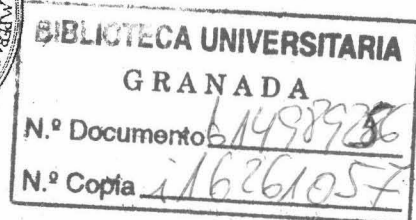
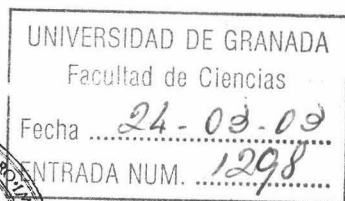


T 9/15

Aplicación de la
Termodinámica Estadística
a la adsorción de copolímeros
en la interfase sólido/líquido.
Comparación con resultados
experimentales



Ana Belén Jódar Reyes

Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides
Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada

Tesis Doctoral
Granada, 2003

Índice general

1. Introducción.	1
2. Caracterización de las superficies y moléculas anfifílicas.	9
2.1. Introducción.	11
2.2. Sistemas coloidales modelo.	13
2.2.1. Síntesis	13
2.2.2. Limpieza	15
2.2.3. Tamaño y polidispersidad	16
2.2.4. Densidad superficial de carga (σ_o)	21
2.3. Caracterización de los tensioactivos empleados.	31
2.3.1. Tensioactivo aniónico (NaDBS)	35
2.3.2. Tensioactivo catiónico (DB)	44
2.3.3. Tensioactivos no iónicos (Triton X-100 y Triton X-405)	50
2.4. Caracterización del péptido sintético	55
2.5. Resumen.	58
3. Adsorción de cadenas anfifílicas sobre látex. Electrocinética	

y estabilidad de los complejos formados.	63
3.1. Introducción.	65
3.2. Resultados de adsorción sobre látex.	68
3.2.1. Medida de la adsorción	69
3.2.2. Tensioactivo NaDBS (-)	70
3.2.3. Tensioactivo DB (+)	75
3.2.4. Comparación entre tensioactivos	79
3.2.5. Tensioactivos no iónicos: Triton X-100 y Triton X-405	80
3.2.6. Péptido	85
3.3. Desorción por dilución.	89
3.4. Comportamiento electrocinético de los complejos.	90
3.4.1. Movilidad en función del grado de recubrimiento.	92
3.4.2. Movilidad en función de la concentración de electrolito	96
3.5. Resultados de estabilidad de los complejos.	103
3.5.1. Concentraciones inferiores a la CMC	107
3.5.2. Concentraciones superiores a la CMC	112
3.6. Estudio del potencial de deplexión.	119
3.7. Resumen.	127
4. Estudio teórico de la adsorción de tensioactivos	133
4.1. Introducción.	135
4.2. Base de la teoría: Modelo de Scheutjens y Fleer.	139
4.2.1. Origen del tratamiento termodinámico-estadístico.	139
4.2.2. Formulación del modelo.	146

4.2.3.	Obtención de las fracciones de volumen de segmentos.	149
4.2.4.	Cálculo de la isoterma de adsorción.	159
4.3.	Extensión de la teoría SCF a copolímeros: 1D-SCF-A	159
4.3.1.	Determinación de la fracción de volumen de segmentos	160
4.3.2.	Método computacional	165
4.4.	Determinación de la CMC mediante la teoría 1D-SCF-A. . .	165
4.5.	Aplicación de la teoría 1D-SCF-A a la adsorción de tensioac- tivos no iónicos sobre superficies hidrofóbicas	172
4.5.1.	Elección de parámetros	173
4.5.2.	Modelo lineal	175
4.5.3.	Modelo ramificado	186
4.6.	Formación de agregados superficiales. Teoría 2D-SCF-A . . .	197
4.6.1.	Teoría 2D-SCF-A	200
4.6.2.	Termodinámica de la adsorción inhomogénea	204
4.7.	Adsorción inhomogénea de tensioactivos no iónicos sobre su- perficies hidrofóbicas	215
4.7.1.	Elección de parámetros	215
4.7.2.	Resultados	215
4.7.3.	Isotermas de adsorción	222
4.8.	Resumen.	233
5.	Conclusiones.	235
A.	Síntesis de los látex empleados	241
B.	Termodinámica estadística y adsorción	249

B.1. Objetivo de la Termodinámica estadística	249
B.2. Conceptos básicos	250
B.3. Deducción de la función de partición	253
B.4. Teorías de red en Termodinámica estadística	255
B.4.1. Adsorbato de Langmuir	256
B.4.2. Subsistemas dependientes	258
B.5. Tratamiento de cadenas de polímero	263
B.5.1. Aplicación de modelos de red	265
C. Método computacional para 1D-SCF-A	269
D. Summary	273
Bibliografía	287



A mi madre

A Alice

A mi familia

Capítulo 1

Introducción.

Comenzamos esta memoria con una introducción en la que se refleja la importancia que hoy en día tiene el estudio del fenómeno de adsorción de polímeros sobre superficies. A continuación se muestran algunos comentarios acerca del contenido de cada capítulo así como de lo que se ha aportado en cada caso para llegar a un mejor entendimiento de los fenómenos físicos implicados en la adsorción.

La adsorción de cadenas moleculares en la interfase sólido/líquido es un fenómeno de gran interés en la actualidad. Los avances en el conocimiento del mismo tienen gran repercusión en diferentes campos como la industria, la medicina o la biología [1].

En la industria, son muchos los procesos que requieren la utilización de dispersiones coloidales que necesitan de sustancias adsorbidas para poder permanecer dispersas y así cumplir con su misión en el proceso. En la industria textil, las dispersiones utilizadas para teñir las fibras [2] o proporcionar resistencia al agua [3], requieren la presencia sobre su superficie de moléculas que garanticen su estabilidad. Esto ocurre también en la fabricación de papel [4], pinturas [5–8], adhesivos y material fotográfico [9]. Tensioactivos y polímeros, tanto orgánicos como inorgánicos, se encuentran en los productos de limpieza [10–12] con el objetivo de que se produzca su adsorción sobre las manchas y sobre los tejidos y aumente la repulsión entre ellos, evitando una nueva deposición de la suciedad manteniendo a estas sustancias separadas en el medio acuoso. En productos cosméticos tan cotidianos como la pasta de dientes, también aparecen como ingredientes ciertos tensioactivos [13, 14], así como en la fabricación de medicamentos [15].

En el procesado de minerales se ha demostrado que la adición de tensioactivos o polifosfatos mejora el pulverizado de minerales [16]. Además, la separación de minerales mediante la adhesión selectiva sobre burbujas de aire se consigue añadiendo moléculas que “hidrofobicen” la superficie de los mismos [17]. Este es el fenómeno conocido como flotación. En la industria petrolífera los polímeros son también empleados para prevenir o retardar la formación de precipitados y su deposición sobre conductos [18].

En tratamiento de aguas se suelen emplear polímeros orgánicos, bien como agentes floculantes (en aguas residuales para eliminar sustancias no deseadas) o como dispersantes para prevenir la formación de precipitados y su deposición sobre tuberías, fenómeno de importancia en sistemas de

congelación o refrigeración. Otros ejemplos de aplicación son la dispersión de pesticidas o dispersión de óxidos magnéticos en la industria electrónica.

Desde el punto de vista biológico, las dispersiones coloidales son empleadas a menudo como modelo para simular el comportamiento de muchos sistemas. Tal es el caso de proteínas o de componentes celulares (mitocondrias). Existe una extensa bibliografía relacionada también con la aplicación de estas dispersiones en la detección y seguimiento de la reacción inmunológica [19-23]. Finalmente también cabe destacar la importancia que para la agricultura y la tecnología de alimentos tienen los fenómenos relacionados con la adsorción de moléculas en sistemas coloidales.

Nuestro interés en esta memoria es el de aportar nuevos conocimientos acerca del comportamiento de cadenas de polímero en la interfase sólido/líquido. Debido a la gran cantidad de cadenas de distintas características empleadas hoy día, hemos elegido cinco sustancias representativas de distintos grupos. Todas ellas poseen la propiedad común de estar compuestas por una parte parcialmente soluble, pero capaz de adsorberse fuertemente a una superficie y una parte altamente soluble que queda sin adsorberse estabilizando al sistema estéricamente. Esta característica las hace ideales para que puedan ser utilizadas como agentes estabilizadores en dispersiones coloidales, ya que garantiza la existencia de una elevada cantidad adsorbida sobre la superficie y buenas condiciones de solubilidad para las cadenas. En este trabajo hemos empleado la palabra **copolímero** para designar a moléculas lineales formadas por monómeros de naturaleza tanto hidrofílica como hidrofóbica. Los copolímeros objeto de estudio en esta Tesis han sido:

- Un tensioactivo aniónico: NaDBS (Dodecibencenosulfonato sódico).
- Un tensioactivo catiónico: DB (Domiphen Bromide o bromuro de dodecildimetil-2-fenoxietil amonio).
- Dos tensioactivos no iónicos: Triton X-100 y Triton X-405.

- Un péptido sintético del mismo tamaño que un polipéptido de interés biológico [24].

La caracterización de estas moléculas es esencial para la posterior interpretación de los resultados de adsorción y de las propiedades que las mismas puedan aportar a la superficie sobre la que se adsorben. En el capítulo 2 de esta Tesis doctoral se ha procurado obtener la máxima información sobre la cadenas de copolímero mencionadas anteriormente. El hecho de que todas ellas posean un anillo aromático en su estructura nos ha permitido emplear la lectura de absorbancia en el UV para poder determinar la concentración de sustancia presente en disolución. Si bien los tensioactivos Triton X-100 y Triton X-405 han sido ampliamente caracterizados por otros autores [54, 55, 61, 62, 84, 115], la escasez de datos sobre los tensioactivos iónicos empleados nos ha llevado a utilizar distintas técnicas disponibles en nuestros laboratorios, como las medidas de tensión superficial o de conductividad de la disolución de tensioactivo, como complementarias al estudio de absorbancia. El diseño del péptido sintético así como las condiciones bajo las cuales puede emplearse para realizar estudios de adsorción del mismo mediante la técnica de espectrofotometría se presentan también en este capítulo.

Para realizar un estudio en profundidad de la adsorción se suelen utilizar superficies sólidas modelo cuyas propiedades deben conocerse perfectamente para que su efecto sobre el proceso en cuestión sea controlado. Para este proyecto se utiliza como sistema modelo una dispersión coloidal de matriz polimérica conocida como *látex*. Se han sintetizado y caracterizado distintos tipos de *látex*, todos ellos de poliestireno, pero con modificaciones en la superficie originadas por la estrategia seguida en la síntesis. Estos resultados también se muestran en el capítulo 2 de esta Tesis.

Para conocer la influencia que sobre el proceso de adsorción tienen, por un lado, las características de la superficie empleada y por otro, las propiedades del tensioactivo, se ha realizado un amplio estudio experimen-

tal de la adsorción de las cadenas presentadas anteriormente sobre los látex. Los resultados obtenidos con estos sistemas modelo pretenden ser de utilidad para aquellos sistemas reales que posean características similares. Un análisis de los resultados obtenidos aparece en la primera parte del capítulo 3.

Tras el análisis de la adsorción resulta imprescindible para el uso posterior de los complejos formados por el tensioactivo y la dispersión coloidal, determinar la estabilidad de dichos complejos. Un completo estudio sobre la estabilidad de complejos látex-Triton X-100 y Triton X-405 puede encontrarse en los trabajos de Romero *et al* [59, 77]. En la segunda parte del capítulo 3 de esta Tesis se ha estudiado la estabilidad de la dispersión de látex para un amplio intervalo de concentraciones de tensioactivo iónico, llegando incluso a concentraciones muy superiores a la necesaria para que comience la formación de micelas, es decir, la Concentración Micelar Crítica (CMC). Se ha analizado tanto el efecto del signo de la superficie y su carga como del tipo de tensioactivo, positivo (DB) y negativo (NaDBS). Datos complementarios sobre los complejos formados se han obtenido mediante medidas de movilidad electroforética. Hay que señalar la importancia de los resultados obtenidos por su interés en la aplicación de tensioactivos iónicos como agentes estabilizadores-desestabilizadores de una dispersión coloidal.

La adsorción de tensioactivos está modelada a menudo con ecuaciones empíricas o semiempíricas que frecuentemente no tienen en cuenta aspectos fundamentales como la longitud de la cadena o interacciones entre las moléculas de tensioactivo o entre tensioactivo y superficie adsorbente. Una opción para superar estas deficiencias es hacer uso de una teoría de campo medio que incorpora los efectos mencionados y que permite predecir la cantidad adsorbida y la conformación de la cadena anfifílica sobre la superficie, así como realizar un estudio termodinámico-estadístico del sistema. Se trata de la teoría *Self-Consistent-Field para Adsorción y/o Aso-*

ciación (SCF-A) [140]. La base de dicha teoría es la conocida como *Self Consistent Field Theory* desarrollada por Scheutjens y Fleer [137, 138], que describe mediante termodinámica-estadística el estado de equilibrio de la región interfacial de moléculas de polímero flexibles y lineales en superficies. Koopal y Ralson [113] introdujeron las interacciones entre partes de la molécula con distinta naturaleza (hidrofóbica e hidrofílica). Formularon las ecuaciones apropiadas, pero las resolvieron para casos límite. Desde entonces se han producido grandes avances en esta teoría gracias principalmente al trabajo realizado en el grupo *Laboratory of Physical Chemistry and Colloid Science* de la Universidad de Wageningen (Holanda). Ellos han aplicado esta teoría tanto al estudio de la adsorción de cadenas cargadas y no cargadas sobre superficies, como a la formación de micelas y membranas [140, 157].

En esta Tesis doctoral hemos querido realizar un análisis teórico de la adsorción de tensioactivos no iónicos de diferente tamaño sobre superficies hidrofóbicas haciendo uso de la teoría SCF-A. Una introducción a esta teoría así como la presentación de nuestros resultados teóricos constituyen el capítulo 4 de esta memoria.

La idea inicial fue diseñar un programa que nos permitiera conocer la cantidad adsorbida, así como la disposición de las moléculas de tensioactivo diseñadas como cadenas lineales en la interfase, introduciendo parámetros cuyos valores fueran coherentes con su significado físico y que explicaran los resultados experimentales de adsorción de Triton X-100 y Triton X-405 adsorción sobre una dispersión de látex de poliestireno. Los resultados nos indicaron que la introducción de parámetros de interacción más realistas en esta teoría para cadenas lineales tenía el efecto de alejar las predicciones teóricas de los resultados experimentales. El modelo lineal resultaba débil a la hora de explicar el comportamiento de nuestros tensioactivos. Con el objetivo de poder avanzar en nuestro trabajo, se realizó una estancia de tres meses en el *Laboratory of Physical Chemistry and Colloid Science* de

la Universidad de Wageningen (Holanda), durante la cual trabajamos en colaboración con el Dr. Frans Leermakers. Fruto de dicha colaboración fue la posibilidad de considerar la existencia de las ramas en la cola hidrocarbonada y el análisis de su efecto sobre los procesos de micelización y adsorción. Estos resultados han sido publicados en *Langmuir* **18** (2002) 8706-8713. Además, se pensó que debido a las características de nuestros tensioactivos, éstos podrían dar lugar a la formación de agregados superficiales. De nuevo en colaboración con el Dr. Leermakers pudimos predecir la formación de este tipo de estructuras mediante la teoría SCF-A, estando publicados los resultados en *Langmuir* **19** (2003) 878-887.

Capítulo 2

Caracterización de las superficies y moléculas anfífilicas.

En este capítulo se muestra una extensa caracterización de los sistemas empleados como superficies adsorbentes, así como de las moléculas anfífilicas que se han usado como adsorbatos, se muestra en este capítulo. Las primeras son partículas coloidales de poliestireno con distintas características superficiales, mientras que los copolímeros o moléculas anfífilicas empleadas han sido: un tensioactivo aniónico (Dodecibencenosulfonato sódico), un tensioactivo catiónico (Domiphen Bromide), dos tensioactivos no iónicos (Triton X-100 y Triton X-405) y un péptido sintético diseñado con el mismo tamaño que otro péptido conocido por su interés biológico.

2.1. Introducción.

Existe un enorme interés en la adsorción de copolímeros (entendidos aquí como moléculas lineales formadas por monómeros de naturaleza tanto hidrofílica como hidrofóbica) sobre superficies, ya que el carácter anfílico de estas sustancias hace que se adsorban en las interfases modificando las características superficiales de las mismas. Tal y como se indicó en la introducción de esta Tesis, su aplicación está ampliamente extendida en el campo industrial, tecnológico, médico y biológico.

Las propiedades de la superficie que actúa como adsorbente, deben ser conocidas para que su efecto sobre el proceso de adsorción pueda ser controlado. Por esta razón, vamos a utilizar como adsorbente un sistema modelo formado por una dispersión coloidal de matriz polimérica conocida como *látex*, que contiene en suspensión partículas perfectamente esféricas. Su tamaño y propiedades se pueden controlar mediante estrategias de *síntesis* y comprobar después con distintas técnicas en lo que se conoce como *caracterización*. Para poder estudiar la influencia de las propiedades superficiales en el proceso de adsorción, se han sintetizado y caracterizado distintos látex.

La adsorción de tensioactivos iónicos y no iónicos sobre partículas de látex, modifica tanto la carga, en el primer caso, como el carácter hidrofóbico superficial, lo que permite controlar la estabilidad coloidal de estos sistemas. A lo largo de esta tesis se han empleado tensioactivos de distintas características, estando las principales resumidas en este capítulo.

Uno de los objetivos de esta Tesis era realizar un estudio preliminar de adsorción de un péptido sintético sobre partículas de látex, diseñado artificialmente por nosotros, que sirviera como base experimental para el estudio de otro péptido de interés biológico. En este sentido, Vergara *et al* [24] han demostrado que ciertos polipéptidos sintéticos de 24 y 25 aminoácidos, modelados de acuerdo con la secuencia de aminoácidos derivados de antígenos del

Tripanosoma Cruzi (protozoo transmitido por insectos) pueden emplearse para desarrollar tests de diagnóstico basados en agregación de partículas de látex. De hecho, estos polipéptidos sintéticos pueden llegar a presentar una reactividad del 91 % frente a muestras infectadas con la enfermedad de Chagas, enfermedad transmitida por chinches que se presenta en zonas de América comprendidas entre los 42° latitud norte y 43° latitud sur. Las principales características del péptido sintético empleado en nuestro estudio se recogen en este capítulo.

2.2. Sistemas coloidales modelo.

Se conoce como *látex de poliestireno* a una dispersión coloidal de matriz polimérica obtenida por polimerización de estireno:

- Una *dispersión coloidal* es un sistema formado por partículas cuyo tamaño oscila entre 1 nm y 1 μm , dispersadas en un disolvente. En el caso del látex, las partículas son de matriz polimérica y el disolvente es agua.
- En nuestro caso el proceso de *polimerización* se ha llevado a cabo en *emulsión* que es un proceso heterogéneo dispersado en agua y sometido a agitación sufre polimerización para producir una dispersión de partículas.

El rasgo principal de estos sistemas es la elevada relación área/volumen que poseen. Por consiguiente, caracterizar un látex consiste en conocer, además del tamaño medio y la distribución de tamaños en la muestra, las propiedades superficiales de las partículas, que están relacionadas con la estructura de la interfase polímero/agua.

2.2.1. Síntesis

Para que se forme el polímero en el proceso de polimerización en emulsión, hacen falta, además del agua, una serie de componentes. Se hace uso de un iniciador, que es capaz de generar radicales libres en la fase acuosa y que es soluble en agua. Suele emplearse también algún tensioactivo para ayudar a formar la emulsión inicial y estabilizar, tanto al sistema reaccionante, como al sistema final. Sin embargo, en este trabajo no se ha hecho uso de estos últimos, ya que podrían quedar restos de tensioactivo en la superficie tras el

proceso de limpieza que influirían en el estudio de la adsorción de otro tipo de moléculas.

Nuestro objetivo es obtener varios sistemas formados por partículas esféricas de poliestireno que difieran en sus características superficiales y cuyo diámetro esté en torno a los 200-300 nm. Esta elección se debe a que a menor tamaño de partícula, mayor es la relación área/volumen, lo cual será muy útil para la realización de estudios de adsorción. Otra característica que se busca en cada uno de estos sistemas es que las partículas posean una distribución de tamaños estrecha, es decir, que sean todas de tamaño similar. En este caso se habla de que el sistema es monodisperso.

El monómero empleado en la síntesis (estireno) es el mismo para cada tipo de látex que hemos sintetizado. La diferencia entre los distintos sistemas vendrá del grupo polar superficial cuya naturaleza dependerá del tipo de iniciador empleado. En este trabajo queríamos disponer de cuatro tipos de látex, cuyos grupos superficiales fueran: **sulfonato**, **hidroxilo**, **carboxilo** y **amidina**. Estos dos últimos sistemas sólo tuvieron que ser limpiados y caracterizados, ya que habían sido sintetizados en nuestro laboratorio por el Dr. Arturo Moncho Jordá, quien los cedió amablemente. Para el resto de sistemas se han utilizado estrategias de síntesis desarrolladas por otros autores [25, 26], introduciéndose algunas modificaciones en la cantidad de iniciador para satisfacer nuestras necesidades de carga y tamaño.

Son varias las razones por las que el estireno se eligió como monómero:

- (a) La síntesis de poliestireno está ampliamente estudiada [27].
- (b) Las partículas obtenidas resultan esféricas y altamente monodispersas, con un índice de refracción que lo hace óptimo para estudios de dispersión de luz [38].
- (c) La superficie de las partículas es hidrofóbica, condición de gran importancia en la adsorción de moléculas anfílicas en dispersiones coloidales

acuosas.

Detalles sobre la síntesis de cada uno de los látex empleados en esta Tesis se muestran en el apéndice A.

2.2.2. Limpieza

Tras el proceso de síntesis, hay que filtrar el producto a través de lana de vidrio, previamente hervida, para eliminar grumos formados durante dicho proceso por una posible polimerización en las gotas de monómero. La limpieza de la dispersión de látex tiene como objetivos por un lado, eliminar impurezas y por otro, permitir que los grupos iónicos superficiales se encuentren en su forma adecuada para que su carga pueda ser después determinada. Es decir, los iones salinos que actúan como contraiones de los grupos cargados enlazados a la superficie de las partículas deben ser reemplazados por iones H^+ ó OH^- . El proceso de limpieza empleado tiene un importante papel en las propiedades finales del látex, ya que sistemas con formulaciones similares pueden presentar diferencias en el número y naturaleza de los grupos funcionales superficiales debido a diferencias en el proceso de limpieza.

Wilkinson *et al* [36] realizaron una interesante revisión sobre la limpieza de coloides poliméricos. La técnica que ellos recomiendan es la siguiente:

- Centrifugación de la muestra, decantación del sobrenadante y redispersión en agua ultrapura. Así se consigue retirar restos de monómero que no ha reaccionado, pequeñas cadenas de polielectrolito y diversos electrolitos disueltos en el medio.
- Cambio de suero (*Serum Replacement*). Con el paso anterior es posible que aún queden aquellas impurezas que estén adheridas más fuertemente a la superficie. Para eliminarlas, se hace pasar un flujo de agua ultrapura por la dispersión, que a su vez es filtrada por una membrana

semipermeable de tamaño de poro inferior al de las partículas de látex, de modo que lo que escapan son las impurezas disueltas. El proceso finaliza cuando la conductividad del líquido que sale del dispositivo sea del mismo valor que la del agua ultrapura.

- Lavado con medio ácido para asegurar el intercambio completo de cationes por H^+ para su eficaz valoración. Este paso se realiza con el mismo dispositivo con el que realizó el paso anterior, pero haciendo pasar un flujo de medio ácido en lugar de agua ultrapura. A continuación se vuelve a lavar con agua ultrapura para eliminar el exceso de ácido añadido.

El método de limpieza que empleamos para nuestros látex fue precisamente el aconsejado por Wilkinson *et al.* Sin embargo, hubo que obviar el proceso de centrifugación para el $Lx(SO_3H)$, debido a su dificultad para sedimentar.

Tras el proceso de limpieza y para evitar la coagulación del sistema por cancelación de la carga de los grupos carboxilo durante el periodo de almacenamiento, se llevó el látex $Lx(COOH)$ a medio básico. El látex $Lx(anfo)$, por el contrario, se llevó a pH ácido para asegurar que la carga del mismo fuera la máxima.

2.2.3. Tamaño y polidispersidad

El diámetro de las partículas se determinó a través dos métodos alternativos:

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Espectroscopía de fotocorrelación (PCS).

Una vez conocida la distribución de tamaños de la muestra, se podrá obtener su índice de polidispersidad. Sólo un látex monodisperso puede ser utilizado como sistema modelo.

Microscopía electrónica de transmisión

Para conocer el diámetro de nuestras partículas, utilizamos un microscopio electrónico de transmisión perteneciente a los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada. Una vez obtenidas las micrografías (figura 2.1), que revelaban la esfericidad de las partículas, se hizo un tratamiento digital de la imagen y mediante un programa informático (*Bolero, AQ system*) diseñado en nuestro grupo de investigación por el Dr. Francisco Galisteo, se realizó un análisis estadístico de los datos. Las micrografías que se muestran en las figuras mencionadas anteriormente no se encuentran a la misma escala. Para obtener resultados fiables es aconsejable realizar una fotografía de un látex patrón en cada una de las escalas utilizadas.

Entre los datos a los que se tiene acceso se encuentran:

$$D_n = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Diámetro promedio en número} \quad (2.1)$$

$$D_w = \frac{\sum_i n_i D_i^4}{\sum_i n_i D_i^3} \quad \text{Diámetro promedio en peso} \quad (2.2)$$

$$D_v = \left(\frac{\sum_i n_i D_i^3}{\sum_i n_i} \right)^{1/3} \quad \text{Diámetro promedio en volumen} \quad (2.3)$$

siendo n_i el número de partículas con diámetro D_i . Conocida la distribución de tamaños de la muestra, el índice de polidispersidad (IPD) se obtiene como:

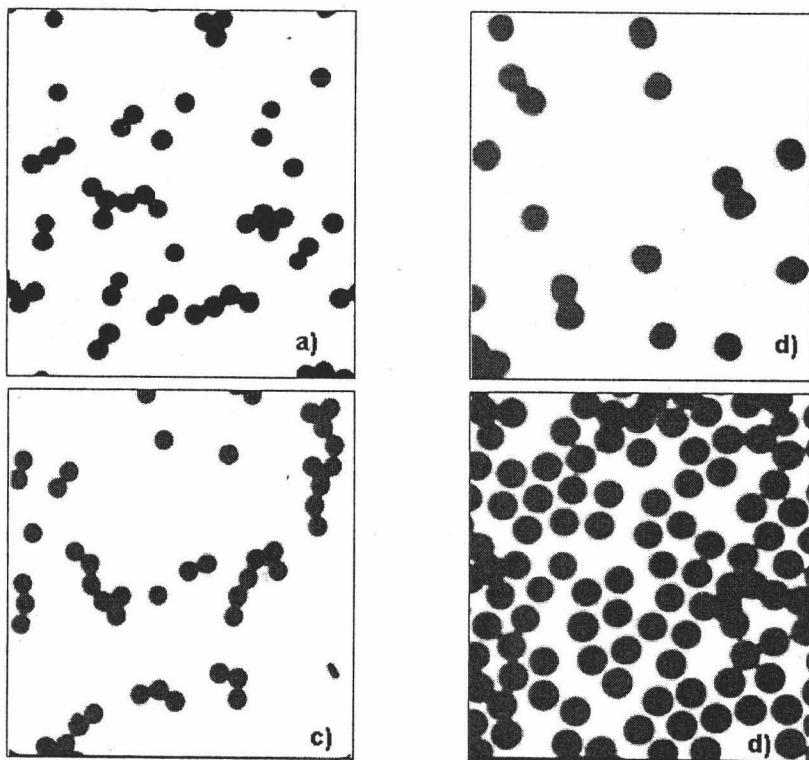


Figura 2.1: Micrografías de las muestras de látex obtenidas mediante TEM: a) $Lx(SO_3H)$, b) $Lx(HEMA)$, c) $Lx(COOH)$, d) $Lx(anfo)$.

$$IPD = \frac{D_w}{D_n} \quad (2.4)$$

Un látex se considera monodisperso si $IPD < 1,05$ [37].

Las distribuciones de tamaño de nuestros sistemas se muestran en la figura 2.2.

El tratamiento estadístico de las mismas nos ha dado como resultado los datos que se muestran en la tabla 2.1.

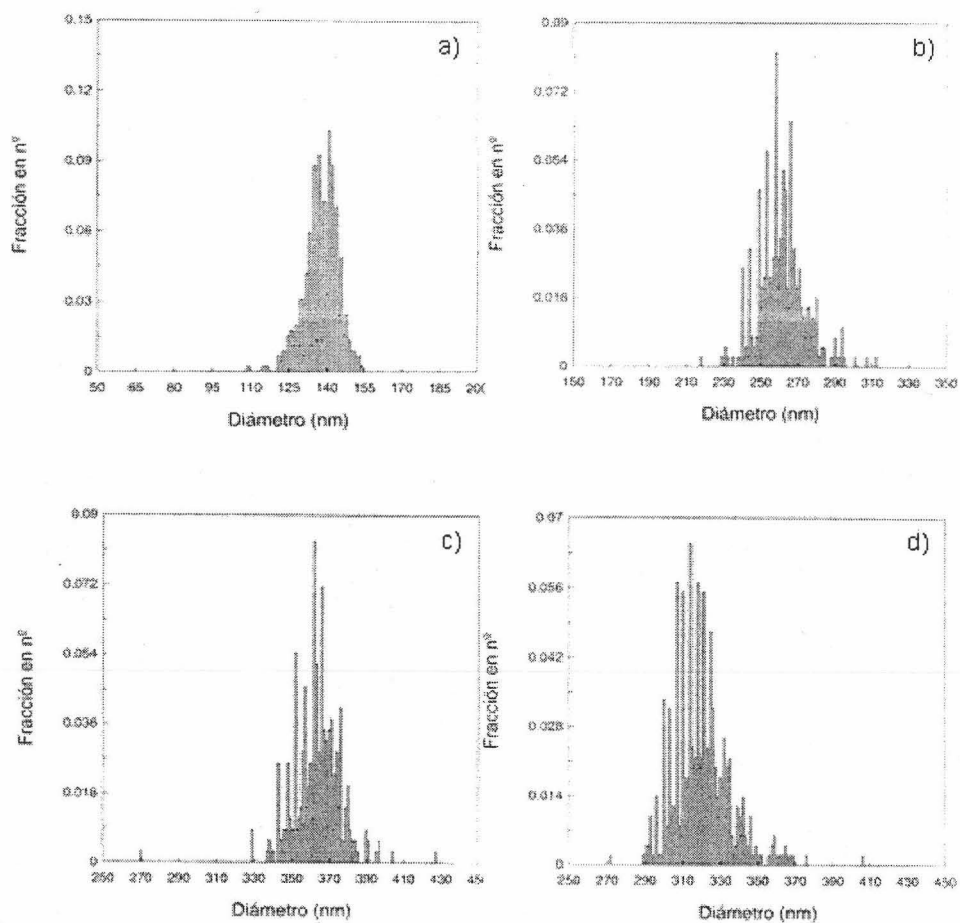


Figura 2.2: Distribución de tamaño de partículas obtenidas tras análisis con *Bolero*: a) $I_x(SO_2H)$. b) $I_x(HEMA)$. c) $I_x(COOH)$. d) $I_x(anfo)$.

Tabla 2.1: Resultados del tratamiento estadístico mediante *Bolero* de las fotografías obtenidas mediante TEM (σ_{st} es la desviación estándar).

Látex	Nº partículas	D_n (nm)	D_w (nm)	D_v (nm)	IPD	σ_{st} (nm)
Lx(SO_3H)	455	138	139	138	1.007	7
Lx(HEMA)	389	261	263	262	1.007	12
Lx(COOH)	349	364	365	364	1.004	13
Lx(anfo)	508	320	322	321	1.007	15

De estos resultados se deduce que todas nuestras muestras se pueden considerar altamente monodispersas.

Espectroscopía de fotocorrelación

Otra forma de conocer el tamaño de nuestras partículas es mediante la técnica de espectroscopía de fotocorrelación, empleada en el análisis del scattering dinámico de luz, producido al iluminar con un haz de luz láser una muestra muy diluida de una dispersión de látex. Detalles sobre el dispositivo experimental (*Malvern 4700C* de la casa Malvern Instrument) y la técnica utilizada aparecen en la referencia [38].

Los resultados obtenidos del análisis de nuestras muestras se presentan en la tabla 2.2. Tal y como se indica en la referencia [38], mediante esta técnica un valor de IPD cercano a cero significará que la muestra es monodispersa.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos mediante TEM (tabla 2.1), vemos que salvo el látex Lx(anfo), los resultados son ligeramente diferentes con ambas técnicas. De acuerdo con lo encontrado en la bibliografía en relación con trabajos relacionados con nuestro campo de investigación [55, 56, 59], tomaremos el dato obtenido mediante TEM a la hora de

Tabla 2.2: Resultados de medidas de tamaño mediante PCS.

Látex	D _{PCS} (nm)	IPD _{PCS}
Lx(SO ₃ H)	160 ± 3	0.05
Lx(HEMA)	231 ± 4	0.03
Lx(COOH)	317 ± 8	0.048
Lx(anfo)	326 ± 6	0.079

realizar cualquier cálculo. Los datos obtenidos mediante PCS servirán como referencia a la hora de realizar estudios de agregación coloidal.

2.2.4. Densidad superficial de carga (σ_o)

La naturaleza ácido-base de los grupos superficiales de las partículas, hace posible determinar la carga máxima de las mismas mediante valoración con NaOH o con HCl. También es interesante conocer cómo varía la densidad superficial de carga con el pH del medio. En el caso de grupos ácido o base fuertes, apenas se apreciará cambio; sin embargo, si son grupos débiles el valor de la carga puede cambiar considerablemente, lo que afectará a sus aplicaciones posteriores.

Se pueden realizar dos tipos de valoraciones dependiendo de la característica del sistema que se analice. En una de ellas se mide la conductividad eléctrica de la disolución y en la otra se realizan medidas de pH. La primera técnica (*Valoración conductimétrica*) consiste en detectar los cambios de pendiente de la curva de conductividad al ir añadiendo NaOH o HCl, según el grupo superficial del látex. En la segunda alternativa (*Valoración potenciométrica*) se compara la curva de cambio de pH en ese mismo proceso con la curva que se obtiene al valorar HCl con NaOH en ausencia de partícu-

las de látex. Detalles sobre el dispositivo empleado en estas valoraciones se encuentran en la referencia [49].

Determinación de la densidad de carga superficial máxima

Hemos empleado el método de valoración conductimétrica para determinar la densidad de carga superficial máxima de nuestros látex, con la excepción del $Lx(SO_3H)$, para el que hemos empleado un método alternativo más fiable a la hora de conocer el número de grupos sulfonato que se encuentran en su superficie.

Látex con funcionalidad sulfonato en su superficie ($Lx(SO_3H)$)

A pesar de que el método de valoración conductimétrica ha sido comúnmente aplicado tanto a partículas con grupos fuertes como débiles [40], siempre queda la sospecha de que en el caso de ácidos fuertes, como el sulfonato, el valor obtenido se encuentre subestimado. Esto se debe a que lo que se evalúa es la concentración de iones H_3O^+ que actúan como contraiones de dichos grupos y no se cuantifican pues los grupos sulfonato. Por tanto, un paso previo es conseguir que los cationes que originalmente se encuentran unidos a dichos grupos tras el proceso de síntesis (Na^+ , K^+), sean reemplazados totalmente por protones. Esto se podría llegar a conseguir mediante un lavado con medio ácido tras el proceso de limpieza, seguido de un lavado con agua para eliminar el exceso de ácido antes de comenzar la valoración tal y como ya se comentó. Sin embargo, siempre queda la duda de si se ha producido un reemplazamiento total. Por eso, en el caso del látex sulfonato $Lx(SO_3H)$, se empleó un método alternativo que permite cuantificar directamente los grupos SO_3^- y que se describe a continuación.

Determinación de σ_o en látex con grupos ácido fuerte en la superficiales mediante adsorción de un lípido catiónico.

El método consiste en adsorber el lípido catiónico DSDMA (bromuro de diestearil dimetil amonio, Fluka) en una mezcla etanol/agua 50 % (v/v). Una explicación detallada del mismo se puede encontrar en las referencias [30, 41]. Lo que se demuestra en estos trabajos es que en disoluciones 50 % etanol/agua, la adsorción de DSDMA sobre látex de poliestireno con grupos sulfonato está dirigida principalmente por una atracción electrostática pura. Cuando se alcanza el máximo recubrimiento, los complejos látex-lípido son totalmente inestables, ya que se produce una cancelación de carga. Por lo tanto, suponiendo que cada grupo sulfonato es cancelado por una molécula de DSDMA y conociendo el número de moléculas de lípido adsorbidas por unidad de área, podremos determinar la densidad de carga superficial σ_o .

Los resultados de adsorción del lípido sobre el látex $Lx(SO_3H)$ se muestran en la figura 2.3. El valor de la densidad de carga superficial máxima resultó de $\sigma_o = (-9,6 \pm 0,4)\mu C/cm^2$.

Látex con funcionalidad hidroxilo en su superficie (Lx(HEMA))

Los grupos hidroxilo procedentes del iniciador HEMA no aportan carga a la superficie y por tanto, no son valorables. Los responsables de la carga de estas partículas son los grupos sulfato procedentes del iniciador $K_2S_2O_8$. Al ser grupos fuertes, de nuevo aparecería la duda de una subestimación de la carga mediante el método de valoración conductimétrica. Sin embargo, en base a resultados de otros autores [30, 33], es posible que algunos grupos débiles estén presentes sobre la superficie, por lo que la aplicación del método de adsorción de lípido empleado para el látex $Lx(SO_3H)$ no es

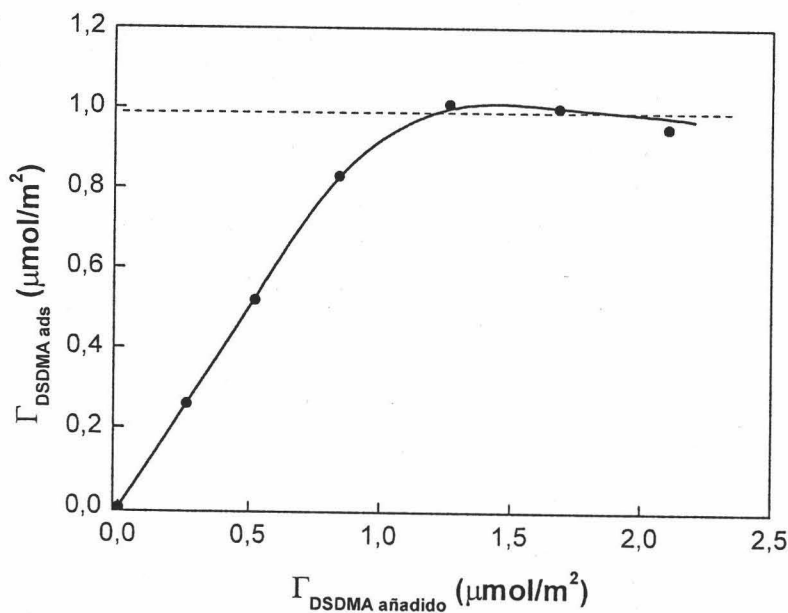


Figura 2.3: Adsorción de DSDMA sobre látex $Lx(SO_3H)$.

viable en este caso. Tras un lavado en medio ácido y retirado el exceso mediante un lavado con agua, se procedió a la valoración conductimétrica del látex $Lx(HEMA)$. Se usaron $12m^2$ de látex. Los resultados se muestran en la figura 2.4. La aparición de tres pendientes refleja la presencia tanto de ácidos fuertes (mayor pendiente), como de ácidos débiles (menor pendiente). La primera pendiente corresponde a la valoración de un ácido fuerte. Los protones, contraiones de dichos grupos, son valorados por los OH^- que se están añadiendo, mientras que la conductividad de la disolución disminuye debido a la menor conductividad que poseen los iones Na^+ con respecto a la que tienen los protones. Antes de que se produzca el final de la valoración, correspondiente a un exceso de grupos OH^- y Na^+ , aparece una

nueva pendiente de menor valor, que se corresponde con la de un ácido débil. Los protones de estos grupos débiles están siendo ahora valorados y, como al encontrarse ligados a dichos grupos no contribuían de forma apreciable a la conductividad total, ésta no disminuye en este caso, sino que aumenta debido al aumento en la cantidad de cationes Na^+ . Estas tres pendientes también se obtuvieron en la retrovaloración con HCl.

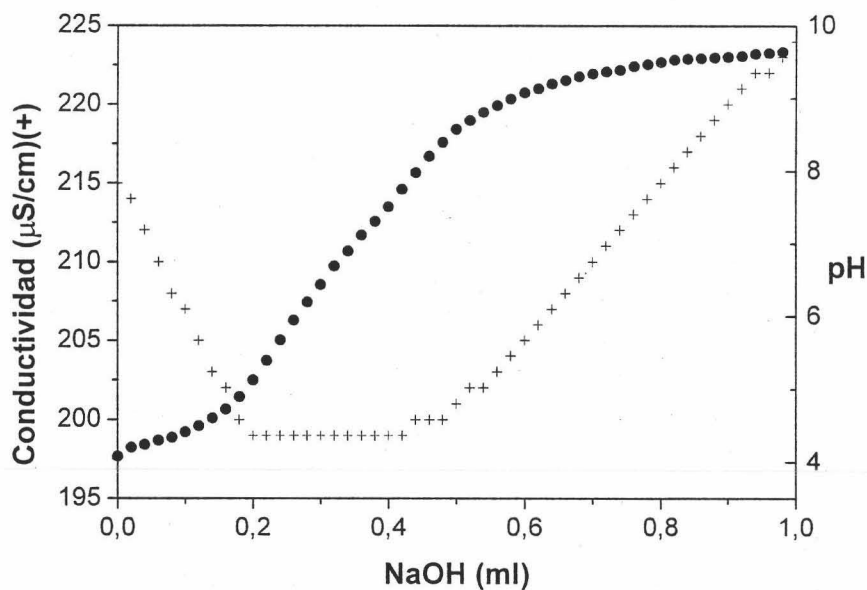


Figura 2.4: Valoración conductimétrica del látex Lx(HEMA). Conductividad (+), pH (•).

Existen distintas hipótesis para explicar la presencia de grupos ácido débil en la superficie de estas partículas: por ruptura del enlace éster de la molécula de HEMA, si el látex se ha sometido a condiciones extremas de pH; por aparición de radicales hidroxilo [42] a partir de los grupos sulfonato

del iniciador mediante la reacción de Kolthoff [29] o bien por oxidación de los grupos hidroxilo de la molécula de HEMA por acción del persulfato [43].

Como resultado de esta valoración, la densidad de carga superficial máxima correspondiente al ácido débil resulta de $\sigma_o = (-1,9 \pm 0,1)\mu C/cm^2$, y la correspondiente al ácido fuerte, $\sigma_o = (-3,6 \pm 0,1)\mu C/cm^2$.

Látex con funcionalidad carboxilo en su superficie (Lx(COOH))

Para asegurarnos de que el látex se encontraba totalmente cargado, añadimos a una muestra con $12m^2$ de látex, NaOH hasta que notamos un exceso de grupos OH^- al producirse un cambio en la pendiente de la curva de valoración conductimétrica. Seguidamente comenzamos a valorar con HCl. El resultado se muestra en la figura 2.5. Tras la valoración, el látex quedaba descargado y el sistema coagulaba.

Se pueden observar tres pendientes. Primero disminuye la conductividad porque se sustituyen en el medio los iones OH^- procedentes del exceso, por iones Cl^- , de menor conductividad. Después comienza la valoración de los grupos COO^- , que empiezan a protonarse. La conductividad aumenta de forma moderada por el aumento de iones Cl^- . Cuando termina la valoración, la pendiente aumenta bruscamente por el exceso de protones y Cl^- en el medio. El valor de densidad superficial de carga máxima resultó para este látex de $\sigma_o = (-20,5 \pm 0,3)\mu C/cm^2$.

Látex con funcionalidad amidina en su superficie (Lx(anfo))

Debido a la naturaleza del iniciador empleado, estas partículas deberían tener grupos base débil sobre su superficie. Por esta razón se llevó el sistema a pH ácido para que estos se encontraran totalmente cargados. Después se

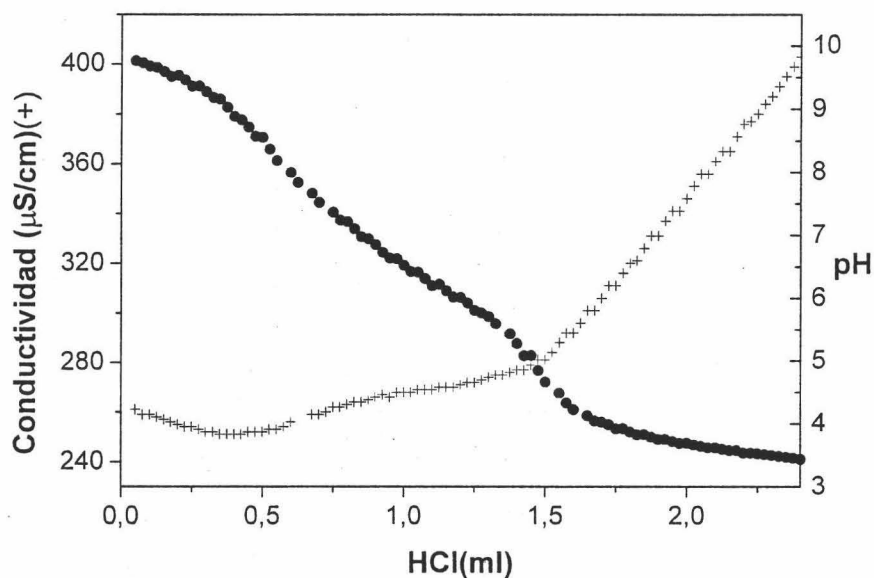


Figura 2.5: Valoración conductimétrica del látex $\text{Lx}(\text{COOH})$. Conductividad (+), pH (•).

valoró con NaOH y finalmente se retrovaloró con HCl. En principio, podríamos pensar que tras realizar la valoración y una vez llevado a pH básico, este látex podría coagular al perder su carga, sin embargo, esto no ocurrió. La razón es que, tal y como será apoyado con resultados de movilidad, se trata de un látex anfótero que pierde su carga alrededor de pH 7 y debido a que mediante valoración, el paso por ese pH es muy rápido, el sistema adquiere carga de signo opuesto antes de que se produzca la coagulación. Debido a la complejidad de este sistema y para poder confirmar la naturaleza anfotérica de este látex, se han comparado las pendientes correspondientes a cada tramo de la valoración obtenidas con un látex catiónico sintetizado

y caracterizado por el Dr. A. Martín-Rodríguez (figura 2.6.a) y con nuestro látex (figura 2.6.b). En la valoración correspondiente al látex catiónico, se observan, además de las pendientes correspondientes al exceso de NaOH y HCl, otra correspondiente a la valoración de una base débil. Sin embargo, en el caso del látex Lx(anfo), se observa una pendiente adicional correspondiente a un ácido débil y que es la responsable de que exista carga negativa sobre la superficie.

La carga máxima correspondiente a cada uno de estos grupos resulta: $\sigma_o(\text{base}) = (17,5 \pm 0,3)\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $\sigma_o(\text{ácido}) = (-6,2 \pm 0,2)\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Una posible causa de la existencia de ese ácido débil puede ser la hidrólisis de la molécula de ADMBA favorecida por la temperatura de síntesis y que da lugar a grupos carboxilo. Goodwin *et al* [35] y más recientemente Seebergh *et al* [44] han postulado que los grupos amidina pueden ser parcialmente hidrolizados. Esta naturaleza anfotérica ha sido observada en otros sistemas sintetizados en condiciones similares [45]. La posibilidad de que el iniciador se encontrara descompuesto se descartó con información adicional obtenida mediante espectroscopía infrarroja.

Como resumen de este apartado, se presentan en la tabla 2.3 los valores de carga superficial máxima para cada látex, distinguiendo entre la aportación de grupos débiles, la debida a grupos fuertes y la total.

Variación de la densidad de carga superficial con el pH

Debido a que la carga superficial de algunos de nuestros sistemas tiene su origen en grupos ácido o base de carácter débil, el valor de la misma dependerá del pH del medio. Para conocer dicha dependencia hay que realizar una valoración potenciométrica [46] que consiste en comparar el cambio de pH que se produce al añadir agente valorante (HCl) a una disolución que contiene partículas de látex y a una disolución blanco, con la que se valora

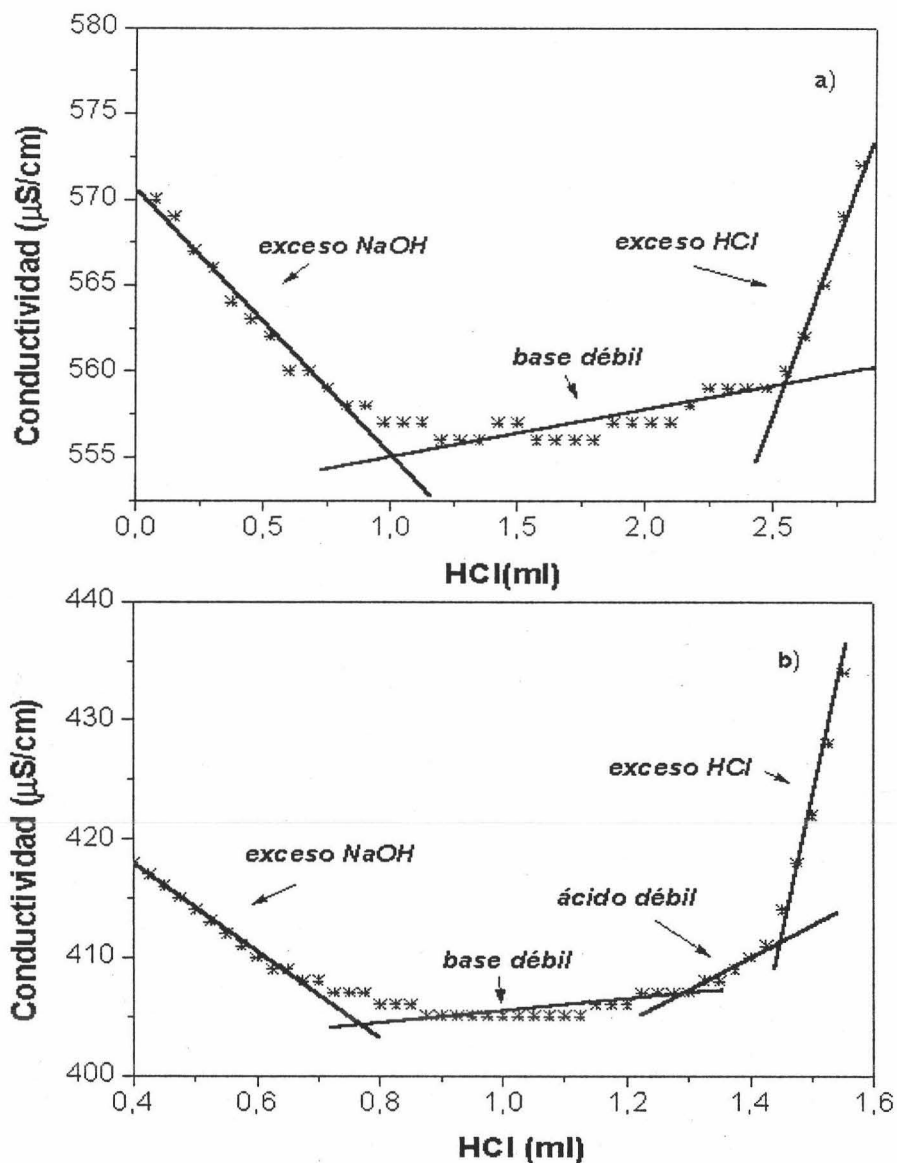


Figura 2.6: (a) Valoración potenciométrica de un látex catiónico, (b) Valoración potenciométrica del látex Lx(anfo).

Tabla 2.3: Resultados de densidad de carga superficial máxima.

Látex	σ_o (débil) ($\mu C/cm^2$)	σ_o (fuerte) ($\mu C/cm^2$)	σ_o (total) ($\mu C/cm^2$)
Lx(SO_3H)	-	$-9,6 \pm 0,4$	$-9,6 \pm 0,4$
Lx(HEMA)	$-1,9 \pm 0,1$	$-3,6 \pm 0,1$	$-5,5 \pm 0,4$
Lx(COOH)	$-20,5 \pm 0,3$	-	$-20,5 \pm 0,3$
Lx(anfo)	$17,5 \pm 0,3$ $-6,2 \pm 0,2$	-	-

una cierta cantidad de base fuerte (NaOH) que se encuentra en las mismas condiciones experimentales. La diferencia de comportamiento entre ambas curvas se traduce a la carga introducida por el látex para cada valor de pH. Un ejemplo de valoración potenciométrica se muestra en la figura 2.7, correspondiente al látex Lx(COOH).

A partir de estas experiencias se puede evaluar cómo varía la densidad de carga superficial con el pH [30]. En la figura 2.8 se muestra dicha dependencia para cada uno de nuestros sistemas.

El látex Lx(SO_3H) no presenta dependencia apreciable de la densidad de carga superficial con el pH, tal y como corresponde a la naturaleza fuerte de los grupos sulfonato superficiales. El resto de los sistemas poseen grupos débiles, por lo que el efecto del pH es importante. Como era de esperar, los látex Lx(HEMA) y Lx(COOH) presentan su máxima carga a pHs básicos, siendo el segundo el que más variación sufre con el pH. El látex Lx(anfo) presenta un cambio de signo cerca de pH 7 y a pHs ácidos su carga es superior a la que tiene a pHs básicos.

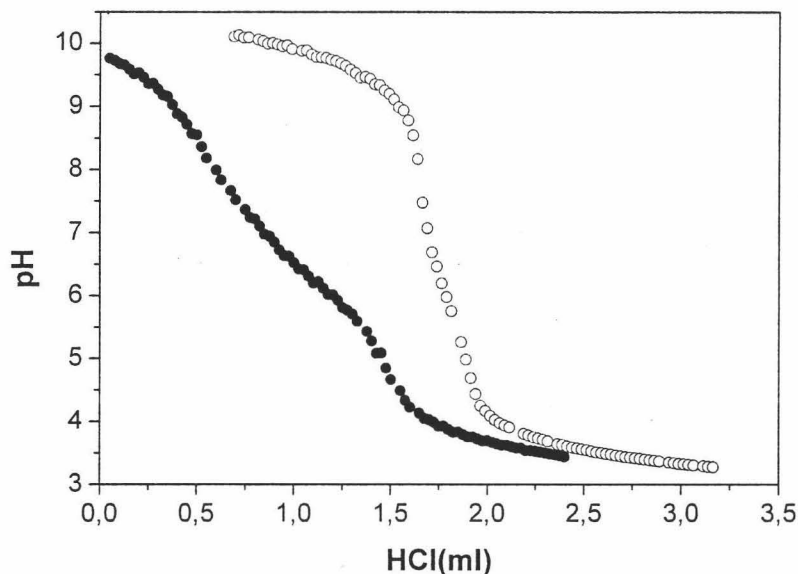


Figura 2.7: Valoración potenciométrica del látex Lx(COOH). Disolución blanco(o).

2.3. Caracterización de los tensioactivos empleados.

Existen especies químicas que son propensas a situarse en interfases o a formar agregados coloidales en disolución a muy bajas concentraciones. Estas sustancias reciben el nombre de “agentes con actividad superficial” (*surface active agents*). Es precisamente la castellanización de su definición inglesa *surfactant*, la que ha dado lugar a la palabra **surfactante**. Sin embargo, en Europa está muy extendido el uso del término *tenside* para designar a este tipo de sustancias [53]. Su equivalente español, **tensioactivo**, será el

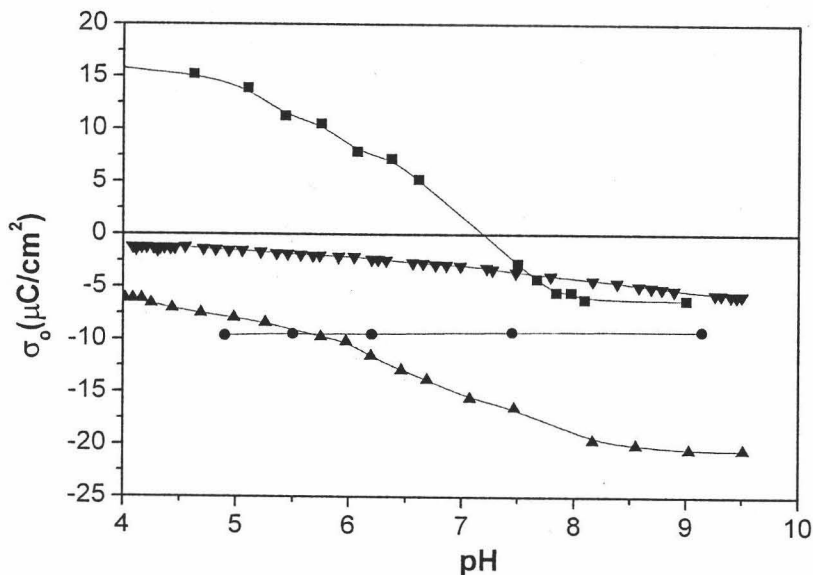


Figura 2.8: Variación de la densidad de carga superficial con el pH.
 Lx(SO₃H) (●), Lx(HEMA) (▼), Lx(COOH) (▲), Lx(anfo) (■)

término empleado en esta memoria.

La utilización de estas sustancias en la ciencia y la industria es de gran importancia [47], siendo fundamental su caracterización para determinar si sus propiedades son las idóneas para una determinada aplicación. Algunas de estas aplicaciones se recogen en la tabla 2.4.

Las moléculas de tensioactivo poseen una estructura química característica consistente en:

- Una zona que presenta poca atracción por el disolvente, denominada *grupo liofóbico* (hidrofóbico en el caso en que el agua sea empleada

Tabla 2.4: Algunas de las principales aplicaciones de tensioactivos.

Aplicaciones industriales	Productos de consumo
Polimerización en emulsión	Adhesivos
Cultivos agrícolas	Limpieza en seco
Materiales construcción	Alimentos y bebidas
Lubricación	Fotografía
Flotación de minerales	Productos farmacéuticos
Recuperación de petróleo	Jabones
Fabricación de papel	Champú
Industria textil	Crema
Impermeabilización	

como disolvente). Esta parte es comunmente conocida como “cola”.

- Una zona que presenta una fuerte atracción por el disolvente, denominada *grupo liofílico* (hidrofílico si el disolvente es agua). Se le conoce comunmente como “grupo cabeza”.

Por estas características resultan sustancias anfífilas, es decir, presentan afinidad por dos fases inmiscibles.

Cuando se añade tensioactivo a un disolvente, la presencia del grupo liofóbico produce un cambio en la estructura del líquido que lleva a un aumento de la energía libre del sistema. Así por ejemplo, en el caso del agua, sus moléculas se ordenan, produciéndose una disminución en la entropía del sistema. Esta entropía podría aumentar de nuevo si las moléculas de tensioactivo pudieran ser transportadas a una interfaz y las moléculas de agua correspondientes fueran liberadas. Por lo tanto, los tensioactivos en disolución, para minimizar la energía libre del sistema, pueden dar lugar a dos fenómenos:

- *Adsorción en interfases*: como se requiere menor trabajo para llevar una molécula de tensioactivo a una interfaz que para llevar una molécula de agua, la existencia de aquél en la disolución hace que disminuya el trabajo necesario para aumentar el área interfacial.
- *Asociación de tensioactivos*: superada cierta concentración de tensioactivo en el medio, empezarán a formarse estructuras en las que la zona liofóbica se distribuye evitando el contacto con el disolvente. A estas formaciones se las conoce como **micelas** de tensioactivo.

En este trabajo se han empleado tres clases de tensioactivos atendiendo a la carga del grupo cabeza:

1. Aniónico: NaDBS (Dodecylbenzenesulfonate sodium).
2. Catiónico: DB (Domiphen Bromide o bromuro de dodecildimetil-2-fenoxietil amonio).
3. No iónicos: Triton X-100 y Triton X-405.

Todos ellos poseen la característica común de incluir un anillo aromático en su estructura, lo que hace posible la determinación de su concentración en disolución mediante espectrofotometría. Este método se empleará también para determinar la concentración de tensioactivo a partir de la cual empiezan a formarse micelas, conocida como **Concentración Micelar Crítica, CMC**, que es una de las características más relevantes de todo surfactante. Esta concentración se puede determinar observando el comportamiento de un gran número de propiedades de la disolución, que cambian bruscamente con la concentración de tensioactivo en las proximidades de dicho valor. Algunas de estas propiedades son la dispersión de luz, viscosidad, conductividad eléctrica [48], tensión superficial [134], o espectroscopía

de fluorescencia [53, 54]. Sin embargo, se sabe que mediante métodos diferentes se pueden presentar variaciones de hasta un 50 % del valor de la CMC. Incluso mediante el mismo método se pueden producir diferencias debido a que las impurezas presentes no se han tenido en cuenta en los cálculos. Por eso es conveniente determinar el valor de la CMC mediante la misma técnica que se va a emplear para determinar su presencia en la disolución, en nuestro caso, mediante espectrofotometría [55]. Este método se basa en el hecho de que en la región micelar se produce un marcado incremento de la turbidez del sistema [58]. Se obtendrá cierta incertidumbre en torno al valor exacto, pero al menos se establecerá una cota superior en la concentración de tensioactivo empleada, para saber hasta qué punto los resultados obtenidos se verán afectados por fenómenos de micelización. Tras revisar la bibliografía, pudimos contrastar nuestros valores de CMC para los tensioactivos no iónicos con resultados obtenidos por otros autores mediante distintas técnicas. Sin embargo, la disparidad de resultados encontrados para el tensioactivo NaDBS y la falta de información para el tensioactivo DB nos llevaron a estudiar estos dos últimos sistemas con más profundidad usando métodos complementarios.

2.3.1. Tensioactivo aniónico (NaDBS)

El tensioactivo aniónico es la sal sódica del ácido dodecibencenosulfonato (Aldrich) con un peso molecular de 348.48 g/mol. Su estructura se muestra en la figura 2.9.

Pertenece a la familia de los alquilaryl sulfonatos, empleados frecuentemente para la recuperación de aceites terciarios [68]. También conocido como SDBS, se trata de un tensioactivo muy utilizado en recetas de látex comerciales (pinturas), aunque no existen muchos trabajos sobre sus propiedades frente a la adsorción. Los alquilbenceno sulfonatos lineales (LAS) son tensioactivos aniónicos que disminuyen la tensión superficial del agua de modo

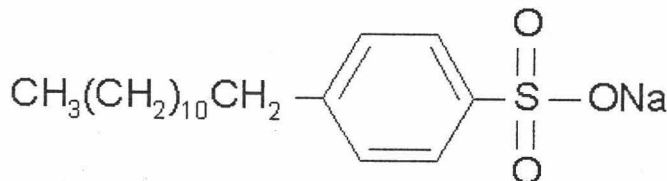


Figura 2.9: Estructura del tensioactivo NaDBS.

que ésta pueda mojar los tejidos y penetrar en ellos con más facilidad, lo que optimiza la eliminación de manchas. Sus micelas, que se forman a bajas concentraciones de tensioactivo, solubilizan aceite y manchas de manera muy eficaz. Otras características importantes de los *LAS* como detergencia, creación de espuma, sensibilidad a los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} , mojado, y tensión superficial, alcanzan sus valores óptimos cuando la cadena alquil está formada por 12 carbonos.

La muestra con la que hemos trabajado presenta una pureza del 80%. Fue analizada mediante espectrometría de masas en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada y se comprobó que además de cadenas con 12 carbonos, se encuentran presentes cadenas de 10, 11 y 13 en las proporciones que se relacionan a continuación: 12.5%(10C), 32.8%(11C), 29.5%(12C), 25.2%(13C). Esto habrá que tenerlo en cuenta a la hora de discutir los resultados. El error que se comete al considerar 348.48 g/mol como peso molecular es del 1.4%.

La concentración de tensioactivo en disolución se determinará midiendo la absorbancia de la muestra mediante un espectrofotómetro Beckman DU 7400. Haciendo un barrido previo de la disolución de tensioactivo, se encuentra un máximo de absorción a $\lambda = 262nm$.

Para determinar la CMC de este tensioactivo, se midió la absorbancia en el máximo característico del tensioactivo (262 nm) en función de la concentración de tensioactivo presente en disolución (figura 2.10). Un cambio

brusco en la pendiente indica que se ha alcanzado el valor de Concentración Micelar Crítica: $CMC(NaDBS) = (1,5 \pm 0,4)mM$. Por medidas conductimétricas Zwetsloot *et al* [48] obtuvieron un valor de $3,01mM$ para una muestra comercial, mientras que para una muestra pura resultó de $1,21mM$. El dato proporcionado por el fabricante (SIGMA) es de $1,1mM$. Más adelante presentaremos el valor de CMC que hemos obtenido mediante otras técnicas, a través de las cuales se obtienen además otras características de nuestro tensioactivo.

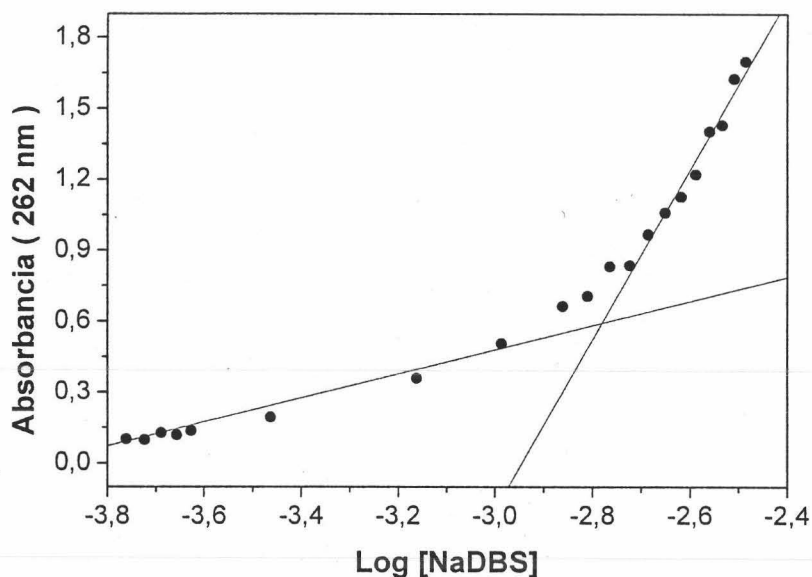


Figura 2.10: Determinación de la CMC del tensioactivo NaDBS mediante espectrofotometría.

Establecida la concentración a partir de la cual empiezan a formarse micelas, es necesario realizar un *calibrado* que nos permita conocer en todo

momento a qué valor de concentración de tensioactivo corresponde el valor de absorbancia obtenido para una determinada muestra. Para ello se determina el valor de absorbancia en el máximo de absorción para muestras de concentración conocida que pertenezcan al intervalo de concentraciones a las que se trabajará posteriormente (figura 2.11). Como se aprecia, existe una relación lineal entre absorbancia y concentración para los valores en los que estamos interesados. De la pendiente de la recta resultante de su ajuste por mínimos cuadrados, podemos obtener el coeficiente de extinción molar, que resulta de $(532 \pm 9)M^{-1}cm^{-1}$ para este tensioactivo.

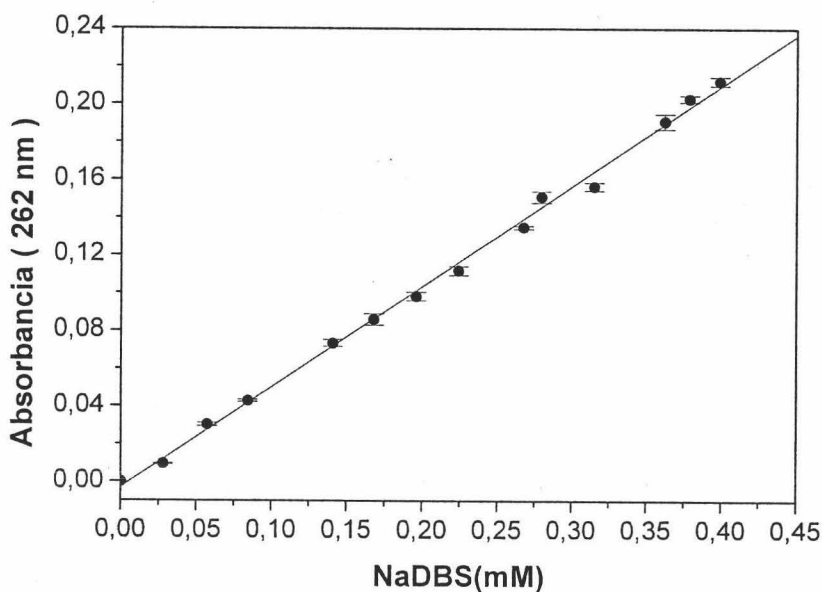


Figura 2.11: Calibrado del tensioactivo NaDBS.

Debido a que este tensioactivo será utilizado a distintos pHs, se quiso comprobar si la presencia de tampón en el medio podía alterar los resultados

del calibrado. Para ello se obtuvo la curva de calibrado a pHs 5, 7 y 9. El resultado fue que no existe influencia apreciable del pH en el coeficiente de extinción, por lo que se empleará siempre el valor presentado anteriormente.

Medidas de tensión superficial: CMC y área molecular de NaDBS

Las medidas de la **tensión superficial** (γ) en el equilibrio de una disolución de tensioactivo para distintas concentraciones del mismo también pueden ser empleadas en este trabajo para determinar tanto la CMC como el área molecular del tensioactivo en la interfase aire-disolución. Si se conoce este valor, se puede estimar la cantidad adsorbida correspondiente a una monocapa de este tensioactivo lo cual será útil a la hora de discutir sobre la posible disposición de las moléculas en la interfase.

Los datos de tensión superficial se han obtenido aplicando la técnica ADSA-P al método de gota pendiente tal y como se describe detalladamente en la referencia [49]. Las muestras fueron preparadas en tampón pH 7 PO_4H_2Na 2mM y las medidas fueron realizadas a 23°C. Los pasos seguidos para determinar el área molecular fueron los siguientes:

1. Se midió la tensión superficial dinámica para cada concentración de tensioactivo preparada (ver figura 2.12). A partir de cierto tiempo se alcanza el equilibrio y la pendiente de la curva $\gamma = \gamma(t)$ se hace “prácticamente” nula. Se añade “prácticamente” porque debido a pequeñas fluctuaciones en el dispositivo de medida, como las originadas por el termostato, dicha pendiente puede presentar valores que oscilan en torno a cero. Basándonos en resultados de otros autores [49] se eligió un criterio para establecer a partir de qué instante se puede considerar que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Dicho instante es el que corresponde a un valor de pendiente $\frac{d\gamma}{dt} \sim 10^{-5} mJ/(m^2 s)$. De esta forma se obtiene el valor de γ_e para esa concentración.

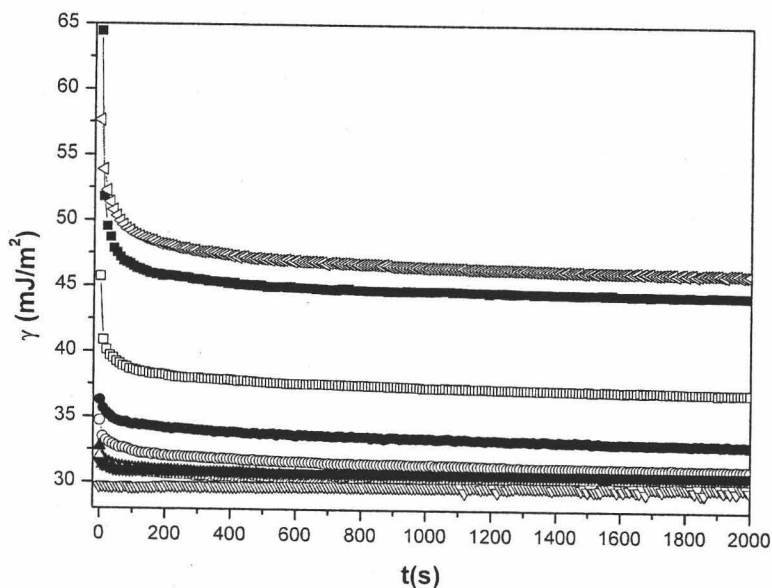


Figura 2.12: Tensión superficial en función del tiempo para distintas concentraciones de tensioactivo NaDBS: $0,92 \times 10^{-4} M$ ($-\triangleleft-$), $1,94 \times 10^{-4} M$ ($-\blacksquare-$), $4,30 \times 10^{-4} M$ ($-\square-$), $6,30 \times 10^{-4} M$ ($-\bullet-$), $7,91 \times 10^{-4} M$ ($-\circ-$), $9,92 \times 10^{-4} M$ ($-\blacktriangle-$), $17,1 \times 10^{-4} M$ ($-\triangle-$), $18,8 \times 10^{-4} M$ ($-\blacktriangledown-$), $19,7 \times 10^{-4} M$ ($-\nabla-$).

2. Representando γ_e en función de la concentración de tensioactivo en disolución ($[Tensioactivo]_e$), es posible determinar la CMC, que corresponderá al valor de $[Tensioactivo]_e$ a partir del cual γ_e se hace constante (figura 2.13). Antes de la CMC γ_e disminuye al aumentar la concentración de tensioactivo, pero a partir de ella la interfase se satura y los monómeros libres, que son los que hacen disminuir la tensión superficial, comienzan a agruparse perdiendo dicha propiedad. Para NaDBS dicho valor resultó: $(8,6 \pm 0,3)10^{-4} M$. Éste es inferior al

obtenido mediante espectrofotometría.

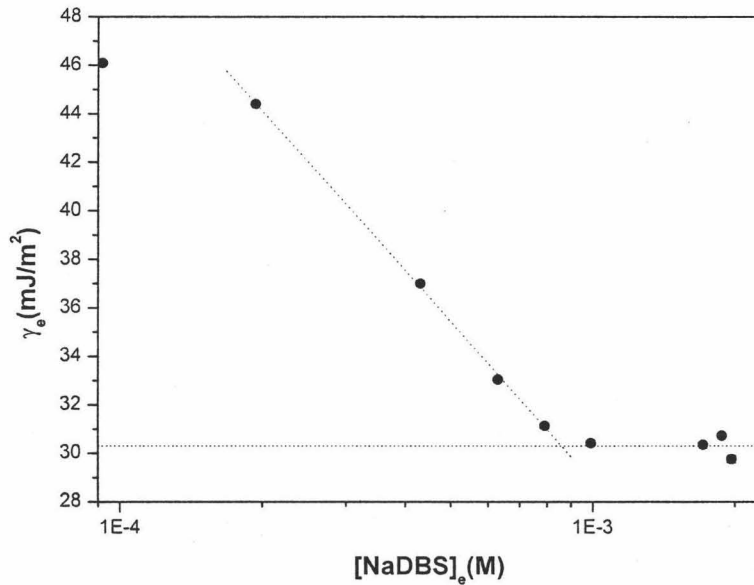


Figura 2.13: Determinación de la CMC de NaDBS mediante medidas de tensión superficial.

- La región justo anterior a la CMC presenta un comportamiento lineal. Es posible ajustar dicha región a una recta.

Bajo ciertas hipótesis [49] se puede relacionar la tensión superficial en el equilibrio con la concentración de tensioactivo en disolución a través de la *isoterma de Langmuir-von Szyskowski* [52], que viene dada por:

$$\gamma = \gamma_o - RT\Gamma_m \ln\left[1 + K_\infty \frac{x^{(l)}}{x_{CMC}^{(l)}}\right] \quad (2.5)$$

siendo γ_o el valor de tensión superficial medida para la disolución tamponada, R la constante de los gases, T la temperatura a la que se realizó la medida, Γ_m la cantidad de tensioactivo adsorbida por área superficial en monocapa, K_∞ la constante de equilibrio en condiciones de dilución infinita, y $\frac{x^{(l)}}{x_{CMC}^{(l)}}$, la fracción de volumen de tensioactivo en disolución normalizada a su valor en la CMC. Teniendo en cuenta que ajustaremos en la zona cercana a la CMC, $x^{(l)} \sim x_{CMC}^{(l)}$ y por tanto $K_\infty \frac{x^{(l)}}{x_{CMC}^{(l)}} \gg 1$. Se toma así como aproximación la expresión:

$$\gamma = \gamma_o - RT\Gamma_m \ln\left[K_\infty \frac{x^{(l)}}{x_{CMC}^{(l)}}\right] \quad (2.6)$$

de ahí que ajustando $\gamma_e - \gamma_o$ en función de $\ln \frac{x^{(l)}}{x_{CMC}^{(l)}}$ (figura 2.14), la pendiente de la recta se corresponda con $-RT\Gamma_m$. En principio, Szyszkowski estableció que su ecuación era sólo válida por debajo de la CMC para partículas sin carga. Sin embargo, esta expresión ha sido usada por distintos autores para el estudio de tensioactivos con carga llegando a obtener buenos resultados [49, 70-72].

4. A partir del valor de Γ_m se puede obtener el valor del área molecular del tensioactivo:

$$A_m = \frac{1}{N_A \Gamma_m} \quad (2.7)$$

que para NaDBS resultó: $A_m = (43,0 \pm 0,8) \text{ \AA}^2/\text{molec}$. Éste resulta cercano al obtenido por Weil [69] para SDS ($A_m = 41,5 \text{ \AA}^2/\text{molec}$).

Medidas conductimétricas: CMC y grado de ionización micelar

El hecho de que los tensioactivos iónicos respondan ante un campo eléctrico externo debido a la carga que poseen se puede utilizar para obtener información sobre el tensioactivo en cuestión.

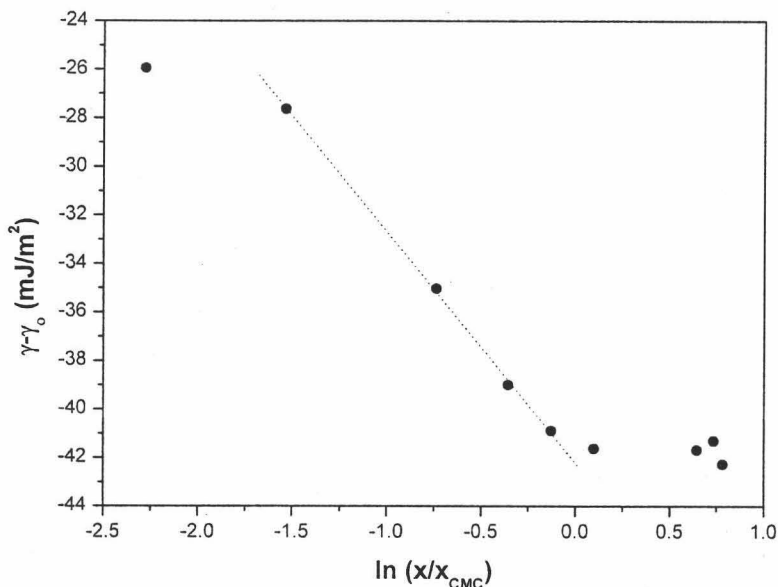


Figura 2.14: Determinación del área molecular del tensioactivo NaDBS.

La conductividad eléctrica de la disolución aumenta con la concentración de especies iónicas. En disoluciones de tensioactivo iónico a concentraciones inferiores a la CMC, se tendrán como especies portadoras de carga tanto a los monómeros de tensioactivo como a sus contraiones. Por encima de la CMC los monómeros añadidos pasarán a formar parte de las micelas cuya movilidad será inferior y además, parte de los contraiones serán incluidos en el interior de las micelas. Como consecuencia, el aumento de la conductividad con la concentración de tensioactivo añadido disminuirá [49]. Esto permitirá conocer el valor de CMC a partir de las medidas de conductividad eléctrica en función de la concentración de tensioactivo obteniendo la intersección de las rectas asintóticas que ajustan los datos experimentales en los

dos regímenes mencionados.

También se puede estimar el *grado de ionización micelar* que nos da idea de la relación entre el número de contraiones que están asociados a una micela y los que habría si cada uno de los monómeros que la componen estuviera totalmente disociado. En el caso en el que la conductividad iónica molar sea mucho mayor para los contraiones que para el resto de especies iónicas, el grado de ionización se puede obtener, de forma aproximada, como la razón entre las pendientes de las rectas asintóticas en la región postmicelar y premicelar [49].

Los resultados obtenidos para el tensioactivo NaDBS se muestran en la figura 2.15.

El valor de CMC obtenido como punto de corte de las rectas correspondientes a los comportamientos asintóticos es de $8,74 \times 10^{-4} M$. Este valor lo consideraremos sólo estimativo, pues la zona cercana a la CMC se desvía considerablemente del comportamiento lineal y ese valor está acompañado de un error elevado. El grado de ionización resultó de 0.46, lo que indica una presencia considerable de contraiones en la micela [49].

Si comparamos los datos de CMC obtenidos mediante los diferentes métodos (tabla 2.5), vemos cómo el valor determinado mediante absorbancia resulta más elevado que el resto. Esto se debe a que los cambios en las propiedades que se miden manifiestan distintas etapas en la formación de las micelas. El cambio en las curvas de tensión superficial refleja el comienzo de la formación de micelas, mientras que el cambio brusco de absorbancia refleja la presencia de micelas ya formadas.

2.3.2. Tensioactivo catiónico (DB)

El tensioactivo catiónico es el bromuro de dodecildimetil-2-fenoxietilamonio (Aldrich), conocido como Domiphen Bromide (DB) con un peso

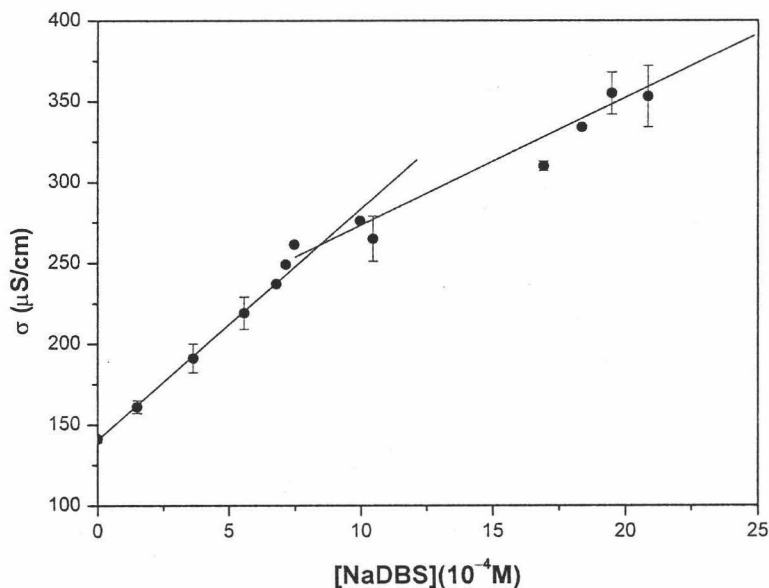


Figura 2.15: Determinación de la CMC y el grado de ionización micelas mediante conductimetría para el tensioactivo NaDBS.

molecular de 414.48 g/mol. Su estructura se muestra en la figura 2.16.

Se trata de un tensioactivo usado como ingrediente cosmético y farmacéutico (cremas anestésicas, pasta de dientes,...) [82]. Además se ha probado que la bacteria *Escherichia coli* es sensible al DB [83].

Se trata de una muestra con una pureza del 97%. El análisis mediante espectrometría de masas confirmó la presencia de DB y a diferencia del tensioactivo NaDBS, no se trata de una mezcla de cadenas de distinto número de carbonos.

El máximo de absorción se encontró a 269 nm. Tal y como se hizo para

Tabla 2.5: Comparación entre los valores de CMC para NaDBS obtenidos mediante distintas técnicas.

	Espectrof.	Tensión superf.	Conduct.
CMC(10^{-4} M)	15 ± 4	$8,6 \pm 0,3$	8,74

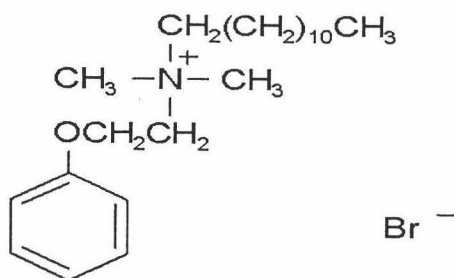


Figura 2.16: Estructura del tensioactivo DB.

el tensioactivo NaDBS, para determinar la CMC de este tensioactivo se midió la absorbancia en su máximo característico en función de la concentración de tensioactivo presente en disolución (figura 2.17). El valor de Concentración Micelar Crítica resultó: $\text{CMC}(\text{DB}) = (0,49 \pm 0,10)\text{mM}$. No se han encontrado datos bibliográficos para contrastar este valor.

El calibrado correspondiente a este tensioactivo se muestra en la figura 2.18. De nuevo existe una relación lineal entre absorbancia y concentración para los valores en los que estamos interesados. El coeficiente de extinción molar resulta de $(1430 \pm 40)\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para este tensioactivo. También se confirmó la independencia de este resultado con el pH del medio.

Medidas de tensión superficial: CMC y área molecular de DB

Siguiendo el método descrito en la sección anterior para obtener la CMC y el área molecular de un tensioactivo mediante medidas de tensión super-

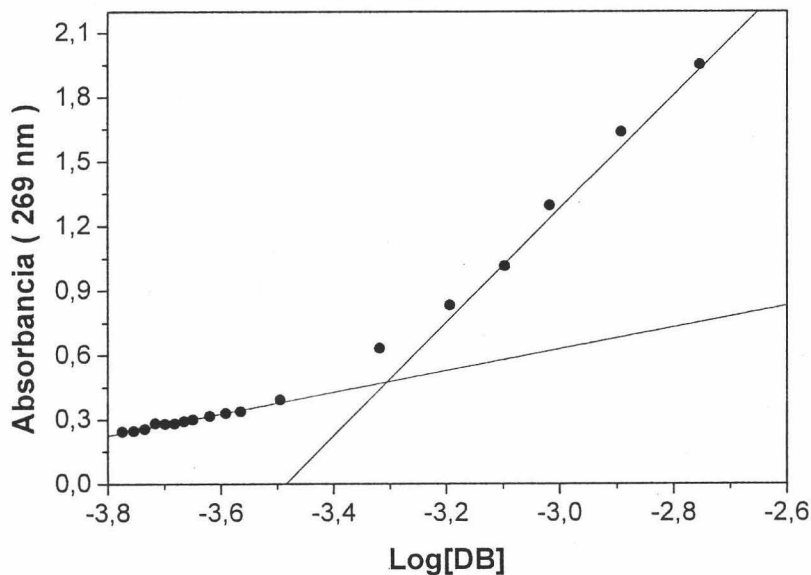


Figura 2.17: Determinación de la CMC del tensioactivo DB mediante espectrofotometría.

ficial, se obtuvieron los siguientes resultados para el tensioactivo DB.

Las medidas de la tensión superficial dinámica para cada concentración de tensioactivo se muestran en la figura 2.19.

La representación de γ_e en función de la concentración de tensioactivo en disolución (C_e) para la determinación de la CMC se muestra en la figura 2.20). Para DB dicho valor resultó: $(5,0 \pm 0,3)10^{-4}M$. Éste es similar al obtenido mediante espectrofotometría. Del ajuste de $\gamma_e - \gamma_o$ en función de $\ln \frac{x^{(l)}}{x_{CMC}^{(l)}}$ (figura 2.21), se obtuvo un área molecular de DB de valor: $A_m = (54 \pm 4)\text{Å}^2/\text{molec}$.

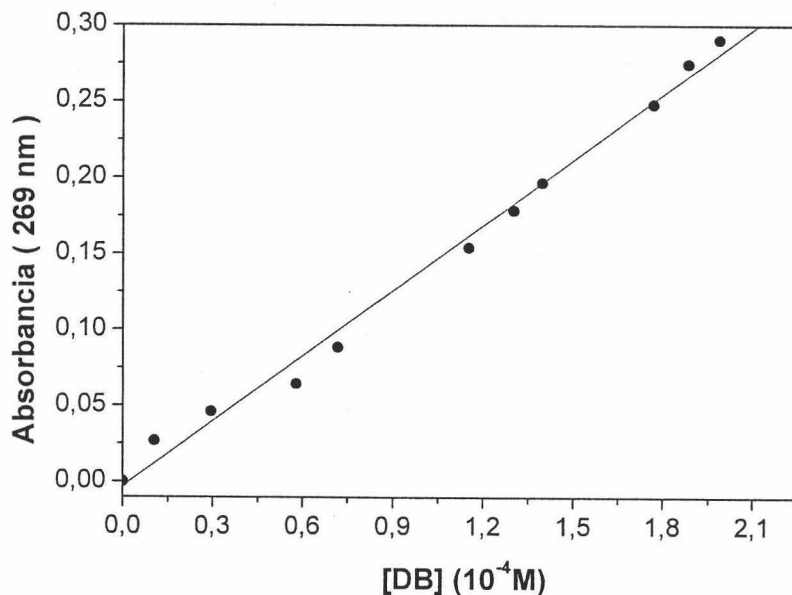


Figura 2.18: Calibrado del tensioactivo DB.

Medidas conductimétricas: CMC y grado de ionización micelar

Los resultados obtenidos para el tensioactivo DB se muestran en la figura 2.22.

El valor de CMC obtenido como punto de corte de las rectas correspondientes a los comportamientos asintóticos es de $3,91 \times 10^{-4} M$. ese valor está acompañado de un error elevado. El grado de ionización resultó de 0.48, lo que indica una presencia considerable de contraiones en la micela [49].

Si comparamos los datos de CMC obtenidos mediante los diferentes métodos (tabla 2.6), vemos que a diferencia de lo que ocurría con el NaDBS, los valores obtenidos están bastante próximos. Esto podría deberse a la "het-

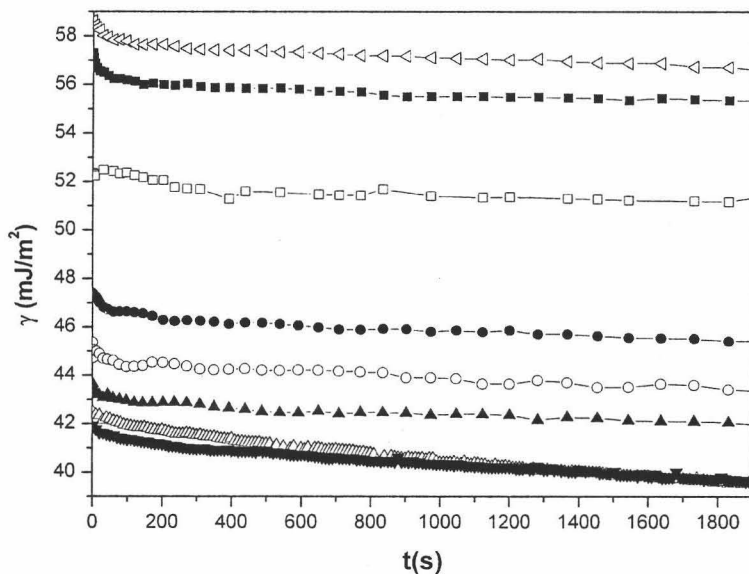


Figura 2.19: Tensión superficial en función del tiempo para distintas concentraciones de tensioactivo DB: $0,28 \times 10^{-4} M$ ($- \triangleleft -$), $0,70 \times 10^{-4} M$ ($- \blacksquare -$), $1,1 \times 10^{-4} M$ ($- \square -$), $2,7 \times 10^{-4} M$ ($- \bullet -$), $3,3 \times 10^{-4} M$ ($- \circ -$), $4,33 \times 10^{-4} M$ ($- \blacktriangle -$), $5 \times 10^{-4} M$ ($- \triangleright -$), $5,75 \times 10^{-4} M$ ($- \blacktriangledown -$).

erogeneidad” del tensioactivo NaDBS comentada anteriormente.

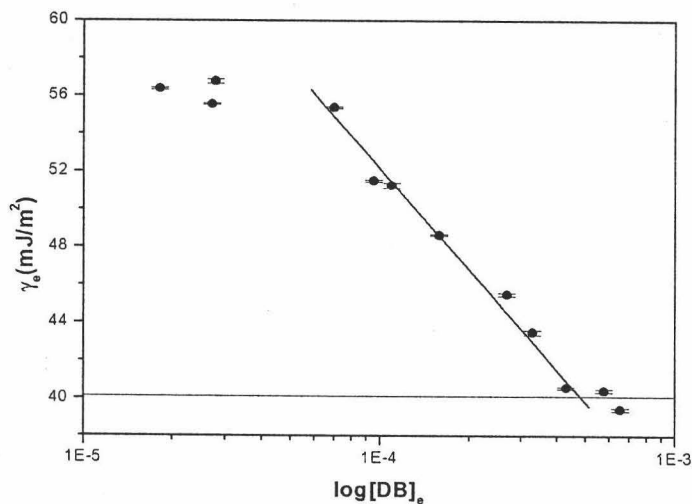


Figura 2.20: Determinación de la CMC de DB mediante medidas de tensión superficial.

2.3.3. Tensioactivos no iónicos (Triton X-100 y Triton X-405)

En este trabajo se han utilizado dos tensioactivos no iónicos, Triton X-100 y Triton X-405 (Sigma), de peso molecular 625 g/mol y 1966 g/mol respectivamente. Ambos son polióxidos de etileno (PEO) p-t-octilfenol, y difieren con respecto al número de grupos PEO. La estructura de los ten-

Tabla 2.6: Comparación entre los valores de CMC para DB obtenidos mediante distintas técnicas.

	Espectrof.	Tensión superf.	Conduct.
CMC(10 ⁻⁴ M)	4,9 ± 1,0	5,0 ± 0,3	3,91

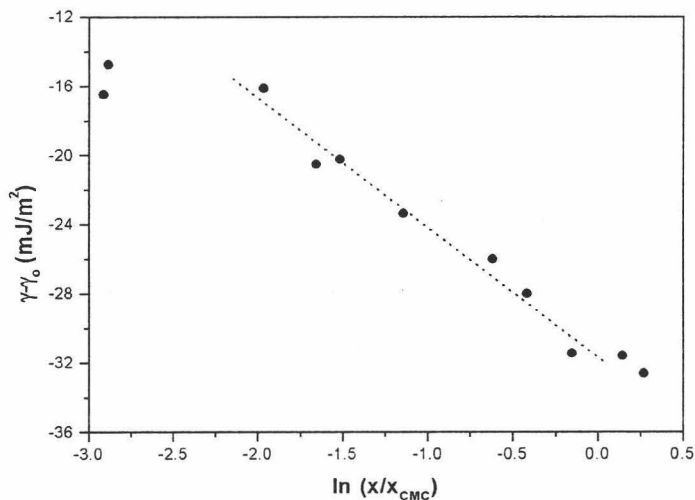


Figura 2.21: Determinación del área molecular del tensioactivo DB.

sioactivos Triton X se muestra en la figura 2.23, donde $X = 9-10$ para Triton X-100 y $X = 40$ para Triton X-405. El Triton X-100 se utiliza a menudo en aplicaciones bioquímicas para solubilizar proteínas, no tiene propiedades antimicrobianas y se puede considerar un detergente suave no desnaturizante.

Mediante un programa que permite simular la configuración de mínima energía de una molécula basándose en las energías de enlace de los átomos que la forman (SYBIL), hemos podido comprobar que ambos tensioactivos son lineales (figura 2.24).

Las muestras fueron suministradas con alto grado de pureza. Mediante espectroscopía de masas se observó una distribución gaussiana de pesos moleculares para ambos tensioactivos. Sin embargo, de acuerdo con resultados de otros autores [59], los índices de polidispersidad de nuestras muestras

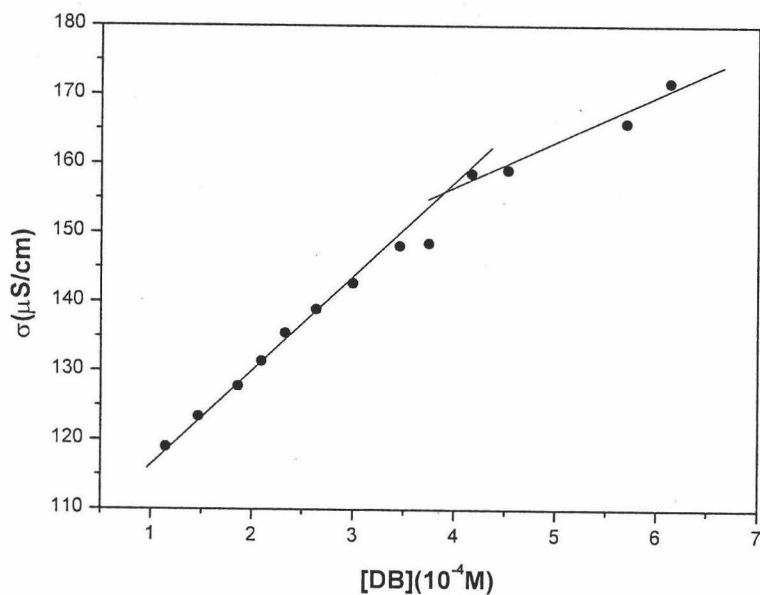


Figura 2.22: Determinación de la CMC y el grado de ionización micelas mediante conductimetría para el tensioactivo DB.

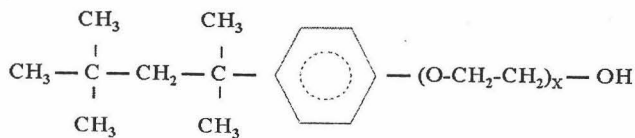


Figura 2.23: Estructura de los tensioactivos Triton X. $X = 9 - 10$ Triton X-100 y $X = 40$ Triton X-405.

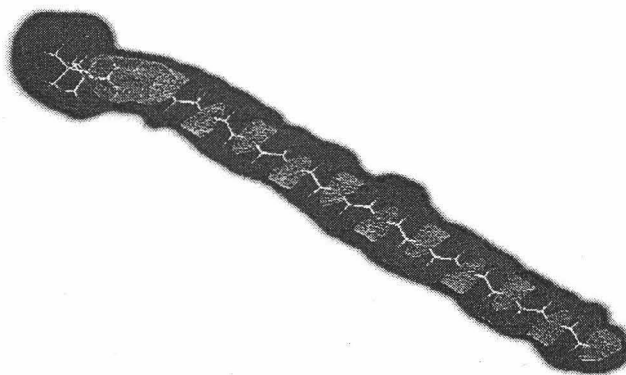


Figura 2.24: Simulación de la estructura del tensioactivo Triton X-100.

corresponden a tensioactivos de pureza aceptable [60].

El máximo de absorción se encontró a 275 nm. Los valores de Concentración Micelar Crítica de estos tensioactivos habían sido ya determinados en nuestros laboratorios empleando el método de espectrofotometría por Romero *et al* [55]. Estos valores son: $CMC(\text{Triton X-100}) = (5,1 \pm 0,1)10^{-4} M$ y $CMC(\text{Triton X-405}) = (5,8 \pm 0,1)10^{-4} M$. Estos datos serán tenidos en cuenta para conocer hasta qué concentración de tensioactivo es posible llegar sin que se produzcan efectos relacionados con el proceso de micelización. Sin embargo, consideramos que este método no proporciona información con el rigor suficiente como para utilizar estos datos de CMC posteriormente en cálculos teóricos (ver capítulo 4). Para dichos cálculos, se han utilizado resultados obtenidos por otros métodos. Para Triton X-100 en agua a 25 °C, usando la técnica del pireno en relación 1:3 [54] se encontró un valor de 0.25 mM. Esto está en acuerdo con datos obtenidos mediante medidas de tensión superficial [61] y de espectrofotometría [62]. Para Triton X-405, el dato que proporcionan los distribuidores es de 0.81 mM, que está de acuerdo con lo obtenido por Levitz *et al* [115] mediante espectroscopía de fluorescencia (FDS).

Los calibrados correspondientes a estos tensioactivos se muestran en las figuras 2.25 y 2.26. Los coeficientes de extinción molar resultan $(1910 \pm 30)M^{-1}cm^{-1}$ para Triton X-100 y $(1005 \pm 9)M^{-1}cm^{-1}$ para Triton X-405.

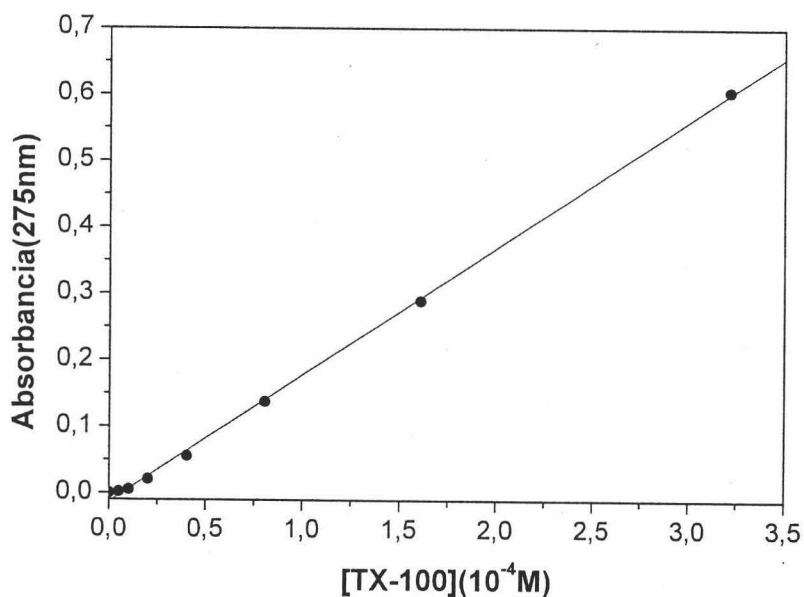


Figura 2.25: Calibrado del tensioactivo Triton X-100.

También se confirmó la independencia de estos resultados con el pH del medio.

Las áreas moleculares encontradas para los Tritones X-100 y X-405 son, respectivamente, $(48 - 54)\text{Å}^2/molec$ y $88\text{Å}^2/molec$ [84].

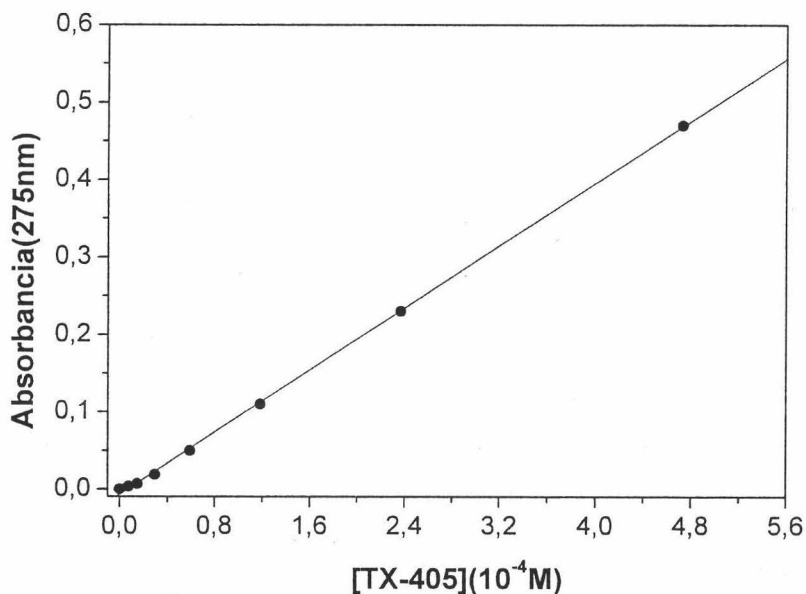


Figura 2.26: Calibrado del tensioactivo Triton X-405.

2.4. Caracterización del péptido sintético

Combinando algunos de los distintos tipos de aminoácidos que componen las proteínas, hemos diseñado un polipéptido de 25 aminoácidos. De esta forma tiene el mismo tamaño que los polipéptidos capaces de reaccionar frente a la enfermedad de Chagas encontrados por Vergara *et al* [24]. La secuencia elegida resultó:



siendo *L* Leucina, *V* Valina, *W* Tritófano, *A* Alanina, *P* Prolina, *I* Isoleucina, *M* Metionina, *F* Fenilalanina, *G* Glicocola, *S* Serina, *C* Cisteína, *T* Treonina, *Y* Tirosina, *D* Ácido aspártico y *K* Lisina.

Se ha elegido en base a las siguientes características:

- Presenta una estructura análoga a la de un tensioactivo, con 1/3 de contribución apolar y 2/3 polar. Una mayor presencia hidrofóbica podría dar lugar a problemas en el proceso de síntesis.
- Gracias a la secuencia ácido-base (DK) podemos elegir trabajar con la molécula cargada de forma positiva, neutra o negativa, simplemente modificando su carga al cambiar el pH del medio.
- Presenta grupos que son fácilmente detectables mediante distintas técnicas, como la cisteína, que gracias a su grupo -SH puede ser detectado mediante reacción química. Sin embargo, será la presencia de anillos aromáticos en los aminoácidos *W*, *F*, *Y* y *H*, lo que será utilizado en este trabajo para detectar la presencia del péptido mediante espectrofotometría.

Una vez diseñado, fue sintetizado por SIGMA GENOSYS con un alto grado de pureza. Su espectro de masas presenta un pico característico que demuestra dicha pureza. El peso molecular de este péptido es de 2817.23 g/mol.

Debido a que no existen estudios previos sobre este péptido, el primer paso fue establecer el protocolo de preparación de disoluciones estables. Siguiendo los consejos proporcionados por el fabricante para otros péptidos, intentamos resuspender nuestro producto en agua ultrapura. Se obtuvo una disolución que presentaba agregados cuyo tamaño y cantidad aumentaban con el tiempo. Se optó entonces por preparar una disolución en medio ácido, de manera que el péptido se encontrara cargado positivamente

y permaneciera más estable. La disolución final resultó de una concentración $0,25\text{mg/ml}$ a pH 3 (añadiendo HCl) y a 1mM de NaCl. Del mismo modo, al resuspender el péptido en medio básico (pH 11 y 1mM de NaCl), en el que presenta carga negativa, se obtenía una disolución estable. Estas muestras se almacenan a 4°C .

Conseguida la muestra estable, se midió el espectro de absorción para conocer la longitud de onda a la que se encontraba el máximo, dato imprescindible para realizar los estudios de absorbancia-concentración de péptido en disolución. Se observó un máximo característico a $\lambda = 277\text{nm}$.

Posteriormente se realizaron los calibrados de absorción correspondientes a las disoluciones preparadas a pH 3 (figura 2.27) y pH 11 (figura 2.28). Se quiso comprobar el cambio en el calibrado transcurridos varios días desde que se preparó la muestra. El resultado se muestra junto a las rectas de calibrado realizadas con las muestras recién preparadas en las figuras 2.27 y 2.28.

Para la disolución preparada a pH 3, el calibrado obtenido tras una semana resulta prácticamente el mismo. Sin embargo, la muestra preparada a pH 11 a los cuatro días parece presentar ligeras diferencias. Como la absorbancia obtenida para la muestra de mayor concentración es la misma, no podemos hablar de un cambio de comportamiento del sistema. El coeficiente de extinción molar para ambas disoluciones de péptido resultó: $\epsilon(\text{pH}3) = (4,58 \pm 0,13)(\text{mg/ml})^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon(\text{pH}11) = (1,38 \pm 0,03)(\text{mg/ml})^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Estos resultados demuestran que el método de análisis de la cantidad presente en disolución mediante espectrofotometría puede ser utilizado para el péptido diseñado.

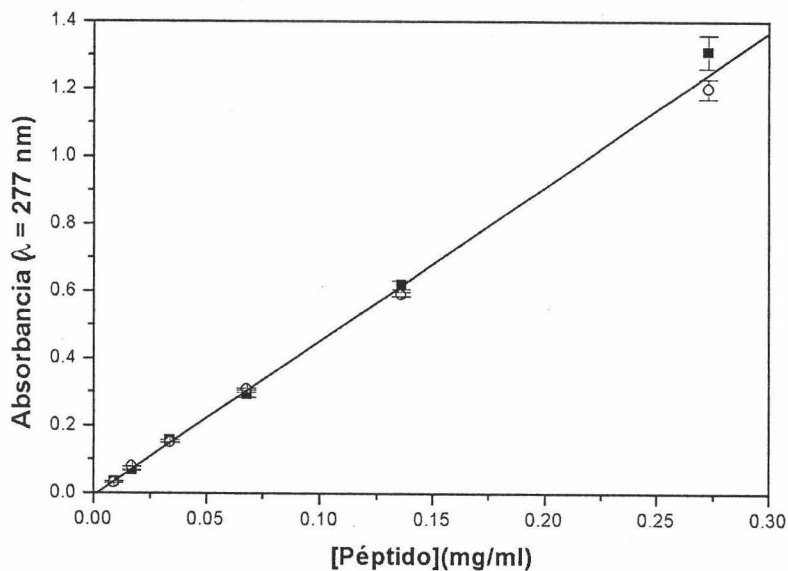


Figura 2.27: Calibrado del péptido preparado a pH 3: recién preparado (■), tras 1 semana (○).

2.5. Resumen.

Disponemos de dispersiones coloidales altamente monodispersas y por tanto válidas como sistemas modelo. Son partículas de tamaño lo suficientemente pequeño para que sean superficies óptimas para un posterior estudio de adsorción de moléculas anfífilas. Las principales características de estos sistemas se recogen en la tabla 2.7.

Se han caracterizado ampliamente los tensioactivos que se han empleado en esta memoria. Para ello se han usado diversas técnicas y se han consultado distintas fuentes bibliográficas. Las principales características de los

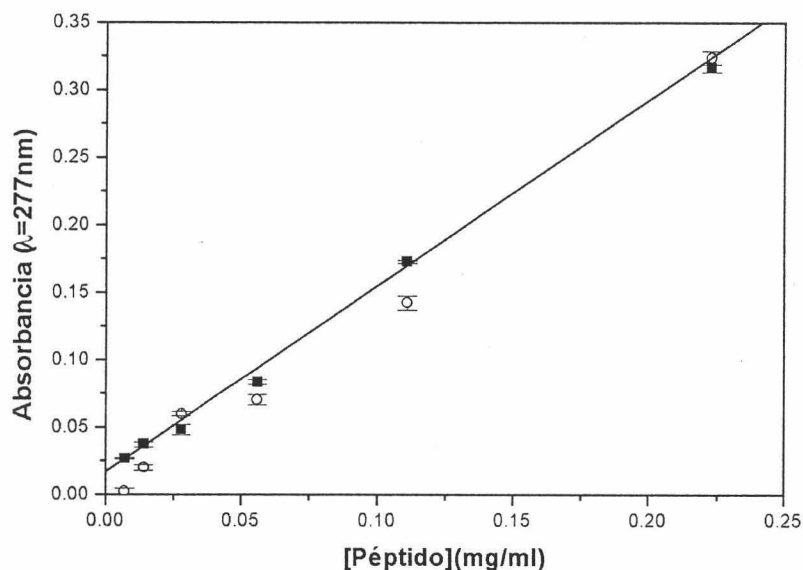


Figura 2.28: Calibrado del péptido preparado a pH 11: recién preparado (■), tras 4 días (○).

mismos se muestran en la tabla 2.8. M_w es el peso molecular. λ_{max} es la longitud de onda a la que se encuentra el máximo en absorbancia. CMC es la concentración micelar crítica. ϵ es el coeficiente de extinción molar y A_m es el área por molécula en la interfase aire/disolución.

Combinando 25 aminoácidos diferentes, se diseñó un péptido sintético que tiene las siguientes características:

- Fue sintetizado con alto grado de pureza.
- Su peso molecular es de 2817.23 g/mol.

Tabla 2.7: Características de los látex empleados en este trabajo.

Látex	D_{TEM} (nm)	IPD	σ_o ($\mu C/cm^2$)
Lx(SO_3H)	138 ± 7	1.007	$-9,6 \pm 0,4$
Lx(HEMA)	261 ± 12	1.007	$-5,5 \pm 0,4$
Lx(COOH)	364 ± 13	1.004	$-20,5 \pm 0,3$
Lx(anfo)	320 ± 15	1.007	$17,5 \pm 0,3(pH5)$ $-6,2 \pm 0,2(pH9)$

- La longitud de onda a la que se encuentra el máximo de adsorción es $\lambda_{max} = 277nm$.
- Presenta carga positiva a pH 3 y negativa a pH 11.
- Los coeficientes de extinción molar para estas disoluciones resultaron: $\epsilon(pH3) = (4,58 \pm 0,13)(mg/ml)^{-1}cm^{-1}$, $\epsilon(pH11) = (1,38 \pm 0,03)(mg/ml)^{-1}cm^{-1}$.

Con estudios posteriores de adsorción (capítulo 3) se comprobará su capacidad para adsorberse en interfases.

Tabla 2.8: Características de los tensioactivos empleados en este trabajo. Datos obtenidos en nuestros laboratorios mediante: a) espectrofotometría, b) tensión superficial, c) conductividad. Datos pertenecientes a otros autores: 1) espectrofotometría [55]; 2) pireno 1:3 [54], tensión superficial [61] y espectrofotometría [62]; 3) SIGMA, FDS [115]; 4) [84].

Tensioactivos	M_r ($\frac{g}{mol}$)	λ_{max} (nm)	CMC (mM)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	A_m ($\frac{\text{Å}^2}{molec}$)
NaDBS	348.48	262	$1,5 \pm 0,4^a$ $0,86 \pm 0,03^b$ $0,87^c$	532 ± 9	$43,0 \pm 0,8$
DB	414.48	269	$0,49 \pm 0,10^a$ $0,50 \pm 0,03^b$ $0,39^c$	1430 ± 40	54 ± 4
Triton X-100	625	275	$0,51 \pm 0,01^1$ $0,25^2$	1910 ± 30	$(48 - 54)^4$
Triton X-405	1966	275	$0,58 \pm 0,01^1$ $0,81^3$	1005 ± 9	88^4



Capítulo 3

Adsorción de cadenas anfifílicas sobre látex.

Electrocinética y estabilidad de los complejos formados.

En este capítulo se presentan resultados experimentales de adsorción de las distintas moléculas anfifílicas caracterizadas en el capítulo anterior sobre partículas coloidales de poliestireno con distintas propiedades superficiales. El comportamiento electrocinético y la estabilidad de los complejos formados han sido también determinados. En este último caso se ha analizado el efecto de la concentración de tensioactivo para un amplio intervalo de concentraciones, incluso para valores muy superiores a la CMC, obteniéndose resultados muy interesantes de cara a la utilización de estos sistemas como agentes estabilizadores/desestabilizadores de las dispersiones coloidales.

3.1. Introducción.

La adsorción en una interfase, es decir, en la frontera entre dos fases diferentes, se podría definir como la acumulación de materia en dicha región. Las moléculas de carácter anfifílico tienden a adsorberse sobre dicha frontera desde una disolución, de forma que su concentración en la interfase es mayor que la existente en el seno de la disolución.

La adsorción desde la disolución suele ser analizada mediante la **isoterma de adsorción**, que es una representación de la cantidad de moléculas adsorbidas en función de la concentración en equilibrio en disolución. La sustancia que se encuentra en el estado adsorbido se denomina *adsorbato* mientras que la sustancia sobre la que la adsorción tiene lugar se denomina *adsorbente*. Uno de los principales inconvenientes a la hora de estudiar la adsorción es el de evaluar el área superficial específica, ya que se puede introducir un importante error en el cálculo de la cantidad adsorbida por unidad de área, que es como se suele expresar en la isoterma de adsorción.

La adsorción no sólo estará determinada por la afinidad de la sustancia disuelta por la interfase, sino también por la afinidad de dicha sustancia por el seno de la disolución y de las moléculas de disolvente por la interfase. Es decir, la adsorción y la interacción en disolución son fenómenos que van relacionados y en base a esto, la adsorción de moléculas hidrofóbicas en interfases de su misma naturaleza se explica, no porque exista atracción entre dicha molécula y la interfase, sino porque la molécula es repelida por el disolvente.

Partículas hidrofóbicas pueden ser dispersadas en agua gracias a la adición de tensioactivos, ya que éstos se adsorberán por su zona hidrofóbica a la superficie y el resultado final será el de partículas "hidrofilizadas". El caso opuesto también ocurrirá si el grupo hidrofílico del tensioactivo presenta una gran afinidad por la superficie. En este caso las partículas serán

“hidrofobizadas” y podrán ser recogidas inyectando burbujas de aire en la disolución. Este proceso se conoce como flotación.

La naturaleza de la superficie juega un importante papel en la adsorción de moléculas anfifílicas en la interfase sólido/líquido, de ahí la importancia de una correcta caracterización de la misma. De manera general, se suele hacer una división entre:

- *Adsorbentes hidrofílicos o polares*, que tienen gran afinidad por el agua debido a la presencia de grupos moleculares de carácter polar, con o sin carga. Silicatos y óxidos inorgánicos son ejemplos de este tipo de superficies.
- *Adsorbentes hidrofóbicos o no polares*, como algunos polímeros sintéticos, estando el látex de poliestireno entre ellos.

Sin embargo, existen ciertas estrategias que hacen que esta clasificación no sea tan estricta. Por ejemplo, por calentamiento se pueden eliminar grupos *OH* de la superficie de sílice, haciendo que una superficie inicialmente hidrofílica pase a ser hidrofóbica. Por otro lado, mediante el proceso de síntesis de coloides poliméricos, se puede conseguir que éstos presenten sobre su superficie grupos cargados, tanto positiva como negativamente, lo que da lugar a que no sean totalmente hidrofóbicos. Esta es la base de uno de los mecanismos de la estabilidad de coloides hidrofóbicos. A veces incluso, la naturaleza ácido o base de estos grupos cargados, hace que un mismo sistema presente distinta carga al cambiar el pH del medio.

El sistema adsorbente empleado en este trabajo y cuyas características se han presentado en el capítulo anterior pertenece a este último grupo. En principio debería presentar un carácter totalmente hidrofóbico debido a su obtención a partir de poliestireno, pero mediante distintas estrategias de síntesis (sección 2.2) se han podido conseguir superficies de distintas características:

- Superficie hidrofóbica con cargas negativas superficiales de valor independiente del pH del medio: látex $Lx(SO_3H)$.
- Superficie hidrofóbica recubierta de polímero hidrofílico (HEMA) que presenta carga negativa ligeramente dependiente del pH: látex $Lx(HEMA)$.
- Superficie hidrofóbica que presenta grupos cargados de distinta naturaleza, de manera que la carga superficial pasa de ser positiva a pH ácido a ser negativa a pH básico: látex $Lx(anfo)$.
- Superficie hidrofóbica con grupos negativos superficiales de carga variable con el pH del medio: látex $Lx(COOH)$.

Analizando experimentalmente la adsorción de moléculas anfifílicas en función de la concentración sobre cada una de nuestras superficies, se obtendrá interesante información sobre el papel que las características de dichas superficies tienen sobre la afinidad y la cantidad de tensioactivo adsorbida en la interfase, información de gran importancia en la aplicación de estos sistemas en procesos tecnológicos.

Después de analizar la adsorción es crucial, para una aplicación posterior de los complejos formados, estudiar la estabilidad de los mismos. La estabilidad los complejos látex- tensioactivo no iónico (Triton X-100 y Triton X-405) ha sido ya exhaustivamente estudiada por otros autores [59, 77], obteniéndose resultados de gran interés. Esto nos ha motivado para realizar un profundo estudio de la estabilidad de dispersiones de látex en presencia de un amplio intervalo de concentraciones de tensioactivo iónico, llegándose a valores muy por encima de la CMC, región en la que la presencia de micelas juega un papel fundamental. A pesar de su gran interés en la industria, existen pocos trabajos sobre estabilidad a tan altas concentraciones de tensioactivo. En este capítulo se han analizado los efectos del signo de la carga

superficial de las partículas adsorbentes, el valor de dicha carga y el tipo de tensioactivo usado como adsorbato (positivo (DB) o negativo (NaDBS)) sobre la estabilidad del sistema. Datos complementarios sobre los complejos formados a concentraciones inferiores a la CMC se han obtenido mediante medidas de movilidad electroforética.

3.2. Resultados de adsorción sobre látex.

Al proceso de adsorción de las moléculas anfifílicas empleadas en este trabajo pueden contribuir distintos tipos de interacción, que normalmente se considera que participan de manera aditiva. Para los sistemas bajo estudio podemos distinguir los siguientes tipos de interacción:

- Interacciones eléctricas. La presencia de grupos cargados en la superficie de las partículas de poliestireno, originará sobre las moléculas cargadas una interacción de tipo electrostático. Esta interacción será favorable al proceso de adsorción si la molécula y la superficie tienen carga de signo opuesto y será desfavorable si dichas cargas son del mismo signo.
- En la capa adsorbida, a partir de cierto recubrimiento, las moléculas adsorbidas estarán próximas, de manera que aparecerán interacciones de tipo hidrofóbico entre ellas que pueden dar lugar a la formación de agregados superficiales, de manera análoga a como ocurre en el proceso de micelización. Estas interacciones producen un aumento de la adsorción.
- Otra interacción de naturaleza hidrofóbica es la que aparece entre la superficie hidrofóbica de las partículas dispersadas en agua y la parte apolar de dichas cadenas. Resulta más evidente a bajos recubrimientos.

- Pueden formarse enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas anfífilas y los grupos superficiales.

3.2.1. Medida de la adsorción

La determinación de la cantidad adsorbida a partir de la diferencia entre la cantidad de tensioactivo existente antes y después del proceso de adsorción, *depleción*, es el método que se emplea usualmente.

Para detectar dicha diferencia se pueden utilizar los siguientes métodos: refractometría diferencial, adsorbancia en UV o en IR (si el tensioactivo presenta un grupo con un pico de adsorbancia característico en esos intervalos de longitud de onda) o métodos colorimétricos. También es posible determinar la concentración de tensioactivo a través de medidas de tensión superficial de la fase acuosa en equilibrio con la interfase [64,66]. Otros autores utilizan medidas de conductividad [48] o cromatografía iónica [67].

En este trabajo se ha apostado por un método analítico lo más directo posible, preciso y cuyo límite de detección sea lo suficientemente bajo para poder trabajar a bajas concentraciones. A la vista de los buenos resultados obtenidos por otros autores [55,75] y debido a que nuestras moléculas poseen un espectro de adsorción característico, se ha empleado el análisis espectrofotométrico.

Basándonos en protocolos optimizados en trabajos anteriores [55,75], los pasos seguidos en la realización de nuestras isotermas fueron, para cada una de las muestras, los que se describen a continuación:

1. Se preparó la disolución tamponada con la cantidad de tensioactivo necesaria para que al añadir el látex la muestra quedase a la concentración de tensioactivo deseada.
2. Antes de añadir el látex, se midió la absorbancia de la disolución ante-

rior para obtener, a través del calibrado, el valor real de concentración de tensioactivo presente en el medio.

3. Se añadió el látex y se dejó la muestra en un baño a 25°C sometida a agitación durante 4 horas. Previamente se había comprobado que para este tiempo ya se había alcanzado el equilibrio.
4. Parte de esta muestra se centrifugó, se separó el sobrenadante y se filtró a través de un filtro (MILLIPORE) de baja afinidad. Se midió la absorbancia al sobrenadante filtrado y se le restó la absorbancia correspondiente a una muestra compuesta por las mismas sustancias, salvo por el tensioactivo. De esta forma se determinó la concentración en equilibrio.
5. Restando a la concentración añadida la concentración en el equilibrio, se obtiene la cantidad adsorbida. Esta se suele expresar en número de moles de tensioactivo adsorbidos por unidad de área de superficie adsorbente.

3.2.2. Tensioactivo NaDBS (-)

La variedad de látex con los que podemos trabajar nos va a permitir conocer la influencia que sobre el proceso de adsorción tienen distintas propiedades superficiales. Para estudiar la adsorción del tensioactivo aniónico NaDBS, hemos elegido cuatro tipos de superficie. Todas tienen en común su carácter hidrofóbico, pues en este estudio no hemos empleado el Lx(HEMA). Sin embargo, se distinguen por lo siguiente:

- Látex con carga superficial negativa:
 - Látex Lx(COOH) a pH 9: $\sigma_o = -20,5\mu C/cm^2$ que se cancelarían con $2,13\mu mol/m^2$ grupos cargados de signo opuesto.

- Látex Lx(COOH) a pH 7: $\sigma_o = -15\mu C/cm^2$ que se cancelarían con $1,56\mu mol/m^2$ grupos cargados de signo opuesto.
- Látex Lx(anfo) a pH 9: $\sigma_o = -6,2\mu C/cm^2$ que se cancelarían con $0,64\mu mol/m^2$ grupos cargados de signo opuesto.
- Látex con carga superficial positiva:
 - Látex Lx(anfo) a pH 5: $\sigma_o = +13,9\mu C/cm^2$ que se cancelarían con $1,44\mu mol/m^2$ grupos cargados de signo opuesto.

Los resultados de adsorción se presentan en las figuras 3.1 (zona de bajas concentraciones) y 3.2 (isoterma completa).

Estos resultados se comentan a continuación:

1. Analicemos la influencia de la superficie a bajas concentraciones (figura 3.1):
 - (1.a) Podemos empezar preguntándonos si el hecho de que la superficie y el tensioactivo tengan carga de signo opuesto afecta de forma significativa a la isoterma de adsorción. A partir de la figura 3.1 podemos decir que el comportamiento es muy diferente cuando el tensioactivo NaDBS se adsorbe sobre una superficie positiva (Lx(anfo) a pH 5) si lo comparamos con el del resto de complejos. Se observa claramente una meseta intermedia (para $\Gamma = 1,25\mu mol/m^2$ aproximadamente). La cantidad de cargas por unidad de área necesarias para anular la carga superficial ($1,44\mu mol/m^2$) es superior a esa meseta. Además se observó agregación del sistema para $\Gamma = 1,07\mu mol/m^2$. Esto indica que la adsorción no se ha producido 1 : 1 ya que esa neutralización, según la isoterma, se ha producido antes. Otras especies podrían adsorberse neutralizando antes la superficie, por ejemplo, contraiones

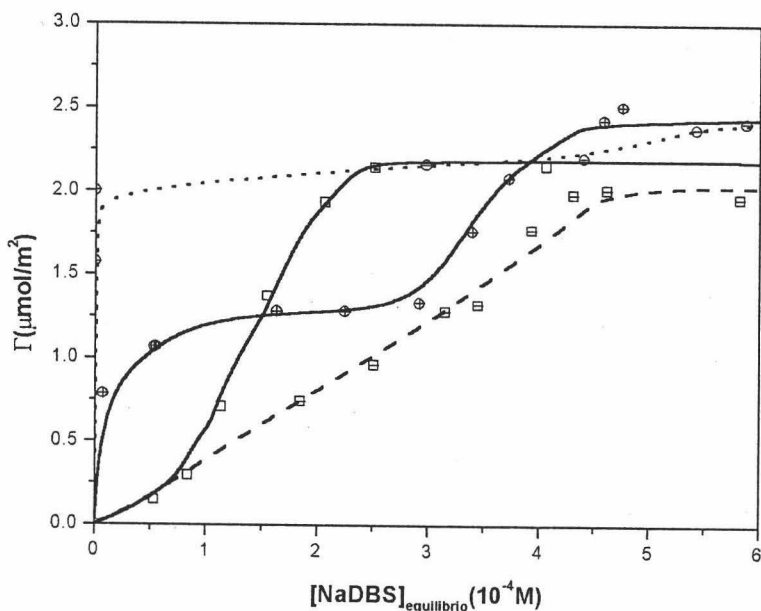


Figura 3.1: Isotermas de adsorção para el tensoactivo NaDBS sobre distintos tipos de látex a bajas concentraciones: Lx(COOH) a pH 9 (●), Lx(COOH) a pH 7 (□), Lx(anfo) a pH 9 (⊙), Lx(anfo) a pH 5 (⊕).

del tensoactivo [65]. Se distinguen de esta forma varias zonas de adsorción a medida que aumenta la concentración de tensoactivo:

- Fuerte adsorción por combinación de atracción electrostática y atracción hidrofóbica.
- Zona meseta en la que la cantidad necesaria para neutralizar la carga superficial ya se ha superado y la adsorción se puede ver impedida por la repulsión electrostática entre el tensoactivo presente en la superficie y el que procede de la disolución.
- Fuerte aumento de la adsorción. Este aumento podría de-

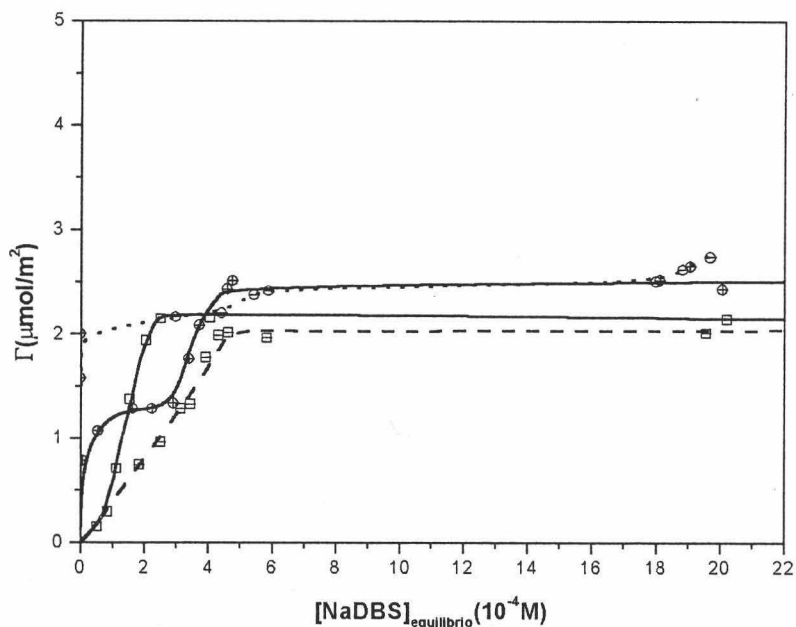


Figura 3.2: Isotermas de adsorção completas para el tensoactivo NaDBS sobre distintos tipos de látex: Lx(COOH) a pH 9 (\ominus), Lx(COOH) a pH 7 (\square), Lx(anfo) a pH 9 (\oplus), Lx(anfo) a pH 5 (\otimes).

berse a la formación de asociaciones de tensoactivo sobre la superficie [57, 73].

- Se alcanza una nueva meseta y la cantidad adsorbida se mantiene constante hasta llegar a altas concentraciones (CMC) (ver figura 3.2).

(1.b) Veamos la influencia del valor de la carga cuando superficie y tensoactivo tienen signo negativo:

- i) Para una misma superficie (Lx(COOH)), si la carga es mayor (Lx(COOH) a pH 9), la adsorción es menor a bajas concentra-

ciones. Esto indica la influencia que la repulsión electrostática tiene sobre la adsorción. Sin embargo, a pesar de que existe repulsión, la adsorción se produce debido a la atracción hidrofóbica superficie-cola del tensioactivo, tal y como han observado otros autores [64, 65].

ii) Para una superficie negativa, pero de menor carga ($Lx(\text{anfo})$ a pH 9), la adsorción es más fuerte a bajas concentraciones que para el $Lx(\text{COOH})$. Esto no sólo se debe a que existe menor repulsión electrostática entre superficie y tensioactivo sino también a que la atracción hidrofóbica juega para el $Lx(\text{anfo})$ un papel más importante. El hecho de que esta superficie sea más hidrofóbica se ha puesto de manifiesto en otros trabajos [78, 79]. ¿Por qué este efecto parece que no se repite para el $Lx(\text{anfo})$ a pH 5? Realmente sí se produce, pues el aumento en la cantidad adsorbida tras la primera meseta en la que la carga del complejo debe ser negativa y no muy elevada, sería análogo a la fuerte adsorción a pH 9 en la que el complejo $Lx(\text{anfo})\text{-NaDBS}$ posee también una carga pequeña y negativa. El efecto electrostático se pone más de manifiesto para el $Lx(\text{anfo})$ a pH 5 por ser esta carga mucho más elevada.

2. A altas concentraciones (figura 3.2) se puede hablar de la influencia del tipo de superficie en cuanto a que la cantidad máxima adsorbida resulta diferente para los dos tipos de látex empleados, sin embargo, en todas las isothermas se llega a un valor de saturación. El valor más bajo es el correspondiente a la superficie más cargada y con el mismo signo que el tensioactivo, $Lx(\text{COOH})$ a pH 9. Este resultado está de acuerdo los resultados de Paxton [64] para este mismo tensioactivo, de los que se puede concluir que Γ_{max} depende fuertemente del tipo de látex, de manera que cuanto más bajo es su valor más carácter polar

posee la superficie polimérica.

3. En todos los casos Γ_{max} es inferior a la cantidad que supuestamente correspondería a una monocapa a partir del dato del área molecular del tensioactivo NaDBS en la interfase aire/agua: $\Gamma_m = \frac{1}{N_A A_m} = 3,86 \mu mol/m^2$. Paxton [64] obtuvo también un valor inferior ($\Gamma_{max} = 2,68 \mu mol/m^2$) para la adsorción de NaDBS sobre látex de poliestireno con grupos sulfonato superficiales, siendo la forma de la isoterma similar a la del látex Lx(COOH). Los resultados de Paxton son reproducidos por Zwetsloot *et al* [48]. Al igual que obtuvieron Paxton y Zwetsloot *et al*, las isotermas correspondientes a complejos formados por un látex con grupos superficiales negativos y el tensioactivo NaDBS presentan una sola meseta. Este comportamiento es diferente del encontrado por Brown *et al* [74] para SDS sobre látex de poliestireno. El que la cantidad máxima adsorbida sea inferior a la esperada según el valor del área molecular del tensioactivo se interpreta a menudo como que el área ocupada por molécula para esa zona de adsorción máxima es superior a la de la interfase aire/agua debido a que la conformación que adquiere el tensioactivo al adsorberse sobre látex es más extendida.

3.2.3. Tensioactivo DB (+)

En este caso se han empleado los mismos sistemas que se utilizaron para estudiar la adsorción del tensioactivo NaDBS.

Los resultados de adsorción se presentan en las figuras 3.3 (para bajas concentraciones) y 3.4 (isotermas completas).

Estos resultados se comentan a continuación:

1. A bajas concentraciones se observa lo siguiente:

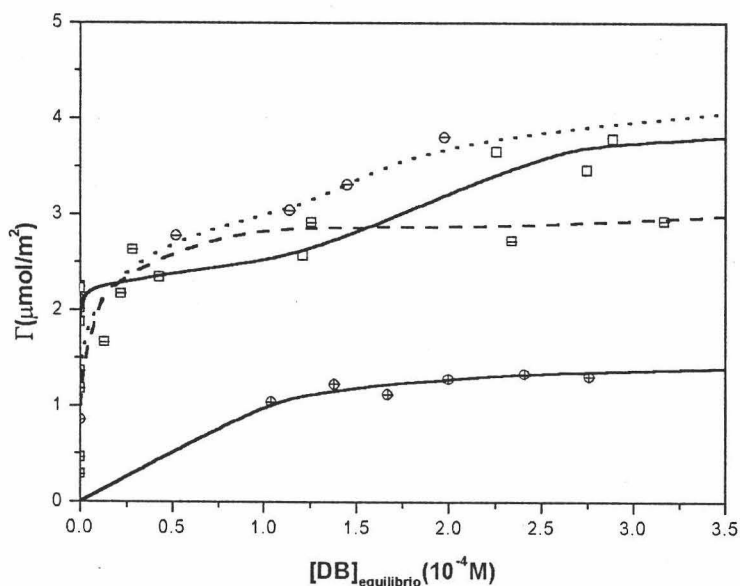


Figura 3.3: Isothermas de adsorción para el tensioactivo DB sobre distintos tipos de látex a bajas concentraciones: Lx(COOH) a pH 9 (\square), Lx(COOH) a pH 7 (\square), Lx(anfo) a pH 9 (\ominus), Lx(anfo) a pH 5 (\oplus).

(1.a) Se diferencia claramente del resto la isoterma de adsorción obtenida con la superficie que presenta el mismo signo que el tensioactivo, es decir, la obtenida al adsorber DB sobre Lx(anfo) a pH 5. En el resto de los complejos, la adsorción se ve favorecida por la atracción electrostática. Podemos distinguir por tanto:

- i) Isotherma correspondiente al complejo Lx(anfo)-DB a pH 5: en este caso la adsorción se produce inicialmente gracias a la atracción hidrofóbica, pero a partir de cierto valor de cantidad adsorbida, la repulsión electrostática hace que no se

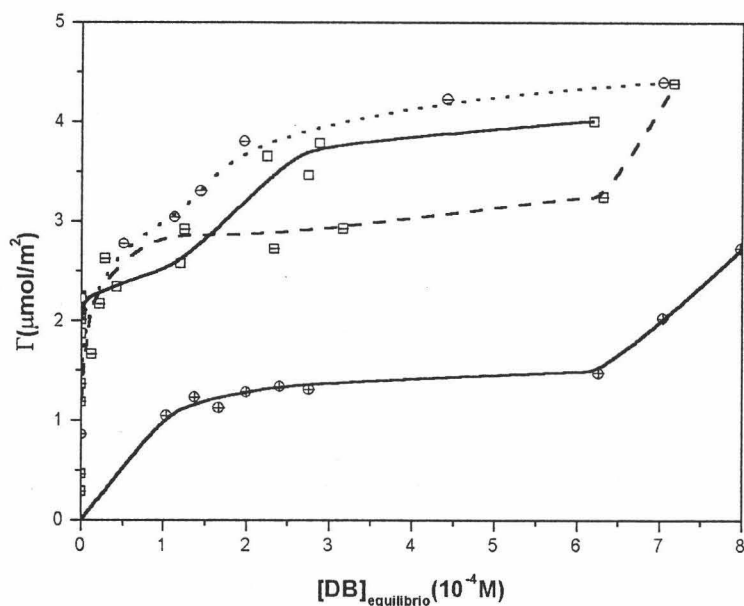


Figura 3.4: Isotermas de adsorção completas para o tensoativo DB sobre distintos tipos de látex: Lx(COOH) a pH 9 (\square), Lx(COOH) a pH 7 (\boxplus), Lx(anfo) a pH 9 (\ominus), Lx(anfo) a pH 5 (\oplus).

adsorba más tensoactivo.

- ii) Isotermas correspondientes a complexos formados por una superficie negativa y el tensoactivo DB: el comportamiento a muy bajas concentraciones es similar para todos los complejos de este tipo. Sin embargo, a mayor concentración sí se aprecian diferencias debidas a la carga superficial o al carácter hidrofóbico de la misma tal y como se comenta a continuación.

(1.b) Veamos la influencia del valor de la carga cuando superficie y

tensioactivo tienen signo opuesto:

- i) Para una misma superficie ($L_x(\text{COOH})$), cuanto mayor es la carga superficial ($L_x(\text{COOH})$ a pH 9), más fuerte es la adsorción para concentraciones de tensioactivo en equilibrio en el intervalo $(0.5-1.5) \times 10^{-4} M$. Para dicha superficie, el número de grupos cargados necesarios para neutralizarla era de $2,13 \mu\text{mol}/m^2$. Después se alcanza una meseta cuyo valor de Γ se corresponde con la cantidad adsorbida en monocapa en la interfase aire/disolución. El valor de Γ se mantiene constante hasta que se llega a la CMC. Para la superficie de menor carga ($L_x(\text{COOH})$ a pH 7), el número de grupos cargados necesarios para neutralizar la superficie es de $1,56 \mu\text{mol}/m^2$. Se encuentran muestras agregadas para $\Gamma = 0,78 \mu\text{mol}/m^2$ y $\Gamma = 0,91 \mu\text{mol}/m^2$. Por esta razón, la oposición a la adsorción de nuevas moléculas de DB debida a la repulsión electrostática entre éstas y el complejo se produce a concentraciones inferiores a las que lo hace para el $L_x(\text{COOH})$ a pH 9, ya que a pH 7 el complejo comienza a ser positivo a menor recubrimiento que a pH 9. Después tiene lugar un ligero aumento en la cantidad adsorbida debido a que en este caso la repulsión es inferior a la que ocurre a pH 9 en la meseta y quedan más huecos. Un aumento brusco de la adsorción aparece a concentraciones todavía inferiores a la CMC. Puede haberse producido un cambio de conformación (formación de agregados superficiales).
- ii) Para la superficie negativa de menor carga, $L_x(\text{anfo})$ a pH 9, en los experimentos realizados para obtener la isoterma correspondiente, no se observó la neutralización de la carga del látex con la consecuente agregación del sistema. Esto se debe a que el número de grupos cargados necesarios para neu-

tralizarla es de $0,64\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y el primer punto de adsorción corresponde a una cantidad mayor. La adsorción sigue siendo muy fuerte aun superando esa cantidad. Esto se justifica por el mayor carácter hidrofóbico de este látex. A partir de cierto valor de Γ la adsorción deja de ser tan fuerte debido a la repulsión electrostática, pero sigue aumentando hasta alcanzar una meseta que se mantiene hasta la CMC.

2. A altas concentraciones (figura 3.4) se observan diferentes comportamientos dependiendo del tipo de superficie. Podemos destacar el aumento brusco en la cantidad adsorbida que experimenta la isoterma correspondiente al complejo Lx(anfo)-DB a pH 5 al superar la CMC. Para el complejo Lx(COOH)-DB a pH 9 también se observa otro aumento hasta alcanzar el valor de cantidad máxima adsorbida obtenida con el resto de las superficies negativas. Es posible que los tensioactivos comiencen a asociarse formando agregados superficiales tal y como se observa en otros sistemas [116–125, 127–130]
3. La cantidad máxima adsorbida encontrada para tres de nuestras isotermas resulta superior a la supuesta para formar una monocapa en la interfase aire/líquido ($3,1\mu\text{mol}/\text{m}^2$), lo cual es indicativo de que se están formando asociaciones de moléculas a altas concentraciones.

3.2.4. Comparación entre tensioactivos

Para la zona de altas concentraciones, superada la CMC, en la que no influye la superficie de forma importante, el tensioactivo positivo, DB, se adsorbe en mayor cantidad. Si comparamos la adsorción sobre dos superficies con carga similar y con signo opuesto a cada uno de los tensioactivos, es decir, las isotermas correspondientes a los complejos Lx(anfo)-NaDBS a pH 5 y Lx(COOH)-DB a pH 7, la adsorción es superior para el tensioactivo DB,

aún siendo el Lx(anfo) más hidrofóbico. Una muestra de que nuestros tensioactivos pueden ser considerados monodispersos a pesar de ser realmente una mezcla de cadenas, es la inexistencia de un máximo antes de alcanzar la meseta [77].

En el caso del tensioactivo DB, se han obtenido además complejos en los que la cantidad máxima adsorbida supera la cantidad prevista para la formación de una monocapa, que como ya se ha señalado, puede ser indicativo de la aparición de asociaciones de tensioactivo a altos recubrimientos.

3.2.5. Tensioactivos no iónicos: Triton X-100 y Triton X-405

Existen estudios recientes sobre adsorción de estos dos tensioactivos sobre látex de poliestireno con grupos cargados [55, 56, 77, 80]. En esta Tesis se ha estudiado la influencia que sobre la adsorción de estas moléculas tiene la presencia de un polímero hidrofílico sobre la superficie de las partículas de látex. Además, se ha comprobado el efecto que tiene la longitud de la cadena de tensioactivo sobre la isoterma de adsorción. Por esta razón se han elegido los siguientes componentes:

- Superficies adsorbentes:
 - Lx(SO_3H) que será una superficie fundamentalmente hidrofóbica.
 - Lx(HEMA) cuyo recubrimiento formado por polímero HEMA hace que la superficie de látex presente un carácter hidrofílico.
- Adsorbatos:
 - Triton X-100
 - Triton X-405

Como se observa en su estructura (figura 2.23) son dos tensioactivos con la misma parte hidrofóbica y con una parte hidrofílica que difiere sólo en tamaño.

Los resultados de adsorción se muestran a continuación. En estas adsorciones no se empleó ningún tampón.

Influencia de la hidrofobicidad de la superficie

Las isothermas de adsorción del tensioactivo Tritón X-100 sobre los látex Lx(SO_3H) y Lx(HEMA) se representan en la figura 3.5.

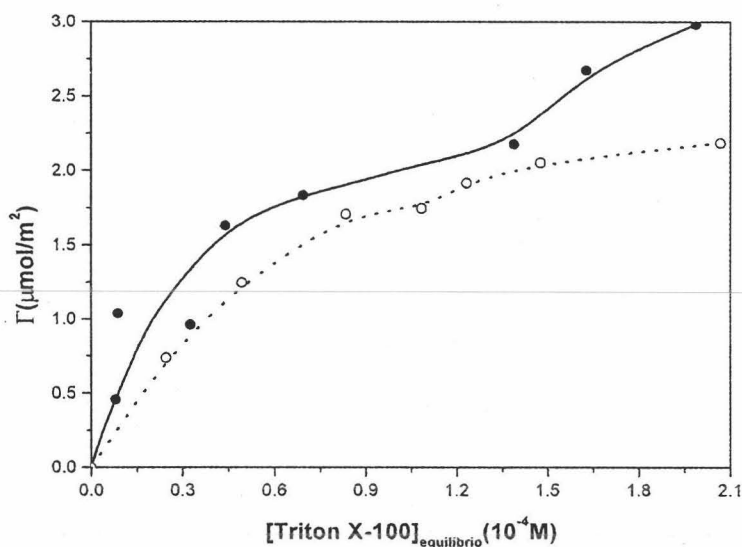


Figura 3.5: Isothermas de adsorción para el tensioactivo Triton X-100 sobre látex Lx(SO_3H) (●) y Lx(HEMA) (○).

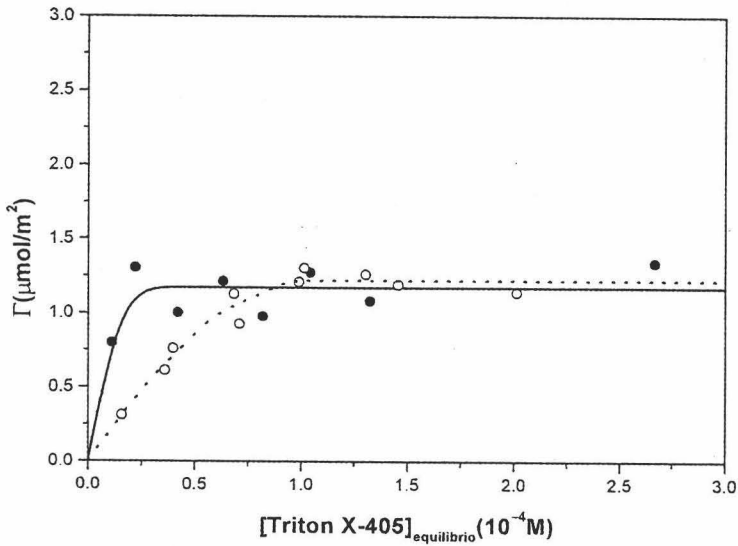


Figura 3.6: Isotermas de adsorción para el tensioactivo Triton X-405 sobre látex Lx(SO₃H) (●) y Lx(HEMA) (○).

Para este tensioactivo el carácter hidrófobo de la superficie influye tanto en la forma de la isoterma como en la cantidad máxima adsorbida. La adsorción resulta más favorable para la superficie más hidrofóbica. Además, en este caso podrían darse asociaciones de tensioactivos sobre la superficie que explicarían la existencia de una meseta intermedia. En la superficie más hidrofílica la isoterma parece corresponder a una adsorción de moléculas dispuestas de forma paralela a la superficie. El hecho de que la cantidad máxima adsorbida de Tritón X-100 sea mayor para superficies más hidrofóbicas se encontró también al comparar la adsorción de dicho tensioactivo sobre un látex con grupos superficiales carboxilo y un látex con grupos amidina, siendo este

último el de mayor carácter apolar [80]. A partir del dato del área molecular en la interfase aire/disolución, se obtiene una cantidad de tensioactivo adsorbida entre $3,1\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y $3,5\mu\text{mol}/\text{m}^2$. En el caso del $\text{Lx}(\text{SO}_3\text{H})$, sí se alcanza un valor próximo para la cantidad máxima adsorbida.

En el caso del tensioactivo Tritón X-405 (figura 3.6) la influencia del tipo de superficie se refleja sólo a bajas concentraciones. Mientras que para la superficie recubierta de HEMA la adsorción se produce de forma gradual, en la superficie más hidrofóbica se observa un aumento brusco a bajas concentraciones. Una posible explicación podría ser la preferencia de este tipo de moléculas a formar agregados superficiales sobre superficies hidrofóbicas. La cantidad máxima adsorbida es muy parecida para ambas superficies e inferior a la obtenida suponiendo la formación de una monocapa en la interfase aire/líquido que resulta ser $1,9\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Influencia de la longitud de la cadena

Para analizar con mayor facilidad la influencia que el tamaño de la parte hidrofílica del tensioactivo tiene sobre su adsorción para cada una de las superficies utilizadas se presentan a continuación las isotermas de adsorción de ambos tensioactivos sobre el látex $\text{Lx}(\text{SO}_3\text{H})$ (figura 3.7) y sobre el látex $\text{Lx}(\text{HEMA})$ (figura 3.8).

Para la superficie más hidrofóbica ($\text{Lx}(\text{SO}_3\text{H})$ figura 3.7) podemos señalar lo siguiente:

- (I) No existen diferencias significativas entre las dos isotermas a bajas concentraciones de tensioactivo. Esto significa que cuando las moléculas de tensioactivo tienen suficiente sitio libre sobre la superficie, el efecto de la interacción entre cadenas es despreciable. Por lo tanto en el mecanismo de adsorción se encuentra involucrada principalmente la interacción hidrofóbica entre la superficie de poliestireno y la cola, siendo esta última similar en ambos tensioactivos.

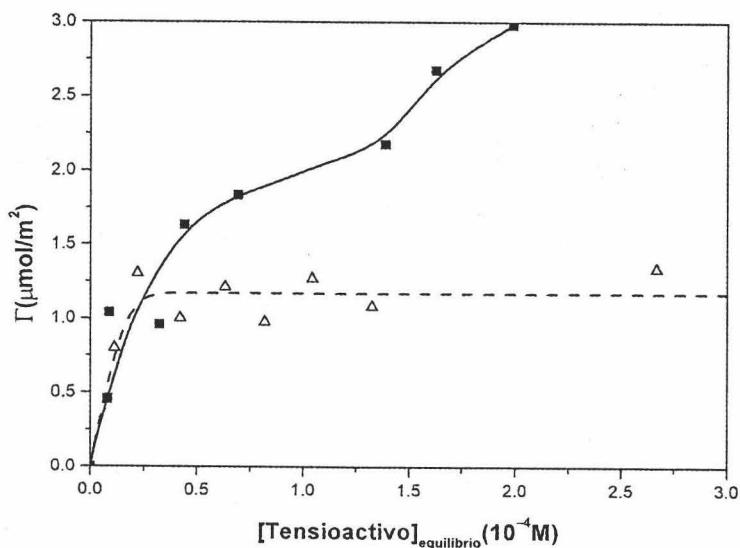


Figura 3.7: Efecto de la longitud de cadena en la adsorción sobre látex Lx(SO₃H): Triton X-100 (■) y Triton X-405 (Δ).

- (II) La cantidad máxima adsorbida disminuye cuando el número de unidades de óxido de etileno aumenta. Cuando ya existen moléculas sobre la superficie, la energía de interacción repulsiva entre las cabezas hidrofílicas comienza a ser importante para las moléculas que se acercan a la superficie. Cuanto mayor es la parte hidrofílica, mayor será la repulsión.
- (III) La forma de la isoterma para ambos tensioactivos es significativamente diferente. El Triton X-100 presenta una meseta intermedia, mientras que el Triton X-405 alcanza una meseta bien definida desde muy bajas concentraciones. Ambos comportamientos podrían deberse a la aso-

ciación de las moléculas de tensioactivo sobre la superficie que provocaría un salto brusco en la isoterma, produciéndose dicho salto a concentraciones de tensioactivo más bajas para el tensioactivo Tritón X-405.

Los puntos I y II concuerdan con resultados de otros autores [55, 56] sobre látex de poliestireno con grupos sulfato superficiales. Un análisis más profundo de la adsorción de estos tensioactivos no iónicos sobre superficies hidrofóbicas se presenta en el capítulo 4 de esta memoria.

El efecto de la longitud de la molécula de tensioactivo en la adsorción sobre látex más hidrofílico (Lx(HEMA)) se muestra en la figura 3.8.

En este caso se aprecian diferencias tanto a bajas como a altas concentraciones de tensioactivo. El mecanismo de adsorción en este caso está determinado por la atracción existente entre la superficie hidrofílica y la cabeza polar del tensioactivo. De nuevo la adsorción puede verse dificultada por el mayor tamaño del tensioactivo Triton X-405 lo que explicaría las diferencias en la cantidad máxima adsorbida con respecto al Tritón X-100. Sin embargo, a bajas concentraciones encontramos un efecto anómalo ya que en principio se esperaría una mayor afinidad del Triton X-405 por la superficie.

3.2.6. Péptido

En la sección 2.4 se vio cómo es posible emplear también el análisis espectrofotométrico para nuestro péptido, tal y como se ha hecho con los copolímeros anteriores.

El objetivo que nos planteamos en este apartado es el conocer si nuestro péptido es capaz de adsorberse sobre una superficie de látex de poliestireno. Elegimos para este estudio el látex más pequeño de los que disponemos, Lx(SO_3H), ya que éste presenta una mayor relación área/volumen. Esta superficie, aunque es fundamentalmente hidrofóbica, presenta cierta carga

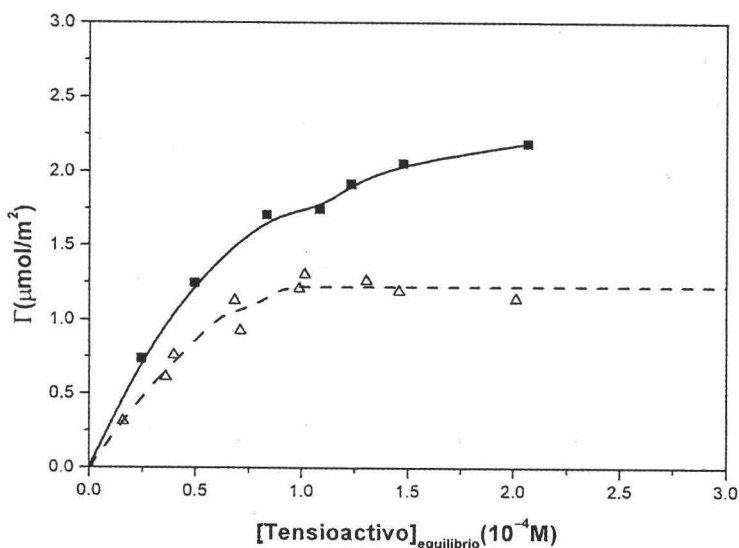


Figura 3.8: Efecto de la longitud de cadena en la adsorción sobre látex Lx(HEMA): Triton X-100 (■) y Triton X-405 (Δ).

superficial negativa. Estudiando la adsorción a pH ácido (pH 3) y a pH básico (pH 11) podremos analizar la formación de complejos Lx(-)/péptido(+) y Lx(-) /péptido(-), respectivamente. Para tener un estudio más completo de la adsorción, se empleará también el Lx(anfo) a pH 3 para analizar la formación del complejo Lx(+)/péptido(+).

Las isothermas de adsorción se realizaron bajo las condiciones siguientes: el pH se ajustó sin uso de tampón, el medio se encontraba a 1mM de NaCl, se emplearon 0.2 m^2 de látex y las muestras se mantuvieron durante 4 horas en un baño a 25 °C sometidas a agitación. Los resultados se presentan en la figura 3.9. El signo en el interior de los símbolos que aparecen en la gráfica

representa el signo de la carga superficial. La concentración en equilibrio y la cantidad adsorbida se presentan en unidades usuales para los estudios de adsorción de péptidos. Ambas cantidades aparecen expresadas por unidad de superficie adsorbente.

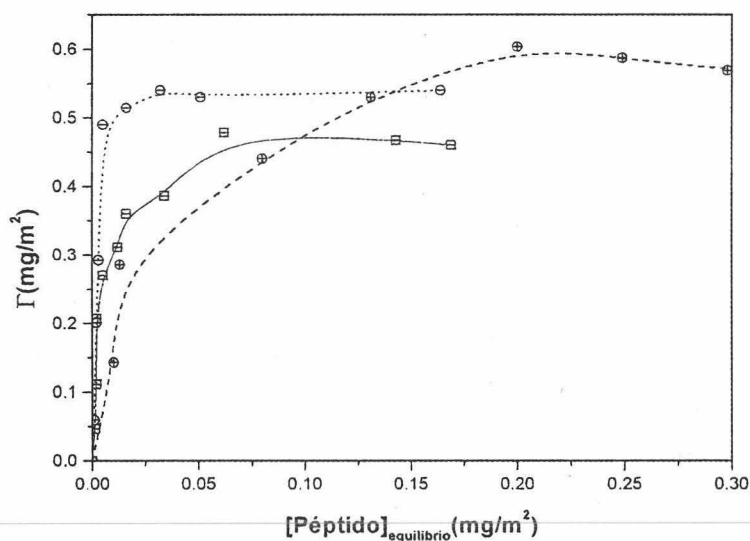


Figura 3.9: Isotermas de adsorción correspondientes a los complejos: Lx(SO₃H)-péptido a pH 3 (○), Lx(SO₃H)-péptido a pH 11(△) y Lx(anfo)-péptido a pH 3(△).

Podemos destacar las siguientes características en la adsorción de nuestro péptido sobre nuestros látex de poliestireno:

- Nuestro péptido es capaz de formar complejos con látex de poliestireno tanto a pH ácido como a pH básico. Esa adsorción es capaz de superar la interacción repulsiva electrostática existente entre superficie y

péptido.

- Cuando superficie y péptido tienen carga de signo opuesto, es posible generar complejos inestables debido a la neutralización de la carga superficial del látex. Esto se observó para un valor de $\Gamma = 0,154 \text{ mg/m}^2$ de péptido adsorbido. Ese valor equivale a $0,055 \mu\text{mol/m}^2$ de péptido. Como la carga del $\text{Lx}(\text{SO}_3\text{H})$ se podría neutralizar en principio con $0,996 \mu\text{mol/m}^2$, esto indica que la carga positiva presentada por cada molécula de péptido es bastante elevada. Superado este valor de Γ se pueden obtener complejos estables. Se produce una fuerte adsorción a bajas concentraciones, seguida de una menor adsorción por existencia de repulsión electrostática entre el complejo y el péptido libre.
- En todos los casos se encuentra una alta afinidad a bajas concentraciones. Esto se podría explicar por la atracción hidrofóbica existente entre la superficie de poliestireno y la parte apolar del péptido.
- Para las isotermas correspondientes a complejos formados por superficie y péptido del mismo signo, a medida que la superficie va siendo ocupada se empieza a poner de manifiesto la interacción repulsiva electrostática que dificulta la adsorción. A concentraciones intermedias, el látex más cargado ($\text{Lx}(\text{anfo})$ a pH 3) ofrece mayor resistencia a la adsorción.
- A altas concentraciones se alcanza una meseta en los tres casos estudiados, encontrándose un valor de Γ_{max} mayor para la superficie más hidrofóbica.

Existe un método alternativo al descrito hasta ahora para conocer la cantidad de péptido adsorbida sobre látex y que en general se puede usar para saber la cantidad de péptido presente en disolución. Es un método empleado para estudiar la adsorción de proteínas conocido como el *método del ácido*

bicinconínico (BCA). Su principio de funcionamiento es la combinación de la reacción tipo redox entre los enlaces peptídicos de la proteína con Cu^{+2} en medio alcalino y de la reacción del ácido bicinconínico (BCA) con el Cu^{+} resultante de la reacción anterior. Pudimos comprobar que efectivamente podíamos obtener una recta de calibrado para nuestro péptido a 562 nm tras su reacción con el BCA. También las pruebas con péptido adsorbido sobre látex resultaron positivas. Sin embargo, este método no nos supuso ninguna ventaja frente al utilizado anteriormente, que resulta mucho más directo y sencillo, por lo que no volvimos a emplearlo.

3.3. Desorción por dilución.

Las técnicas utilizadas para determinar características de los complejos tales como su estabilidad o su carga electrocinética requieren que el sistema se encuentre a una concentración de partículas inferior a la que se emplea a la hora de formar los complejos, por lo que la dilución del sistema es inevitable. Se conoce que en ciertos complejos se produce la desorción de las moléculas de copolímero por cambios en el pH del medio. Sin embargo, aun manteniendo las mismas condiciones de pH, si el sistema se diluye en un medio en el que no existe copolímero en disolución, el equilibrio existente entre cantidad adsorbida y concentración en equilibrio puede alterarse, produciéndose una desorción.

En estudios previos con Triton X-100 sobre látex [77] se comprobó que existía una desorción parcial por dilución. El gran número de contactos entre la superficie hidrofóbica y el tensioactivo hace que cierta cantidad se adsorba de forma irreversible. Cuando existe cierta inhomogeneidad superficial, como puede ser el caso del látex con grupos superficiales cargados, a veces se habla de la existencia de zonas de adsorción preferencial sobre las que el tensioactivo se adsorbe irreversiblemente y zonas de baja afinidad que serían

sobre las que la adsorción es más débil y que pueden explicar la existencia de desorción por dilución.

Mediante estudios preliminares sobre estabilidad de los complejos látex-DB y látex-NaDBS quisimos comprobar si el resultado se veía afectado por el hecho de diluir el sistema manteniendo simplemente el pH o bien diluyendo en un medio con tensioactivo presente de tal forma que la concentración final del tensioactivo en disolución coincidiera con la concentración en equilibrio correspondiente al complejo. Los resultados nos indicaron que al diluir el complejo manteniendo sólo el pH, la estabilidad medida era inferior a la obtenida manteniendo la concentración de equilibrio. Por esta razón, en los estudios que se presentarán a continuación sobre electrocinética y estabilidad de los complejos formados, las muestras serán diluidas con una disolución que contenga una concentración de tensioactivo tal que en la situación final tengamos en disolución la concentración de equilibrio de la muestra original.

Con la idea de completar el estudio de adsorción de nuestro péptido quisimos comprobar si para los complejos formados con látex existía o no desorción por dilución. El resultado fue que se producía desorción apreciable, por lo que igual que se ha señalado para los tensioactivos, un estudio de las características de estos complejos debería realizarse manteniendo la concentración en equilibrio.

3.4. Comportamiento electrocinético de los complejos.

Son muchas las experiencias que ponen de manifiesto que las partículas de látex en medio acuoso se encuentran cargadas. Como ya se comentó, la presencia de carga en la superficie de las mismas se debe a los grupos procedentes del iniciador utilizado en su síntesis y a la disociación de los mismos en medio acuoso. La condición de electroneutralidad exige que la

carga superficial se compense mediante carga de signo contrario que sólo puede hallarse en la disolución. Al conjunto formado por la distribución de carga en la partícula y la distribución que se origina en la disolución debida a la presencia de la misma se le conoce como **doble capa eléctrica**. El seguimiento del fenómeno que tiene lugar cuando partículas cargadas se mueven tangencialmente a un líquido polar como el agua, nos proporciona información, no sobre la superficie de la partícula, sino sobre una superficie que separa a la disolución de una región de líquido que se mueve solidaria con la partícula. A dicha frontera se le conoce como *plano de deslizamiento*. La diferencia de potencial existente entre dicho plano y un punto de la disolución eléctricamente neutro se denomina potencial zeta (ζ). Aunque no será objeto de estudio en esta tesis, queremos indicar algunos trabajos [87-89] que permiten relacionar dicho potencial ζ con una magnitud a la cual se tiene acceso experimentalmente, la **movilidad electroforética** (μ_e) que se define como:

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (3.1)$$

siendo v_e el módulo de la velocidad con la que se desplaza la partícula cargada y E el módulo del campo eléctrico aplicado.

Lo que aquí se estudia es el movimiento de los complejos látex-tensioactivo iónico cuando se aplica un campo eléctrico, siendo la magnitud de interés μ_e .

Un interesante estudio de cómo afecta la presencia de tensioactivo no iónico adsorbido al comportamiento electrocinético de las partículas de látex puede encontrarse en [56, 77]. En esta sección presentamos el estudio del comportamiento electrocinético de los complejos látex-tensioactivo iónico desde dos enfoques:

- Por un lado quisimos conocer cómo cambiaba la movilidad electro-

forética del complejo en función de la cantidad de tensioactivo adsorbida sobre las partículas de látex. Esto nos proporcionó información sobre los distintos comportamientos observados en la isoterma de adsorción. Para este estudio se empleó el dispositivo Zeta Sizer IV (Malvern Instruments), cuya descripción se encuentra con detalle en las referencias [85, 86].

- Por otro lado estudiamos el cambio experimentado por la movilidad electroforética del complejo al ir aumentando la concentración de electrolito NaCl. Se hizo a distintos recubrimientos. Las altas concentraciones de electrolito necesarias para conseguir anular el valor de dicha movilidad hicieron necesario el uso de otro dispositivo preparado para estas condiciones: el dispositivo ZetaPALS (Brookhaven Instruments), que se encuentra descrito en la referencia [49]. Estas medidas serán muy útiles como complemento a los estudios de estabilidad de estos complejos en función de la cantidad de electrolito presente en el medio.

Las concentraciones de tensioactivo a las que se ha trabajado han sido siempre inferiores a la concentración micelar crítica.

3.4.1. Movilidad en función del grado de recubrimiento.

Se determinó la movilidad electroforética de complejos ya formados y cuya cantidad de tensioactivo adsorbida se conocía a partir de la isoterma de adsorción correspondiente. Las muestras fueron diluidas en un medio tamponado de fuerza iónica 2 mM en el que existía la cantidad de tensioactivo necesaria para que se tuviera una concentración final igual a la de equilibrio, tal y como se indicó en el apartado 3.3.

Tensioactivo NaDBS(-)

En primer lugar nos preguntamos cómo de significativo era el efecto que sobre el comportamiento electrocinético del complejo tenía el hecho de que la superficie y el tensioactivo tuvieran carga del mismo signo o de signo opuesto. Los resultados de movilidad electroforética de los distintos complejos en función de la cantidad de NaDBS adsorbida se presentan en la figura 3.10.

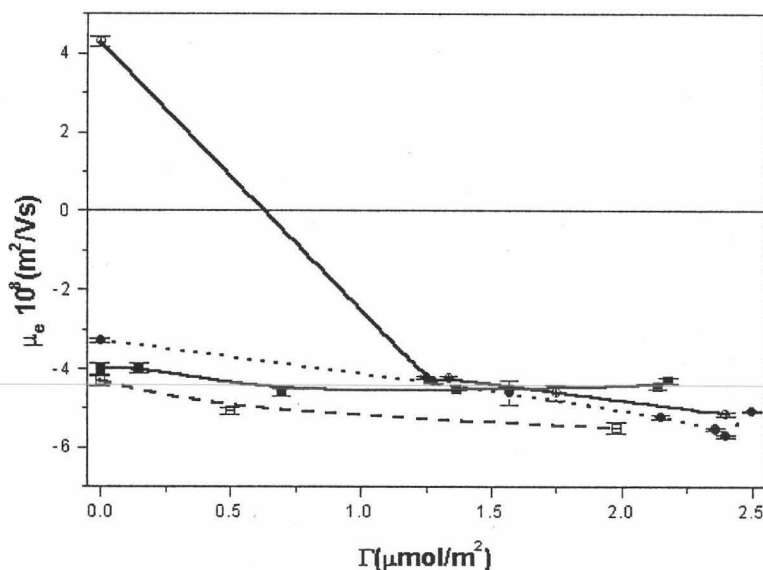


Figura 3.10: Movilidad electroforética en función de la cantidad de NaDBS adsorbida para las superficies: Lx(COOH) a pH 9 (\square), Lx(COOH) a pH 7 (\blacksquare), Lx(anfo) a pH 9 (\bullet), Lx(anfo) a pH 5 (\oplus).

Como era de esperar, cuando el tensioactivo NaDBS se adsorbe sobre una superficie positiva (Lx(anfo) a pH 5) la movilidad cambia de un valor

positivo a bajo recubrimiento hasta un valor negativo a partir de un determinado valor de Γ . Para recubrimientos correspondientes a la zona meseta de la isoterma (figura 3.1), que son superiores al que producía la desestabilización del sistema ($\Gamma = 1,07 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), se obtienen valores de movilidad negativos. Esto explicaría que, a diferencia de lo que ocurre en la región previa a la neutralización del complejo en la que la atracción electrostática favorecía el proceso de adsorción, en la zona meseta dicha adsorción se vea impedida por la repulsión electrostática entre el complejo y las moléculas de NaDBS. Para el valor al cual se esperaría la neutralización de la carga superficial del látex ($1,44 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), la movilidad es negativa, por lo que no se puede hablar de adsorción 1:1. A mayor recubrimiento la movilidad se hace un poco más negativa, indicando que las moléculas se adsorben en una conformación tal que contribuyen a aumentar la carga negativa del complejo. Estos resultados son análogos a los obtenidos por Galisteo *et al* [57] al estudiar la adsorción de distintos alquil sulfonatos sobre un látex catiónico. Sin embargo, ellos encontraron un fuerte incremento de la movilidad a partir de cierto recubrimiento que consideraron debido a la aparición de hemimicelas sobre la superficie.

Cuando la superficie tiene signo negativo, la movilidad del complejo siempre es negativa. Sin embargo, se pueden apreciar diferencias al observar las curvas perteneciente a distintas superficies. Podemos ver cómo en el caso del Lx(COOH), no existe un cambio significativo en la movilidad del complejo al ir aumentando la cantidad de NaDBS sobre la superficie. Sin embargo, para el látex menos cargado (Lx(anfo) a pH 9), la movilidad se hace ligeramente más negativa. Además se puede observar un mínimo que puede corresponder a un cambio de conformación. La movilidad del complejo resulta más negativa para el complejo formado a partir de la superficie más cargada.

Resulta curioso el hecho de que con el Lx(anfo) se haya llegado al mismo valor de movilidad para el mismo valor de Γ independientemente del signo

de la carga superficial.

Tensioactivo DB(+)

En la figura 3.11 se puede distinguir claramente el comportamiento electrocinético del complejo formado cuando el tensioactivo y la superficie tienen el mismo signo (Lx(anfo) a pH 5) y cuando tienen signo contrario (resto de curvas).

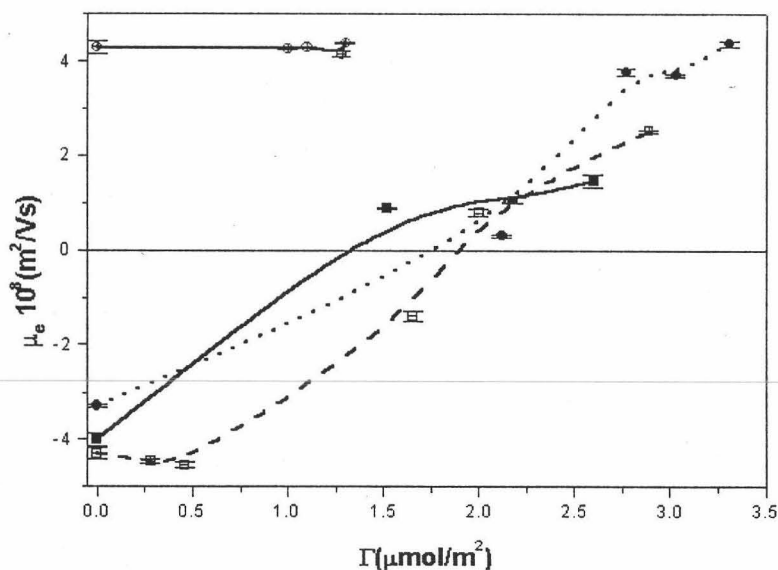


Figura 3.11: Movilidad electroforética en función de la cantidad de DB adsorbida para las superficies: Lx(COOH) a pH 9 (\square), Lx(COOH) a pH 7 (\blacksquare), Lx(anfo) a pH 9 (\bullet), Lx(anfo) a pH 5 (\oplus).

Los complejos formados a partir de la superficie positiva siempre presentan una movilidad positiva. No existe un cambio apreciable en el valor

de la movilidad a medida que se va aumentando la cantidad de tensioactivo positivo adsorbida sobre las partículas.

Cuando la superficie es negativa, a partir de cierto recubrimiento se consigue un cambio de signo en la movilidad. Para el $Lx(COOH)$ a pH 9, las medidas indican que dicho cambio de signo se produce para una cantidad de tensioactivo adsorbida cercana a $\Gamma = 2,0\mu mol/m^2$. Esto podría justificar que en este caso sí se dé una adsorción 1 : 1. Las medidas de movilidad en la meseta alcanzada en la isoterma de adsorción indican que el complejo se comporta como una partícula de carga positiva. Como se esperaba según los resultados de la isoterma de adsorción, para el complejo $Lx(COOH)$ a pH 7-DB los complejos se hacen positivos a recubrimientos inferiores que para el complejo con $Lx(COOH)$ a pH 9. Además se confirma el hecho de que superado cierto recubrimiento la carga electrocinética del complejo a pH 7 es inferior a la del complejo a pH 9 por lo que la repulsión electrostática en el segundo caso es más importante.

Para el $Lx(anfo)$ a pH 9, la movilidad del complejo es negativa o de un valor positivo muy bajo hasta alcanzar un recubrimiento de $\Gamma = 2,11\mu mol/m^2$, lo que explica que la adsorción sea tan fuerte a bajo recubrimiento por combinación de una fuerte atracción hidrofóbica y una fuerte atracción electrostática. A partir de dicho valor, la adsorción se verá impedida por la repulsión electrostática, tal y como ocurre con las superficies anteriores.

De nuevo podemos ver que a altos recubrimientos la movilidad de los complejos obtenidos a partir del $Lx(anfo)$ es similar a pesar de que el signo de la superficie sea el contrario.

3.4.2. Movilidad en función de la concentración de electrolito

Se determinó la movilidad electroforética de complejos ya formados en función de la concentración de electrolito NaCl hasta que dicha movilidad

resultara nula dentro del error experimental. En este caso el pH del medio fue ajustado sin usar tampón. Para medir se diluyó la muestra de la forma descrita en la sección 3.3 para evitar la desorción por dilución.

Tensioactivo NaDBS(-)

Para la superficie de signo opuesto al tensioactivo, es decir, para Lx(anfo) a pH 5, los resultados se muestran en la figura 3.12.

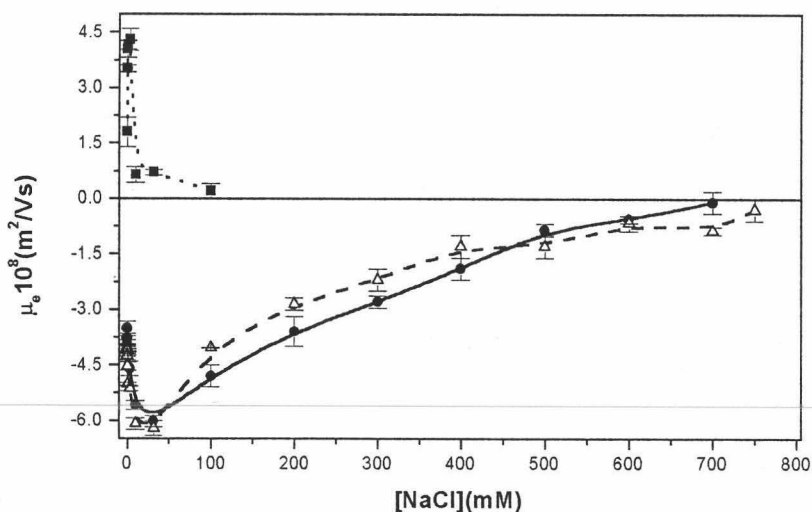


Figura 3.12: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaCl para Lx(anfo) a pH 5 (+) y distintas cantidades adsorbidas de NaDBS: $\Gamma_{NaDBS} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■), $\Gamma_{NaDBS} = 1,75 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●) y $\Gamma_{NaDBS} = 2,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (△).

Podemos observar que aunque el tensioactivo se adsorba sobre una superficie de signo opuesto, el complejo formado a partir de cierto recubrimiento adquiere una carga electrocinética negativa que se mantiene hasta altas

concentraciones de electrolito. Podemos apreciar un máximo en la movilidad característico de todas las curvas. Galisteo *et al* [57], también observaron este fenómeno. Existen distintas teorías que intentan explicar dicho máximo en partículas de látex sin recubrir: por adsorción preferencial de iones [90,91], por tratarse de una superficie rugosa [92,93] o por conducción superficial anómala [94,95]. En presencia de tensioactivo adsorbido, podemos añadir otra razón: sobre la superficie coloidal existen cadenas de tensioactivo con carga. A baja fuerza iónica estos tensioactivos experimentarán la repulsión electrostática debida a la presencia de cadenas vecinas por lo que se encontrarán extendidos hacia la fase acuosa. El plano de deslizamiento estará alejado de la superficie. Al aumentar la cantidad de electrolito en el medio, las cadenas colapsarán hacia la partícula al apantallarse la repulsión, acercándose el plano de deslizamiento a la superficie y haciendo que el potencial ζ aumente. A mayor fuerza iónica se produce la compresión de la doble capa con la consecuente disminución del potencial electrocinético.

Para las superficies del mismo signo al tensioactivo los resultados se muestran en las figuras 3.13 para $Lx(COOH)$ a pH 9, 3.14 para $Lx(COOH)$ a pH 7 y 3.15 para $Lx(anfo)$ a pH 9.

Para la superficie $Lx(COOH)$ a pH 9, la presencia de NaDBS sobre la superficie provoca un aumento de la carga electrocinética del complejo con respecto a la que tenían las partículas sin recubrir. El complejo manifiesta esta carga incluso a concentraciones bastante elevadas de electrolito.

Para la superficie $Lx(COOH)$ a pH 7 pudimos observar un comportamiento diferente al encontrado para esa misma superficie a pH 9. A muy bajo recubrimiento ($\Gamma_{NaDBS} = 0,15 \mu mol/m^2$) el complejo presenta una movilidad electroforética inferior a la del látex sin recubrir. A mayor recubrimiento, se repite el comportamiento observado para $Lx(COOH)$ a pH 9. Estos resultados pueden ser indicativos de un cambio en la disposición de las moléculas sobre la superficie. Si observamos la isoterma correspondiente

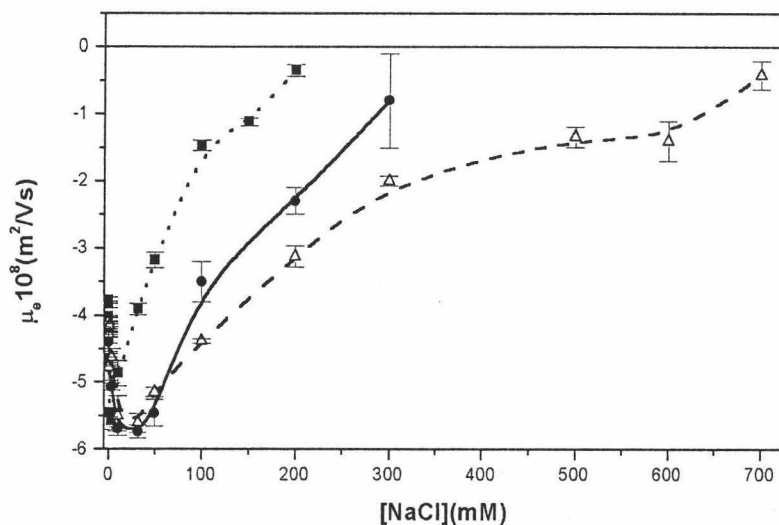


Figura 3.13: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaCl para Lx(COOH) a pH 9 (—) y distintas cantidades adsorbidas de NaDBS: $\Gamma_{NaDBS} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■), $\Gamma_{NaDBS} = 0,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●) y $\Gamma_{NaDBS} = 1,98 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ).

(figura 3.1), vemos que a muy bajos recubrimientos la forma de la isoterma cambia.

Para la superficie Lx(anfo) a pH 9, habría que destacar el importante aumento de carga electrocinética conseguido al adsorber el tensioactivo NaDBS. Estos complejos permanecen cargados a mayores concentraciones de electrolito que los vistos anteriormente.

Tensioactivo DB(+)

Para las superficies de signo opuesto al tensioactivo, los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.16 para Lx(COOH) a pH 9, 3.17

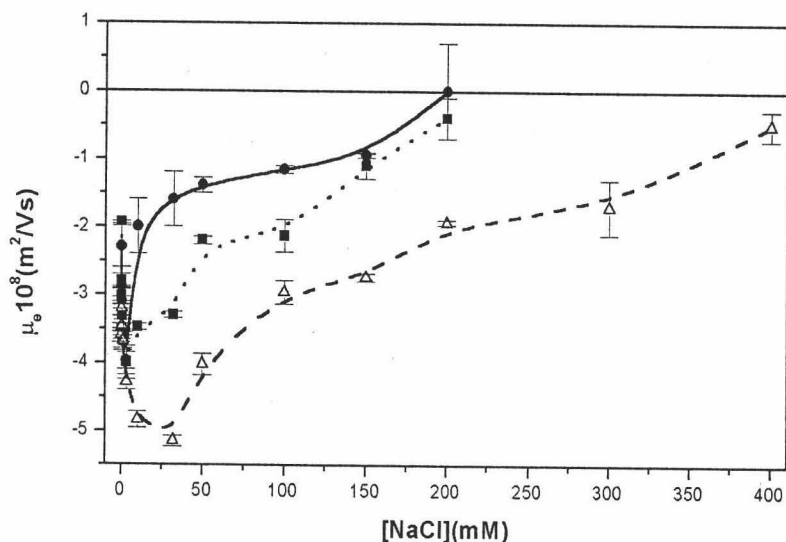


Figura 3.14: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaCl para Lx(COOH) a pH 7 (—) y distintas cantidades adsorbidas de NaDBS: $\Gamma_{NaDBS} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (\blacksquare), $\Gamma_{NaDBS} = 0,15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (\bullet) y $\Gamma_{NaDBS} = 2,18 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (\triangle).

para Lx(COOH) a pH 7 y 3.18 para Lx(anfo) a pH 9.

Con la superficie Lx(COOH) a pH 9, vemos que en todos los casos medidos la carga electrocinética adquirida por el complejo se anula a concentraciones de electrolito iguales o inferiores a la de las partículas sin recubrir. A muy bajos recubrimientos el complejo posee suficiente carga negativa como para mantenerse cargado hasta altas concentraciones de NaCl. Para $\Gamma_{DB} = 2,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, la carga es ligeramente positiva y a partir de cierto resubrimiento, el complejo se comporta como una partícula movilidad positiva.

Para los complejos obtenidos con la superficie Lx(COOH) a pH 7, la

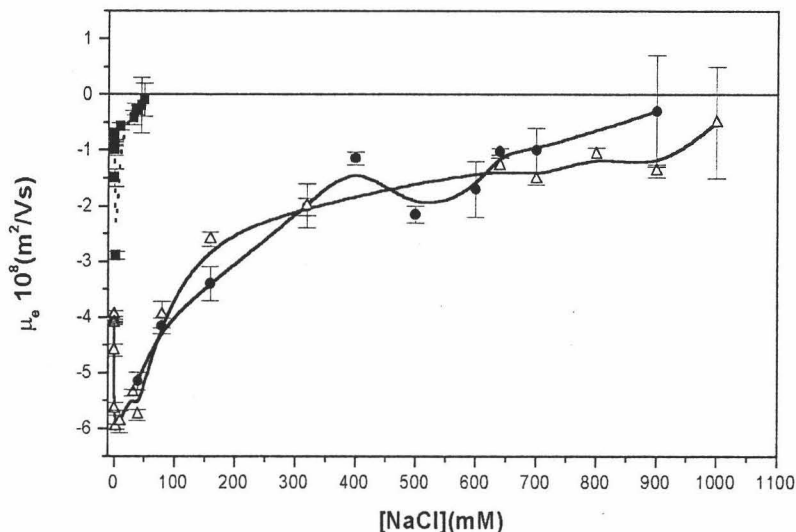


Figura 3.15: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaCl para Lx(anfo) a pH 9 (—) y distintas cantidades adsorbidas de NaDBS: $\Gamma_{NaDBS} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■), $\Gamma_{NaDBS} = 2,15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●) y $\Gamma_{NaDBS} = 2,36 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ).

movilidad presentada por los mismos es positiva. A diferencia de lo que ocurre a pH 9, la carga electrocinética del complejo se anula a concentraciones de NaCl muy inferiores a las que se anula la movilidad correspondiente a las partículas desnudas. No se aprecian diferencias significativas al aumentar Γ .

Los complejos formados con la superficie Lx(anfo) a pH 9 que se han estudiado presentan una movilidad positiva. En este caso, a partir de cierta cantidad adsorbida de DB sí se consigue una carga electrocinética que se anula a concentraciones de electrolito superiores a las del látex desnudo.

Para la superficie del mismo signo que el tensioactivo, Lx(anfo) a pH 5,

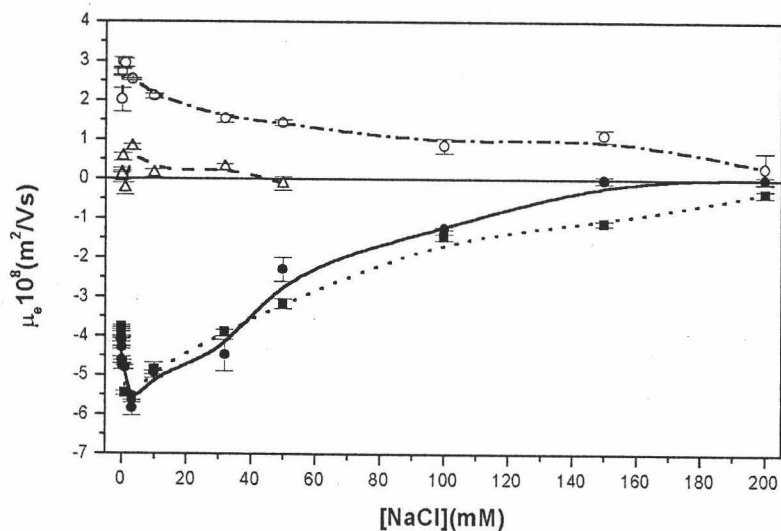


Figura 3.16: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaCl para Lx(COOH) a pH 9 (—) y distintas cantidades adsorbidas de DB: $\Gamma_{DB} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■), $\Gamma_{DB} = 0,46 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●), $\Gamma_{DB} = 2,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ) y $\Gamma_{DB} = 2,89 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (○).

los resultados se muestran en la figura 3.19. La presencia de DB sobre las partículas hace que la movilidad sea más positiva y se anule a concentraciones de NaCl muy superiores a las que se anula la movilidad del complejo sin recubrir.

Estos resultados de movilidad a alta fuerza iónica serán contrastados en la sección siguiente con medidas de estabilidad.

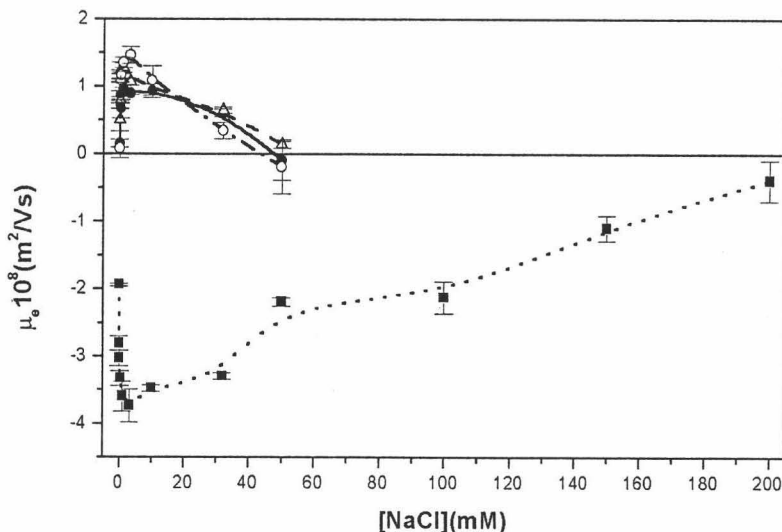


Figura 3.17: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaCl para $Lx(\text{COOH})$ a pH 7 (—) y distintas cantidades adsorbidas de DB: $\Gamma_{DB} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■), $\Gamma_{DB} = 1,52 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●) y $\Gamma_{DB} = 2,18 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (△) y $\Gamma_{DB} = 2,60 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (○).

3.5. Resultados de estabilidad de los complejos.

Tal y como ya se indicó en la introducción de esta Tesis, el estudio de la *estabilidad de un sistema coloidal* es un aspecto fundamental para la posterior aplicación de dichos sistemas en campos tan diversos como la industria, la medicina o la biología. Una dispersión coloidal liofóbica (baja afinidad por el medio), como por ejemplo la formada por partículas de poliestireno en agua (látex), siempre es *termodinámicamente inestable* ya que la energía libre de Gibbs aumenta cuando la fase dispersa se distribuye a lo largo del medio de dispersión, por lo que el sistema tiende a agregarse espontáneamente. Sin embargo, la existencia de interacciones repulsivas en-

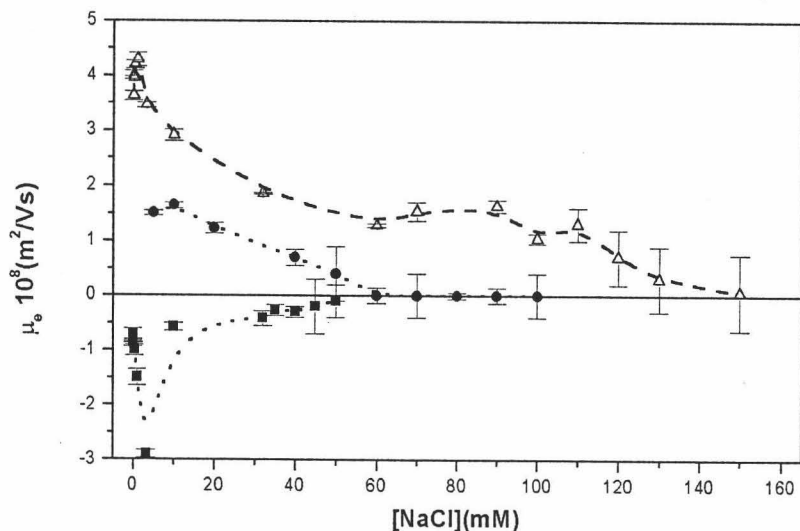


Figura 3.18: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaCl para Lx(anfo) a pH 9 (—) y distintas cantidades adsorbidas de DB: $\Gamma_{DB} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (\blacksquare), $\Gamma_{DB} = 2,12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (\bullet) y $\Gamma_{DB} = 3,31 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ).

tre las partículas puede hacer que la agregación sea suficientemente lenta como para poder hablar de que el sistema es *cinéticamente estable*, que es a lo que nos referimos cuando decimos que el sistema es *coloidalmente estable*.

Desde un punto de vista cinético, la estabilidad coloidal está caracterizada por el *factor de estabilidad de Fuchs W* [96] cuya inversa es el factor de eficiencia de las colisiones de las partículas del sistema frente a la agregación. Los métodos experimentales más utilizados para la determinación de *W* consisten en detectar los cambios en las propiedades ópticas del sistema a medida que éste agrega. También existen trabajos en los que se miden cambios de conductancia del proceso de agregación, aunque con partículas de

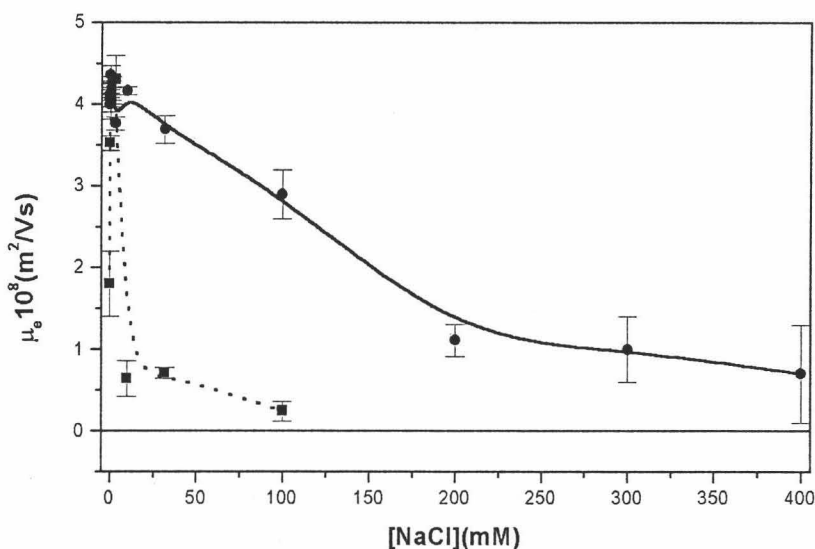


Figura 3.19: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaCl para Lx(anfo) a pH 5 (+) y distintas cantidades adsorbidas de DB: $\Gamma_{DB} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■), $\Gamma_{DB} = 1,28 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●).

diámetro superior a $1 \mu\text{m}$ [97]. Una alternativa desarrollada recientemente por nosotros [98] es un estudio termodinámico del proceso de agregación de látex por adición de electrolito indiferente a partir de la variación de entalpía implicada en el mismo. El que en la bibliografía no aparezca ningún desarrollo teórico ni experimental para determinar esta magnitud se puede deber a la dificultad de obtener datos experimentales del calor de dicho proceso, que debe coincidir, bajo ciertas condiciones, con la variación de entalpía. Para detectar ese calor es necesario trabajar con un microcalorímetro de alta sensibilidad, superior incluso a la de la mayoría de los microcalorímetros comerciales. En nuestro caso disponíamos de un Microcalorímetro Diferencial Isotérmico de Valoración de alta sensibilidad construido y optimizado en

el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada [99–101].

La estabilidad coloidal de los sistemas utilizados en esta tesis, tanto en el caso de partículas sin recubrir como en el caso de complejos látex-copolímero, se estudió determinando el factor de estabilidad W . Cuando aumenta la concentración de electrolito en el medio, la carga de las partículas se va apantallando lo que hace que la repulsión debida al solapamiento de las dobles capas eléctricas disminuya hasta desaparecer, momento en el que el sistema agregará. Estudiando la variación de W con la concentración de electrolito podemos conocer para qué valor de concentración el sistema pasa de ser estable (régimen de agregación limitada por la velocidad de reacción (RLCA), o régimen de agregación lenta) a totalmente inestable coloidalmente hablando (régimen de agregación limitada por difusión (DLCA), o régimen de agregación rápida). A esta concentración se le conoce como **concentración crítica de coagulación (ccc)** que se define como la concentración mínima de sal necesaria para inducir máxima velocidad de agregación. El factor de estabilidad se define como el cociente entre la constante de velocidad en condiciones DLCA (K_R) y la constante de velocidad en condiciones RLCA (K_L):

$$W = \frac{K_R}{K_L} \quad (3.2)$$

Por eso, para disoluciones de electrolito de concentración inferior a la ccc, W será mayor que la unidad, mientras que a partir de la ccc, su valor será la unidad.

El método experimental utilizado en este trabajo para obtener W se basa en la dispersión de luz. El dispositivo, llamado nefelómetro, mide la intensidad de la luz dispersada a ángulos pequeños por la muestra que está agregando en función del tiempo. La relación intensidad-tiempo es lineal en los primeros instantes de tiempo. Lips *et al* [102, 103] propusieron la siguiente

expresión para relacionar dichas magnitudes:

$$\frac{I(t, \theta)}{I_{\theta}(0)} = 1 + 2Kn_s t \quad (3.3)$$

Siendo $I(t, \theta)$ la intensidad dispersada por la muestra a un ángulo θ en el instante t , $I_{\theta}(0)$ es la intensidad dispersada por la muestra en ausencia de electrolito, K es la constante de velocidad de agregación y n_s es la concentración de partículas. De esta forma, a partir de la pendiente de la recta se puede obtener la constante de agregación con la que finalmente se obtiene el factor de estabilidad según la ecuación 3.2. Detalles sobre la técnica y el dispositivo utilizado se pueden encontrar en [31].

3.5.1. Concentraciones inferiores a la CMC

La concentración crítica de coagulación fue determinada para algunos de los complejos presentados ya en el estudio de movilidad en función de la concentración de NaCl presente en el medio. El pH fue ajustado sin usar tampón y de nuevo, para medir se diluyó la muestra según el criterio establecido en la sección 3.3. Es importante señalar que las comparaciones entre las medidas de estabilidad y movilidad deben ser realizadas con cautela, ya que la concentración de partículas empleada para las medidas de movilidad es de uno o, en algunos casos, dos órdenes de magnitud inferior a la usada en medidas de estabilidad.

Tensioactivo NaDBS(-)

Para la superficie de signo positivo, las curvas del factor de estabilidad del sistema para distintos recubrimientos en función de la concentración de electrolito añadido se muestran en la figura 3.20. También se indican los valores de ccc encontrados.

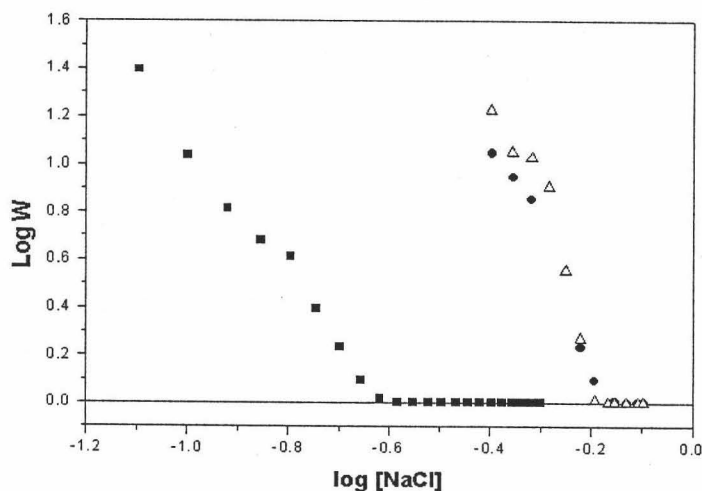


Figura 3.20: Factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl para Lx(anfo) a pH 5 (■) y distintas cantidades adsorbidas de NaDBS: $\Gamma_{NaDBS} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■, $ccc = (230 \pm 20) \text{mM}$), $\Gamma_{NaDBS} = 1,75 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●, $ccc = (680 \pm 20) \text{mM}$) y $\Gamma_{NaDBS} = 2,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ, $ccc = (640 \pm 20) \text{mM}$).

El resultado más interesante de este estudio es que superado cierto recubrimiento, el complejo es más estable que el látex sin recubrir, a pesar de que superficie y tensioactivo posean carga de signo opuesto. Las medidas de movilidad también nos indicaban la existencia de carga hasta altas concentraciones de electrolito, por tanto, podemos decir que para este sistema el mecanismo responsable de la estabilidad a estos recubrimientos es principalmente la repulsión electrostática.

Para las superficies de signo negativo los resultados se muestran en las figuras 3.21 para Lx(COOH) a pH 9, 3.22 para Lx(COOH) a pH 7 y 3.23 para Lx(anfo) a pH 9. En los tres casos la estabilidad alcanzada con el com-

plejo es superior a la del látex sin recubrir. Para la superficie Lx(COOH) a pH 9, la gran diferencia encontrada en el comportamiento electrocinético a altas concentraciones entre los dos complejos estudiados, no se traduce a una diferencia del mismo orden en el valor de la ccc. Para el Lx(COOH) a pH 7 sí existe más correspondencia. En este caso a pesar de que la carga electrocinética del complejo obtenido a bajo recubrimiento resulta inferior a la del látex desnudo, el complejo es más estable debido a la presencia de cadenas sobre su superficie (estabilidad estérica). Tras el estudio de movilidad nos preguntábamos si la gran diferencia de comportamiento electrocinético entre el Lx(anfo) a pH 9 sin recubrir y el complejo con $\Gamma = 2,36 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ se traduciría a su estabilidad. Podemos apreciar con cierta sorpresa que la ccc encontrada resultaba inferior a la concentración de electrolito a la cual la movilidad tiende a cero. Esto es indicativo de que los efectos estéricos juegan un papel fundamental en la estabilidad de este sistema a estos recubrimientos.

Como podemos apreciar, la ccc obtenida para todos los complejos con la máxima cantidad adsorbida de NaDBS resulta muy similar, independientemente del signo o valor de la carga superficial.

Tensioactivo DB(+)

Para las superficies de signo negativo los resultados se muestran en las figuras 3.24 para Lx(COOH) a pH 9, 3.25 para Lx(COOH) a pH 7 y 3.26 para Lx(anfo) a pH 9. Con el Lx(COOH) la estabilidad alcanzada con el complejo es inferior a la del látex sin recubrir. Sin embargo, para el Lx(anfo) a pH 9, a partir de cierto recubrimiento, el complejo resulta más estable. Esta diferencia de comportamiento se debe a que el látex anfótero presenta una estabilidad mucho menor que el carboxilo cuando ambos se encuentran sin recubrir. Para la superficie Lx(COOH) a pH 9, se observa un mínimo en la estabilidad a medida que aumenta la cantidad de DB adsorbida. Esto

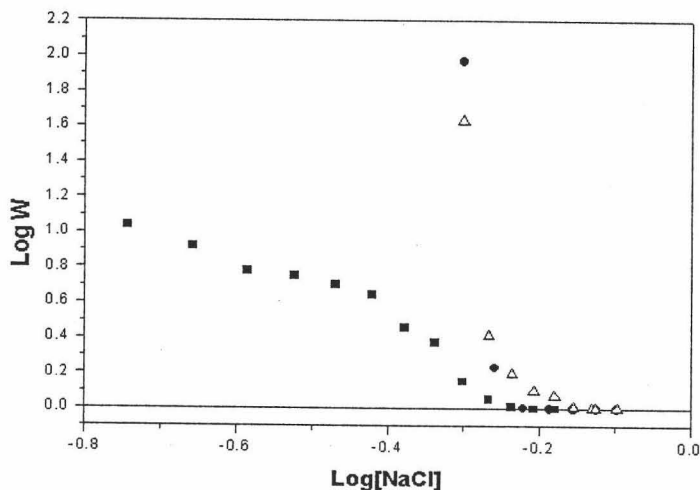


Figura 3.21: Factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl para Lx(COOH) a pH 9 (—) y distintas cantidades adsorbidas de NaDBS: $\Gamma_{NaDBS} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■, $ccc = (550 \pm 20) \text{mM}$), $\Gamma_{NaDBS} = 0,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●, $ccc = (590 \pm 20) \text{mM}$) y $\Gamma_{NaDBS} = 1,98 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (△, $ccc = (620 \pm 20) \text{mM}$).

es coherente con el cambio de signo observado en las medidas de movilidad (figura 3.16). Para el Lx(COOH) a pH 7 la ccc disminuye al adsorberse DB, pero no existe un cambio apreciable de este valor a medida que aumenta la cantidad adsorbida. Esto es coherente con su comportamiento electrocinético (figura 3.17). Un mínimo es observado de nuevo para el Lx(anfo) a pH 9 correspondiente también con la neutralización de la carga electrocinética del complejo. Sin embargo, como ya se ha señalado, a partir de cierta cantidad adsorbida la ccc resulta superior a la del látex sin recubrir.

Para la superficie de signo positivo, los resultados se muestran en la figura 3.27. La estabilidad conseguida al adsorber DB en este caso resulta

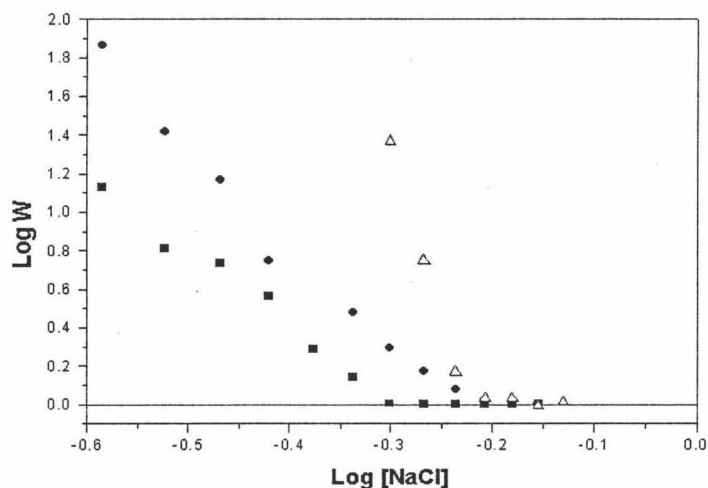


Figura 3.22: Factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl para $Lx(COOH)$ a pH 7 (—) y distintas cantidades adsorbidas de NaDBS: $\Gamma_{NaDBS} = 0 \mu mol/m^2$ (■, $ccc = (460 \pm 20)mM$), $\Gamma_{NaDBS} = 0,15 \mu mol/m^2$ (●, $ccc = (580 \pm 20)mM$) y $\Gamma_{NaDBS} = 2,18 \mu mol/m^2$ (Δ, $ccc = (620 \pm 20)mM$).

superior a la del látex desnudo.

Con este tensioactivo sí se aprecian diferencias significativas en la estabilidad del complejo dependiendo de la superficie a partir del cual se ha formado. El más estable ha resultado ser el obtenido con la superficie que tiene el mismo signo que el tensioactivo, resultado que es coherente con el que resulta de comparar el comportamiento electrocinético de todos estos complejos.

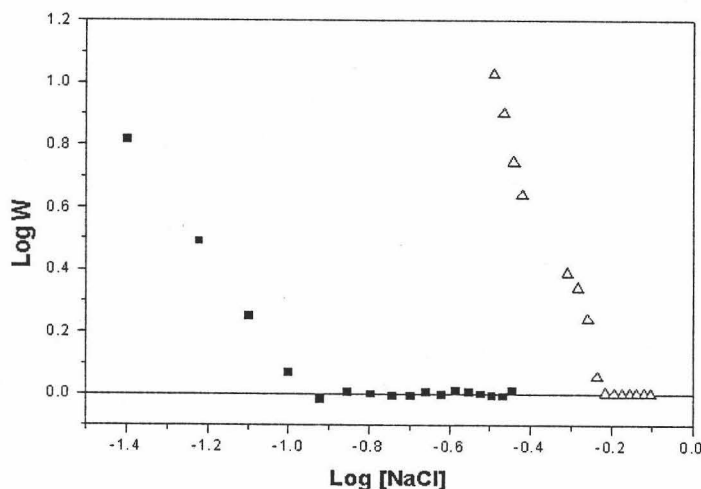


Figura 3.23: Factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl para Lx(anfo) a pH 9 (—) y distintas cantidades adsorbidas de NaDBS: $\Gamma_{NaDBS} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■, $ccc = (109 \pm 20) \text{mM}$), y $\Gamma_{NaDBS} = 2,36 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ, $ccc = (580 \pm 20) \text{mM}$).

3.5.2. Concentraciones superiores a la CMC

Cuando superamos la concentración micelar crítica, la presencia de micelas en el medio podría influir en la estabilidad de los complejos formados. En este trabajo hemos abordado el estudio de este fenómeno planteándonos preguntas como qué le ocurre a la ccc al ir aumentando la concentración de micelas en el medio, cómo afecta el tipo de superficie y qué influencia tiene la naturaleza del tensioactivo empleado. Para ello hemos determinado la variación de la ccc (para electrolito NaCl) con la cantidad de tensioactivo añadido al medio para los complejos:

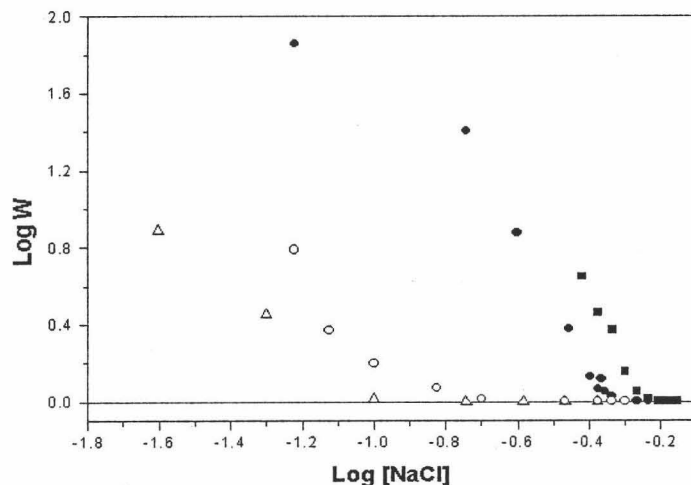


Figura 3.24: Factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl para $Lx(COOH)$ a pH 9 (-) y distintas cantidades adsorbidas de DB: $\Gamma_{DB} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■, $ccc = (550 \pm 20)mM$), $\Gamma_{DB} = 0,46 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●, $ccc = (450 \pm 20)mM$), $\Gamma_{DB} = 2,00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ, $ccc = (100 \pm 10)mM$) y $\Gamma_{DB} = 2,89 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (○, $ccc = (200 \pm 10)mM$).

- $Lx(COOH)$ a pH 7(-)- NaDBS (-).
- $Lx(\text{anfo})$ a pH 5(+)- NaDBS (-).
- $Lx(COOH)$ a pH 7(-)- DB (+).
- $Lx(\text{anfo})$ a pH 5 (+)- DB (+).

El procedimiento de formación de complejos consistió en añadir al látex una disolución de tensioactivo a concentración superior a la CMC. A dichas concentraciones existirá una competición entre el tensioactivo que tiende a formar micelas y el tensioactivo que tiende a adsorberse sobre el látex. En

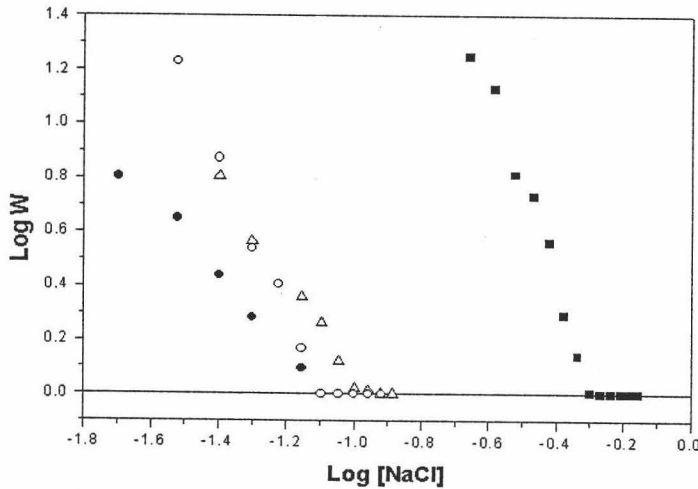


Figura 3.25: Factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl para Lx(COOH) a pH 7 (—) y distintas cantidades adsorbidas de DB: $\Gamma_{DB} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■, $ccc = (460 \pm 20) \text{mM}$), $\Gamma_{DB} = 1,52 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●, $ccc = (83 \pm 10) \text{mM}$), $\Gamma_{DB} = 2,18 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ, $ccc = (105 \pm 10) \text{mM}$), $\Gamma_{DB} = 2,60 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (○, $ccc = (80 \pm 10) \text{mM}$).

vista de las isotermas de adsorción obtenidas para los tensioactivos NaDBS (figura 3.2) y DB (figura 3.4), podemos suponer que a estas concentraciones siempre se estará en la zona de máximo recubrimiento. Existe, no obstante, un caso en el que no se alcanza una meseta en la isoterma de adsorción: el complejo formado por Lx(anfo) a pH 5 y DB. Para éste no podemos conocer de partida la cantidad de tensioactivo existente sobre la superficie a las concentraciones a las que trabajaremos.

Los resultados para cada uno de los complejos mencionados anteriormente se muestran en el mismo orden en las figuras 3.28, 3.29, 3.30 y 3.31.

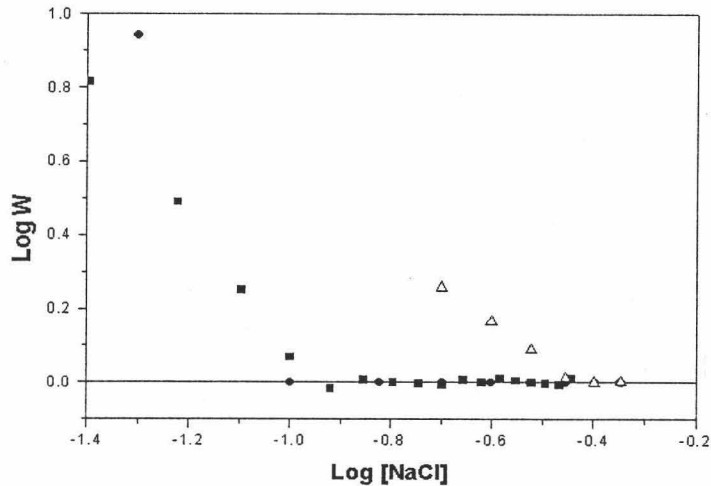


Figura 3.26: Factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl para Lx(anfo) a pH 9 (—) y distintas cantidades adsorbidas de DB: $\Gamma_{DB} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■, $ccc = (109 \pm 20)\text{mM}$), $\Gamma_{DB} = 2,12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Δ, $ccc = (90 \pm 50)\text{mM}$), $\Gamma_{DB} = 3,31 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (○, $ccc = (320 \pm 50)\text{mM}$).

Podemos destacar dos rasgos comunes a todos los complejos en el fenómeno que se ha analizado:

1. Existe una amplia región de estabilidad a altas concentraciones de tensioactivo cercanas a la CMC. Comparando las figuras correspondientes a un mismo tensioactivo, podemos decir que este comportamiento no se ve afectado por el tipo de superficie empleada como adsorbente. En cambio, si para una misma superficie comparamos los resultados obtenidos con cada uno de los tensioactivos, vemos que sí existe dependencia del comportamiento en esta región con el tipo de tensioactivo empleado. Con NaDBS siempre se obtiene una estabilidad superior.

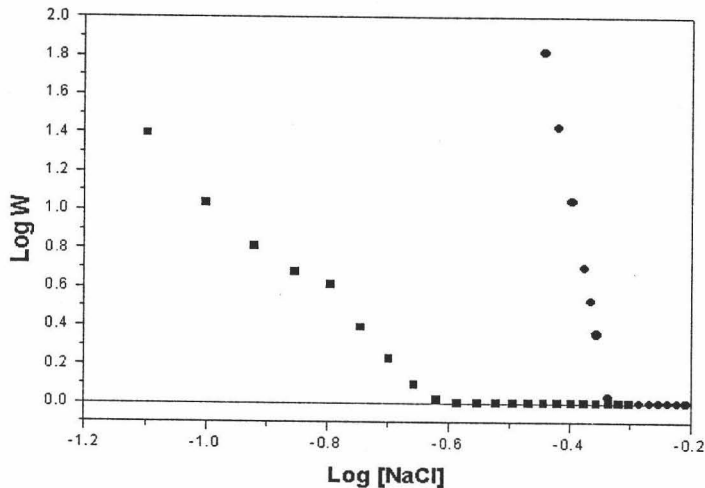


Figura 3.27: Factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl para Lx(anfo) a pH 5 (+) y distintas cantidades adsorbidas de DB: $\Gamma_{DB} = 0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (■, $ccc = (230 \pm 20)mM$) y $\Gamma_{DB} = 1,28 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (●, $ccc = (460 \pm 20)mM$).

Recordemos que para los complejos con mayor recubrimiento a los que se midió la movilidad, la carga electrocinética correspondiente a los que estaban recubiertos con NaDBS resultó superior a la obtenida para los que lo estaban con DB. En esta región que estamos analizando, la presencia de micelas parece no afectar a la estabilidad del sistema y es más bien el mecanismo electrostérico el responsable de la misma. Queremos señalar también que para el complejo Lx(anfo) a pH5 -DB, superada la CMC aparecía un aumento brusco de la cantidad adsorbida. Este aumento resulta coherente con el hecho de que para una concentración de tensioactivo añadida de $9,68 \times 10^{-4} M$ la estabilidad sea muy parecida en todas las superficies estudiadas, es decir, que to-

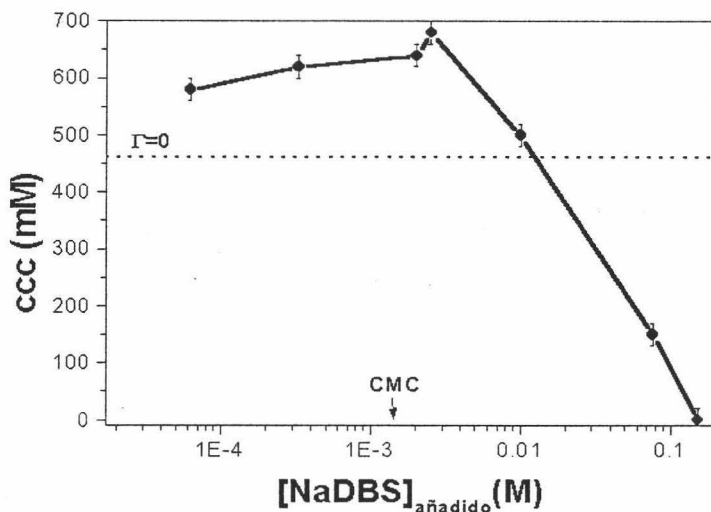


Figura 3.28: Concentración crítica de coagulación (con electrolito NaCl) en función de la cantidad de NaDBS añadida para Lx(COOH) a pH 7 (—). Se indica también la ccc correspondiente al látex sin recubrir.

das tiendan a tener la misma cantidad de tensioactivo adsorbida. Por otro lado, para el complejo Lx(COOH) a pH 7-DB se había observado un aumento brusco de la adsorción a concentraciones todavía inferiores a la CMC. Este aumento se corresponde con un aumento en la estabilidad para valores cercanos a CMC.

2. A partir de cierta concentración de tensioactivo, la ccc comienza a disminuir hasta obtenerse la desestabilización del sistema a muy bajas concentraciones de NaCl añadido. Según resultados de Chiming [104] para tensioactivos no iónicos podríamos explicar la floculación a muy altas concentraciones de tensioactivo en base a que la depleción de micelas entre dos partículas provoca la atracción de las mismas. Este

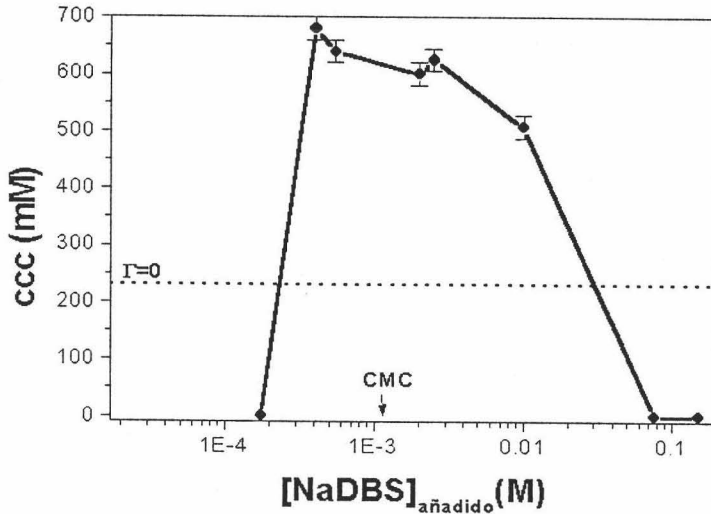


Figura 3.29: Concentración crítica de coagulación (con electrolito NaCl) en función de la cantidad de NaDBS añadida para Lx(anfo) a pH 5 (+). Se indica también la ccc correspondiente al látex sin recubrir.

fenómeno es efectivo a altas concentraciones de micelas. Pudimos comprobar que existía reversibilidad al diluir el sistema, razón por la que hemos hablado de floculación. Por último, podemos apreciar cierta dependencia de los resultados obtenidos a estas concentraciones con el tipo de tensioactivo empleado. En la siguiente sección se presentará un estudio preliminar sobre el fenómeno de depleción en nuestros sistemas.

Aunque todavía habría que realizar un estudio más profundo sobre las causas que originan estos resultados experimentales, consideramos que de cara a la aplicación industrial de estos sistemas como agentes estabilizadores/desestabilizadores de dispersiones coloidales, lo presentado en esta

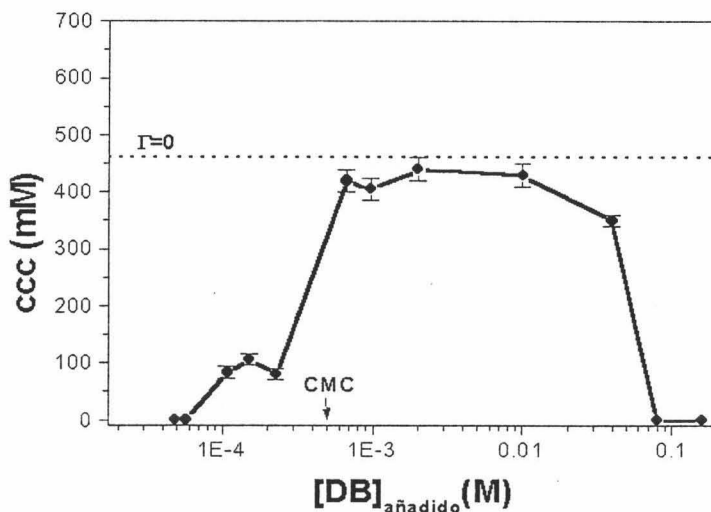


Figura 3.30: Concentración crítica de coagulación (con electrolito NaCl) en función de la cantidad de DB añadida para Lx(COOH) a pH 7 (-). Se indica también la ccc correspondiente al látex sin recubrir.

sección es de gran utilidad: con un mismo sistema látex- tensioactivo iónico se pueden obtener distintas situaciones de estabilidad a medida que se incrementa la cantidad de tensioactivo añadida en el medio.

3.6. Estudio del potencial de deplexión.

En esta sección queremos marcar las pautas de lo que será un futuro estudio teórico de la estabilidad de los sistemas analizados. Como aproximación para explicar las distintas regiones de estabilidad para el complejo obtenido al aumentar la cantidad adsorbida, proponemos la utilización de la relación teórica entre el factor de estabilidad y la energía potencial de

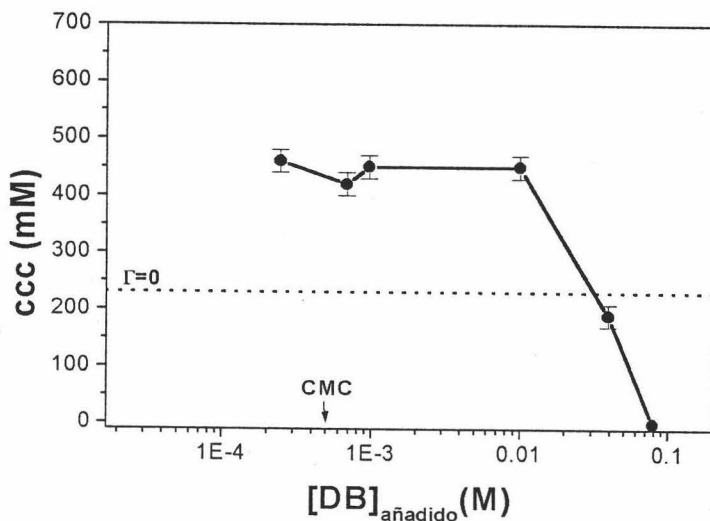


Figura 3.31: Concentración crítica de coagulación (con electrolito NaCl) en función de la cantidad de DB añadida para Lx(anfo) a pH 5 (+). Se indica también la ccc correspondiente al látex sin recubrir.

interacción propuesta por McGown y Parfitt en la que se incluye además el efecto de la interacción hidrodinámica. Detalles sobre esta aproximación se pueden encontrar en la referencia [59].

Para cada región de estabilidad podemos asignar distintas contribuciones al potencial de interacción total. A concentraciones inferiores a la CMC, la energía potencial repulsiva electrostática, la atractiva de London-van der Waals y la contribución estérica tienen que ser consideradas. Las expresiones que se usarán para cada una de estas interacciones se muestran en la referencia [80]. En dichas expresiones se tienen en cuenta:

- El tamaño de los iones en el potencial repulsivo electrostático. El valor del potencial difuso será un parámetro de ajuste.

- La dependencia de la constante de Hamaker con la distancia entre partículas al haberse incluido los efectos de retardo y concentración de electrolito sobre dicha interacción.

Como primera aproximación se considerará que estos potenciales son aditivos.

A concentraciones superiores a la CMC una nueva contribución debe ser incluida para tener en cuenta la presencia de micelas. En principio habría que considerar la interacción entre estas micelas y el complejo ya formado y también la interacción entre micelas. Para bajas concentraciones, esta última interacción se puede considerar despreciable.

En esta sección nos centraremos en el análisis de esta última contribución. Intentamos encontrar respuesta a las preguntas: ¿Cuál es el mecanismo desestabilizador?, ¿Por qué es efectivo a muy altas concentraciones de tensioactivo? y ¿Cómo depende este potencial del tipo de tensioactivo utilizado?

Se han encontrado en la bibliografía distintas expresiones para un potencial de interacción micela-partícula. Lo más sencillo es reducir dicha interacción a la existente entre dos partículas de tamaño muy diferente, obviando cualquier influencia de la carga de las mismas. En esta línea Chiming [104] encontró una expresión para explicar la floculación a muy altas concentraciones de tensioactivo debida a que la depleción de micelas entre dos partículas provocaba la atracción de las mismas. Este efecto desestabilizador se había encontrado en dispersiones coloidales en presencia de polímero libre no adsorbido [60]. El mecanismo propuesto por Chiming fue el siguiente: supongamos dos partículas de radio a recubiertas por una capa de tensioactivo de espesor δ que están separadas una distancia H tal y como se indica en la figura 3.32.

Los complejos están en presencia de una macromolécula esférica de radio r . A una separación entre partículas $H < r + \delta$ no es posible encontrar

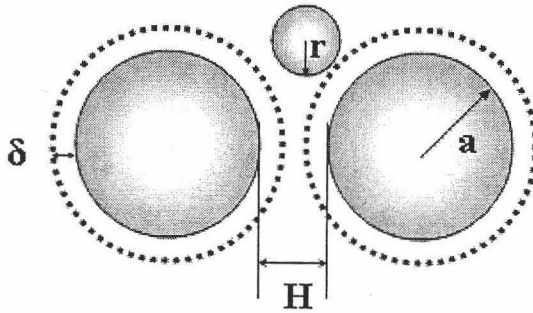


Figura 3.32: Mecanismo de floculación de complejos látex-tensioactivo por presencia de micelas.

micelas entre las dos partículas y por tanto aparece una zona de depleción de micelas. La presión osmótica debida a la diferencia de concentración de micelas entre la zona de depleción y el seno de la disolución, lleva a una energía de atracción que puede ser suficientemente grande para hacer que el sistema flocule en una disolución micelar concentrada. En nuestro caso, la repulsión electrostática micela-complejo favorecerá la salida de micelas y por tanto el proceso de floculación.

Potenciales más elaborados que podemos aplicar para nuestros sistemas son los de Waltz *et al* [105]. El modelo más sencillo de los que estos autores proponen permite calcular la interacción entre dos partículas esféricas debida a la presencia de macromoléculas que también se consideran esféricas. La interacción partícula-macromolécula es de tipo esferas rígidas y la existente entre macromoléculas es despreciada. Las interacciones entre partículas vendría dado por la DLVO extendida [59, 80]. En este trabajo hemos incluido dicho potencial a concentraciones por encima de la CMC, identificando a las macromoléculas con nuestras micelas. El potencial de interacción entre partículas debido a la presencia de aquéllas resulta:

$$\frac{V_{dep}(H)}{K_B T} = \begin{cases} +\infty & H < 0, \\ -\rho_{\infty}\pi\left[\frac{4}{3}r^3 + 2r^2a - r^2H - 2raH + \frac{aH^2}{2} + \frac{H^3}{12}\right] & 0 \leq H < 2r, \\ 0 & H \geq 2r. \end{cases} \quad (3.4)$$

donde H , a y r tienen el mismo significado que en la figura 3.32 y ρ_{∞} es el número de micelas por unidad de volumen presente en el medio. Para utilizar esta expresión es necesario conocer el radio de la micela y el número de agregación de la misma, es decir, el número de monómeros de tensioactivo que forman la micela. Nosotros obtuvimos estos valores para NaDBS y DB a partir de scattering dinámico de luz (DLS) para el tamaño micelar y scattering estático de luz (SLS) para el número de agregación. Se empleó el dispositivo *Malvern 4700C* cuyo láser es de 488nm. La potencia empleada fue de 62.8 mW y la temperatura de trabajo de 25 °C. Las medidas se realizaron a 0.011 M de NaDBS y a 0.018 M de DB. El radio medio y el índice de polidispersidad obtenidos fueron $r_{NaDBS} = (2,16 \pm 0,04)nm$ $IPD_{NaDBS} = (0,153 \pm 0,015)$ y $r_{DB} = (1,05 \pm 0,03)nm$ $IPD_{DB} = (0,280 \pm 0,004)$. Los radios de micelas iónicas suelen oscilar entre 1.5 y 3 nm [53]. El valor obtenido para el tensioactivo DB resulta entonces demasiado bajo, sin embargo, no hemos encontrado datos en la bibliografía para poder contrastar con el nuestro. Para determinar el número de agregación micelar (N_{agreg}), hemos empleado la técnica SLS para hallar el peso molecular de una micela, $M_w(micela)$. Como conocemos el peso molecular de una molécula del tensioactivo, el cociente entre ambos nos dará el valor de N_{agreg} . Detalles sobre el método de determinación del peso molecular de una micela a partir de SLS se pueden encontrar en las referencias [54, 61, 106]. La expresión que nosotros hemos empleado para determinar $M_w(micela)$ ha sido:

$$\frac{K(C - CMC)}{R_{\theta}^{exc}} = \frac{1}{M_w(\text{micela})} + 2A_2(C - CMC) \quad (3.5)$$

donde R_{θ}^{exc} es la razón de Rayleigh en exceso, es decir, la obtenida restando a la razón de Rayleigh de la muestra, el valor que resulta al medir el disolvente. Esta razón se obtiene a partir de su valor para el tolueno según la expresión:

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_{\text{tolueno}}} R_{\text{tolueno}} \quad (3.6)$$

Para un láser de longitud de onda 488nm el valor de $R_{\text{tolueno}} = 31 \times 10^{-4} m^{-1}$ a 25°C [107]. El ángulo de medida fue de 90 grados.

C es la concentración de tensioactivo y A_2 es el segundo coeficiente del Virial. K es una constante que se obtiene de la expresión:

$$K = \frac{4\pi^2 n_o^2}{N_A \lambda_o^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (3.7)$$

siendo n_o el índice de refracción para el disolvente ($1,33262 \pm 0,00003$), λ_o la longitud de onda de trabajo, N_A el número de Avogadro y $\frac{dn}{dc}$ la variación del índice de refracción del medio en función de la concentración de tensioactivo presente. Este último valor fue determinado mediante refractometría por el Dr. J.A. Molina-Bolívar de la Universidad de Málaga para nuestros dos tensioactivos: $(\frac{dn}{dc})_{NaDBS} = (0,193 \pm 0,003) ml/g$ y $(\frac{dn}{dc})_{DB} = (0,1721 \pm 0,0015) ml/g$. Representando $K(C - CMC)/R_{\theta}^{exc}$ en función de $C - CMC$ se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es la inversa del peso molecular de una micela. Los valores de número de agregación micelar para nuestros tensioactivos obtenidos mediante este método

resultaron: $N_{agreg} = 28$ para NaDBS y $N_{agreg} = 10$ para DB. Los valores obtenidos para DB resultan inesperadamente bajos. En principio, el número de agregación micelar de un tensioactivo iónico suele estar entre 40 y 100 [53]. Sin embargo, los valores medidos para NaDBS resultan similares a los obtenidos por otros autores [68].

A partir de la expresión 3.4 calculamos el potencial de depleción a dos concentraciones diferentes de tensioactivo superiores a la CMC, una en la región de estabilidad y otra a muy altas concentraciones. Los resultados obtenidos para nuestros tensioactivos y el Lx(COOH) se presentan en las figuras 3.33 y 3.34.

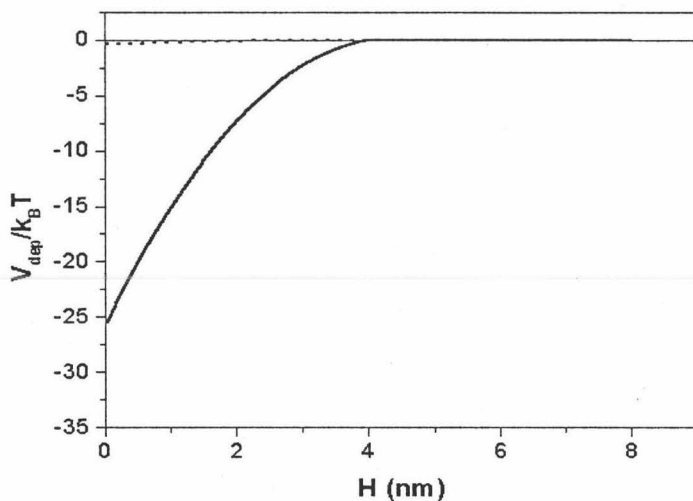


Figura 3.33: Potencial de depleción por presencia de micelas en función de la separación entre partículas de Lx(COOH) para las concentraciones de NaDBS: 0.0025 M (punteada) y 0.1516 M (continua).

Este potencial resultó despreciable a concentraciones cercanas a la CMC,

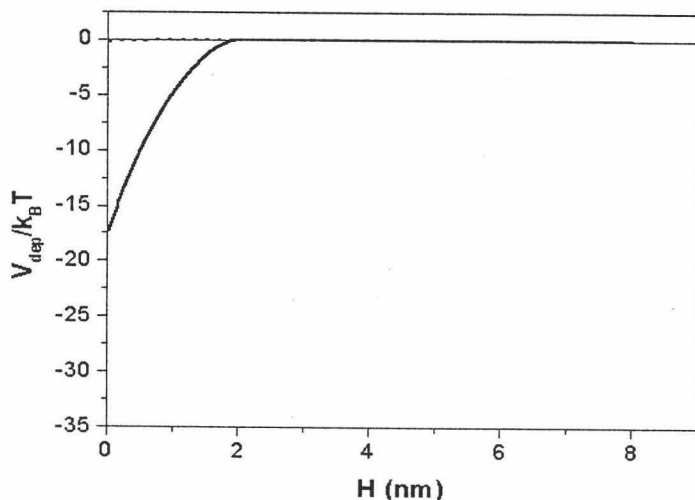


Figura 3.34: Potencial de depleción por presencia de micelas en función de la separación entre partículas de $Lx(COOH)$ para las concentraciones de DB: 0.0020 M (punteada) y 0.1573 M (continua).

pero muy atractivo a concentraciones muy por encima de la CMC. Además dicho potencial resultó dependiente de las características del tensioactivo.

Éstos son sin duda estudios preliminares que necesitan ser mejorados introduciendo potenciales de interacción más realistas. Así por ejemplo es esencial tener en cuenta el hecho de que tanto las micelas como los complejos presentan carga del mismo signo. Otro aspecto muy importante es la existencia de interacciones entre micelas, que en las condiciones extremas de concentración de tensioactivo a las que se trabaja, no se pueden obviar. Esto será ya objeto de futuros trabajos.

3.7. Resumen.

Examinando los resultados de adsorción de los tensioactivos NaDBS (-) y DB(+) sobre látex con distintas propiedades superficiales podemos concluir que la atracción hidrofóbica entre la cola del tensioactivo y la superficie apolar es el principal mecanismo responsable de la adsorción [64,65], ya que ésta se produce incluso aunque exista repulsión electrostática entre la superficie y la molécula de tensioactivo. Además, la adsorción siempre se ve favorecida cuando la superficie presenta un carácter hidrofóbico mayor. El efecto electrostático sí se manifiesta en la isoterma de adsorción para bajas concentraciones de tensioactivo, favoreciendo la adsorción cuando tensioactivo y superficie son de signo opuesto y ofreciendo resistencia en caso contrario. A altas concentraciones para el tensioactivo NaDBS siempre se alcanza una meseta, siendo la cantidad adsorbida menor para la superficie más cargada y con signo opuesto al tensioactivo, resultado que apoya lo encontrado por Paxton [64]. Para el tensioactivo DB hay casos en los que no se ha observado esta meseta, pero sí existe un fuerte aumento en la adsorción a altas concentraciones que podría degenerar en que la cantidad adsorbida a dichas concentraciones no se viera muy influenciada por el tipo de superficie.

Cuando superficie y tensioactivo tienen signo opuesto se puede determinar la cantidad de tensioactivo que hace que se forme un complejo inestable por cancelación de la carga superficial. Con el tensioactivo NaDBS no se da una adsorción 1:1, aunque para el DB este tipo de adsorción sí es posible.

Los complejos en los que la cantidad adsorbida ha resultado superior han sido los formados por el tensioactivo positivo (DB). En este caso se ha superado la cantidad necesaria para formar una monocapa en la interfase aire/disolución, lo cual es indicativo de que se han producido asociaciones de tensioactivo a altas concentraciones.

Hemos podido observar también cómo, bajo ciertas condiciones, las

isotermas presentan saltos a concentraciones inferiores a la CMC que pueden estar indicando que los tensioactivos prefieren formar agregados superficiales en lugar de adsorberse de manera independiente tal y como han observado otros autores [116–125, 127–130].

También se ha estudiado la influencia que sobre la adsorción de tensioactivos no iónicos tiene la presencia de un polímero hidrofílico recubriendo a las partículas de látex. Para el Triton X-100, dicha presencia influye tanto en la forma de la isoterma de adsorción como en la cantidad máxima de tensioactivo adsorbida que resulta superior para la superficie más hidrofóbica. La existencia de una meseta intermedia en este caso podría indicar la formación de asociaciones de tensioactivo sobre la superficie. En las isotermas de adsorción del tensioactivo Triton X-405 dicha influencia aparece reflejada sólo a bajas concentraciones para las que se produce un aumento brusco de la cantidad adsorbida en el caso de la superficie más hidrofóbica. Esto puede indicar de nuevo la formación de agregados de tensioactivo sobre la superficie.

La cantidad máxima adsorbida alcanza su valor máximo, que es próximo al obtenido suponiendo adsorción en monocapa en la interfase aire/disolución, para el complejo formado por Triton X-100 y látex $Lx(SO_3H)$. Con el tensioactivo Triton X-405 se obtiene un valor de Γ_{max} similar sobre ambas superficies e inferior a la determinada a partir del dato de A_m .

La longitud de la parte hidrofílica del tensioactivo también influye tanto en la forma de la isoterma como en la cantidad máxima adsorbida, siendo ésta inferior para la cadena de mayor longitud debido a la repulsión existente entre las cabezas hidrofílicas.

En el capítulo 4 se hará un profundo estudio termodinámico-estadístico sobre la adsorción de estos dos tensioactivos no iónicos sobre superficies hidrofóbicas.

El péptido sintético diseñado para modelar el comportamiento de un péptido de cadena corta con interés biológico, posee las características necesarias para que su adsorción sobre partículas de látex pueda ser analizada mediante espectrofotometría. Los resultados nos demuestran que el péptido es capaz de adsorberse sobre las partículas de látex tanto a pH ácido (al cual presenta carga positiva) como a pH básico (al que su carga resulta negativa). Además, dicha adsorción se produce tanto si superficie y péptido poseen carga de distinto o del mismo signo. La atracción hidrofóbica entre superficie y parte apolar del péptido resulta ser el mecanismo principal de adsorción. La cantidad máxima adsorbida se encuentra para la superficie que posee un carácter más hidrofóbico.

Se estudió también el comportamiento electrocinético de los complejos látex- tensioactivo iónico formados a partir de concentraciones de tensioactivo inferiores a la CMC. Por un lado se analizó el cambio experimentado por la movilidad electroforética del complejo al aumentar la concentración de tensioactivo adsorbida sobre las partículas. Los resultados han servido para comprender mejor el comportamiento observado en las isothermas de adsorción correspondientes. Por otro lado se estudió cómo cambiaba la μ_e del complejo a ir aumentando la concentración de electrolito NaCl en el medio.

Estos últimos resultados se contrastaron con medidas de estabilidad de los complejos en función de la concentración de NaCl realizadas para concentraciones de tensioactivo inferiores a la CMC.

Cuando tensioactivo y superficie tenían signo opuesto la concentración crítica de coagulación para los complejos resultó menor o mayor que la de las partículas sin recubrir dependiendo de las características del complejo. Para los formados por Lx(COOH) y DB, tanto a pH 7 como a pH 9, la ccc fue siempre inferior que la del látex. Esto fue consistente con la menor movilidad encontrada para dichos complejos. Sin embargo, éste no fue el caso

para Lx(anfo)-NaDBS a pH 5. Superado cierto recubrimiento, el complejo era más estable que el látex sin recubrir. La movilidad del complejo también era más alta (en valor absoluto). Un comportamiento similar se observó para el complejo Lx(anfo)-DB a pH 9.

Analizando la estabilidad del complejo en función de la cantidad adsorbida pudimos encontrar distintas regiones de comportamiento:

- i) Zona de estabilidad a muy bajo recubrimiento. La movilidad del complejo tenía el mismo signo que la superficie.
- ii) A mayor recubrimiento existía una región inestable debida a la cancelación de la carga.
- iii) Por encima de cierto recubrimiento, una nueva región de estabilidad era alcanzada. El signo de la movilidad del complejo era el mismo que el del tensioactivo.

Cuando el tensioactivo y la superficie tenían carga del mismo signo la concentración crítica de coagulación del complejo era siempre superior a la del látex sin recubrir. La movilidad del complejo aumentaba al aumentar la cantidad adsorbida.

Se analizó también la estabilidad del sistema látex-tensioactivo a concentraciones superiores a la CMC.

Una amplia región de estabilidad a concentraciones justo antes y después de la CMC fue encontrada. Esta estabilidad resultó ser independiente de la superficie utilizada como adsorbente, pero sí dependía del tipo de tensioactivo utilizado. El tensioactivo negativo, NaDBS, proporcionaba una estabilidad superior a la conseguida con el tensioactivo DB.

Muy por encima de la CMC (cuando la concentración de micelas es elevada), tenía lugar la floculación del sistema. Este proceso resultó reversible

por dilución. El mecanismo de floculación por depleción de micelas parece ser el responsable de este fenómeno.

Los resultados de estabilidad encontrados en este capítulo resultan de gran interés de cara al empleo de estos tensioactivos iónicos como agentes estabilizadores/desestabilizadores de dispersiones coloidales.

Capítulo 4

Estudio teórico de la adsorción de tensioactivos

*En este capítulo se presentan las principales características de la teoría Self-Consistent-Field de Scheutjens y Fleer para el estudio de la adsorción de polímeros flexibles y lineales en la interfase sólido/líquido. Se mostrará cómo fue extendida dicha teoría termodinámico-estadística a moléculas de tensioactivo y cómo fue posible aplicarla para determinar concentraciones micelares críticas. En este trabajo se proponen distintas mejoras en dicho modelo teórico para el estudio de la adsorción de tensioactivos no iónicos sobre superficies hidrofóbicas. Además de que el modelo resulta más realista desde el punto de vista físico, supone un avance en la predicción de los resultados experimentales. Interesante información sobre la estructura de la capa de tensioactivo adsorbida puede obtenerse de lo que se muestra a continuación. Parte de este capítulo se ha publicado en *Langmuir* 18 (2002) 8706-8713 y *Langmuir* 19 (2003) 878-887.*

4.1. Introducción.

El conocimiento de la estructura de una capa de tensioactivo adsorbida en la interfase sólido/líquido tiene un gran interés en muchos procesos tecnológicos. Esta estructura influye en importantes propiedades superficiales de dicho sólido, tales como su hidrofiliidad o su hidrofobicidad. A pesar de la trascendencia del fenómeno de adsorción de tensioactivos y de la existencia de multitud de estudios experimentales relacionados con el mismo, no se ha obtenido aún una explicación teórica completa.

Existen varias teorías empíricas y semiempíricas para describir este proceso de adsorción (e.g. Langmuir [108], Zhu-Gu [109]). A pesar de que éstas no tratan aspectos importantes como la longitud de la molécula adsorbida o las interacciones entre diferentes componentes del sistema, dichas teorías se aplican frecuentemente para describir muchos resultados experimentales. Su éxito se explica por el hecho de que los fenómenos ignorados tienen efectos opuestos sobre la isoterma de adsorción. Por supuesto, estos modelos no son capaces de abordar la descripción de propiedades a escala molecular como, por ejemplo, la estructura de la capa adsorbida.

Existen modelos más elaborados basados en análisis termodinámico-estadísticos capaces de obtener dicha información estructural incluyendo los efectos de interacción y tamaño molecular. En el apéndice B se presenta una breve introducción sobre las aplicaciones de la Termodinámica Estadística al estudio de la adsorción. Debido al gran número de posibles conformaciones que una molécula de tensioactivo puede adoptar cuando se encuentra en disolución cerca de una superficie, un tratamiento termodinámico-estadístico de dicho fenómeno está plenamente justificado. La solución exacta del problema supone una tarea de extrema complejidad, de ahí que sean típicamente empleadas las aproximaciones de campo medio. Algunos de estos modelos, como los desarrollados por Kronberg [110–112] o Koopal [113],

tienen la desventaja de que es necesario realizar ciertas suposiciones sobre la distribución de los **segmentos** de la cadena, es decir, de las unidades que componen la molécula de tensioactivo.

Las teorías mencionadas anteriormente se han aplicado al estudio de la formación de capas en las que la densidad de segmentos varía sólo en la dirección normal a la superficie de adsorción. Sin embargo, algunos trabajos experimentales (espectroscopía de fluorescencia [114, 115], microscopía de fuerzas atómicas [116-122], elipsometría [123, 124], reflexión de neutrones [125, 126], scattering de neutrones a bajo ángulo [127-129] o reflectometría [130]) ponen de manifiesto que los tensioactivos pueden formar agregados tanto sobre superficies hidrofóbicas como hidrofílicas a concentraciones inferiores a la concentración micelar crítica.

El mecanismo de este tipo de adsorción en forma de agregados superficiales, que definiremos aquí como **adsorción inhomogénea**, fue primero postulado por Gaudin y Fuerstenau [131] como similar al proceso de micelización. Otros autores tratan el proceso como una condensación bidimensional [132-134]. Sin embargo, ellos tienen que adoptar un modelo muy simple para la estructura del agregado y las interacciones en su interior. Pocos trabajos pueden encontrarse en la literatura relacionados con la predicción de la microestructura de los agregados superficiales. En esta línea, un modelo teórico basado en termodinámica molecular fue propuesto por Johnson *et al* [135] para estudiar la autoasociación de tensioactivos sobre sólidos hidrofóbicos isotrópicos. Se trata de una extensión de la teoría originalmente propuesta para autoasociación en disolución por Nagarajan y Ruckenstein [136]. Un resultado interesante es que el mismo tensioactivo sobre una superficie sólida dada se puede asociar en distintas formas dependiendo de la concentración total de moléculas. Sin embargo, son necesarias suposiciones sobre la geometría de los agregados y el cambio de forma no es energéticamente favorable.

Como alternativa a las teorías mencionadas, usadas para explicar el comportamiento de cadenas anfífilas sobre superficies, se encuentra la teoría Self-Consistent-Field para Adsorción y/o Asociación (SCF-A) [140]. Es una de las teorías termodinámico-estadísticas de campo medio con mayores logros en las últimas décadas. Está basada en una teoría originalmente desarrollada por Scheutjens y Fleer [137,138] para homopolímeros, es decir, para cadenas en las que las unidades que se repiten son idénticas. Además de incluirse los efectos de interacción y tamaño molecular, las suposiciones sobre la distribución de segmentos no son necesarias. Esta teoría permite, entre otras cosas, predecir la cantidad adsorbida, la conformación del tensioactivo sobre la superficie, así como desarrollar un amplio estudio termodinámico-estadístico del sistema.

Además de describir la adsorción de copolímeros, la teoría SCF-A ha sido combinada con la termodinámica de formación de micelas [144] para estudiar la asociación de moléculas anfífilas en disolución [140,141].

La versión unidimensional de esta teoría (1D-SCF-A) está limitada a la consideración de estructuras de forma laminar. La adsorción de tensioactivos lineales no iónicos sobre superficies hidrofílicas ha sido estudiada por Böhmer *et al* [145] usando este tratamiento.

Una extensión de esta teoría es su versión bidimensional (2D-SCF-A) en la que se tienen en cuenta inhomogeneidades tangenciales así como perpendiculares a la superficie. Böhmer *et al* [146] encontraron agregados superficiales de tensioactivos lineales no iónicos sobre superficies hidrofílicas usando esta teoría. Sin embargo, ellos no incluyeron importantes aspectos tales como las interacciones entre agregados, la entropía configuracional de los mismos o la coexistencia de monómeros y agregados sobre la superficie.

Nuestro propósito es aplicar la teoría SCF-A a la adsorción de tensioactivos no iónicos con diferente longitud sobre superficies hidrofóbicas y conseguir información sobre la estructura de la capa interfacial. Los parámetros

de interacción usados en esta teoría serán encontrados a través de la comparación entre los resultados experimentales y teóricos para la micelización en disolución de Tritón X-100 y Tritón X-405 y su adsorción sobre una dispersión de látex de poliestireno. En este trabajo el objetivo no será ajustar los resultados experimentales usando un conjunto de parámetros de cualquier valor. Se buscan parámetros cuyos valores sean coherentes con su significado físico. Con el ánimo de estar más cerca de la situación real, se mostrará en este capítulo un aumento en la complejidad del modelo.

Comenzaremos presentando los resultados de la teoría 1D-SCF-A para tensioactivos diseñados como cadenas lineales. Se demostrará que la elección de parámetros más realistas tiene el efecto de que las isothermas teóricas difieren significativamente de las experimentales.

Después se mejorará el diseño teórico de la molécula de tensioactivo. Las ramas en la cola hidrocarbonada serán consideradas en los cálculos de la teoría 1D-SCF-A. Se demostrará el importante efecto que este cambio estructural tiene sobre la adsorción y la micelización. Estos resultados han sido publicados en *Langmuir* **18** (2002) 8706-8713.

Las características de estas moléculas podrían dar lugar a la formación de agregados superficiales en lugar de capas homogéneas. La teoría 2D-SCF-A será usada en combinación con la 1D-SCF-A para estudiar esta adsorción inhomogénea. La isoterma de adsorción teórica será obtenida teniendo en cuenta la entropía configuracional de los agregados superficiales, las interacciones entre agregados de forma aproximada y la posibilidad de coexistencia de monómeros y agregados sobre la superficie. De acuerdo con otras teorías [135], se encontrará una transformación morfológica de los agregados superficiales aumentando la concentración total de tensioactivo en el sistema. Los resultados ha sido publicados en *Langmuir* **19** (2003) 878-887.

4.2. Base de la teoría: Modelo de Scheutjens y Fleer.

Los modelos SCF usados en este trabajo tienen como punto de partida la teoría termodinámico-estadística desarrollada por Scheutjens y Fleer [137, 138] para describir el estado de equilibrio de la región interfacial formada por moléculas de polímero flexibles y lineales cerca de una superficie. Originalmente fue diseñada para homopolímeros.

Un requisito fundamental para poder aplicar una teoría de equilibrio a la adsorción de cadenas es que se trate de un proceso reversible. En el caso de muestras homodispersas, es decir, en las que todas las cadenas tienen el mismo tipo y número de monómeros, los autores defienden que estas teorías son en la mayoría de los casos apropiadas. Si en la muestra existe una distribución de longitudes de cadena estadísticamente determinada, hablamos de una muestra polidispersa. Esta polidispersidad es considerada como una de las causas del comportamiento aparentemente irreversible en la adsorción de polímeros [139].

4.2.1. Origen del tratamiento termodinámico-estadístico.

Cuando una cadena de polímero se encuentra en disolución, ésta interacciona con un gran número de moléculas de disolvente y debido a la libertad rotacional de la mayoría de los enlaces químicos que posee, su forma está continuamente cambiando por movimiento térmico. Por razones estéricas cada enlace tiene un número limitado de ángulos de rotación que determinan las principales distribuciones permitidas de la cadena llamadas **conformaciones**. Al ser su número tan elevado resulta razonable emplear para su estudio un tratamiento estadístico. La forma de la molécula será un promedio en peso de la forma de sus conformaciones, teniendo mayor peso aquéllas que sean energéticamente más favorables.

En presencia de una superficie, la conformación de las cadenas se ajustará para conseguir minimizar la energía libre del sistema teniendo en cuenta las interacciones de corto alcance entre los monómeros que componen la molécula y la superficie.

El punto de partida de la teoría de Scheutjens y Fler es el modelo de red de DiMarzio y Rubin [150, 166, 167]. Estos autores establecieron las bases del conteo de conformaciones para cadenas de polímero ideales aisladas en presencia de una pared. Para dichas cadenas, tanto el volumen de los monómeros que forman la cadena como la interacción entre los mismos es despreciable. Los enlaces entre átomos se representan como vectores que conectan puntos sin volumen (átomos) (figura 4.1).

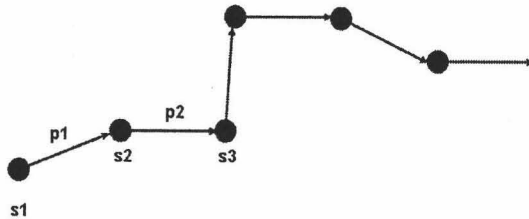


Figura 4.1: Analogía entre cadena ideal y trayectoria

Si dichos enlaces son totalmente independientes, la conformación se identifica con la trayectoria de una partícula bajo la acción de una fuerza determinada. Sin embargo, en una cadena real existe cierta rigidez. Kuhn [163] estableció que a pesar de que una cadena no sea totalmente flexible, es posible agrupar un número de monómeros en lo que se denomina un *elemento estadístico de cadena* o *segmento*, de manera que la cadena de segmentos resulte completamente flexible. Los segmentos que forman la cadena son independientes con respecto a su orientación y la conformación de la cadena formada por estos segmentos sí se podrá identificar entonces con la trayec-

toria de una partícula bajo la acción de un campo determinado. DiMarzio y Rubín establecieron que en presencia de una superficie, el valor de dicho campo sería cero en cualquier sitio de la red, salvo en la capa adyacente a la superficie, en la que valdría $-\chi^S K_B T$, siendo χ^S el parámetro de energía de adsorción (ecuación B.27). De este modo, cada paso en o hacia la superficie debería ser pesado por un factor de Boltzmann e^{χ^S} , mientras que para el resto ese factor sería la unidad.

En el modelo de red de DiMarzio y Rubín se supone que la zona adyacente a la superficie está dividida en capas de red espaciadas una distancia ℓ (longitud de un paso) y z es la coordenada perpendicular a la superficie, estando la frontera entre la superficie adsorbente y la disolución en $z = \ell/2$, de forma que si z/ℓ es un entero, la región entre $z - \ell/2$ y $z + \ell/2$ se denomina *capa* z . Si la cadena estuviera formada por un solo segmento, se le podría asignar un factor de peso de segmento, que bajo las hipótesis de DiMarzio y Rubín tendría el valor:

$$G(z) = \begin{cases} 0 & \text{si } z = 0, \\ e^{\chi^S} & \text{si } z = \ell, \\ 1 & z \geq 2\ell. \end{cases} \quad (4.1)$$

Estos factores de peso expresan la preferencia que dicho segmento tiene por situarse en la capa z en lugar de permanecer en el seno de la disolución. De esta forma, la distribución de segmentos para el caso de monómeros que no interaccionan entre sí, sería para esta teoría de DiMarzio y Rubín

$$\varphi(z) = \varphi^b G(z) \quad (4.2)$$

siendo $\varphi(z)$ y φ^b las fracciones de volumen de segmentos en la capa z y en el seno de la disolución, respectivamente. A partir de ese factor de peso

de segmento se puede determinar la distribución de segmentos para cadenas formadas por más de un segmento siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se comienza calculando la distribución de segmento final $G(z; s)$ que se define como el peso relativo (con respecto al seno de la disolución) de que una cadena de s segmentos acabe en la capa z . Para ello es necesario definir el tipo concreto de red que se empleará en la teoría (p.ejem: cúbica simple, hexagonal, cúbica centrada en las caras (FCC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC),...). Así se conocerá el número de coordinación de la red (Z) y la fracción de sitios más próximos, es decir, un sitio de red en la capa z tendrá Z vecinos más próximos de los cuales una fracción de sitios denotada por $\lambda_{z'-z}$ estará en la capa z :

$$\lambda_{z'-z} = \begin{cases} \lambda_0 & z' = z \text{ (misma capa),} \\ \lambda_1 = \lambda_{-1} & z' = z \pm 1 \text{ (capa adyacente),} \\ 0 & |z' - z| \geq 2. \end{cases} \quad (4.3)$$

Se cumple entonces que $2\lambda_1 + \lambda_0 = 1$.

En la figura 4.2 se presentan los tipos de red más usados en esta teoría. Por ejemplo, en la red FCC, cada sitio está rodeado por 12 vecinos ($Z = 12$), 4 en la misma capa ($\lambda_0 = 4/12$) y 4 en la capa adyacente ($\lambda_1 = 4/12$).

El peso para una cadena formada por dos segmentos situados en la capa $z + \ell$ y z vendría dado por $\lambda_1 G(z + \ell)G(z)$, mientras que si ambos están situados en la capa z , el peso vendría dado por $\lambda_0 G(z)G(z)$, de modo que el peso relativo de que un dímero termine en la capa z , es decir, la distribución de segmento final para dímeros $G(z; 2)$ vendrá dada por:

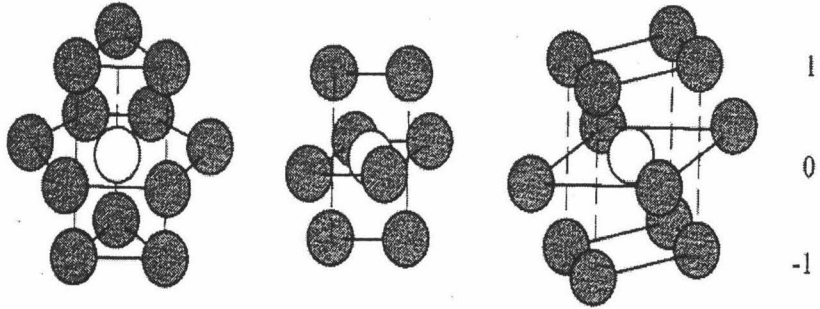


Figura 4.2: Tipos de red: hexagonal $Z = 12$ (izq), BCC $Z = 8$ (centro), FCC $Z = 12$ (dcha.). Las esferas grises representan las moléculas adyacentes a una esfera dada, en la capa anterior (-1), en la misma capa (0) y en la capa siguiente (1).

$$G(z; 2) = G(z)[\lambda_1 G(z - \ell) + \lambda_0 G(z) + \lambda_1 G(z + \ell)] \quad (4.4)$$

Esto se puede generalizar a cadenas más largas, de forma que la distribución de segmento final para una cadena de una longitud determinada se puede relacionar con la distribución de segmentos final de una cadena con un segmento menos a través de la relación:

$$G(z; s + 1) = G(z)[\lambda_1 G(z - \ell; s) + \lambda_0 G(z; s) + \lambda_1 G(z + \ell; s)] \quad (4.5)$$

por lo que finalmente la distribución de segmento final de una cadena quedará en función del factor de peso de un segmento.

- La probabilidad de que el segmento que ocupa la posición s de una cadena de N segmentos se encuentre en la capa z se calculará a partir

de la probabilidad de que dos trayectorias que parten de cada uno de los extremos de la cadena y que constan de $s - 1$ pasos y $N - s$ pasos, terminen en la capa z , es decir, a partir de $G(z; s)$ y $G(z; N - s + 1)$. Ese segmento s contribuye a la fracción de volumen de segmentos en la capa z con la cantidad

$$\varphi(z, s) = C \frac{G(z; s)G(z; N - s + 1)}{G(z)} \quad (4.6)$$

siendo C una constante de normalización cuyo valor resulta φ^b/N si se aplica dicha expresión al seno de la disolución. Hay que dividir por $G(z)$ porque el segmento s se tiene en cuenta tanto en la cantidad $G(z; s)$ como en $G(z; N - s + 1)$. A la ecuación 4.6 se le conoce como ley de composición.

- La fracción de volumen de segmentos total en la capa z , $\varphi(z)$ vendrá dada por

$$\varphi(z) = \sum_s \varphi(z, s) \quad (4.7)$$

El problema es considerado como un proceso de Markov de primer orden ya que un paso (p_1 en figura 4.1), que conecta dos segmentos (s_1 y s_2 en la figura), sólo recuerda la posición del segmento anterior (s_1). Esto tiene el inconveniente de que el siguiente segmento (s_3) podría ocupar la misma posición que el primero, ya que el paso p_3 sólo recuerda la posición del segmento s_2 . Este problema es conocido como *backfolding*.

Otro problema es que al considerar que los segmentos no tienen volumen, la fracción de volumen en la capa superficial según 4.7 podría adquirir valores superiores a la unidad. Por tanto, una aproximación más realista debería

tener en cuenta el volumen de los segmentos. Además, la concentración de segmentos en la zona superficial suele ser mucho más alta que la que existe en el seno de la disolución, por tanto la interacción entre segmentos debe ser tomada en cuenta e introducida mediante algún factor de Boltzmann distinto de la unidad.

Scheutjens y Fleer [137,138] incorporaron al tratamiento termodinámico-estadístico de DiMarzio y Rubin los efectos de volumen e interacción entre segmentos. La estadística de cadenas sigue siendo la misma, pero ahora la trayectoria de la partícula se ve afectada por un campo que depende tanto de la concentración local de segmentos como del gradiente de concentración local. Esto es debido a que por un lado dicho campo debe asegurar que cada capa de la red está completamente llena, es decir, si $\varphi_w(z)$ es la fracción de volumen de moléculas de disolvente en la capa z , se debe cumplir que:

$$\varphi(z) + \varphi_w(z) = 1 \quad \forall z \quad (4.8)$$

Nos referiremos a ésta como la “condición de incompresibilidad”. Por otro lado la interacción entre un segmento y sus alrededores se introduce como una generalización del modelo de Flory-Huggins (apéndice B, sección B.5), que tiene en cuenta la interacción segmento-disolvente, al caso en el que exista un gradiente en la concentración de segmentos. En el modelo de Flory-Huggins se empleaba una aproximación de campo medio en toda la red, es decir, cada segmento sentía en promedio la misma interacción. En la teoría de Scheutjens y Fleer se admite la existencia de un gradiente en la concentración de segmentos en la dirección perpendicular a la superficie y la aproximación de campo medio se aplica a cada capa de la red. El campo así definido resulta ser auto-consistente (*self-consistent-field (SCF)*) ya que es dependiente de la concentración de segmentos, que a su vez depende del campo (a través del factor de peso de segmentos) de modo que en la

solución al problema, el campo y la concentración de segmentos deben ser consistentes.

Este método sigue presentando el problema de que un segmento pueda volver a un sitio de red ocupado, pero esta ocupación múltiple se compensa permitiendo sólo un número fijo de segmentos en cada capa.

Gracias a que se relaciona probabilidad de paso con la fracción de volumen de segmentos directamente, el modelo se puede aplicar a cualquier concentración de polímero de cualquier longitud. En la siguiente sección se presentan detalles sobre la formulación del modelo de Scheutjens y Fleer.

4.2.2. Formulación del modelo.

En este tratamiento la disolución se supone dividida en dos regiones (ver figura 4.3).

Por un lado el *bulk* o seno de la disolución, que se encuentra lejos de la interfase y por otro lado, una zona adyacente a la superficie en la que una mezcla de polímero y moléculas de disolvente se distribuyen sobre una red. Esta última zona es propiamente la interfase.

En este modelo se consideran las siguientes hipótesis:

- Esta teoría se aplica a homopolímeros que son modelados de manera que cada monómero que lo compone se asemeja a un segmento (homopolímero lineal y flexible). N es el número de segmentos por cadena.
- Se supone que cada uno de los segmentos que forman el polímero tiene el mismo tamaño que una molécula de disolvente. Además, dicho tamaño coincide con el de un sitio de red.
- Existe una ligadura de incompresibilidad: cada sitio de la red se considera ocupado, bien por un segmento o por una molécula de disolvente.

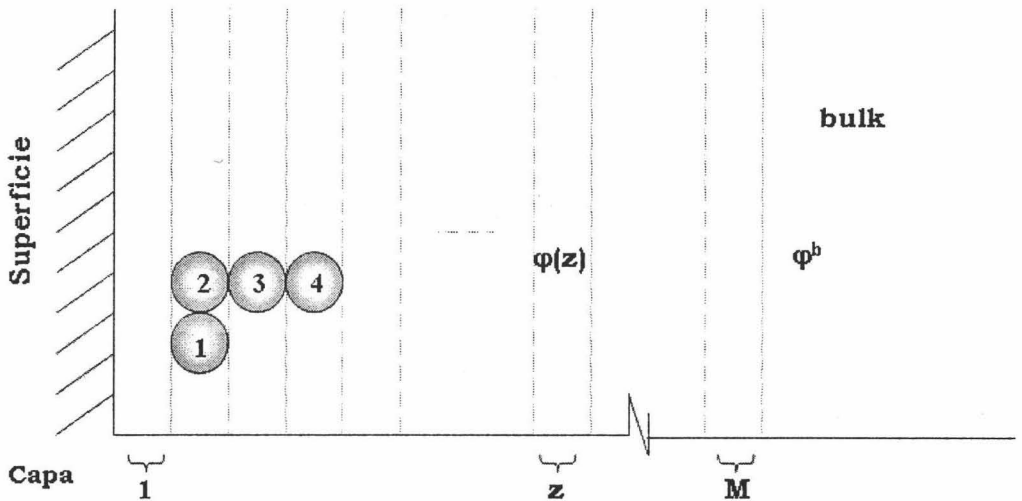


Figura 4.3: Corte transversal de la red.

- La red linda con la superficie adsorbente y está formada por M capas paralelas a dicha superficie con L sitios cada una. A cada capa se le caracteriza con su coordenada z .

Variables importantes en este modelo son las *fracciones de volumen de segmentos* de cadena en cada capa. La fracción de volumen de segmentos en una capa z se define como el número de segmentos de cadena en dicha capa $n(z)$ dividido por el número de sitios de red existentes en la misma:

$$\varphi(z) = \frac{n(z)}{L} \quad (4.9)$$

Para el disolvente, la fracción de volumen de moléculas en la capa z se define como:

$$\varphi_w(z) = \frac{n_w(z)}{L} \quad (4.10)$$

donde $n_w(z)$ es el número de moléculas de disolvente en la capa z .

En el seno de la disolución, estas cantidades son φ^b y φ_w^b respectivamente.

Conociendo la fracción de volumen de segmentos de cadena en cada capa es posible obtener:

- Información sobre la estructura de la capa adsorbida, ya que se determina la distribución de los segmentos de cadena en la interfase. Debemos resaltar que existen algunas técnicas para determinar dicho perfil experimentalmente (SANS [172], NMR [170], espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier [173]), que reflejan la bondad de las predicciones de esta teoría.
- La cantidad adsorbida, expresada como número de cadenas adsorbidas por sitio superficial, n^{exc} ("exc" denota que es una cantidad en exceso con respecto al seno de la disolución), para una determinada concentración de cadenas en el *bulk*, φ^b , es decir, la **isoterma de adsorción**.
- La función de partición del sistema con la que se podrá realizar el estudio terminámico del mismo.
- La probabilidad de cualquier conformación de cadena en presencia de una superficie.

4.2.3. Obtención de las fracciones de volumen de segmentos.

El procedimiento seguido para calcular la fracción de volumen de segmentos en cada capa se basa en la obtención del número de cadenas de cada conformación en el estado de equilibrio. Cada cadena puede adoptar un gran número de posibles conformaciones. Scheutjens y Fleer establecieron que una **conformación** para una cadena se podía caracterizar definiendo el número de capa en la que se encuentran los sucesivos segmentos de dicha cadena. Si nos fijamos en la cadena de cuatro segmentos que aparece en la figura 4.3, su conformación quedaría definida por: $(1,2)(2,2)(3,3)(4,4)$ indicando los números entre paréntesis la posición que ocupa el segmento en la cadena y la capa en la que se encuentra, respectivamente.

Sin embargo, para esta conformación existen diferentes disposiciones de segmentos en la red, por ejemplo, la representada en la figura 4.4.

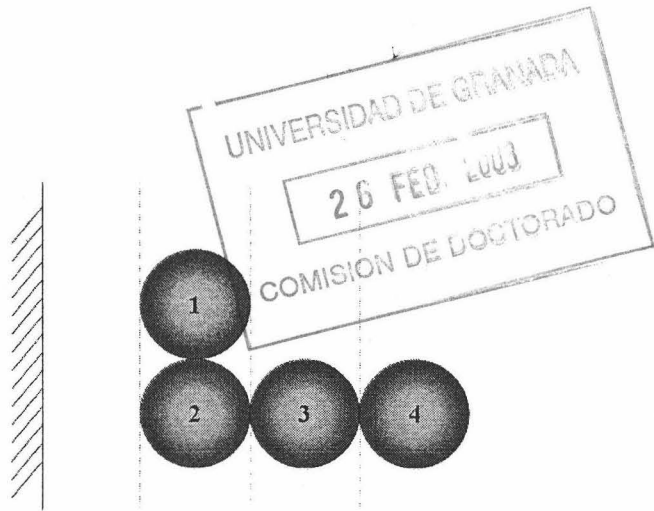


Figura 4.4: Una de las posibles disposiciones de segmentos para la conformación $(1,2)(2,2)(3,3)(4,4)$.

Esta forma de definir una conformación es en realidad una manera particular de agrupar distintas disposiciones de una cadena en un mismo conjunto.

A partir del número de sitios por capa (L), el número de segmentos que forman la cadena (N) y una vez elegido el tipo de red, que fijará los valores de Z , y $\lambda_{z'-z}$ (ec. 4.3), podemos conocer el número de disposiciones existentes para cualquier conformación cuando la cadena se sitúa en una red que está previamente vacía. Ésto será de mucha utilidad en los cálculos realizados a continuación.

El método que proponen los autores para encontrar el número de cadenas en cada conformación en el estado de equilibrio, es el de maximizar la función de partición del sistema (o minimizar la energía libre) respecto al número de cadenas de polímero con una conformación particular (n_c).

El primer paso será definir la función de partición característica de nuestro sistema y expresarla en función de variables que permitan su posterior maximización con respecto a n_c . El sistema es una mezcla de cadenas de polímero y moléculas de disolvente cerca de una superficie. Si consideramos un sistema cerrado, es decir, el número de cadenas de polímero y moléculas de disolvente es constante, la elección más apropiada es la función de partición canónica. En nuestro modelo de red, el número de capas en la red (M) y el número de sitios en cada capa (L) hacen el papel de volumen del sistema, mientras que el número de cadenas y el número de moléculas de disolvente quedan determinados si se especifica cuántas cadenas existen en cada conformación ($\{n_c\}$). En base al modelo de colectividad canónica (apéndice B), ésta colectividad estará formada por subsistemas en los que el conjunto $\{n_c\}$ adquirirá un valor determinado. Para uno cualquiera de estos subsistemas, la función de partición será $Q(M, L, T, \{n_c\})$. Para encontrar la expresión de dicha función hay que realizar una serie de aproximaciones, ya que el sistema es una mezcla de cadenas de polímero y moléculas de disolvente entre las que existe cierta interacción y tanto la energía de cada

estado del sistema como su degeneración dependerán de la distribución de moléculas (apéndice B, sección B.4.2).

Scheutjens y Fleer basaron su aproximación en el siguiente argumento. Como el conjunto $\{n_c\}$ está especificado, el número de cadenas perteneciente a cada conformación también lo está y como consecuencia de la definición de conformación, el número de moléculas de disolvente en cada capa estará determinado (por la condición de incompresibilidad 4.8, el número de segmentos de polímero también). Si se supone que la energía de mezcla sólo depende del número de segmentos en cada capa y no de la posición que ocupen dentro de ella, la energía será la misma para todas las disposiciones de las cadenas que pertenezcan al conjunto $\{n_c\}$. Entonces Q se puede expresar como el producto de un factor combinatorio que representa la entropía configuracional (1) (las distintas ordenaciones) y otro factor (2) que tiene en cuenta las interacciones que aparecen entre los componentes del sistema:

$$Q = \underbrace{\frac{\Omega}{\Omega^+}}_{(1)} \overbrace{e^{-\frac{U}{k_B T}}}_{(2)} \quad (4.11)$$

donde:

Ω es el número de maneras de disponerse n_c, n_d, \dots cadenas de polímero en conformaciones específicas y $n_w(1), \dots, n_w(M)$ moléculas de disolvente sobre las M capas de la red. Ω^+ representa el número de maneras de disponerse las n cadenas de polímero en una red en la que sólo existe polímero (estado de referencia).

Por tanto, estos autores usaron la aproximación de mezcla arbitraria (random mixing) de Bragg-Williams dentro de cada capa z

El factor configuracional se calcula teniendo en cuenta el número de disposiciones posibles para cada conformación, la existencia de sitios ocupados

y empleando la aproximación de Stirling ($\ln L! \simeq L \ln L$ para L muy grande):

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega^+} \simeq ML \ln L - \sum_{\text{conform}} n_c \ln \frac{n_c}{\omega_c} - \sum_{z=1}^M n_w(z) \ln n_w(z) - n \ln N - (N-1)n \ln L \quad (4.12)$$

donde ω_c es función de λ_0 y λ_1 y representa la relación entre el número de disposiciones de la conformación c y las que hay cuando sólo existe polímero (bulk polymer). Además hay que tener en cuenta que $n = \sum_{\text{conformaciones}} n_c$.

Para calcular la expresión de la energía del sistema se consideran dos contribuciones:

- La energía de adsorción, que se obtiene a partir del número de segmentos y de moléculas de disolvente en la capa adyacente a la superficie y de las energías de adsorción por segmento y por molécula de disolvente u^s y u_w^s respectivamente. La energía de adsorción por segmento u^s representa el cambio de energía correspondiente a la transferencia de un segmento desde un medio en el que está rodeado de segmentos de su mismo tipo (bulk polymer) a la superficie.
- El término de mezcla que representa la interacción entre polímero y disolvente y que se obtiene multiplicando el parámetro de interacción de Flory-Huggins para dicha pareja, χ (B.20), por el número total de contactos segmentos-moléculas en la red. Se trata de una generalización de la energía de mezcla de Flory-Huggins (B.26), en la que sólo se incluía la interacción entre vecinos más próximos, para el caso en el que existe un gradiente de concentración de segmentos.

La energía del sistema resulta entonces:

$$U = n(1)u^s + n_w(1)u_w^s + k_B T \chi \sum_{z=1}^M n_w(z) \langle \varphi(z) \rangle \quad (4.13)$$

El valor medio $\langle \varphi(z) \rangle$ representa la fracción de segmentos en contacto con un sitio en la capa z y tiene en cuenta tanto a los que existen en la misma capa como a los que se encuentran en las dos capas adyacentes:

$$\langle \varphi(z) \rangle = \sum_{z'=1}^M \lambda_{z'-z} \varphi(z') \quad (4.14)$$

Como ya se comentó, en la teoría de Flory-Huggins se emplea una aproximación de campo medio en toda la red, mientras que en la teoría de Scheutjens y Fleer, dicho promedio se realiza dentro de cada capa paralela a la superficie, por lo que no se consideran fluctuaciones en la concentración de segmentos dentro de dicha capa.

Una vez definida la función de partición, hay que maximizar con respecto al número de cadenas en una determinada conformación. Esto equivale a la minimización de la energía libre de Helmholtz, $F = -k_B T \ln Q$.

A T y V constantes:

$$dF = \sum_c \mu_c dn_c + \sum_{z=1}^M \mu_w(z) dn_w(z) \quad (4.15)$$

Si añadimos una cadena en conformación d (y quitamos por tanto N moléculas de disolvente para mantener el volumen constante) a temperatura constante, el sistema volverá de nuevo al equilibrio cambiando F una cantidad $(\frac{\partial F}{\partial n_d})_{M,L,T,n_c \neq n_d}$.

Por un lado tendremos

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_d}\right)_{M,L,T,n_c \neq n_d} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial n_d}\right)_{M,L,T,n_c \neq n_d}$$

y por otro

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_d}\right)_{M,L,T,n_c \neq n_d} = \mu_{cadena} + \mu_w \sum_{z=1}^M \left(\frac{\partial n_w(z)}{\partial n_d}\right) = \mu_{cadena} - N\mu_w = cte$$

Igualando esas expresiones y operando se llega a que el número de cadenas en la conformación d en el equilibrio es proporcional a una cantidad conocida como **probabilidad de conformación**:

$$P(N)_d = \omega_d \prod_{z=1}^M P(z)^{N_d(z)} \quad (4.16)$$

donde $N_d(z)$ es el número de segmentos que la conformación d tiene en la capa z y $P(z)$ se conoce como la **probabilidad de un segmento libre** en la capa z y se define como [137]:

$$\ln P(z) \equiv \chi^S \delta_{1,z} + \chi(\langle \varphi(z) \rangle - \langle \varphi_w(z) \rangle) + \ln \varphi_w(z) \quad (4.17)$$

Siendo $\delta_{1,z}$ una función que adquiere el valor 1 cuando $z = 1$ y cero en cualquier otro caso. En esta expresión aparece el parámetro de energía de adsorción χ^S :

$$\chi^S = -(u^S - u_w^S)/k_B T \quad (4.18)$$

En la ecuación 4.17 se definen los factores de peso para cada segmento en cada capa de la red, es decir, las probabilidades de encontrar un

monómero en una capa determinada. Sería una extensión de los factores de peso definidos por DiMarzio y Rubin (ec. 4.1). Tal y como vimos en ese caso, a partir de estas cantidades y empleando una estadística de Markov de primer orden, es posible generar las probabilidades para cadenas más largas que nos llevarán a la expresión de las fracciones de volumen. Siguiendo un razonamiento análogo al de DiMarzio y Rubin, Scheutjens y Fleer obtuvieron las fracciones de volumen de segmentos de la forma siguiente:

La fracción de volumen de segmentos en la capa z , $\varphi(z)$, es proporcional a la suma sobre los N segmentos de la cadena, de la probabilidad de encontrar el segmento s de cualquier cadena de N segmentos en la capa z , $P(s, z; N)$:

$$\varphi(z) \propto \sum_{s=1}^N P(s, z; N) \quad (4.19)$$

A su vez, a partir de la expresión de probabilidad de conformación en el equilibrio (ec. 4.16) se puede demostrar que la probabilidad $P(s, z; N)$ se puede obtener (véase la figura 4.5) a partir de:

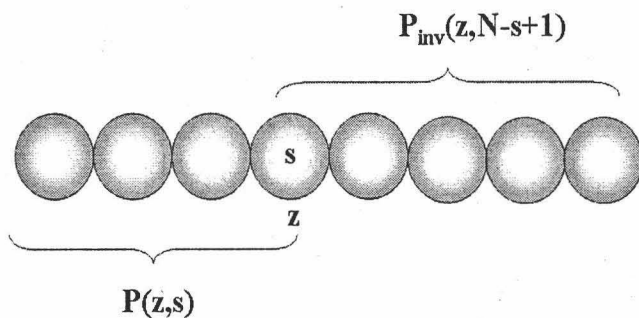


Figura 4.5: Obtención de $P(s, z; N)$.

- La probabilidad de que la subcadena de s segmentos tenga su último segmento, el s , en la capa z , $P(z, s)$.
- La probabilidad de que la cadena de $N - s + 1$ segmentos restantes tenga su último segmento, el s , en z si empezamos a contar por la cola de la molécula $P_{inv}(z, N - s + 1)$. El segmento N que en la cadena original es el último, es el primero para calcular la probabilidad P_{inv} . Para homopolímeros no importa la posición del segmento en la cadena porque todos son iguales y existe simetría de inversión por lo que $P(z, s) = P_{inv}(z, s)$.

$$P(s, z; N) = \frac{P(z, s)P_{inv}(z, N - s + 1)}{P(z)} \quad (4.20)$$

A su vez cada $P(z, N)$ se puede expresar a partir de la probabilidad de un segmento libre en la capa z , $P(z)$ (ec.4.17) y de la probabilidad de segmento final de una cadena con un segmento menos, tal y como se vio en la ec. 4.5.

$$P(z, N) = \sum_{z'} \lambda_{z'-z} P(z) P(z', N - 1) \quad (4.21)$$

Según este argumento, todas las probabilidades que se necesitan se pueden generar a partir del conjunto $\{P(z)\}_{z=1, \dots, M}$. Los autores resumen las ecuaciones anteriores en un producto de matrices

$$\vec{P}(N) = \vec{W} \vec{P}(N - 1) = (\vec{W})^{N-1} \vec{P}(1) \quad (4.22)$$

$$\vec{P}(N) = (P(1, N), \dots, P(z, N), \dots, P(M, N)) \quad M \text{ componentes}$$

$\vec{P}(1) = (P(1), \dots, P(z), \dots, P(M))$ M componentes

\vec{W} de componentes $W_{z'z} \equiv \lambda_{z'-z} P(z)$

A partir del conjunto de probabilidades se obtendrán las fracciones de volumen de segmentos en cada capa:

$$\varphi(z) = C \sum_{s=1}^N \frac{P(z, s) P(z, N - s + 1)}{P(z)} \quad (4.23)$$

siendo C una constante.

Pero a su vez, para calcular $P(z)$ para cualquier valor de z se necesitará conocer $\{\varphi(z)\}_{i=1, \dots, M}$ (ver ec. 4.17).

Estamos por tanto ante un conjunto de M ecuaciones implícitas que tienen que ser resueltas numéricamente empleando un método iterativo que asegure la convergencia a la solución final. Dicha solución será un conjunto $\{\varphi(z)\}_{i=1, \dots, M}$ que, al ser introducido en las ecuaciones para el cálculo de las probabilidades, genere unos valores con los que se obtenga un nuevo conjunto de fracciones de volumen coincidente con el introducido dentro de la tolerancia establecida. Ésta es la razón por la que a esta teoría se la conoce como *Self Consistent* o consistente en sí misma. El que aparezca además la palabra *Field* se debe a que en lugar de emplear fracciones de volumen como variables, se puede hablar de campos, $u(z)$, que se relacionan con las probabilidades de segmento libre como sigue:

$$P(z) = P^b e^{-u(z)/k_B T} \quad (4.24)$$

donde P^b es el valor de la probabilidad de segmento libre en el seno de la disolución (*bulk*), que viene dada por

$$\ln P^b = \chi(\varphi^b - \varphi_w^b) + \ln \varphi_w^b \quad (4.25)$$

Para conseguir mayor rapidez en el método de computación, se utilizan probabilidades normalizadas con respecto a su valor en el *bulk*:

$$p(z) = \frac{P(z)}{P^b} \quad (4.26)$$

Podemos ver que estas cantidades coinciden con los factores de peso de segmentos vistos anteriormente ($G(z)$).

Finalmente, la expresión utilizada en los cálculos para la fracción de volumen de segmentos en la capa z es

$$\varphi(z) = \frac{\varphi^b}{N} \sum_{s=1}^N \frac{p(z, s)p(z, N - s + 1)}{p(z)} \quad (4.27)$$

en la que la constante se obtenido al aplicar la expresión al seno de la disolución. Aunque estos autores llegaron a la misma expresión que DiMarzio y Rubin para $\varphi(z)$, el valor de los factores de peso contiene mucha más información.

Recordemos que para resolver estas ecuaciones hay que elegir el valor de los siguientes parámetros, todos ellos con significado físico: tipo de red, φ^b , número de segmentos por cadena (N) y parámetros de interacción entre segmentos, entre segmentos y moléculas de disolvente y los que tienen en cuenta la energía de adsorción.

Obteniendo el conjunto $\{\varphi(z)\}_{z=1, \dots, M}$ tendremos la distribución de segmentos de cadena en la interfase.

Como el sistema es incompresible y cada sitio de la red se encuentra ocupado tendremos también información sobre la distribución de las moléculas de disolvente (ver ecuación 4.8).

4.2.4. Cálculo de la isoterma de adsorción.

Para obtener la isoterma de adsorción, es decir, la cantidad de polímero adsorbido sobre la interfase para una determinada concentración de polímero en la disolución una vez alcanzado el estado de equilibrio, se introduce un valor de φ^b y se calcula la distribución de segmentos correspondiente. La cantidad adsorbida, expresada como número de cadenas en exceso (con respecto al *bulk*) por sitio superficial, n^{exc} se obtiene como

$$n^{exc} = \frac{1}{N} \sum_{z=1}^M (\varphi(z) - \varphi^b) \quad (4.28)$$

4.3. Extensión de la teoría SCF a copolímeros: 1D-SCF-A

En la sección anterior hemos visto cómo la teoría SCF es capaz de obtener información sobre la distribución de cadenas de homopolímero en disolución en presencia de una superficie. Dicha teoría fue extendida por Leermakers *et al* [140] al caso en el que en la cadena esté formada por segmentos de distinta naturaleza, por ejemplo de tipo hidrofóbico e hidrofílico. A este grupo pertenecen los tensioactivos, en cuyas propiedades de adsorción y asociación estamos interesados en este trabajo. Aunque muchos autores reservan la palabra copolímero para designar a cadenas formadas por bloques de segmentos de distinta naturaleza, aquí se emplea para caracterizar a cadenas que posean al menos dos segmentos de distinto tipo.

La extensión se conoce como la teoría Self-Consistent-Field para Adsorción y/o Asociación (SCF-A). Esta teoría permite, entre otras cosas, predecir la cantidad adsorbida, la conformación del tensioactivo sobre la superficie, así como desarrollar un estudio termodinámico estadístico del sistema.

Además de describir la adsorción de copolímeros, la teoría SCF-A en combinación con la termodinámica de formación de micelas [144] basada en la termodinámica de pequeños sistemas [142], permite estudiar la asociación de moléculas anfifílicas en disolución [140, 141] y por tanto obtener información sobre una propiedad de gran interés en la caracterización de tensioactivos, la concentración micelar crítica (CMC).

Comenzaremos describiendo las características de esta teoría en su versión unidimensional (1D-SCF-A), es decir, en el caso en el que, al igual que ocurría en la sección anterior, la fracción de volumen de segmentos sólo depende de la coordenada normal a la superficie y por tanto, dentro de cada capa paralela a dicha superficie, se aplica una aproximación de campo medio. Como consecuencia, mediante la 1D-SCF-A sólo se podrá estudiar la formación de capas paralelas, que es lo que aquí denominamos **adsorción homogénea**. Para poder observar la formación de estructuras superficiales del tensioactivo habrá que incluir en la fracción de volumen de segmentos la dependencia con otra coordenada que sea, por ejemplo, tangencial a la superficie. Nos ocuparemos de esta nueva extensión conocida como 2D-SCF-A en otra sección.

4.3.1. Determinación de la fracción de volumen de segmentos

Como se mencionó anteriormente, a partir de la distribución de segmentos de cadena en la interfase es posible obtener importante información sobre el sistema. A diferencia del caso descrito para homopolímeros, ahora hay que distinguir entre distintos tipos de segmentos en la cadena. Sin

embargo, el planteamiento físico del problema es el mismo: determinar el número de cadenas de cada conformación en el equilibrio a partir de la maximización de la función de partición con respecto al número de cadenas en una conformación determinada.

La novedad se incluirá en la definición de la función de partición canónica (ec. 4.11). Al incluir la posibilidad de que existan segmentos de distinta naturaleza en la cadena, el factor configuracional (1) no cambiará, ya que tiene en cuenta a las cadenas, no a los segmentos que la forman. Sin embargo, el factor energético (2) sí varía con respecto al definido para homopolímeros. Cuando los segmentos eran idénticos (homopolímeros), la energía del sistema se definía según la ecuación 4.13. Si tenemos segmentos de distinta naturaleza en la cadena, por ejemplo, A y B, habrá que introducir las energías de adsorción correspondientes a cada uno de ellos, u_A^S y u_B^S , así como el parámetro de interacción de Flory-Huggins disolvente-segmento A (χ_{Aw}) y disolvente-segmento B (χ_{Bw}). Pero además, hay que introducir un término de interacción entre segmentos tipo A y tipo B en el que aparece el correspondiente parámetro de interacción χ_{AB} . Así la expresión para la energía pasa a ser

$$\begin{aligned}
 U = & n_A(1)u_A^S + n_B(1)u_B^S + n_w(1)u_w^s + k_B T \sum_{z=1}^M n_w(z)(\chi_{Aw}\langle\varphi_A(z)\rangle \\
 & + \chi_{Bw}\langle\varphi_B(z)\rangle) + k_B T \chi_{AB} \sum_{z=1}^M n_A(z)\langle\varphi_B(z)\rangle
 \end{aligned}
 \tag{4.29}$$

siendo $n_A(z)$ y $n_B(z)$ el número de segmentos de tipo A y B, respectivamente, en la capa z . Así, para cada capa se cumple la relación

$$n_w(z) = L - n_A(z) - n_B(z) \tag{4.30}$$

Una vez encontrada la nueva definición de U y tras maximizar la función de partición podemos definir la probabilidad de segmento libre para cada tipo de segmento en la capa z en el equilibrio, que viene a ser la probabilidad de encontrar un segmento de ese tipo en la capa z si la cadena estuviera sólo formada por dicho segmento.

$$P_A(z) = \varphi_w(z) e^{\chi_A^S \delta_{1,z} + \chi_{Aw} (\langle \varphi_A(z) \rangle - \langle \varphi_w(z) \rangle) + (\chi_{Bw} - \chi_{AB}) \langle \varphi_B(z) \rangle} \quad (4.31)$$

$$P_B(z) = \varphi_w(z) e^{\chi_B^S \delta_{1,z} + \chi_{Bw} (\langle \varphi_B(z) \rangle - \langle \varphi_w(z) \rangle) + (\chi_{Aw} - \chi_{AB}) \langle \varphi_A(z) \rangle} \quad (4.32)$$

Sus análogos en el seno de la disolución (*bulk*) serían

$$P_A^b = \varphi_w^b e^{\chi_{Aw} (\varphi_A^b - \varphi_w^b) + (\chi_{Bw} - \chi_{AB}) \varphi_B^b} \quad (4.33)$$

$$P_B^b = \varphi_w^b e^{\chi_{Bw} (\varphi_B^b - \varphi_w^b) + (\chi_{Aw} - \chi_{AB}) \varphi_A^b} \quad (4.34)$$

Aparecen dos nuevos parámetros de interacción que se relacionan con las diferencias entre la energía de adsorción para el segmento y para la molécula de disolvente.

$$\begin{aligned} \chi_A^S &= -(u_A^S - u_w^S) / k_B T \\ \chi_B^S &= -(u_B^S - u_w^S) / k_B T \end{aligned} \quad (4.35)$$

El que χ_A^S sea positivo significa que la adsorción del segmento A sobre la superficie ocurre con preferencia a la adsorción de la molécula de disolvente y lo mismo para el segmento B.

La fracción de cada tipo de segmentos en la capa z se obtiene a partir de las siguientes expresiones:

$$\varphi_A(z) = \sum_{s=1}^N \frac{\varphi^b}{N} p(s, z; N) \delta^{As} \quad (4.36)$$

$$\varphi_B(z) = \sum_{s=1}^N \frac{\varphi^b}{N} p(s, z; N) \delta^{Bs}$$

donde la sumatoria se extiende a todos los segmentos de la cadena, siendo s el orden que ocupa el segmento en la cadena formada por N segmentos, δ^{As} vale 1 si el segmento s es de tipo A y es 0 en caso contrario (idem para B). La probabilidad $p(s, z; N)$ tiene el mismo significado que para homopolímeros y el que esté en minúscula significa que está normalizada a su valor en el seno de la disolución. De manera análoga a como se vio en la ecuación 4.20 dicha probabilidad se puede expresar como

$$p(s, z; N) = \frac{p(z, s) p_{inv}(z, N - s + 1)}{p_A(z) \delta^{As} + p_B(z) \delta^{Bs}} \quad (4.37)$$

Para homopolímeros no importaba la posición del segmento en la cadena porque todos eran iguales y existía simetría de inversión por lo que $p(z, s) = p_{inv}(z, s)$. Ahora no ocurre lo mismo y habrá que calcular cada una de estas probabilidades para cualquier s (desde 1 a N) y de cualquier z (desde 1 a M) si queremos obtener el perfil de segmentos. Lo que sí se sigue cumpliendo es que tanto $p(z, s)$ como $p_{inv}(z, s)$ se pueden obtener a partir de dichas probabilidades para una cadena con un segmento menos, de manera que finalmente todas las probabilidades se generarán de las probabilidad para una cadena de un solo segmento, es decir, de las probabilidades de segmento libre (ec. 4.31, 4.32).

De nuevo, para obtener $\varphi_A(z)$ y $\varphi_B(z)$ hay que calcular las probabilidades $p(s, z; N)$ que se obtienen de las probabilidades $p_A(z)$ y $p_B(z)$ (ec.

4.31, 4.32) normalizadas a su valor en el seno de la disolución (ec. 4.33, 4.34). Pero a su vez estas probabilidades necesitan los valores de $\{\varphi_A(z)\}_{z=1,\dots,M}$ y $\{\varphi_B(z)\}_{z=1,\dots,M}$, es decir, la solución resulta ser recurrente (*Self Consistent*).

Una vez conocido el perfil de segmentos de cada tipo, el perfil de segmentos de cadena se obtendrá teniendo en cuenta que

$$\varphi(z) = \varphi_A(z) + \varphi_B(z) \quad (4.38)$$

A partir de dicho perfil y empleando la ecuación 4.28 podremos calcular la cantidad adsorbida para cada φ^b , es decir, **la isoterma de adsorción**.

Para realizar estos cálculos hay que elegir el valor de una serie de parámetros, como ya se comentó para el caso de homopolímeros, pero además, al ser moléculas de copolímero hay que establecer el número y posición de cada tipo de segmento en la cadena, la interacción entre ellos (χ_{AB}) y la interacción de ambos con el disolvente (χ_{Aw} y χ_{Bw}) y con la superficie. En este último caso, es frecuente encontrar en la bibliografía el uso de distintas notaciones para designar a estos parámetros de interacción superficiales. Scheutjens y Fler, siguiendo la notación de Silberberg, utilizaron el parámetro de energía de adsorción para un segmento tipo A cuyo significado y definición se presentó en la ecuación 4.35. Sin embargo, es posible definir dicha interacción en forma de parámetros tipo Flory-Huggins con la superficie: $\chi_{SA}, \chi_{SB}, \chi_{Sw}$. La relación entre ambas notaciones sería la siguiente: como en el proceso de adsorción sólo se forman $\lambda_1 Z$ contactos en lugar de Z contactos, $\frac{u_A^S}{k_B T} = \lambda_1 \chi_{SA}$ y $\frac{u_w^S}{k_B T} = \lambda_1 \chi_{Sw}$. Por tanto

$$\chi_A^S = -\lambda_1(\chi_{SA} - \chi_{Sw}) \quad (4.39)$$

De forma análoga se define la relación entre χ_{SB} y χ_B^S .

4.3.2. Método computacional

Tal y como ocurría en el caso de homopolímeros, volvemos a tener un conjunto de incógnitas $\{\varphi_A(z)\}_{z=1,\dots,M}$ y $\{\varphi_B(z)\}_{z=1,\dots,M}$ para cuyo cálculo hay que conocer el valor de las mismas. Necesitamos por tanto un método iterativo convergente.

Una opción sería emplear una generalización para sistemas no lineales del método de Newton-Raphson, empleado por Scheutjens y Fleer [137]. Una debilidad importante en este método es la necesidad de calcular la matriz Jacobiana en cada iteración. Para reducir el coste computacional del método de Newton, se puede emplear el método de Broyden [152]. Este método reemplaza la matriz Jacobiana por una matriz de aproximación que se renueva en cada iteración. El problema es que para comenzar la iteración y tener la seguridad de que el método es convergente, no sirve cualquier estimación inicial, debe estar próxima a la solución del sistema.

En este trabajo hemos optado por otro método que ante cualquier estimación inicial nos permita encontrar la convergencia. Es el denominado **Método del descenso más rápido** [152]. Detalles sobre cómo hemos aplicado este método a nuestro problema concreto se encuentran en el apéndice C.

4.4. Determinación de la CMC mediante la teoría 1D-SCF-A.

Un sistema formado por micelas de tensioactivo en disolución se puede considerar como un sistema formado por muchas interfases. Como la termodinámica clásica trata sólo sistemas macroscópicos, dichos sistemas pueden ser descritos únicamente de forma macroscópica. A pesar de que esto es útil para muchos propósitos, podría resultar de interés estudiar cada

uno de los subsistemas de esa colectividad de pequeños sistemas. Hill [142] derivó las expresiones termodinámicas que describen dichos subsistemas a nivel mesoscópico. Hall y Pethica [143, 144] aplicaron con éxito dicha teoría a la formación de micelas. La teoría 1D-SCF-A fue la primera aproximación estadística que aplicó satisfactoriamente la Termodinámica de Pequeños Sistemas a procesos de auto-asociación (self-assembly) [140]. Por lo tanto, este modelo de red se puede emplear para determinar la concentración micelar crítica de un tensioactivo en disolución.

Siguiendo los argumentos de la Termodinámica de Pequeños Sistemas, el sistema macroscópico, es decir, la disolución, se considera dividido en \aleph pequeños sistemas que son idénticos y no interaccionan unos con otros, de tal manera que cada uno de ellos contiene exactamente un objeto, una micela en este caso. Como todos los pequeños sistemas son idénticos, el sistema se supone monodisperso.

El cambio en la energía interna macroscópica de un sistema que consiste en un conjunto de \aleph pequeños sistemas resulta

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \varepsilon d\aleph \quad (4.40)$$

donde $\varepsilon d\aleph$ es el llamado *Trabajo de subdivisión*. Conjugado al número de pequeños sistemas, \aleph , tenemos el *potencial de subdivisión*, ε , que representa la energía necesaria para dividir el sistema a S, V , y $\{n_i\}$ cte. Podemos interpretar ese trabajo de subdivisión como sigue.

Sea un sistema formado por agua y tensioactivo que puede encontrarse formando micelas. Para dicho sistema, la variación de energía interna sería

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.41)$$

En el último término la suma se extiende a cada tipo de molécula en el sistema, no importando en principio si se encuentra o no formando micelas. Si el sistema anterior se va dividiendo (U es extensiva y va cambiando a la mitad, cuarta parte,...) llega un momento en que se tiene sólo una micela en cada subsistema. Podemos ahora representar al sistema total como un conjunto de \aleph subsistemas con una micela cada uno. Si ahora queremos incrementar el número de micelas, hará falta un trabajo adicional, que es justamente ese trabajo de subdivisión $\varepsilon d\aleph$, que aparece en la ecuación 4.40.

Por otros argumentos, la termodinámica nos dice que el sistema total debe obedecer la ecuación 4.41, ¿Qué ocurre entonces con ese nuevo término?

Consideremos un sistema incompresible en el que cada sitio de red se encuentra ocupado por un segmento o una molécula de disolvente. En este caso, el volumen no es una variable independiente y podemos quitar el trabajo mecánico en nuestras expresiones. De esta forma

$$dU = TdS + \sum_i \mu_i dn_i + \varepsilon d\aleph \quad (4.42)$$

El cambio en la energía libre de Helmholtz ($F = U - TS$) es

$$dF = -SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \varepsilon d\aleph \quad (4.43)$$

De aquí encontramos que el número óptimo de micelas (condición de equilibrio) debe cumplir:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \aleph} \right)_{T, \{n_i\}} = \varepsilon = 0 \quad (4.44)$$

y por la condición de mínimo, además $\partial \varepsilon / \partial \aleph > 0$.

Esto hace que las expresiones 4.41 y 4.40 sean coherentes, ya que en el equilibrio el nuevo término introducido en 4.40 es nulo.

Si hacemos uso del potencial macrocanónico $\Delta = \Delta(T, V, \mu_i)$ que es especialmente útil para un sistema abierto (con potenciales químicos fijos, es decir, concentraciones fijas) y a temperatura constante

$$\Delta = U - TS - \sum_i \mu_i n_i \quad (4.45)$$

Según la ecuación de Euler, $U = TS + \sum_i \mu_i n_i + \varepsilon N$, por tanto,

$$\Delta = \varepsilon N \quad (4.46)$$

se suele utilizar el potencial macrocanónico por objeto,

$$\omega = \frac{\Delta}{N} = \varepsilon \quad (4.47)$$

En el equilibrio, $\omega = 0$ y $\frac{\partial \omega}{\partial N} > 0$.

La teoría SCF-A se aplica a cada pequeño sistema para determinar el valor de ω . En este caso, el procedimiento SCF se adapta a una geometría esférica, apareciendo el gradiente en la fracción de volumen de segmentos en la dirección radial, $\varphi = \varphi(R)$. El centro de la red corresponde a $R = 0$. Sin embargo, mediante esta teoría no es posible evaluar directamente ω ya que existe una ligadura, la micela está fija en el centro del sistema de coordenadas empleado en los cálculos. Por tanto, sólo es posible calcular un potencial de subdivisión restringido, ε_m y su correspondiente potencial macrocanónico restringido $\Delta_m = N\varepsilon_m$. El valor de ε_m se puede calcular a partir de los perfiles de segmentos

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_m}{k_B T} = \sum_R L(R) \left\{ - \sum_i \frac{(\varphi_i(R) - \varphi_i^b)}{N_i} + \ln \left(\frac{\varphi_w(R)}{\varphi_w^b} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_x \sum_y (\chi_{xw} + \chi_{yw} - \chi_{xy}) [\varphi_x(R) \langle \varphi_y(R) \rangle - \varphi_x^b \varphi_y^b] \right\} \end{aligned} \quad (4.48)$$

donde i indica el tipo de molécula ($i=1$ para el agua, $i=2$ para el tensioactivo), y las sumatorias en x e y se extienden a los segmentos A y B. Para esta geometría, el número de sitios por capa depende de la coordenada R de la forma $L(R) = \frac{4}{3}\pi(R^3 - (R-1)^3)$. Además, el valor medio $\langle \varphi_y(R) \rangle$ también se define de forma distinta a 4.14,

$$\langle \varphi_y(R) \rangle = \sum_{\rho=-1,0,1} \lambda_\rho(R) \varphi_y(R + \rho) \quad (4.49)$$

siendo

$$\begin{aligned} \lambda_1(R) &= \lambda_1 4\pi R^2 / L(R) \\ \lambda_{-1}(R) &= \lambda_1 4\pi (R-1)^2 / L(R) \\ \lambda_0(R) &= 1 - \lambda_1(R) - \lambda_{-1}(R) \end{aligned} \quad (4.50)$$

En resumen, para un determinado volumen del subsistema (fijando R_{max} para la red esférica) y un número fijo de moléculas en el mismo, se calcula el valor de ε_m que resulta distinta de cero ¿Cómo podemos decir entonces que estamos en el equilibrio? ¿Cómo podemos determinar con esta información la CMC?

Hall y Pethica mostraron que en el equilibrio, ese potencial de subdivisión restringido debe ser compensado por términos no incluidos en los cálculos SCF. El más importante de ellos es la *entropía traslacional* de la micela, que se puede aproximar como

$$S_m = -k_B \ln \varphi_m \quad (4.51)$$

siendo φ_m la fracción de volumen de la micela en el pequeño sistema:

$$\varphi_m = \frac{V_{micela}}{V_{ss}} \quad (4.52)$$

siendo V_{micela} el volumen de una micela y V_{ss} el volumen del pequeño sistema.

Esto es válido para sistemas diluidos en los que la interacción entre micelas es despreciable. Esto se cumple cerca de la CMC. Así, en el equilibrio,

$$\varepsilon_m + k_B T \ln \varphi_m = \varepsilon = 0 \quad (4.53)$$

Como a través de los cálculos se obtiene ε_m , podremos calcular la fracción de volumen de la micela φ_m para un determinado volumen del subsistema y un determinado número de moléculas de tensioactivo. Valores bajos de ε_m darían lugar a una concentración muy alta de micelas y esta teoría no se podría aplicar.

El volumen de una micela se puede aproximar por

$$V_{micela} = n^{exc} N \quad (4.54)$$

n^{exc} es ahora el número de cadenas que forman la micela, es decir, el **número de agregación**, que se calcula a través de los perfiles mediante la ecuación 4.28 sustituyendo z por R .

De esta forma se tendrá también acceso a la concentración total de tensioactivo $\bar{\varphi}$ en el subsistema que será la suma de la que se encuentra en la

interfase formando parte de una micela y de la que se encuentra en el seno de la disolución:

$$\bar{\varphi} = \frac{n^{exc} N}{V_{ss}} + \varphi^b \quad (4.55)$$

Estos cálculos se realizan para un intervalo de concentraciones de tensioactivo y finalmente se construye la gráfica ε_m frente a n^{exc} , (figura 4.6).

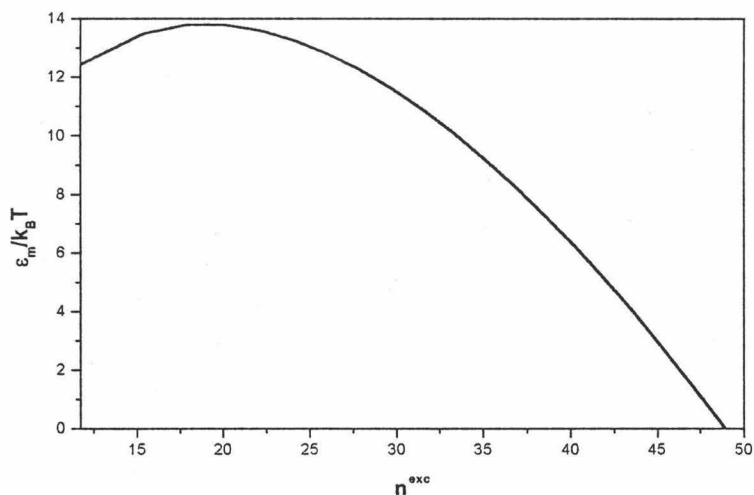


Figura 4.6: Potencial de subdivisión restringido en función del número de agregación micelar.

Si se define la CMC como la concentración a partir de la cual empiezan a formarse micelas, valor de φ_m debe ser mínimo en esa situación y como consecuencia ε_m debe ser máximo. Por tanto, a partir del máximo de la curva $\varepsilon_m - n^{exc}$ (figura 4.6) tendremos las condiciones en las que se alcanza la CMC para dicha cadena de tensioactivo. Simultáneamente se tendrá un

mínimo en φ^b ya que la cantidad de monómero que coexiste con la micela es mínima en la CMC.

4.5. Aplicación de la teoría 1D-SCF-A a la adsorción de tensioactivos no iónicos sobre superficies hidrofóbicas

Como se indicó anteriormente, uno de nuestros objetivos es aplicar la teoría 1D-SCF-A a la adsorción de tensioactivos no iónicos, con distinta longitud de cabeza hidrofílica, sobre superficies hidrofóbicas y obtener información sobre la estructura de la capa adsorbida. Otro objetivo es conocer el efecto del diseño de la molécula de tensioactivo sobre los fenómenos de adsorción y micelización.

Para ello se han comparado los resultados de la teoría 1D-SCF-A con resultados experimentales de micelización de los tensioactivos Triton X-100 y Triton X-405 y de su adsorción sobre una dispersión de látex de poliestireno. La pureza de los tensioactivos es necesaria para poder aplicar de forma apropiada la teoría 1D-SCF-A. Esta fue una de las razones por las que fueron elegidos los tensioactivos mencionados anteriormente. Para hacer un estudio comparativo de la adsorción de tensioactivos desde los puntos de vista experimental y teórico, hay que tener en cuenta fundamentalmente dos características: fácil determinación analítica y pureza. Tras una revisión bibliográfica, la familia Triton fue considerada la mejor opción [59]. Por un lado, la concentración de tensioactivo presente en disolución se puede determinar directamente mediante espectrofotometría. Por otro lado, la pureza de estas sustancias es aceptable. Para más detalle consultar capítulo 2.

4.5.1. Elección de parámetros

Esta teoría, al igual que cualquiera que pretenda ser un modelo realista a nivel molecular, necesita un conjunto parámetros. Como ya se comentó, existen parámetros de red, parámetros asociados con la estructura de las moléculas de tensioactivo y finalmente, cantidades que especifican las interacciones entre los distintos componentes del sistema .

- *Parámetros de red*: la aplicación de la teoría SCF-A comienza por la elección del tipo de red, que proporciona el número de vecinos más próximos, Z , de los cuales las fracciones λ_0 y λ_1 están en la misma capa y en la adyacente, respectivamente. Los resultados teóricos generados deben ser cualitativamente independientes del tipo de red y sólo deberían aparecer pequeñas diferencias cuantitativas. Sin embargo, algunos artefactos de red han sido descritos en la bibliografía [146, 153]. La mejor opción para evitar dichos artefactos es la red FCC, para la que, como ya se vio, $\lambda_0 = \lambda_1 = 1/3$.
- *Estructura de la molécula de tensioactivo*: es quizás la elección que más controversia genera al utilizar esta teoría. Hay que fijar el tamaño de segmento, la arquitectura de la molécula, el número de segmentos en la cadena y el número y posición de los segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos en la misma. Esta elección debe ser coherente con la estructura de la molécula de tensioactivo (Tritón en este caso). Con respecto al tamaño de segmento, se ha elegido el correspondiente al tamaño efectivo del grupo CH_2 , es decir, de una longitud efectiva $\ell = 0,3 \text{ nm}$. Por otro lado, en este trabajo se han considerado dos arquitecturas diferentes para la molécula de tensioactivo. En primer lugar, se presentarán los resultados para una cadena lineal. Es la elección más común a la hora de aplicar la teoría SCF-A a tensioactivos, sin embargo, a diferencia de otros autores [145, 146], aquí se permitirá que aparezcan

segmentos hidrofóbicos en el grupo cabeza, tal y como ocurre en la molécula real. En segundo lugar, se mostrarán los resultados para un diseño más realista en el se incluirán las ramificaciones de la cadena hidrocarbonada.

- *Parámetros de interacción:* una vez elegido el diseño de la molécula hay que fijar los parámetros de interacción. Podemos distinguir dos grupos:
 - *Entre segmentos.* En este grupo se incluyen las interacciones entre los distintos segmentos que forman la cadena de tensioactivo así como la interacción de cada uno de ellos con el disolvente. Sus valores se pueden conocer con ayuda de la determinación teórica de la CMC descrita anteriormente. El conjunto de valores óptimo para nuestro tensioactivo será aquel que al introducirlo en las ecuaciones de la teoría SCF-A proporcione un valor de CMC que explique el encontrado experimentalmente para dicho tensioactivo. Como en este trabajo disponemos de datos experimentales para dos tensioactivos compuestos del mismo tipo de segmentos (Triton X-100 y Triton X-405), dicho conjunto deberá explicar coherentemente los resultados para ambos. Además, no hay que olvidar el significado físico de estos parámetros y por lo tanto, la pobre solubilidad de los segmentos alifáticos en agua, la afinidad de los segmentos hidrofílicos por el disolvente y la repulsión entre los dos tipos de segmentos que forman la cadena deben estar garantizados. Para poder comparar los datos experimentales y teóricos para la CMC es necesario traducir las cantidades expresadas en concentraciones molares ($C_{tensioactivo}$) a fracciones de volumen de segmentos (φ^b) mediante:

$$\varphi^b = N_A V_{segmento} N C_{tensioactivo} \quad (4.56)$$

donde N_A es el número de Avogrado y $V_{segmento}$ es el volumen de un segmento que se elige como ℓ^3 .

- *Entre segmentos y superficie.* En este grupo se incluyen los parámetros de interacción con la superficie para cada uno de los segmentos que forman la cadena y para el disolvente. En principio éstos serán *parámetros de ajuste*. Deberán explicar los resultados experimentales de adsorción para los tensioactivos Triton X-100 y Triton X-405. De nuevo habrá que traducir la cantidad adsorbida experimental expresada en número de moles por área superficial (Γ) a la cantidad teórica expresada como cantidad de cadenas en exceso por sitio superficial (n^{exc}) según la expresión:

$$n^{exc} = \Gamma A_{segmento} N_A \quad (4.57)$$

donde $A_{segmento}$ es el área de un segmento o lo que es lo mismo, el área de un sitio se red de longitud ℓ . Para la red FCC esa cantidad resulta $A_{segmento} = (6\lambda_1)^{1/3} \ell^2$.

La concentración de tensioactivo en el equilibrio expresada experimentalmente en concentración molar se traducirá a fracción de volumen de segmentos mediante la ecuación 4.56.

4.5.2. Modelo lineal

La forma más sencilla de describir la estructura de una molécula de tensioactivo es suponer que se trata de una cadena lineal y flexible. En el caso de los tensioactivos Triton X-100 y Triton X-405, que serán los empleados en este estudio, dicha estructura quedará representada como



donde $X = 10$ para Triton X-100 y $X = 40$ para Triton X-405. Como se puede apreciar, ambas moléculas tienen el mismo número de segmentos hidrofóbicos (C) en la cola y distinto número de segmentos, tanto hidrofílicos (O), como hidrofóbicos en la cabeza.

Para este diseño de molécula procedimos a la búsqueda de los parámetros de interacción entre segmentos a través del cálculo de la CMC. Los valores experimentales (0.25 mM y 0.81 mM para Triton X-100 y X-405, respectivamente) traducidos a fracciones de volumen de segmentos mediante la expresión 4.56 son $\varphi_{CMC}^b(exp) = 1,76 \times 10^{-4}$ para Triton X-100 y $\varphi_{CMC}^b(exp) = 1,78 \times 10^{-3}$ para Triton X-405. El mejor conjunto de parámetros que pudimos encontrar fue $\chi_{CO} = 1,6$, $\chi_{CW} = 1,65$, $\chi_{WO} = -0,4$. Los valores teóricos obtenidos para las CMCs del Triton X-100 y Triton X-405 fueron, respectivamente, $\varphi_{CMC}^b(teo) = 4 \times 10^{-4}$ y $\varphi_{CMC}^b(teo) = 0,53 \times 10^{-3}$. Si bien los valores no se ajustan exactamente, el orden de magnitud sí coincide. Además, esta elección de parámetros proporciona a los grupos cabeza suficiente carácter hidrofílico para generar un mecanismo que evite que las micelas sigan creciendo. De este modo, el sistema estará formado por micelas termodinámicamente estables. De acuerdo con los resultados experimentales, la CMC aumenta al aumentar el tamaño del grupo cabeza.

Como ya se comentó, los parámetros de interacción entre segmentos y superficie serán los parámetros de ajuste, que deberán explicar las isotermas de adsorción experimentales obtenidas para Triton X-100 y Triton X-405 sobre látex de poliestireno.

Debido a la naturaleza hidrofóbica del látex de poliestireno, consideramos que los segmentos de tipo hidrofílico no se adsorbían sobre la superficie. De esta forma, $\chi_{OS} = 0$ y $\chi_{WS} = 0$. Fijados estos valores, estudiamos el efecto de aumentar la atracción entre la superficie y los segmentos de naturaleza hidrofóbica, lo que se traduce a hacer más negativo el valor del parámetro χ_{CS} . Resultados teóricos para Triton X-100 y Triton X-405 se presentan en

la figuras 4.7 y 4.8, respectivamente, para un intervalo de de valores de χ_{CS} en combinación con los datos experimentales.

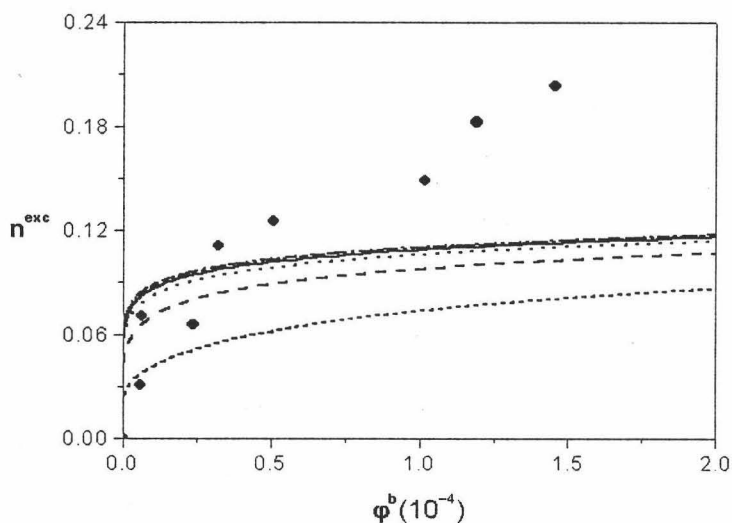


Figura 4.7: Isotermas de adsorción para Triton X-100 sobre una superficie hidrofóbica. Resultados experimentales obtenidos con el $Lx(SO_3H)$ (\bullet). Resultados teóricos: $\chi_{CS} = -3$ (discontinua corta), $\chi_{CS} = -6$ (discontinua), $\chi_{CS} = -9$ (punteada), $\chi_{CS} = -12$ (continua), $\chi_{CS} = -15$ (línea-punto).

Podemos señalar varios aspectos relacionados con estos resultados teóricos:

1. Se obtienen isotermas de adsorción que no presentan saltos.
2. Aumentando la atracción entre la superficie y los segmentos hidrofóbicos, aumenta la afinidad y la cantidad máxima adsorbida (n_{max}^{exc}). Sin embargo, a partir de un determinado valor del parámetro χ_{CS} , este efecto es despreciable.

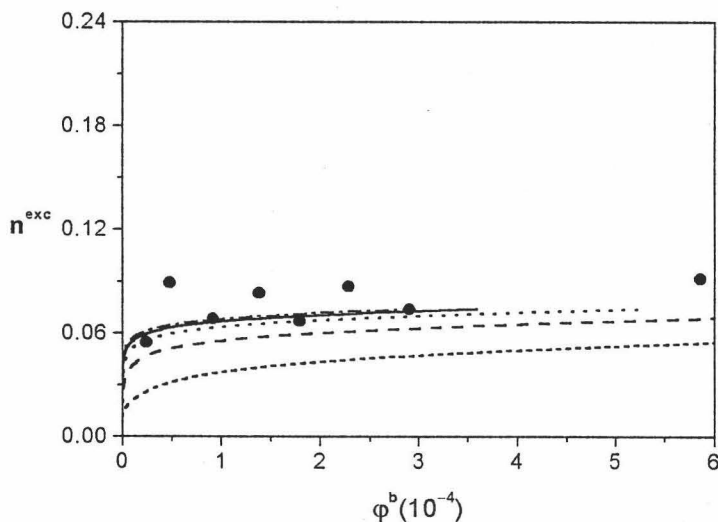


Figura 4.8: Isotermas de adsorción para Triton X-405 sobre una superficie hidrofóbica. Resultados experimentales obtenidos con el $Lx(SO_3H)$ (●). Resultados teóricos: $\chi_{CS} = -3$ (discontinua corta), $\chi_{CS} = -6$ (discontinua), $\chi_{CS} = -9$ (punteada), $\chi_{CS} = -12$ (continua), $\chi_{CS} = -15$ (línea-punto).

En la figura 4.9 se muestra el efecto de la longitud de la cabeza hidrofílica en la isoterma de adsorción. Para un valor fijo de χ_{CS} , las isotermas a muy bajas concentraciones son independientes de la longitud de cadena. Esto significa que las cadenas son adsorbidas a través de la cola hidrofóbica. A mayores concentraciones, la repulsión estérica entre las cabezas hidrofílicas determina que n_{max}^{exc} para Triton X-100 sea siempre mayor que para Triton X-405. Por otro lado, la diferencia entre n_{max}^{exc} para estos tensioactivos es la misma para las isotermas obtenidas con los parámetros $\chi_{CS} = -3$ y $\chi_{CS} = -12$. Esto apoya el importante papel que la interacción hidrofílica juega a estas concentraciones. Sin embargo, a bajas concentraciones, el efecto de la longitud de cadena es más importante para $\chi_{CS} = -12$. Esto está en

acuerdo con el papel principal que adquiere la interacción hidrofóbica en esta etapa del proceso de adsorción.

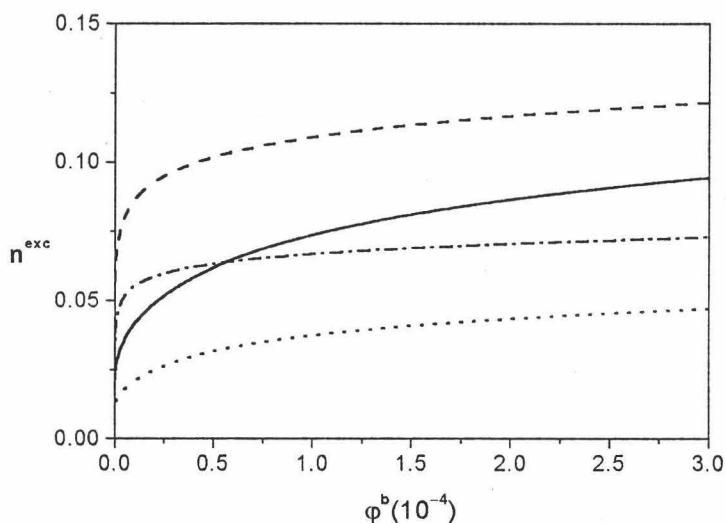


Figura 4.9: Efecto de la longitud de la cabeza hidrofílica sobre la isoterma de adsorción. Triton X-100: $\chi_{CS} = -3$ (continua), $\chi_{CS} = -12$ (discontinua). Triton X-405: $\chi_{CS} = -3$ (punteada), $\chi_{CS} = -12$ (línea-punto).

A través del conjunto de fracciones de segmentos obtenido mediante la teoría SCF-A, podemos obtener también información sobre la estructura de la capa adsorbida. En las figuras 4.10 y 4.11 se presenta el efecto de χ_{CS} sobre los perfiles de segmentos para Triton X-100 y Triton X-405 a bajas concentraciones (a) y en el plateau (b).

Para Triton X-100 a bajas concentraciones (figura 4.10.a), el perfil total de segmentos de cadena, $\varphi(z)$, se ve afectado por un cambio en χ_{CS} . Mayor atracción (χ_{CS} más negativo) lleva a mayor número de segmentos en la capa adyacente a la superficie. En las siguientes tres capas, el efecto de χ_{CS} no

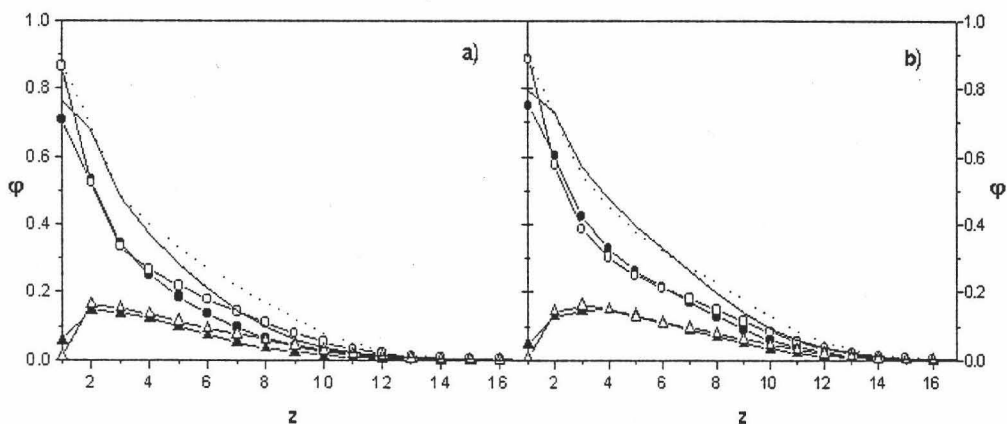


Figura 4.10: Efecto de χ_{CS} sobre los perfiles de segmentos para Triton X-100 a bajas concentraciones (a) y en el plateau (b). $\chi_{OS} = 0$. Para $\chi_{CS} = -3$: $\varphi_C(z)$ (- • -), $\varphi_O(z)$ (- ▲ -), $\varphi(z)$ (continua). Para $\chi_{CS} = -9$: $\varphi_C(z)$ (- ◦ -), $\varphi_O(z)$ (- Δ -), $\varphi(z)$ (punteada) .

es apreciable, pero después, el perfil se vuelve de nuevo sensible al valor de dicho parámetro. En la capa $z = 15$, se alcanza el valor de la fracción de volumen en el *bulk*. En el caso del perfil de segmentos hidrofílicos, $\varphi_O(z)$, el número de los mismos en la primera capa disminuye cuando χ_{CS} se hace más negativo. En la región de plateau (figura 4.10.b), el efecto de χ_{CS} es menos acusado, pero se sigue cumpliendo que mayor atracción lleva a mayor número de segmentos de cadena en la primera capa. La distribución de segmentos está más extendida a estas concentraciones.

Para Triton X-405 a bajas concentraciones (figura 4.11.a), el efecto de χ_{CS} en la primera capa es el mismo que para Triton X-405. Además, una

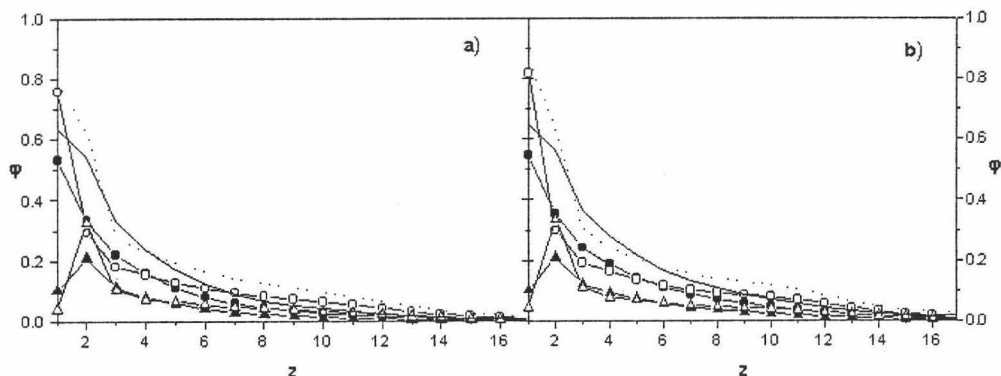


Figura 4.11: Efecto de χ_{CS} sobre los perfiles de segmentos para Triton X-405 a bajas concentraciones (a) y en el plateau (b). $\chi_{OS} = 0$. Para $\chi_{CS} = -3$: $\varphi_C(z)$ (- • -), $\varphi_O(z)$ (- ▲ -), $\varphi(z)$ (continua). Para $\chi_{CS} = -9$: $\varphi_C(z)$ (- ○ -), $\varphi_O(z)$ (- △ -), $\varphi(z)$ (punteada).

distribución de cadenas que indican la presencia de menos trenes así como un aumento en el número de segmentos hidrofílicos en la segunda capa son encontrados al hacer más negativo el valor de χ_{CS} . En el plateau (figura 4.11.b), el efecto de dicho parámetro es el mismo que a bajas concentraciones, pero para $\chi_{CS} = -3$ la distribución de segmentos es más extendida.

Si se comparan las figuras 4.10 y 4.11, se puede ver cómo afecta el tamaño de la molécula a la capa de tensioactivo adsorbida. El perfil total de segmentos cae más bruscamente en las primeras capas para la molécula de mayor tamaño, pero al mismo tiempo, su distribución está más extendida.

A pesar de que estos resultados son razonables, deberían explicar el comportamiento experimental de los tensioactivos. En la figura 4.8 se puede observar que la isoterma teórica para $\chi_{CS} = -12$ ajusta la isoterma exper-

imental para Triton X-405, tanto cuantitativa como cualitativamente. Sin embargo, este valor no puede explicar la forma de la isoterma experimental del Triton X-100.

Para seguir con la búsqueda del conjunto de parámetros de interacción superficial óptimo para nuestro sistema, quisimos comprobar el efecto de la presencia de grupos de carácter hidrofílico sobre la superficie. La presencia de grupos cargados sobre la superficie del látex, dará lugar a cierta atracción entre los segmentos de tipo hidrofílico y la superficie. En una aproximación de campo medio, como la empleada por la teoría 1D-SCF-A, en la que las capas paralelas a la superficie tienen una composición constante, sólo se pueden considerar dichos parches polares asignándole cierta afinidad superficial tanto a los segmentos de la cabeza como a los de la cola. Las isotermas que incluyen este efecto se muestran en las figuras 4.12 y 4.13 para Triton X-100 y Triton X-405, respectivamente.

En ninguno de los dos casos, este efecto resulta realmente significativo, aunque hay que tener presente la fuerte hipótesis de homogeneidad lateral, es decir, el incorporar dicha hidrofiliidad superficial en los cálculos SCF como si se repartiera de forma homogénea sobre toda la superficie, lo cual se aleja bastante de la realidad.

Analizando los perfiles de segmentos obtenidos con esta aproximación para Triton X-100 (figura 4.14) se encuentra que haciendo más negativo el parámetro χ_{OS} se obtiene el mismo número de segmentos en la primera capa, pero menor número en el resto de la interfase. Además existe mayor probabilidad para los segmentos hidrofílicos de encontrarse cerca de la superficie.

Para Triton X-405 (figura 4.15), el efecto de χ_{OS} es más importante. A bajas concentraciones (figura 4.15.a), aumentar la atracción entre los segmentos hidrofílicos (O) y la superficie lleva a un incremento en el número de segmentos, tanto en el número total de segmentos de cadena como en el

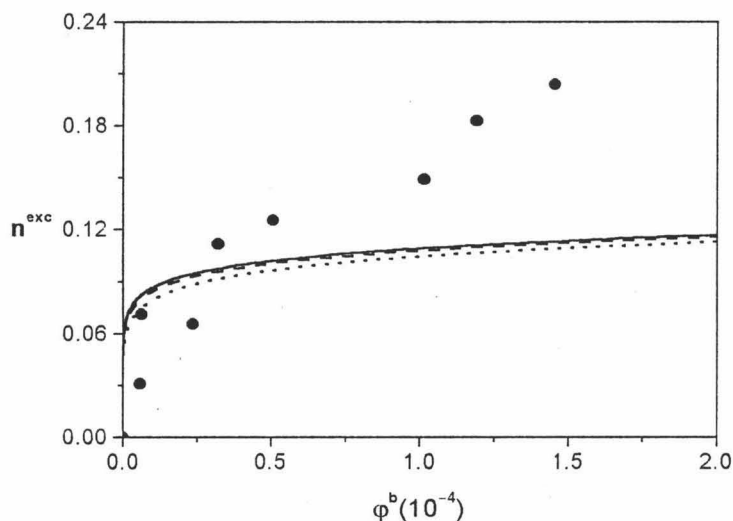


Figura 4.12: Efecto de χ_{OS} sobre la isoterma de adsorción para Triton X-100. Resultados experimentales obtenidos con el $Lx(SO_3H)$ (\bullet). Resultados teóricos: $\chi_{CS} = -12$. $\chi_{OS} = 0$ (continua), $\chi_{OS} = -3$ (discontinua), $\chi_{OS} = -6$ (punteada).

número de segmentos hidrofílicos, en la primera capa y a una conformación de cadena preferentemente en forma de trenes, es decir, con todos sus segmentos en contacto con la superficie. En el plateau (figura 4.15.b), el número de segmentos en la primera capa es el mismo, pero de nuevo, la conformación es más plana para $\chi_{OS} = -6$.

Ninguno de los conjuntos de parámetros discutidos hasta ahora puede explicar la forma de la isoterma de adsorción para Triton X-100. Este comportamiento podría obtenerse permitiendo cierta competición entre los segmentos O y C por la superficie. Esto podría llevar a una pequeña adsorción a bajas concentraciones, a través de las colas hidrofóbicas, seguida por un

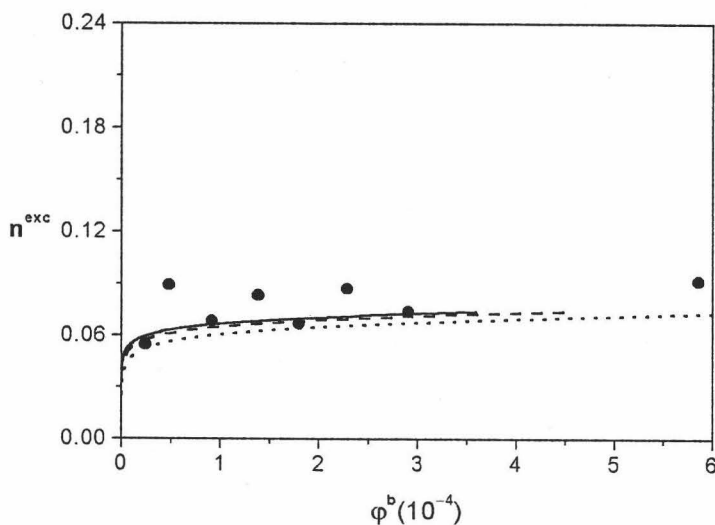


Figura 4.13: Efecto de χ_{OS} sobre la isoterma de adsorción para Triton X-405. Resultados experimentales obtenidos con el $Lx(SO_3H)$ (\bullet). Resultados teóricos: $\chi_{CS} = -12$, $\chi_{OS} = 0$ (continua), $\chi_{OS} = -3$ (discontinua), $\chi_{OS} = -6$ (punteada).

brusco incremento en la cantidad adsorbida al aumentar la concentración de tensioactivo. Este brusco cambio se debe a la adsorción de los segmentos del grupo cabeza polar, que incluye tanto a segmentos hidrofóbicos como a hidrofílicos. Se trataría de una transición de monocapa a bicapa y daría lugar a un salto en la isoterma de adsorción. Los parámetros que mejor ajustan los resultados experimentales en este caso son $\chi_{OS} = -12$ y $\chi_{CS} = 0,5$. Sin embargo, estos valores no son consistentes con la naturaleza hidrofóbica de las partículas de látex. En otras palabras, hay una atracción poco realista entre los segmentos hidrofílicos (O) y la superficie.

Como ya se comentó, nuestro objetivo no es ajustar las isothermas ex-

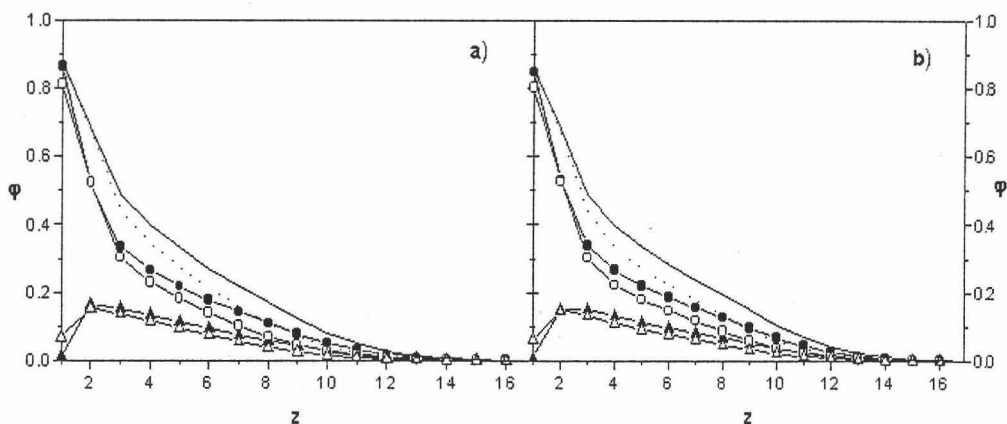


Figura 4.14: Efecto de χ_{OS} sobre los perfiles de segmentos para Triton X-100 a bajas concentraciones (a) y en el plateau (b). $\chi_{CS} = -9$. Para $\chi_{OS} = 0$: $\varphi_C(z)$ (- • -), $\varphi_O(z)$ (- ▲ -), $\varphi(z)$ (continua). Para $\chi_{OS} = -6$: $\varphi_C(z)$ (- ◦ -), $\varphi_O(z)$ (- Δ -), $\varphi(z)$ (punteada).

perimentales de cualquier manera y con cualquier conjunto de parámetros. Por eso hay que buscar una aproximación que sea lo más realista posible. Como la superficie está hecha de poliestireno, deberíamos tener en cuenta que su naturaleza es similar a la de un segmento hidrofóbico. En este caso, la siguiente aproximación sería muy razonable: $\chi_{WS} \approx \chi_{CW}$, $\chi_{CS} \approx 0$, $\chi_{OS} \approx \chi_{OC}$. En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran resultados usando esta aproximación para las isothermas de adsorción de Triton X-100 y Triton X-405, respectivamente.

A pesar de ser una aproximación más realista, de acuerdo con la interpretación física de estos parámetros, esta elección lleva a predicciones teóricas que están lejos de los resultados experimentales. Esto nos llevó a plantear el problema desde otro punto de vista: ¿Qué ocurriría si manteniendo ese conjunto de parámetros de interacción, que resulta coherente con

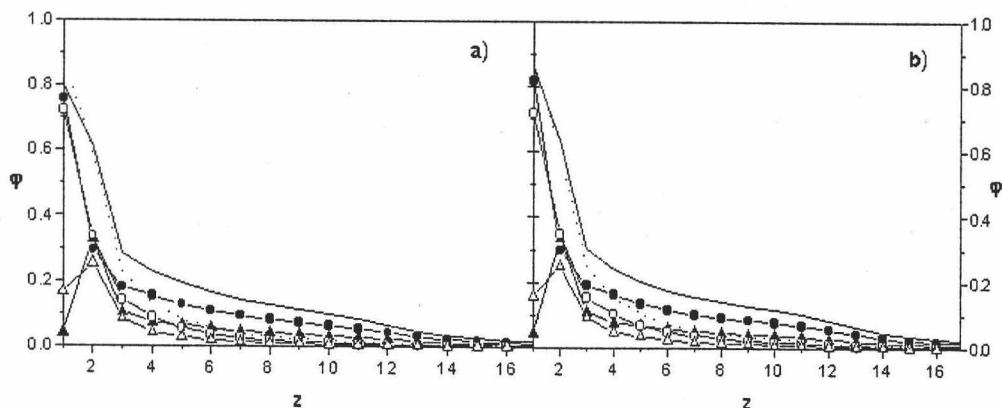


Figura 4.15: Efecto de χ_{OS} sobre los perfiles de segmentos para Triton X-405 a bajas concentraciones (a) y en el plateau (b). $\chi_{CS} = -9$. Para $\chi_{OS} = 0$: $\varphi_C(z)$ (- • -), $\varphi_O(z)$ (- ▲ -), $\varphi(z)$ (continua). Para $\chi_{OS} = -6$: $\varphi_C(z)$ (- ○ -), $\varphi_O(z)$ (- Δ -), $\varphi(z)$ (punteada).

su significado físico, se mejora el diseño molecular? ¿Es posible que el que estemos lejos del comportamiento experimental se deba a la simplicidad del modelo lineal empleado en el diseño de la molécula (ecuación 4.58)? Con el objetivo de responder a estas cuestiones, decidimos mejorar el modelo para la cadena de tensioactivo.

4.5.3. Modelo ramificado

Con el ánimo de simular una estructura más cercana a la de la molécula de Triton (figura 2.23), se diseñó un modelo ramificado en el que además, se tuvo en cuenta la mayor hidrofobicidad del grupo CH_3 en la molécula, tal y como se conoce experimentalmente. Para esto, se incluyeron dos tipos de segmentos hidrofóbicos, C y K, siendo el último de mayor hidrofobicidad.

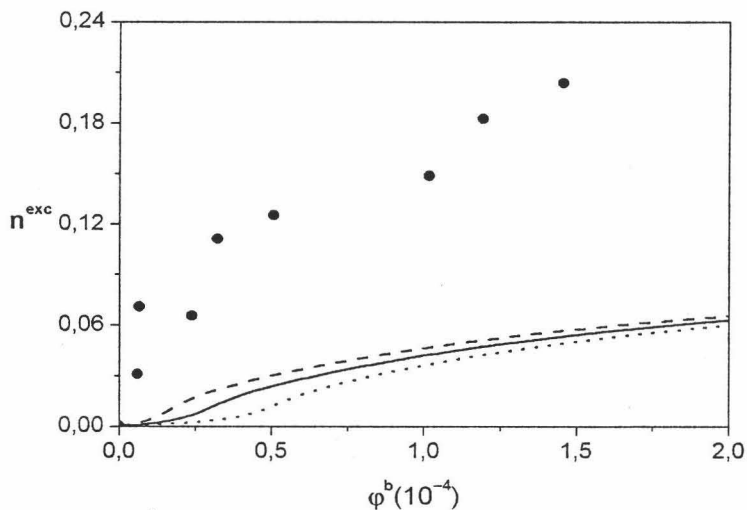
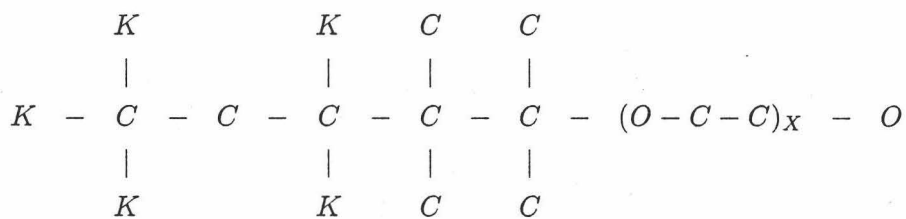


Figura 4.16: Aproximación de la superficie como segmentos C para Triton X-100. Resultados experimentales obtenidos con el $Lx(SO_3H)$ (\bullet). Resultados teóricos: $\chi_{CS} = 0$, $\chi_{OS} = 1,6$, $\chi_{WS} = 1,65$ (continua); $\chi_{CS} = -0,1$, $\chi_{OS} = 1,6$, $\chi_{WS} = 1,65$ (discontinua); $\chi_{CS} = 0$, $\chi_{OS} = 1,5$, $\chi_{WS} = 1,55$ (punteada).

Esta estructura ramificada se presenta en la figura 4.59.



(4.59)

donde $X = 10$ para Triton X-100 y $X = 40$ para Triton X-405. El

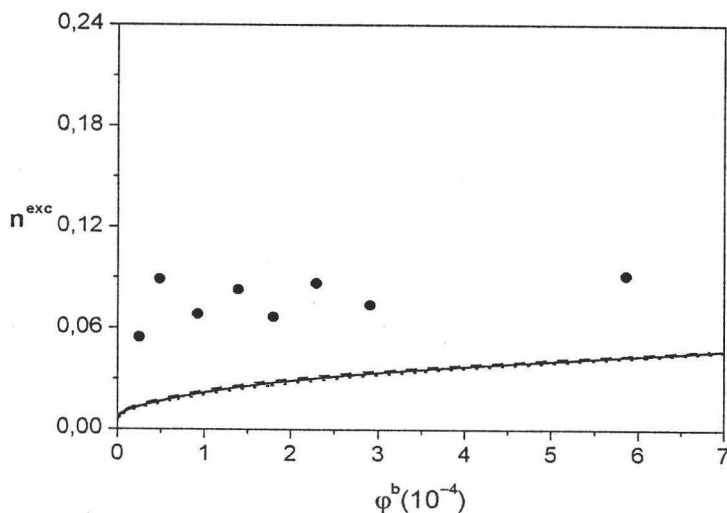


Figura 4.17: Aproximación de la superficie como segmentos C para Triton X-405. Resultados experimentales obtenidos con el $Lx(SO_3H)$ (●). Resultados teóricos: $\chi_{CS} = 0$, $\chi_{OS} = 1,6$, $\chi_{WS} = 1,65$ (continua); $\chi_{CS} = -0,1$, $\chi_{OS} = 1,6$, $\chi_{WS} = 1,65$ (discontinua); $\chi_{CS} = 0$, $\chi_{OS} = 1,5$, $\chi_{WS} = 1,55$ (punteada).

anillo aromático se ha representado como dos grupos de tres segmentos CH_2 , ya que los segmentos en las ramas del anillo no tienen el mismo carácter hidrofóbico que los grupos CH_3 . Esta estructura hace que el tensioactivo tenga una cola más compacta, como ocurre en el caso de la molécula real.

El hecho de incorporar un nuevo tipo de segmentos, hace que aumente el número de variables y por lo tanto, el número de ecuaciones, así como el número de parámetros que hay que encontrar. Sin embargo, lo que hace aumentar la complejidad del cálculo, es la incorporación de ramas en la molécula. La extensión de la teoría para incorporar esta ramificación ha sido descrita en la bibliografía [154]. Sin embargo, el efecto de este cambio en la

estructura sobre propiedades del tensioactivo tales como la CMC o la adsorción sobre superficies, no ha sido estudiado en profundidad. Por esta razón, se llevó a cabo dicho estudio en colaboración con el Dr. Frans Leermakers, perteneciente al Departamento de Química Física y Ciencia Coloidal de la Universidad de Wageningen. Utilizando un potente programa diseñado por Dr. Leermakers capaz de incluir cadenas ramificadas en los cálculos, pudimos comprobar el importante efecto que supone esta mejora para el comportamiento de nuestros tensioactivos, tanto en micelización como en adsorción [147].

La incorporación de la ramificación en la teoría se hace a través de la definición de la probabilidad de encontrar el segmento s de cualquier cadena de N segmentos en la capa z , $P(s, z; N)$, que se presentó en la ecuación 4.20 para homopolímeros y en la ecuación 4.37 para copolímeros. En el caso de una cadena lineal, dicha probabilidad se obtenía a partir de la probabilidad de que las subcadenas a cada lado del segmento s terminaran en la capa z . Para una cadena ramificada, habrá que distinguir entre segmentos que presentan tres enlaces y los que presentan dos. En la figura 4.18, el segmento s de la cadena presenta tres enlaces, lo denotaremos como $s_{1,2,3}$.

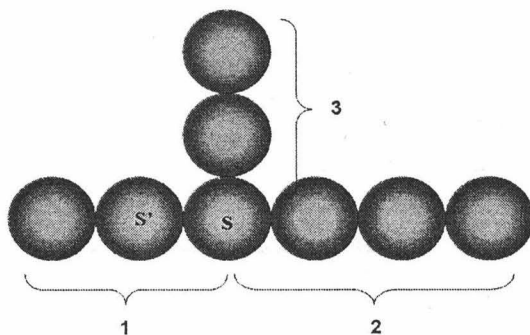


Figura 4.18: Distintos tipos de segmentos en una cadena ramificada.

Podemos decir que es el segmento final de las subcadenas 1 y 2 y que además, es el segmento final de la rama 3. La probabilidad de encontrar este tipo de segmento de la cadena de N segmentos en la capa z , será

$$p(s_{1,2,3}, z; N) = \frac{p(s_{1,2}, z; N)p_{inv}(z, s_3)}{\sum_X p_X(z)\delta^{Xs}} \quad (4.60)$$

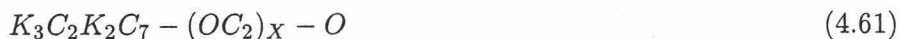
donde el subíndice X se refiere a cada tipo de segmento en la cadena. La probabilidad $p(s_{1,2}, z; N)$ es la que se define en 4.37, en donde se considera a la cadena de N segmentos como la unión de las subcadenas 1 y 2. La probabilidad $p_{inv}(z, s_3)$ representa la probabilidad de que el segmento s , que es el extremo de la rama 3, se encuentre en la capa z . Dicha probabilidad se obtiene a partir de 4.21, pero comenzando a contar por el otro extremo de la rama.

Para el resto de segmentos de la cadena, que sólo presentan dos enlaces, la ecuación 4.37 usada para el caso lineal sigue siendo válida, con la salvedad de que las probabilidades $p(z, s)$ y $p_{inv}(z, N-s+1)$ deben incluir la contribución de la rama, si ésta se encuentra en dicha subcadena. Así por ejemplo, si queremos calcular la probabilidad $p(s', z; N)$, vemos en la figura 4.18 que la subcadena de la derecha contendría la rama, por lo que al calcular p_{inv} a partir de la probabilidad de cadena con un segmento menos, nos encontraremos con el segmento s que se encuentra entre dos cadenas, la 2 y la 3 y para el que habrá que usar $p(s_{2,3}, z; N)$, que tiene un significado análogo al de la probabilidad $p(s_{1,2}, z; N)$.

Para comprobar el efecto de este cambio de diseño molecular en el proceso de micelización, comenzamos calculando la CMC de nuestros tensioactivos introduciendo el conjunto de parámetros de interacción entre segmentos resultante del análisis del modelo lineal. El resultado fue diferente, por eso decidimos buscar un nuevo conjunto de parámetros para calcular la CMC teórica con el diseño ramificado que llevara a un resultado más cercano

al resultado experimental para Triton X-100 y Triton X-405. El conjunto obtenido tras esta búsqueda fue: $\chi_{CO} = 1,6$, $\chi_{CW} = 1,4$, $\chi_{WO} = -0,5$, $\chi_{KC} = 0,5$, $\chi_{KO} = 1,65$, $\chi_{KW} = 2,5$. Los valores teóricos obtenidos para las CMCs del Triton X-100 y Triton X-405 fueron, respectivamente, $\varphi_{CMC}^b(teo) = 1,25 \times 10^{-4}$ y $\varphi_{CMC}^b(teo) = 1,29 \times 10^{-3}$. Además de dar lugar a un sistema formado por micelas termodinámicamente estables, se obtienen valores muy cercanos a los experimentales para ambos tensioactivos ($\varphi_{CMC}^b(exp) = 1,76 \times 10^{-4}$ para Triton X-100 y $\varphi_{CMC}^b(exp) = 1,78 \times 10^{-3}$ para Triton X-405). Podemos decir por tanto, que la mejora en el diseño molecular supone un importante avance en la predicción teórica de la CMC de un tensioactivo a partir de la teoría SCF-A.

Podemos analizar cómo afecta este cambio de estructura al perfil de segmentos en la micela. Para ello se compararon los resultados del diseño ramificado (ecuación 4.59) con los de una cadena lineal en la que se incluyen los dos tipos de segmentos hidrofóbicos:



donde $X = 10$ para Triton X-100 y $X = 40$ para Triton X-405. En la figura 4.19 se muestra este efecto en el perfil radial de segmentos del tensioactivo Triton X-100 en una micela, tanto para el perfil total de segmentos de cadena, como para los segmentos K (que sólo se encuentran en la cola) y los segmentos O (que sólo se encuentran en la cabeza). Del mismo modo, en la figura 4.20 se muestran los resultados para Triton X-405.

En primer lugar, se observa cómo estos perfiles corresponden a una micela de tensioactivo en un medio acuoso, formada por un núcleo hidrofóbico (el perfil de segmentos hidrofóbicos presenta un máximo en el centro de la micela) y una corteza hidrofílica (el perfil de segmentos hidrofílicos presenta dos máximos alrededor de la zona central). El agua presente en el interior de

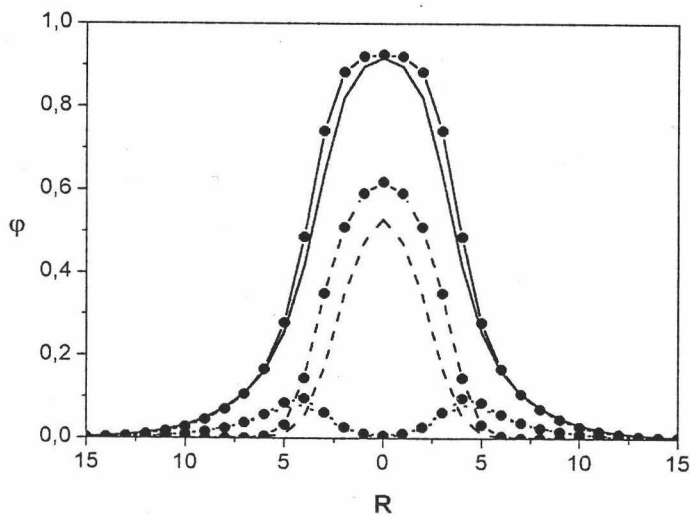


Figura 4.19: Distribución de la fracción de volumen de segmentos a través de una sección de una micela globular de Triton X-100. Modelo ramificado: $\varphi(R)$ (-●-), $\varphi_K(R)$ (- - ● - -), $\varphi_O(R)$ (·····). Modelo lineal: $\varphi(R)$ (continua), $\varphi_K(R)$ (discontinua), $\varphi_O(R)$ (punteada).

la micela es un artefacto debido a la pobreza del modelo usado para incluir al disolvente [145], que lleva a sobreestimar dicha cantidad. El perfil total de segmentos, tanto para Triton X-100 como para Triton X-405, se ve sólo ligeramente afectado por el cambio de diseño. Sin embargo, con el modelo ramificado, que resulta más compacto, se encuentra una mayor densidad de segmentos hidrofóbicos en el núcleo. Comparando las figuras 4.19 y 4.20 podemos conocer el efecto del tamaño de la molécula en estos perfiles. El núcleo hidrofóbico de las micelas formadas por el tensioactivo más pequeño, resulta más grande que en las formadas por Triton X-405. Esto se puede explicar porque al aumentar la zona hidrofílica, aumenta la repulsión estérica entre los grupos cabeza [145]. El mayor tamaño de la cadena de Triton X-405

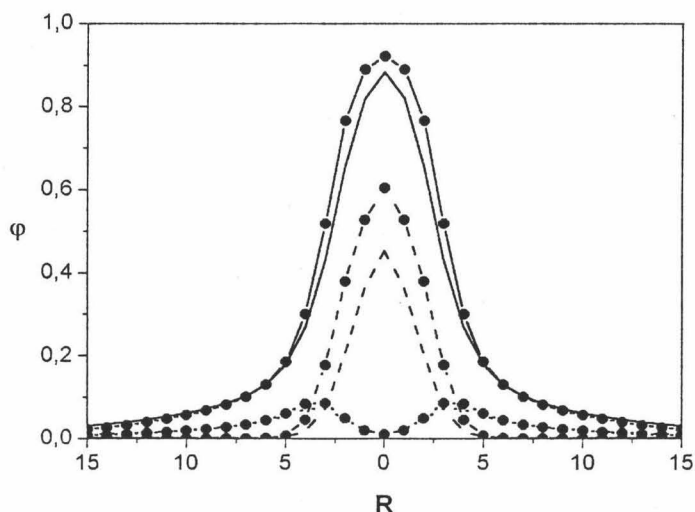


Figura 4.20: Distribución de la fracción de volumen de segmentos a través de una sección de una micela globular de Triton X-405. Modelo ramificado: $\varphi(R)$ ($- \bullet -$), $\varphi_K(R)$ ($- \bullet \bullet -$), $\varphi_O(R)$ ($\cdots \bullet \cdots$). Modelo lineal: $\varphi(R)$ (continua), $\varphi_K(R)$ (discontinua), $\varphi_O(R)$ (punteada).

hace que el perfil de segmentos esté más extendido, especialmente la corteza hidrofílica.

Para estudiar el efecto de la estructura del tensioactivo en su adsorción sobre una superficie hidrofóbica, utilizaremos para elegir los parámetros de interacción superficial, la aproximación que consideramos más realista, es decir, aquella en que la superficie se considera de naturaleza similar a los segmentos hidrofóbicos. Usando el mismo conjunto de parámetros de interacción, se compararon las isotermas de adsorción obtenidas para el modelo lineal (4.61) y el ramificado (4.59). Los resultados para Triton X-100 y Triton X-405 se presentan en las figuras 4.21 y 4.22, respectivamente.

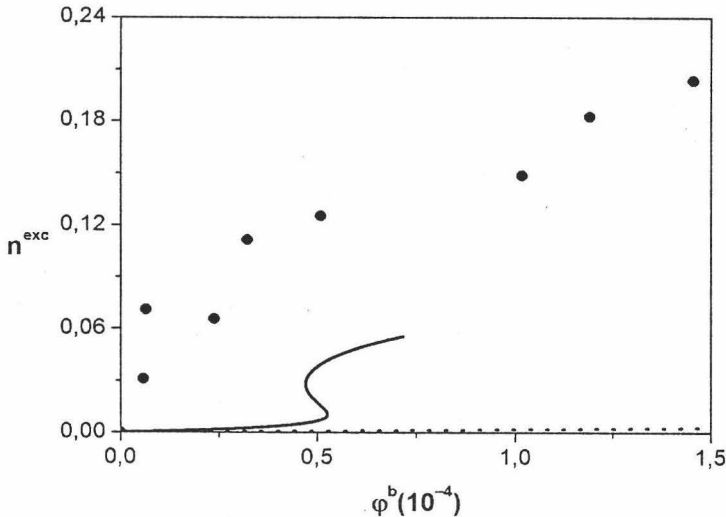


Figura 4.21: Efecto del diseño molecular sobre la isoterma de adsorción del Triton X-100. Resultados experimentales para látex (\bullet). Resultados teóricos: $\chi_{CS} = 0$, $\chi_{KS} = 0$, $\chi_{OS} = 1,6$, $\chi_{WS} = 1,4$, $\chi_{CO} = 1,6$, $\chi_{CW} = 1,4$, $\chi_{WO} = -0,5$, $\chi_{KC} = 0,5$, $\chi_{KO} = 1,65$, $\chi_{KW} = 2,5$. Modelo lineal(punteada), modelo ramificado(continua).

Como vemos, los resultados teóricos para adsorción siguen sin ajustar las isotermas experimentales. Sin embargo, podemos señalar algunos aspectos importantes:

- Al utilizar valores más realistas para los parámetros de interacción, las isotermas obtenidas a partir del modelo lineal empeoran al compararse con los resultados experimentales en comparación con lo obtenido anteriormente para otros parámetros (figuras 4.7 y 4.8).
- El efecto del diseño molecular es significativo, tanto cuantitativa como cualitativamente, en el comportamiento de nuestros tensioactivos

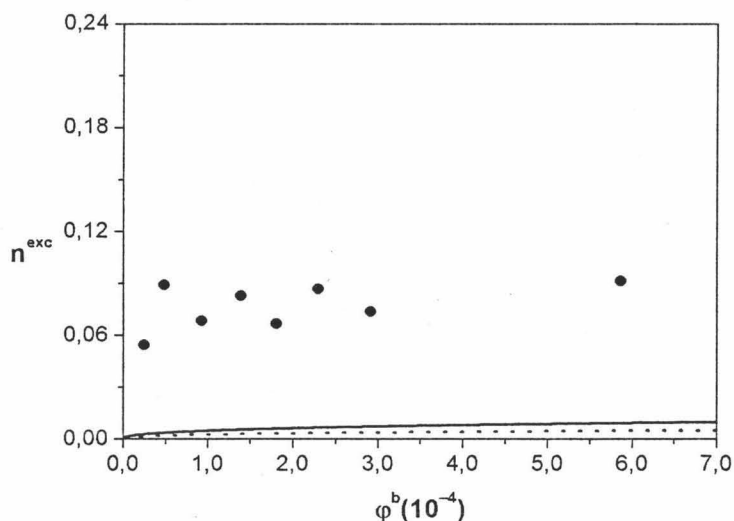


Figura 4.22: Efecto del diseño molecular sobre la isoterma de adsorción del Triton X-405. Resultados experimentales para látex (\bullet). Resultados teóricos: $\chi_{CS} = 0$, $\chi_{KS} = 0$, $\chi_{OS} = 1,6$, $\chi_{WS} = 1,4$, $\chi_{CO} = 1,6$, $\chi_{CW} = 1,4$, $\chi_{WO} = -0,5$, $\chi_{KC} = 0,5$, $\chi_{KO} = 1,65$, $\chi_{KW} = 2,5$. Modelo lineal(punteada), modelo ramificado(continua).

frente a la adsorción sobre superficies hidrofóbicas, especialmente para la molécula de Triton X-100.

- La forma de las isothermas obtenidas teóricamente para cada tensioactivo es más coherente con el resultado real utilizando el modelo ramificado. El salto en la isoterma de adsorción para Triton X-100 es posible, al mismo tiempo que se puede explicar un comportamiento más gradual para Triton X-405. La isoterma obtenida para Triton X-100 con el modelo ramificado presenta una forma análoga a la de la isoterma de un gas de van der Waals en un diagrama P-V. El "loop" que

aparece, corresponde a estados de equilibrio metaestable, y los estados de equilibrio estables recorrerán la línea vertical a concentración de tensioactivo constante, obtenida mediante la regla de las áreas iguales, también conocida como construcción de Maxwell. Esto indica un cambio de comportamiento en el proceso de adsorción a concentraciones inferiores a la CMC, aunque con la teoría 1D-SCF-A no se puede apreciar si se trata de la formación de agregados superficiales. Con el modelo lineal también se obtiene este "loop" en la isoterma, pero a concentraciones de tensioactivo que superan la CMC.

Estos cambios de comportamiento en la isoterma de adsorción, unidos a las evidencias experimentales de que los tensioactivos pueden formar agregados superficiales a concentraciones inferiores a la CMC, nos llevaron a aplicar la versión bidimensional de la teoría, conocida como teoría 2D-SCF-A, que a diferencia de la teoría 1D-SCF-A, permite distinguir la formación de estructuras en la interfase.

4.6. Formación de agregados superficiales. Teoría 2D-SCF-A

Existen numerosos trabajos experimentales que tienen como objetivo obtener información sobre la estructura de una capa de tensioactivo adsorbida en la interfase sólido/líquido. Levitz *et al* [114,115] extendieron el método de espectroscopía de fluorescencia (FDS), usado para medir el número de agregación en disoluciones de micelas, a la caracterización de fases adsorbidas formadas por moléculas de tensioactivo no iónico en la interfase sólido/disolución. Estudiaron la adsorción de varios tensioactivos de la familia poli(oxietilen) octilfenol (Triton X-100 y Triton X-405 entre ellos) en la interfase sílice/agua. Como conclusión de este estudio, estos tensioactivos forman de manera natural agregados superficiales tipo micela por debajo de sus CMCs y la longitud de la cabeza de óxido de polietileno afecta fuertemente a las características de la capa adsorbida. Para tensioactivos con una cabeza polar larga o de tamaño medio, como es el caso del Triton X-405, la capa adsorbida aparece como una fase de tipo micelar por encima del plateau de la isoterma. Sin embargo, el Triton X-100, con una cabeza polar más corta, presenta diferentes regímenes en la formación de agregados superficiales. Para estos tensioactivos, a menudo se encuentra una isoterma con saltos que se correspondería con este comportamiento interfacial más rico. Manne *et al* [116] demostraron que un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) se puede utilizar para obtener imágenes de la estructura de tensioactivos sobre superficies. Estudios de AFM [116–122] apoyan los resultados de Levitz *et al*: los tensioactivos no siempre forman capas homogéneas en la interfase. Pueden encontrarse agregados de tamaño finito, tanto sobre superficies hidrofóbicas como hidrofílicas. La forma y el tamaño de estos agregados depende de las características del tensioactivo y de la superficie. Por debajo de la CMC, se forman principalmente monocapas o agregados de forma esférica y por encima de la CMC, tienden a formar agregados de geometría cilíndrica.

También se han observado con AFM estructuras hemcilíndricas periódicas de tensioactivo SDS en la interfase grafito/disolución [118]. Este tipo de agregados se ha encontrado además para tensioactivos de óxido de etileno sobre superficies hidrofóbicas a concentraciones de tensioactivo cercanas o por encima de la CMC [120,121]. Svitova *et al* [122] estudiaron la asociación de tensioactivos no iónicos sobre superficies de grafito mediante AFM. En el intervalo de concentraciones de 2 a 5 veces la CMC, los agregados se organizan en hemcilindros paralelos. A mayores concentraciones, las estructuras presentan menos detalles y la capa refleja la morfología de la superficie de grafito. La elipsometría también ha sido utilizada para describir la estructura de tensioactivos no iónicos adsorbidos tanto en superficies hidrofílicas [123,124] como en superficies hidrofóbicas [124]. Sin embargo, en estos trabajos la formación de agregados superficiales se encuentra solamente en el caso de superficies hidrofílicas. Lee *et al* [125] extendieron, por primera vez, la técnica de reflexión especular de neutrones al estudio de la adsorción de tensioactivos en la interfase sílice/agua. Ellos explican sus resultados considerando la formación de una bicapa con defectos a recubrimientos anteriores a la formación de una monocapa. Fragneto *et al* [126] usaron esta técnica, también por primera vez, para estudiar la adsorción de tensioactivos sobre superficies hidrofóbicas. Las isothermas de adsorción indican que tanto el espesor de la capa adsorbida como el grado de recubrimiento disminuyen rápidamente con la concentración a concentraciones inferiores a la CMC. Además, el ángulo inclinación de las moléculas (con respecto a la dirección normal a la superficie) aumenta cuando el recubrimiento disminuye. Sin embargo, ellos no discuten sobre la formación de ningún tipo de agregado. Cummins *et al* [127-129] estudiaron la adsorción de tensioactivos no iónicos sobre superficies hidrofílicas mediante scattering de neutrones a bajo ángulo (SANS). El espesor de la capa adsorbida, su estructura tipo bicapa y la presencia de islas están de acuerdo con la naturaleza cooperativa de la isoterma de adsorción. Estudios de reflectometría [130] muestran que

este efecto cooperativo en la adsorción de tensioactivos no iónicos, ocurre también sobre poliestireno a concentraciones inferiores a la CMC. Este tipo de adsorción en la que se forman agregados superficiales en lugar de capas homogéneas, se denominará adsorción inhomogénea.

La viabilidad de la adsorción inhomogénea fue postulada en primer lugar por Gaudín y Fuerstenau [131], señalando su similitud con el proceso de micelización en el seno de la disolución. En relación con esto, Johnson *et al* [135] propusieron un modelo teórico basado en termodinámica molecular para estudiar la autoasociación de varios tensioactivos sobre superficies sólidas hidrofóbicas. Este modelo es una extensión del propuesto originalmente por Nagarajan y Ruckenstein [136] para estudiar la autoasociación en disolución. Como resultado, se obtuvieron concentraciones críticas de agregación mucho más bajas que las correspondientes CMCs en el seno de la disolución. Se puede predecir una rica variedad de formas para estos agregados dependiendo tanto del tensioactivo como de la superficie. Un resultado interesante es que al aumentar la concentración total de tensioactivo, se puede producir una transformación morfológica de los agregados. Sorprendentemente, ellos encontraron, para tensioactivos no iónicos sobre superficies hidrofóbicas, que a bajas concentraciones aparecían formas hemicilíndricas sobre la superficie y al aumentar la concentración, pasaban a ser hemiesféricas. Sin embargo, la energía libre para los agregados hemicilíndricos era más negativa que para los hemiesféricos. Por otro lado, existen autores que tratan este tipo de adsorción sobre superficies homogéneas como una condensación bidimensional [132–134], es decir, las isothermas presentan un punto de inflexión, como el que aparece en una transición de primer orden, produciéndose dicha transición desde un estado diluido para la capa adsorbida a un estado condensado. Modelos más desarrollados, basados en la teoría conocida como Scaled Particle Theory [155, 156], tienen en cuenta la coexistencia de monómeros y agregados sobre la superficie. Sin embargo, ellos tienen que adoptar un modelo muy simple para la estructura del agregado y las interacciones en su

interior.

Una teoría de red de campo medio permite una descripción del fenómeno a nivel molecular. Böhmer *et al* [146] aplicaron la versión bidimensional de la teoría Self Consistent Field para Adsorción y/o Asociación (2D-SCF-A) [141], para investigar la estructura de la capa de tensioactivo no iónico adsorbida sobre una superficie hidrofílica. En esta teoría se admiten inhomogeneidades tanto perpendiculares como tangenciales a la superficie. Sin embargo, estos autores no tuvieron en cuenta aspectos tan importantes como las interacciones entre agregados, la entropía traslacional de los mismos o la presencia simultánea de monómeros y agregados.

Con el objetivo de determinar si nuestro sistema, compuesto por tensioactivos no iónicos en disolución acuosa en presencia de una superficie hidrofóbica, prefiere formar agregados superficiales en lugar de capas homogéneas, hemos utilizado la teoría 2D-SCF-A en combinación con la 1D-SCF-A, incluyendo de manera aproximada los aspectos no tenidos en cuenta en los trabajos de Böhmer *et al*. Este estudio se ha realizado de nuevo en colaboración con el Dr. Leermakers, de la Universidad de Wageningen.

4.6.1. Teoría 2D-SCF-A

Al igual que en la versión unidimensional, el sistema se considera dividido en dos regiones, el seno de la disolución y la región interfacial, en la cual las cadenas de tensioactivo y las moléculas de disolvente se distribuyen en una red. En la teoría 1D-SCF-A, presentada anteriormente, no se contemplan las inhomogeneidades en el interior de una capa paralela a la superficie y la aproximación de campo medio se aplica en cada una de estas capas. Como consecuencia, la fracción de volumen de segmentos sólo depende de la coordenada z y sólo es posible estudiar la formación de capas homogéneas sobre la superficie. En la figura 4.23.a, se presenta la geometría de red em-

pleada para estudiar la adsorción homogénea, denominada geometría plana. La sombra gris señala la región sobre la que se realiza la aproximación de campo medio. Debajo, se representa una capa homogénea de tensioactivo adsorbida sobre una superficie. La teoría 2D-SCF-A incluye la posibilidad de que existan inhomogeneidades en la dirección tangencial a la superficie. De este modo, para generar las conformaciones de las moléculas anfífilas cerca de la interfase, se emplea una aproximación de Markov que tiene en cuenta el hecho de que la fracción de volumen de segmentos depende ahora de dos coordenadas, una normal y otra tangencial a la superficie [141]. Ejemplos de algunas geometrías de red empleadas en la versión bidimensional aparecen en las figuras 4.23.b y 4.23.c. De nuevo, la región sombreada corresponde con la región en la que se realiza la aproximación de campo medio.

De forma análoga al método descrito anteriormente para obtener la CMC mediante la teoría SCF-A [140], se empleará en el estudio de la formación de agregados superficiales la Termodinámica de Pequeños Sistemas [142] aplicada a procesos de autoasociación. El sistema macroscópico se divide en N pequeños sistemas idénticos y entre los que no existe interacción. Cada uno de ellos contendrá un agregado superficial. Dependiendo de la forma esperada para el agregado, hay que elegir la geometría de la red apropiada para la aplicación de la teoría 2D-SCF-A a cada pequeño sistema. En este trabajo se han seleccionado dos geometrías diferentes. En primer lugar, se ha estudiado la formación de agregados hemiesféricos sobre la superficie. Una representación de este tipo de agregado aparece en la figura 4.23.b. Las capas de la red, $z = 1, 2, \dots, z_{max}$ se dividen en anillos concéntricos equidistantes, $R = 1, 2, \dots, R_{max}$, resultando de este modo un sistema de coordenadas cilíndricas (figura 4.23.b). El número de sitios de red en el anillo R está dado por $L(R)$ y la aproximación de campo medio se realiza en cada anillo (ver zona sombreada en figura 4.23.b). Como resultado, es posible encontrar gradientes de la fracción de volumen de segmentos tanto en la dirección normal a la superficie (z), como en la dirección radial (R).

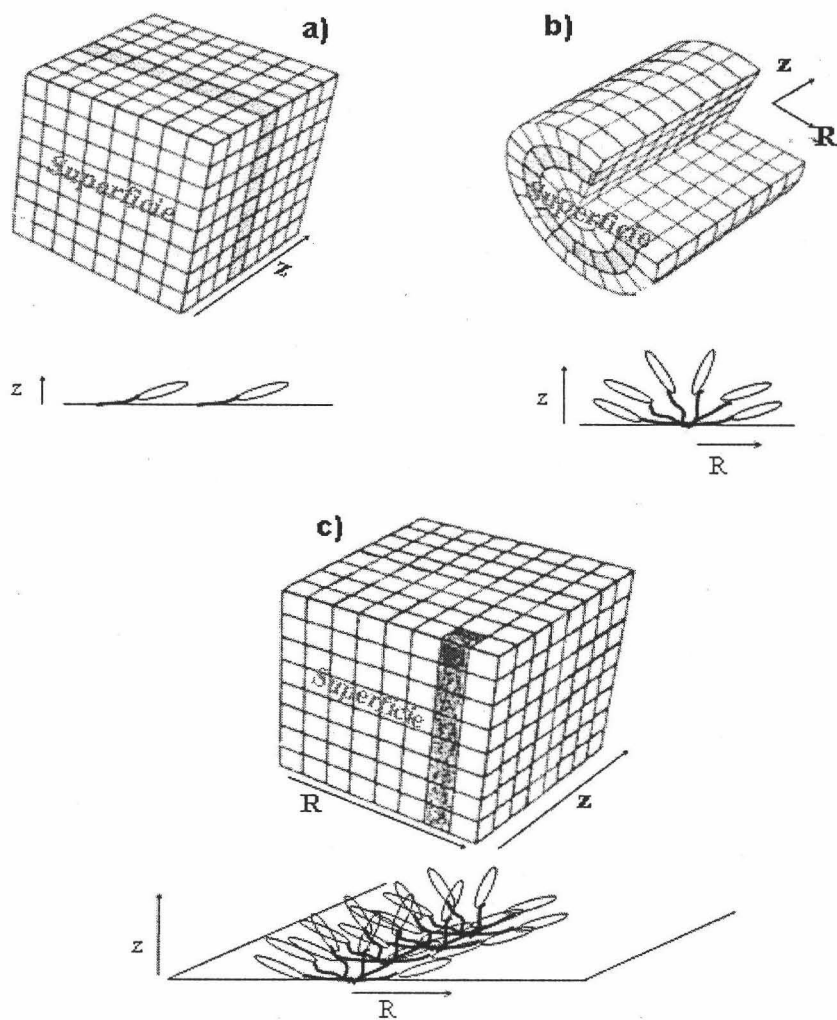


Figura 4.23: Diferentes geometrías de red empleadas en la teoría SCF-A: a) geometría plana usada para estudiar la adsorción homogénea (1D-SCF-A), b) geometría cilíndrica usada para estudiar la formación de agregados superficiales hemisféricos (2D-SCF-A), c) geometría rectangular usada para estudiar la formación de agregados superficiales hemicilíndricos (2D-SCF-

En los límites $z = z_{max}$ y $R = R_{max}$, se introducen condiciones de contorno reflectantes. La capa $z = 1$ es la capa adyacente a la superficie. En el eje central ($R=0$) no existen sitios de red y ninguna cadena puede salir de la red a través de él. La frontera entre R_{max} y $R_{max} + 1$ es más compleja. Se supone una condición de frontera reflectante entre ellas. Así la probabilidad de salir del sistema en $R = R_{max}$ se considera igual a la probabilidad de entrar al sistema desde $R = R_{max} + 1$. El centro de los agregados superficiales se encuentra en $(z, R) = (1, 1)$. En cuanto a las interacciones, se considera que los agregados superficiales no interaccionan unos con otros si su tamaño es mucho más pequeño que R_{max} .

Para estudiar la formación de agregados hemicilíndricos sobre la superficie, hay que emplear una geometría rectangular (figura 4.23.c). De nuevo, se encuentran gradientes de la fracción de volumen de segmentos tanto en la dirección normal (z) como en la dirección lateral (R) y se aplican las correspondientes condiciones de frontera. Se desprecian efectos de borde de los hemicilindros, es decir, los hemicilindros se consideran de longitud infinita y por tanto todas las magnitudes que se obtengan estarán expresadas por unidad de longitud ($L(R) = 1$).

Las magnitudes de mayor interés en esta teoría son, de nuevo, las fracciones de volumen de segmentos de cadena así como las correspondientes a cada tipo de segmento y al disolvente. Cada una de ellas dependerá ahora de las coordenadas z y R . Por esta razón, el número de incógnitas y por tanto de ecuaciones aumenta considerablemente con respecto a la teoría 1D-SCF-A. De nuevo hay que aplicar un método numérico iterativo que asegure la convergencia y que genere un perfil de segmentos con el que se cumpla la condición:

$$\sum_X \varphi_X(z, R) = 1 \quad \forall z, R \quad (4.62)$$

donde X representa a cada tipo de segmento en el sistema, incluyéndose las moléculas de disolvente.

Un complejo programa para realizar los cálculos de la teoría 2D-SCF-A, ha sido diseñado y mejorado durante los últimos años por el Dr. Leermakers. A partir de dicho programa, pudimos obtener el perfil de segmentos para nuestro sistema y con él la información correspondiente a la estructura de la capa de tensioactivo adsorbida, la isoterma de adsorción y las magnitudes termodinámicas de interés.

La cantidad adsorbida en el caso bidimensional para cada valor de φ^b , obtenida a partir de la fracción de volumen de segmentos de cadena resulta

$$n^{exc}(2D) = \frac{1}{N} \sum_z \sum_R (\varphi(z, R) - \varphi^b) L(R) \quad (4.63)$$

Esta cantidad, a diferencia de la obtenida con la teoría 1D-SCF-A (ec. 4.28), está expresada como la cantidad de cadenas adsorbidas en exceso. Sin embargo, hay que recordar que en el caso de emplear la geometría rectangular, esta cantidad vendrá expresada por unidad de longitud.

4.6.2. Termodinámica de la adsorción inhomogénea

Para estudiar apropiadamente la adsorción de tensioactivos en la interfase sólido/líquido, es necesario investigar la termodinámica que dicho sistema debe obedecer. La primera y segunda ley de la termodinámica proporcionan la variación de energía interna de este sistema

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (4.64)$$

donde A denota el área de la interfase sólido/líquido y γ es la tensión interfacial. Como ya se comentó al describir el método de obtención

de la CMC, en el caso particular de un sistema abierto y a temperatura constante es especialmente útil hacer uso del potencial macrocanónico $\Delta = \Delta(T, V, \mu_i)$ definido en la ecuación 4.45. La expresión general (antes de aplicar esas condiciones) para la variación de esta cantidad es

$$d\Delta = -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i + \gamma dA \quad (4.65)$$

Usando la ecuación de Euler, $U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i + \gamma A$, por lo tanto $\Delta = -pV + \gamma A$. Sin embargo, al considerar un sistema de red incompresible, el volumen no es una variable independiente, por lo que, sin pérdida de consistencia

$$d\Delta = -SdT - \sum_i n_i d\mu_i + \gamma dA \quad (4.66)$$

y

$$\Delta = \gamma A \quad (4.67)$$

Para cada valor de φ^b se puede calcular el potencial macrocanónico del sistema a partir del conjunto de fracciones de volumen de segmentos.

Para el caso unidimensional [157]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta}{k_B T} = \sum_z L \{ & - \sum_i \frac{(\varphi_i(z) - \varphi_i^b)}{N_i} - \sum_A \varphi_A(z) u_A(z) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \chi_{A,B} (\varphi_A(z) [\langle \varphi_B(z) \rangle - \varphi_B^b] - \varphi_A^b [\varphi_B(z) - \varphi_B^b]) \} \end{aligned} \quad (4.68)$$

donde $\varphi_i(z)$ y φ_i^b son las fracciones de volumen de segmentos de cadena en la capa z y en el *bulk*, respectivamente, para la molécula tipo i y N_i es el número de segmentos en dicha molécula. El parámetro de interacción de Flory-Huggins entre los segmentos A y B viene dado por χ_{AB} . La sumatoria

sobre A y B incluye a cualquier tipo de segmento en el sistema, tanto a los que componen la cadena de tensioactivo como a las moléculas de disolvente. La energía potencial para cada tipo de segmento, $u_A(z)$, se puede obtener a partir de su probabilidad de segmento libre en la capa z (ec. 4.31) y en el seno de la disolución (ec. 4.33):

$$P_A(z) = P_A^b e^{-u_A(z)/k_B T} \quad (4.69)$$

El valor medio de la fracción de volumen de segmentos que aparece en la ecuación 4.68 viene dado por la ecuación 4.14.

El potencial macrocanónico en el caso bidimensional se obtiene mediante

$$\begin{aligned} \frac{\Delta}{k_B T} = \sum_R \sum_z L(R) \{ & - \sum_i \frac{(\varphi_i(z, R) - \varphi_i^b)}{N_i} - \sum_A \varphi_A(z, R) u_A(z, R) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{A, B} \chi_{A, B} (\varphi_A(z, R) [\langle \varphi_B(z, R) \rangle - \varphi_B^b] - \varphi_A^b [\varphi_B(z, R) - \varphi_B^b]) \} \end{aligned} \quad (4.70)$$

El valor medio dependerá ahora de la geometría de la red de la forma

$$\langle \varphi_B(z, R) \rangle = \sum_{\xi=-1,0,1} \sum_{\rho=-1,0,1} \lambda_{\xi\rho}(z, R) \varphi_B(z + \xi, R + \rho) \quad (4.71)$$

donde $\lambda_{\xi\rho}(z, R) = \lambda_\xi \lambda_\rho(R)$. Para geometría plana en 2D, $\lambda_\rho(R) = \lambda_\rho$. Sin embargo, para geometría cilíndrica sí existe dependencia con el valor de R tal y como se describe a continuación. El número de sitios de red en un anillo de coordenada R (ver figura 4.23.b) viene dado por $L(R) = \pi(R^2 - (R-1)^2)$ y la circunferencia exterior de dicho anillo viene dada por $S(R) = 2\pi R$. De esta forma

$$\begin{aligned}
 \lambda_1(R) &= \lambda_1 S(R)/L(R) \\
 \lambda_{-1}(R) &= \lambda_{-1} S(R-1)/L(R) \\
 \lambda_0(R) &= 1 - \lambda_1(R) - \lambda_{-1}(R)
 \end{aligned}
 \tag{4.72}$$

El sistema $(\{\mu, T\})$ está en equilibrio cuando el potencial macrocanónico es minimizado. Esta observación será la clave en nuestro estudio de la adsorción inhomogénea. Como veremos, en la teoría 2D-SCF-A es posible generar varias soluciones SCF válidas bajo determinadas ligaduras. Estas ligaduras pueden ser, por ejemplo, la distancia entre agregados (relacionada con R_{max}) o la forma de los mismos. Para potenciales químicos fijos, se evaluará el potencial macrocanónico en cada uno de esos casos y se seleccionará el mejor sistema con el criterio de que sea el que presente un valor más bajo para dicho potencial. Además, basándonos en los mismos argumentos que se emplearon al aplicar la teoría SCF-A al proceso de micelización [140], se podrá admitir la presencia simultánea de agregados (solución 2D) y monómeros (solución 1D) sobre la superficie.

Los casos considerados serán los siguientes:

- En primer lugar, estudiaremos el caso en el que los agregados adsorbidos se encuentran muy diluidos y en equilibrio con una capa adsorbida de tensioactivo diluida, “tipo gas”. Se empleará la geometría cilíndrica y por tanto, se podrán apreciar formaciones hemiesféricas (figura 4.24.a). Para este caso se aplicarán los argumentos de la Termodinámica de Pequeños Sistemas. Como veremos, la entropía traslacional de las micelas a lo largo de la superficie será un factor importante.
- En segundo lugar, se seguirá empleando la geometría cilíndrica, pero ahora los agregados interactuarán fuertemente con los agregados

que les rodean (figura 4.24.b). En este caso, la entropía traslacional está ausente.

- Por último, se empleará la geometría rectangular para poder estudiar formaciones de tipo hemicilíndrico como las encontradas experimentalmente. Estos agregados se encontrarán interaccionando fuertemente unos con otros (figura 4.24.c).

Lo que en principio cabría esperar, basándonos en los resultados experimentales, es que a medida que la concentración de tensioactivo vaya aumentando, el sistema vaya evolucionando de una etapa a la siguiente (figura 4.24). Esto habrá que comprobarlo empleando el criterio de mínimo para las curvas correspondientes de potencial macrocanónico en función de la concentración de tensioactivo en el *bulk*.

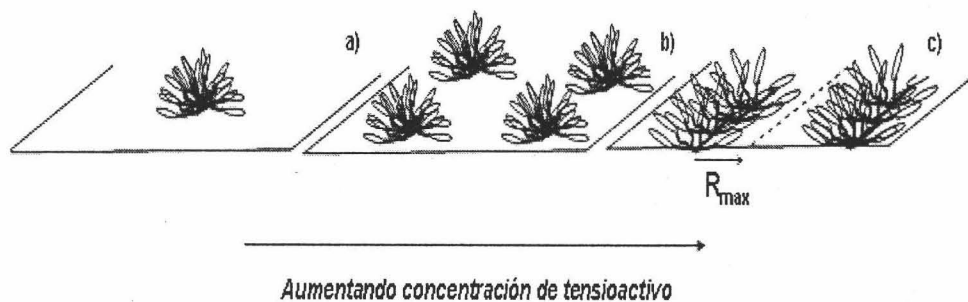


Figura 4.24: Cambio en la estructura de la capa adsorbida al aumentar la concentración de tensioactivo: a) agregado hemiesférico aislado, b) agregados hemiesféricos interaccionando, c) agregados hemicilíndricos interaccionando.

Régimen de agregados hemiesféricos aislados

Partimos de la suposición de que el área total, A , es homogénea y de que existen \aleph agregados distribuidos a lo largo de dicha superficie. En promedio, cada objeto tendrá un área disponible $A_{ss} = A/\aleph$. El área del agregado proyectado sobre la superficie lo denotaremos por A_m . De esta forma, la condición de que los agregados adsorbidos se encuentren en régimen diluido se expresará como $A_m \ll A_{ss}$, lo que asegurará que no existe interacción entre agregados. En este caso es posible estimar la entropía traslacional de cada agregado

$$S_m = -k_B \ln \varphi_m = -k_B \ln \frac{A_m}{A_{ss}} \quad (4.73)$$

donde φ_m se aproxima como la fracción superficial del agregado en el área disponible para el mismo.

El número de agregados superficiales (\aleph) es una variable oculta en el sistema, sin embargo, siguiendo los argumentos de Hall y Pethica, dicha variable se puede introducir como el número de pequeños sistemas. A_{ss} será el *área del pequeño sistema*. De forma análoga a como se hizo en el estudio de micelización, al aplicar la Termodinámica de Pequeños Sistemas a un sistema formado por \aleph subsistemas, aparece un nuevo término en el cambio de energía interna macroscópica del sistema conocido como trabajo de subdivisión ($\varepsilon d\aleph$)

$$dU = TdS + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA + \varepsilon d\aleph \quad (4.74)$$

siendo el potencial de subdivisión, ε , la energía necesaria para aumentar el número de agregados en el sistema a entropía total, volumen y número de moléculas constante.

El cambio en la energía libre de Helmholtz será

$$dF = -SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA + \varepsilon d\aleph \quad (4.75)$$

por tanto, el número óptimo de agregados superficiales (condición de equilibrio) debe cumplir

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \aleph} \right)_{T, \{n_i\}, A} = \varepsilon = 0 \quad (4.76)$$

y para asegurar que es un mínimo $\partial \varepsilon / \partial \aleph > 0$.

El potencial macrocanónico se expresará como

$$\Delta = \gamma A + \varepsilon \aleph \quad (4.77)$$

La condición de equilibrio ($\varepsilon = 0$) asegura la coherencia entre estas expresiones y las descritas en las ecuaciones 4.64 y 4.67.

Igual que se explicó en el estudio de la micelización, no es posible evaluar directamente el potencial de subdivisión mediante los cálculos SCF, ya que el agregado se considera fijado en el centro del sistema de coordenadas. Por tanto, sólo es posible evaluar un potencial macrocanónico restringido

$$\Delta_m = \gamma A + \varepsilon_m \aleph \quad (4.78)$$

donde ε_m es el potencial de subdivisión restringido. Para el régimen que estamos analizando, en el que la concentración de agregados se considera diluida, la diferencia entre las expresiones 4.78 y 4.77 es la contribución de entropía traslacional dada en la ecuación 4.73

$$\Delta_m - \Delta = N(\varepsilon_m - \varepsilon) = -Nk_B T \ln \varphi_m \quad (4.79)$$

Teniendo en cuenta la condición de equilibrio ($\varepsilon = 0$), vemos que es posible evaluar la fracción superficial de agregados a partir de la siguiente expresión

$$N \ln \varphi_m = -\frac{1}{k_B T} N \varepsilon_m = -\frac{1}{k_B T} (\Delta_m - \gamma A) \quad (4.80)$$

Realmente, los cálculos se realizan en un sistema con un área superficial finito (A_s) que no es necesariamente igual al área disponible para cada agregado (A_{ss}), ya que esta última cantidad es una de las incógnitas en nuestro sistema. Por tanto, tendremos acceso al potencial macrocanónico $\Delta_m(A_s)$ y no a $\Delta_m(A_{ss})$, donde el argumento indica el área sobre el cual el potencial macrocanónico es calculado. Sin embargo, la ecuación 4.80 puede aún ser evaluada a partir de los cálculos realizados para un área arbitraria A_s ya que

$$\Delta_m(A_{ss}) - \gamma A_{ss} = \Delta_m(A_s) - \gamma A_s = \varepsilon_m \quad (4.81)$$

Como se vio anteriormente, el potencial macrocanónico se puede obtener a partir del perfil de fracciones de volumen de segmentos. En este régimen, a partir de la ecuación 4.70 obtendremos el valor de Δ_m . Basándonos en la posibilidad de coexistencia entre agregados y monómeros de tensioactivo, el valor de γA puede obtenerse a partir la ecuación 4.68. Como consecuencia, se tendrá acceso al valor de la fracción superficial de agregados, φ_m . Cuando, además, se tiene una estimación para A_m , por ejemplo, examinando los perfiles de segmentos de los agregados, podremos acceder al valor del área del pequeño sistema: $A_{ss} = A_m / \varphi_m$.

La cantidad adsorbida expresada en número de cadenas en exceso adsorbidas por sitio superficial (n^{exc}) en este régimen de adsorción, se calculará, para cada valor de φ^b , a partir de información sobre el número de moléculas en exceso en la región exterior al agregado, el número de agregación de dicho objeto (N_{agg}), la fracción superficial de agregados (φ_m) y el área de proyección del mismo sobre la superficie (A_m):

$$n^{exc} = n^{exc}(1D) + \frac{N_{agg} - A_m n^{exc}(1D)}{A_{ss}} \quad (4.82)$$

donde $n^{exc}(1D)$ es el número de cadenas en exceso adsorbidas por sitio superficial en forma de capa homogénea y se obtiene a partir de la ecuación 4.28. Mediante los cálculos 2D-SCF-A se puede conocer la cantidad adsorbida en la región A_s , es decir, la cantidad $n^{exc}(2D)$ obtenida a través de la ecuación 4.63 es el número de cadenas en exceso adsorbidas sobre un área superficial A_s . De este modo, el número de agregación del agregado superficial, es decir, el número de cadenas de tensioactivo que forman dicho objeto es

$$N_{agg} = n^{exc}(2D) - (A_s - A_m)n^{exc}(1D) \quad (4.83)$$

Con estos argumentos, se puede admitir la coexistencia entre agregados superficiales y moléculas de tensioactivo adsorbidas de forma homogénea (para el mismo valor de μ). Además es posible calcular la fracción superficial de agregados a partir de las curvas de potencial macrocanónico en función de la concentración de tensioactivo en el seno de la disolución en los casos 2D y 1D.

Régimen de interacción entre agregados

El segundo y tercer caso mencionados anteriormente, tienen en común que los agregados se encuentran interaccionando fuertemente. Este es un aspecto que los cálculos SCF no tienen en cuenta. En este trabajo se propondrá un método novedoso para incluir el efecto de estas interacciones en el proceso de adsorción. Cuando el agregado es pequeño, éste no siente la presencia de los agregados que se encuentran en subsistemas adyacentes porque crece lejos de las fronteras. En ese caso se puede tratar como un agregado superficial aislado (figura 4.24.a). Esta fue la situación descrita en el apartado anterior, en la que las interacciones entre agregados eran ignoradas, pero la entropía traslacional de los mismos tenía que ser tenida en cuenta. Sin embargo, cuando el objeto se encuentra ocupando casi todo el subsistema, los efectos entre agregados superficiales se ponen de manifiesto (figura 4.24.b) y la elección de un tamaño apropiado para el sistema se vuelve muy importante como se explica a continuación. Los resultados que se obtienen de la teoría 2D-SCF-A son isothermas de adsorción restringidas, en el sentido de que se obtienen valores para un sistema en el que la distancia entre agregados superficiales es fija (el tamaño de red en las direcciones paralela y perpendicular a la superficie está fijado). Cuando los agregados se encuentren interaccionando fuertemente, la distancia promedio entre ellos estará bien definida. Como consecuencia, no es una mala aproximación mantener el centro del agregado cerca del punto central sobre la superficie, que tiene como coordenadas $(z, R) = (1, 1)$. En este caso, el área total A y el número de agregados en el sistema \mathcal{N} son variables dependientes y por tanto sólo necesitaremos una de ellas para realizar el tratamiento termodinámico. En este caso, el potencial macrocanónico del sistema vendrá dado por

$$\Delta_r = \gamma_r A_s \quad (4.84)$$

donde el subíndice r denota que es una cantidad restringida.

En este caso, la cantidad adsorbida expresada como número de cadenas en exceso por sitio superficial, se obtendrá a partir de

$$n^{exc} = \frac{n^{exc}(2D)}{A_s} \quad (4.85)$$

Para el caso en el que se empleen coordenadas cilíndricas, $A_s = \pi R_{max}^2$ y para coordenadas rectangulares $A_s = R_{max}$.

La estrategia seguida para generar la isoterma de adsorción correspondiente a nuestro sistema es la siguiente. En primer lugar se elige el tamaño del subsistema (A_s) suficientemente grande para que los agregados no interactúen y se genera la isoterma de adsorción correspondiente. Seguidamente y de manera sistemática, el área A_s es reducida a valores para los que los agregados interactúan entre sí y las nuevas isotermas son calculadas. Finalmente, se repite el proceso para la geometría rectangular, con la que se estudiará la posible formación de hemicilindros sobre la superficie. Para todo este conjunto de isotermas de adsorción "restringidas", se analizarán las curvas correspondientes de potencial macrocanónico por área (que equivale a la tensión superficial) en función de la concentración de tensioactivo en el seno de la disolución. De esta forma, para cada valor de φ^b se seleccionará la curva que presente un valor más bajo para la tensión superficial y la cantidad adsorbida correspondiente a la misma, será considerada como la cantidad adsorbida en el equilibrio. Así se generará toda la isoterma de adsorción y se podrá analizar la estructura superficial a medida que aumenta la concentración de tensioactivo en el sistema. El hecho de que el tamaño del sistema pueda ser cambiado sólo en pasos discretos, dará lugar a pequeños artefactos en la isoterma de adsorción. Con este procedimiento se pueden llegar a predecir cambios en la estructura de la capa adsorbida al aumentar la cantidad de tensioactivo en el medio, tal y como se ha encontrado en experimentos de AFM.

4.7. Adsorción inhomogénea de tensioactivos no iónicos sobre superficies hidrofóbicas

Siguiendo el procedimiento termodinámico descrito en el apartado anterior, comprobaremos si nuestros tensioactivos prefieren formar algún tipo de agregado sobre la superficie hidrofóbica en lugar de capas homogéneas como las analizadas mediante la teoría 1D-SCF-A. Los resultados teóricos serán de nuevo comparados con las isotermas de adsorción experimentales obtenidas para Triton X-100 y Triton X-405 sobre una dispersión de látex de poliestireno.

4.7.1. Elección de parámetros

Utilizaremos el conjunto de parámetros considerado anteriormente como más realista en el estudio realizado mediante la teoría 1D-SCF-A. La cadena de tensioactivo será introducida siguiendo el modelo ramificado que aparece en la ecuación 4.59. Los parámetros de interacción tomarán los siguientes valores:

- *Entre segmentos:* $\chi_{CO} = 1,6$, $\chi_{CW} = 1,4$, $\chi_{WO} = -0,5$, $\chi_{KC} = 0,5$, $\chi_{KO} = 1,65$, $\chi_{KW} = 2,5$.
- *Entre segmentos y superficie:* $\chi_{CS} = 0$, $\chi_{KS} = 0$, $\chi_{OS} = 1,6$, $\chi_{WS} = 1,6$.

4.7.2. Resultados

En la figura 4.25 se muestra el potencial macrocanónico por sitio superficial (en unidades $k_B T$ por sitio superficial) en función de la fracción de volumen de Triton X-100 en el seno de la disolución (φ^b) obtenido mediante las teorías 1D y 2D-SCF-A (geometría cilíndrica). Las correspondientes

isotermas de adsorción, $n^{exc}(1D)$ (ec. 4.28) y $n^{exc}(2D)/\pi R_{max}^2$ (ec. 4.63) se muestran en la figura 4.26.

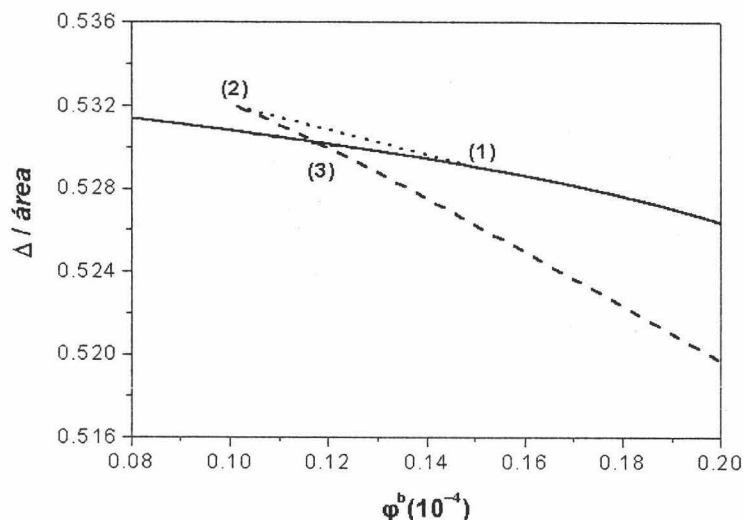


Figura 4.25: Resultados SCF-A para Triton X-100 sobre una superficie hidrofóbica. Potencial macrocanónico por unidad de área en función de la concentración de tensioactivo en el seno de la disolución: solución 1D-SCF-A (continua), solución 2D-SCF-A (discontinua).

Al aumentar la concentración de tensioactivo en disolución, aumenta la cantidad adsorbida y disminuye la tensión interfacial. Esto es consistente con la ecuación de adsorción de Gibbs [158]. Cuando la formación de agregados es permitida (2D-SCF-A), a bajas concentraciones el sistema se comporta como en el caso homogéneo (ver figuras 4.25 y 4.26). Sin embargo, a cierto valor de ϕ^b (representado con 1 en las figuras), tiene lugar un brusco cambio de comportamiento: empiezan a formarse agregados superficiales y esto ocurre a concentraciones inferiores a la CMC. El proceso continúa en el punto 2 señalado en las figuras, donde ϕ^b es más bajo debido a que parte del

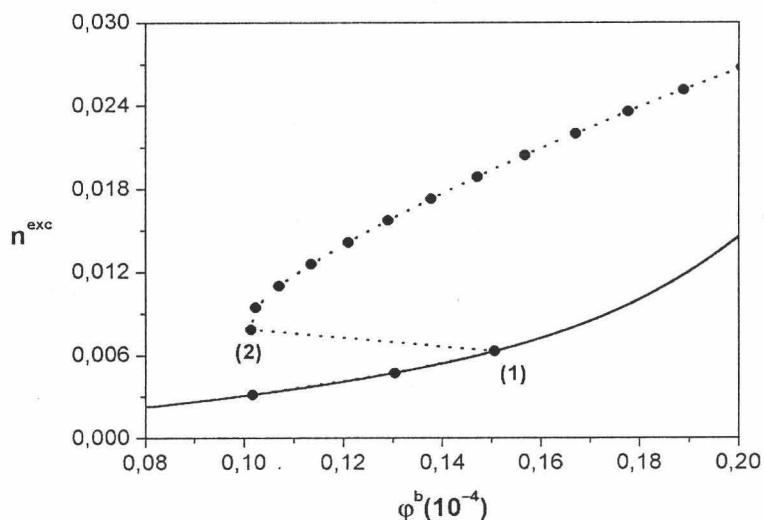


Figura 4.26: Resultados SCF-A para Triton X-100 sobre una superficie hidrofóbica. Isoterma de adsorción teórica: solución 1D-SCF-A (continua), solución 2D-SCF-A ($\cdot\cdot\cdot\cdot$).

tensioactivo está ahora formando el agregado superficial. Entre los puntos 2 y 3 se obtienen dos valores diferentes de $\Delta/\text{área}$ para cada valor de ϕ^b . Este intervalo de concentraciones corresponde al régimen que hemos denominado “régimen de agregados hemisféricos aislados”. De la diferencia entre las curvas obtenidas mediante los cálculos 2D y 1D y utilizando la ecuación 4.81, se puede obtener la fracción superficial de agregados (φ_m) para cada ϕ^b . En el punto 3 de la figura 4.25, el agregado ocupa todo el área del pequeño sistema y su movimiento no es posible por lo que el término de entropía traslacional desaparece. En este punto coinciden las curvas de energía obtenidas mediante la teoría 1D y 2D. Por encima de esta concentración, la coexistencia ya no es posible y la solución homogénea, que es mayor en energía, se rechaza. Un

comportamiento similar se encuentra para el Triton X-405 (figuras 4.27 y 4.28)

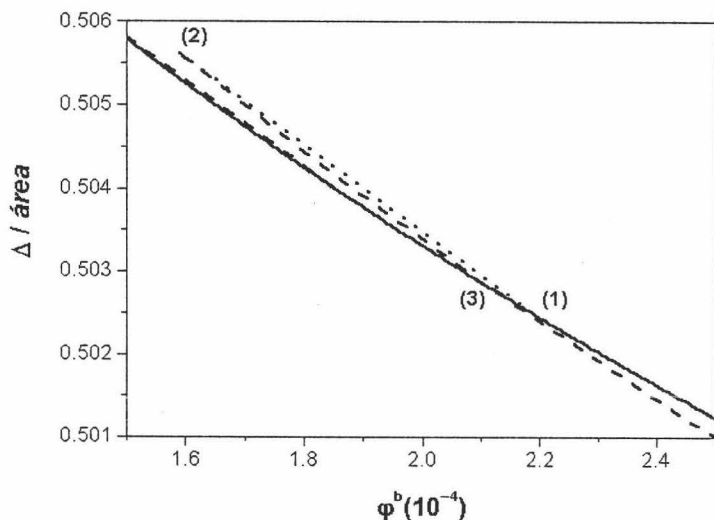


Figura 4.27: Resultados SCF-A para Triton X-405 sobre una superficie hidrofóbica. Potencial macrocanónico por unidad de área en función de la concentración de tensioactivo en el seno de la disolución: solución 1D-SCF-A (continua), solución 2D-SCF-A (discontinua).

A partir de tales concentraciones se alcanza el “régimen de interacción entre agregados” y por tanto, la interacción entre agregados que crecen en subsistemas contiguos se vuelve importante. Como ya se comentó, el procedimiento consiste en comparar las curvas de potencial macrocanónico por unidad de área en función de ϕ^b para distintos tamaños y geometrías de la red. Para cada valor de ϕ^b por encima o cerca del punto 3, el valor más bajo en energía (y su modelo de sistema correspondiente) será considerada la solución más realista. En las figuras 4.29 y 4.30 se muestran estas curvas obtenidas con distintos valores de R_{max} en un sistema de coordenadas

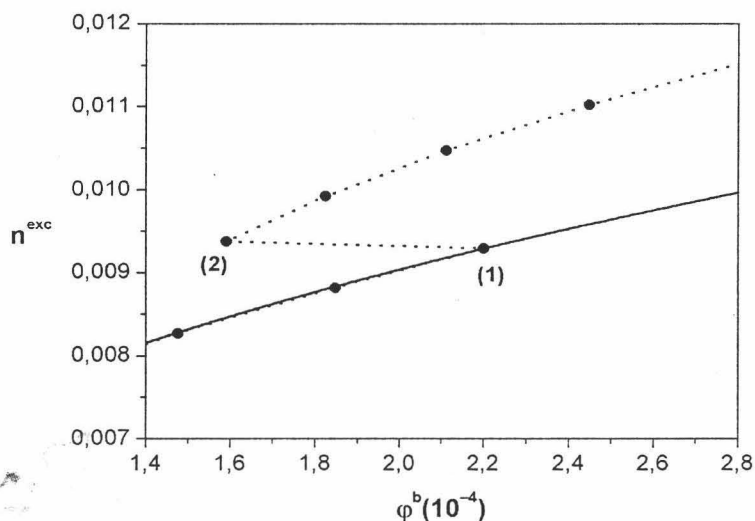


Figura 4.28: Resultados SCF-A para Triton X-405 sobre una superficie hidrofóbica. Isotherma de adsorción teórica: solución 1D-SCF-A (continua), solución 2D-SCF-A (\cdots).

cilíndricas para Triton X-100 y Triton X-405, respectivamente.

En la figura 4.29 se ha omitido una curva obtenida con coordenadas rectangulares, que resulta la solución más baja en energía a partir de $\phi^b = 7,9 \times 10^{-5}$. La razón es que si ampliáramos la escala del eje X no se apreciarían bien las diferencias entre el resto de las curvas. A partir de estos resultados se puede ver que cuando la concentración de tensioactivo aumenta, la curva de potencial macrocanónico más bajo pasa poco a poco de ser la obtenida con el mayor tamaño de red, lo que supone una menor interacción entre agregados, a un valor cada vez más pequeño, con el aumento correspondiente en dicha interacción. La solución que resulta energéticamente favorable y que por tanto será considerada como la situación

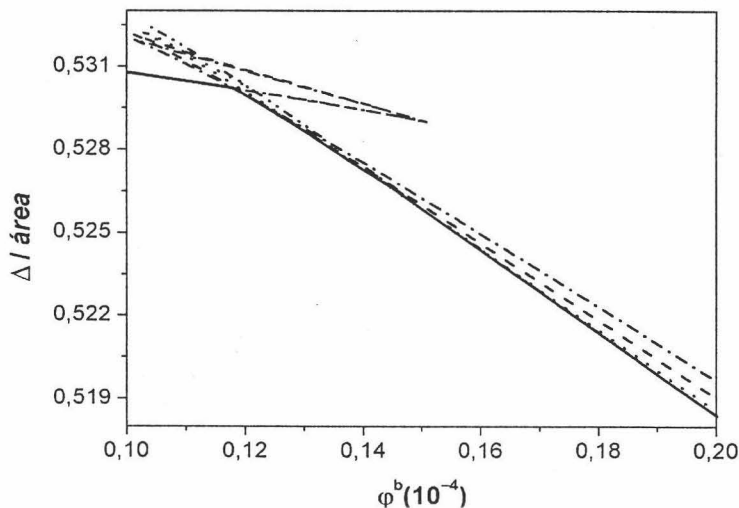


Figura 4.29: Efecto del tamaño de red en la curva potencial macrocanónico por unidad de área en función de la concentración de tensioactivo en el seno de la disolución para Triton X-100 sobre una superficie hidrofóbica. $R_{max} = 15$ (---), $R_{max} = 14$ (- -), $R_{max} = 13$ (· · ·), $R_{max} = 12$ (- · - ·). La línea continua representa la solución para cada valor de ϕ^b .

de equilibrio para cada valor de ϕ^b , se representa en la figura con una línea continua. Existe un valor mínimo para el tamaño del sistema a partir del cual, una reducción mayor supone *mayores valores en energía*. Llegados a este punto, se produce una evolución a otro tipo de agregados, comienzan a formarse hemicilindros periódicos sobre la superficie. Como ya se mencionó, estas estructuras periódicas se han observado mediante AFM a altas concentraciones [118] (todavía inferiores a la CMC). Sólo con Triton X-100 ha sido posible observar la formación de estos agregados hemicilíndricos mediante la teoría 2D-SCF-A. A mayores concentraciones se predice de nuevo la formación de una capa homogénea.

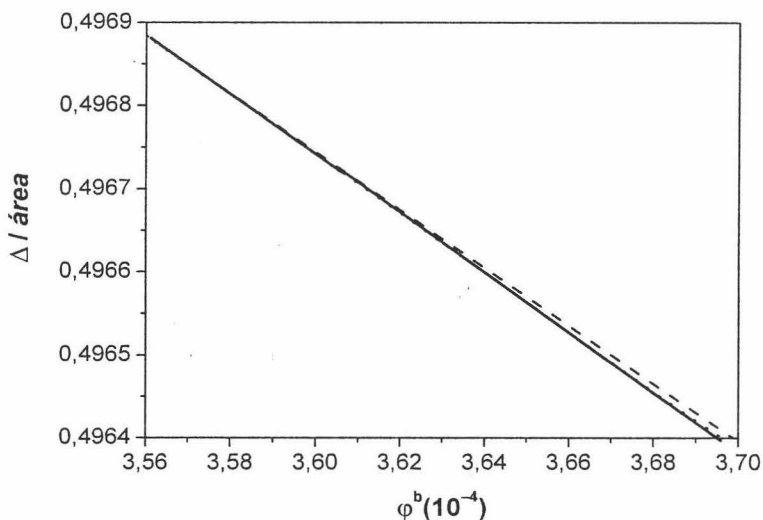


Figura 4.30: Efecto del tamaño de red en la curva potencial macrocanónico por unidad de área en función de la concentración de tensioactivo en el seno de la disolución para Triton X-405 sobre una superficie hidrofóbica. $R_{max} = 16$ (- -), $R_{max} = 15$ (· · ·). La línea continua representa la solución para cada valor de ϕ^b .

Analizando el potencial macrocanónico del sistema, hemos encontrado que la estructura de la capa adsorbida cambia al aumentar la concentración de tensioactivo en el seno de la disolución. El tamaño de la cabeza hidrofílica del tensioactivo influye en este comportamiento. Para Triton X-100, después de una adsorción homogénea a bajas concentraciones, tiene lugar la formación de agregados hemiesféricos, que se vuelven hemicilíndricos a mayores concentraciones. Si seguimos aumentando la concentración, se vuelve a conseguir un recubrimiento homogéneo. Para Triton X-405, no es posible predecir la formación de hemicilindros y se permiten menos cambios de tamaño del sistema antes de alcanzar la solución homogénea. Notemos que en la

figura 4.30, fue necesario reducir el eje x a un intervalo muy pequeño con objeto de apreciar la diferencia existente entre las dos ramas que se representan. Esta es la razón por la que el "loop" que se espera en este tipo de curvas no se aprecia en este caso.

4.7.3. Isotermas de adsorción

La cantidad adsorbida para cada concentración de tensioactivo en el equilibrio, debe ser calculada teniendo en cuenta la evolución en el proceso de adsorción discutido anteriormente. En vista de los resultados obtenidos, según el análisis energético, podemos distinguir los siguientes regímenes de adsorción:

- A bajas concentraciones, los resultados obtenidos mediante las teorías 1D-SCF-A y 2D-SCF-A coinciden (ver figuras 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28). La cantidad adsorbida, expresada como cantidad de cadenas en exceso por sitio superficial para cada valor de φ^b , se obtiene a partir de los perfiles de segmentos en 1D mediante la ecuación 4.28.
- En el régimen de concentración entre los puntos 2 y 3 señalados en dichas figuras, las adsorciones homogénea e inhomogénea coexisten. La cantidad adsorbida se calcula en este caso a partir de la ecuación 4.82.
- Por encima de la concentración correspondiente al punto 3, sólo es posible una adsorción inhomogénea y la cantidad adsorbida se obtiene mediante la ecuación 4.85 siguiendo la estrategia explicada a continuación de dicha ecuación.

Las isotermas resultantes de este procedimiento se muestran en las figuras 4.31 y 4.32 para Triton X-100 y Triton X-405, respectivamente.

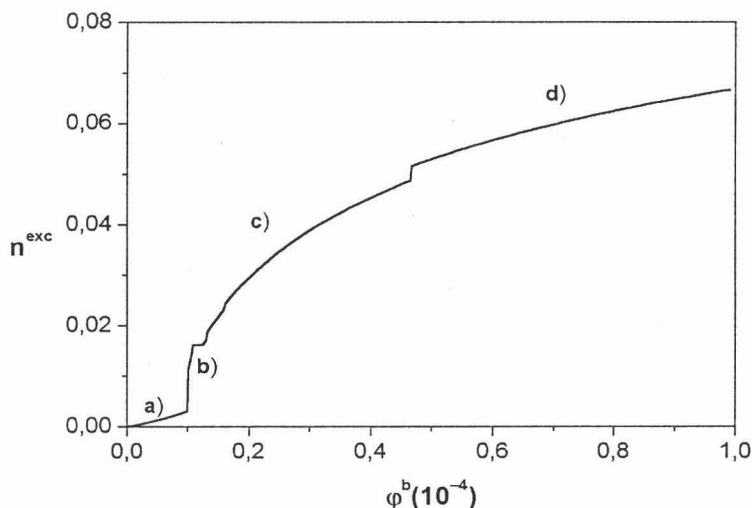


Figura 4.31: Isoterma de adsorción teórica para Triton X-100 considerando la formación de agregados superficiales. (a) Régimen de adsorción homogénea, (b) Régimen de agregados hemiesféricos aislados, (c) Régimen de interacción entre agregados hemiesféricos, (d) Régimen de interacción entre agregados hemicilíndricos.

Para Triton X-100, una baja adsorción a bajas concentraciones (a) es seguida por un brusco aumento en la cantidad adsorbida debido a la formación de agregados hemiesféricos sobre la superficie (b). Mientras que éstos se puedan considerar en régimen diluido, se podrán trasladar en el interior del pequeño sistema, pero a mayores concentraciones empezarán a sentir la interacción con otros agregados (c). Finalmente, las moléculas de tensioactivo adoptan una nueva estructura consistente en hemicilindros periódicos que es más favorable en energía (d).

La forma de la isoterma para Triton X-405 difiere de la obtenida para Triton X-100. Solamente se observa un cambio brusco en la cantidad ad-

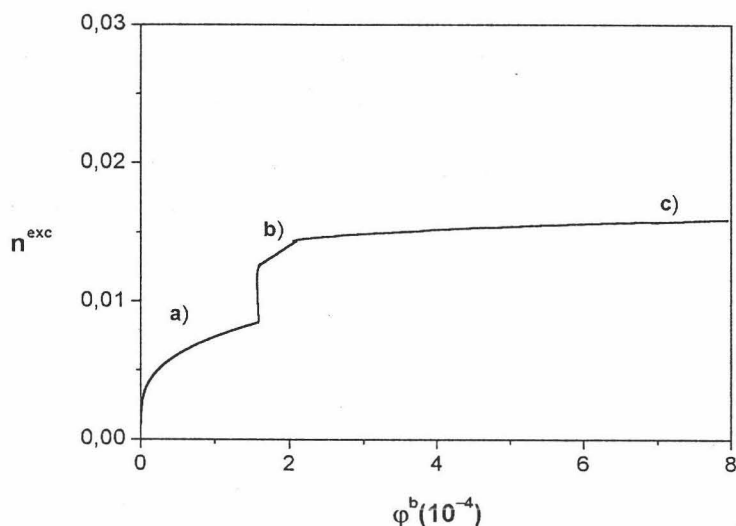


Figura 4.32: Isoterma de adsorción teórica para Triton X-405 considerando la formación de agregados superficiales. (a) Régimen de adsorción homogénea, (b) Régimen de agregados hemisféricos aislados, (c) Régimen de interacción entre agregados hemisféricos.

sorbida cuando los agregados hemisféricos comienzan a aparecer sobre la superficie. Un plateau es alcanzado a mayores concentraciones.

Resulta interesante analizar la evolución del perfil de segmentos de cadena en el proceso de adsorción. Para tener una visión más clara de lo que se está representando se aconseja consultar la figura 4.23. En la figura 4.33 se representa el perfil de segmentos de Triton X-100 para un valor de φ^b correspondiente a la región de adsorción homogénea. Se puede ver cómo la fracción de volumen de segmentos es constante a lo largo de la coordenada radial (R) y disminuye al alejarnos de la superficie, es decir, al aumentar el valor de z hasta llegar a la concentración en el seno de la disolución.

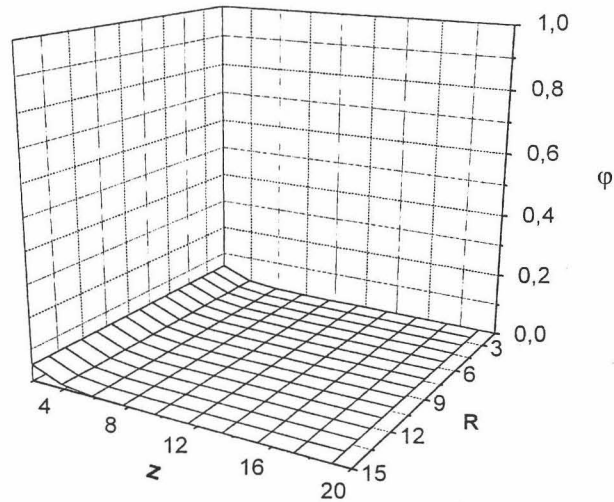


Figura 4.33: Perfil de segmentos de la molécula de Triton X-100 en la región de adsorción homogénea.

La distribución de la fracción de volumen de segmentos a una concentración a la cual aparecen agregados hemiesféricos en la superficie coexistiendo con tensioactivo adsorbido de forma homogénea, se muestra en la figura 4.34. En este caso el perfil de segmentos varía tanto en la dirección tangencial (R) como la perpendicular a la superficie (z). Esta distribución corresponde con la esperada para un agregado hemiesférico, en el que la máxima cantidad adsorbida se encuentra en el centro del sistema de coordenadas cilíndricas y en la capa adyacente a la superficie.

Por último, la distribución obtenida en el régimen de interacción entre agregados hemicilíndricos se muestra en la figura 4.35. Realmente la cima no es tan redondeada como la de un hemicilindro y el tensioactivo prefiere formar una especie de meseta.

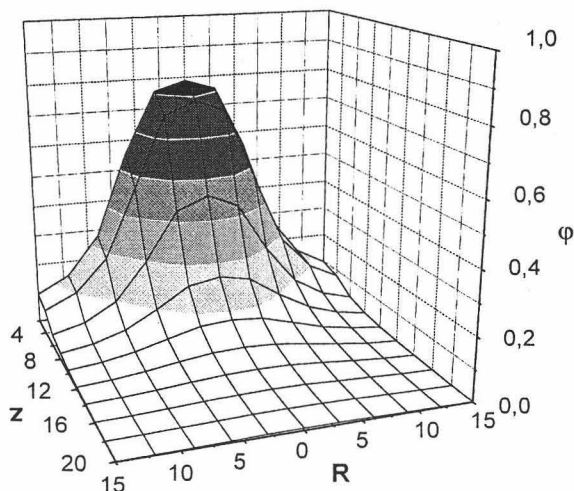


Figura 4.34: Perfil de segmentos de la molécula de Triton X-100 en la región de coexistencia de agregados hemiesféricos y una capa homogénea.

Esta transformación morfológica de los agregados superficiales al aumentar la concentración de tensioactivo en disolución, fue también encontrada por Johnson *et al* [135]. Sin embargo, ellos predijeron el efecto opuesto, un cambio de agregados de forma hemicilíndrica a hemiesférica, que como hemos visto, resulta energéticamente desfavorable.

La evolución del número de agregación así como la concentración de micelas en el sistema pueden ser analizadas teóricamente. Levitz *et al* [114] encontraron experimentalmente (FDS) diferentes regímenes de formación de agregados superficiales de Triton X-100 en la interfase sílice-agua. Sobre esta superficie hidrofílica distinguieron tres etapas:

1. Régimen de crecimiento a bajas concentraciones de tensioactivo, que

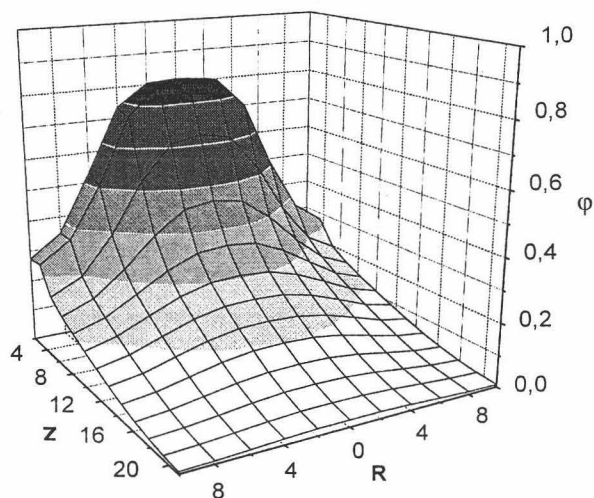


Figura 4.35: Perfil de segmentos de la molécula de Triton X-100 en la región de interacción entre agregados hemecilíndricos.

se caracteriza porque N_{agg} aumenta.

2. Régimen de repetición, en el que el tamaño de los agregados permanece constante ($N_{agg} = 110$), mientras que el número de ellos en el sistema aumenta.
3. Nuevo régimen de crecimiento, que se puede interpretar como una asociación de agregados superficiales.

La forma de estos agregados se encontró que era tipo micela, aunque aparecían a concentraciones inferiores a la CMC. Estos autores no consiguieron estudiar la capa adsorbida de Triton X-405 mediante FDS [115], pero usaron la isoterma de adsorción y el número de agregación micelar promedio para discutir la estructura de la capa adsorbida en el plateau. El tamaño

Tabla 4.1: Características de los agregados superficiales de Triton X-100 sobre una superficie hidrofóbica.

φ^b	N_{agg}	φ^{agg}
1.25E-5	10	1.6E-3
1.57E-5	12	1.9E-3
4.7E-5	22	2.2E-3

del agregado superficial se supuso igual al de las micelas formadas a $10^{-2}M$ ($N_{agg} = 30$).

Sobre una superficie hidrofóbica nosotros hemos encontrado algunas similitudes y algunas diferencias esperadas con respecto a estos resultados experimentales. La forma de los agregados en el caso hidrofóbico es más extendida, no como micelas, sino como hemiesferas o hemicilindros, con el núcleo hidrofóbico cerca de la superficie. Para Triton X-100, la evolución se puede describir como sigue:

1. Se necesita una cantidad mínima de tensioactivo es para que empiecen a formarse agregados superficiales ($\varphi^b = 1,014 \times 10^{-5}$). En esta primera etapa, en la que los agregados son hemiesféricos, los objetos son pequeños ($N_{agg} = (4 - 6)$) y crecen lejos de los límites del subsistema, mientras que φ^b permanece casi constante así como la fracción de agregados en el sistema ($\varphi^{agg} = 1/A_{ss}$).
2. Una vez que el objeto ocupa todo el pequeño sistema, se producen varias etapas de crecimiento (N_{agg} aumenta), seguidas por la formación de más agregados superficiales (φ^{agg} aumenta). Algunos datos se recogen en la tabla 4.1
3. A mayores concentraciones, el tensioactivo prefiere formar largos hemicilindros en lugar de hemiesferas. En este caso sólo es posible obtener

el número de agregación por unidad de longitud, que crece con φ^b .

De acuerdo con lo encontrado por Levitz *et al* [115], la longitud de la cabeza polar influye en estos resultados. Para el Triton X-405, se encontraron valores más bajos de N_{agg} . Un régimen de crecimiento por encima de $\varphi^b = 1,6 \times 10^{-4}$ es seguido por un régimen en el que N_{agg} toma el valor 11 y permanece prácticamente constante.

Comparación entre las isotermas de adsorción experimentales y teóricas

En las figuras 4.36 y 4.37 se representan las isotermas de adsorción experimentales junto a los resultados teóricos para Triton X-100 y Triton X-405, respectivamente. La cantidad adsorbida se ha normalizado con respecto a su valor máximo para evitar el proceso de escalado, que puede llevar a cantidades adsorbidas erróneas. Se han presentado en la misma gráfica los resultados teóricos obtenidos con el modelo lineal y la teoría 1D-SCF-A (línea discontinua), con esta misma teoría y el modelo ramificado (línea punteada) y con el procedimiento descrito anteriormente para tener en cuenta la existencia de agregados sobre la superficie ("adsorción inhomogénea") empleando el modelo ramificado para la molécula.

De acuerdo con los resultados experimentales, el tamaño de la cabeza hidrofóbica influye en el comportamiento de asociación sobre superficies hidrofóbicas. La forma de la isoterma obtenida mediante el estudio de la adsorción inhomogénea para el modelo ramificado es más cercana a la experimental que las obtenidas con el estudio unidimensional. Vemos en las figuras que el esfuerzo realizado en este trabajo para conseguir un modelo teórico más realista, ha llevado a una mejora en los resultados de adsorción de tensioactivos sobre superficies. Sin embargo, la cantidad adsorbida según los cálculos teóricos sigue siendo menor que la determinada experimentalmente para ambos tensioactivos. Para Triton X-100, la cantidad máxima adsorbida teórica es de 0.067 cadenas/sitio mientras que si hacemos la traducción de su

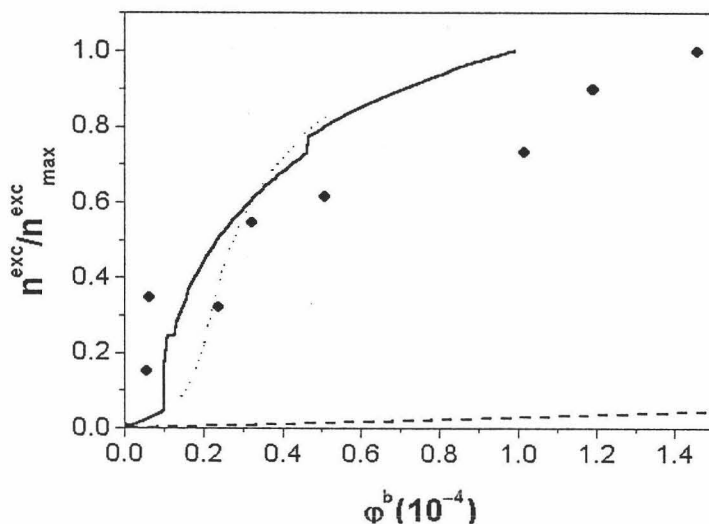


Figura 4.36: Efecto de la formación de agregados superficiales sobre la isoterma de adsorción para Triton X-100 sobre una superficie hidrofóbica. Resultados experimentales sobre látex (\bullet). Resultados teóricos: adsorción homogénea y modelo lineal (- -), adsorción homogénea y modelo ramificado ($\cdot\cdot\cdot$), adsorción inhomogénea y modelo ramificado (-).

análoga experimental mediante la ecuación 4.57, resulta 0.2 cadenas/sitio. Para Triton X-405, $n_{max}^{exc}(exp) = 0,09$ cadenas/sitio y $n_{max}^{exc}(teo) = 0,013$ cadenas/sitio. Podríamos pensar en varios factores que llevan a que se produzcan estas diferencias:

- La superficie experimental podría ser mayor que la que en principio se considera debido a la rugosidad de la superficie de poliestireno.
- Desde el punto de vista teórico, existen varias razones por las que aún no se ha conseguido reproducir el comportamiento experimental. A pesar de que resulta mucho más potente que otros modelos existentes

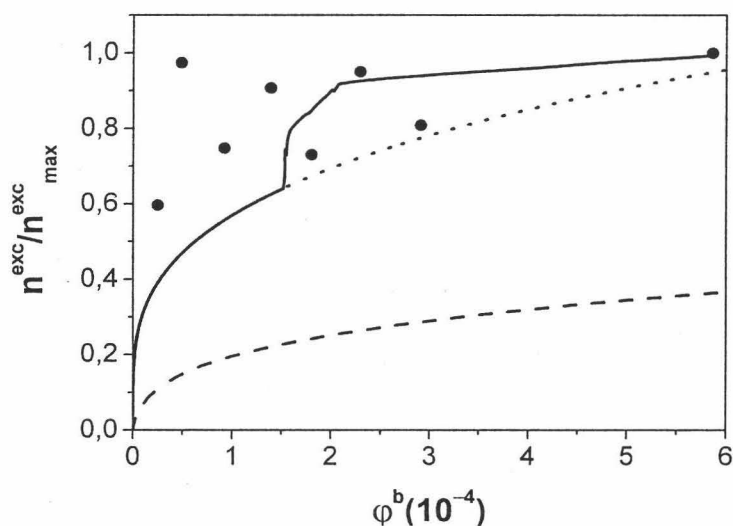


Figura 4.37: Efecto de la formación de agregados superficiales sobre la isoterma de adsorción para Triton X-405 sobre una superficie hidrofóbica. Resultados experimentales sobre látex (\bullet). Resultados teóricos: adsorción homogénea y modelo lineal (- -), adsorción homogénea y modelo ramificado ($\cdot\cdot\cdot$), adsorción inhomogénea y modelo ramificado (-).

a la hora de describir la estructura de la capa adsorbida, sería necesario mejorar tanto la forma en la que el tensioactivo es representado, así como el modo en que la fase acuosa es modelada.

- El método que hemos usado para trasladar las cantidades experimentales a cantidades teóricas puede resultar un tanto arbitrario, debido, por ejemplo, a la necesidad de elegir un tamaño de segmento.

En este trabajo hemos mostrado que es posible predecir teóricamente la formación de agregados superficiales de tamaño finito sobre una superficie energéticamente homogénea. Sin embargo, es lógico pensar que la hetero-

geneidad química existente sobre una superficie pueda influir en la agregación superficial de manera significativa. El procedimiento descrito podría ser usado para estudiar el efecto debido a la existencia de parches de distinta naturaleza química sobre una superficie, que será más consistente con las características de muchas de las superficies empleadas en los experimentos, entre ellas nuestro látex de poliestireno.

4.8. Resumen.

La adsorción de tensioactivos no iónicos sobre una superficie hidrofóbica ha sido estudiada mediante una teoría termodinámica-estadística, lo que ha permitido tener acceso a información, no sólo de la cantidad adsorbida, sino también sobre la estructura de las moléculas de tensioactivo en la interfase.

La teoría SCF-A, que es una extensión de la teoría Self-Consistent-Field de Scheutjens y Fleer ha sido aplicada al análisis de los procesos de adsorción y micelización de dos moléculas de tensioactivo con la misma cola hidrofóbica, pero distinto tamaño de cabeza hidrofílica. Estos resultados se han comparado con los obtenidos experimentalmente para Triton X-100 y Triton X-405 adsorbidos sobre una dispersión de látex de poliestireno.

Los efectos que el tamaño de la molécula tiene sobre las isothermas de adsorción, los perfiles de densidad de segmentos a bajas concentraciones y en la zona de máxima adsorción, la determinación de la CMC y los perfiles de segmentos en la micela encontrados teóricamente, son coherentes con el comportamiento experimental de estos tensioactivos.

Partiendo del modelo teórico aplicado por otros autores para el estudio de la adsorción de tensioactivos en la interfase sólido/líquido, en este capítulo se ha presentado un aumento gradual en la complejidad del mismo, que ha llevado, no sólo a un modelo teórico más realista desde el punto de vista físico, sino también a una mejora en la predicción de los resultados experimentales.

Una contribución de gran interés en este trabajo ha sido la de incluir en los cálculos teóricos un diseño para la molécula de tensioactivo más cercano a la estructura real de la misma. La introducción de la cola ramificada ha dado lugar a importantes cambios en los procesos de micelización y adsorción [147] que han mejorado las predicciones de esta teoría con respecto a las que se obtenían con el modelo lineal.

Con el ánimo de conocer si en nuestro sistema el tensioactivo era capaz de formar algún tipo de estructura superficial, tal y como había sido observado mediante distintas técnicas experimentales, se propuso un método teórico para estudiar este tipo de adsorción inhomogénea basado en las versiones unidimensional y bidimensional de la teoría SCF-A y en los argumentos de la Termodinámica de Pequeños Sistemas. Mediante este método se pudo predecir la formación de agregados superficiales de los tensioactivos Triton X-100 y Triton X-405 sobre superficies hidrofóbicas, teniendo en cuenta, de forma aproximada, aspectos como la entropía traslacional de los agregados superficiales, las interacciones entre agregados y la posibilidad de que dichos agregados puedan coexistir con moléculas de tensioactivo adsorbidas de forma homogénea. Además se ha observado una evolución en la estructura de la capa adsorbida al aumentar la concentración de tensioactivo en el sistema. La diferencia en el tamaño de la cabeza hidrofílica influye en dicha evolución. Las isothermas de adsorción obtenidas mediante este método dan resultados más cercanos a las isothermas experimentales que las obtenidas suponiendo la adsorción en forma de capas homogéneas. Con este tipo de modelos de red no es aún posible ajustar de forma cuantitativa los resultados experimentales, sin embargo, sus predicciones sobre la estructura de cadenas adsorbidas, son apreciadas por muchos investigadores experimentales. Así por ejemplo, experimentos de scattering de neutrones a bajo ángulo ponen de manifiesto el excelente acuerdo entre los perfiles de fracción de volumen de polímeros adsorbidos obtenidos mediante esta técnica y los que predice la teoría SCF [159,160]. En este trabajo se ha presentado un modelo teórico para determinar si un tensioactivo prefiere adsorberse formando agregados superficiales en lugar de capas homogéneas. Este tipo de predicciones tiene un gran interés, no sólo en cuanto a los cambios que esto origina en la isoterma de adsorción, sino también en las posibles aplicaciones tecnológicas de estos tensioactivos.



Capítulo 5

Conclusiones.

Presentaremos a continuación las conclusiones más relevantes de esta Tesis Doctoral con el propósito de enriquecer el conocimiento actual existente acerca del comportamiento de cadenas de polímero en la interfase sólido/líquido.

1. Las superficies empleadas como adsorbente han sido dispersiones coloidales de poliestireno conocidas como látex. A partir de su caracterización se ha podido comprobar su validez como sistemas modelo de tamaño ótimo para el estudio de la adsorción de cadenas anfifílicas. Las principales características de todos los adsorbentes utilizados en esta memoria aparecen en el capítulo 2.
2. La amplia caracterización de las moléculas anfifílicas empleadas en este trabajo presentada también en el capítulo 2, ha proporcionado interesante información de cara a la interpretación de posteriores resultados de adsorción, comportamiento electrocinético y estabilidad. En el caso de los tensioactivos NaDBS, Triton X-100 y Triton X-405 lo obtenido aquí supone un complemento a los datos ya obtenidos por otros autores. Para el tensioactivo DB y el péptido sintético, suponen una aportación totalmente original. En este sentido, el péptido diseñado por nosotros resultó ótimo para su aplicación en estudios de adsorción.
3. De los resultados obtenidos mediante la adsorción de los tensioactivos iónicos NaDBS (-) y DB(+) sobre látex con distintas características superficiales se puede concluir que La atracción hidrofóbica entre la cola apolar del tensioactivo y la superficie predominantemente hidrofóbica es la principal responsable del proceso de adsorción, tal y como ha sido observado por otros autores [64, 65], mientras que el efecto electrostático se pone de manifiesto a bajas concentraciones de tensioactivo. Además, bajo ciertas condiciones, las isothermas obtenidas

para complejos látex-tensioactivo iónico presentan saltos a concentraciones inferiores a la CMC que pueden estar indicando que los tensioactivos prefieren formar agregados superficiales en lugar de adsorberse de manera independiente tal y como han observado otros autores [116-125, 127-130].

4. Al estudiar la influencia que sobre la adsorción de los tensioactivos no iónicos Triton X-100 y Triton X-405 tenía la presencia de polímero hidrofílica HEMA recubriendo las partículas de látex se obtuvieron como principales conclusiones que para Triton X-100 la presencia de HEMA influía tanto en la forma de la isoterma de adsorción como en la cantidad máxima adsorbida, mientras que para el Triton X-405, dicha influencia aparecía sólo a bajas concentraciones de tensioactivo. Por otro lado, la longitud de la zona polar afecta tanto a la forma de la isoterma como a la cantidad máxima adsorbida, siendo ésta inferior para la cadena de mayor longitud debido a la repulsión existente entre las cabezas hidrofílicas.
5. El péptido sintético diseñado para modelar el comportamiento de un péptido de cadena corta con interés biológico, posee las características necesarias para que su adsorción sobre partículas de látex pueda ser analizada mediante espectrofotometría. Los resultados nos han demostrado que el péptido es capaz de adsorberse sobre las partículas de látex tanto a pH ácido (al cual presenta carga positiva) como a pH básico (al que su carga resulta negativa). Además, dicha adsorción se ha producido tanto si la superficie y el péptido poseían carga de distinto o del mismo signo. La atracción hidrofóbica entre superficie y parte apolar del péptido resultó ser el mecanismo principal de adsorción. La cantidad máxima adsorbida se encontró para la superficie que posee un carácter más hidrofóbico.
6. Del estudio del comportamiento electrocinético de los complejos látex-

tensioactivo iónico en función de la cantidad de tensioactivo adsorbida sobre las partículas para concentraciones inferiores a la CMC, podemos concluir que a partir de los resultados de movilidad se pueden explicar ciertos comportamientos observados en las isothermas de adsorción.

7. También se determinó la movilidad electroforética de complejos ya formados en función de la concentración de electrolito NaCl obteniéndose resultados coherentes con los estudios de estabilidad.
8. Se analizó también la estabilidad del sistema látex-tensioactivo a concentraciones superiores a la CMC. Una amplia región de estabilidad a concentraciones justo antes y después de la CMC fue encontrada. Esta estabilidad resultó ser independiente de la superficie utilizada como adsorbente, pero sí dependía del tipo de tensioactivo utilizado. El tensioactivo negativo, NaDBS, proporcionaba una estabilidad superior a la conseguida con el tensioactivo DB. Muy por encima de la CMC (cuando la concentración de micelas es elevada), tenía lugar la floculación del sistema. Este proceso resultó reversible por dilución. El mecanismo de floculación por depleción de micelas parece ser el responsable de este fenómeno.
9. La teoría SCF-A, que es una extensión de la teoría Self-Consistent-Field de Scheutjens y Fleer ha sido aplicada al análisis de los procesos de adsorción y micelización de dos moléculas de tensioactivo con la misma cola hidrofóbica, pero distinto tamaño de cabeza hidrofílica. Estos resultados se han comparado con los obtenidos experimentalmente para Triton X-100 y Triton X-405 adsorbidos sobre una dispersión de látex de poliestireno. Los efectos que el tamaño de la molécula tiene sobre las isothermas de adsorción, los perfiles de densidad de segmentos a bajas concentraciones y en la zona de máxima adsorción, la determinación de la CMC y los perfiles de segmentos en la micela encontrados

teóricamente, son coherentes con el comportamiento experimental de estos tensioactivos.

10. Una contribución de gran interés en este trabajo ha sido la de incluir en los cálculos teóricos un diseño para la molécula de tensioactivo más cercano a la estructura real de la misma. La introducción de la cola ramificada ha dado lugar a importantes cambios en los procesos de micelización y adsorción [147] que han mejorado las predicciones de esta teoría con respecto a las que se obtenían con el modelo lineal.
11. Mediante el método teórico propuesto para estudiar la adsorción inhomogénea basado en las versiones unidimensional y bidimensional de la teoría SCF-A y en los argumentos de la Termodinámica de Pequeños Sistemas se pudo predecir la formación de agregados superficiales de los tensioactivos Triton X-100 y Triton X-405 sobre superficies hidrofóbicas. Se tuvieron en cuenta la entropía traslacional de los agregados superficiales, las interacciones entre agregados y la posibilidad de que dichos agregados pudieran coexistir con moléculas de tensioactivo adsorbidas de forma homogénea. Además se ha observado una evolución en la estructura de la capa adsorbida al aumentar la concentración de tensioactivo en el sistema. La diferencia en el tamaño de la cabeza hidrofílica influye en dicha evolución. Las isothermas de adsorción obtenidas mediante este método dan resultados más cercanos a las isothermas experimentales que las obtenidas suponiendo la adsorción en forma de capas homogéneas.

Apéndice A

Síntesis de los látex empleados

En este apéndice se presentan las recetas de síntesis de los látex empleados en esta memoria.

Todas las sustancias químicas empleadas en este trabajo fueron de grado analítico. El agua empleada fue desionizada a través del dispositivo *Milli-Q, Reagent Water System* (Millipore). Un paso previo a la síntesis que realizamos en nuestros laboratorios fue la purificación del estireno (Merck) mediante destilación a baja presión [30], pues suele venderse con algún aditivo que inhibe la polimerización del mismo por causas no controlables, p.ejem., por efecto de la luz solar.

El dispositivo empleado en la síntesis se muestra en detalle en [31].

Látex con funcionalidad sulfonato en su superficie ($Lx(SO_3H)$)

El grupo superficial que presentan estas partículas es un ácido fuerte,

$-SO_3H$, que tiene la ventaja frente a los grupos sulfato ($-SO_4H$) de ser resistente al proceso de hidrólisis [28]. Nuestra receta está basada en los estudios de los doctores F.J. de las Nieves y D. Bastos [25, 161, 162].

Para producir los primeros radicales se empleó un sistema iniciador tipo redox: persulfato ($K_2S_2O_8$)/ bisulfito ($NaHSO_3$). De esta forma se minimiza la reacción de Kolthoff del persulfato que conduce a la generación de grupos hidroxilo [29]. Además, se usó como tampón bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) para desfavorecer dicha reacción.

En esta síntesis, la reacción que se llevó a cabo fue una copolimerización entre dos monómeros: estireno y estirensulfonato sódico (NaSS). Este último proporcionó también carga superficial, que se sumó a la que procedía del iniciador.

La síntesis se realizó en una sola etapa tal y como se describe a continuación:

- Se preparó el iniciador con 10.8 ml de una disolución 0.030 g/ml de $NaHSO_3$, 32.4 ml de una disolución 0.025 g/ml de $K_2S_2O_8$ y 67.14 ml de agua.
- Se llenó el matraz con 500 ml de agua, 9 ml de una disolución 0.086 g/ml de NaSS y 10.8 ml de una disolución 0.047 g/ml de $NaHCO_3$.
- Después se añadieron 90 g de estireno y el iniciador y se dejó agitando a 250 rpm y 45°C durante 14 horas.

Las condiciones de la reacción se resumen en la tabla A.1.

Látex con funcionalidad hidroxilo en su superficie (Lx(HEMA))

Tabla A.1: Receta del látex Lx(SO_3H), con funcionalidad sulfonato en su superficie (t_r es el tiempo de reacción)

H_2O (ml)	St (g)	NaSS (g)	$NaHCO_3$ (g)	$NaHSO_3$ (g)	$K_2S_2O_8$ (g)	rpm	T (°C)
567	90.0000	0.7740	0.5076	0.3186	0.8195	250	45

Basándonos en la estrategia de síntesis de Kamei *et al* [26], modificada por A. Martín *et al* [76], conseguimos un látex con grupos superficiales hidroxilo a partir de copolimerización de estireno y 2-hidroxietil metacrilato (HEMA)(Merck).

La síntesis se hizo en una sola etapa como sigue:

- Preparamos un iniciador con 307.8 g de $K_2S_2O_8$ y 38.87 ml de agua.
- Echamos al matraz 501.13 ml de agua y calentamos hasta 70°C.
- Añadimos 3.2 g de HEMA y seguidamente, 17.8 g de estireno.
- Finalmente, tras 15 minutos echamos el iniciador y dejamos el sistema sometido a 350 rpm durante 15 horas a 70°C.

Las condiciones de síntesis se recogen en la tabla A.2.

Tabla A.2: Receta del látex Lx(HEMA), con funcionalidad hidroxilo en su superficie (t_r es el tiempo de reacción).

H_2O (ml)	St (g)	HEMA (g)	$K_2S_2O_8$ (g)	rpm	T (°C)	t_r (h)
540	17.8000	3.2000	0.3078	350	70	15

Látex con funcionalidad carboxilo en su superficie (Lx(COOH))

Este látex fue sintetizado en nuestro laboratorio por el Dr. Arturo Moncho Jordá basándose en recetas del Dr. Juan Luis Ortega [30], que a su vez se basaban en estudios de Guthrie [32]. Los grupos carboxilo superficiales proceden del iniciador utilizado en la síntesis: 4,4'-Azobis(4 ácido cianopentanoico) (ACPA) de Aldrich. Debido a que esta sustancia es fotosensible, la preparación del iniciador se hizo en un matraz cubierto con papel de aluminio y se mantuvo en la nevera hasta que el ACPA quedó totalmente solubilizado.

Los pasos seguidos en la síntesis fueron los siguientes:

- Se añadieron 600 g de agua en el reactor.
- Se preparó la disolución iniciadora con 100 g de agua, 0.2993 g de ACPA al 75 % y 0.2255 g de NaOH. La presencia de este último compuesto tiene como objetivo aumentar el pH del medio para provocar la ionización de los grupos carboxilo de la molécula de ACPA y favorecer la solubilización de ésta.
- Estando el reactor a una temperatura de 80.6°C y sometido a una agitación de 350 rpm, se añadieron 25 g de estireno.
- Se añadió la disolución iniciadora y se mantuvo el sistema sometido a agitación durante 20 horas.

La receta de síntesis se resume en la tabla A.3.

Látex con funcionalidad amidina en su superficie (Lx(anfo))

Tabla A.3: Receta del látex Lx(COOH), con funcionalidad carboxilo en su superficie (t_r es el tiempo de reacción).

H ₂ O (ml)	St (g)	ACPA (g) (75 %)	NaOH (g)	rpm	T (°C)	t_r (h)
700	25.0000	0.2993	0.2255	350	80.6	20

Este látex fue sintetizado en nuestro laboratorio por el Dr. Arturo Moncho Jordá basándose en una receta del Dr. Antonio Martín [33]. El iniciador empleado fue azo-N,N-dimetilen-isobutil-amidina hidrocloreuro (ADMBA.2HCl), suministrado por el Dr. J.W.S. Goossens, de la compañía Bayer AG. El método está basado en el trabajo de Hidalgo-Álvarez *et al* [34], quienes adaptaron las condiciones de síntesis de látex catiónicos descritas por Goodwin *et al* [35] para este tipo de iniciador. El resultado es la aparición de grupos NH^+ en la superficie.

Los pasos seguidos en esta síntesis fueron:

- Se añadieron 600 ml de agua al reactor.
- Se preparó el iniciador con 0.2 g de ADMBA, 0.2221 g de NaCl (para fomentar la polimerización) y 50 ml de agua. Después se le añadieron 390 μ l de HCl al 35 % para aumentar la solubilidad del iniciador catiónico.
- Se añadieron 35.3 g de estireno al reactor sometido a 350 rpm y a 60°C.
- Se añadió la disolución iniciadora y se enjuagó el recipiente que contenía dicha disolución con 50 ml de agua que son añadidos también al reactor. El sistema se mantuvo sometido a agitación durante 15 horas.

Un resumen de la receta empleada en este látex se presenta en la tabla A.4.

Tabla A.4: Receta del látex Lx(anfo), con funcionalidad amidina en su superficie (t_r es el tiempo de reacción).

H ₂ O (ml)	St (g)	ADMBA (g)	HCl (μ l)(35 %)	NaCl (g)	rpm	T (°C)	t_r (h)
720	35.3000	0.2000	390	0.2221	350	60	15

Rendimiento del proceso de síntesis

El rendimiento del proceso de síntesis de látex, también conocido como cálculo de la conversión, se define como

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{peso seco-fracción no polimérica}}{\text{fracción monomérica}} \quad (\text{A.1})$$

siendo el peso seco el porcentaje en sólido de la dispersión coloidal, obtenido al comparar el peso de una muestra de la misma, después y antes de dejarse secar en un horno. La fracción monomérica es la masa de estireno añadida inicialmente dividida por la masa total del sistema y la fracción no polimérica es la fracción del resto de sustancias añadidas.

Los rendimientos obtenidos en las síntesis descritas anteriormente son altos (ver tabla A.5), aunque destaca el valor más bajo obtenido para el látex Lx(HEMA). La explicación podría estar en la formación de poliHEMA por nucleación secundaria [33]. Esta nucleación se puede comprobar comparando micrografías del látex Lx(HEMA) obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) antes y después del proceso de limpieza (figura A.1). Las flechas en la micrografía (a) indican la existencia

Tabla A.5: Rendimientos obtenidos en el proceso de síntesis.

Látex	Rendimiento (%)
Lx(SO_3H)	84
Lx(HEMA)	65
Lx(COOH)	78
Lx(anfo)	85

de poliHEMA. En la micrografía (b), que se encuentra a diferente escala, se aprecian las partículas rodeadas de HEMA.

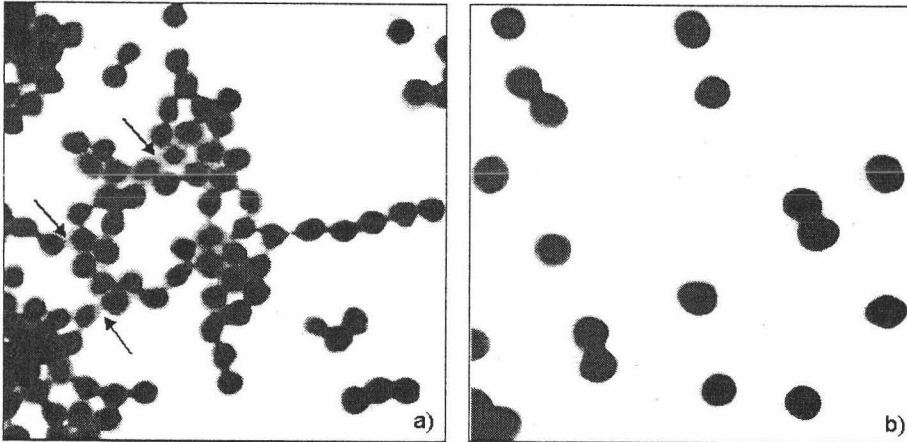


Figura A.1: Micrografías del Latex Lx(HEMA) obtenidas mediante TEM:
a) antes del proceso de limpieza, b) después del proceso de limpieza.



Apéndice B

Termodinámica estadística y adsorción

B.1. Objetivo de la Termodinámica estadística

Mediante la Termodinámica estadística es posible obtener variables termodinámicas a partir de un tratamiento a escala molecular del sistema. Debido al gran número de moléculas involucradas, un tratamiento molecular exacto (mecánico-cuántico) del problema no es posible. Sin embargo, haciendo uso de la estadística, esas rigurosas derivaciones no son necesarias y bastará con conocer las probabilidades de que el sistema se encuentre en determinados estados moleculares.

Un estado termodinámico es compatible con un gran número de estados moleculares. Si el sistema se encuentra en un estado termodinámico dado, a lo largo del tiempo habrá pasado por todos los estados moleculares correspondientes al mismo habiendo permanecido durante más tiempo por aquel estado molecular que resulte más probable. Cada estado molecular puede, a su vez, ser alcanzado de distintas maneras y así se habla de degeneración

de un estado molecular. La Termodinámica estadística se encarga de tener en cuenta todos estos estados y asignar a cada uno de ellos su probabilidad adecuada. Magnitudes termodinámicas macroscópicas como la energía (U) se obtendrán como valores promedio ($\langle U \rangle$).

B.2. Conceptos básicos

El número de estados moleculares y sus probabilidades dependen de la forma en la que el sistema interactúa con sus alrededores, por ejemplo, si es un sistema abierto a temperatura constante (conocido como sistema μ, V, T) en el que ni el número de moléculas (n) ni la energía tienen un valor fijo, o si se trata de un sistema cerrado a temperatura constante (conocido como n, V, T) en el que sólo U es variable. Hay que insistir en que si el sistema se encuentra en un estado termodinámico fijado, por ejemplo en el equilibrio, el valor de $\langle U \rangle$ está fijado aunque se trate de un sistema (n, V, T).

Como alternativa a la necesidad de conocer en qué estado molecular se encuentra el sistema en función del tiempo, Gibbs introdujo la noción de **colectividad**. Se trata de un conjunto formado por un gran número de sistemas, correspondientes todos a un mismo estado termodinámico, pero que se encuentran en distinto estado molecular. La colectividad está aislada de sus alrededores. Dependiendo de las variables termodinámicas que sean comunes a cada elemento hablaremos de tres tipos de colectividades: microcanónica (n, V, U), canónica (n, V, T) y macrocanónica (μ, V, T). De esta forma, la probabilidad de encontrar al sistema que se encuentra en cierto estado termodinámico, en un estado molecular determinado, será la fracción de sistemas de la colectividad que se encuentren en dicho estado molecular.

Uno de los elementos básicos que constituyen la termodinámica estadística es la **función de partición**. Esta función se formula, para cada colectividad, en términos de las propiedades mecánicas de cada uno de los estados

moleculares y sus degeneraciones. Por lo tanto, recoge toda la información molecular. Esta función de partición es función de las variables de estado macroscópicas. Así para la colectividad canónica, la función de partición canónica será función de n, V y T .

Se define la función de partición como la suma de todos los factores de peso correspondientes a cada uno de los estados moleculares en los que puede ser encontrado un sistema que se encuentra en un estado termodinámico dado. En el caso de una colectividad canónica, la energía del sistema es variable y el factor de peso de cada estado también dependerá de U . De un resultado termodinámico-estadístico [149] esa dependencia resulta ser un factor de Boltzmann $e^{-U/k_B T}$. El peso estadístico para un estado molecular correspondiente a una determinada combinación de n, V y U será $\Omega(n, V, U)e^{-U/K_B T}$ siendo $\Omega(n, V, U)$ la degeneración de dicho estado molecular. De esta forma, la función de partición canónica, que se representa como $Q(n, V, T)$, se obtendrá como la sumatoria para todos los posibles valores de U (posibles estados moleculares) de sus pesos estadísticos correspondientes:

$$Q(n, V, T) = \sum_U \Omega(n, V, U) e^{-\frac{U}{K_B T}} \quad (\text{B.1})$$

En esta expresión la energía es una variable continua y la sumatoria podría ser reemplazada por una integral. Se puede discretizar si el sistema sigue siendo tratado de forma macroscópica, pero los estados moleculares son discretizados de manera artificial tal y como ocurre en los modelos de red que comentaremos más adelante. De esta forma, si U_j es la energía correspondiente al estado j de degeneración Ω_j la función de partición canónica se expresará como

$$Q(n, V, T) = \sum_j \Omega_j e^{-\frac{U_j}{K_B T}} \quad (\text{B.2})$$

En un sistema (μ, V, T) tanto la energía como el número de moléculas en el sistema son variables. La función de partición correspondiente, denominada función de partición macrocanónica $(\Xi(\mu, V, T))$ se puede obtener a partir de la canónica multiplicando por el factor de peso $e^{\mu n/K_B T}$ y sumando a todos los posibles valores de n :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_n Q(n, V, T) e^{\mu n/K_B T} \quad (\text{B.3})$$

Conocida la función de partición del sistema podemos calcular la probabilidad de encontrar al mismo en un estado molecular determinado. Por ejemplo, para un sistema n, V, T la probabilidad de que éste se encuentre en un estado de energía U , es decir, P_U , vendrá dada por la *fracción* de estados en los que el sistema tiene energía U :

$$P_U = \frac{\Omega(n, V, U) e^{-\frac{U}{K_B T}}}{Q(n, V, T)} \quad (\text{B.4})$$

Y a partir de dicha probabilidad podemos calcular las cantidades termodinámicas:

$$\langle U \rangle = \sum_U P_U U \quad (\text{B.5})$$

De todo esto se deduce que la función de partición sirve como puente entre los estados moleculares y el estado termodinámico de un sistema.

Considerando que las ecuaciones derivadas para cualquier cantidad macroscópica mediante la Termodinámica estadística y la Termodinámica clásica deben ser equivalentes, se pueden relacionar potenciales termodinámicos con funciones de partición. A modo de ejemplo, la energía libre

de Helmholtz se relaciona con la función de partición canónica mediante la expresión:

$$F = -K_B T \ln Q(n, V, T) \quad (\text{B.6})$$

Si estamos interesados en las propiedades interfaciales de un sistema en el que dicha interfase puede intercambiar materia con sus alrededores, el trabajo interfacial se puede relacionar con el potencial macrocanónico según la expresión:

$$\gamma A = -K_B T \ln \Xi(\mu, A, T) \quad (\text{B.7})$$

siendo γ la tensión interfacial y A el área de la interfase.

B.3. Deducción de la función de partición

La tarea más complicada a la hora de aplicar la Termodinámica estadística a un sistema, es la de definir la función de partición en términos de propiedades moleculares. Para ello el tratamiento molecular se aplica a cada subsistema componente de la colectividad, para el que bajo ciertas hipótesis, es posible encontrar una solución. La complejidad de este tratamiento dependerá de si los subsistemas se pueden considerar independientes o no. A veces es útil realizar ciertas aproximaciones para que subsistemas en principio dependientes, puedan ser tratados como independientes.

Como ejemplo, en un cristal monoatómico, el sistema está formado por átomos que sienten cierta interacción con sus vecinos. El sistema se divide en subsistemas formados cada uno por un solo átomo. Mediante Mecánica cuántica es posible encontrar los estados energéticos para dicho átomo (u_j) y

sus degeneraciones (ω_j). De esta forma la función de partición del subsistema sería:

$$q(V, T) = \sum_j \omega_j e^{-u_j/K_B T} \quad (\text{B.8})$$

Como unos átomos interaccionan con otros los subsistemas serían dependientes. Sin embargo, a bajas temperaturas, estos átomos presentan vibraciones suficientemente pequeñas para considerar que sólo interaccionan con sus vecinos más próximos. De esta forma se le atribuye a cada átomo una energía potencial de interacción que es la mitad de la suma de las energías de interacción par con sus vecinos y así es posible considerar a cada átomo de manera independiente. Este modelo aproximado se conoce como *crystal de Einstein*. Si cada subsistema se puede considerar independiente, cada uno pasará por sus distintos estados energéticos sin que le afecte la situación en la que se encuentre cualquier otro subsistema de la colectividad. Como consecuencia, la energía del sistema total será la suma de las energías de cada subsistema, en nuestro ejemplo, de cada átomo. En el caso en que los subsistemas interaccionen entre ellos, estaremos ante subsistemas dependientes y la energía total del sistema contendrá términos cruzados que reflejarán dicha interacción.

A veces resulta más práctico elegir como subsistema, no a un átomo, sino a un conjunto de átomos que se pueda considerar independiente de otros conjuntos. Ejemplos típicos aparecen en estadística de polímeros y en teorías de adsorción de gas en multicapas (teoría BET). Ante la gran cantidad de orientaciones espaciales y posiciones de los monómeros que componen una macromolécula lineal, Kunh [163] introdujo el concepto de *elemento de cadena estadístico* como el mínimo número de enlaces entre átomos necesario para hacer que la orientación del siguiente enlace sea independiente del primero. De esta forma se puede considerar cada uno de estos elementos

como subsistemas independientes en cuanto a su orientación. En la teoría BET, el adsorbente está formado por sitios sobre los cuales se puede adsorber un número determinado de átomos. Estos sitios con sus adsorbatos se pueden considerar como subsistemas independientes si la interacción lateral se desprecia.

Para encontrar la función de partición del sistema total en el caso de tener subsistemas independientes, hay que tener en cuenta el número de estados distinguibles en los que el sistema macroscópico puede ser encontrado. En el *crystal de Einstein*, discutido anteriormente, cada átomo es distinguible porque es asignado a un sitio determinado, por tanto la función de partición del sistema total será:

$$Q(n, V, T) = q^n \quad (\text{B.9})$$

siendo q la función de partición de un átomo y n el número de átomos en el sistema total. Supongamos ahora un gas ideal monoatómico. En este caso los átomos no están localizados y por tanto no son distinguibles. Tendremos n subsistemas independientes e indistinguibles cuya función de partición es q . La función de partición del sistema total vendrá dada por:

$$Q(n, V, T) = \frac{q^n}{n!} \quad (\text{B.10})$$

Este factor de permutación $n!$ se aplica al estar considerando la estadística de Maxwell-Boltzmann.

B.4. Teorías de red en Termodinámica estadística

Las teorías de red han sido introducidas para simplificar el tratamiento Termodinámico-estadístico de algunos sistemas. Este es el caso de la adsor-

ción de cadenas poliméricas en interfases objeto de este estudio (cap.4). Para comprender la utilidad de los modelos de red comenzaremos por un ejemplo sencillo.

B.4.1. Adsorbato de Langmuir

Consideraremos un sistema formado por un número de átomos, n , que se adsorben sobre una determinada superficie. Empleando un modelo de red y ciertas simplificaciones podremos encontrar la función de partición del sistema a partir de la función de partición para un átomo adsorbido localizado cuya expresión se puede derivar de un análisis mecánico cuántico.

El sistema es bidimensional, por lo que la red debe serlo también. Esta red consiste en N_s sitios de red (o sitios de adsorción) localizados sobre la superficie, sobre los cuales se puede adsorber un átomo. Estos sitios se consideran distinguibles, ya que la posición de cada uno se encuentra fijada. Considerando que se trata de una colectividad canónica, la función de partición del sistema será $Q(n, N_s, T)$ donde N_s hace el papel del volumen o del área del sistema. Algunos de estos sitios estarán ocupados por un átomo adsorbido y otros estarán vacíos. Los átomos que se adsorben (n) son indistinguibles. Siguiendo las hipótesis de una adsorción tipo Langmuir, se pueden incluir las siguientes simplificaciones:

- La adsorción está limitada a una monocapa, es decir, $n \leq N_s$.
- Todos los sitios son idénticos, por lo que la función de partición para cada átomo adsorbido, q , es la misma.
- La adsorción es reversible.
- Se desprecia la interacción lateral por lo que q no es función de n , es decir, la función de partición para un átomo adsorbido no depende del resto de átomos adsorbidos.

- Si se desprecia la interacción lateral, la degeneración correspondiente a un estado molecular de energía U no dependerá del valor de dicha energía sino de n y N_s , es decir, $\Omega(n, N_s, U) = \Omega(n, N_s)$. Así el número de formas de situar n átomos indistinguibles sobre N_s sitios de red distinguibles será:

$$\Omega(n, N_s) = \frac{N_s!}{n!(N_s - n)!} \quad (\text{B.11})$$

Del mismo modo, en ausencia de interacción lateral, la energía total es igual al número de átomos adsorbidos por la energía de adsorción de cada átomo. Dicha energía de adsorción por átomo, $\Delta_{ads}u$, se relaciona con la función de partición de un átomo adsorbido mediante:

$$q(T) = e^{-\frac{\Delta_{ads}u}{K_B T}} \quad (\text{B.12})$$

siendo esa energía de adsorción la energía que tiene el átomo adsorbido con respecto a un estado de referencia en el que el átomo está en reposo e infinitamente alejado de la superficie.

Según estas hipótesis la función de partición del sistema total será:

$$Q(n, N_s, T) = \frac{N_s!}{n!(N_s - n)!} q^n \quad (\text{B.13})$$

que resulta ser el producto de un factor configuracional y un factor energético.

A partir de esta función de partición se puede obtener la expresión del potencial químico del sistema, que igualada a la expresión del potencial

químico en el caso de un gas ideal monoatómico, daría lugar a la expresión de la isoterma de Langmuir [158].

Se puede extender este tratamiento para un adsorbente con N_s sitios de red con N_1 átomos adsorbidos de tipo 1, N_2 átomos de tipo 2, ..., N_j de tipo j , en el que no existen sitios vacíos ($N_s = \sum_j N_j$). La función de partición del sistema en este caso resulta [158]:

$$Q(N_1, N_2, \dots, T) = N_s! \prod_j \frac{q_j^{N_j}}{N_j!} \quad (\text{B.14})$$

B.4.2. Subsistemas dependientes

Cuando los subsistemas que forman parte de una colectividad no son independientes, no existe un procedimiento general para poder deducir la expresión de la función de partición del sistema total. Sin embargo, existe un tratamiento en el que se consideran únicamente interacciones con los vecinos más próximos estando las moléculas confinadas en los sitios de una red. Este es conocido como el *problema de Ising*.

Adsorbente lineal

Veamos en primer lugar el caso de un adsorbente lineal, por ejemplo, una cadena de polímero lineal con N_s sitios de adsorción sobre los que puede adsorberse una molécula. La energía de interacción lateral entre pares de moléculas adsorbidas se representa por w_{11} , siendo positiva para repulsión y negativa en caso de atracción. Si se adsorben n moléculas, podrían aparecer tres tipos de parejas a lo largo de la cadena: N_{00} parejas sitio vacío-sitio vacío, N_{01} parejas sitio vacío-sitio ocupado y N_{11} parejas sitio ocupado-sitio ocupado. Para n y N_s fijos, sólo una de esas tres cantidades es independiente, ya que $N_s - 1 = N_{00} + N_{01} + N_{11}$ y $N_{11} = n - N_{01}/2$. Podemos

elegir N_{01} como independiente. La función de partición canónica del sistema será entonces [158]:

$$Q(n, N_s, T) = q^n e^{-\frac{nw_{11}}{K_B T}} \sum_{N_{01}} \Omega(n, N_s, N_{01}) e^{\frac{N_{01} w_{11}}{2K_B T}} \quad (\text{B.15})$$

donde q es la función de partición de un sitio aislado ocupado que sólo incluye la interacción adsorbente-adsorbato y $\Omega(n, N_s, N_{01})$ es la degeneración del estado caracterizado por n, N_s y N_{01} .

En este problema unidimensional aplicado a átomos, el parámetro de interacción w_{11} es la energía de interacción entre dos átomos en el vacío cuando sus centros se encuentran separados una distancia igual a la existente entre los centros de dos sitios adyacentes en la red. Al introducir la red se fija por tanto la distancia entre átomos. Ya que en ausencia de red el mínimo de esa energía de interacción se encuentra cuando la separación es el doble del radio atómico, es lógico, en el caso de la red monoatómica, establecer dicha distancia como la distancia de red. Si existen dos o más componentes, será imposible definir una distancia de red para la que todas las energías de interacción entre pares alcancen su mínimo simultáneamente. Habrá que elegir un valor que represente un promedio razonable de los valores correspondientes a cada par.

Interacción entre vecinos más próximos en una red tridimensional

Veamos a continuación la utilidad de introducir un modelo de red a la hora de tratar la interacción entre vecinos más próximos en el caso tridimensional (en ausencia de una superficie adsorbente).

Sea una red cuya distancia de red y tipo se han definido para estar tan cerca del caso real como sea posible. Con *tipo de red* nos referimos a que sea cúbica simple, hexagonal, cúbica centrada en las caras..., con lo

que podremos definir el número de coordinación de la red (Z), es decir, el número de vecinos más próximos a un sitio de red. Si tenemos un sistema binario formado por N_1 moléculas de tipo 1 y N_2 moléculas de tipo 2, de forma que el número de moléculas en total es $N_t = N_1 + N_2$, la energía del sistema será:

$$U(N_1, N_2) = U(N_{11}, N_{12}, N_{22}) = N_{11}w_{11} + N_{12}w_{12} + N_{22}w_{22} \quad (\text{B.16})$$

siendo N_{11} , N_{12} y N_{22} el número de parejas de tipo 11, 12 y 22 respectivamente y w_{11} , w_{12} , w_{22} las correspondientes energías de interacción entre pares. Como cada molécula en la red tiene Z contactos, habrá ZN_1 contactos con moléculas de tipo 1 y ZN_2 contactos con moléculas tipo 2. Podemos relacionar así el número de parejas con el número de contactos:

$$2N_{11} + N_{12} = ZN_1 \quad (\text{B.17})$$

y también

$$2N_{22} + N_{12} = ZN_2 \quad (\text{B.18})$$

Con estas expresiones podemos eliminar N_{11} y N_{22} de la ecuación B.16 quedando:

$$U(N_1, N_2, N_{12}) = \frac{1}{2}ZN_1w_{11} + \frac{1}{2}ZN_2w_{22} + N_{12}\left[w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})\right] \quad (\text{B.19})$$

Se puede definir el parámetro de energía de interacción en exceso, χ , como el exceso de energía de interacción de Z pares distintos con respecto a la media aritmética de la interacción entre pares similares:

$$\chi K_B T = Z(w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})) \quad (\text{B.20})$$

Si la mezcla es ideal $\chi = 0$, se habla entonces de mezcla atermal. Si la mezcla está promovida por la interacción, $\chi < 0$ y si es inhibida, $\chi > 0$ de manera que a partir de un determinado valor positivo, la ganancia en entropía por la mezcla no podrá compensar el aumento de energía y los dos componentes no podrán ser mezclados.

En teoría de disoluciones poliméricas, el parámetro χ expresa el exceso de energía de interacción disolvente-segmento de cadena polimérica sobre la energía de interacción disolvente-disolvente y segmento-segmento para Z parejas y es conocido como *parámetro de interacción Flory-Huggins*.

Si la energía de N_1 moléculas 1 antes de la mezcla es $U(N_1) = N_{11}w_{11} = \frac{1}{2}ZN_1w_{11}$ y de la misma forma para moléculas de tipo 2, tendremos que la energía del sistema total será:

$$U(N_1, N_2, N_{12}) = U(N_1) + U(N_2) + N_{12}\chi K_B T/Z \quad (\text{B.21})$$

Como la energía total del sistema depende del número de contactos entre moléculas de distinto tipo (N_{12}), será sensible a la distribución de moléculas en la red, por eso es conocida como *energía configuracional*. La función de partición canónica del sistema será [158]:

$$Q(N_1, N_2, T) = q_1^{N_1} q_2^{N_2} \sum_{N_{12}} \Omega(N_1, N_2, N_{12}) e^{-\frac{U(N_1, N_2, N_{12})}{K_B T}} \quad (\text{B.22})$$

siendo q_1 y q_2 las funciones de partición para sitios aislados ocupados por una molécula de tipo 1 y 2, respectivamente y $\Omega(N_1, N_2, N_{12})$ es el número de configuraciones distinguibles para una energía configuracional determinada. En mezclas no ideales habrá que encontrar la expresión para

dicha degeneración. Una de las formas de tratar este problema es mediante la *Aproximación de Bragg-Williams*. Esta aproximación consiste en suponer que la degeneración que aparece en la ecuación B.22 no se ve alterada por la interacción entre moléculas. Se supone que la distribución de moléculas sigue teniendo una naturaleza arbitraria por lo que la entropía es la misma que en mezclas ideales. Se trata de una gran simplificación, sin embargo, resulta muy útil en tratamientos más avanzados de disoluciones. A modo de ejemplo, si en el modelo de adsorbato de Langmuir visto anteriormente se introduce la interacción entre vecinos más próximos empleando esta aproximación de Bragg-Williams, se deduce la expresión de la *isoterma de Frumkin-Fowler-Guggenheim* [158].

Volviendo al ejemplo del sistema binario cuya función de partición aparece en la ecuación B.22, suponiendo que se trata de una mezcla arbitraria por virtud de la aproximación de Bragg-Williams, la probabilidad de encontrar una molécula tipo 2 alrededor de una molécula tipo 1 será Zx_2 , siendo $x_2 = N_2/N_t$, de esta forma, el valor promedio del número de contactos entre moléculas de tipo 1 y 2 será $\langle N_{12} \rangle = N_1 Z x_2 = N_2 Z x_1 = Z N_t x_1 x_2$. Según la ecuación B.21, el exceso de energía debido a la mezcla vendrá dado por

$$U^E = \langle N_{12} \rangle K_B T \chi / Z = N_t x_1 x_2 K_B T \chi \quad (\text{B.23})$$

Por lo tanto, aplicando la aproximación de Bragg-Williams, la función de partición canónica vendrá dada por:

$$Q(N_1, N_2, T) = \frac{N_t!}{N_1! N_2!} q_1^{N_1} q_2^{N_2} e^{-\chi N_t x_1 x_2} \quad (\text{B.24})$$

B.5. Tratamiento de cadenas de polímero

La Termodinámica estadística se puede aplicar para describir el comportamiento de cadenas poliméricas, tanto en disolución como en presencia de un adsorbente. Esto es debido al gran número de disposiciones espaciales que pueden presentar, conocidas como conformaciones, que fluctúan tanto en el tiempo como en el espacio.

Consideraremos en este apartado el tratamiento de homopolímeros lineales, es decir, cadenas formadas por unidades idénticas llamadas monómeros. La conformación promedio en disolución será más o menos esférica, con mayor concentración de monómeros en la región central. Debido a la gran cantidad de conformaciones posibles existirá una alta entropía configuracional. En presencia de una superficie, esa conformación promedio cambiará, ya que existirá una alta concentración de monómeros sobre la superficie debido a la energía de adsorción. Habrá partes de las cadenas adsorbidas que no estarán en contacto directo con la superficie, pero que se consideran pertenecientes a la capa adsorbida. Por tanto existirá un gradiente en la concentración de segmentos en la dirección perpendicular a la superficie sobre una distancia comparable a la longitud de una cadena. La entropía conformacional será menor que en disolución, pero será mayor que la correspondiente a moléculas que se encuentren con todos sus monómeros adsorbidos (configuración plana).

El caso más sencillo a la hora de estudiar la Termodinámica estadística de cadenas es aquél en el que se desprecian las interacciones entre distintas cadenas (disoluciones diluidas) y también entre los monómeros que forman la cadena. Se habla entonces de *cadenas ideales*. Los enlaces entre átomos se representan como vectores que conectan puntos sin volumen (átomos) (figura 4.1).

Cuando se considera que los enlaces son totalmente independientes, la

conformación se identifica con la trayectoria de una partícula bajo la acción de una fuerza arbitraria. Sin embargo, en polímeros reales, los enlaces no pueden tener cualquier dirección, existen ángulos de valencia establecidos y además, la rotación alrededor de un enlace no es libre porque la energía potencial depende del ángulo de rotación. Existe por tanto cierta rigidez en la cadena. Kuhn [163] estableció que a pesar de que una cadena no sea totalmente flexible, es posible agrupar un número de monómeros en lo que se denomina un *elemento estadístico de cadena* o *segmento*, de manera que la cadena de segmentos resulte completamente flexible. El número de monómeros que componen el segmento será mayor cuanto mayor sea la rigidez de la cadena. De este modo cada segmento se puede considerar como un subsistema independiente, ya que los segmentos que forman la cadena son independientes con respecto a su orientación. Si la cadena es ideal, un "paso" podría regresar a su origen sin ningún impedimento. Esto daría lugar al solapamiento de dos segmentos. Esto no es realista, pues existe un volumen de exclusión que origina una expansión de la cadena. Además existe cierta interacción con el disolvente que puede causar una repulsión entre segmentos.

La interacción segmentos-disolvente se puede introducir a través del parámetro de Flory-Huggins (χ) definido anteriormente (ec. B.20). El parámetro de Flory-Huggins es una medida de la calidad del disolvente para un polímero determinado. Representa la diferencia de energía de interacción, en unidades $k_B T$, cuando una molécula de disolvente es transferida desde el disolvente puro a un medio formado únicamente por polímero. Pueden darse distintas situaciones:

- Si $\chi < 0$ es más favorable estar rodeado de polímero que del propio disolvente.
- Si $\chi = 0$ el medio es el mismo a efectos de interacción, se habla entonces que es un disolvente atermal (athermal) o buen disolvente para dicho polímero.

- Cuando $\chi > 0$ el efecto energético se opone a que el polímero sea disuelto. En este caso, la posible disolución del polímero está entrópicamente dirigida. Si $0 < \chi \leq 0,5$ la disolución sigue siendo termodinámicamente estable. Cuando $\chi = 0,5$ hablamos de un θ -disolvente y si $\chi > 0,5$ el polímero no es soluble y se dice que el disolvente es de peor calidad que un θ -disolvente.

Cuando la interacción entre cadenas de polímero no es despreciable, la concentración de moléculas se convierte en una variable importante. En un buen disolvente, las moléculas de polímero evitan estar en contacto unas con otras, pero a partir de cierta concentración, se ven forzadas a interpenetrar. Comenzarán a solaparse cuando el volumen total de todas las cadenas se aproxime al volumen de la disolución. Una forma de tratar este caso es suponer que para disoluciones suficientemente concentradas las cadenas pueden interpenetrar sin obstáculos y así la distribución de segmentos de cadena a través de la disolución resulta homogénea. Esta distribución homogénea hace que todos los segmentos experimenten en promedio la misma interacción, por lo que se trata de una *teoría de campo medio*.

B.5.1. Aplicación de modelos de red

Flory [151] y Huggins [164] encontraron una expresión para la entropía configuracional y la energía de mezcla para una disolución de polímero empleando la aproximación de campo medio en un modelo de red. La disolución se describe como una red dividida en N_s sitios. Independientemente del lugar que ocupe en la red, cada segmento sentirá, en promedio, la misma interacción. El hecho de que las cadenas puedan estar unas cerca de otras hace que esta teoría centre su atención en la distribución de segmentos de cadena, sin importar a qué cadena pertenecen. La teoría de Flory-Huggins establece que para una disolución formada por n_1 moles de disolvente y n_2 moles de

polímero, siendo $N_s\varphi_1$ el número de sitios ocupados por moléculas de disolvente y $N_s\varphi_2$ el número de sitios ocupados por segmentos de polímero y suponiendo que no hay sitios libres ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$), la entropía de la mezcla viene dada por:

$$S - S^* = -K_B(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) = -K_B N_s (\varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N} \ln \varphi_2) \quad (\text{B.25})$$

siendo N el número de segmentos por cadena, mientras que la energía de mezcla viene dada por:

$$U - U^* = K_B T \chi N_s \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{B.26})$$

Esta última expresión es análoga a la que se vio anteriormente en el caso de una mezcla de átomos B.23. El estado de referencia en ambas expresiones (*) es el correspondiente a los componentes en estado puro, sin mezclar: $S^* = S_1^* + S_2^*$ y $U^* = U_1^* + U_2^*$.

Tal y como se comentó, la conformación de una cadena de polímero se suele identificar con la trayectoria de una partícula. Al emplear una red, el conteo de las conformaciones resulta más simple, perdiéndose por otro lado la generalidad que ofrecería un modelo continuo. En presencia de una superficie, la parte ocupada por ésta no es accesible a los segmentos de polímero, lo que lleva a que en la región cercana a la superficie la entropía conformacional sea menor. A pesar de estas restricciones entrópicas, los segmentos de polímero se podrán adsorber si dicha adsorción es más favorable energéticamente que la de una molécula de disolvente. Para contabilizar esta preferencia se define el **parámetro de energía de adsorción** (χ^S) que, siguiendo la notación de Silberberg [165], se define como:

$$\chi^S = -\frac{(u^S - u_w^S)}{K_B T} \quad (\text{B.27})$$

siendo las energías de adsorción por segmento y por molécula de disolvente u^S y u_w^S , respectivamente. La energía de adsorción por segmento u^S representa el cambio de energía correspondiente a la transferencia de un segmento desde un medio en el que está rodeado de segmentos de su mismo tipo (bulk polymer) a la superficie y de manera análoga se define u_w^S . De esta definición se deduce que si los segmentos de polímero se adsorben con preferencia a la superficie, el valor de χ^S resulta positivo. Este valor debe superar un valor crítico debido a las restricciones entrópicas comentadas anteriormente.

La presencia de esta energía de adsorción, hace que la trayectoria de la partícula (conformación), deje de ser arbitraria (random walk). Cada paso será pesado por un factor de Boltzmann, que en el caso cadenas ideales, es decir, cuando un segmento no sienta la presencia del resto, valdrá e^{χ^S} para un paso en o hacia la superficie y 1 para el resto. Sin embargo, la concentración de segmentos en la zona superficial suele ser mucho más alta que la que existe en el seno de la disolución, por tanto la interacción entre segmentos debe ser tenida en cuenta e introducida mediante algún factor de Boltzmann distinto de la unidad. Una de las formas de abordar este problema es hacer uso del método de campo auto-consistente (*self-consistent-field*, *SCF*) en el que todas las posibles conformaciones de una cadena test bajo la acción de un campo dado son consideradas y a partir de ellas se puede calcular el perfil de concentración de segmentos. Se denomina auto-consistente porque ese campo es, a su vez, dependiente de la concentración local de segmentos, de modo que en la solución al problema el campo y la concentración de segmentos deben ser consistentes. El campo suele ser un valor promediado y dependiendo de cómo se realice este promedio, serán despreciadas las fluctuaciones en la densidad de segmentos en determinadas direcciones.

Distintos autores han ido incorporando todos estos factores a la hora de estudiar la adsorción de cadenas de polímero mediante teorías de red.

DiMarzio y Rubin [150, 166, 167] establecieron las bases del conteo de conformaciones para cadenas de polímero ideales aisladas en presencia de una pared, introduciendo por tanto el factor e^{χ^S} . El problema es considerado como un proceso de Markov de primer orden.

Roe [168] y Helfand [169] incorporaron la interacción entre moléculas al tratamiento de la adsorción de cadenas mediante teorías de red. Incluyeron el volumen finito de los segmentos así como la interacción entre segmentos y disolvente mediante una aproximación de campo medio auto-consistente comentado anteriormente. Sus expresiones aparecen en función de perfiles de concentración de segmentos, pero no se consideran conformaciones de cadena individuales. Se basaron en la teoría de Flory-Huggins para encontrar las expresiones de la energía y la entropía, pero incluyeron la existencia de un gradiente en la concentración de segmentos. Sin embargo, los efectos de los extremos de la cadena son despreciados en esta teoría ya que suponen que la distribución espacial de los segmentos no depende del lugar que ocupan los mismos en la cadena.

Scheutjens y Fleer [137, 138] extendieron el modelo de DiMarzio-Rubin para cadenas aisladas a la adsorción de cadenas que interaccionan, dando lugar a lo que se conoce como *teoría SCF de Scheutjens y Fleer*. En este caso todos los pasos son pesados con un factor de Boltzmann que incorpora el volumen de los segmentos y las interacciones energéticas mediante una aproximación de campo medio autoconsistente en presencia de un gradiente de concentración de segmentos. Detalles sobre esta teoría se pueden encontrar en el capítulo 4.

Apéndice C

Método computacional para 1D-SCF-A

En el caso de un copolímero con dos tipos de segmentos, A y B, la solución del problema es encontrar un conjunto de $2M$ incógnitas, las fracciones de volumen de segmentos de cadena de cada tipo en cada capa de la red, $\{\varphi_A(z)\}_{z=1,\dots,M}$ y $\{\varphi_B(z)\}_{z=1,\dots,M}$. Para ello hay que resolver un conjunto de $2M$ ecuaciones que necesitan los valores de dichas incógnitas. La solución se alcanzará cuando el conjunto de incógnitas introducido en las ecuaciones sea aproximadamente el mismo que el obtenido a través de dichas ecuaciones. Si redefinimos nuestras incógnitas como las componentes de un vector \vec{X} tal que:

$$X_{2z} = \frac{\varphi_A(z)}{\varphi_B(z) + \varphi_A(z)} \equiv \nu_A(z) \quad (\text{C.1})$$

$$X_{2z+1} = 1 - \varphi(z) = \varphi_w(z) \quad (\text{C.2})$$

y definimos una función vectorial, \vec{F} de componentes:

$$F_{2z} = \varphi_A(z) - (1 - \varphi_w(z))\nu_A(z) \quad (\text{C.3})$$

$$F_{2z+1} = \varphi_B(z) - (1 - \varphi_w(z))(1 - \nu_A(z)) \quad (\text{C.4})$$

tendremos que encontrar el vector \vec{X} tal que $\vec{F}(\vec{X}) = 0$

El método del descenso más rápido traduce este problema al de encontrar el vector \vec{X} que haga cero la función $G(\vec{X})$ definida como

$$G(\vec{X}) = \sum_{z=1}^{2M} [F_z(\vec{X})]^2 \quad (\text{C.5})$$

Como $G(\vec{X}) \geq 0$, estaremos buscando el mínimo de G. El procedimiento es el siguiente:

- Se comienza evaluando G para una estimación inicial, $\vec{X}^{inicial}$.
- A partir del vector $\vec{X}^{inicial}$ hay que encontrar una dirección que lleve a una disminución en el valor de G. Un resultado estándar para funciones multivariadas [152] garantiza que la dirección del gradiente de G en $\vec{X}^{inicial}$ ($\nabla G(\vec{X}^{inicial})$) es la dirección buscada. Por tanto, el nuevo valor para \vec{X} será:

$$\vec{X} = \vec{X}^{inicial} - \alpha \widehat{\nabla G(\vec{X}^{inicial})} \quad (\text{C.6})$$

donde $\widehat{\nabla G(\vec{X}^{inicial})}$ es el vector unitario con la dirección del gradiente y α tiene que ser tal que $G(\vec{X}) < G(\vec{X}^{inicial})$.

Se puede demostrar que las componentes de $\nabla G(\vec{X}^{inicial})$ se pueden expresar como

$$\nabla G(\vec{X}^{inicial})|_k = 2 \sum_j F_j \mathcal{J}_{jk} \quad (C.7)$$

donde \mathcal{J}_{jk} es la componente j, k de la matriz Jacobiana definida como

$$\mathcal{J}_{jk} = \frac{F_j(\vec{X}^{inicial} + \Delta \hat{e}_k) - F_j(\vec{X}^{inicial})}{\Delta} \quad (C.8)$$

siendo Δ un pequeño incremento y \hat{e}_k un vector de $2M$ dimensiones cuya componente i es δ_{ik} .

- El valor de α que cumple esta propiedad es aquel que minimiza la función

$$h(\alpha) = G(\vec{X}^{inicial} - \alpha \widehat{\nabla G(\vec{X}^{inicial})}) \quad (C.9)$$

Debido a la complejidad de dicha derivada, se realizan tres aproximaciones no negativas al valor de α : $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. Después se encuentra el polinomio cuadrático que interpola a h en $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ y finalmente α será el número que minimice a dicho polinomio.

- El nuevo vector \vec{X} se introducirá como el nuevo $\vec{X}^{inicial}$ y todos los pasos se repetirán hasta que $G(\vec{X})$ sea aproximadamente cero.

Con el ánimo de aportar datos que sirvan para comprobar la validez de un programa diseñado para resolver las ecuaciones de la teoría SCF-A, presentamos la tabla C.1. En ella aparecen los perfiles para segmentos de

Tabla C.1: Perfiles para segmentos tipo A y B de la cadena $A_{14}(BA_2)_{10}B$ calculados mediante SCF-A empleando los parámetros: $\varphi^b = 5 \cdot 10^{-5}$, $\chi_{SA} = 0$, $\chi_{SB} = 1,6$, $\chi_{Sw} = 1,65$, $\chi_{Aw} = 1,65$, $\chi_{Bw} = -0,4$, $\chi_{AB} = 1,6$ y $\lambda_1 = 1/3$

z	$\varphi_A(z)$	$\varphi_B(z)$	z	$\varphi_A(z)$	$\varphi_B(z)$
1	0.3558	0.05593	13	1.798E-4	1.009E-4
2	0.24504	0.10176	14	1.053E-4	5.53E-5
3	0.11538	0.05166	15	6.89E-5	3.24E-5
4	0.05434	0.02732	16	5.16E-5	2.14E-5
5	0.02604	0.01419	17	4.37E-5	1.63E-5
6	0.01336	0.00735	18	4.03E-5	1.39E-5
7	0.0071	0.00401	19	3.88E-5	1.29E-5
8	0.00385	0.00221	20	3.82E-5	1.25E-5
9	0.0021	0.00122	21	3.79E-5	1.23E-5
10	0.00113	6.631E-4	22	3.79E-5	1.23E-5
11	6.084E-4	3.563E-4	23	3.78E-5	1.22E-5
12	3.268E-4	1.894E-4	24	3.78E-5	1.22E-5

tipo A y B que forman parte de una cadena diseñada como $A_{14}(BA_2)_{10}B$ obtenidos introduciendo los parámetros: $\varphi^b = 5 \cdot 10^{-5}$, $\chi_{SA} = 0$, $\chi_{SB} = 1,6$, $\chi_{Sw} = 1,65$, $\chi_{Aw} = 1,65$, $\chi_{Bw} = -0,4$, $\chi_{AB} = 1,6$ y $\lambda_1 = 1/3$. El programa paró cuando $G = 1,41 \cdot 10^{-6}$ y la diferencia entre dos variables de iteraciones consecutivas definida como $\|\vec{X}^{p+1} - \vec{X}^p\| = \|\vec{D}\| = \sqrt{\sum_i D_i^2}$ fue de $3 \cdot 10^{-6}$. La fracción de volumen de segmentos alcanzó su valor en el *bulk* a partir de la capa 23.

Apéndice D

Summary

This section is a summary of the PhD Thesis titled “Application of Statistical Thermodynamics to copolymer adsorption onto solid/liquid interfaces. Comparison with experimental results”. This Thesis is going to be presented by Ana Belén Jódar Reyes for achieving an European PhD at the same time as a Spanish PhD.

The adsorption of molecular chains such as polymer or surfactants onto solid/liquid interfaces has a great interest because of its role in nature and industrial applications. Each improvement in the knowledge of this phenomenon has important repercussions on different fields as industry, medicine or biology [1].

There exist a lot of industrial processes that require the utilization of colloidal dispersions. These dispersions are usually unable to maintain their dispersed state. Surface properties of the dispersions can change by adsorbing some molecular chains. By controlling the main mechanisms of this phenomenon, dispersions can be stabilized/unstabilized, so that these ones can play their role in the process correctly. Examples of industrial applications of polymers and surfactants as stabilizers are textile industry (dye-

ing of fibers [2], water resistance [3]), paper manufacturing and recycling of wastepaper [4], paints [5–8], adhesives, photographic material [9], cleaners [10–12], cosmetics (toothpaste [13,14]) and pharmaceuticals [15]. In mineral processing, the adsorption of surfactants and polyphosphates improves the grinding of minerals [16] and it makes possible the flotation process [17]. In oilfield applications, they prevent or retard the formation of precipitates and their deposition on piping [18]. Other examples are groundwater and wastewater treatment, pesticides or electronics industry. Many biological systems (globular proteins, cell components) are modeled as colloidal dispersions whose stability must be studied. References on the application of colloidal particles covered with proteins or peptide chains on immunoassays can be found in the literature [19–23]. Finally, we should mention the importance of colloidal systems for agriculture and food technology.

Our general aim in this Thesis was to contribute to the knowledge of the behaviour of polymer chains and surfactants at the solid/liquid interface. Due to the huge number of chains with so different characteristics used nowadays, we chose five representative molecules. All of them had a common property, they were amphiphilic molecules. This means that their molecular structure consists of a group that has a very little attraction for the solvent (hydrophobic group), and another group that has a strong attraction for it (hydrophilic group). This structure guarantees their adsorption onto surfaces and their stabilizing properties.

In this work, we used the word **copolymer** for designating linear molecules composed of both hydrophobic and hydrophilic monomers. The copolymers that were studied in this Thesis are:

- An anionic surfactant: NaDBS (Sodium dodecylbenzenesulfonic).
- A cationic surfactant: DB (Domiphen Bromide or Dodecyldimethyl-2-phenoxyethyl ammonium bromide).

- Two non-ionic surfactants: Triton X-100 y Triton X-405.
- A synthetic peptide with the same size as a peptide of biological interest [24].

Firstly, a complete characterization of these molecules was essential for making a proper interpretation of the adsorption results and the properties that they could bring to the surface on which they adsorb. In this work we tried to get the most information possible about these molecules by means of the technics available for us. The results are presented in the Chapter 2 of this Thesis. Due to the aromatic ring in the molecules, their detection in aqueous media was possible by means of a direct spectrophotometry method. Triton X-100 and Triton X-405 had been well characterized by other authors [54, 55, 61, 62, 84, 115]. However, poor information was found for the ionic surfactants mentioned above. That is why we used different technics (surface tension measurements and conductivity) to obtain more information about NaDBS and DB. The main characteristics of these surfactants are shown in table 2.8. M_w is the molecular weight. λ_{max} is the wavelength at which the maximum absorbance is found. CMC is the critical micelle concentration, this is, the surfactant concentration at which micelles start forming. ϵ is the molar extinction coefficient and A_m is the area per molecule at the air/solution interface. In this table, we show the data obtained in our lab by using: a) spectrophotometry, b) surface tension, c) conductivity. We also include other author's data: 1) spectrophotometry [55]; 2) pyrene 1:3 ratio [54], surface tension [61] and spectrophotometry [62]; 3) SIGMA, FDS [115]; 4) [84].

Combining 25 different amino acids, we designed a peptide that could guarantee:

- Its detection by means of spectrophotometry.
- Solubility in solution and adsorption on surfaces.

- Charge dependency on pH.

The design chosen was:



It was synthesized by SIGMA GENOSYS with a high purity. Its molecular weight is 2817.23 g/mol and $\lambda_{max} = 277nm$. This peptide presents positive charge at pH 3 and negative one at pH 11. The molar extinction coefficients for those solutions are: $\epsilon(pH3) = (4,58 \pm 0,13)(mg/ml)^{-1}cm^{-1}$, $\epsilon(pH11) = (1,38 \pm 0,03)(mg/ml)^{-1}cm^{-1}$.

To study the adsorption phenomenon in depth, it is usual to work with model solid surfaces whose properties must be known to control their effects on the adsorption. For this reason, polystyrene latex beads were chosen as the adsorbent surface. Four type of latex with different surface properties were used in this study. All of them were synthesized in our lab (latex recipes are shown in appendix A):

1. Hydrophobic surface with negative surface charge independent of pH: latex **Lx(SO₃H)**.
2. Hydrophobic surface covered with a hydrophilic polymer (2-Hydroxyethyl methacrilate, HEMA) with negative surface charge rather dependent on the pH: latex **Lx(HEMA)**.
3. Hydrophobic surface with amphotheric character. This means that the surface contains groups with different nature. As a result, it presents positive charge at acid pH and negative one at basic pH: latex **Lx(anfo)**.

4. Hydrophobic surface with negative surface charge dependent on the pH: latex Lx(COOH).

The highest hydrophobic character of the Lx(anfo) has been stated in several works [78, 79].

After an exhaustive cleaning process, we characterized these dispersions. This study is presented in Chapter 2 of this Thesis. The results are shown in table 2.7. The mean diameter (D_{TEM}) was obtained by transmission electron microscopy. The polydispersity index (PDI) points out that the particle distribution can be considered extremely narrow. The surface charge density (σ_o) was determined by conductometric and potentiometric titrations.

To know the influence of the surface characteristics and the surfactant properties on the adsorption phenomenon, we performed a vast set of experiments to study of the adsorption of the molecules introduced above on different latex dispersions. The adsorbed amount versus the equilibrium surfactant concentration (**adsorption isotherm**) was determined. The results obtained with these systems are supposed to be a model for real systems with similar characteristics. They are presented in Chapter 3 of this Thesis. We are going to underline the most relevant results:

- **Ionic surfactants:** To know the influence of the surface characteristics on the adsorption of this type of surfactants we chose the following adsorbent surfaces:
 - Latexes with negative charge:
 - Lx(COOH) at pH 9: $\sigma_o = -20,5\mu C/cm^2$.
 - Lx(COOH) at pH 7: $\sigma_o = -15\mu C/cm^2$.
 - Lx(anfo) at pH 9: $\sigma_o = -6,2\mu C/cm^2$.
 - Latex con positive charge:
 - Lx(anfo) at pH 5: $\sigma_o = +13,9\mu C/cm^2$.

And the main results were:

1. The adsorption isotherms of NaDBS are shown in figures 3.1 at low surfactant concentrations and 3.2 for the complete isotherm on different surfaces: $Lx(COOH)$ at pH 9 (\ominus), $Lx(COOH)$ at pH 7 (\square), $Lx(anfo)$ at pH 9 (\ominus), $Lx(anfo)$ at pH 5 (\oplus). The adsorption isotherms of DB are shown in figures 3.3 at low surfactant concentrations and 3.4 for the complete isotherm on different surfaces: $Lx(COOH)$ at pH 9 (\ominus), $Lx(COOH)$ at pH 7 (\square), $Lx(anfo)$ at pH 9 (\ominus), $Lx(anfo)$ at pH 5 (\oplus). Looking through these isotherms, we could conclude that the hydrophobic attraction between the apolar part of the surfactant(tail) and the polystyrene surface is the main mechanism involved in the adsorption [64, 65].
This makes possible the adsorption of surfactants on surfaces with charge of the same sign. In addition, adsorption is helped by increasing the hydrophobic character of the surface ($Lx(anfo)$).
2. The electrostatic effect appears at low surfactant concentrations. As it is expected, attraction between surfactant and surface with opposite charge enhances the adsorption while repulsion between same sign components has the opposite effect.
3. At high concentrations (near and above CMC), NaDBS always reaches a plateau. The lowest adsorbed amount is obtained on the most negative charged surface. This is in agreement with other authors' results [64]. Unlike NaDBS case, a plateau was not always found for DB surfactant ($Lx(COOH)$ at pH 9 and $Lx(anfo)$ at pH 5). A sudden increase in these adsorption isotherms took place above certain concentration. It could point out that they can reach the same adsorbed amount as the other complexes at higher concentrations.
4. When surface and surfactant are oppositely charged, it is possible

to determine the amount of surfactant that provokes the unstabilization of the system. Above this quantity, stable complexes are formed again. This is an important point to take into account in the application of these surfactants as stabilizer agents.

5. The highest adsorbed amount has been found for the positive surfactant (DB). The maximum adsorbed amount even exceeds the amount forming a monolayer at the air/liquid interface. This can be due to the association of surfactants on the surface.
 6. As it can be seen in figures 3.1 and 3.3, steps in the isotherms exist at concentrations below the CMC. Again, this points out that the surfactant prefer forming surface aggregates instead of adsorbing separately. This behaviour has also been found by other authors [116–125, 127–130].
- **Non ionic surfactants:** The influence of HEMA covering the polystyrene particles on non ionic surfactants adsorption was analyzed. For doing that, the adsorption onto $Lx(SO_3H)$ and $Lx(HEMA)$ were compared. The influence of the hydrophilic moiety length of the surfactant was also studied by comparing Triton X-100 and Triton X-405 adsorption isotherms. The experimental results are shown in figures 3.5 and 3.6 ($Lx(SO_3H)$ (\bullet) and $Lx(HEMA)$ (\circ)) for Triton X-100 and Triton X-405, respectively.

We comment the results in the following:

1. For Triton X-100, both shape and maximum adsorbed amount in the isotherm are influenced by the presence of HEMA. The highest adsorbed amount is found for the most hydrophobic surface which agrees with previous results. There exists a plateau in the isotherm that could be due to the formation of surfactant aggregates on the surface.

2. For Triton X-405, HEMA's effect can be only appreciated at low concentrations. On the most hydrophobic surface, the isotherm reaches a plateau starting at very low concentrations. This anomalous behaviour could be explained by means of the association of surfactant molecules on the surface at those concentrations. These association phenomena were treated from a theoretical point of view in this Thesis as will be comment later.
 3. The maximum adsorbed amount reaches its highest value for the Triton X-100/ $Lx(SO_3H)$ complex. This value is similar to the one supposing monolayer formation at the air/liquid interface. The value at the plateau for Triton X-405 does not depend on the surface and is lower than the obtained by means of the molecular area at the air/liquid interface.
 4. The length of the hydrophilic moiety of the surfactant also has an important effect on the isotherm shape and the maximum adsorbed amount. This amount is lower for the longer chain due to the fact that repulsive interaction energy among hydrophilic heads begins to be important at those concentrations.
- **Synthetic peptide:** We analyzed the formation of complexes $Lx(-)[LxSO_3H]/peptide(+)$ $Lx(+)[Lx(anfo)]/peptide(+)$ working at pH 3, and $Lx(-)[LxSO_3H]/peptide(-)$ complexes at pH 11. The results are shown in figure 3.9($Lx(SO_3H)$ -peptide at pH 3 (\ominus), $Lx(SO_3H)$ -peptide at pH 11($\omin�$) and $Lx(anfo)$ -peptide at pH 3(\oplus))
1. Our peptide could adsorb onto latex particles at both acid pH (at which it has a positive charge) and basic pH (at which it has a negative charge). The adsorption is even possible if peptide and surface charges have the same sign. Therefore, hydrophobic

attraction between peptide apolar moiety and polystyrene surface is the main mechanism of adsorption.

2. The maximum adsorbed amount is found on the most hydrophobic surface. Again, it is in agreement with previous results.
3. A well defined plateau is reached in all the cases studied.

After analyzing adsorption, it is crucial for a later application to study the stability of the complexes formed. The stability of non ionic surfactant (Triton X-100 and Triton X-405) onto latex has been already studied extensively [59, 77] concluding very important results. That is why the Chapter 3 of this Thesis was focused on analyzing the stability of latex dispersions under a wide range of ionic surfactant concentrations. Concentrations well above the critical micelle concentration were reached. The effects of surface charge sign, its value and the type of surfactant (positive (DB) or negative (NaDBS)) were examined. Complementary data about the complexes formed below the CMC were obtained by means of electrophoretic mobility. Complex aggregation studies by adding NaCl were carried out using a low-angle light scattering technique. The critical coagulation concentration (CCC), that is, the minimum salt concentration needed to rapidly aggregate the colloidal system, was obtained at different complex coverage.

Below the CMC, different behaviours can be observed when surfactant and surface have the same or opposite sign:

- Opposite sign complexes:
 1. The critical coagulation concentration for complexes is lower or higher than the bare particle one's depending on the complex characteristics. For Lx(COOH)-DB complexes (at both pH7 and pH9) CCC is always lower than the latex one's. This is in agreement with the lower mobility found for those complexes. However,

this is not the case for Lx(anfo) at pH5 and NaDBS. After certain coverage, the complex is more stable than the bare latex. The corresponding complex mobility is also higher (in absolute value). The same is observed for Lx(anfo) at pH9 and DB.

2. Analyzing the complex stability as a function of the adsorbed amount we could find different regimes:

- i) Stability zone at very low coverage. The mobility of the complex has the same sign as the surface.
- ii) At higher coverage there exists an unstability zone due to charge cancellation.
- iii) Above certain coverage a new stability zone is reached. The sign of the complex mobility is similar to the surfactant one's.

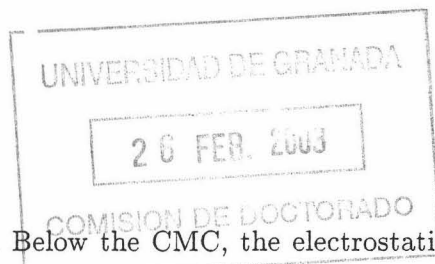
- Similar sign complexes:

1. The critical micelle concentration of the complex is always higher than the latex one's.
2. Complex mobility increases by increasing the adsorbed amount.

Above the CMC, we can underline several results:

- A wide stability region at concentrations around the CMC was found. This stability is independent of the surface, but it depends on the type of surfactant adsorbed. NaDBS provides higher stability than DB.
- Well above the CMC (at high micelle concentration), the flocculation of the system takes place. This process is reversible by dilution.

In Chapter 3, we also present a preliminar theoretical approach to explain the different stability regimes for the complex obtained by increasing the adsorbed amount. Different interaction contributions can be assigned to



the different stability regimes. Below the CMC, the electrostatic repulsion potential, the London van der Waals one and the steric contribution should be considered. The analytical expressions for these ones can be found in [80]. However, above the CMC a new contribution must be included to take into account the interaction between micelles and complexes. As told before, this is just a preliminar study and it is far from complete. That is why we have decided to presented here an analysis of the micelles' contribution. Flocculation at very high surfactant concentrations can be due to the fact that micelle depletion provokes particle attraction [104]. The electrostatic repulsion among the charged micelles and the complexes enhances that flocculation mechanism. The depletion potential proposed by Waltz *et al* [105] for modeling the interaction between particles and spherical macromolecules was analysed at concentrations above the CMC. The micelle radius and the aggregation number, that is, the number of surfactant monomers forming the micelle, have to be introduced in the depletion potential expression. We obtained those values from Dynamic Light Scattering and Static Light Scattering, respectively. The depletion potential calculated for our surfactants was negligible at concentrations around the CMC but it was attractive well above the CMC and it did depend on the surfactant characteristics. Improvements in this potential should be performed to take into account the charge on the complexes and micelles and the interactions between these ones at high surfactant concentrations.

It is important to emphasize the relevance of these results on their use as stabilizers/unstabilizers in colloidal dispersions.

Although the importance of surfactants at interfaces, its theoretical understanding is far from complete. Empirical and semi-empirical theories are often used [108, 109] to describe non ionic surfactant adsorption onto solid/liquid interfaces. However, they do not treat several important aspects such as the molecule length or the interactions between different system com-

ponents. An alternative to overcome these defects is to apply a mean field theory that includes the former effects and allows to predict the adsorbed amount and the conformation of the amphiphilic chain at the interface. A statistical thermodynamic study of the system is also possible. The theory we refer to is the *Self-Consistent-Field theory for Adsorption and/or Association (SCF-A)* [140]. This theory is based on the *Self Consistent Field Theory* by Scheutjens and Fleer that uses statistical thermodynamics to treat the adsorption of flexible and linear homopolymers onto surfaces. Koopal and Ralson [113] included the interaction among different moieties in the molecular chain (hydrophobic and hydrophilic). They established proper equations, but they solved them for particular configurations. The work developed by the *Laboratory of Physical Chemistry and Colloid Science* from Wageningen University (The Netherlands) has led to an important improvement of this theory and its application to describe system behaviours (adsorption of uncharged and charged chains, micelle formation, membranes [140, 157]). Another goal in this Thesis was to analyze the adsorption of non ionic surfactant of different size onto hydrophobic surfaces by using the SCF-A theory. This study is presented in the Chapter 4 of this Thesis. The initial objective was to design a computer programme to know the adsorbed amount and the distribution of the surfactant molecules, treated as linear chains, at the interface. We pursued theoretical parameters whose values were more coherent with their physical meaning. In addition, they should explain the experimental adsorption isotherms for Triton X-100 and Triton X-405 onto polystyrene latex. The results showed that the choice of more "realistic" parameters had the effect that the theoretical isotherms differed significantly from the experimental ones. The linear model was weak to explain the behaviour of our surfactants. With the intention to advance our work, a stay for three months in the *Laboratory of Physical Chemistry and Colloid Science* (Wageningen University) was carried out. We were working in collaboration with Dr. Frans Leermakers. As a consequence of this

work, we could improve the theoretical molecular design of the surfactant. A branched hydrocarbon tail was considered. We have published the important effect of this structural change on adsorption and micellization in *Langmuir* **18** (2002) 8706-8713. In addition, the possibility of formation of surfactant associations on the surface instead of homogeneous layers was considered. This work, made again in collaboration with Dr. Leermakers, has been published in *Langmuir* **19** (2003) 878-887. As it can be seen in this paper, analyzing the surface free energy of the system, it is found that the structure of the adsorbed layer changes in the adsorption process. Surface aggregates, that form above a certain surfactant concentration, coexist with adsorbed monomers. A change in the shape of the aggregates, with increasing the concentration, was proven and different adsorption behaviour depending on the head group size was found.



Bibliografía

- [1] B. Dobiáš, X. Qiu, W. von Rybinski, "Solid-Liquid Dispersions", Science Series, Vol. 81, Marcel Dekker, New York (1999).
- [2] R. Heusch, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A9, W. Gerhartz, ed., VCH, Weinheim, Germany (1987).
- [3] R. Heusch and K. Reizlein, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A8, W. Gerhartz, ed., VCH, Weinheim, Germany (1987).
- [4] D. Eklund, T. Lindström, in "Paper Chemistry", DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland, (1991).
- [5] H.L. Jakubauskas, *J. Coatings Technol.* **58** (1986) 71.
- [6] E.A. Johnson, E.J. Schaller, "Additives for Coatings", Center for Professional Advancement, East, Brunswick, NJ,(1991).
- [7] R.A. Jeffs, W. Jones, in "Paint and Surface Coatings: Theory and Practice", R. Lambourne, ed. Ellis Horwood, Chichester, UK (1987).
- [8] M. Liphard, W. von Rybinski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **77** (1988) 158.
- [9] T. Maternaghan, in "Technological Applications of Dispersions", R.B. McKay, ed., Marcel Dekker, New York (1994).
- [10] E. Kissa, in "Detergency: Theory and Technology", W.G. Cutler and E. Kissa, eds., Marcel Dekker, New York (1987).

- [11] M.J. Schwuger, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59** (1982) 258.
- [12] H. Lange, *Fette Seifen Anstrichm* **65** (1963) 231.
- [13] S. Fukushima, S. Kumagai, *J. Colloid Interface Sci.* **42** (1973) 539.
- [14] S. Kumagai, S. Fukushima, *J. Colloid Interface Sci.* **56** (1976) 277.
- [15] S.S. Davis, L. Illum, "Site-Specific Drug Delivery", E. Tomlinson and S.S. Davis, eds., Wiley, New York (1986).
- [16] A.Z. Juhász, L. Opoczky, "Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles", Ellis Horwood, Chichester, UK (1990).
- [17] B. Dobiáã, X. Qiu, W. von Rybinski, "Surfactant Adsorption on Minerals Related to Flotation", (Struct. Bonding Ser. Vol. 56), Springer, Berlin, Germany (1984).
- [18] L.L. Schramm, "Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry". (Adv. Chem. Ser. 251), American Chemical Soc., Washington, DC, (1996).
- [19] J.M. Singer, C.M. Plotz, *Am. J. Med.* **21** (1956) 888.
- [20] H. Kawaguchi, K. Sakamoto, Y. Ohtsuka, T. Ohtake, H. Sekiguchi, H. Iri, *Biomaterials* **10** (1989) 225.
- [21] J.L. Ortega, R. Hidalgo-Álvarez, *J. Biomater. Sci. Polymer End* **6(3)** (1994) 269.
- [22] J.A. Molina-Bolívar, F. Galisteo-González, R. Hidalgo-Álvarez, *Journal of Immunological Methods* **211** (1998) 87.
- [23] J.Y. Yoon, K.H. Kim, S.W. Choi, J.H. Kim, W.S. Kim, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **27** (2003) 3.
- [24] U. Vergara et al, *Journal of Clinical Microbiology* **264** (1991) 2034.

- [25] D. Bastos, *Coloides modelo de poliestireno sulfonatados: preparación, propiedades electrocinéticas y estabilidad coloidal*. Memoria de Licenciatura. Universidad de Granada (1992).
- [26] S. Kamei, M. Okubo, T. Matsuda, T. Matsumoto, *Colloid Polym. Sci.* **264** (1986) 743.
- [27] J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho, R.H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.* **252** (1974) 464.
- [28] M.S.D. Juang, I. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **14** (1976) 2089.
- [29] I.M. Kolthoff, I.K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 3055.
- [30] J.L. Ortega-Vinuesa, *Estabilidad coloidal de interfases estructuradas: aplicación a inmunosensores*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1995).
- [31] J.A. Molina Bolívar, *Mecanismos de estabilidad coloidal. Teoría y aplicación a inmunoensayos*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1999).
- [32] W.H. Guthrie, *New free radical initiators and their use in the preparation of polystyrene polymer colloids*. Tesis Doctoral. Universidad de Lehigh (1985).
- [33] A. Martín-Rodríguez, *Síntesis, caracterización y aplicaciones de coloides poliméricos funcionalizados*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1993).
- [34] R. Hidalgo Álvarez, F.J. de las Nieves, A.J. van der Linde, B.H. Bijsterbosch, *Colloids and Surfaces* **21** (1986) 259.
- [35] J.W. Goodwin, R.H. Ottewill, R. Pelton, *Colloid Polym. Sci.* **257** (1979) 61.
- [36] M.C. Wilkinson, J. Hearn, P.A. Steward, *Advances in Colloid and Interface Science* **81** (1999) 77.
- [37] S.L. Tsaur, R.M. Fitch, *J. Colloid Interface Science* **115** (1987) 450.
- [38] M. Tirado-Miranda, *Agregación de sistemas coloidales modificados superficialmente*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (2001).
- [39] D.E. Koppel, *J. Chem. Phys.* **57(11)** (1972) 4814.

- [40] D. Bastos-González, J.L. Ortega-Vinuesa, F.J. de las Nieves, R. Hidalgo-Álvarez, *J. Colloid Interface Science* **176** (1995) 232.
- [41] J.L. Ortega-Vinuesa, M.J. Gálvez-Ruiz, R. Hidalgo-Álvarez, *J. Materials Sci.: Materials Medicine* **6** (1995) 754.
- [42] H. Shirahama, T. Suzawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 3651.
- [43] A. Kamel. Tesis Doctoral. Universidad de Lehigh (1981).
- [44] J.E. Seeberg et al, *Colloids Surf. A* **100** (1995) 139.
- [45] A. Moncho-Jordá, *Estudio Cinético, Topológico y Estructural de la Agregación Coloidal en 2D*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (2001).
- [46] D.H. Everett, M.E. Gultepe, M.C. Wilkinson, *J. Colloid Interface Science* **71** (1979) 336.
- [47] D. Myers, "Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications", VHC (1991).
- [48] J.P.H. Zwetsloot, J.C. Leyte, *J. Colloid Interface Science* **175** (1995) 1.
- [49] M.A. Rodríguez Valverde, *Caracterización interfacial de la adhesión de emulsiones de interés tecnológico*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (2002).
- [50] J.A. Holgado Terriza, *Medida de magnitudes dinámicas por análisis digital de interfaces curvas*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (2001).
- [51] H.A. Wege, *Interacciones Físicas en Interfases de Interés Biológico. Estudio Termodinámico y Cinético* Tesis Doctoral. Universidad de Granada (2002).
- [52] B. von Szyszkowski, *Z. Phys. Chem., Stoichiom. Verwandtschaftsl* **116** (1925) 466.
- [53] C. Carnero-Ruiz, *Caracterización fotofísica de las propiedades microambientales y de agregación de coloides de asociación*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1998).

- [54] J.A. Molina-Bolívar, J. Aguiar, C. Carnero-Ruiz, *Molecular Physics* Vol. **99**, No.20 (2001) 1729.
- [55] M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez, G. Chauveteau, F.J. de las Nieves, *J. Colloid Interface Science* **198** (1998) 266.
- [56] M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez, G. Chauveteau, F.J. de las Nieves, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **140** (1998) 347.
- [57] F. Galisteo González, M.A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo-Álvarez, *Colloid Polym Sci.* **269** (1991) 406.
- [58] M. Kerker, "The Scattering of light and other electromagnetic radiation", Academic Press, INC (1969).
- [59] M.S. Romero-Cano, A. Martín-Rodríguez, F.J. de las Nieves, *Langmuir* **17** (2001) 3505.
- [60] D.H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press INC, (1983).
- [61] C. Carnero-Ruiz, J.A. Molina-Bolívar, J. Aguiar, G. MacIsaac, S. Moroze, R. Palepu, *Langmuir* **17** (2001) 6831.
- [62] A. Ray, G. Némethy, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 809.
- [63] Th.F. Tadros, "Solid/Liquid Dispersions", Academic Press (1987).
- [64] T.R. Paxton, *J. Colloid Interface Science* **31** (1969) 19.
- [65] G. Tuin, H.N. Stein, *Langmuir* **10** (1994) 1054.
- [66] G. Tuin, H.N. Stein, *Langmuir* **11** (1995) 1284.
- [67] C.E. Hoelt, R.L. Zollars, *J. Colloid Interface Science* **177** (1996) 171.
- [68] D.C.H. Cheng, E. Gulari, *J. Colloid Interface Science* **99** (1982) 410.
- [69] I. Weil, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 133.
- [70] M.J. Rosen, S. Aronson, *Colloids Surf.* **3** (1981) 201.

- [71] A. Müller, *Colloids Surf.* **57** (1991) 219.
- [72] W.K. Kegel, G.A. van Aken, M.N. Bouts, H.N.W. Lekkerkerker, J.Th.G. Overbeek, P.L. de Bruyn, *Langmuir* **9** (1993) 252.
- [73] D.W. Fuerstenau *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 981.
- [74] W. Brown, J. Zhao *Macromolecules* **26** (1993) 2711.
- [75] A. Martín-Rodríguez, M.A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo-Álvarez, *Colloids Surfaces A.* **92** (1994) 113.
- [76] A. Martín-Rodríguez, M.A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo-Álvarez, *Colloids Surfaces A: Physicochem. and Engn. Aspects* **108** (1996) 263.
- [77] Manolo Servando Romero Cano, *Estudio de la estabilización electrostérica de partículas de látex funcionalizadas después de la adsorción de Triton X-100*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1998).
- [78] T. López-León, A.B. Jódar-Reyes, D. Bastos-González, J.L. Ortega-Vinuesa, *Journal of Physical Chemistry B Aceptado* (2003).
- [79] T. López-León, A.B. Jódar-Reyes, D. Bastos-González, J.L. Ortega-Vinuesa, *Journal of Physical Chemistry B Enviado* (2002).
- [80] R. Porcel, A.B. Jódar, M.A. Cabrerizo, R. Hidalgo-Álvarez, A. Martín-Rodríguez, *J. Colloid Interface Science* **239** (2001) 568.
- [81] H. Suzuki, E. Kokufuta, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **147** (1999) 233.
- [82] A. Kurishita, T. Katoh, H. Ohsawa, ... , *Toxicology in Vitro* **13** (1999) 139.
- [83] A.D. Russel, J.R. Furr, *International Journal of Pharmaceutics* **36** (1987) 191.
- [84] *Rohm and Hass Company* (1986).
- [85] J. Callejas Fernández, *Propiedades de interfases de microcristales de ocm y -d en medios inhibidores y/o promotores de la agregación*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1991).

- [86] M. Quesada Pérez, *Estructuras en líquidos coloidales: interacción entre partículas y carga efectiva*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1999).
- [87] R. Hidalgo-Álvarez, *Adv. Colloid and Interface Sci.* **34** (1991) 217.
- [88] R. Hidalgo-Álvarez, A. Martín, A. Fernández, D. Bastos, F. Martínez, F.J. de las Nieves, *Adv. Colloid and Interface Sci.* **67** (1996) 1.
- [89] A. Moncho, F. Martínez-López, R. Hidalgo-Álvarez, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **192** (2001) 215.
- [90] B.R. Midmore, R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Science* **122** (1988) 521.
- [91] M. Elimelech, Ch. O'Melia, *Colloids and Surfaces* **44** (1990) 165.
- [92] A.E.J. Meijer, W.J. van Megen, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Science* **66** (1978) 99.
- [93] A.G. van der Put, B.H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Science* **92** (1982) 499.
- [94] S.S. Dukhin, N.M. Semenikhin, *Kolloidn Zh.* **31** (1970) 36.
- [95] S.S. Dukhin, B.V. Derjaguin, *Surfaces and Colloid Sci.* **7** (1974) 274.
- [96] N. Fuchs, *Z. Phys.* **89** (1934) 736.
- [97] E. Pelssers, Tesis doctoral.
- [98] A.B. Jódar-Reyes, A. Martín-Rodríguez, J.L. Ortega-Vinuesa, *J. Colloid Interface Science* **237** (2001) 6.
- [99] A. Velázquez-Campoy, *Microcalorímetro isotérmico de valoración de alta sensibilidad. Aplicación al estudio de la adsorción de proteínas sobre coloides modelo poliméricos*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1998).
- [100] A. Velázquez-Campoy, O. López-Mayorga, M.A. Cabrerizo-Vílchez, *J. Therm. Anal.* **52** (1998) 881.
- [101] A. Velázquez-Campoy, O. López-Mayorga, M.A. Cabrerizo-Vílchez, *Therm. Anal. Calorimetry* **57** (1999) 343.

- [102] A. Lips, C. Smart, E. Willis, *Trans. Faraday Soc.* **67** (1971) 2979.
- [103] A. Lips, E. Willis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **69** (1973) 1226.
- [104] Chiming Ma, *Colloids and Surfaces* **28** (1987) 1.
- [105] J.Y. Walz, A. Sharma, *J. Colloid Interface Science* **168** (1994) 485.
- [106] S.Y. Kwon, M.W. Kim, *Langmuir* **17** (2001) 8016.
- [107] E. Moreels, W. De Ceuninck, R. Finsy, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 618.
- [108] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 2221.
- [109] B.Y. Zhu, T. Gu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85** (1989) 3813.
- [110] B. Kronberg, *J. Colloid Interface Science* **96** (1983) 55.
- [111] B. Kronberg, P. Stenius, *J. Colloid Interface Science* **102** (1984) 410.
- [112] B. Kronberg, P. Stenius, G. Igeborn, *J. Colloid Interface Science* **102** (1984) 418.
- [113] L.K. Koopal, G.T. Wilkinson, J. Ralston, *J. Colloid Interface Science* **126** (1988) 493.
- [114] P. Levitz, H. Van Damme, D. Keravis, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2228.
- [115] P. Levitz, H. Van Damme, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1302.
- [116] S. Manne, J.P. Cleveland, H.E. Gaub, G.D. Stucky, P.K. Hansma, *Langmuir* **10** (1994) 4409.
- [117] S. Manne, H.E. Gaub, *Science* **207** (1995) 1480.
- [118] E.J. Wanless, W.A. Ducker, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3207.
- [119] W.A. Ducker, L.M. Grant, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 11507.
- [120] H.N. Patrick, G.G. Warr, S. Manne, I.A. Aksay, *Langmuir* **13** (1997) 4349.
- [121] L.M. Grant, F. Tiberg, W.A. Ducker, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4288.

- [122] T. Svitova, R.M. Hill, C.J. Radke, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **183-185** (2001) 607.
- [123] F. Tiberg, M. Landgren, *Langmuir* **9** (1993) 927.
- [124] F. Tiberg, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92(4)** (1996) 531.
- [125] E.M. Lee, R.K. Thomas, P.G. Cummins, E.J. Staples, J. Penfold, A.R. Rennie, *Chemical Physics Letters* **162** (1989) 196.
- [126] G. Fragneto, J.R. Lu, D.C. McDermott, R.K. Thomas, A.R. Rennie, P.D. Gallagher, S.K. Satija, *Langmuir* **12** (1996) 477.
- [127] P.G. Cummins, E. Staples, J. Penfold, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 3740.
- [128] P.G. Cummins, E. Staples, J. Penfold, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5902.
- [129] P.G. Cummins, J. Penfold, E. Staples, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 8092.
- [130] C. Geffroy, M.A. Cohen Stuart, K. Wong, B. Cabane, V. Bergeron, *Langmuir* **16** (2000) 6422.
- [131] A.M. Gaudin, D.W. Fuerstenau, *Trans. AIME* **202** (1955) 9585.
- [132] J.M. Cases, B. Mutaftschiev, *Surf.Sci.* **9** (1968) 57.
- [133] J.M. Cases, F. Villieras, *Langmuir* **8** (1992) 1251.
- [134] J.F. Schaméron, R.S. Schechter, W.H. Wade, *J. Colloid Interface Science* **85** (1982) 463.
- [135] R.A. Johnson, R. Nagarajan, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **167** (2000) 21.
- [136] R. Nagarajan, E. Ruckenstein, *Langmuir* **7** (1991) 2934.
- [137] J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *J.Phys.Chem.* **83** (1979) 1619.
- [138] J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *J.Phys.Chem.* **84** (1980) 178.

- [139] M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18** (1980) 559.
- [140] F.A.M. Leermakers, J.M.H.M. Scheutjens, J. Lyklema, *Biophysical Chemistry* **18** (1983) 508.
- [141] F.A.M. Leermakers, J.M.H.M. Scheutjens, *J. Colloid Interface Science* **136** (1990) 353.
- [142] T.L. Hill, "Thermodynamics of Small Systems", vols.1 and 2, Benjamin, (1963,1964).
- [143] D.G. Hall, B.A. Pethica "Thermodynamics of Micelle Formation". In "Non-ionic surfactants", vol. 1 M.J. Schick. Marcel Dekker, (1967).
- [144] D.G. Hall, "Thermodynamics of Micelle Formatio". Chapter 5 of "Nonionic surfactants", M.J. Schick. Marcel Dekker, (1987).
- [145] M.R. Böhmer, L.K. Koopal, *Langmuir* **6** (1990) 1478.
- [146] M.R. Böhmer, L.K. Koopal, R. Janssen, E.M. Lee, R.K. Thomas, A.R. Rennie, *Langmuir* **8** (1992) 2228.
- [147] A.B. Jódar-Reyes, J.L. Ortega-Vinuesa, A. Martín-Rodríguez, F.A.M. Leermakers, *Langmuir* **18** (2002) 8706.
- [148] A.B. Jódar-Reyes, J.L. Ortega-Vinuesa, A. Martín-Rodríguez, F.A.M. Leermakers, *Langmuir* **19** (2003) 878.
- [149] D.A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper and Row, (1976).
- [150] E.A. Di Marzio, R.J. Rubin, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 4318.
- [151] P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- [152] R.L. Burden, J.D. Faires, "Análisis Numérico", Grupo Editorial Iberoamérica,(1985).
- [153] M.R. Böhmer, L.K. Koopal, J. Lyklema, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 9569.

- [154] F.A.M. Leermakers, J.M.H.M. Scheutjens, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 3264.
- [155] L. Lajtar, J. Narkiewicz-Michalek, W. Rudzinski, S. Partyka, *Langmuir* **10** (1994) 3754.
- [156] M. Drach, L. Lajtar, J. Narkiewicz-Michalek, W. Rudzinski, J. Zajac, *Colloids Surf. A* **145** (1998) 243.
- [157] O.A. Evers, J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *Macromolecules* **23** (1990) 5221.
- [158] J. Lyklema, "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Vol I, Academic Press, (1991).
- [159] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, "Polymers at interfaces", Chapman and Hall, (1993).
- [160] J.H.E. Hone, T. Cosgrove, M. Saphiannikova, T.M. Obey, T.L. Crowley, *Langmuir* **18** (2002) 855.
- [161] F.J. de las Nieves, E.S. Daniels, M.S. El-Aasser, *Colloids and Surfaces* **60** (1991) 107.
- [162] D. Bastos, F.J. de las Nieves, *Colloid Polym. Sci.* **271** (1993) 860.
- [163] W. Kuhn, *Kolloid Z.* **68** (1934) 2.
- [164] M. Huggins, *J. Phys. Chem.* **46** (1942) 151.
- [165] A. Silberberg, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 2835.
- [166] E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 2101.
- [167] R.J. Rubin, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2392.
- [168] R.J. Roe, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 4192.
- [169] E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **63** (1974) 2192.
- [170] K.G. Barnett, T. Cosgrove, B. Vincent, B.S. Sissons, M.A. Cohen Stuart, *Macromolecules* **14** (1981) 1018.

- [171] M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, B.H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Science* **90** (1982) 321.
- [172] T. Cosgrove, T.G. Heath, K. Ryan, T.L. Crowley, *Macromolecules* **20** (1987) 2879.
- [173] A. Patel, T. Cosgrove, J.A. Semlyen, J.R.P. Webster, J.M.H.M. Scheutjens, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **87** (1994) 15.
- [174] M.A. Rodríguez-Valverde, M.A. Cabrerizo-Vílchez, P. Rosales-López, A. Páez-Dueñas, R. Hidalgo-Álvarez, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **206** (2002) 485.
- [175] Y. Rotenberg, L. Boruvka, A.W. Neumann, *J. Colloids Interface Science* **93** (1983) 169.
- [176] S. Lahooti, O.I. del Río, A.W. Neumann, P. Cheng, "Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)" in "Applied Surface Thermodynamics". Marcel Dekker, Inc., (1996).