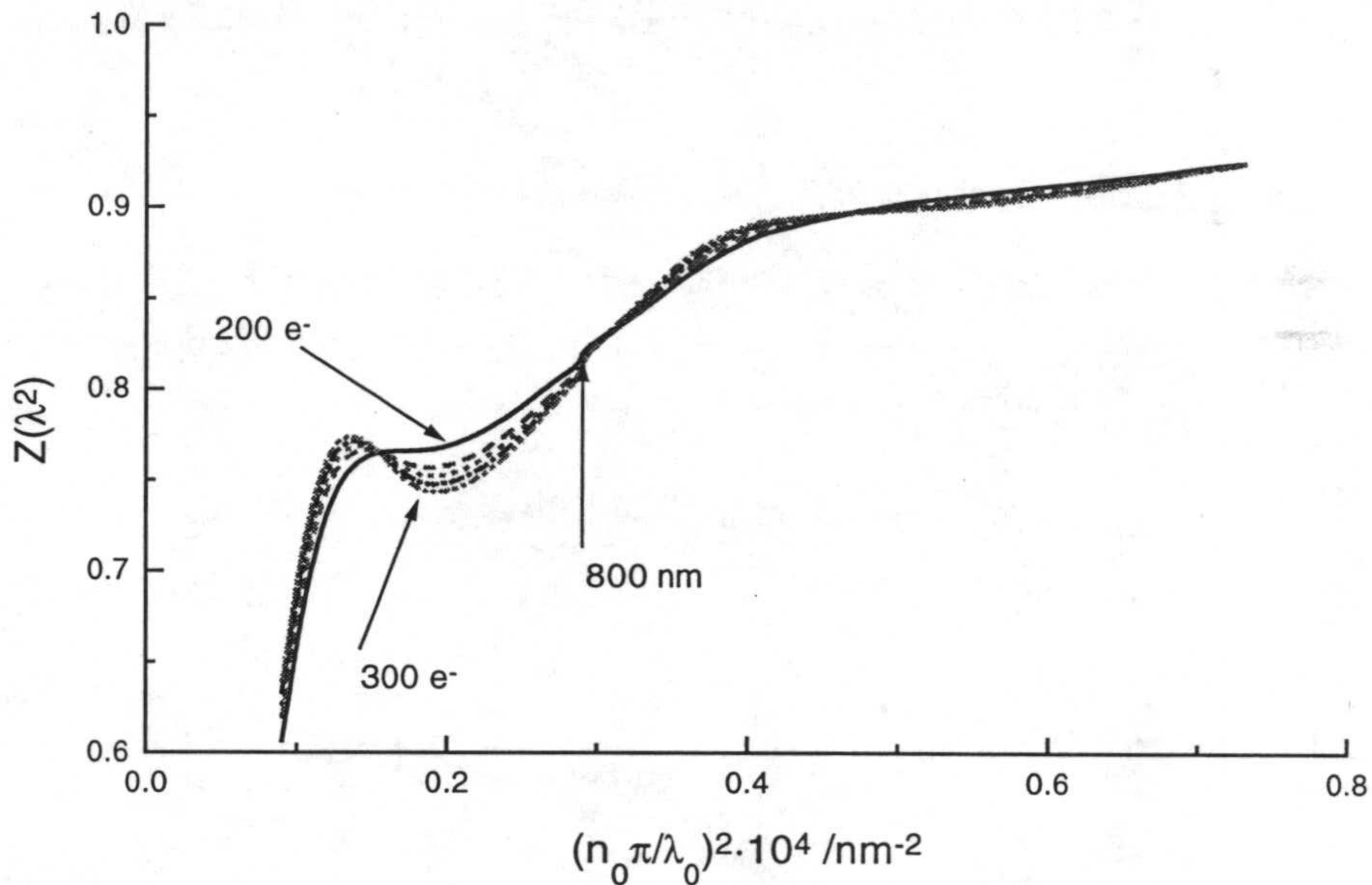


Fig 6.7. Factor de estructura integrado calculado teóricamente para suspensiones de partículas con 72.5 nm de diámetro y $\rho=4.9 \cdot 10^{12}$ partículas/ml pero con diversas cargas que varían entre 200 y 300 electrones/partícula de carga. Se supone un potencial de tipo DLVO.

Como se observa, las diferencias entre las distintas curvas son apreciables sólo por encima de los 800 nm, que es justo la región en la que no se puede medir con el dispositivo que se utilizó. Aún así, se intentó llevar a cabo el ajuste de las curvas experimentales con la ayuda de la función

$$\chi^2 \equiv \sum_i (Z_{teo}(\lambda_i^2) - Z_{exp}(\lambda_i^2))^2 \quad (18)$$

donde Z_{teo} y Z_{exp} son los valores teóricos y experimentales de la función $Z(\lambda^2)$ y el subíndice i recorre todas las longitudes de onda para las que se realizaron medidas de turbidez. Otras definiciones de la función χ^2 habrían sido posibles empleando diferentes funciones *peso* que diesen más o menos importancia a las distintas regiones de la curva. En cualquier caso, esta función alcanzará un mínimo cuando la carga efectiva tome el valor que se está buscando. Un ejemplo de los valores que toma la función χ^2 para un par de muestras estudiadas al variar la carga que se desea ajustar se muestra en la figura 6.8. Los ajustes obtenidos siguiendo este procedimiento se muestran (con líneas continuas) en las figuras 6.5 y 6.6, y los parámetros que se obtienen así como los mínimos de la función χ^2 se indican en la tabla 6.2.

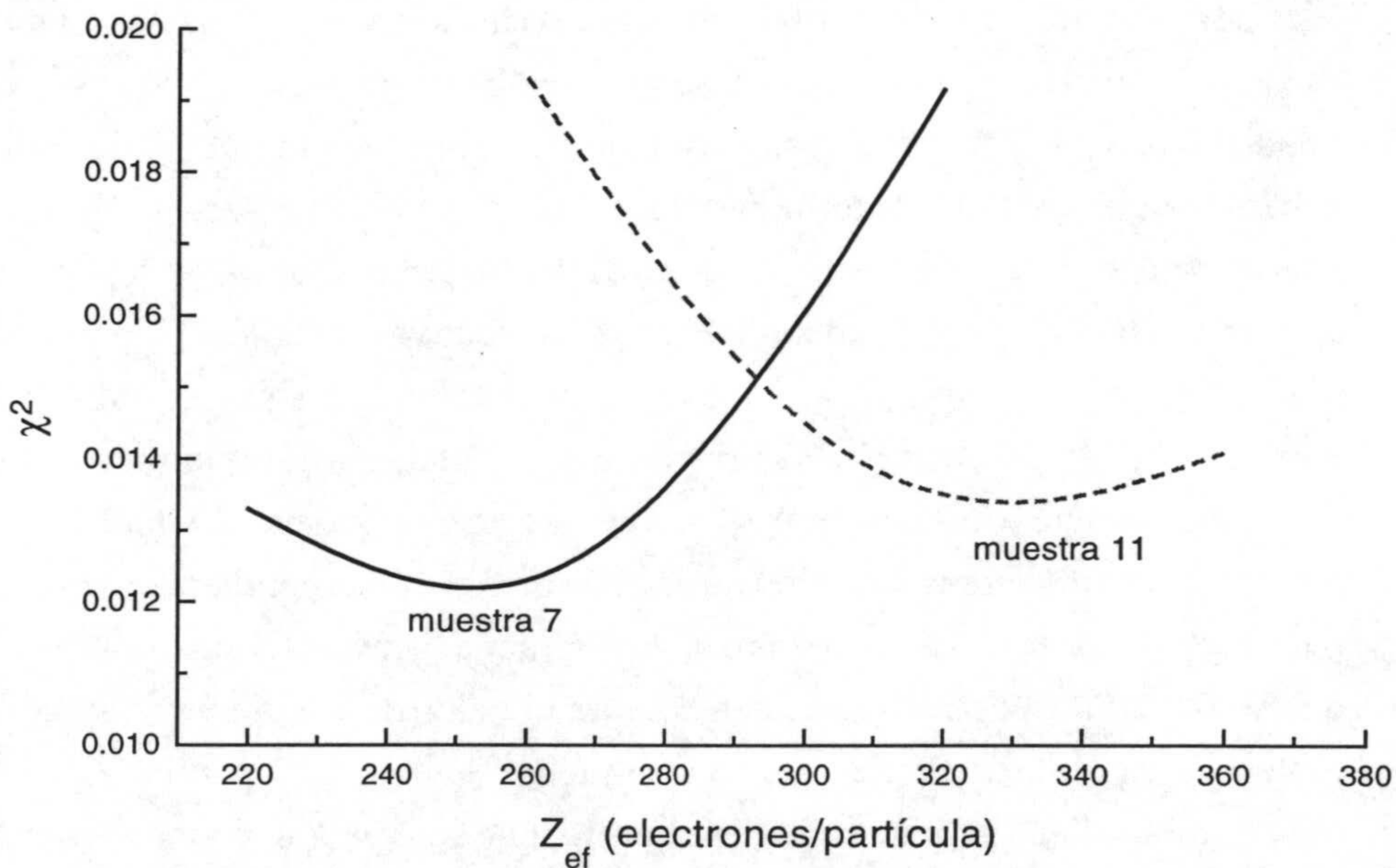


Fig 6.8. Funciones χ^2 vs. carga efectiva que se obtienen para dos de las muestras (7 y 11).

A primera vista se puede concluir que los ajustes son bastante aceptables (especialmente para los látex CS1 y PS2), aunque dos de las muestras no pudieron ser ajustadas. Éstas corresponden a las concentraciones más elevadas de los látex PS1 y CS2 (la 3 y la 12). Los valores que aparecen en la tabla para estas muestras son sólo los que se utilizaron para las gráficas. Posteriormente se analizarán posibles causas de estos dos fracasos. Con respecto a los valores de ρ que se obtienen ajustando, se puede decir que son un poco más grandes que los que se calcularon por dilución, al igual que ocurría con la dispersión de luz. De hecho, ambos valores prácticamente coinciden. En referencia a los valores mínimos de χ^2 , son los correspondientes a los látex CS1 y PS2 los más pequeños, lo que significa que para las muestras de estos sistemas se obtienen los mejores ajustes.

Pero son los valores de la carga efectiva los que más interés presentan, pues son el parámetro con el que se caracteriza la interacción electrostática que se está investigando. Como se puede observar, estos valores siguen siendo bastante pequeños en comparación con el número de grupos ionizables que existen sobre la partícula. En los dos siguientes capítulos de este trabajo se intentará justificar este resultado. En lo que resta de éste, se prestará atención a la fiabilidad de las cargas efectivas obtenidas. Un posible test podría ser la comparación de los valores determinados por turbidimetría y por dispersión de luz. Como se puede ver en la tabla 6.2, en la mayoría de los casos, el acuerdo entre ambos valores es aceptable, aunque también se pueden encontrar ciertas diferencias. Los valores correspondientes para las muestras 1 y 4 son más pequeños y más grandes (respectivamente) que lo que se debería esperar. Sorprendentemente el valor de carga efectiva que se obtiene para el látex PS2 a una concentración de $4.13 \cdot 10^{12}$ partículas/ml es muy similar al que se obtuvo en el capítulo anterior (para una concentración más baja mediante dispersión estática de luz). Esto apoya la idea de que ese valor tan pequeño no se obtuvo accidentalmente.

Pero ¿son las diferencias que se han encontrado para algunas parejas de valores realmente significativas? Para tratar de dar respuesta a esta pregunta, se dibujaron los factores de estructura integrados que se obtendrían

utilizando los valores de carga efectiva determinados por dispersión de luz para las muestras 1, 2, 4, 6, 7 y 11. Estas curvas se presentaron en las figuras 6.6 y 6.7 con líneas discontinuas. Como se observa claramente, éstas casi no se distinguen de las que se dibujaron anteriormente (al menos en el intervalo de longitudes de onda accesibles experimentalmente). Este hallazgo se puede entender fácilmente si se recuerda la principal conclusión que se extraía de la figura 6.7: en ese intervalo la función $Z(\lambda^2)$ no depende fuertemente de la carga (razón por la que fue necesario el uso de la función χ^2).

En este punto también merecería la pena comentar algo sobre la incertidumbre en las cargas efectivas determinadas mediante turbidimetría. Como ya se vio, el ajuste de cargas para $S(q)$ era facilitado por la significativa dependencia del pico de esta función con ese parámetro. En estas experiencias, la región en la que se observan notables variaciones de $Z(\lambda^2)$ con Z_{ef} es precisamente aquella que no pudo ser investigada experimentalmente. Por tanto, el error en la carga efectiva determinada mediante turbidimetría ha de ser moderadamente mayor que el que se tiene con dispersión de luz. Ciertas *irregularidades* en los resultados que se presentan en la tabla 6.2 también parecen apuntar en esta dirección.

Así las cosas, se podría concluir que la turbidimetría no es del todo una técnica apropiada para estudiar la interacción entre partículas coloidales en estas condiciones (fuerza iónica muy baja). Eso no es cierto. Una de las desventajas de la dispersión de luz es el estrecho margen de concentraciones de partículas en el que se puede trabajar, que pocas veces pueden ser superiores a 10^{13} partículas/ml, como ya se ha visto en capítulos anteriores. Además el diámetro debe ser inferior a los 100 nm. Las medidas de turbidez *podrían* proporcionar información útil más allá de estas limitaciones. Prueba de ello son los ajustes que se han realizado concentraciones más elevadas que las que se utilizaron en el capítulo 4 (muestras 4, 8, 9 ó 10 de la tabla 6.2). Para algunos látex, éstas doblan las más elevadas que se utilizaron en dispersión de luz y para el látex PS2 se tiene una concentración hasta cuatro veces mayor.

En este punto, quedaría por aclarar por qué este procedimiento fracasó en un par de ocasiones. Los factores de estructura integrados correspondientes a las muestras más concentradas de los látex PS1 y CS2 no pudieron ser ajustados. La razón por la que esto sucedió no se conoce con absoluta certeza. Sin embargo, con relación a esto, debería señalarse que se ha de ser muy cuidadoso con los pequeños errores experimentales ya que éstos podrían dificultar el proceso de ajuste e incluso producir resultados no deseados. Esto se puede ilustrar con un ejemplo. El factor de estructura integrado para una dispersión de partículas con $Z_{ef}=220$ electrones/partícula y $\sigma=72.5$ nm a una concentración relativamente alta ($\rho=1.1 \cdot 10^{13}$ partículas/ml) se muestra en la figura 6.9. Para calcularla se ha supuesto que el potencial DLVO y la aproximación HNC son válidas. Si esto es así, esta debería ser la función que experimentalmente debería medirse. Sin embargo, considérese la posibilidad de que se produjese un error experimental accidental consistente en una reducción en la función $Z(\lambda^2)$ del 4% (por ejemplo, como consecuencia de una dilución accidental).

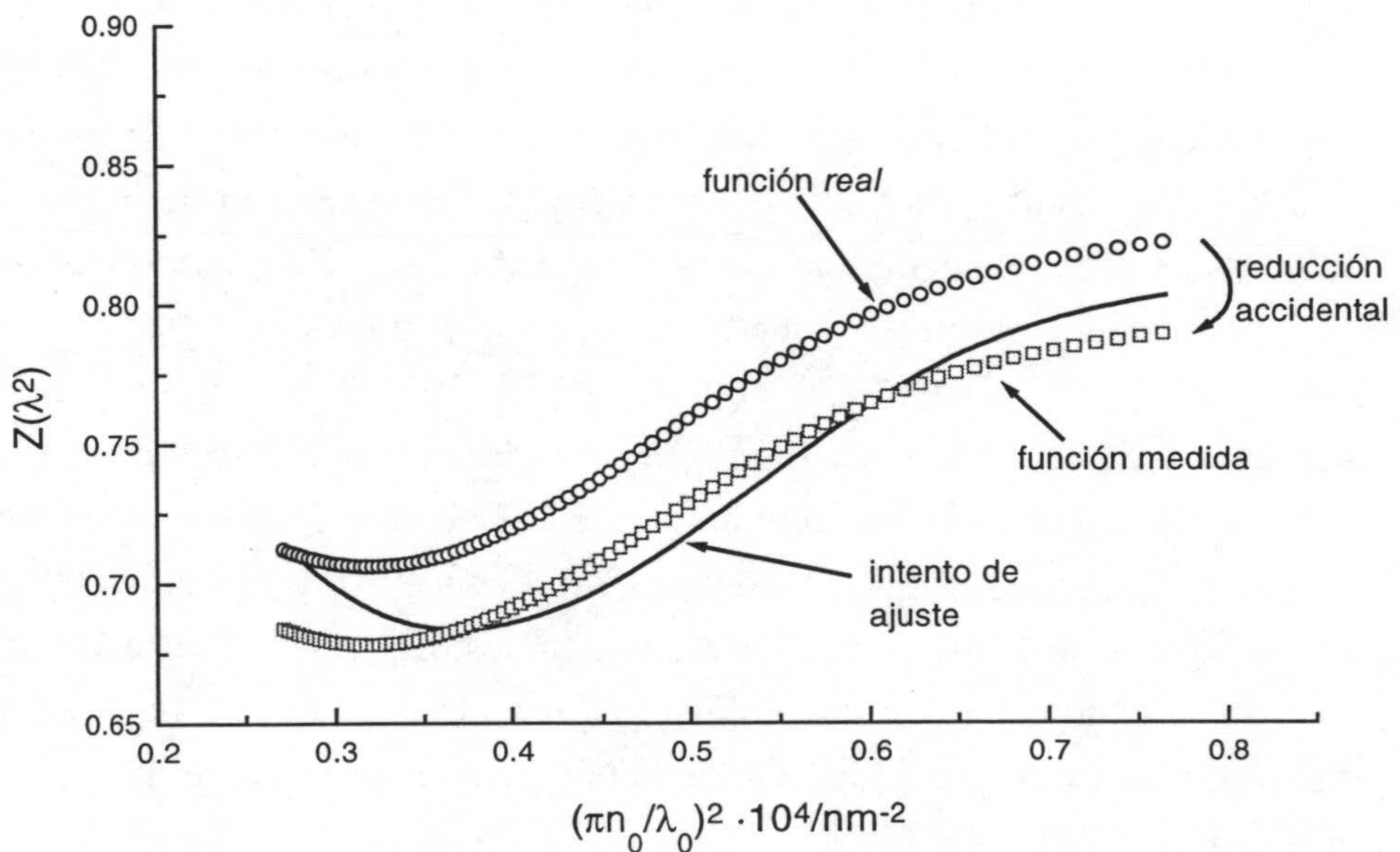
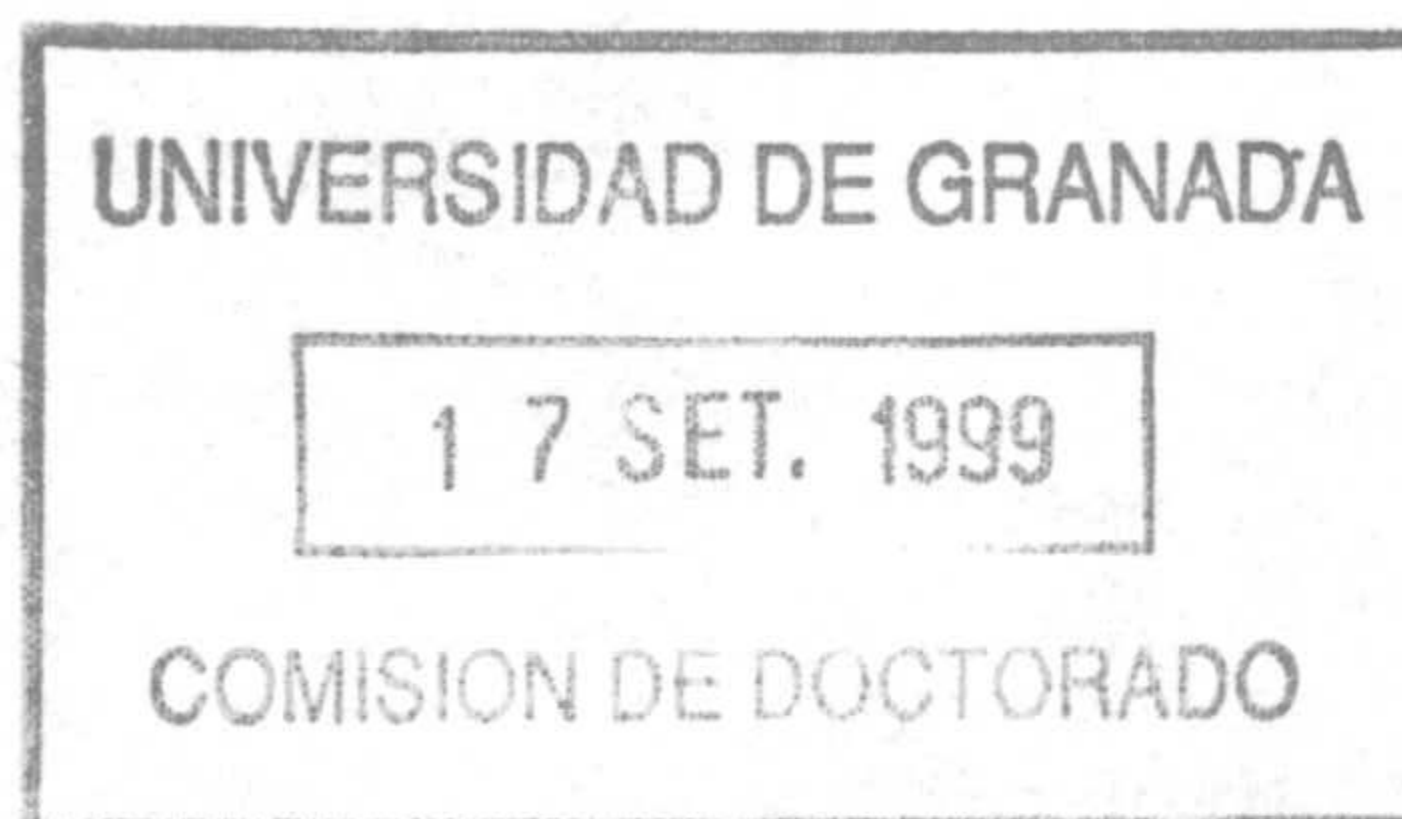


Fig 6.9. Ejemplo hipotético de ajuste de un factor de estructura integrado experimental con cierto error accidental (más detalles en el texto).

Para finalizar este capítulo podrían resaltarse las siguientes conclusiones. Es posible (en la mayoría de los casos) determinar cargas efectivas a partir de medidas de turbidez para concentraciones del orden de 10^{12} partículas/ml (en incluso algo superiores) en suspensiones de partículas coloidales a muy baja fuerza iónica. La comparación de estos valores con los que se obtienen mediante dispersión de luz así lo sugiere. Sin embargo, también se ha puesto de manifiesto que estas cargas efectivas no son tan fiables como las que se obtuvieron en el capítulo anterior. La débil dependencia de $Z(\lambda^2)$ con Z_{ef} contribuye a esto. Además, pequeños errores accidentales podrían alterar los resultados de manera no deseable e incluso hacer imposible el ajuste de datos experimentales. A pesar de tratarse de una técnica bastante sencilla, se ha de tener bastante cuidado si se desea evitar estos inconvenientes.



UNIVERSIDAD DE GRANADA

15 FEB 1993

000000

7

Renormalización de la carga en sistemas coloidales.

Como se ha visto en el capítulo 5, las cargas efectivas que se calcularon para los cinco látex de este trabajo resultaron ser mucho más pequeñas que las que se estiman mediante valoraciones potenciométricas y conductimétricas. Una de las causas que se señaló en diversos trabajos para explicar esta diferencia fue que se podía estar utilizando un potencial DLVO en unas condiciones para las que no sería válido en su forma original. Pero como se apuntó en el capítulo 2, una serie de artículos sugerían que podía aplicarse un potencial de tipo Yukawa si algunos parámetros (como la carga o la longitud inversa de Debye) tomaban valores que no eran los *reales* (los que se determinan experimentalmente) sino *renormalizados*.

Entonces surge la siguiente pregunta: ¿se pueden calcular los parámetros renormalizados a partir de los experimentales? De acuerdo con *estos* trabajos, en principio se podría, pero eso implicaría la resolución numérica de las ecuaciones que describen un modelo primitivo (ecuaciones (44)-(55) del capítulo 1). Esa tarea se complica notablemente cuando la carga de las partículas excede el centenar de electrones. Si se utilizan ecuaciones integrales, la asimetría en la carga y las diferencias en las escalas espaciales y temporales entre iones pequeños y macroiones provoca serios problemas de convergencia según numerosos autores (véase capítulo 2). Si se utiliza la simulación (sin ningún tipo de aproximación *ad hoc*), el enorme número de partículas que han de utilizarse para tener en cuenta todas las especies cargadas presentes requiere un tiempo de cálculo extremadamente largo. Recientemente se ha conseguido llegar hasta cargas de decenas de miles sin más aproximaciones que la relación de cierre conocida como Zerah-Hansen (González Mozuelos y Carbajal Tinoco 1998). En este mismo trabajo se proporcionan expresiones para *renormalizar* la carga y la longitud inversa de Debye una vez que se ha resuelto el problema numérico en

términos del modelo primitivo. Pero la implementación numérica de estas expresiones no es nada sencilla.

A mediados de la década de los ochenta, se desarrolló un modelo (en que probablemente se acuñó el término *renormalización*) que pretendía predecir valores de carga renormalizada a partir de un algoritmo numérico fácil de llevar a la práctica y basado en ideas muy simples (*Alexander et al. 1984*). Seguramente, esa fue la razón por la que desde entonces se publicaron algunos artículos que trataban de examinar la validez de este modelo. Desde un punto de vista teórico, el examen pasaba de nuevo por comparar con datos extraídos a partir de un modelo primitivo, por lo que no se ha conseguido una prueba definitiva de su validez aún con la generalidad que sería deseable. Pero las pruebas experimentales de este modelo tampoco están exentas de dificultades y de controversia, como se mostrará en lo que sigue.

En este capítulo se pretende contribuir a esta discusión (íntimamente ligada a la validez del potencial DLVO) aprovechando todos los datos experimentales de los que se dispone. De hecho, ese era uno de los objetivos que se plantearon al inicio de este trabajo. En primer lugar se describirá el modelo de Alexander y col. Después se hará una breve revisión de los trabajos que hacen referencia a este modelo, y en la que se incluirá otro modelo que intentó predecir carga renormalizada. Finalmente se averiguará si este modelo funciona con ayuda de las cargas efectivas calculadas anteriormente. En este punto, la caracterización de los sistemas que se ha llevado a cabo será de gran ayuda.

7.1. Modelos de renormalización.

7.1.1. El modelo de Alexander y col.

S. Alexander y col. propusieron un método de cálculo relativamente simple para *renormalizar* la carga basado en un *modelo de celda* que incluye el efecto de la presencia de otras partículas sobre la distribución de iones.

Por simplicidad se considerará primero el caso en el que los únicos iones presentes en el medio son los H^+ que neutralizan la carga superficial (no hay electrolito adicional ni impurezas). A cada partícula se le asocia una celda que por sencillez matemática se supone esférica. Su tamaño se estima en función de la concentración de partículas mediante la expresión

$$D = a\phi^{-1/3} \quad (1)$$

donde ϕ es la fracción de volumen, y resulta ser del orden de la distancia entre partículas. El modelo propone resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann, pero de manera que la distribución de iones de cada partícula no se hace ahora en todo el espacio, sino en la celda asociada a cada una. Además, este modelo permite estudiar el caso en el que no hay electrolito adicional en el medio (fuerza iónica muy baja) y se supone que los únicos iones en disolución proceden de la disociación de los grupos superficiales. Así resulta que la ecuación de Poisson-Boltzmann, que para una partícula cargada con Z electrones (su carga es por tanto $-Ze$) se escribe ahora como

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = -\frac{\beta e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho_{H^+}(D) \exp(-\Psi) \quad (2)$$

En esta expresión, $\rho_{H^+}(D)$ no es conocido *a priori*, pero se puede emplear la condición de electroneutralidad para determinarla

$$\rho_{H^+}(D) \int_a^D \exp(-\Psi) r^2 dr - Z = 0 \quad (3)$$

Dado que la carga contenida en la celda ha de ser nula, el campo en su esfera límite también ha de serlo (por el teorema de Gauss). Luego la ecuación (2) se puede completar con las ecuaciones de contorno (3)

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = -\frac{\beta e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{Z}{\int_a^D \exp(-\Psi) r^2 dr} \exp(-\Psi) \quad (4)$$

$$\Psi(D) = 0$$

$$\Psi'(D) = 0 \quad (5)$$

Obsérvese que en (4) se ha incluido también la determinación de $\rho_{H^+}(D)$.

Por otra parte, si los potenciales son pequeños en comparación con kT , se puede desarrollar la exponencial que aparece en (2), dando como resultado una expresión diferencial *linealizada*

$$\frac{d^2\tilde{\Psi}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\tilde{\Psi}}{dr} = -\frac{\beta e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho_{H^+}(D)(1 - \tilde{\Psi}) \quad (6)$$

cuya solución general es

$$\tilde{\Psi} = 1 + \frac{A \exp(-\tilde{\kappa} r) + B \exp(\tilde{\kappa} r)}{r} \quad (7)$$

siendo

$$\tilde{\kappa} = \sqrt{\frac{\beta e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho_{H^+}(D)} \quad (8)$$

A y B son constantes que se determinan a partir de las condiciones de contorno. Si se desea saber cual es la carga superficial que daría lugar al potencial (7), sólo hay que aplicar el teorema de Gauss tomándose como superficie la esfera que limita la partícula de radio a

$$\tilde{Z} = -Q/e = -4\pi\epsilon_0\epsilon_r a^2 E(a)/e \quad (9)$$

La idea clave que se esconde detrás de este desarrollo es la siguiente: Si el potencial DLVO es válido sólo en el caso en que se trabaja con ecuación lineal de Poisson-Boltzmann, lo que se propone en este caso es aproximar la solución *no lineal* por una *lineal* en las proximidades de la frontera de la celda (ya que es ese el potencial electrostático que fundamentalmente van a sentir las partículas). Y es precisamente el valor \tilde{Z} el que proporciona la solución lineal que se busca, por lo que estos autores sugieren el uso de este valor como *carga renormalizada*.

Considérese un ejemplo para un látex de 62.1 nm, cuya carga fuera de 1260 electrones por partícula y que estuviera en una dispersión con una concentración de $5.5 \cdot 10^{12}$ p/ml. Para ese sistema se hizo un programa que resolvía mediante un método iterativo la ecuación (4) con las condiciones de contorno (5) (que se designará con las siglas *PBC*). A partir de la solución obtenida, se calculó el potencial correspondiente a la ecuación linealizada (6) y el campo asociado a él (se indica con *PBL*). En la figura 7.1 se representan ambos potenciales y los campos eléctricos que se derivan de ellos expresados en forma adimensional ($L_B = e^2 / \epsilon_0 \epsilon_r kT$ es una constante que tiene dimensiones de longitud y que se llama *longitud de Bjerrum*).

Como se puede comprobar, a largas distancias (cuando las partículas están separadas algo más de una vez su diámetro) ambas soluciones coinciden. Sin embargo, al acercarse a la superficie de la partícula dejan de parecerse. En particular, obsérvese que el campo de la ecuación linealizada es mucho más pequeño que el de la ecuación (9). Eso se traduce después en una carga efectiva sensiblemente más pequeña que la que se tiene en la superficie (de acuerdo con el teorema de Gauss). En concreto, para generar la solución linealizada que tiende a la no-lineal cuando uno se aleja de la superficie de la partícula se necesita una carga de 372 electrones/partícula. Ésta sería, según estos autores, la carga renormalizada (frente a los 1260 que generan la solución no lineal). De esta manera, se pueden calcular las cargas renormalizadas correspondientes a distintas cargas Z , para diferentes concentraciones. Eso es lo que se muestra en la figura 7.2.

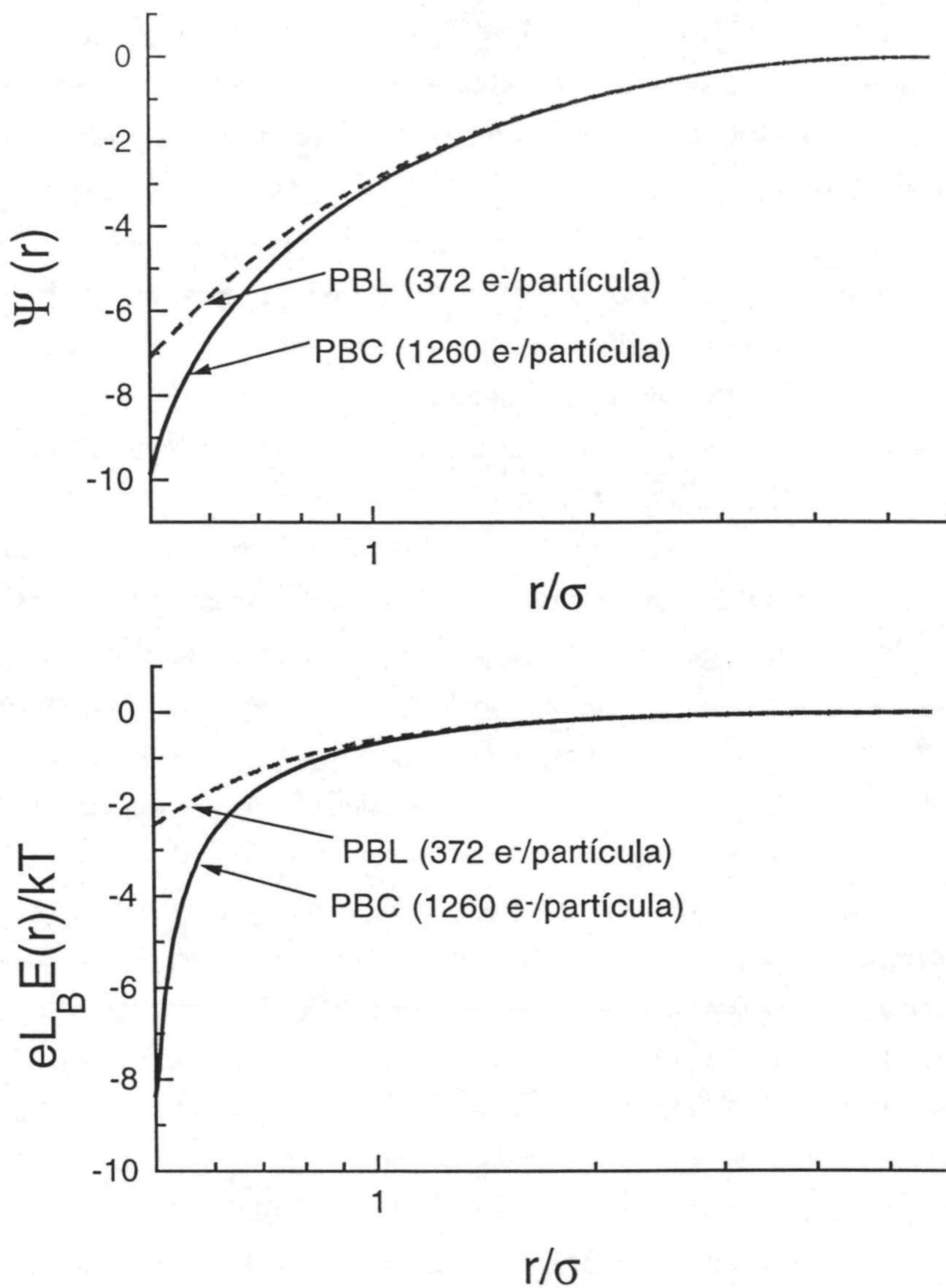


Fig 7.1. Potencial electrostático y campo eléctrico (convenientemente normalizado) calculados a partir de la ecuación PB en un modelo de celda (PBC) para un sistema de partículas de 62.1 nm de diámetro, 1260 electrones/partícula y una concentración de $5.5 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. También se indican las funciones que se pueden conseguir con la solución lineal (véase ecuación (7)) utilizando la carga que se indica (PBL).

De ella se deduce que, para pequeños valores de Z se tiene que $Z_{ren}=Z$, independientemente de la concentración en la que se encuentren las partículas. Sin embargo, al aumentar la carga Z , la carga *renormalizada* no sufre un incremento igual, hasta el punto de que para valores relativamente grandes *parece* alcanzarse un cierto valor de saturación. También merece la pena señalar que el efecto de renormalización es tanto más acusado para un mismo valor de Z cuanto mayor es la concentración; dicho de otra manera, al disminuir la densidad de partículas en el medio la carga efectiva debe aumentar de acuerdo con esta teoría. Y eso es lo que se observa también en esta figura.

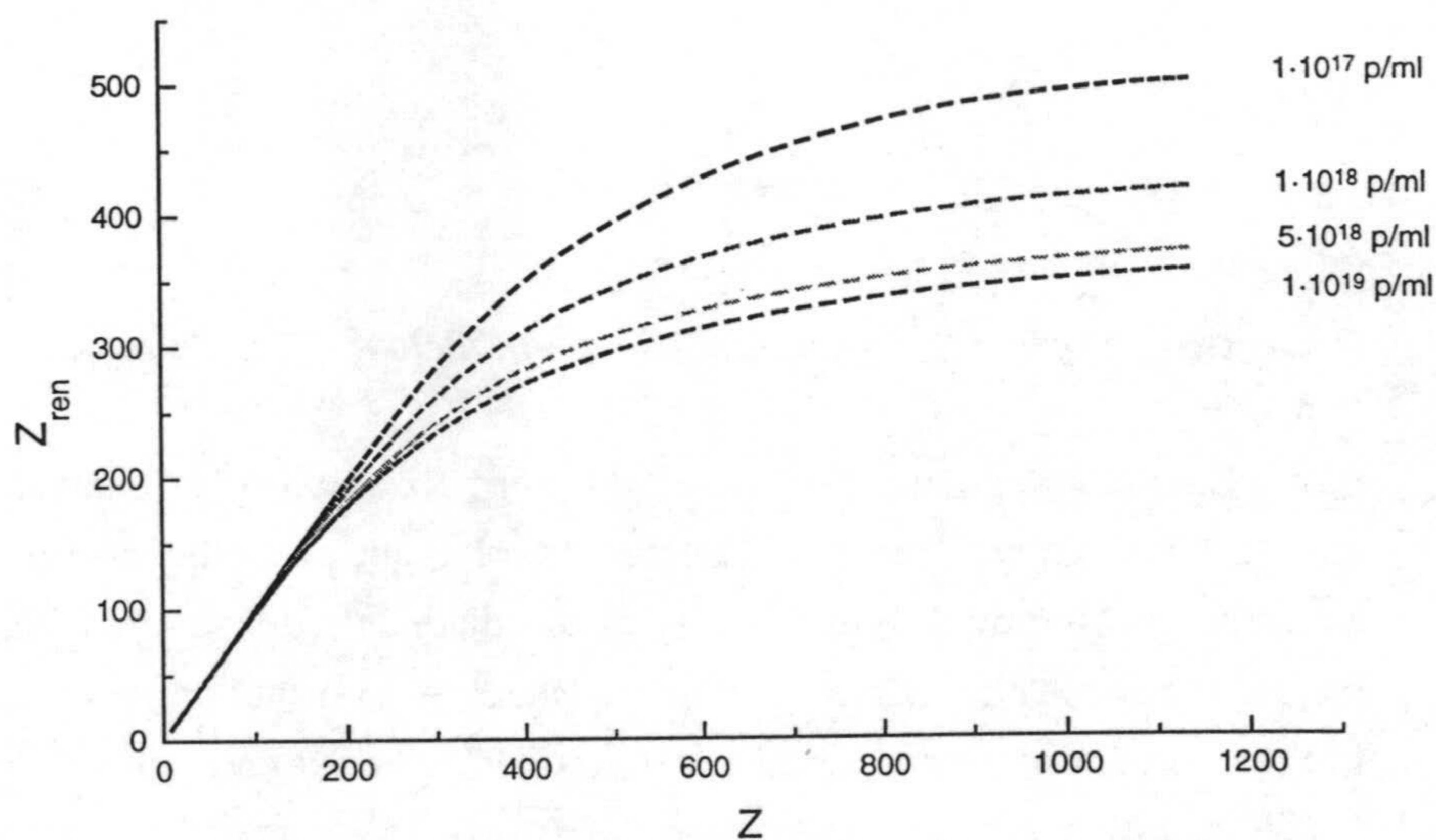


Fig 7.2. Carga renormalizada en función de la carga del látex (Z) para un sistema de 62 nm de diámetro a diferentes concentraciones de partículas que se indican en la figura.

Si se desea incluir en el modelo la presencia de un electrolito adicional las ecuaciones (3) y (4) deben sufrir alteraciones. Supongamos, por simplicidad, que se añade una sal de iones *monovalentes* tal que por cada celda (por cada partícula) se tienen s pares catión/anión de la misma

(recuérdese que se trabaja con una concentración finita de partículas, de manera que tiene sentido definir este valor). La primera se escribiría ahora como

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = -\frac{\beta e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \{ \rho_+(D) e^{-\Psi} - \rho_-(D) e^{\Psi} \} \quad (10)$$

en donde $\rho_+(D)$ y $\rho_-(D)$ serían las concentraciones de iones positivos y negativos en la frontera de la celda, que se podrían calcular con ayuda de las ecuaciones de electroneutralidad

$$\begin{aligned} \rho_+(D) \int_a^D \exp(-\Psi) r^2 dr &= Z + s \\ \rho_-(D) \int_a^D \exp(\Psi) r^2 dr &= s \end{aligned} \quad (11)$$

7.1.2. Tests teóricos y experimentales del modelo de Alexander y col.

En 1984 apareció el modelo de renormalización de Alexander. Desde entonces no han sido pocos los artículos en los que se ha hecho referencia a este trabajo. A modo de ejemplo se puede decir que desde 1991 hasta 1998 ha sido citado en más de 150 ocasiones. A continuación se comentan brevemente unos pocos tests que tratan de averiguar en qué condiciones funciona este modelo.

Desde un punto de vista teórico, diversos trabajos de simulación apoyan en menor o mayor grado este procedimiento de renormalización. Mediante dinámica molecular fue posible llevar a cabo simulaciones en el contexto de los modelos primitivos que sugieren que este modelo proporciona buenos valores, al menos para cargas de unos pocos centenares de electrones/partícula (*Fushiki 1992*). En concreto, se demostró que el modelo de Alexander predecía la altura del pico principal S_{max} para una dispersión de partículas de 16 nm de radio en una dispersión con 0.04 de fracción de volumen hasta cargas de 400 electrones/partícula (como mínimo,

ya que a partir de este valor no se presentaban más datos). Mediante simulación Monte Carlo, otros investigadores sugirieron que la idea que subyace bajo el modelo de Alexander era buena, aunque numéricamente no reproduce bien ciertas propiedades (como la presión osmótica) de los líquidos coloidales (*Stevens et al 1994*). Estas diferencias tendían a desaparecer cuando la fracción de volumen se hacía muy pequeña. El fracaso para fracciones de volumen elevadas ya había sido puesto de manifiesto utilizando una técnica que combinaba la dinámica molecular para los macroiones con la teoría funcional de la densidad para los iones pequeños (*Löwen et al. 1992*). Más recientemente se ha calculado la fuerza entre partículas coloidales mediante el método Monte Carlo para una dispersión con un número de partículas muy similar a los que se discuten en esta tesis. El acuerdo que se tiene en esta simulación es bastante aceptable, aunque las partículas que se utilizan en este trabajo están muy poco cargadas.

En el terreno experimental, fueron Härtl y Versmold los primeros en sugerir que los factores de estructura que se observaban en dispersiones coloidales a muy baja fuerza iónica podían explicarse con ayuda del modelo de renormalización de Alexander (*Härt y Versmold 1988*). Estos autores estimaron que sus resultados se podían explicar con cargas efectivas del orden de 400 electrones/partícula, pero que el látex *debía* estar más cargado (en torno a 800 electrones/partícula). Desafortunadamente, ellos no proporcionaban datos de carga obtenida mediante valoración.

Posteriormente se intentó de nuevo explicar el ordenamiento espacial que se observaba mediante dispersión estática de luz en suspensiones diluidas desionizadas de partículas de látex, pero en esta ocasión sí se presentaban datos de carga obtenidos a partir de valoraciones potenciométricas (*Gisler et al. 1994*). Además del modelo de renormalización, se tuvo en cuenta la disociación de los grupos carboxilo y la existencia de una capa de iones inmovilizados en la superficie de la partícula (capa de Stern). Si se contemplaba la posibilidad de una pequeña proporción de grupos sulfato, los valores de carga renormalizada eran más elevados que las cargas efectivas determinadas a partir de $S(q)$. Sólo en el

caso de suponer que *todos* los grupos eran carboxilo, se obtenía un acuerdo aceptable.

El autor de esta tesis también utilizó la teoría de la renormalización con el objetivo de justificar los factores de estructura obtenidos en un trabajo previo a éste (*Quesada Pérez et al. 1998*). El látex utilizado tenía 40 nm de diámetro, lo que permitió explorar concentraciones de hasta $2 \cdot 10^{13}$ partículas/ml, y presentaba grupos superficiales tanto de carácter ácido fuerte (probablemente sulfato) como ácido débil. Teniendo en cuenta sólo los primeros, se obtuvo una carga renormalizada idéntica a la carga efectiva que se determinó a partir del factor de estructura y la aproximación HNC.

Pero este modelo también ha sido examinado mediante otras técnicas experimentales. Bitzer y col. midieron la relación entre el coeficiente de difusión a tiempos largos (D_L) y tiempos cortos (D_S) para suspensiones coloidales diluidas a muy baja fuerza iónica (*Bitzer et al. 1994*). Esta cantidad depende del potencial de interacción (en ausencia de interacción toma el valor 1). Los resultados fueron explicados de manera satisfactoria con ayuda del modelo de Alexander pero utilizando una carga más *pequeña* que el número de grupos sulfato, que fue determinada mediante una técnica conocida como *valoración por módulo de cizalladura* (*Palberg et al. 1995*). Esta carga fue justificada considerando que la disociación de los grupos sulfato no era total, debido a la concentración tan elevada de iones H^+ en las proximidades de la superficie de la partícula.

Otro test experimental se llevo a cabo utilizando un polímero sobre el que se podía adsorber un surfactante de manera casi irreversible y que modificaba el número de grupos ionizables sobre las partículas (*Palberg et al. 1995*). Se determinó experimentalmente la línea de coexistencia entre la fase fluida y la cristalina para una suspensión de $6.3 \cdot 10^{13}$ partículas/ml, en un diagrama de fases en que se representaba el número de grupos ionizables (N) y la concentración salina (a fuerza iónica muy baja). Se encontró que esa línea podía ajustarse con un potencial DLVO si se empleaba la carga renormalizada, aunque también es importante señalar que ésta era calculada no a partir de N , sino teniendo en cuenta la regulación de la carga en las

proximidades de la superficie de la partícula (mediante el pK de los grupos que confieren carga).

De esta breve revisión se puede extraer como conclusión que existen algunos tests teóricos sobre el modelo de Alexander, pero en situaciones muy particulares. La dificultad de este tipo de pruebas reside, como se ha indicado anteriormente, en los problemas *prácticos* que presenta el enfoque basado en modelos primitivos (ya sea mediante ecuaciones integrales o simulación). Sí se disponen de tests experimentales, pero la elección de la *carga* que ha emplearse como parámetro de entrada al aplicar el modelo a sistemas reales no es una cuestión trivial. En algunos casos, la carga debida a grupos procedentes de ácido fuerte parece suficiente; pero en otros ha de utilizarse un mecanismo de regulación de la carga (incluso para grupos sulfato).

7.1.3. Otro modelo de renormalización.

Antes de que el modelo de Alexander se utilizara para tratar de explicar las estructuras observadas en dispersiones coloidales, la idea de renormalización había sido esbozada por otros autores, aunque de manera diferente (*Beresford-Smith et al. 1985*). Los investigadores que desarrollaron este trabajo trataron de calcular el potencial de interacción efectivo partiendo de un modelo primitivo con la ayuda de la HNC. Pero para poder conseguir una expresión analítica tuvieron que emplear la denominada aproximación de *Jellium*, que resultaba ser equivalente a considerar las partículas como unos iones más (pero de una valencia muy grande) en la ecuación de Poisson-Boltzmann al calcular el potencial electrostático en torno a una partícula. Así encontraron que el potencial de interacción mantenía la forma Yukawa, pero era necesario emplear una carga *renormalizada*, que podía ser calculada a partir de los valores del potencial electrostático muy lejos de la partícula (como en el modelo de Alexander).

En la figura 7.3 se muestra el comportamiento de la carga efectiva en función de la carga de las partículas (Z) según este modelo para una de las

muestras estudiadas en este trabajo: látex CS2 en una dispersión de $5.7 \cdot 10^{12}$ partículas/ml (concentración ajustada según el pico de $S(q)$ para la muestra 11 del capítulo anterior). Como se puede ver, la carga renormalizada presenta el mismo comportamiento cualitativo que en el caso del modelo de Alexander: coincide con Z para cargas pequeñas y alcanza un cierto valor de saturación después. En la misma figura se muestra también los valores de pico de $S(q)$. Si se desea saber que valores de carga y carga renormalizada explican el factor de estructura observado para esa muestra, lo único que hay que hacer es buscar en esa curva el valor $S_{max} \approx 2.06$ (valor experimental encontrado para esa muestra). Pero como se puede apreciar, ese valor no se puede alcanzar según esta teoría de renormalización. Es evidente que este fallo, que también ha sido encontrado por otros autores (Härtil y Versmold 1988), invalida la teoría.

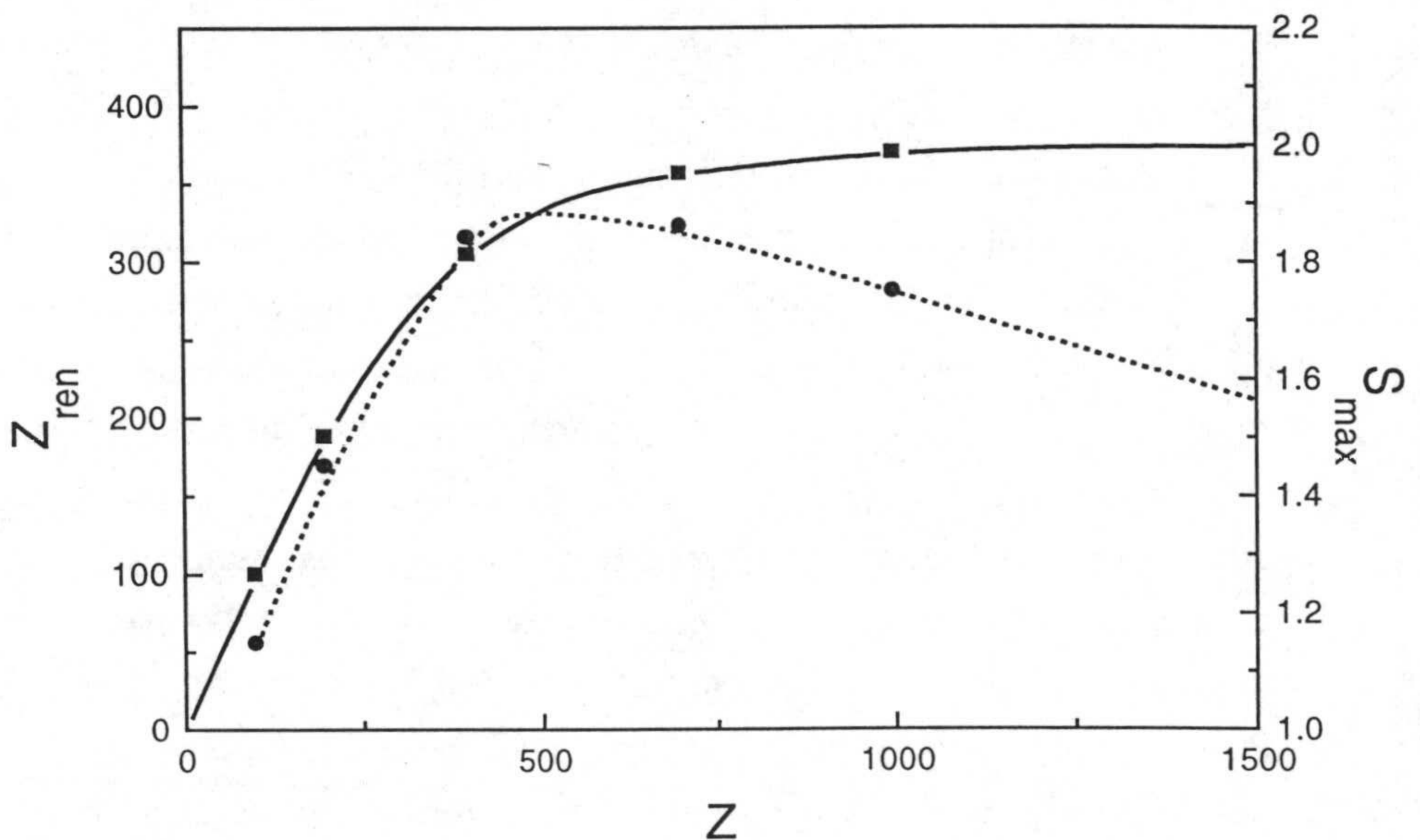


Fig 7.3. Valores de Z_{ren} (línea continua) y S_{max} (línea discontinua) en función de la carga del látex (Z) para el látex CS2 ($\rho=5.7 \cdot 10^{12}$ partículas/ml).

Este fracaso está relacionado con el hecho de que, según este modelo, la carga se renormaliza pero no sucede lo mismo con la longitud inversa de Debye. Cuando aumenta la carga, Z_{ren} termina saturándose, algo que no ocurre con κ . Así, la interacción pierde alcance muy rápidamente y no es posible un alto grado de estructuración en el líquido coloidal.

7.2. ¿Es la carga efectiva una carga renormalizada?

7.2.1. Muestras en medio acuoso.

En este punto se pretende averiguar si las cargas efectivas que se han calculado en el capítulo anterior se pueden predecir mediante un modelo de renormalización como el de Alexander. Para empezar, se calcularán las cargas renormalizadas que corresponden a las muestras en medios acuosos. Tal y como se señaló anteriormente, una de las posibilidades para aplicar el modelo de renormalización es suponer partículas con una carga *fija* que podría venir dada por el número de grupos de ácido fuerte (que se denota como Z_0) ya que estos se suponen totalmente disociados para los pH a los que se encuentran estas muestras (entre 5 y 6). Estos valores se mostraban en la tabla 4.1. Además es necesario especificar la concentración de partículas, el tamaño del látex y si se quiere la fuerza iónica adicional (por las razones comentadas en el capítulo anterior, se tomo 10^{-6} M). Los resultados de estos cálculos se muestran para las 13 muestras estudiadas en medio acuoso en la figura 7.4 (con símbolos huecos tachados) en función de la fracción de volumen (ϕ). Los puntos se separan en dos gráficas para mayor claridad. Como se observa, las cargas renormalizadas dependen del tamaño de la partícula. Cuanto más grande es la partícula, más grande es la carga renormalizada. En particular, se puede demostrar con argumentos sencillos que el valor de saturación que alcanza la carga renormalizada es aproximadamente proporcional al radio (*Alexander et al. 1984*).

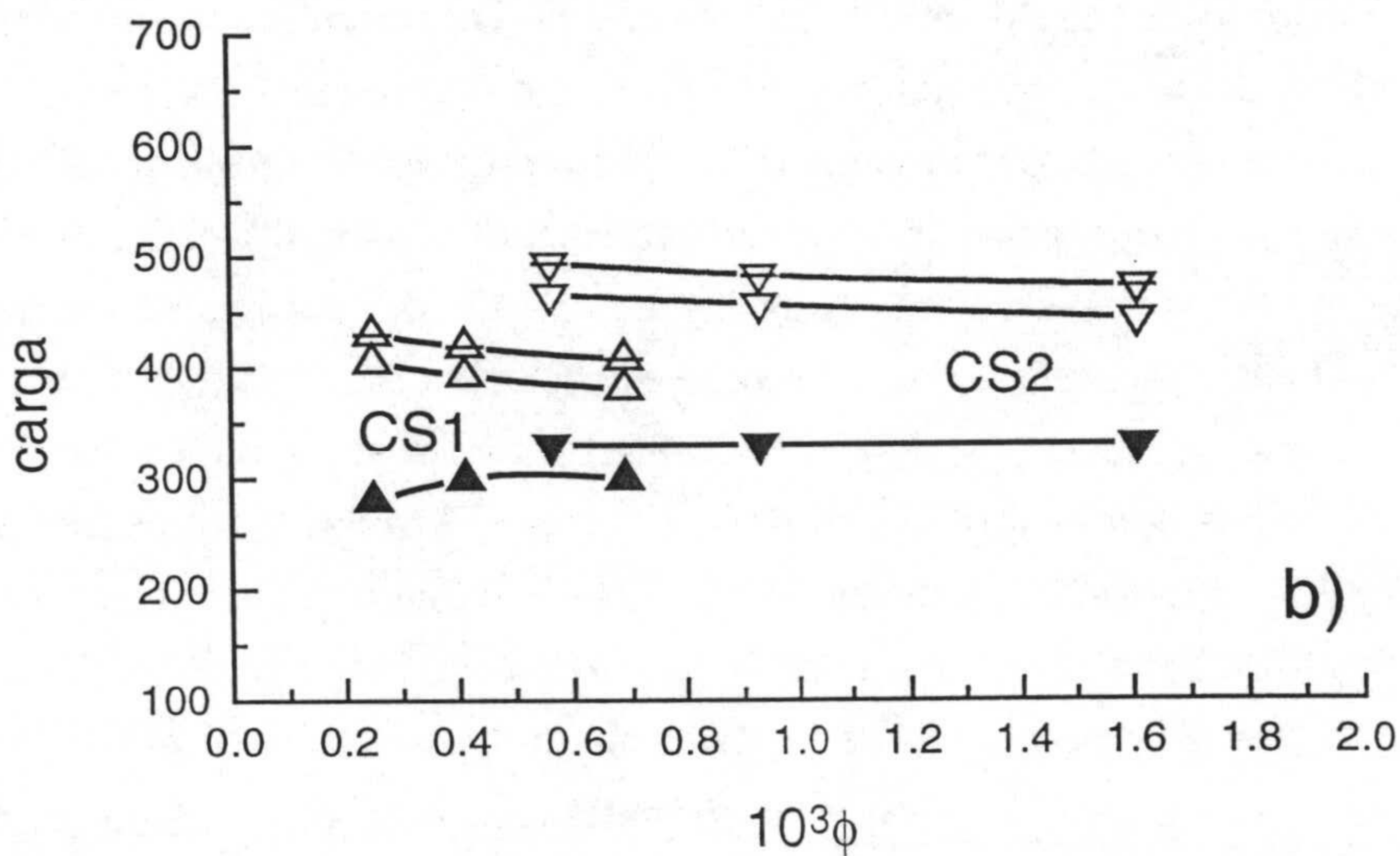
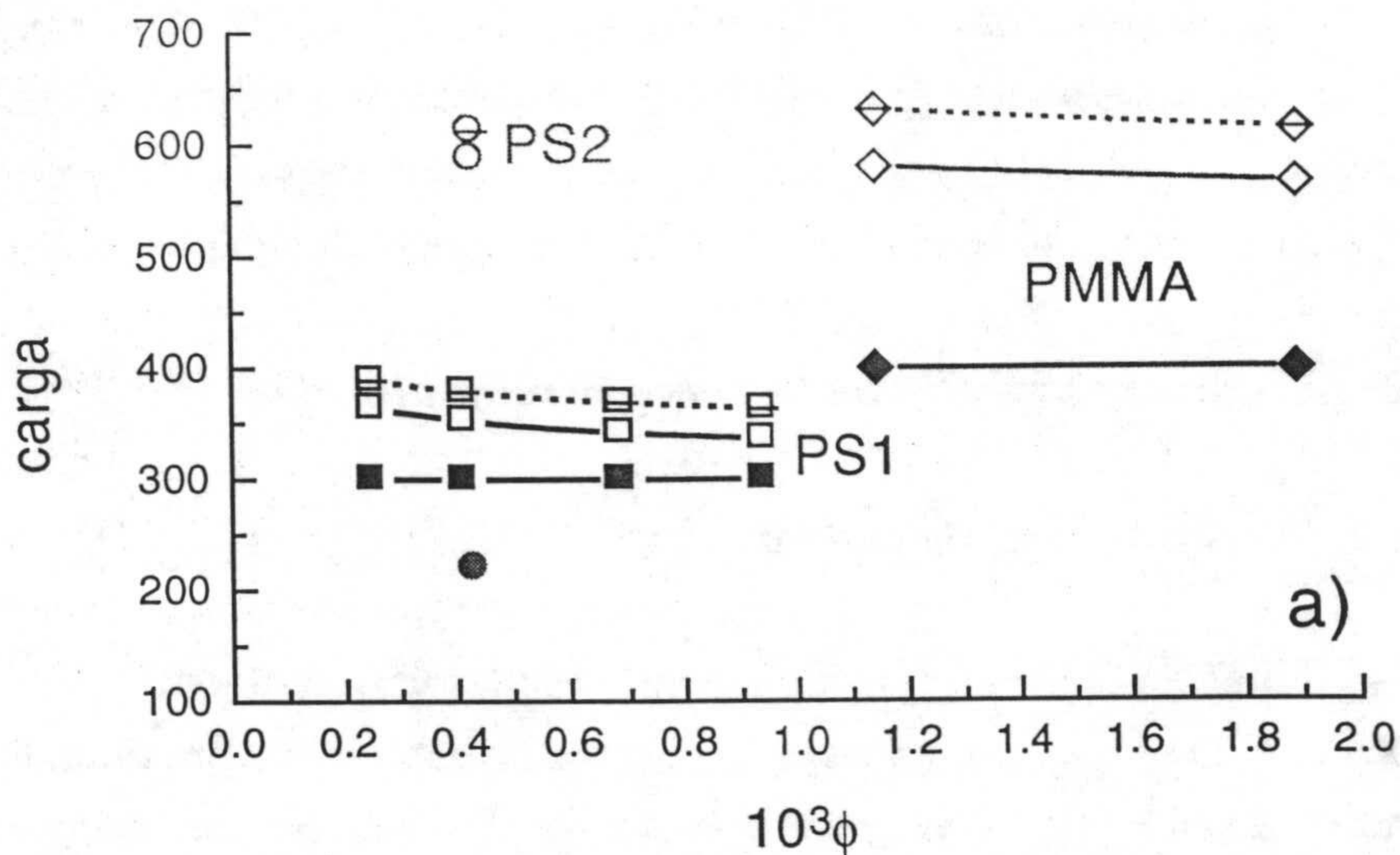


Fig 7.4. Comparación de cargas efectivas (símbolos rellenos) y cargas renormalizadas obtenidas a partir del modelo de Alexander sin regulación de la carga (símbolos huecos tachados) y con ella (símbolos huecos) para las muestras estudiadas en medio acuoso. En todos los casos se ha supuesto una fuerza iónica adicional de 10^{-6} M (todas la cargas se expresan en electrones/partícula).

Para comparar las cargas renormalizadas con las efectivas, se han dibujado éstas también (utilizando símbolos rellenos). Como se puede comprobar, las cargas renormalizadas son mayores que las efectivas en todos los casos. No obstante, el tamaño también parece jugar algún papel en las diferencias que se observan entre Z_{ef} y Z_{ren} . En un estudio anterior en el que se trabajaba con un látex de 40 nm, ambas cantidades coincidían (Quesada Pérez et al. 1998). Para los látex PS1 y CS1, que son los más pequeños de los investigados en esta ocasión pero algo más grandes que el indicado, estas discrepancias son pequeñas, aunque significativas. Esto se puede comprobar fácilmente si uno dibuja el factor de estructura que le correspondería a uno de estos sistemas utilizando la carga renormalizada en vez de la efectiva. Las diferencias que se observan en las funciones $S(q)$ son apreciables. Por otro lado, los látex PS2 y PMMA (los más grandes) presentan las mayores diferencias. Posteriormente se discutirá una posible causa que explique este comportamiento.

En cualquier caso, estos resultados no parecen apoyar el modelo de renormalización, en contra de lo que se encontró con el látex de 40 nm. Pero el fallo también podría estar en que el número de grupos sulfato en la superficie no es necesariamente un buen parámetro de entrada para el modelo. Tal y como sugieren otros autores, se podría incorporar la regulación de la carga para intentar mejorar estos resultados.

Debido a que potencial electrostático es muy intenso en la proximidad de la superficie de la partícula, las concentraciones de iones de carga opuesta a la partícula son muy elevadas en esa región. En este caso lo que se tiene en una gran proporción son iones H^+ (debido a la presencia de resinas intercambiadoras de iones). Por tanto el pH *local* en las proximidades de la superficie puede ser considerablemente distinto al que existe lejos de ella e incluso puede llegar a ser comparable al pK de los grupos superficiales (incluso tratándose de ácidos fuertes). En ese caso, sería conveniente tener en cuenta su disociación parcial mediante una ley de acción de masas similar a la que rige el equilibrio en el seno de una disolución

$$K_{sulfato} = [H^+]_0 \alpha / (1 - \alpha) \quad (12)$$

donde $[H^+]_0$ es la concentración de iones H^+ en las proximidades de la superficie y $\alpha = Z_0/Z_{sulfato}$ es el grado de disociación de los grupos químicos ($Z_{sulfato}$ y Z_0 son el número de grupos sulfato ionizables e ionizados respectivamente). Esta regulación de la carga se incorporaría al modelo en forma de condición de contorno en la superficie de la partícula (véase apéndice de este capítulo), pero para esto es necesario especificar el pK de los grupos sulfato. A partir de diversos estudios, se ha tomado $pK_{sulfato} \approx 2$ (Palberg et al. 1995, Zwetsloot y Leyte 1994, Jacobasch 1984) Para ilustrar de qué manera puede cambiar la carga superficial de la partícula se proporciona el siguiente ejemplo. Si se resuelve la ecuación de Poisson-Boltzmann para la muestra 1 (látex PS1) con la condición de contorno (12) se llega a que $-\log[H^+]_0 \approx 2.03$ y la carga superficial se reduce hasta $Z=654$ electrones/partícula (frente al número de grupos sulfato que se estimó en 1260).

En la figura 7.4 también se muestran los valores de carga renormalizada que se tienen utilizando la hipótesis de regulación que se ha comentado. Como se puede comprobar, estos valores no difieren mucho de los que se obtuvieron anteriormente. Esto se puede explicar fácilmente si tiene en cuenta que cuando la carga que se considera en el modelo de renormalización es lo suficientemente grande como para estar en la zona de saturación, no existen diferencias importantes en los valores de Z_{ren} que se obtienen. Y es fácil de comprobar que las cargas que se tienen al considerar o no la disociación de los grupos sulfato se encuentran precisamente en esa zona (la de saturación). En cualquier caso, se observan diferencias muy importantes entre las cargas renormalizadas y las cargas efectivas que ajustan los resultados experimentales para algunos látex. Si se admiten los valores de carga efectiva obtenidos y el modelo de renormalización como válidos, sólo es aceptable la siguiente conclusión: ni siquiera considerando la disociación de los grupos sulfato, se tiene un parámetro adecuado para

esta teoría, algo que contrasta fuertemente con lo que se ha encontrado anteriormente (para el látex de 40 nm).

7.2.2. Medios no acuosos.

Se examinará ahora si el modelo de renormalización puede explicar las cargas efectivas que se calcularon a partir de los factores de estructura determinados en mezclas alcohol-agua. Pero dado que la constante dieléctrica juega un papel muy importante en este tipo de experiencias, conviene antes hacer un pequeño estudio de cómo afecta esta propiedad del medio al modelo. Para eso se muestra en la figura 7.5 las típicas curvas de renormalización (carga renormalizada vs. carga) para un látex de 62 nm de diámetro (como el PS1) en una dispersión con una concentración de $5 \cdot 10^{18}$ partículas/ml para tres constantes dieléctricas diferentes.

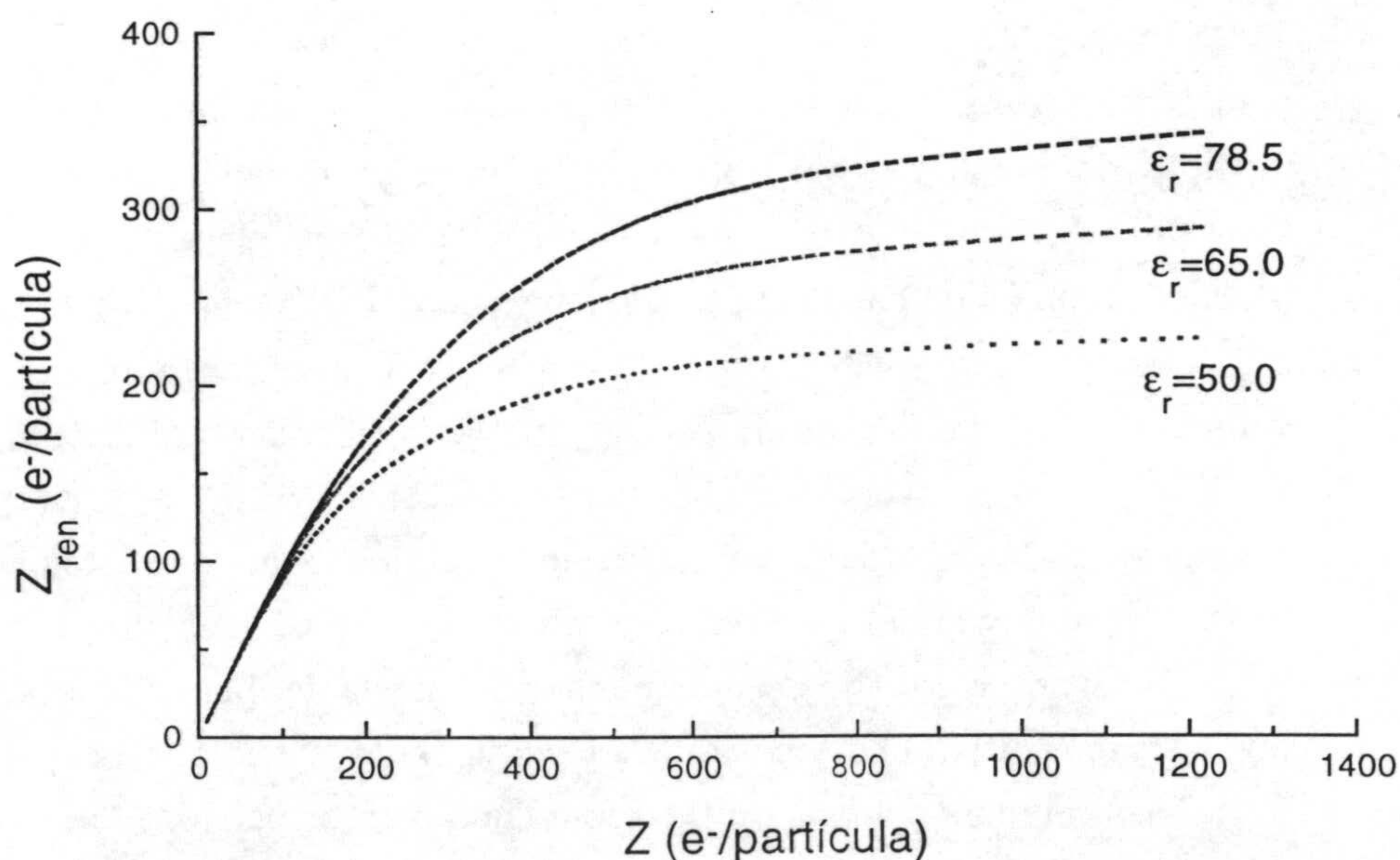


Fig 7.5. Cargas renormalizadas para un látex de 62.1 nm de diámetro (en una dispersión de $4.8 \cdot 10^{12}$ partículas/ml) para diferentes valores de la constante dieléctrica del medio.

Como es lógico, en la zona en la que Z_{ren} coincide con Z no se aprecian diferencias, pero sí se observan en el *plateau* de saturación. Los valores que se alcanzan en esta región son más pequeños cuanto más pequeña es la constante dieléctrica.

Al igual que en el caso del medio acuoso es necesario conocer el número de grupos sulfato que existen sobre la superficie de las partículas (como valor de carga superficial) si se desea aplicar un modelo de renormalización. Cuando se trabaja con medios no acuosos, surgen ciertas dificultades prácticas en las valoraciones (*El Gholabzouri 1998*). Como se indicó en el capítulo de caracterización de los látex, la densidad de carga electrocinéticamente transportada del látex PS1 tiende a la densidad de carga superficial para altas concentraciones de electrolito. Este fenómeno, que también ha sido encontrado por otros autores para sistemas con $|\sigma_0| < 3.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (*El Gholabzouri 1988*), estaría íntimamente relacionado con el hecho de que el potencial ζ tiende al superficial en ese límite (véase figura 3.20 del capítulo 3). Por esta razón, se utilizaron medidas electrocinéticas para tener un valor (al menos aproximado) de σ_0 en esos medios. Las medidas de movilidad electroforética en mezclas metanol- y etanol-agua ($X=0.08, 0.15, 0.30$) a fuerzas iónicas mayores de 0.0314 M, se transformaron en potenciales ζ con la teoría de O'Brien y White y a partir de éstos se obtuvieron las cargas electrocinéticamente transportadas. Estos valores son los que se muestran en función de la fracción molar en la figura 7.6. Como se puede ver, para ambos alcoholes esta carga desciende (en valor absoluto) con la fracción molar de alcohol en el medio, aunque este descenso es más acusado para el caso del etanol. Esto es lógico, pues para un mismo valor de X , este alcohol presenta un valor de constante dieléctrica menor, lo que hace más difícil la disociación de los grupos superficiales de la partícula.

A diferencia del estudio llevado a cabo para dispersiones acuosas, no se hará uso en esta ocasión de la regulación de la carga, ya que no se han encontrado datos del pK de los grupos sulfato en estos medios. De todas maneras, los resultados discutidos anteriormente sugieren que los valores

que carga renormalizada que se van a obtener no van a depender mucho del uso de esta hipótesis.

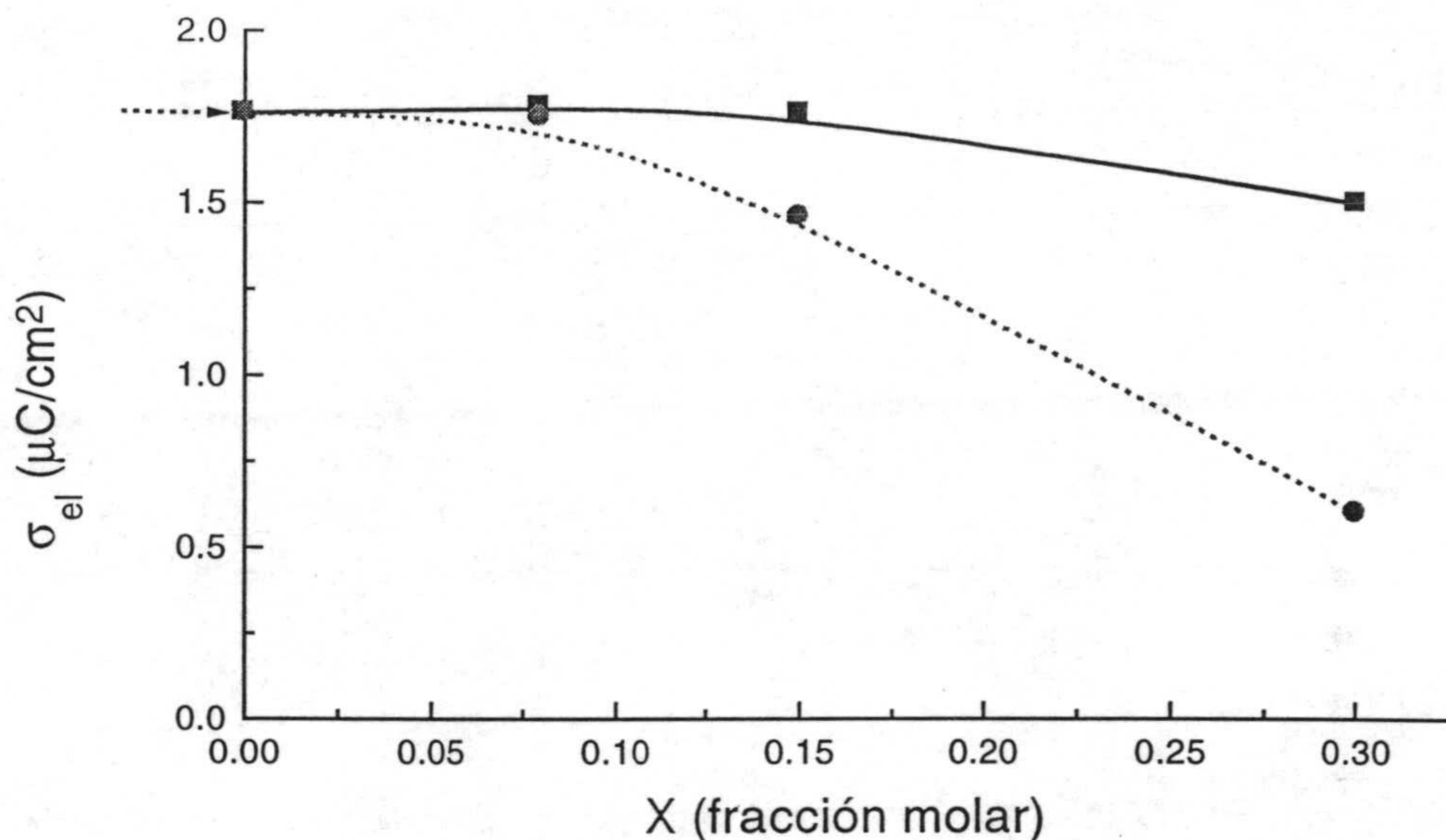


Fig 7.6. Densidades de carga electrocinéticamente transportadas del látex PS1 en función de la fracción molar de alcohol para una concentración salinas de 0.0316 M de KBr. Con línea continua se indican los resultados para la mezcla metanol-agua y con línea discontinua los correspondientes al etanol-agua.

Las cargas renormalizadas que se obtienen en esos medios para el látex PS1 (suponiendo una fuerza iónica adicional de 10^{-6} M) en las mezclas alcohol-agua estudiadas se muestran (en función de la fracción molar) en la figura 7.7. Las cargas superficiales se calcularon a partir de las densidades de carga electrocinéticamente transportada que se muestran en la figura anterior. Como era previsible, la carga renormalizada disminuye con X , y lo hace más rápidamente en el caso del etanol. Esto es de nuevo una consecuencia directa del descenso de constante dieléctrica en estas mezclas (y no tanto del descenso de carga). Obsérvese también que esta variación de la carga renormalizada es prácticamente lineal.

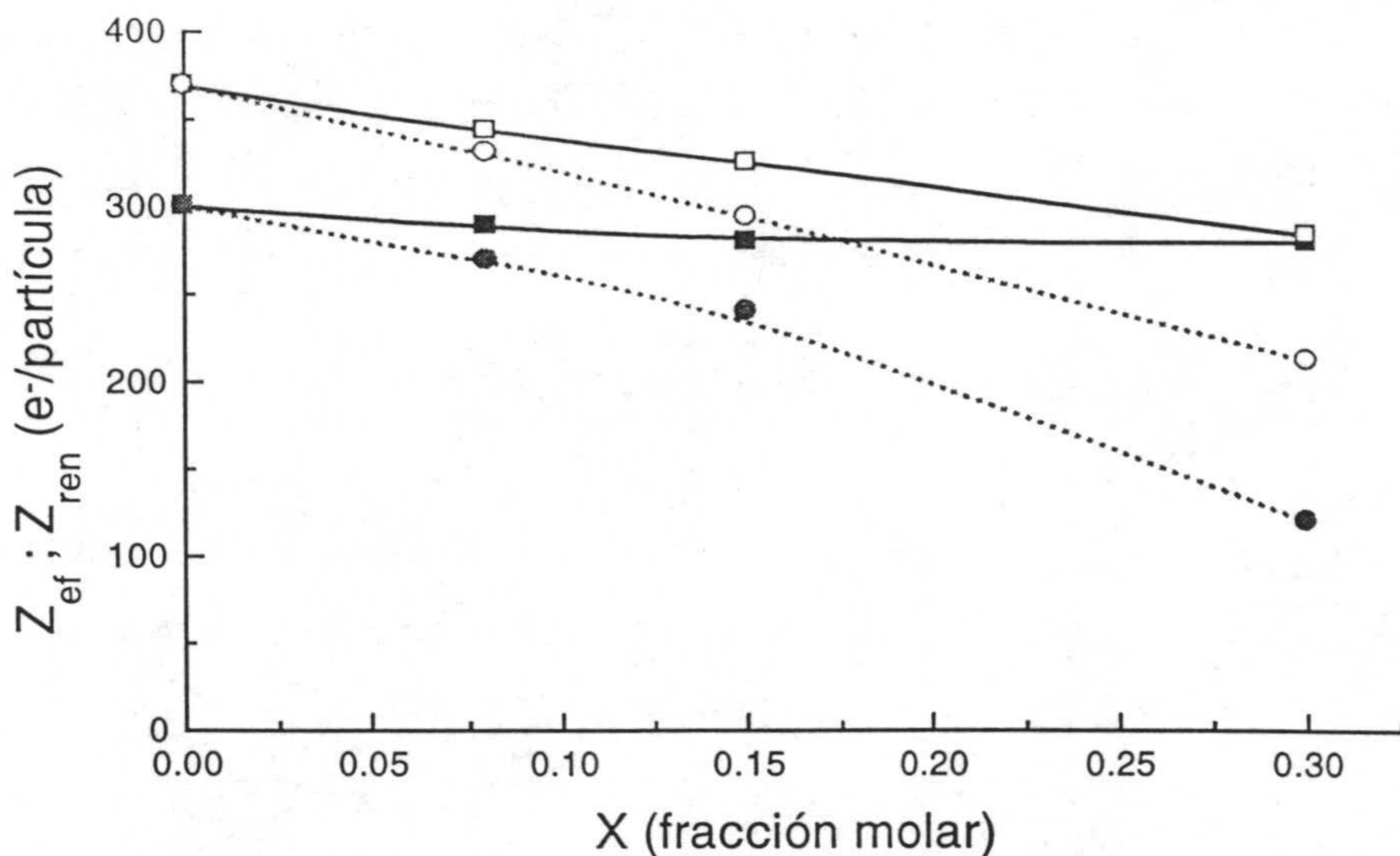


Fig 7.7. Cargas efectivas (símbolos rellenos) y renormalizadas (símbolos huecos) para el látex PS1 en función de la fracción molar de alcohol en el medio. Los cuadrados se refieren a las mezclas metanol-agua, y los círculos a las mezclas etanol-agua.

Pero de nuevo son las diferencias que se encuentran con las cargas efectivas (que también se dibujan en la figura 7.7) las que deben ser cuidadosamente analizadas. Como se observa, Z_{ren} sigue siendo mayor que Z_{ef} , aunque las diferencias no son muy grandes (recuérdese que para este sistema de reducido tamaño la teoría de la renormalización funcionaba mejor que en el resto de los casos). Pero es la forma en que dependen estas funciones de la fracción molar lo que va a analizarse en este caso. Como se ha señalado, Z_{ren} disminuye linealmente para ambos tipos de mezclas. En el caso del etanol, se observa una clara disminución de la carga efectiva. Pero las mezclas metanol-agua, apenas se observa disminución (al menos en comparación con la que predice el modelo de renormalización). De hecho, si se intentara explicar este comportamiento con cargas (Z) que se encuentren en la zona de saturación, se llegaría a la conclusión de que Z debe aumentar

significativamente con la fracción molar (o la constante dieléctrica si se prefiere) del medio. De esta manera se compensaría la reducción que provoca la renormalización, obteniendo una carga efectiva que no cambiaría apreciablemente con X (como sucede). Pero no sería fácil explicar por qué aumenta la carga del látex con la fracción molar de metanol en el medio.

7.2.3. ¿Con qué carga se obtiene Z_{ef} mediante renormalización?

Dado que en dispersiones acuosas y no acuosas se han encontrado resultados difíciles de explicar con la ayuda de la renormalización propuesta por Alexander y col., uno podría pensar que esta teoría no es válida. Sin embargo, otros trabajos sugieren que sí lo es. Se ha preferido por tanto pensar que el fallo puede encontrarse en la carga que se utiliza como parámetro de entrada al aplicar la teoría de la renormalización. Para averiguar cuál es esta carga, podría utilizarse el esquema de la renormalización pero en sentido inverso. O sea, podría plantearse la pregunta ¿Cuál es la carga Z que debe tener un látex para que la carga renormalizada que se tiene coincida con la carga efectiva que se determina a partir de los experimentos? Para responder a esta pregunta lo que se hace es dibujar Z_{ren} frente a Z para cada muestra y buscar la abscisa que satisface $Z_{ef}=Z_{ren}$. Un ejemplo de este procedimiento se ilustra en la figura 7.8 para las muestras más diluidas en dispersiones acuosas de los cinco látex estudiados.

En cualquier caso, esta figura aclara en parte la razón por la que, en estos casos, no se pudieron obtener las cargas efectivas a partir de las cargas superficiales (se considere o no regulación de la carga). Estas cargas eran lo suficientemente elevadas como para situarse en la región de saturación de las curvas. Sin embargo, las cargas efectivas no parecen encontrarse en esa región. Más bien se sitúan en la zona de transición, en incluso en la zona en la que $Z_{ren}\approx Z$ (zona de *no renormalización*). En otras palabras, la carga Z que debe utilizarse (según estos resultados) en la teoría de Alexander como parámetro de entrada es una carga tan *reducida* (en comparación con el número de grupos ionizables e incluso ionizados) que la renormalización no

tiene un efecto muy considerable. Los valores de Z obtenidos para todas las muestras estudiadas en medios acuosos se presentan gráficamente (en función de la fracción de volumen) en la figura 7.9 (se ha supuesto una fuerza iónica adicional de 10^{-6} M en el cálculo de este parámetro).

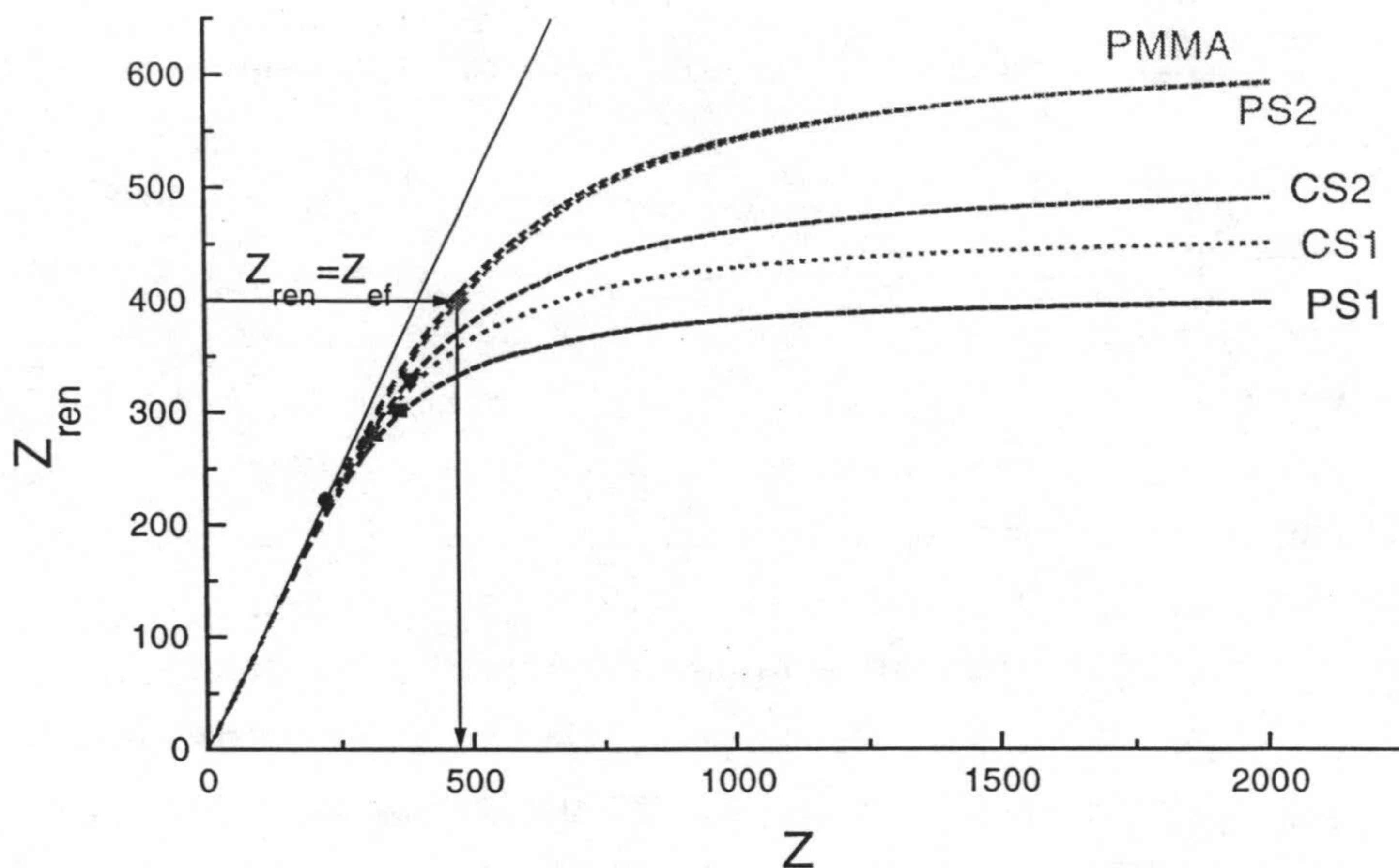


Fig 7.8. Curvas de renormalización (Z_{ren} vs. Z) para las muestras con menor número de partículas de los cinco látex estudiados en este trabajo.

Antes de continuar, sería conveniente revisar los diferentes *números* de carga que se han estado utilizando hasta ahora y las relaciones entre ellos. Una partícula de látex presenta en su superficie un número de grupos *ionizables* (N) que pueden tener carácter ácido fuerte o carácter ácido débil. Sin embargo, el número de ellos que están realmente ionizados (la *carga superficial* Z_0) depende fuertemente de las condiciones del medio. En particular, para una suspensión a alta fuerza iónica Z_0 es una función del pH de la disolución. Si el sistema exhibe grupos de carácter ácido fuerte (como los sulfato), no debería esperarse que Z_0 cambiase mucho con el pH.

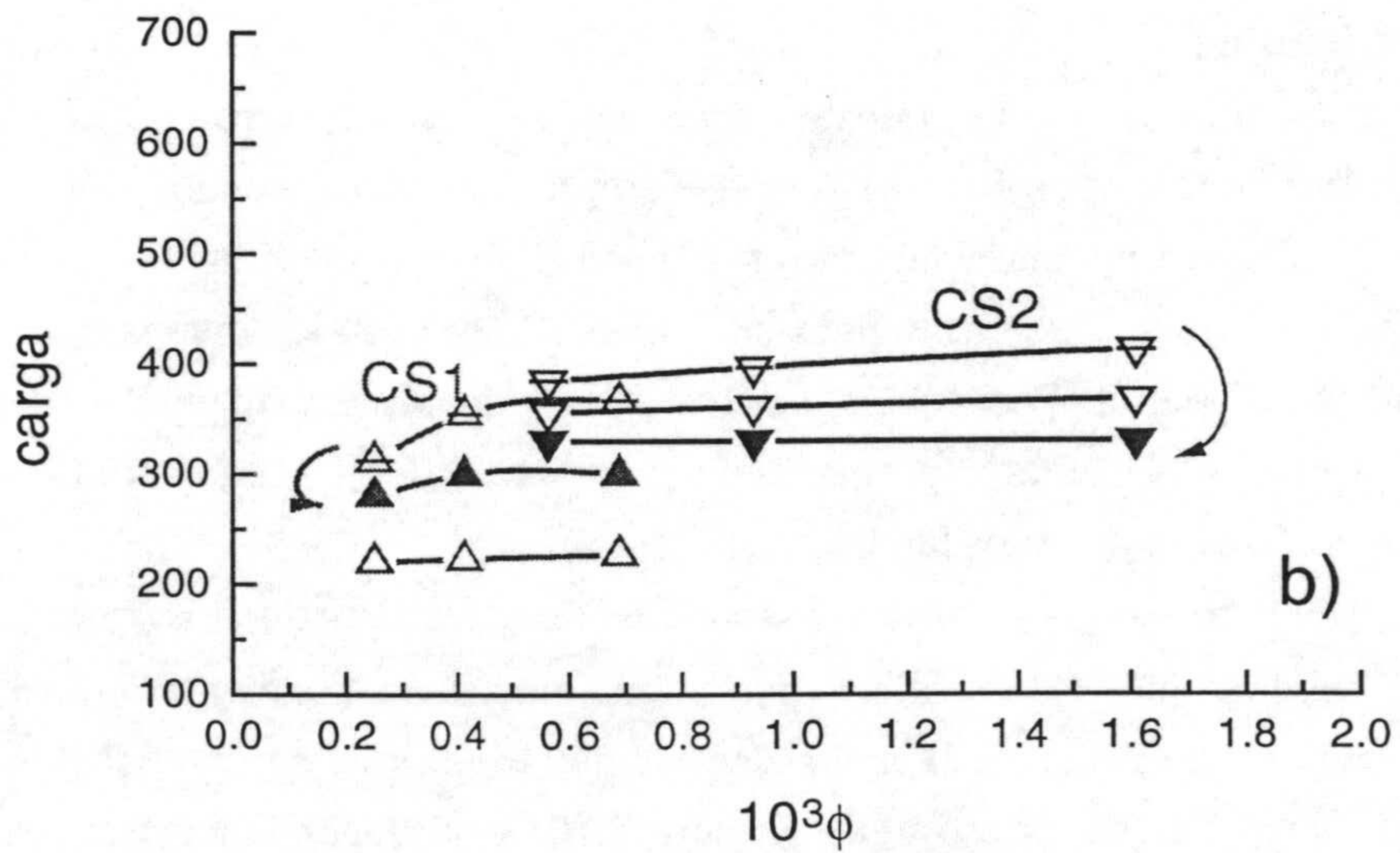
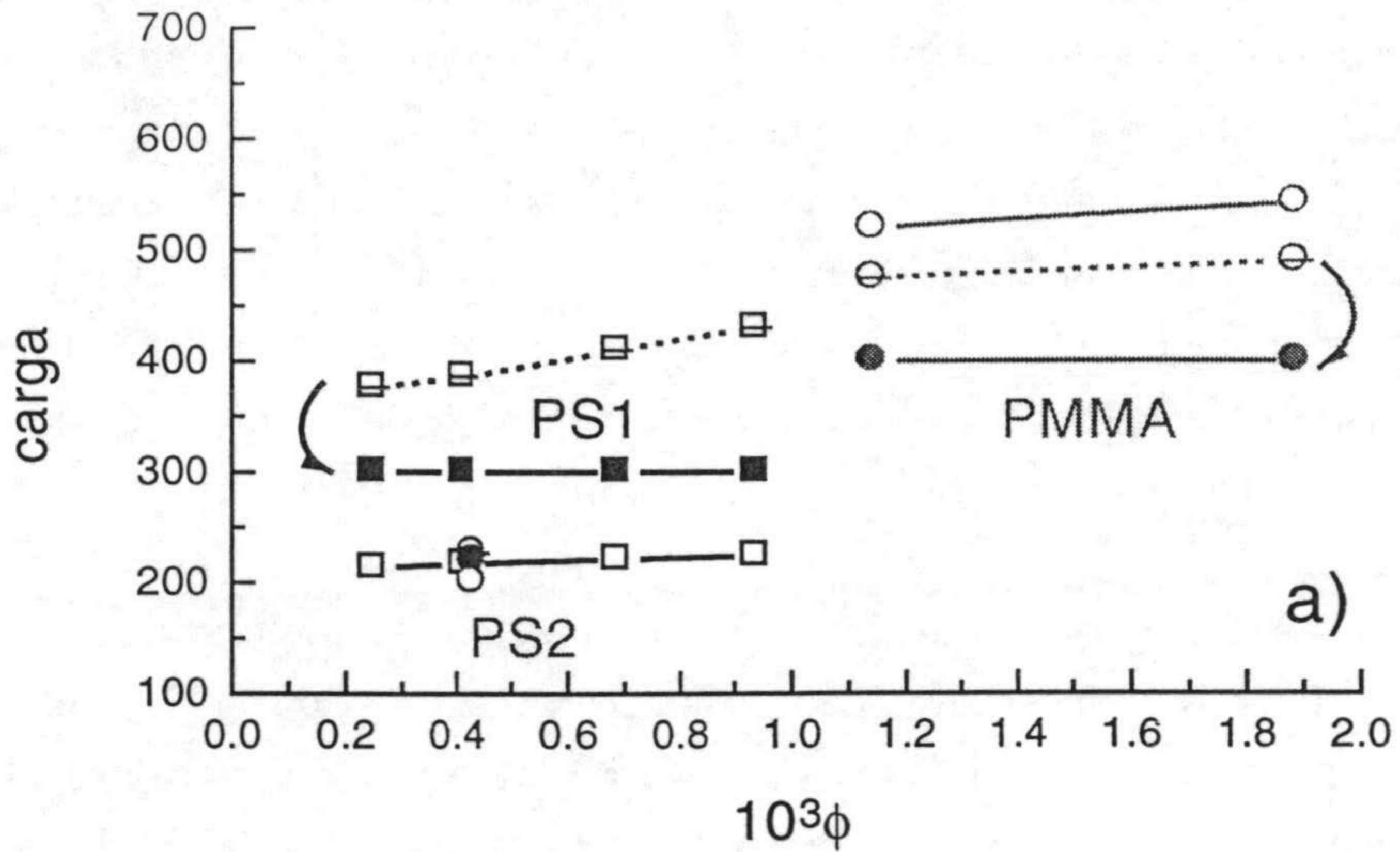


Fig 7.9. Comparación de cargas efectivas (símbolos rellenos), las cargas Z que generan las anteriores por renormalización (símbolos huecos tachados) y los valores de Z_{el} (símbolos huecos) obtenidos a partir de datos electrocinéticos para las muestras estudiadas en medio acuoso. En todos los casos se ha supuesto una fuerza iónica adicional de $10^{-6} M$.

Sin embargo, en suspensiones desionizadas la concentración de H^+ en las proximidades de la superficie de la partícula puede ser tan alta que el pH local en esa región sea comparable al pK de los grupos.

Pero ni siquiera en este caso, Z_0 parece ser un parámetro adecuado para la renormalización según los datos que se han presentado en esta tesis. Éstos sugieren que la carga superficial se ve fuertemente reducida hasta un valor Z , que es el que habría que utilizar en la teoría de Alexander para obtener Z_{ef} .

Pero este planteamiento no aporta una respuesta a la pregunta planteada. Sólo la transforma. Ahora hay que averiguar cuál es el significado físico de esta carga *reducida* Z . Con ese objetivo se van a utilizar los datos de caracterización electrocinética que se presentaron en el Capítulo 3. En particular, se remite al lector a la Figura 3.21, en la que se representaba la densidad de carga electrocinéticamente transportada en función de la fuerza iónica. Como se señaló en dicho capítulo, esta densidad de carga se veía fuertemente reducida cuando disminuía la fuerza iónica del medio. Para poder comparar, sería deseable disponer de datos electrocinéticos en las *mismas* condiciones en que ocurre la formación de estructuras.

Desafortunadamente, no fue posible hacer medidas de movilidad electroforética a fuerzas iónicas tan bajas (10^{-6} M) con los dispositivos de los que se disponía. Por debajo de 10^{-4} M las medidas empezaban a no ser reproducibles debido probablemente a la dificultad de controlar esa concentración de iones tan baja.

Pero si uno representa los valores de σ_{el} para pequeños valores de κa encuentra que la densidad de carga electrocinéticamente transportada depende *linealmente* del radio electrocinético en esa región (para los cinco látex), lo que se muestra en la figura 7.10. Una dependencia similar se ha propuesto para explicar los coeficientes de difusión que se miden a muy bajo ángulo (*Petsev y Denkov 1992*). Esta linealidad puede ser aprovechada para *estimar* las cargas electrocinéticas que se tienen a fuerzas iónicas tan bajas mediante extrapolación. Sin embargo, se debe ser consciente de que este cálculo se están haciendo diversas aproximaciones, además de la que conlleva el mismo hecho de extrapolar. Por ejemplo, no debe olvidarse que

σ_{el} fue calculada mediante la teoría de O'Brien y White. Si realmente se tuviese que considerar el fenómeno de conducción superficial (véase capítulo 3), estos valores podrían llegar a ser más elevados.

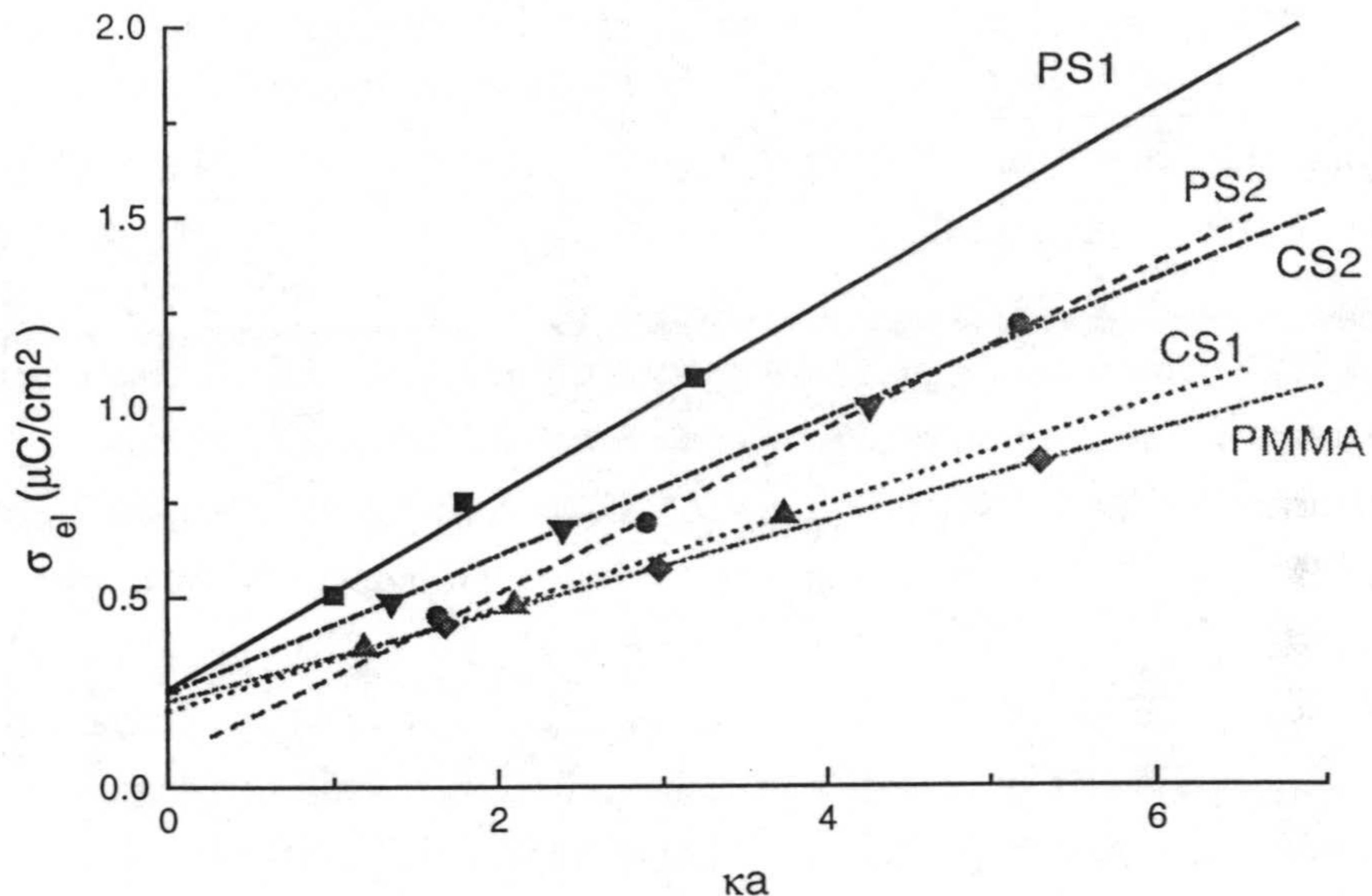


Fig 7.10. Comportamiento lineal de la densidad electrocinética de carga con ka a baja fuerza iónica.

Por otra parte, el mismo valor de ka resulta difícil de calcular con precisión en estas condiciones, pues no fue posible conocer ni controlar la presencia de pequeñas cantidades de impurezas iónicas. En cualquier caso, se estimó mediante la expresión

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} (\rho Z_{ef} + N_A c_S)} \quad (13)$$

donde c_S se ha tomado como 10^{-6} M. Las cargas electrocinéticas que resultan de esta extrapolación, que se denotan por Z_{el} y se expresan en

electrones/partícula, se muestran también en la figura 7.9. De esta figura pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- i) si se observa el orden relativo en que se disponen estos valores para los cinco látex se tiene $Z_{ek}(PMMA) > Z_{ek}(CS2) > Z_{ek}(CS1) \approx Z_{ek}(PS1) > Z_{ek}(PS2)$. Las correspondientes secuencias para Z y las cargas efectivas siguen la misma ordenación. Además las cargas electrocinéticas son del mismo orden de magnitud que éstas. En particular, resulta llamativo que el látex PS1 exhiba valores muy parecidos para Z_{ef} , Z y Z_{ek} siendo el sistema que tiene la carga superficial más elevada y una carga renormalizada mucho más grande que la carga efectiva. Este argumento había sido utilizado en la discusión sobre la idoneidad de Z_0 como parámetro de entrada de la teoría de Alexander.
- ii) Para los látex PS1, PS2, CS1 y CS2 se verifica que $Z > Z_{el}$; para el látex PMMA se puede considerar que ambas cantidades son aproximadamente iguales.

No había sido posible encontrar una relación entre la carga superficial y la carga efectiva, pero si parece haberla (de acuerdo con las conclusiones anteriores) entre Z_{el} y Z_{ef} (o Z si se prefiere). Para justificar estos resultados, se recurrirá a modelos de doble capa eléctrica, que tal y como se señaló en un capítulo anterior se divide una parte *difusa* (en la cual los iones obedecen la ecuación de Poisson-Boltzmann) y una parte *interna* (separada de la anterior por el plano exterior de Helmholtz). Los contraiones que se encuentran en la parte interna estarían casi inmovilizados, por lo que *neutralizarían* (en vez de apantallar) gran parte de los grupos superficiales. También podría pensarse que cuando las partículas interactúan electrostáticamente a larga distancia lo hacen como si portasen una carga igual a la que encierra el plano interior de Helmholtz (véase figura 7.11). Por electroneutralidad, esta carga sería igual en valor absoluto a la que queda fuera de ella (por lo que recibe el nombre de *difusa*). De acuerdo con esta imagen, la carga *reducida* Z que se está buscando podría ser precisamente ésta.

Por otra parte, el modelo de Alexander supone que la ecuación de Poisson-Boltzmann se aplica desde la misma superficie hasta la frontera de

la celda en la que se integra. Sin embargo, el modelo de doble capa que se está considerando deja bien claro que la mencionada ecuación sólo podría aplicarse a la distribución de iones que quedan más allá de plano exterior de Helmholtz. Por tanto, la carga *difusa* se convertiría, de acuerdo con este razonamiento, en el parámetro *natural* con el que se ha de trabajar cuando se quiere aplicar la teoría de la renormalización. Por tanto, la carga efectiva se obtendría renormalizando la carga difusa.

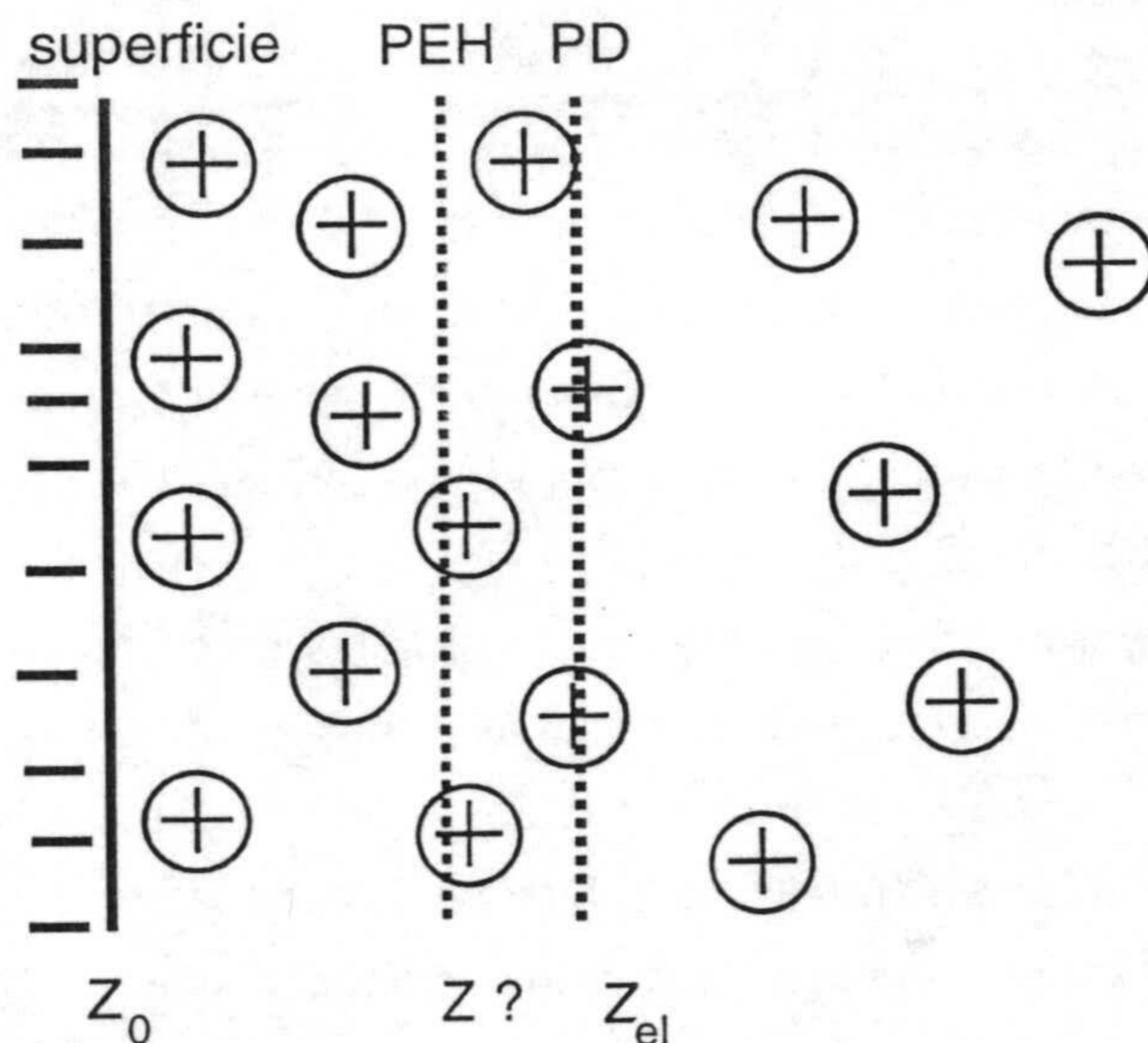


Fig 7.11. Planos que encierran las cargas Z_0 (superficial), Z (difusa) y Z_{el} (electrocinéticamente transportada). PEH: Plano exterior de Helmholtz; PD: plano de deslizamiento. Obsérvese que se supone que no hay electrolito adicional añadido.

Se verá a continuación como se explican las observaciones i) y ii) apuntadas anteriormente a luz de estas ideas. Como el plano de cizalladura estará como mínimo a la misma distancia que el plano exterior de Helmholtz, debería verificarse que Z debe ser mayor o aproximadamente igual que Z_{el} (como de hecho parece haberse encontrado). Cuando hay muchas contraiones entre estos planos y la superficie de la partícula, el valor de Z se verá reducido (y puede que muy reducido) en comparación con Z_0

(como resultado de la neutralización que ejercen estos contraiones parcialmente inmovilizados). Pero si Z es muy pequeña, Z_{ef} no es mucho más pequeña que Z . Por tanto, también han de parecerse la carga efectiva y la electrocinéticamente transportada. Eso es lo que se observa con estos sistemas.

Con respecto a los resultados que se tienen en medios no acuosos, también es probable que las cargas Z que dan lugar a la carga efectiva por renormalización sean mucho más bajas que la carga superficial. De esta manera no se estaría en la zona de saturación de las curvas $Z_{ren}(Z)$, en las que los cambios de constante dieléctrica alteran sensiblemente el valor de la carga renormalizada (véanse figuras 7.5 y 7.7). Como se apuntó anteriormente, es notable la reducción de carga que se observa para el etanol con $X=0.30$. Con una carga efectiva tan pequeña (120 electrones/partícula) la carga Z que debe presentar de acuerdo con la hipótesis que se apunta en este trabajo debería ser prácticamente igual (pues se estaría en la zona de *no* renormalización). Si se miden las densidades de carga electrocinéticamente transportada y se extrapola para fuerzas iónicas muy bajas, se obtiene que un valor de Z_{el} justo de ese orden también, lo que sugiere que la hipótesis que se ha propuesto para explicar las relaciones que existen entre estos valores de carga también funciona en los medios no acuosos.

7.2.4. Suficiencia de la carga superficial para explicar el valor de carga efectiva.

En este punto, aún queda por aclarar por qué en otros trabajos es posible predecir valores de cargas efectivas utilizando el valor de Z_0 . Esto podría deberse a la forma de la curva de renormalización que, como se ha indicado anteriormente, presenta tres regiones: la de no renormalización, saturación y transición entre las dos anteriores. Sin embargo, la extensión de estas regiones cambia con las propiedades del látex (su tamaño), con la concentración de partículas que existe en la dispersión, y con las del medio (constante dieléctrica).

Considérese, por ejemplo, un látex muy pequeño que además se encuentra a una concentración de partículas alta. Tal es el caso del sistema de 40 nm, que se comentó anteriormente (*Quesada Pérez 1998*). Esta dispersión tenía una concentración de aproximadamente $2 \cdot 10^{13}$ partículas/ml. En esas condiciones la saturación se alcanza para valores de carga relativamente bajos (unos 400 electrones/partícula), de manera que si Z y Z_0 (calculada esta última considerando o no las elevadas concentraciones de iones H^+ en las proximidades de la superficie) se encuentran por encima de ese valor, las dos predicen prácticamente el mismo valor (el de saturación). Así se explicaría el éxito al predecir cargas efectivas para el látex de 40 nm, o para el sistema con el que Palberg y col. ajustaron la línea de coexistencia fluido-cristal (*Palberg et al. 1995*), ya que en esa experiencia la concentración superaba el valor de $6 \cdot 10^{13}$ partículas/ml.

Sin embargo, si se tiene un látex más grande y además a una concentración relativamente baja (como la muestra correspondiente al PS2) la región de saturación no se alcanza hasta valores superiores a los 1000 electrones/partícula y para 400 electrones/partícula apenas se tiene renormalización. Será muy probable que Z_0 se encuentre en la zona de *plateau* de la curva, pero puede que no ocurra eso con la carga *difusa*. En ese caso las predicciones de ambas serían muy diferentes y la carga superficial fracasaría al tratar de predecir el valor efectivo. Con este argumento también se justificaría por qué las predicciones para los látex PS1 y CS1 de la teoría de Alexander son mejores que las que se tienen para el PMMA o el CS2.

7.2.5. Resumen.

La principal conclusión de este capítulo es que la renormalización ha de aplicarse con cierta precaución si se desea explicar los valores de carga efectiva que se extraen a partir de la formación de estructuras en dispersiones coloidales. En particular, la carga superficial Z_0 (número de grupos ionizados) no es siempre un parámetro adecuado de entrada para el modelo de Alexander. Los resultados que se han obtenido sugieren que la

carga encerrada por el plano exterior de Helmholtz funcionaría mejor como valor de carga al aplicar esta teoría de renormalización. Eso se debería a que la ecuación de Poisson-Boltzmann sería estrictamente válida a partir de ese límite. Esta hipótesis explicaría también el hecho de que las cargas electrocinéticamente transportadas estimadas a baja fuerza iónica sean del mismo orden que la efectiva.

Sin embargo, el uso de Z_0 como parámetro de entrada de la teoría de Alexander sería capaz de predecir valores de carga efectiva aceptables cuando Z_0 y la carga difusa estuviesen en la zona de saturación de la curva de renormalización, lo que puede ocurrir cuando ambas sean muy elevadas, la concentración de partículas sea alta y/o el tamaño de partícula sea suficientemente pequeño.

Apéndice 1: Algoritmo utilizado en la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para un sistema de partículas esféricas a dilución finita.

Como se señaló anteriormente, el cálculo de cargas renormalizadas conlleva la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann en un modelo de celda (lo que permite tener en cuenta la concentración finita de partículas coloidales). Para un sistema que mantiene su *carga fija*, eso se reduce a resolver el sistema formado por las ecuaciones (2) y (3) si no se tiene electrolito adicional. Cuando se tiene cierta concentración de sal (que por simplicidad se supone de iones *monovalentes*) son las ecuaciones (10) y (11) las que hay que resolver.

Sin embargo, en este trabajo se ha preferido utilizar el siguiente algoritmo iterativo. Primero se propone una función inicial *prueba* para la solución del problema $\psi(r)$.

i) Con esta función, se calculan los valores de $\rho_+(D)$, $\rho_-(D)$ y $\rho_{H^+}(D)$ mediante las ecuaciones

$$\begin{aligned}
 \rho_+(D) \int_a^D \exp(-\Psi) r^2 dr &= Z + s \\
 \rho_-(D) \int_a^D \exp(\Psi) r^2 dr &= s \\
 \rho_{H^+}(D) \int_a^D \exp(-\Psi) r^2 dr &= Z
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

ii) La carga $Q(r)$ encerrada por una superficie de radio r cuyo centro coincide con el de la partícula se calcula entonces como

$$Q(r) = e \int_D^r 4\pi r^2 dr \{ \rho_+(D) \exp(-\Psi) - \rho_-(D) \exp(\Psi) \}
 \tag{2}$$

donde se ha tenido en cuenta que $Q(D)=0$.

iii) Aprovechando la simetría esférica del problema, se puede calcular el campo eléctrico como

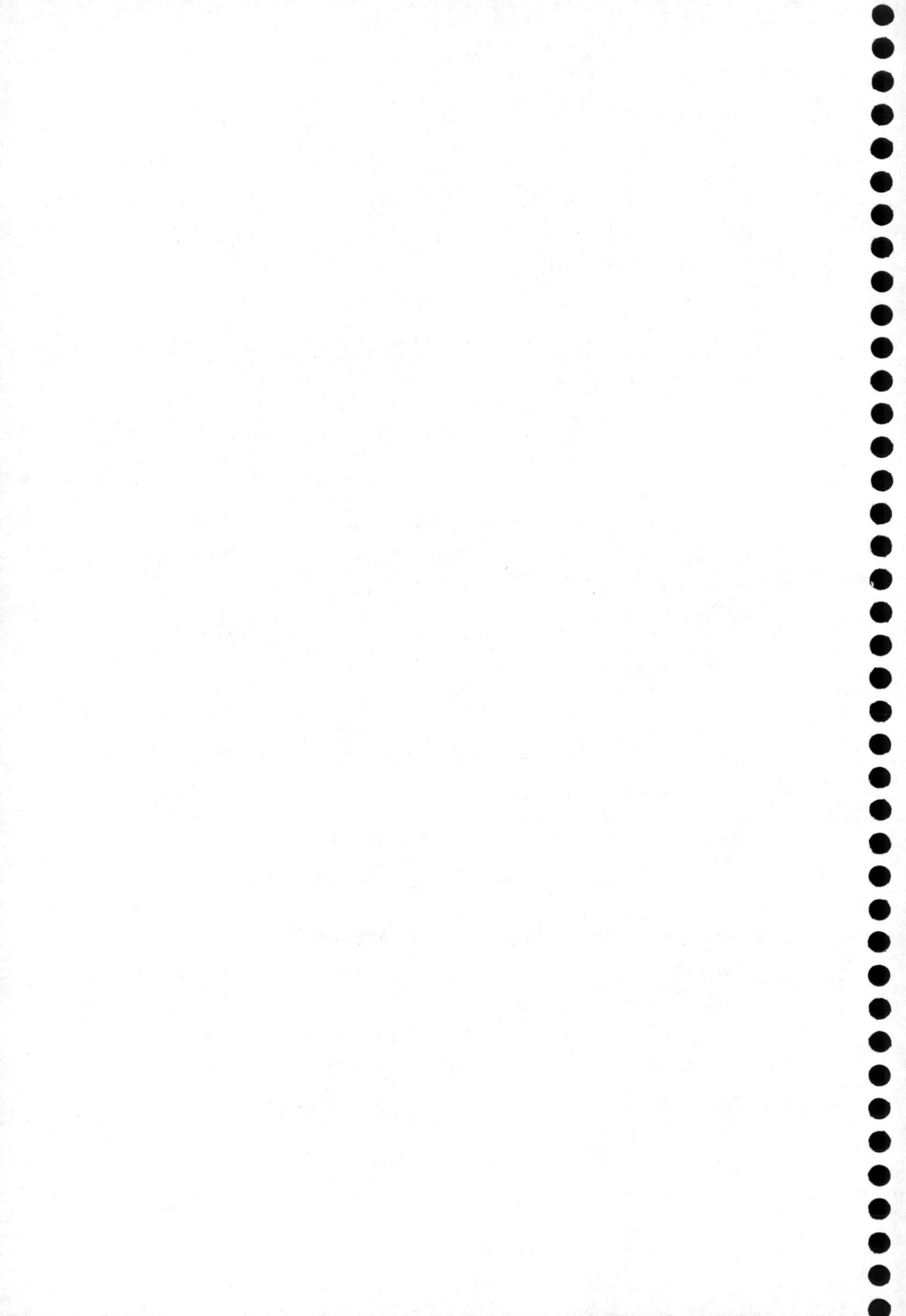
$$E(r) = \frac{Q(r)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}
 \tag{3}$$

iv) Finalmente, se tiene puede tener una nueva función para el campo eléctrico mediante

$$\psi(r) = \int_D^r E(r) dr
 \tag{4}$$

donde se ha tenido en cuenta que $\psi(D)=0$. De esta manera se puede volver al paso número i).

Si se trabaja con regulación de la carga, los valores de Z son actualizados en cada paso del algoritmo una vez que se conocen las concentraciones de iones H^+ en las proximidades de la superficie de la partícula.



8

Modelos de condensación de contraiones para partículas coloidales esféricas.

Como se mostró en capítulos anteriores, la renormalización se ha utilizado repetidas veces para tratar de explicar por qué las cargas efectivas que se observaban en diversas experiencias (en las que la interacción entre partículas podía ser muy intensa) son tan pequeñas. Sin embargo, no es el único argumento posible. Como se verá en lo que sigue, *muy recientemente* han aparecido diversos modelos que intentan justificar estos resultados con ideas muy sencillas y a las que podía hacerse referencia mediante el término *condensación de contraiones*.

El concepto *original* de condensación fue desarrollado hace más de tres décadas para polielectrolitos lineales (*Manning 1969*). Lo que se encontró fue que si se superaba un cierto valor de densidad *lineal* de carga crítico, tenía lugar una acumulación de contraiones en las proximidades del polielectrolito de manera que la carga neta del sistema (polielectrolito+contraiones *condensados*) no superaba ese valor umbral. La condensación de Manning ha dado lugar desde entonces a buen número de estudios tanto experimentales como teóricos. El mismo autor de la teoría hizo una revisión de muchos de ellos en un trabajo reciente (*Manning 1996*).

En el caso de partículas esféricas, la situación no es la misma. El interés por este fenómeno parece haberse despertado hace muy poco con la propuesta de varios modelos en los que se *esboza* el concepto de condensación de contraiones para partículas de esta geometría. Las ideas básicas comunes a estos modelos son las siguientes:

i) la partícula coloidal y los contraiones *condensados* se pueden considerar como un todo que transporta una carga (de *post-condensación*) Z^* , mucho más reducida que la carga superficial de la partícula, como consecuencia de la neutralización (más que apantallamiento) que los pequeños iones ejercen sobre los grupos cargados de la superficie.

ii) las únicas fuerzas de interacción entre iones y partícula son las de origen electrostático. En ninguno de estos modelos se introduce el enlace *químico*, que permita distinguir los iones que tienen la misma carga.

En este punto también es conveniente señalar que la renormalización y condensación guardan cierto parecido, pero también existen ciertas diferencias entre ambos conceptos. Como se ha expuesto en el capítulo anterior, la primera está íntimamente ligada al potencial DLVO, y presta su atención en lo que ocurre a largas distancias de la partícula. La segunda se centra en lo que ocurre en las proximidades de la superficie de la partícula, y trata de ir más allá de lo que es la interacción entre partículas. En concreto, se podría aplicar a propiedades de transporte (como la movilidad electroforética) de partículas aisladas.

Como el interés es relativamente reciente, la comparación de diversos modelos con la ayuda de datos experimentales aún no se ha llevado a cabo. En este capítulo se pretende utilizar los datos que se tienen de los cinco sistemas estudiados con ese objetivo. Primero se averiguará si estos modelos son capaces de predecir las cargas efectivas que se obtuvieron mediante las experiencias de formación de estructuras. Pero además, la condensación se aplicará también a datos electrocinéticos.

8.1. Algunos modelos de condensación de contraiones.

Como se indicó anteriormente, esta teoría fue desarrollada para lo que se conoce como polielectrolitos lineales. Desde un punto de vista teórico, ejemplos de éstos son un cilindro cargado (infinitamente largo) con una determinada densidad lineal de carga λ , o la línea discreta de cargas separadas por una distancia b (véase figura 8.1). Manning introdujo una densidad de carga lineal adimensional definida como $\xi \equiv \lambda L_B$ para el cilindro y como $\xi \equiv L_B/b$ para una línea discreta cargada con cargas elementales. Si este valor era mayor que la inversa de la valencia del contraión (ν^{-1}), la condensación tenía lugar y la fracción de carga f sobre polielectrolito lineal venía dada por

$$f \equiv \frac{Z^*}{Z} = \frac{1}{\nu\xi} \quad (1)$$

Obsérvese que de acuerdo con esta expresión, la fracción de carga no depende ni de la concentración de electrolito en el medio, ni de la concentración de partículas.

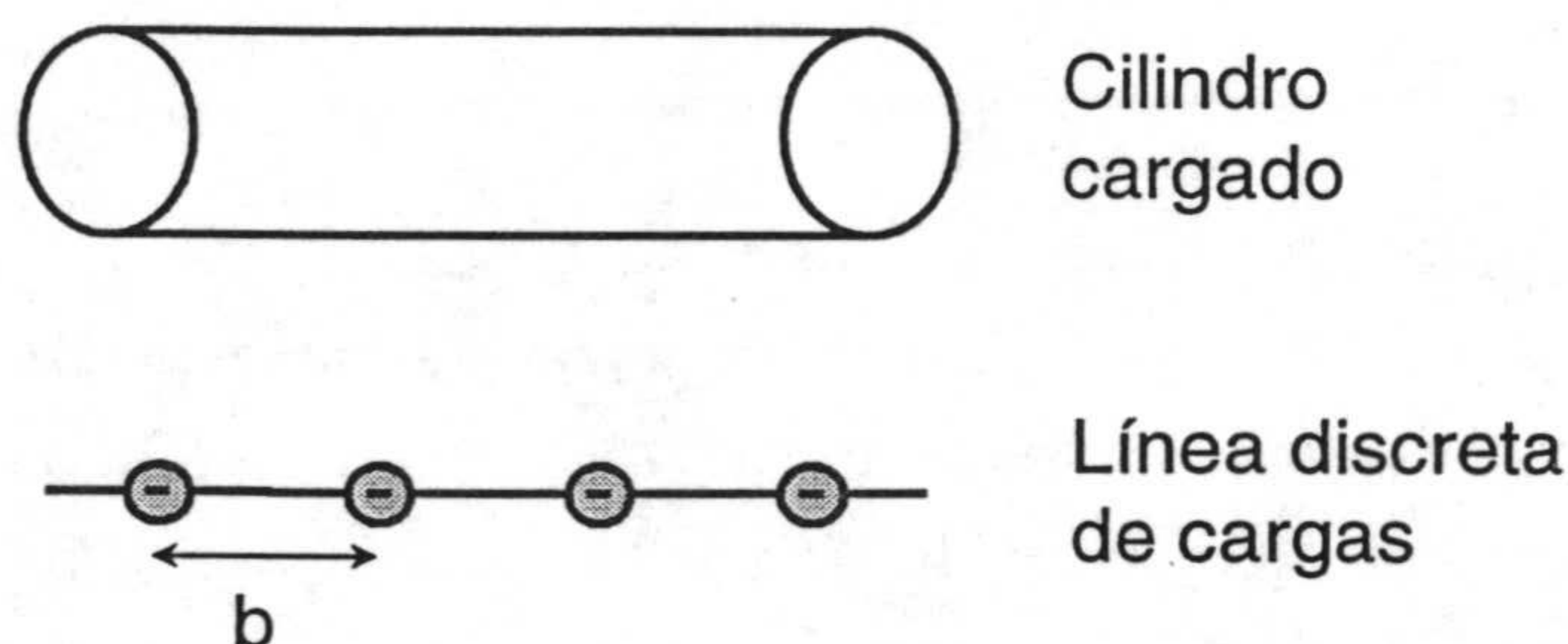


Fig 8.1. Dos sistemas modelo sobre los que se estudia la condensación de Manning: el cilindro cargado uniformemente y la línea discreta de cargas.

Si se está interesado en detalles adicionales sobre estos estudios teóricos o sobre la aplicación a sistemas experimentales (polielectrolitos lineales), se remite al lector a uno de los trabajos de revisión sobre el tema (*Manning 1996*).

Este trabajo se centrará en el concepto de condensación para partículas esféricas. En 1998 se publicó un trabajo de Belloni en el que se analizaban los conceptos de renormalización y condensación (*Belloni 1998*). Este autor recurre a una idea muy sencilla (e intuitiva) de condensación basada en una fuerte acumulación de contraiones en las *proximidades de la partícula* (no sólo sobre la superficie) causada por la atracción electrostática que la partícula ejerce sobre ellos. La distribución de iones en torno a la partícula queda bien descrita por la ecuación de Poisson-Boltzmann. La definición de los iones *condensados* y no condensados se construye a partir de la función

que proporcionaba el número de contraiones localizados entre la esfera de radio r y la esfera de radio a (la propia partícula), $N(r)$. En la figura 8.2a se muestra el aspecto que presenta esta función (normalizada por Z) para un látex de 62.1 nm, en una suspensión perfectamente desionizada a una concentración de $2 \cdot 10^{12}$ partículas/ml para dos valores de carga (1260 y 100 electrones/partícula). Como se aprecia claramente, para la carga más alta, esta función exhibe una brusca variación en las proximidades de la superficie seguida después por un *plateau* más o menos definido. El punto de inflexión que separa ambas zonas podría servir para distinguir los contraiones que se encuentran condensados de los que no lo están. Obsérvese como en el caso de la carga más pequeña, este punto de inflexión parece no existir (sugiriendo así que para ese valor no se produce condensación). Sin embargo, este autor prefiere utilizar el punto de inflexión de la curva $N(r)$ vs. r^{-1} (que se representa en la figura 8.2b) en vez de $N(r)$ vs. r . Se puede demostrar que la definición de este punto de inflexión (al que se denotará por r_0)

$$\left(\frac{d^2 N(r)}{d(1/r)^2} \right)_{r=r_0} = 0 \quad (2)$$

es equivalente para una partícula de carga *negativa* a la siguiente condición

$$r_0 \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_{r=r_0} - 4 = 0 \quad (3)$$

donde Ψ es la solución normalizada de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Por otra parte, el campo eléctrico en la superficie de la partícula se puede relacionar con la carga Z de la misma mediante la ley de Gauss, que puede escribirse para este caso como

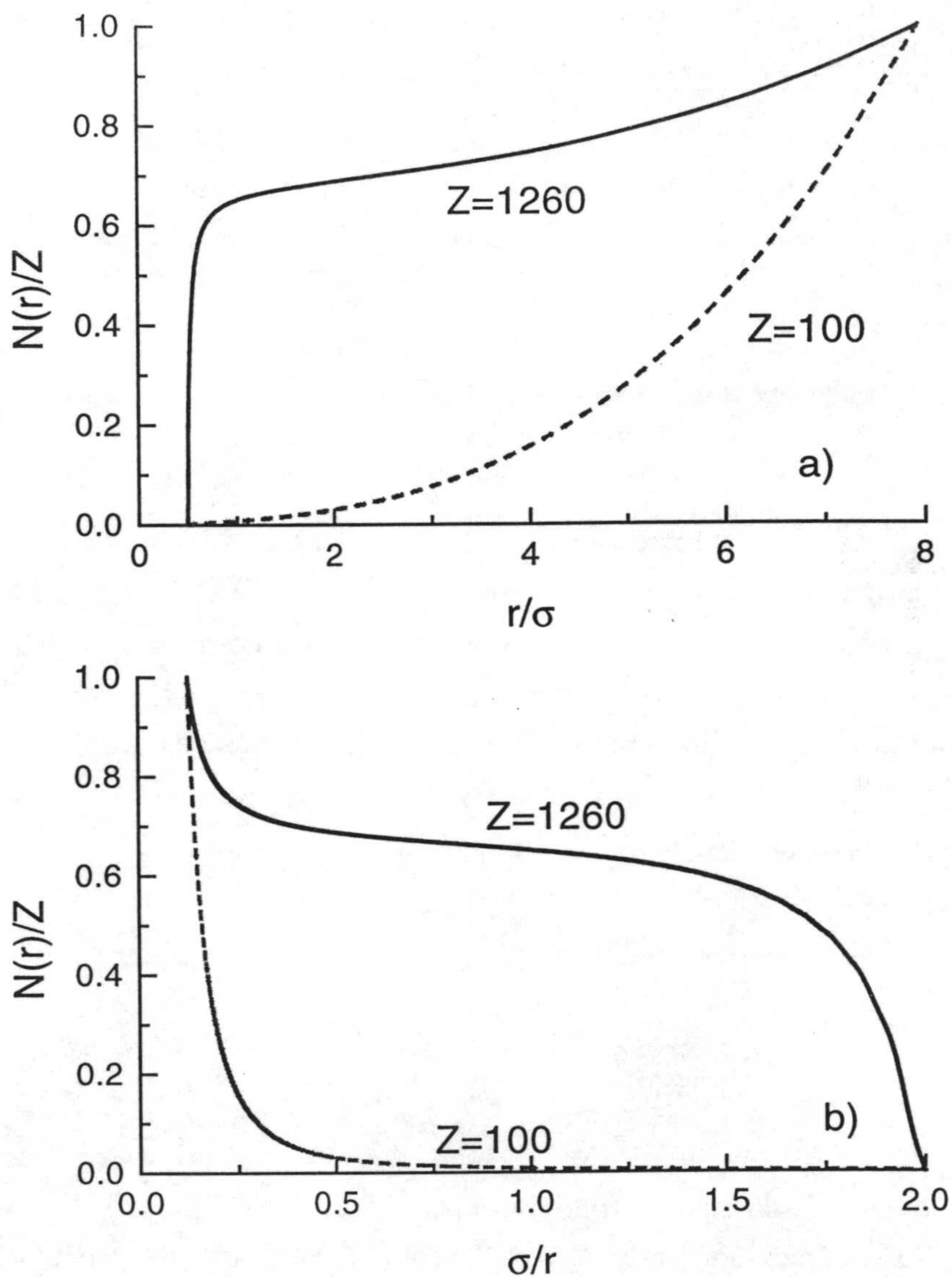


Fig 8.2. Número de contraiones contenidos por una esfera de radio r (normalizado por la carga de la partícula) vs. r/σ (a) y σ/r (b) para un látex de 62.1 nm en una dispersión completamente desionizada de $2.0 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. En la figura se indican los dos valores de carga.

$$-\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{vZL_B}{a^2} \quad (4)$$

Por tanto, a partir de la condición de punto de inflexión (3) y la condición de contorno (4) (carga de la partícula constante) se llega a que a condensación tendrá lugar si y sólo si

$$\frac{ZL_B}{4a} > \frac{1}{v} \quad (5)$$

que resulta ser formalmente análogo al criterio de Manning si se identifica el parámetro ξ con $ZL_B/4a$ (de hecho, la condensación de Manning para un cilindro se pueden obtener con un procedimiento análogo a éste). Por otra parte, esto explicaría la razón por la que las curvas de la figura 8.2 presentan un aspecto tan diferente para las dos cargas estudiadas. En uno de los casos es fácil comprobar que $\xi > 1$ mientras que en el otro $\xi < 1$. Además, a partir de este tratamiento se tiene fácilmente que la fracción de carga que debe exhibir la partícula a partir del momento en el que la condensación tiene lugar viene dada por una expresión,

$$f \equiv \frac{Z^*}{Z} = \frac{r_0/a}{v\xi} \quad (6)$$

que recuerda a la (1) si no fuese por el factor r_0/a , que puede depender tanto de la concentración de electrolito como de las partículas. Esta dependencia es una de las diferencias claves con la condensación de Manning. Además, Belloni señala que cuando se eleva notablemente la concentración de electrolito en el medio o la concentración de partículas (si se prefiere, la fracción de volumen) el *plateau*, que ha servido para distinguir cuáles son los contraiones condensados, deja de estar tan bien definido. Esto sugiere que el modelo de condensación que se analiza en este trabajo funciona

mucho mejor para concentraciones salinas y de partículas bajas. Obsérvese ahora en la figura 8.2 que el punto de inflexión que aparece para el ejemplo con $Z=1260$ electrones/partícula que se propone presenta una ordenada del aproximadamente 0.7. Esto viene a decir que en ese caso el 70% de los contraiones pueden considerarse condensados (y neutralizan por tanto la misma proporción de carga superficial). Lo llamativo, no obstante, es que esos contraiones pueden encontrarse a distancias relativamente lejanas de la superficie de la partícula, pues el punto de inflexión presenta una abscisa del orden de 2 veces el diámetro. El fenómeno de condensación no tiene nada que ver, de acuerdo con este modelo, con una adsorción sobre la superficie.

Antes de comentar otros modelos, conviene mencionar una característica de éste. Aunque para los ejemplos de la figura 8.2 se ha empleado un sistema a dilución finita y en ausencia de electrolito adicional, este modelo se puede aplicar también a sistemas en dilución infinita (partícula aislada) y con cierta concentración de electrolito (con la limitación antes mencionada).

Roberts y Osteryoung han propuesto una teoría de condensación basada en un modelo de celda y muy similar a la expuesta (*Roberts et al. 1998, Aoki et al. 1998*). En realidad, la diferencia más importante entre ambas es la definición de la distancia de corte r_0 que distingue los iones condensados de los no condensados. De acuerdo con estos autores, r_0 vendría dada por la distancia a la que la concentración *local* de contraiones iguala la concentración media en la celda

$$\rho_+(r_0) = \langle \rho_+(r) \rangle \quad (7)$$

Un ejemplo de cómo se comporta la función $\rho(r)$ (convenientemente normalizada) y del cálculo de r_0 para uno de los casos estudiados anteriormente (el de $Z=1260$) se muestra en la figura 8.3.

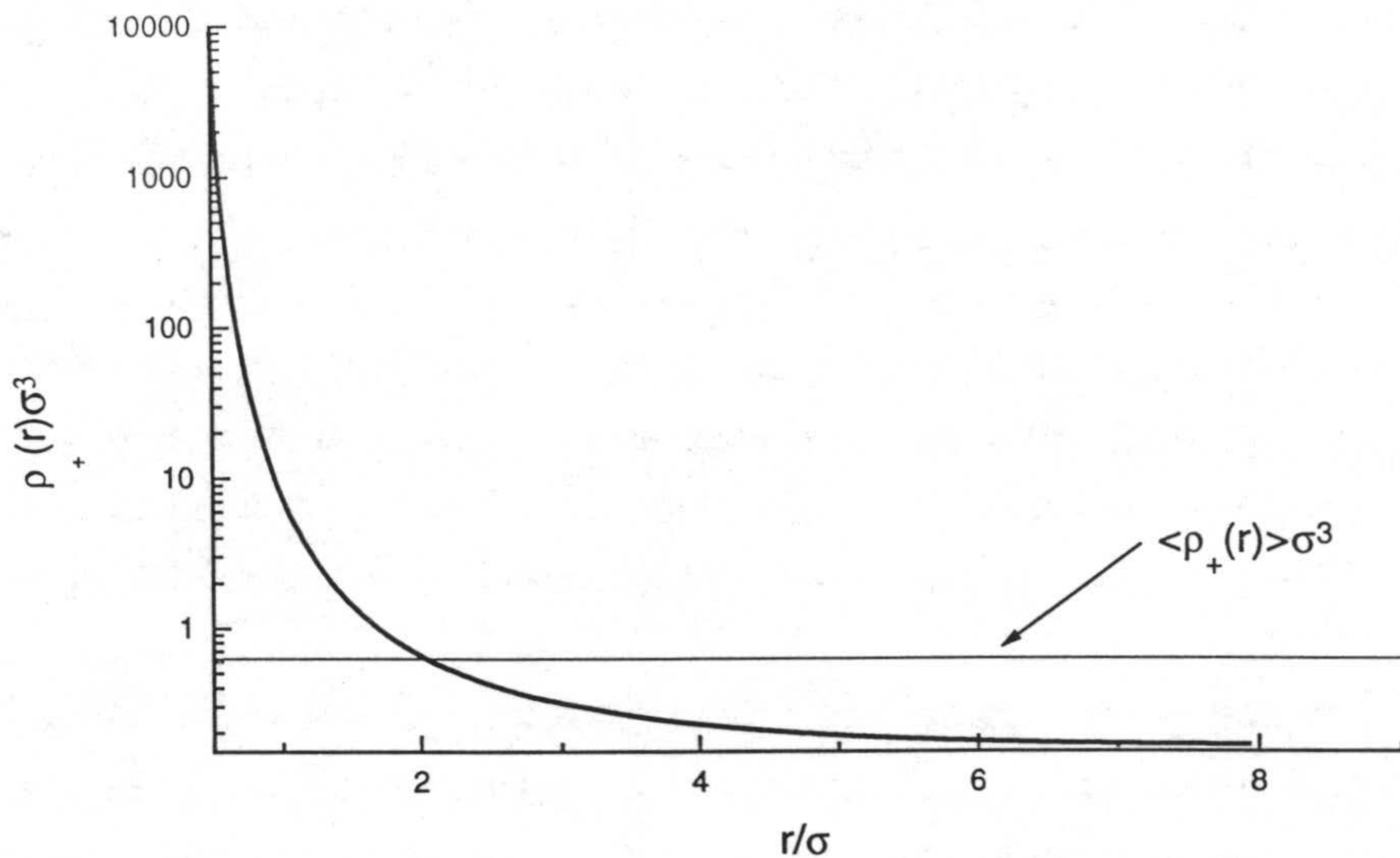


Fig 8.3. Concentración local de contraiones (normalidad por σ^3) vs. r/σ para un látex de $\sigma=62.1$ nm en una dispersión completamente desionizada de $2.0 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. En la figura también se indica el valor de la concentración media.

En esta figura se aprecia algo que se ha mencionado repetidas veces en esta tesis: la concentración local de contraiones en las proximidades de la partícula es mucho más grande (varios órdenes de magnitud) que la que se tiene lejos de ella. Obsérvese como según este modelo, el valor de r_0 vuelve a estar en torno a dos veces el diámetro. Pero en este sentido, estos autores defienden en sus trabajos que es posible una considerable inmovilización de los contraiones que se encuentran por debajo de r_0 como consecuencia de la fuerte interacción electrostática que sufren por parte de la partícula coloidal. Como prueba experimental de esta inmovilización tratan de estimar los coeficientes de difusión de los contraiones mediante varias técnicas experimentales.

Por último, se hará referencia al modelo propuesto por Levin y col., que se basa en un criterio termodinámico (Levin et al. 1998). Éstos investigadores consideran el caso de una dispersión formada por partículas coloidales con una carga Z (en una concentración finita) y los contraiones

que neutralizan su carga. Se admite la posibilidad que los contraiones *condensen* sobre las partículas. En principio, se puede suponer que el número n de ellos que condensan no tiene que ser el mismo para cada partícula, y se puede calcular la forma en que se distribuye este parámetro. Sin embargo, los cálculos son mucho más sencillos si se supone un sólo valor representativo de n y se comprueba que este valor coincide prácticamente con el valor medio de la distribución. En cualquier caso, para determinarlo lo que se hace es calcular la energía libre (por unidad de volumen) de todo el sistema, que resulta ser suma de cuatro términos. Tres de ellos corresponden a las interacciones electrostáticas partícula-partícula, partícula-contraión y contraión-contraión. El cuarto tiene un origen entrópico. También merece la pena señalar que los autores describen la distribución de contraiones en torno a una partícula mediante una ecuación de Poisson-Boltzmann *linealizada*, ya que la no-linealidad puede ser introducida en la teoría mediante la formación de los agregados (partícula+ n contraiones condensados). Además, esta aproximación permite importantes simplificaciones en los cálculos.

8.2. ¿Predicen los modelos de condensación las cargas efectivas?

Los tres modelos de condensación presentados serán examinados ahora tratando de predecir los valores de cargas efectivas que se obtuvieron mediante experiencias de dispersión de luz. Pero antes, conviene averiguar cómo se comporta la carga que muestran las partículas cuando se tienen en cuenta los contraiones que condensan (Z^*) en función de la carga Z de las partículas en las condiciones en las que ocurre la formación de estructuras. Para eso se muestran en la figura 8.4 la curvas Z^* vs. Z que predicen los tres modelos para un sistema como los que se han estudiado en este trabajo: un látex de 81.4 nm, en una dispersión completamente desionizada cuya concentración es $5.7 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Para las tres teorías, se observa una primera región de cargas pequeñas en las que Z^* crece proporcionalmente

con Z . Para cargas mayores, aparece la saturación. La carga de *post-condensación* Z^* apenas aumenta aunque Z lo haga de manera notable.

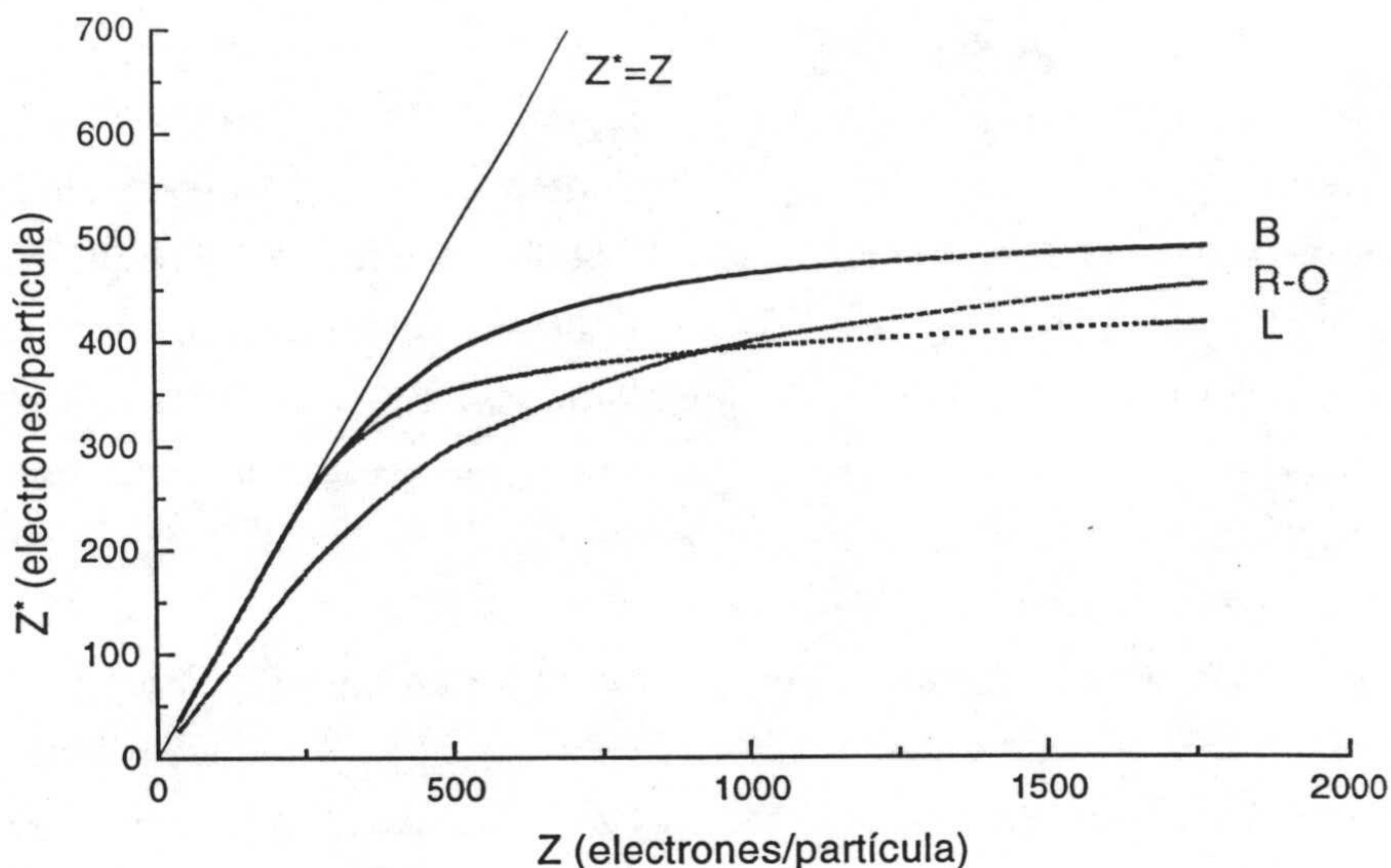


Fig 8.4. Curvas de condensación $Z^*(Z)$ que predicen los modelos de Belloni (O), Levin et al. (L) y Roberts-Osteryoung (R-O) para un látex de 81.4 nm en una suspensión desionizada con una concentración de $5.7 \cdot 10^{12}$ partículas/ml.

También se comprueba como en el caso de los modelos propuestos por Belloni y Levin *et al.* (en lo que sigue se hará referencia a estas teorías como B y L respectivamente) se satisface que $Z^* = Z$ en la región de cargas pequeñas, algo que no se observa en el caso de la teoría de Roberts-Osteryoung (R-O de ahora en adelante). Por una parte, esto significa que los modelos B y L satisfacen una de las características que se espera en una teoría de condensación: que exista una carga umbral por debajo de la cual ese fenómeno no se manifieste (y que en el ejemplo que se ha expuesto sería del orden de 200 electrones/partícula). Para la teoría R-O no existe tal carga, pues incluso en el caso en que ésta tiende a cero, se observa una reducción en Z^* con respecto a Z (como se aprecia en la figura 8.4). Pero además, esto sugiere que la elección de la distancia de corte r_0 (que separa los iones que

condensan de los que no condensan) que propone el modelo B es mucho más acertada que en el caso de R-O.

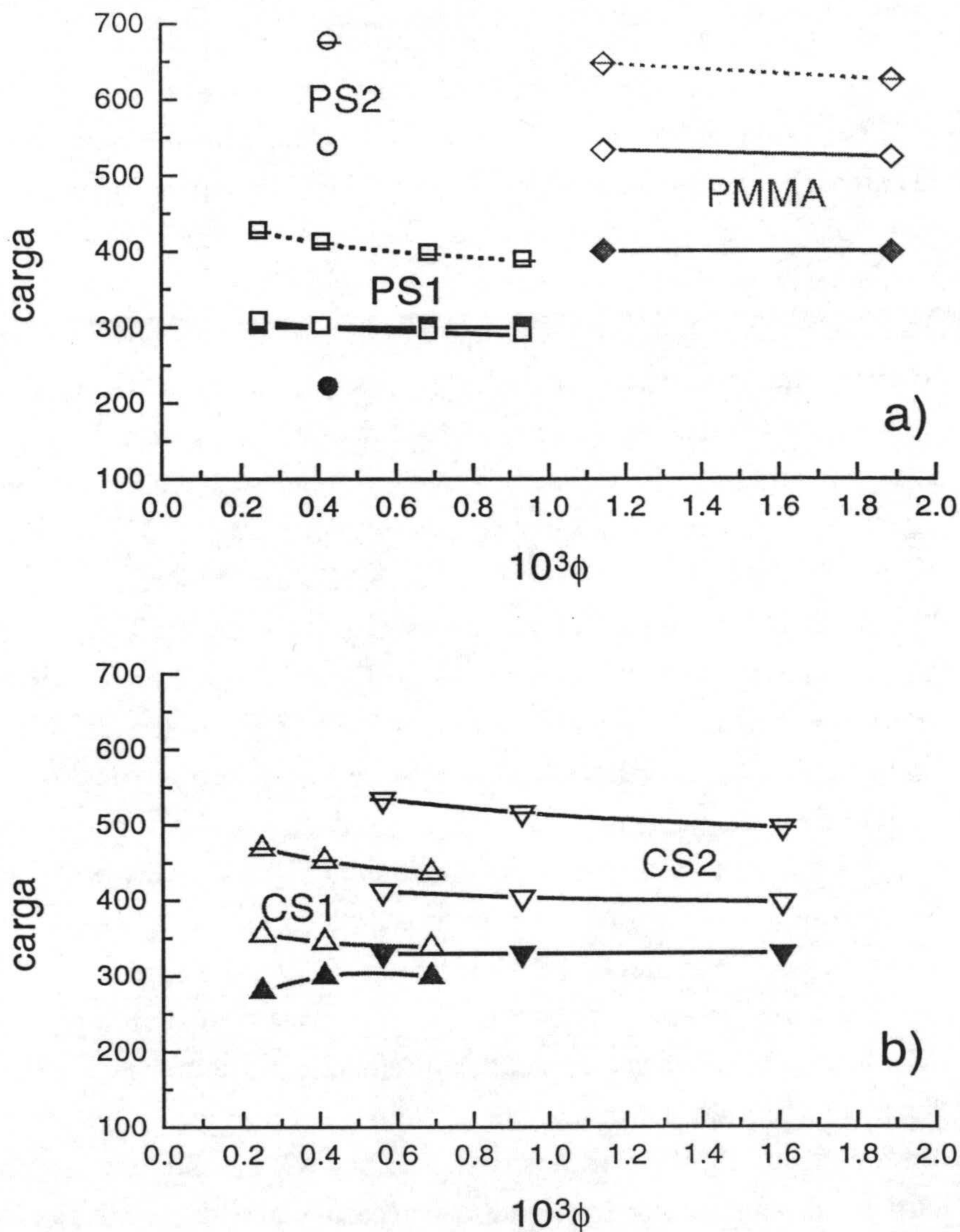


Fig 8.5. Comparación de cargas efectivas (símbolos rellenos) y cargas de post-condensación obtenidas a partir de los modelos de Belloni (símbolos huecos tachados) y Levin (símbolos huecos) para las muestras estudiadas en medio acuoso. En todos los casos se ha supuesto regulación de la carga (Todas la cargas se expresan en electrones/partícula).

Además de eso, resulta llamativo el parecido que estas curvas guardan con las que se obtienen mediante renormalización (especialmente para las teorías B y L). Eso pone de manifiesto que aunque estos dos tipos de modelos no se desarrollen a partir de las mismas ideas exactamente, ambos tienen como causa la fuerte acumulación de contraiones en las proximidades de la superficie de la partícula (tal y como se sugería en el mismo trabajo de Alexander). Este parecido puede llegar incluso a ser cuantitativo. Por ejemplo, para el caso que se ha estudiado en la figura 8.4, el modelo de Alexander predice una carga de saturación cercana a los 500 electrones/partícula (compárese con la curva B). Sin embargo, ese acuerdo no tiene que producirse en todos los casos. Al aumentar la fracción de volumen de las muestras pueden aparecer diferencias entre las predicciones de la renormalización y la condensación como se puede comprobar en un trabajo de revisión de estos conceptos (*Belloni 1998*).

Conviene ahora averiguar si las teorías de condensación son capaces de predecir las cargas efectivas que se han determinado a partir de experiencias de dispersión de luz. En la figura 8.5 se comparan (en función de la fracción de volumen) los valores de Z_{ef} con los de Z^* obtenidos mediante L y B para las muestras que se estudiaron en medio acuoso. El modelo R-O no se ha empleado porque produce resultados que se encuentran muy próximos a los que se tienen mediante alguna de las otras dos teorías (véase figura anterior). Además, se ha tenido en cuenta la crítica que se le ha hecho antes. En general, las dos teorías (L y B) sobrestiman las cargas efectivas, aunque las predicciones de Z^* que hace L están más próximas a Z_{ef} . Pero lo que más destaca es que las diferencias entre ambos valores parecen depender bastante del tamaño del sistema, al igual que se encontró para la renormalización. Así, para los látex PS1 y CS2, las diferencias entre ambas cargas no son muy importantes. En particular, las predicciones que la condensación L hace son excelentes. Por contra, para los látex de mayor tamaño las discrepancias entre Z^* y Z se vuelven más grandes, y es notable la que se tiene para el PS2 (el látex más grande).

Con respecto a las cargas efectivas que se tienen en medios no acuosos, la condensación pronostica de nuevo un comportamiento muy similar al de la renormalización. En particular, falla cuando se intenta explicar la constancia de la carga efectiva para las mezclas metanol-agua debido a que los tres modelos predicen que Z^* debe disminuir con la constante dieléctrica del medio.

¿Qué se podría hacer para mejorar estos resultados? Una de las opciones podría ser incluir las correlaciones ion-ion (que cuando se trabaja con la ecuación de Poisson-Boltzmann se consideran despreciables), ya que algunos trabajos señalan que su efecto podría ser considerable sobre los valores de cargas Z^* que se calculan (*Groot 1991*). Podría darse el caso, según se demuestra con simulaciones Monte Carlo, en el que la curva $Z^*(Z)$ exhibiera un máximo de manera que para cargas muy altas, la carga de post-condensación fuese extremadamente pequeña. Sin embargo, este efecto sería apreciable sólo para sistemas en los que el tamaño de partícula es comparable con la longitud de Bjerrum. Pero para los látex de este trabajo se tiene que el cociente L_B/a es muy pequeño, luego no ha de esperarse ese comportamiento tan peculiar.

Se discutirá ahora el efecto que podría tener cierta contaminación iónica sobre el cálculo de Z^* . Como no ha sido posible estimar ni la concentración ni la naturaleza de estas impurezas, se supondrá que se trata de iones monovalentes cuya fuerza iónica es de $1 \cdot 10^{-6}$ M. Así se tiene, a modo de ejemplo, que para la muestra 1 el valor de Z^* que se obtiene mediante el modelo B pasa de 395 a tan sólo 385 electrones/partícula cuando se consideran estas impurezas. Evidentemente, esta mejora no es muy significativa. Pero ha de recordarse que el hecho de que se ha supuesto que las impurezas son electrolito 1:1. Si se considera la posibilidad de que haya también contraiones de valencia 2, la situación podría cambiar. Se sabe que estos contraiones tienen una fuerte tendencia a condensarse en las proximidades de la superficie de la partícula. Esta tendencia aumenta muy rápidamente (y de manera no lineal) con la carga que exhiben las partículas (*Groot 1991*) y es subestimada por la ecuación PB (algo que se he

demostrado mediante simulaciones). Esto podría ayudar a explicar la razón por la que los modelos de condensación fracasan cuanto más grande es la carga de la partícula.

Tampoco se han tenido en cuenta las interacciones *específicas* de estas iones con la superficie de la partícula, y es muy probable que los efectos de éstas sean más intensos al aumentar la carga de los sistemas. Pero esta idea remite a la conclusión que se obtuvo para la renormalización. Entonces, el fracaso se atribuyó al hecho de que al aplicar esta teoría se consideraba que los iones interactuaban con la superficie sólo mediante fuerzas electrostáticas. Todos ellos eran tratados por igual y su distribución más allá de la superficie venía dada simplemente por la ecuación de Poisson-Boltzmann. En las tres teorías de condensación que se están estudiando en este capítulo se utiliza también esta misma hipótesis. Además, las curvas $Z^*(Z)$ tienen características similares a las de renormalización $Z_{ren}(Z)$. Por tanto, no debe extrañar que estos modelos fallen (o acierten) en las mismas situaciones.

8.3. Condensación de contraiones y propiedades electrocinéticas.

Como se mencionó en la introducción, el concepto de condensación no tiene que estar necesariamente ligado al de potencial de interacción (algo que sí ocurre en el caso de la renormalización). Eso hace posible que se pueda aplicar para tratar de justificar ciertas propiedades de transporte en suspensiones muy diluidas. Como ejemplo, se remite al lector interesado a la experiencia que se hizo con un copolímero de ácido acrílico y acrilamida que puede cambiar su carga (*Hoagland 1996, Manning 1998*). Lo que se encontró fue que si no se superaba una cierta densidad de carga lineal (a la que correspondía el valor $\xi=1$), la movilidad electroforética de este polímero aumentaba con su carga. Sin embargo, por encima de este valor la movilidad permanecía constante. Esto se interpretó como una clara evidencia del fenómeno de condensación de Manning.

Como se discutió al final del capítulo 3, la movilidad electroforética permanecía prácticamente constante con el pH para los látex CS1 y CS2, aunque su carga aumentaba de manera notable (véanse figuras 3.14 y 3.20). A la vista de estos resultados surge la siguiente pregunta: ¿podría explicar la condensación la insensibilidad de la movilidad de los látex a la densidad superficial de carga?

Para responder a esa pregunta, conviene disponer de una carga que puede considerarse como *carga efectiva*. En principio, podría pensarse en la carga electrocinéticamente transportada. Sin embargo, ésta se fundamenta sobre una teoría electrocinética mucho más elaborada que los modelos de condensación que se están analizando en este capítulo. Esta es una de las razones por la que se ha preferido utilizar como carga efectiva el siguiente número que se extrae fácilmente de la movilidad

$$Z_s = \frac{6\pi\eta a\mu_e}{e} \quad (8)$$

y cuya interpretación es muy sencilla: es la carga que debería transportar (en ese sentido *efectiva*) una partícula inmersa en un fluido viscoso para que se moviese con la movilidad μ_e al aplicar un campo eléctrico externo ignorando los efectos de la *atmósfera iónica* que la rodea. En otras palabras, se están considerando una partícula puntual sometida a la fuerza eléctrica externa y la viscosa (ley de Stokes). Eso es, en definitiva, equivalente a la teoría de Hückel sobre la movilidad electroforética. Esta elección de carga efectiva es por tanto criticable en muchos sentidos. Sin embargo, la simplicidad de esta expresión recuerda en cierto sentido a la de la idea de condensación, en la que partícula y contraiones son considerados como un todo. En cualquier caso, si se admite que Z^* es el valor que el modelo de Belloni predice para Z_s se puede calcular fácilmente la movilidad de acuerdo con esta teoría. Para calcular los valores de Z^* se procedió de la siguiente manera:

i) En primer lugar se resuelve (numéricamente) la ecuación de Poisson-Boltzmann para una partícula esférica aislada de radio a con carga constante Z . Si se define una distancia normalizada $y \equiv r/a$, esta viene dada por

$$\frac{1}{y^2} \frac{d}{dy} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dy} \right) = (\kappa a)^2 \sinh(\Psi) \quad (9)$$

mientras que la ecuación de contorno se puede escribir como

$$\left(\frac{d\Psi}{dy} \right)_{y=1} = -v\xi \quad (10)$$

ii) En segundo lugar se busca el valor de $y_0 \equiv r_0/a$ que satisface la ecuación (3). Obsérvese que, de acuerdo con las ecuaciones (9) y (10), y_0 depende de κa y de ξ .

iii) Finalmente se aplica la ecuación (6), y se calcula la movilidad mediante (8).

Esto es lo que se ha hecho para látex con tamaños iguales a los del CS1 y CS2, y se muestra también en la figura 8.6, donde se comparan con los valores de movilidad experimentales. Como se puede comprobar, los valores de movilidad que predice el modelo de Belloni son más altos que los que se miden experimentalmente. Esto no debe sorprender dada la forma tan extremadamente sencilla en que se han relacionado los valores de movilidad y carga. Sin embargo se encuentra, salvando esta diferencia de valores absolutos, que de acuerdo con este modelo la movilidad apenas depende del pH (lo que experimentalmente se observa). Esto sería consecuencia de que en ambos casos para todos los valores de pH se tendrían cargas superficiales que estarían en la zona de saturación de las curvas de condensación. Además, el modelo pronostica valores muy parecidos de movilidad para ambos látex, algo que también confirman las experiencias.

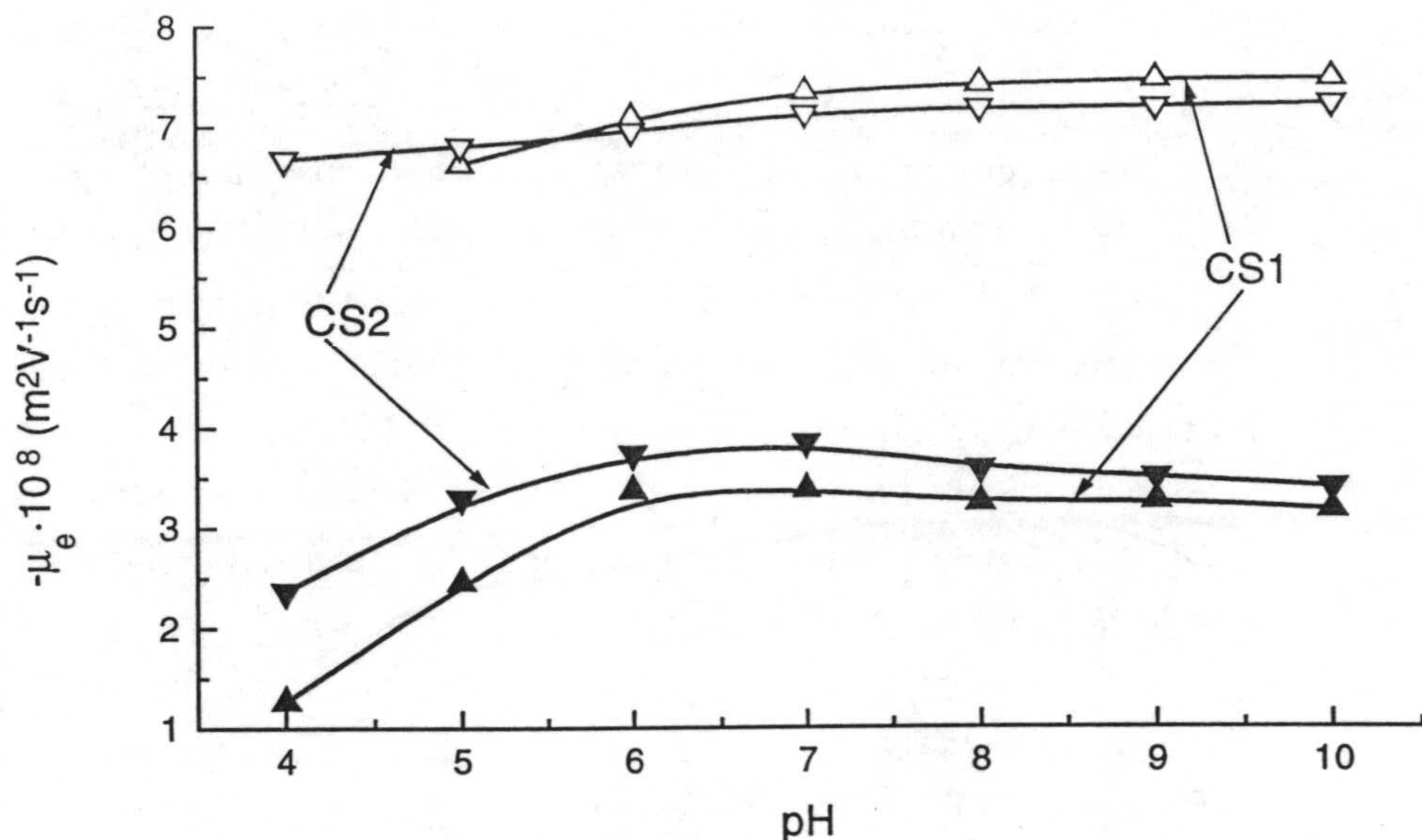


Fig 8.6. Comparación entre las movilidades experimentales (símbolos rellenos) de los látex CS1 y CS2 (en función del pH) y las movilidades que se obtienen a partir de las cargas que predice el modelo de condensación de Belloni y la ecuación (8) (símbolos huecos).

También conviene averiguar que ocurre cuando varía la fuerza iónica. Para eso se tomaron los látex PS1 y PS2 (dado que tanto sus tamaños como sus cargas son diferentes) y se calculó la movilidad que se obtenía a partir de (8) utilizando la carga Z^* (véase figura 8.7). Los valores *teóricos* así obtenidos, que de nuevo resultan ser más grandes que los experimentales, presentan para ambos látex una tendencia a la baja. Este comportamiento se confirma para uno de los látex (PS1), pero es cuestionable para el otro (PS2). Sin embargo, merece la pena llamar la atención sobre el hecho de que los valores de movilidad que el modelo de Belloni predice para ambos látex son muy similares. Si se tiene en cuenta que la carga superficial de uno de ellos es unas cuatro veces la del otro, resulta llamativo que los valores experimentales también se parezcan. Se puede comprobar fácilmente que el modelo de Belloni predice valores de μ_e muy parecidos para los cinco

sistemas estudiados. Esto remite a los resultados que se muestran en la figura 3.15.

Por tanto, como conclusión de este apartado puede decirse que el desacuerdo numérico que se ha encontrado los valores de movilidad experimental y los que predice el modelo de Belloni es difícil de analizar debido a que la elección de Z_s como carga efectiva es, en varios aspectos, criticable. El concepto de condensación que se ha utilizado es tan extremadamente simple que resulta difícil de relacionar con otros más elaborados de la teoría electrocinética. Sin embargo parece ser capaz de explicar ciertos aspectos cualitativos como la insensibilidad de la movilidad con la carga del sistema coloidal.

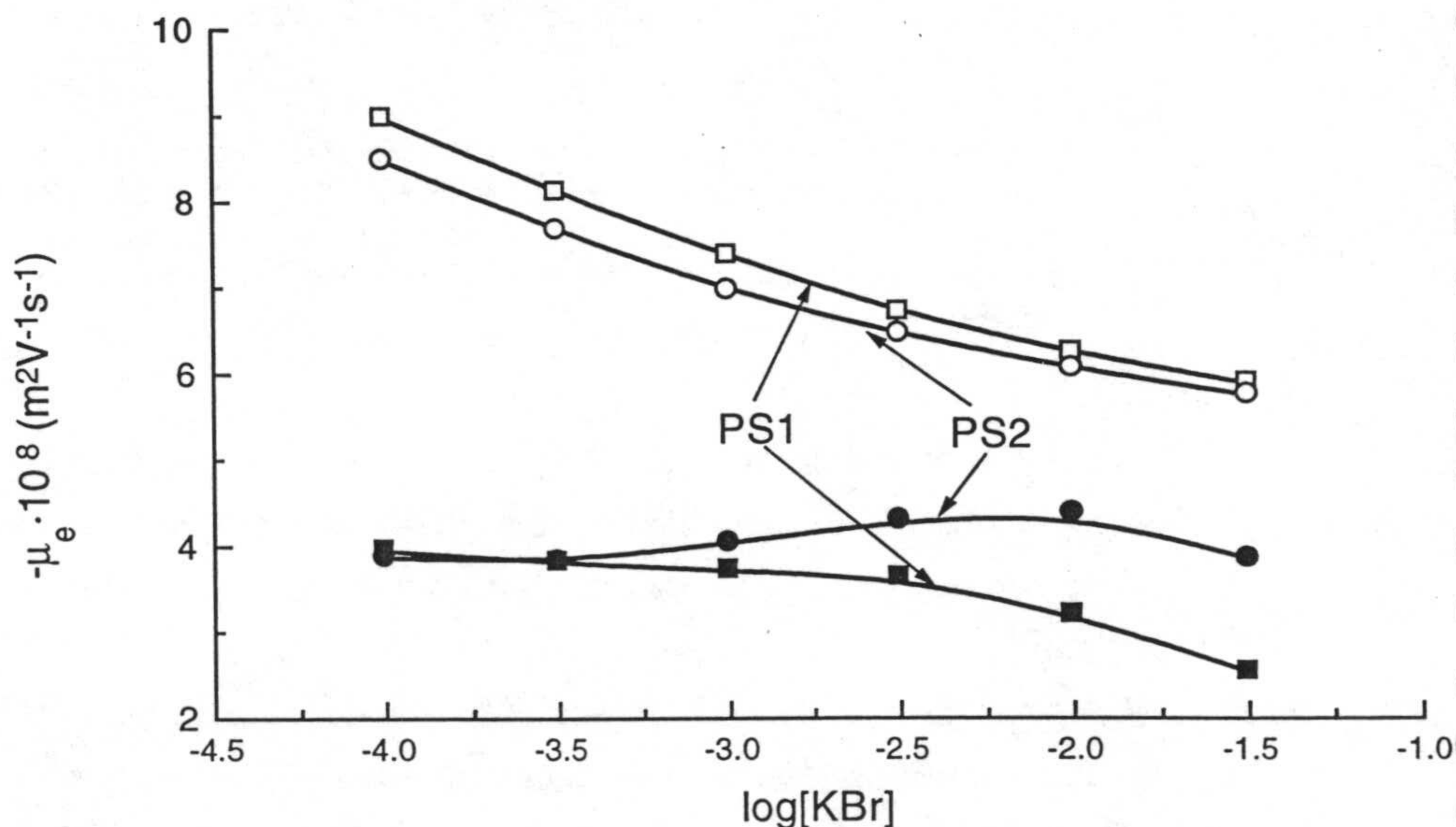


Fig 8.7. Comparación entre las movilidades experimentales (símbolos rellenos) de los látex PS1 y PS2 (en función de la concentración de electrolito) y las movilidades que se obtienen a partir de las cargas que predice el modelo de condensación de Belloni y la ecuación (8) (símbolos huecos).

Apéndice 2: Algoritmo utilizado en la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para una partícula esférica (dilución infinita).

Como se vio en el capítulo 2, la ecuación de Poisson-Boltzmann para una partícula esférica inmersa en el seno de una disolución toma la forma

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \kappa^2 \sinh(\Psi) \quad (1)$$

Si esta partícula mantiene su carga constante (como se ha supuesto en este trabajo) las condiciones de contorno serían

$$\begin{aligned} \Psi(\infty) &= 0 \\ \Psi'(a) &= -\nu \frac{ZL_B}{a^2} \end{aligned} \quad (2)$$

Para resolver esta ecuación por un método numérico de tipo *diferencias finitas* es conveniente realizar el cambio de variable

$$x = \exp\{-\kappa(r - a)\} \quad (3)$$

de manera que la ecuación resultante

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \left(\frac{2}{(\kappa a - \ln x)x} - \frac{1}{x} \right) \frac{d\Psi}{dx} + \frac{\cosh(\Psi)}{x^2} \equiv f(x, \Psi, \Psi') \quad (4)$$

ha de resolverse en el intervalo $[0,1]$ en vez de $[1,\infty[$. Por otra parte, las ecuaciones de contorno quedan como

$$\begin{aligned}\Psi(0) &= 0 \\ \Psi'(1) &= \nu \frac{ZL_B}{\kappa a^2}\end{aligned}\tag{5}$$

Como en la ecuación (4) la función f depende de Ψ , que *a priori* no es conocida, ha de emplearse un procedimiento de aproximaciones sucesivas. Sea w una aproximación a Ψ . Entonces, podría escribirse el siguiente desarrollo en serie

$$\Psi'' = f(x, \Psi, \Psi') = f(x, w, w') + (\Psi - w) f'_\Psi + \dots\tag{6}$$

donde $f'_\Psi \equiv (\partial f / \partial \Psi)_{\Psi=w}$. Por otra parte, si el intervalo $[0,1]$ se divide en $N-1$ intervalos $[x_n, x_{n+1}]$ ($n=1, 2, \dots, N$) de longitud h cada uno de ellos, la derivada segunda de Ψ en cada punto x_n puede aproximarse mediante la conocida expresión de diferencias finitas centradas

$$\Psi'' = (\Psi_{n+1} - 2\Psi_n + \Psi_{n-1}) / h^2 + O(h^2)\tag{7}$$

donde $\Psi_n = \Psi(x_n)$. De esta manera se tiene un conjunto de $N-2$ ecuaciones de la forma

$$a_n \Psi_{n-1} + b_n \Psi_n + c_n \Psi_{n+1} = d_n\tag{8}$$

donde $n=2, 3, \dots, N-1$ y

$$\begin{aligned}a_n &= 1 \\ b_n &= -(2 + f'_\Psi h^2) \\ c_n &= 1 \\ d_n &= [f - w(x_n) f'_\Psi] h^2\end{aligned}\tag{9}$$

Las ecuaciones de contorno se escribirían ahora como

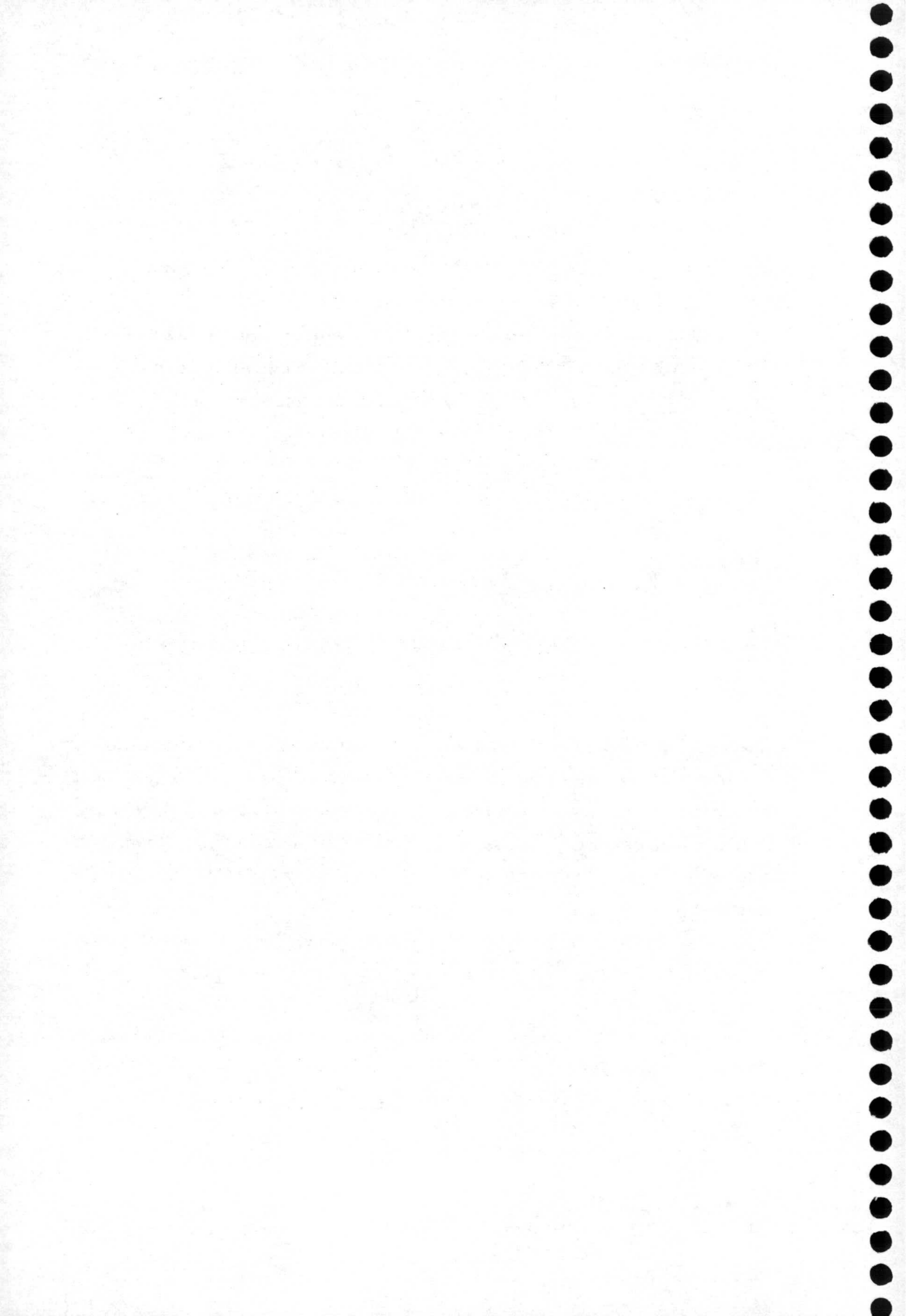
$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0 \\ \Psi_N - \Psi_{N-1} &= v \frac{ZL_B}{\kappa a^2} h - \frac{\Psi''(x_N)}{2} h^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Para la obtención de esta última expresión, se ha de desarrollar la función Ψ en torno a x_N hasta términos de orden h^2 , y tener en cuenta la condición de contorno (5) después. A partir de (10) se puede escribir que

$$\begin{aligned} a_N &= -2 \\ b_N &= 2 + f_\Psi' h^2 \\ c_N &= 0 \\ d_N &= 2v \frac{ZL_B}{\kappa a^2} h - (f - f_\Psi' w_N) h^2 \\ a_1 &= c_1 = d_1 = 0 \\ b_1 &= 1 \end{aligned} \quad (11)$$

Las ecuaciones (8) y (10) constituyen juntas un sistema lineal de ecuaciones de dimensión N cuya solución es el conjunto $\{\Psi_n\}_{n=1,\dots,N}$. El problema diferencial se ha transformado por tanto en un problema algebraico. No debe olvidarse sin embargo, que se está resolviendo la ecuación mediante un sistema iterativo. El siguiente paso sería tomar $w_n = \Psi_n$ (con $n=1, 2, \dots, N$) y repetir el procedimiento.

Para calcular la solución del sistema lineal de ecuaciones puede emplearse cualquiera de los algoritmos propuestos en los textos de cálculo numérico. Sin embargo, no conviene olvidar que la matriz de coeficientes de dicho sistema es tridiagonal, y existen métodos específicos para ese caso (*Burden y Faires 1985*).



Resumen y conclusiones.

Tal y como se indicó en la introducción, en este trabajo se ha intentado caracterizar de la manera más *sencilla* posible la interacción electrostática entre partículas coloidales en condiciones de muy baja fuerza iónica. Como resultado de una revisión bibliográfica sobre el tema, se optó por utilizar un potencial cuya forma funcional fuese conocida *a priori* (método *directo*) y en el que se utilizasen diversos parámetros ajustables. En el capítulo 2 se mostró como desde 1948 existía una expresión para *esferas* con dobles capas eléctricas muy extensas, conocida como potencial DLVO. Sin embargo, este potencial tenía diversas limitaciones. La más importante era que su validez se restringía a cargas y potenciales superficiales muy pequeños. Sin embargo, diversos trabajos teóricos sugerían que esta forma funcional podía seguir utilizándose más allá de su región de validez si la carga y la longitud inversa de Debye eran utilizados como parámetros *efectivos*, en vez de reales. Al admitir esa posibilidad surgía otra cuestión: ¿se pueden calcular los primeros a partir de los segundos?

Ciertos trabajos experimentales (entre ellos uno del autor de esta tesis) han defendido la posibilidad de utilizar un modelo bastante sencillo de *renormalización* (el de Alexander), con el que se justifica un resultado experimental conocido desde hace tiempo: las cargas efectivas que se encuentran tanto en experiencias de formación de estructuras como en otras en las que el potencial $u(r)$ juega un papel importante son muy pequeñas en comparación con el número de grupos ionizables que se estima mediante valoraciones.

Sin embargo, en este trabajo se ha puesto de manifiesto que la *aplicación* de este tipo de modelos debe ser muy cuidadosa. Para ello se sintetizaron cinco látex de diversas características y se determinaron mediante dispersión de luz los factores de estructura $S(q)$ que caracterizan el orden espacial que tiene lugar en suspensiones diluidas pero desionizadas de estos sistemas. Después se hizo uso del potencial DLVO y de teorías de la

Física del Estado Líquido para poder extraer una carga efectiva de las funciones experimentales anteriormente mencionadas. Tal y como se esperaba, éstas resultaron ser pequeñas en comparación con las cargas que se determinaban mediante valoración. Pero también eran sensiblemente más pequeñas que las que se obtenían a partir de un modelo de renormalización, incluso en el caso en que se tuviera en cuenta la regulación de la carga en las proximidades de la partícula, lo que señala claramente que la carga superficial no era un parámetro adecuado para este tipo de teoría.

A esta misma conclusión se llegó realizando experiencias de formación de estructuras en medios no acuosos, si bien a través de un hallazgo distinto. En este caso lo que se encontró es que para las mezclas metanol-agua con una fracción molar de alcohol $X < 0.3$, la carga efectiva era prácticamente constante, algo muy difícil de justificar cuando se utiliza la carga superficial como parámetro de entrada en la teoría de Alexander.

Pero si esto es así ¿qué carga ha de utilizarse como entrada para obtener la carga efectiva mediante renormalización? En el capítulo 7 se apuntó una posibilidad que conllevaba distinguir en la doble capa eléctrica dos partes separadas por el plano exterior de Helmholtz (PEH): i) una más externa (difusa) en la que se podía aplicar la ecuación de Poisson-Boltzmann; ii) otra más interna, en la que los contraiones estaban parcialmente inmovilizados y por lo tanto neutralizaban gran parte de la carga procedente de los grupos superficiales (en vez de apantallarla). La teoría de la renormalización de Alexander supone que todos los iones se distribuyen según la ecuación de Poisson-Boltzmann. Por tanto, para aplicar esta teoría, habría que utilizar la carga que encierra el PEH.

La razón por la que, en ciertas ocasiones, parece funcionar con éxito el modelo de Alexander reside en las propiedades que presenta la curva de renormalización. Cuando el *plateau* de saturación se alcanza con cargas pequeñas (concentraciones elevadas de partículas, radios pequeños), no importa mucho las diferencias entre la carga difusa y la superficial (siempre que ambas sean lo suficientemente grandes), pues las dos conducen al mismo valor. Pero ese no ha sido el caso de los sistemas de este estudio.

Pero si la carga difusa es muy pequeña, la renormalización no tiene un efecto significativo.

Lamentable, no es nada fácil acceder experimentalmente a un valor muy fiable de carga difusa y los modelos que tratan de calcularla están sujetos a parámetros que tampoco suelen ser fáciles de medir. Por tanto, no resulta sencillo probar de manera directa esta hipótesis. Sin embargo, la caracterización electrocinética de los sistemas empleados aportó información a favor de esta conjetura. A pesar de las aproximaciones que se hicieron para estimar las cargas electrocinéticamente transportadas (Z_{el}) a fuerza iónica muy baja (teoría de O'Brien y White, extrapolación), es bastante notable que éstas guarden cierta relación con las cargas efectivas determinadas a partir de la formación de estructuras: éstas se ordenan para los cinco látex estudiados en la misma forma en que lo hacen las cargas electrocinéticas, y ambas son de un orden de magnitud parecido. Esto no debería sorprender si se admite que Z_{ef} se obtiene renormalizando la carga difusa. En tal caso, tanto Z_{ef} como Z_{el} habrían de ser algo más pequeñas que ese valor.

Otro intento de explicar por qué las cargas efectivas resultaban tan pequeñas fue el de los modelos de condensación para partículas coloidales esféricas, que (a diferencia de la renormalización) no están ligados al concepto de potencial de interacción (puede aplicarse por tanto a partículas supuestamente aisladas). En este trabajo se compararon tres de éstas teorías que han surgido recientemente aprovechando la variedad de sistemas de los que se disponía. Una de las principales conclusiones fue que las mejores predicciones de cargas efectivas se obtenían con los látex más pequeños (algo que también ocurría con la renormalización). En realidad, las diferencias que se encuentran para los látex más grandes también podrían atribuirse al intento de explicar la distribución de contraiones en las proximidades de la superficie de la partícula utilizando sólo las fuerzas electrostáticas (ecuación de Poisson-Boltzmann), sin tener en cuenta otro tipo de interacciones (específicas). Las curvas de condensación presentan características muy similares a las de renormalización, de manera que la saturación se alcanza antes para sistemas con radios más pequeños.

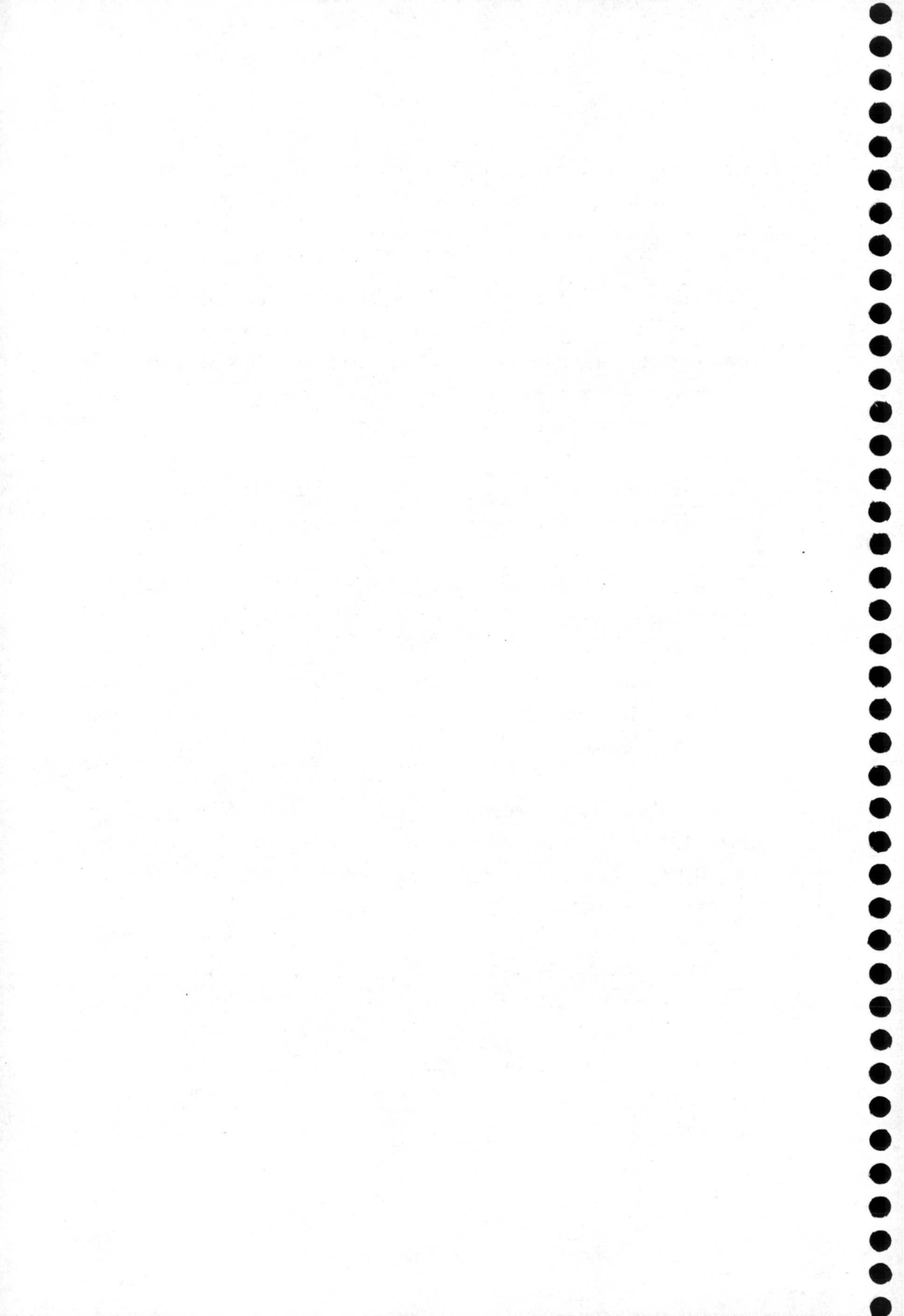
También se intentó justificar la insensibilidad de la movilidad electroforética con ayuda de la condensación. Sin embargo, la aplicación de estos modelos tan recientes no está exenta de ciertos aspectos cuestionables, como por ejemplo la misma definición del fenómeno, que varía según el autor que desarrolla la teoría. A pesar de esto, se llevó a cabo un cierto examen preliminar. Aunque los resultados son bastante mejorables desde un punto de vista numérico, la saturación de la carga que predice esta teoría podría ser la causa de que la movilidad no *sienta* los cambios de densidad de carga de un sistema coloidal.

También ha de recordarse en este resumen el estudio sobre la utilización de la turbidimetría con el objeto de determinar cargas efectivas. Aunque los valores de este parámetro que se obtienen con esta técnica son muy parecidos a los que se extraen mediante dispersión de luz, no son tan fiables, debido a las diferencias de comportamiento con la carga que existen entre el factor de forma integrado y $S(q)$. Sin embargo, la turbidimetría podría emplearse (teniendo en cuenta sus limitaciones) para obtener estimaciones de Z_{ef} en condiciones en que la dispersión estática de luz no es muy apropiada (debido a la absorción del haz, o la dispersión múltiple). En particular, podría valer para concentraciones algo mayores que 10^{13} partículas/ml o si se tuvieran partículas que excedieran los 100 nm de diámetro.

Todo esto se resume a continuación en forma de enunciados concisos, junto con otros resultados puntuales que se han encontrado en este trabajo:

- Es posible el ajuste de factores de estructura (excepto en la región de bajo q) de dispersiones coloidales diluidas a muy baja fuerza iónica utilizando un potencial de *tipo* DLVO, la ecuación de Ornstein-Zernike y la aproximación HNC. Para ello sólo son necesarios dos parámetros ajustables: carga (efectiva) y concentración de partículas.

- Las cargas efectivas que se encuentran en estas experiencias son mucho más pequeñas que el número de grupos ionizables que se determina mediante valoraciones potenciométricas y conductimétricas.
- Si la polidispersidad de la muestra nos es excesivamente alta (mayor del 10%), no es necesario incluirla en los cálculos, ya que la subestimación de las cargas efectivas que conlleva la monodispersidad tampoco es importante. Además, no se justifican las diferencias entre los factores de estructura experimentales y teóricos a bajo q .
- Para las mezclas metanol-agua con $X < 0.3$, la carga efectiva se mantiene prácticamente constante. Eso no ocurre para las mezclas etanol-agua.
- La carga superficial no es un parámetro apropiado para la teoría de la renormalización.
- La condensación de iones funciona aceptablemente bien para los látex más pequeños. Para los sistemas con tamaños más grandes pueden encontrarse diferencias considerables.
- Las dos conclusiones anteriores sugieren que el fallo de los modelos de renormalización y condensación podría estar en la hipótesis por la que todos los iones son tratados por igual (todos obedecen la ecuación de Poisson-Boltzmann).
- Se puede emplear la turbidimetría para la determinación de cargas efectivas de partículas de suspensiones coloidales de condiciones similares a las de este trabajo, aunque son algo más fiables las que se obtienen por dispersión de luz. La turbidimetría resultaría más recomendable cuando se exceden ciertas concentraciones de partículas y/o tamaños.



Referencias y bibliografía.

- Ackerson B.J, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 242.
- Ackerson B.J, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 648.
- Aoki K., Roberts J.M., Osteryoung J.G., *Langmuir* 14 (1998) 4445.
- Apfel U., Grunder R., Ballauff M., *Colloid Polym. Sci.* 272 (1994) 820.
- Apfel U., Hörner K.D., Ballauff M., *Langmuir* 11 (1995) 3401.
- Arora A.K., Tata B.V.R. Sood A.K., Keesavomoorthy R., *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2438.
- Belloni L., *J. Chem. Phys.* 85 (1987) 519.
- Belloni L., *Colloids Surf A.* 140 (1998) 227.
- Beresford-Smith B, Chan D.Y.C., Mitchell D. J., *J. Colloid Interface Sci.* 105 (1985) 216.
- Berne B., Pecora R., '*Dynamic light scattering*', Wiley (1990).
- Bitzer F., Palberg T. Löwen H., Simon R., Leiderer P., *Phys. Rev. E* 50 (1994) 2821.
- Blum E.K., '*Numerical Analysis and Computation: Theory and Practise*', Addison-Wesley (1977).
- Bowen W.R., Jenner F., *Adv. Colloid Interface Sci.* 56 (1995) 201.
- Bratko D., Friedman H. L., Zhong E. C., *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 377.
- Brouwer W. M., *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (1989) 1335.
- Brown J.C, Pusey P.N., Goodwin J.W., Ottewill R.H., *J. Phys. A.* 8 (1975) 3096.
- Burden R.L., Faires J.D., '*Análisis numéricos*', Grupo Editorial Iberoamericana (1985).
- Callejas Fernández J., *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada (1991).
- Candau F., Ottewill, '*An introduction to polymer colloids*', Academic Publishers (1990).
- Carbajal Tinoco M.D., Castro Román F., Araun Lara J.L., *Phys. Rev. E* 53 (1996) 3745.
- Chandler D., '*Introduction to Modern Statistical Mechanics*', Oxford University Press (1987).

- Chu X.L., Nikolov A.D., Wasan D.T., *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 6653.
- Chu X.L., Nikolov A.D., Wasan D.T., *J. Colloid Interface Sci.* 197 (1998) 160.
- Chu X.L., Wasan D.T., *J. Colloid Interface Sci.* 184 (1996) 268.
- Craillat C., Pichot C., Gullot A., *Colloids & Surf.* 56 (1991) 189.
- Crocker J.C., Grier D.G., *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 352.
- Crocker J.C., Grier D.G., *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1897.
- D'Aguanno B., Klein R., *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9924.
- Dalberg P.S., Boe A., Strand K.A., Sikkeland T., *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5473.
- D'Amico I., Löwen H., *Physica A* 237 (1997) 25.
- Das B., Guptabhaya P., *Mol. Phys.* 86 (1995) 1397.
- Dhont J.K.G., *Physica A* 120 (1983) 238.
- Dhont J.K.G., '*An introduction to Dynamics of Colloids*', Elsevier (1996).
- El Gholabzouri O., *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada (1998).
- El Gholabzouri O., Cabrerizo M.A., Hidalgo Álvarez R., *J. Colloid Interface Sci.* 214 (1999) 243.
- Elimelech M., O'Melia C., *Colloids Surf.* 44 (1990) 165.
- Essadam H., Pichot C., Gullot A., *Colloid Polym. Sci.* 266 (1988) 462.
- Evans D.F., Wennerström H., '*The colloidal domain*', Wiley-VCH, Nueva York (1999).
- Evers M., Garbow N., Hessinger D., Palberg T.; *Phys. Rev E* 57 (1998) 6774.
- Finsy R., *Adv. Colloid Interface Sci.* 52 (1994) 79.
- Fushiki M., *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 7445.
- Fushiki M., *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 6700.
- Gisler T., Schulz S.F., Borkovec M., Sticher H., Schurtenberger P., Glendinning A.B, W.B. Russel, *J. Colloid Interface Sci.* 93 (1983) 95.
- González Mozuelos P., Carbajal Tinoco M.D., *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 11074.
- Groot R. D., *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 9191.
- Grürner F., Lehmann W. P., *J. Phys. A: Math. Gen.* 15 (1982) 2847.

- Hansen J.P., Hayter J.B., *Mol. Phys.* 46 (1982) 651.
- Hansen J.P., McDonald I.R., '*Theory of simple liquids*', Academic Press (1986).
- Hansen J.P., Verlet L., *Phys. Rev.A* 184 (1969) 151.
- Härtl, W., Versmold H., Wittig U., *Mol. Phys.* 50 (1983) 815.
- Härtl, W., Versmold H., *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2507.
- Härtl, W., Versmold H., *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 7157.
- Hayter J.B., Penfold J., *Mol. Phys.* 42 (1981) 109.
- Henry D.C., *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 1021.
- Hiemenz P. C., Rajagopalan R., '*Principles of Colloid and Surface Chemistry*', Marcel Dekker Inc., Nueva York (1997).
- Hidalgo Álvarez R., Moleón J.A., de las Nieves F.J., Bijsterbosch B.H., *J. Colloid Interface Sci.* 149 (1992) 23.
- Hidalgo Álvarez R., Martín A., Fernández A., Bastos D., Martínez F., de las Nieves F.J., *Adv. Colloid Interface Sci.* 67 (1996) 1.
- Hiltner P.A., Krieger I.M., *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 2386.
- Hoagland D.A., Smisek D.L., Chen D.Y., *Electrophoresis* 17 (1996) 1151.
- Hribar B., Vlachy V., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3457.
- Hunter R.J., '*Foundations of Colloid Science*' Vol. 1, Oxford University Press (1983).
- Ise N. *Ber. Bunsenges J. Chem. Phys.* 100 (1996) 356.
- Jacobasch H. J., *Die Angew. Makrom. Chem.* 128 (1984) 47.
- Jansen J.W., de Kruif C.G., Vrij A., *J. Colloid Interface Sci.* 114 (1986) 492.
- Khan S., Morton T. L., Ronis D., *Phys. Rev. A* 35 (1987) 4295.
- Kepler G.C., Fraden S., *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 356.
- Levin Y., Barbosa M.C., Tamashiro M.N., *Europhys. Lett.* 41 (1998) 123.
- Linse P., *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3817.
- Löwen H., Hansen J.P., Madden P.A., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 3275.
- Lozada Cassou M., González Tovar E., Olivares W., *Phys. Rev. E.* 60 (1999) R17.
- McQuarrie D.A., '*Statistical Mechanics*', Harper&Row (1976).
- Manning G.S., *J. Chem. Phys.* 51, (1969) 924.

- Manning G.S., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, 909 (1996).
- Medina Loyola M., McQuarrie, D.A., *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 6279.
- Medina Loyola M., Vizcarra Rendón A., *Phys. Rev. A* 32 (1985) 3596.
- Midmore B.R., Hunter R.J., *J. Colloid Interface Sci.* 122 (1988) 521.
- Midmore B.R., Pratt G.V., Herrington T.M., *J. Colloid Interface Sci.* 184 (1996) 170.
- Monovoukas Y., Gast A.P., *J. Colloid Interface Sci.* 128 (1989) 535.
- Nägele G., *Physics Reports* 272 (1996) 215.
- Nieuwenhuis E.A., Vrij, A., *J. Colloid Interface Sci.* 72, (1979) 321.
- Nilsen S.J., Gast A.P., *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 4975.
- O'Brien R.W., White L.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74 (1978) 1607.
- Okubo T., Kiriya K., Nemoto N., Hashimoto H., *Colloid Polym. Sci.* 274 (1996) 93.
- Ortega Vinuesa J.L., *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada (1995).
- Overbeek J.T.G., *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 4406.
- Palberg T., Härtl W., Wittig U., Versmold H., Würth M., Simnacher E., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8181.
- Palberg T., Kottal J., Bitzer F., Simon R., Würth M., Leiderer P., *J. Colloid Interface Sci.* 169 (1995) 85.
- Palberg T., Mönch W., Bitzer F., Piazza R., Bellini T., *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 4555.
- Patey G. N., *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5763.
- Peula J.M., *Tesis doctoral*, Universidad de Granada (1995).
- Petsev D.N., Denkov N.D., *J. Colloid Interface Sci.* 149 (1992) 329.
- Poon W., Pusey P., Lekkerkerker H., *Physics World* April (1996) 27.
- Prost J., Rondelez F., *Nature* 350 (suplemento) (1991) 11.
- Quesada Pérez M., Callejas Fernández J., Hidalgo Álvarez R., *Progr. Colloid Polym. Sci.* 104 (1997) 104.
- Quesada Pérez M., Callejas Fernández J., Hidalgo Álvarez R. *J. Colloid Interface Sci.* 206 (1998) 354.
- Quesada Pérez M., Callejas Fernández J., Hidalgo Álvarez R. *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6025.

- Rajagopalan R., Hirtzel C.S., *J. Colloid Interface Sci.* 118 (1987) 422.
- Rajagopalan R., *Langmuir* 8 (1992) 2898.
- Rajagopalan R. *Wat. Sci. Tech.* 27 (1993) 117.
- Rajagopalan R. Rao S., *Phys. Rev. E* 55 (1997) 4423.
- Reatto L. Levesque D., Weiss J., *Phys. Rev.A* 33 (1986) 3451.
- Roberts J.M., O'Dea J.J., Osteryoung J.G., *Anal. Chem.* 70 (1998) 3667.
- Roberts J.M., Sierzputowskagracz H., Stejskal E.O., Osteryoung J.G., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7735.
- Rogers F.J., *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 6272.
- Rogers F.J., Young D.A., *Phys. Rev.A* 30 (1984) 999.
- Röhm E.J., Hörner K.D., Ballauff M., *Colloid Polym. Sci.* 274 (1996) 732.
- Rouw W., Vrij A., de Kruif C.G., *Colloid Surf.* 31 (1988) 299.
- Ruckenstein E., *Adv. Colloid Interface Sci.* 75 (1998) 169.
- Russel W.B., Scales P.J., Mangeldorf C., Underwood S.M., *Langmuir* 11 (1995) 1112.
- Russel W.B., Saville D.A., '*Colloidal dispersions*', Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- Salgi P., Guérin J.F., Rajagopalan R., *Colloid Polym. Sci.* 270 (1992) 785.
- Salgi P., Rajagopalan R., *Adv. Colloid Interface Sci.*
- Schaefer D.W., *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3980.
- Schmitz K.S., *Langmuir* 13 (1997) 5849.
- Schumacher G.A., van der Ven T.G.M., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 83 (1987) 75.
- Seebergh J.E., Berg J.C., *Colloids Surf. A.* 100 (1995) 139.
- Semenikhin N.M, Dukhin S.S., *Kolloidnyi Z.* 37 (1975) 1123.
- Senatore G., Blum L., *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2676.
- Sesé Sánchez L.M., Criado-Sancho M., '*Termodinámica Química Molecular (Volumen 2)*', UNED (1990).
- Sogami I., Ise N., *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6320.
- Spalla O., Belloni L., *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 2515.
- Springer J.F., Pokrant M.A., Stevens F.A., *J. Chem. Phys.* 84 (1989) 343.
- Stevens K.J., Falk M.L., Robbins M.O., *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 5209.

- Tata B.V.R., Ise N., *Phys. Rev. B* 54 (1996) 6050.
- Tata B.V.R., Yamahara E., Ise N., *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 2660.
- Toth G., *Chem. Phys. Lett.* 269 (1997) 413.
- Tuin G., Senders J. H. J. E., Stein H.N., *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 522.
- van Roij R., Hansen J.P., *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3082.
- Vanajakshi C., Thompson K.W., Black D.C., *J. Comput. Phys.* 84 (1989) 343.
- Verdegan B.M., Anderson M.A., *J. Colloid Interface Sci.* 158 (1993) 372.
- Versmold H., Wittig U., Härtl W., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 9937.
- Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G., 'Theory of the Stability of Lyophilic Colloids', Elsevier (1948).
- Voegtli L.P., Zukoski C.F., *J. Colloid Interface Sci.* 141 (1991) 79.
- Vorwerg L., Antonietti M., Tauer K., *Colloids Surf. A* 150 (1999) 129.
- Wagner N.J., Krause R., Rennie A.R., D'Aguanno, Goodwin J., *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 494.
- Walz J.Y., Sharma A., *J. Colloid Interface Sci.* 168 (1994) 485.
- Weast R.C., 'CRC Handbook of Chemistry and Physics', edición 63, CRC Press, Florida (1982).
- Weiss A., Pötschke D., Ballauff M., *Acta Polymer.* 47 (1996) 333.
- Weiss J. A., Larsen A. E., Grier D. G., *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 8659.
- Weng L.T., Bertrand P., Stone-Masui J.H., Stone W.E.E., *Langmuir* 13 (1997) 2943.
- Wu J., Brakto D., Prausnitz M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95 (1998) 15169.
- Xu R., *Langmuir* 14 (1998) 2593.
- Zerah G., *J. Comput. Phys.* 61 (1985) 280.
- Zimel R., Lagaly G., *Colloids Surf.* 22 (1987) 225.
- Zukoski C.F., Saville D.A., *J. Colloid Interface Sci.* 114 (1986) 32.
- Zwetsloot J.P.H., Leyte J.C., *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 362.