

CUADERNO FIRP S614-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

TEORIAS RELATIVAS a la ESTABILIDAD de COLOIDES LIOFOBICOS (DLVO y Von Smoluchovski)

Jean-Louis SALAGER

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Mérida-Venezuela
Versión # 3 (2007)

TEORIAS RELATIVAS A LA ESTABILIDAD DE COLOIDES LIOFOBICOS

Contenido

1. COLOIDES LIOFOBICOS	1
2. FUERZAS INTERMOLECULARES	2
2.1. Dípolo	2
2.2. Fuerzas intermoleculares de Keesom	4
2.3. Fuerzas intermoleculares de Debye	5
2.4. Fuerzas intermoleculares de London	5
2.5. Fuerza atractiva total	6
2.6. Fuerzas intermoleculares repulsivas	6
3. APLICACION A LOS COLOIDES LIOFOBICOS (teoría DLVO)	8
3.1. Fuerzas de atracción entre partículas	8
3.2. Fuerzas repulsivas entre partículas	10
3.3. Combinación de fuerzas atractivas y repulsivas	12
4. CINETICA DE FLOCULACION	16
4.1. Movimiento browniano y difusión	16
4.2. Coagulación rápida	16
4.3. Coagulación lenta	18
4.4. Influencia de efectos externos.....	20
REFERENCIAS	20

TEORIAS RELATIVAS A LA ESTABILIDAD DE COLOIDES LIOFOBICOS

1. COLOIDES LIOFOBICOS

Los sistemas coloidales son suspensiones que poseen un tamaño de “partícula” en el rango $10 \text{ \AA} - 1 \text{ \mu m}$. Se entiende la palabra “partícula” en un sentido amplio, ya que puede ser un sólido, una gota de líquido, una macromolécula o un agregado molecular de asociación como un floc o una micela.

El tamaño de las partículas es demasiado grande para que las llamadas soluciones coloidales se comporten como las soluciones moleculares ordinarias. Por otra parte, el tamaño de partícula es suficientemente pequeño para que el movimiento Browniano prevenga la sedimentación en el campo de gravedad.

Como el tamaño de partícula es demasiado pequeño para que se pueda realizar una observación microscópica con luz visible, no se pueden ver las partículas directamente, sino a través del efecto **Tyndall** producido por la difusión de luz. Desde el punto de vista del observador humano, una solución coloidal es un sistema monofásico. Sin embargo es un sistema con propiedades muy particulares.

En efecto ciertos fenómenos a la escala de las partículas pueden favorecer u oponerse al acercamiento y a la agregación de las partículas entre sí; esto puede resultar en un tamaño de agregado suficientemente grande para sedimentar en el campo de gravedad. Estos fenómenos han sido descritos satisfactoriamente en el caso de los coloides **liofóbicos**.

Los coloides liofóbicos son dispersiones de un material que no posee afinidad para el medio dispersante o “solvente”. Se forman mediante un proceso de molienda extrema (molino coloidal) o por microprecipitación de partículas dentro del sistema.

Tanto la teoría **DLVO** (Derjaguin, Landau, Verveij, Overbeek) sobre la energía potencial de un conjunto de dos partículas, como la de **Von Smoluchowski** sobre la cinética de floculación, se basan sobre los conceptos desarrollados para la escala molecular (fuerzas de Van der Waals, difusión, choque bimolecular), y los extienden a la escala coloidal.

La experiencia muestra que la aplicación cualitativa de estas teorías puede extrapolarse al caso de las interfases de los sistemas microscópicos y macroscópicos tales como dispersiones, emulsiones y espumas, para los cuales suministran informaciones valiosas sobre los mecanismos involucrados.

Si se toman ciertas precauciones, es por lo tanto posible enlazar lo que ocurre en la escala molecular con las propiedades fenomenológicas del sistema microscópico.

2. FUERZAS INTERMOLECULARES de VAN der WAALS

Las fuerzas intermoleculares atractivas que propuso **Van der Waals** hace un siglo para explicar el comportamiento de los gases no-ideales, resultan de tres efectos diferentes llamados de orientación (**Keesom**), de inducción (**Debye**) y de dispersión (**London**). Estos efectos se basan sobre la existencia de un dipolo (permanente, inducido o fluctuante) en las moléculas, y por lo tanto conviene primero recordar algunas nociones electrostáticas.

2. 1. DIPOLO

2. 1. 1. DIPOLO PERMANENTE

Un dipolo es un doblete eléctrico con dos cargas de mismo valor (q) y de signo contrario, separadas por una distancia (a). El momento dipolar (m) es el producto: $m = qa$.

Ciertas moléculas asimétricas, particularmente las que tienen grupos funcionales oxigenados o nitrogenados, poseen un momento dipolar permanente no-nulo (tabla 1).

En ausencia de campo eléctrico, una molécula, que posea o no un momento dipolar permanente, tiende a orientarse en forma aleatoria. En presencia de un campo eléctrico E , los dipolos están sometidos a un par de fuerzas que tienden a orientarlos en la dirección del campo en la medida que lo permite la agitación térmica.

Una molécula de momento dipolar permanente m_p situada en un campo E posee una energía potencia V :

$$V = - m_p E \cos \theta$$

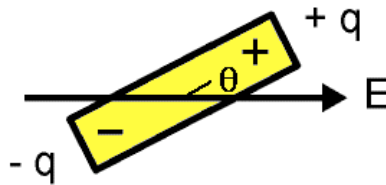


Fig. 1. Dipolo

donde θ es en ángulo entre la dirección del campo y la dirección del dipolo.

De acuerdo con la estadística de Boltzman, la probabilidad de que la orientación del dipolo esté entre θ y $\theta + d\theta$ es proporcional al término $\exp(-V/kT)$:

$$dP = f \exp(-V/kT) d\Omega = f \exp(m_p E \cos \theta/kT) 2\pi \sin \theta d\theta$$

donde $d\Omega$ es el ángulo sólido elemental comprendido entre los dos conos coaxiales de medio ángulo θ y $\theta + d\theta$, y f es el factor de normalización tal que la integral de la probabilidad sobre todas las direcciones sea unitaria.

Sea \bar{m}_p el valor promedio de la proyección del momento m_p en la dirección del campo.

$$\bar{m}_p = \int m_p \cos \theta \, dP$$

Usando una expansión en serie al primer orden de la exponencial de Boltzman, se obtiene una aproximación de la contribución del efecto de orientación.

$$\bar{m}_p = m_p^2 E / 3 kT$$

Tabla 1: Momentos dipolares (en unidad: debye)
1 debye = 10^{18} franklin. cm (cgs) = $1/3 \cdot 10^{-29}$ C.m (SI)

HF:	1.91	HCl:	1.03	HBr:	0.78	HI:	0.38
HCN:	2.93	H ₂ O:	1.84	H ₂ S:	1.10	H ₂ O ₂ :	2.10
NH ₃ :	1.46	PH ₃ :	0.55	AsCl ₃ :	2.06	SbCl ₃ :	3.12
CH ₃ Cl:	1.90	CH ₂ Cl ₂ :	1.59	CHCl ₃ :	1.10	CCl ₄ :	0.0
CO(NH ₂) ₂ :	4.80	RCN:	3.60	ROH:	1.70	RNH ₂ :	1.30
ØF:	1.45	ØI:	1.30	ØOH:	1.70	ØNH ₂ :	1.56
ØCOOH	1.00	ØCH ₂ Cl:	1.85	ØCH ₃ :	0.40	ØH:	0.0

NOTA: Ø radical bencil C₆H₅-

2. 1. 2. CAMPO PRODUCIDO POR UN DIPOLO PERMANENTE

El campo producido por un dipolo permanente de momento $m = qa$, en un punto M situado a una distancia r en una dirección θ se obtiene sumando las contribuciones de las cargas (+q) y (-q). La fórmula de Coulomb (en unidades electrostáticas cgs) indica que el campo es la fuerza aplicada sobre la carga unitaria.

$$E = q/r^2$$

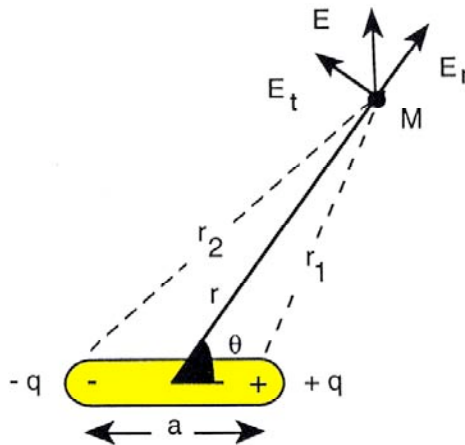


Fig. 2 Campo eléctrico E producido por un dipolo permanente

Aplicando tal cálculo al dipolo y sumando los efectos de ambas cargas, se obtiene que el campo eléctrico en E posee los componentes radial y tangencial siguientes:

$$E_r = 2 m \cos \theta / r^3$$

$$E_t = m \operatorname{sen} \theta / r^3$$

2. 1. 3. DIPOLO INDUCIDO POR UN CAMPO

Si una molécula que no posee un momento dipolar permanente está sometida a un campo eléctrico E, este produce una deslocalización de carga por distorsión de la nube electrónica, la cual resulta en la aparición de un momento dipolar inducido m_i , antiparalelo al campo (efecto Debye).

$$m_i = \alpha E$$

donde α es la polarización dieléctrica de la molécula, la cual es una medida de la facilidad con la cual se distorsiona la nube electrónica. α posee unidad de volumen.

Para las moléculas que poseen un momento dipolar permanente m_p , los dos efectos se suman, resultando un momento dipolar m:

$$m = (\alpha + m_p^2 / 3 kT) E$$

2. 2. FUERZAS INTERMOLECULARES DE KEESOM

Aplicando la fórmula de Coulomb se puede calcular la fuerza total entre los dos dipolos de momento $m = qa$ situados a distancia r y orientados en la misma dirección (unidades electrostáticas cgs).

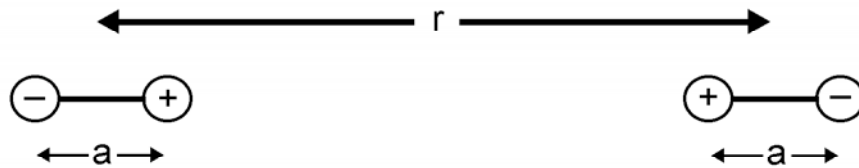


Fig. 3 Dos dipolos a distancia r

$$F = \frac{(+q)(+q)}{r^2} + \frac{(-q)(-q)}{r^2} + \frac{(+q)(-q)}{(r+a)^2} + \frac{(-q)(+q)}{(r-a)^2} = -\frac{2 a^2 q^2}{r^4} = -\frac{2 m^2}{r^4}$$

La energía potencial de interacción se obtiene por integración desde el infinito a la distancia r, resultando por lo tanto en un potencial en $1/r^3$.

De acuerdo a la estadística de Boltzman la probabilidad de cada orientación es proporcional a $\exp(-V/RT)$. El valor promedio de la energía potencial entre los dos dipolos se obtiene por:

$$\bar{V} = \frac{\int V \exp(-V/kT) d(\text{orientación})}{\int \exp(-V/kT) d(\text{orientación})}$$

Tomando como aproximación de las exponenciales el desarrollo limitado al primer orden $\exp(x) \approx 1 + x$, y teniendo en cuenta que por razones de simetría:

$$\int V d(\text{orientación}) = 0$$

se obtiene

$$\bar{V} = -K \int V^2 d(\text{orientación}) = -\frac{2}{3} \frac{m^4}{kT} \frac{1}{r^6}$$

La energía potencial promedio de interacción dipolo permanente-dipolo permanente (Keesom) es por lo tanto atractiva y varía como $1/r^6$.

2. 3. FUERZAS INTERMOLECULARES DE DEBYE

Una molécula con dipolo permanente produce sobre una molécula sin dipolo permanente un dipolo inducido proporcional al campo y a la polarizabilidad.

Siendo $E = 2 m \cos \theta / r^3$ el campo radial del dipolo permanente inductor, el momento inducido m_i es:

$$m_i = \alpha E = q' b$$

las cargas del dipolo inducido son por lo tanto proporcionales a $1/r^3$. Usando la ley de Coulomb para calcular las fuerzas entre los dipolos, se obtiene como anteriormente una fuerza proporcional a qq'/r^4 . Pero como la carga inducida q' varía como $1/r^3$, la fuerza varía como $1/r^7$, y por integración, la energía potencial varía como $1/r^6$. El cálculo muestra que su valor es:

$$\bar{V} = -\alpha m^2 / r^6 = -1/2 \alpha E^2$$

2. 4. FUERZAS INTERMOLECULARES DE LONDON

Las interacciones de Keesom y de Debye no permiten explicar la atracción entre moléculas como H_2 ó CH_4 que no poseen momento dipolar permanente.

London introdujo la noción de momento dipolar fluctuante; en ésta la configuración electrónica de una molécula cambia permanentemente y en cada instante existe un momento dipolar no-nulo, a pesar de que el valor promedio sea nulo.

Estos momentos dipolares fluctuantes inducen momentos dipolares en las moléculas vecinas. London desarrolló una argumentación compleja basada sobre la sincronización de la orientación de los momentos de las moléculas vecinas para minimizar la energía del sistema.

Encontró que la energía potencial correspondiente a las llamadas fuerzas de dispersión es:

$$\bar{V} = - \frac{3}{4} \frac{h \nu \alpha^2}{r^6}$$

donde ν es una frecuencia característica de oscilación electrónica ligada con el potencial de ionización molecular (del orden de 10^{15} - 10^{16} Hz). Dicha frecuencia puede relacionarse con los coeficientes de la ecuación de Van der Waals.

2.5. FUERZA ATRACTIVA TOTAL

Sumando las contribuciones de los efectos de orientación, inducción y dispersión, se obtiene la energía potencial de interacción atractiva total:

$$\bar{V} = - \frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{m^4}{kT} + 2 m^2 \alpha + \frac{3}{4} h \nu \alpha^2 \right) = - \frac{B}{r^6}$$

Tabla 2: Contribución de los diferentes efectos en las energías potenciales intermoleculares (en 10^{-60} erg.cm⁶)

	m (debye)	10^{-24} cm ³	V = h ν /e Voltios	Efecto Keesom	Efecto Debye	Efecto London
CO	0.11	1.99	14.3	0.003	0.06	67.5
HI	0.38	5.40	12	0.35	1.68	382
HCl	1.03	2.63	13.7	18.6	5.4	105
NH ₃	1.50	2.21	16	84	10	93
H ₂ O	1.84	1.48	18	190	10	47
A	0	1.63	15.7	0	0	52
He	0	0.20	24.5	0	0	1.2

La tabla 2 indica los valores relativos de los diferentes factores para varios casos. Está claro que las fuerzas de dispersión son siempre importantes, y que las fuerzas de interacción de Keesom y Debye tienen importancia en las moléculas altamente dipolares.

2.6. FUERZAS INTERMOLECULARES REPULSIVAS

Cuando se acercan dos moléculas, llega el momento en que están en “contanto”. Si se consideran las moléculas como esferas rígidas incompresibles, la distancia mínima de acercamiento de dos moléculas es la suma de los radios. Para cualquier distancia menor se puede suponer una energía repulsiva infinita.

En realidad este modelo no es adecuado; al acercarse dos moléculas, empiezan a interactuar sus nubes electrónicas, lo que resulta en una repulsión llamada estérica porque corresponde a la noción de contacto. La fuerza repulsiva intermolecular varía como una exponencial decreciente de la distancia. Sin embargo, se ha tomado la costumbre de usar una energía potencial repulsiva en $1/r^n$ donde n es un entero en el rango 10-16, típicamente 12.

El resultado de fuerzas atractivas en $1/r^6$ y de fuerzas estéricas repulsivas en $1/r^{12}$ está ilustrado por el potencial de Lennard-Jones:

$$V = -C_1/r^6 + C_2/r^{12}$$

donde C_1 y C_2 son constantes positivas. La fig. 4 indica la forma de este potencial, el cual presenta un mínimo para el valor de r que corresponde al contacto entre las moléculas. Este valor de r corresponde a la distancia intermolecular en los estados condensados, la cual es inferior al tamaño molecular, y por lo tanto puede considerarse esencialmente cero a la escala de las partículas coloidales.

Las fuerzas repulsivas intermoleculares actúan por lo tanto a muy corta distancia. No se deben confundir con las fuerzas repulsivas de las dobles capas eléctricas de dos partículas que provienen de un defecto de electroneutralidad cerca de la superficie, y cuyo alcance es del orden de la longitud de Debye, o sea dos o tres ordenes de magnitud más grande.

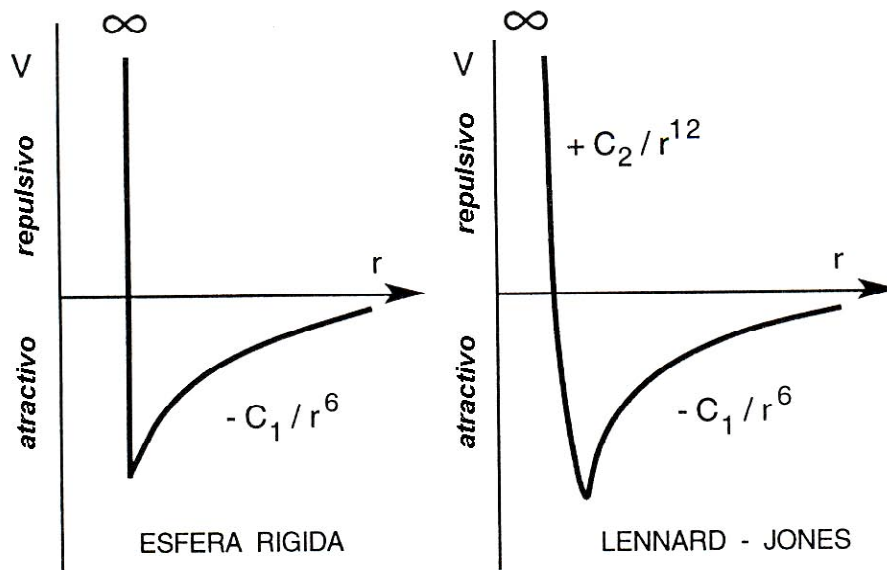


Fig. 4: Modelos de potencial de interacción intermolecular.

3. APLICACION A LOS COLOIDES LIOFOBICOS — TEORIA DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey y Overbeek)

Tanto Derjaguin y Landau en Unión soviética como Vervey y Overbeek en Holanda, desarrollaron en los años 1940 una teoría sobre la estabilidad de los coloides liofóbicos, conocida hoy en día como teoría DLVO por las iniciales de los apellidos de los investigadores mencionados.

La base de la teoría DLVO es la demostración que, por ser aditivas las fuerzas de interacción molecular de Van der Waals, su rango de acción puede extenderse al tamaño coloidal. En cuanto a las fuerzas de repulsión son esencialmente las de repulsión electrostática debido a la presencia de la doble capa eléctrica.

3.1. FUERZAS DE ATRACCION ENTRE PARTICULAS

Cuando dos partículas coloidales (1) y (2) están cerca una de otra, se puede decir que las fuerzas de Van der Waals se aplican a cada par de moléculas de las partículas. Si se suman las contribuciones individuales de las interacciones entre cada molécula de (1) con cada molécula de (2), se obtiene la interacción total (fig. 5).

Sean dv_1 y dv_2 los elementos de volumen en las partículas (1) y (2) situados a distancia r y ρ_1 y ρ_2 el número de moléculas por unidad de volumen. Juntando las tres interacciones atractivas de Van der Waals en la forma $-\beta/r^6$, la energía de interacción atractiva entre los volúmenes elementales es:

$$dV_A = -\beta \rho_1 \rho_2 r^{-6} dv_1 dv_2$$

por integración del efecto a las dos partículas:

$$V_A = -\beta \rho_1 \rho_2 \int \frac{dv_1 dv_2}{r^6} = -\frac{A}{\pi^2} \int \frac{dv_1 dv_2}{r^6}$$

donde A se conoce como la constante de Hamaker.

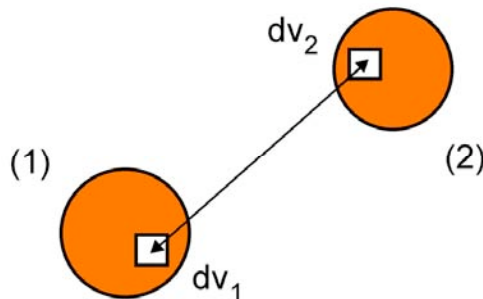


Fig. 5: Cálculo de las interacciones entre dos partículas.

El valor de la integral depende de la geometría de las partículas, y resulta en una función de una distancia característica interparticular.

De la ecuación anterior es obvio que V no depende de la escala, lo que demuestra que la fuerza de interacción de Van der Waals puede aplicarse también a partículas coloidales.

Se sabe que la energía de interacción entre dos moléculas de gas se vuelve perceptible (del orden de kT) cuando su distancia es del orden de su radio. Lo mismo es válido para las partículas coloidales, corroborándose que las interacciones de Van der Waals se extienden al tamaño coloidal.

J. de Boer y H. Hamaker realizaron la integración en varios casos; a continuación se indican algunos resultados.

>>> Placas semi-infinitas a distancia H (por cm^2): $V_A = -\frac{A}{12\pi H^2}$

>>> Placas de espesor e , situadas a distancia H (por cm^2):

$$V_A = \frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H+2e)^2} - \frac{2}{(H+e)^2} \right)$$

que resulta en la primera expresión si la distancia entre las placas H es mucho menor que el espesor de las placas e .

>>> Para dos partículas esféricas de radios a_1 y a_2 , siendo H la menor distancia entre la superficie de las esferas:

$$V_A = -\frac{A}{12} \left(\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + \sqrt{\ln} \frac{x^2 + xy + x}{x + xy + x + y} \right)$$

donde $x = H/2a_1$ y $y = a_2/a_1$. Si $x \ll 1$ y $y = 1$ (esferas iguales muy cercanas), la expresión se simplifica en: $V_A = -aA/12H$.

>>> Para una partícula esférica y una placa semi-infinita a distancia H :

$$V_A = -\frac{A}{12} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x+1} + 2 \ln \frac{x}{x+1} \right)$$

Si $x \ll 1$, se simplifica en $V_A = -aA/6H$

Esta última expresión es particularmente importante, ya que es semejante al modelo adsorción de una molécula sobre una superficie. Aplicada a los coloides, puede dar cuenta del crecimiento de los agregados coloidales.

Las expresiones anteriores se refieren a la atracción entre partículas en el vacío. En la práctica, el medio dispersante es un líquido. Si se usa el índice S para las partículas sólidas y el índice L para el líquido, la constante de Hamaker para tal sistema es:

$$A = A_{SS} + A_{LL} - 2 A_{SL}$$

Las interacciones de London son tales que: $A_{SL} = \sqrt{A_{SS} A_{LL}}$

Por lo tanto: $A = (A_{SS}^{1/2} - A_{LL}^{1/2})^2$

Las interacciones de London involucran una oscilación electromagnética de muy alta frecuencia. Si el tiempo necesario para que la radiación electromagnética viaje de una molécula a la vecina y se devuelva es el mismo orden de magnitud que el período de rotación del dipolo fluctuante, se produce una disminución de la interacción intermolecular, llamado efecto retardador, porque al retorno de la onda, los electrones poseen una configuración menos favorable que a su salida.

En tales condiciones la energía potencial de atracción es menor que la calculada anteriormente. Casimir y Polder han encontrado que la interacción intermolecular es:

$$\bar{V}_{\text{corr}} = \frac{23 h c \alpha^2}{8 \pi r^7} \quad (\text{compare con la fuerza de London})$$

Esta expresión produce en forma general, una energía potencial de atracción entre partículas que decrece una potencia de H más rápidamente que las fórmulas anteriores. Por ejemplo para dos placas semi-infinitas:

$$\bar{V}_{\text{corr}} = - \frac{\pi h c}{1440 H^3}$$

3. 2. FUERZAS REPULSIVAS ENTRE PARTICULAS

Las fuerzas de repulsión entre moléculas actúan a muy corta distancia ($1/r^{12}$) y por lo tanto no tienen efecto sobre las partículas excepto cuando entran “en contacto”, es decir cuando la distancia es del orden del tamaño molecular. Se llaman fuerzas repulsivas estéricas, y son las fuerzas dominantes cuando la distancia entre partículas es esencialmente cero; impiden que haya compenetración de la materia de las partículas en contacto.

En la interfase entre la partícula liofóbica y el solvente se forma una doble capa eléctrica (véase Cuaderno N° 610) compuesta de una capa adsorbida fija y de una capa difusa dentro del solvente. La capa difusa se extiende en el solvente a distancia variable según el sistema, típicamente de 100 - 1000 Å.

La capa difusa posee una carga eléctrica neta que puede resultar en fuerzas no nula. Al acercarse dos partículas, las cargas contenidas en las capas difusas interactúan

(fig. 6) en forma repulsiva. Se calculó que para el acercamiento de dos planos (Cuaderno N° 610) la fuerza repulsiva por unidad de área varía como la exponencial decreciente de la distancia ($H \gg \lambda$). La energía potencial es:

$$V_R = B \frac{\psi_0^2}{\lambda} \exp(-H/\lambda)$$

donde B es una constante, ψ_0 el potencial electrostático de la superficie y λ la longitud de Debye.

Para otras geometrías se obtienen ecuaciones semejantes que incluyen la exponencial decreciente y a veces términos hiperbólicos o logarítmicos.

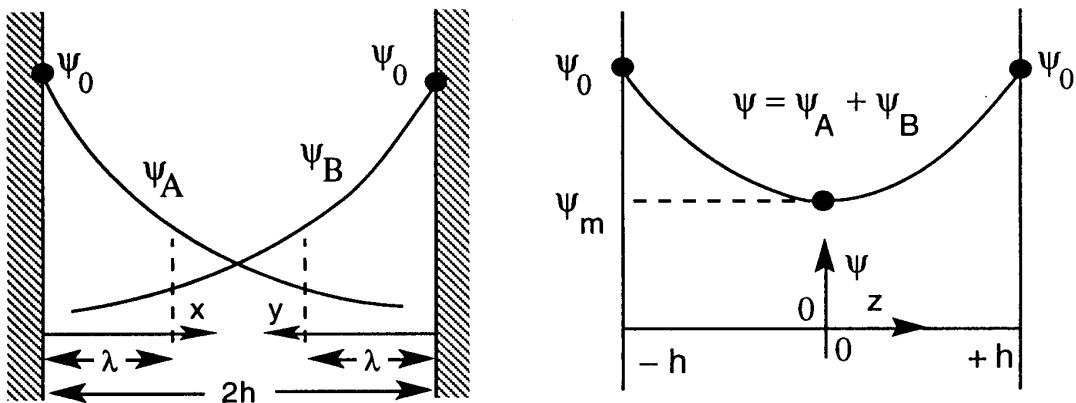


Fig. 6: Repulsión electrostática por solapamiento de las capas difusas.

En todos casos es importante recordar la definición de la longitud de Debye.

$$\lambda^2 = \frac{\epsilon RT}{F^2 \sum C_{i\infty} Z_i^2}$$

donde $C_{i\infty}$ es la concentración en electrolito “i” es la fase líquida y Z_i su valencia. De esta relación se deduce que la longitud de Debye decrece con la concentración de electrolito y con la valencia de los iones.

En consecuencia, el alcance de las fuerzas de repulsión también decrece cuando aumentan la concentración y/o la valencia de los electrolitos presentes, produciéndose una compresión de la doble capa eléctrica.

Otra forma de afectar la fuerza de repulsión es cambiando el potencial electrostático ψ_0 , o más exactamente el potencial de Stern ψ_2 , mediante adsorción de sustancias cargadas como surfactantes iónicos, o por modificación del pH.

3. 3. COMBINACION DE FUERZAS ATRACTIVAS Y REPULSIVAS

Se dispone ahora de los fundamentos para discutir lo que ocurre cuando dos partículas liofóbicas se acercan como consecuencia del movimiento Browniano. La energía potencial total de interacción está dada por la suma de las contribuciones atractivas V_A (Van der Waals) y repulsivas V_R (electrostática):

$$V = V_A + V_R$$

Es importante señalar que existen grandes diferencias en cuanto a la posibilidad que tiene el experimentador de modificar estas fuerzas. Las fuerzas de Van der Waals son prácticamente independientes del solvente, mientras que las fuerzas electrostática repulsivas pueden alterarse considerablemente al cambiar la concentración, la valencia y la naturaleza de los electrolitos.

Por otra parte conviene señalar que las fuerzas de atracción y las fuerzas de repulsión no varía de la misma forma en función de la distancia interparticular (fig. 7).

La fuerza de repulsión electrostática varía como una exponencial decreciente de la distancia, mientras que las fuerzas atractivas de Van der Waals disminuyen en función de una cierta potencia n (1 a 3) de la distancia.

Adicionalmente a distancia esencialmente cero (contacto) las fuerzas de repulsión estéricas actúan como la potencia duodécima de la distancia. Llamando x la distancia entre partículas, se puede decir que:

>>> Para x esencialmente cero (contacto) la fuerza dominante es la repulsión estérica:

$$x^{-12} \gg x^{-n} \quad \text{y} \quad \exp(-x/\lambda)$$

>>> Para x pequeño la fuerza dominante es la atracción de Van der Waals (n de 1 a 3).

$$x^{-n} > \exp(-x/\lambda)$$

>>> Para x mediano, la fuerza dominante puede ser la repulsión electrostática ya que decrece más lentamente que la fuerza de Van der Waals.

$$x^{-n} > \exp(-x/\lambda)$$

>>> Para x grande, de nuevo las fuerzas atractivas de Van der Waals dominan.

$$x^{-n} > \exp(-x/\lambda)$$

La fig. 7 indica la variación relativa de los tres tipos de fuerzas en función de la distancia interparticular. Según la intensidad y la extensión de las fuerzas repulsivas se puede tener un cierto rango de distancia en el cual dominan las fuerzas repulsivas. En tal rango la dispersión coloidal es estable.

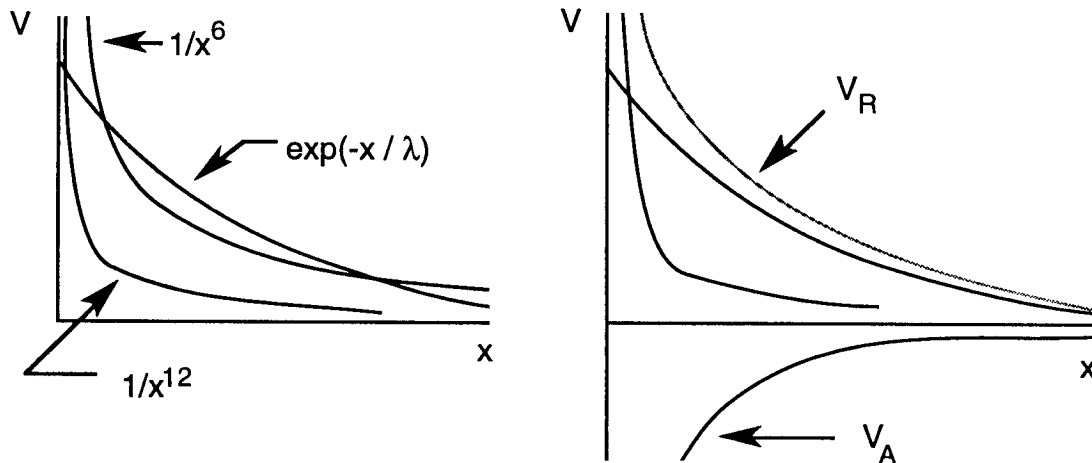


Fig. 7: Variación relativa de los tres tipos de fuerza.

La fuerza repulsiva estérica en $1/r^{12}$ no se considera en la teoría DLVO, pero queda entendido que a distancia muy cerca de cero las fuerzas repulsivas impiden la compenetración de las partículas, y que por lo tanto la energía potencial se torna siempre positiva después de entrar en contacto las partículas.

La suma algebraica de las energía atractiva (Van der Waals) y repulsiva (electrostática) resulta en una energía potencial de interacción ilustrada en la fig. 8.

Tal potencial puede obtenerse, al combinar por ejemplo las fuerzas atractiva y repulsiva calculadas para dos placas planas semi-infinitas:

$$V_A = -\frac{A}{12 \pi x^2}$$

$$V_R = \frac{B \psi_o^2}{\lambda} \exp(-x/\lambda)$$

Según la importancia relativa de las fuerzas de repulsión y de atracción, es decir más que todo según la intensidad (ψ_o) y la extensión (λ) de la doble capa eléctrica, se obtienen las curvas 1, 2, 3, ó 4 de la fig. 8.

>>> Caso 1: Las fuerzas de repulsión son muy débiles, por ejemplo porque λ es muy pequeño o ψ_o es muy bajo. En tal caso las fuerzas de atracción dominan a cualquier distancia. Dos partículas se acercarán espontáneamente hasta llegar a la distancia de contacto (véase ampliación, fig. 8 izq.) en la cual las fuerzas estéricas impiden la compenetración. En tal caso se produce espontáneamente lo que se llama la aglomeración o coagulación de las partículas coloidales.

>>> Caso 3 y 4: Las fuerzas de repulsión dominan, incluso a gran distancia; para poder aglomerarse, las partículas deberán acercarse con una energía cinética suficiente para vencer la barrera representada por la altura del máximo V_m .

En el caso 4 la barrera es considerablemente mayor que la energía cinética impartida por el movimiento Browniano y la dispersión coloidal será estable.

En el caso 3 puede ser que una cierta proporción de las partículas poseen una energía cinética suficiente para vencer la barrera de potencial y aglomerarse, dependiendo de los casos.

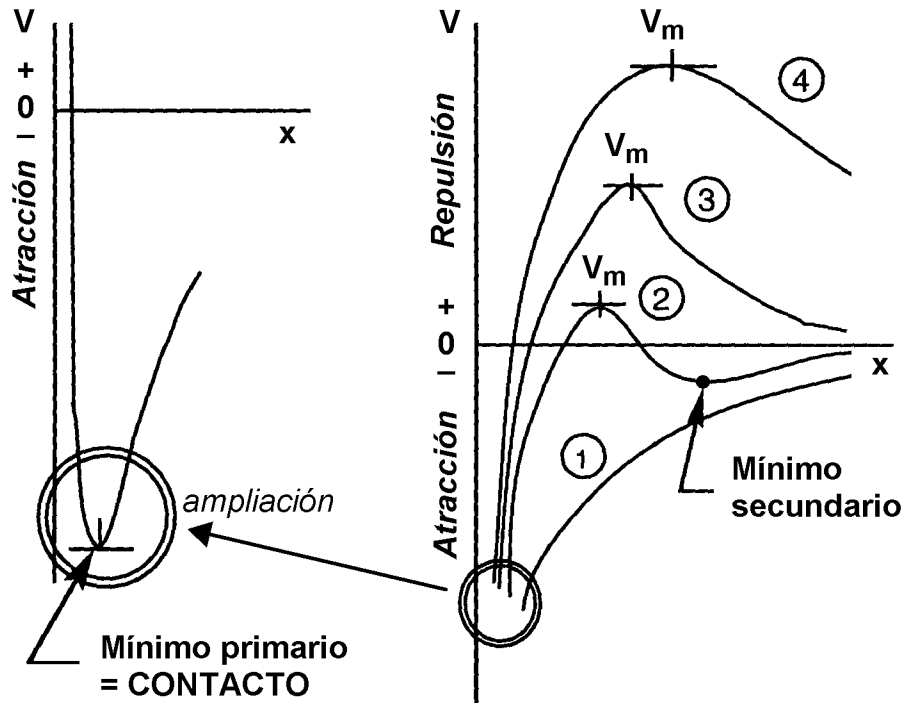


Fig. 8: Potencial total de la interacción en función de la distancia.

>>> Caso 2: Además de las características del caso 3 en lo que se refiere a la barrera energética que representa el máximo, este caso presenta un mínimo secundario cuyas características son las siguientes: gran distancia interparticular, mínimo poco profundo, por lo tanto poca estabilidad.

En este mínimo secundario se tiene un sistema llamado floculado, poco estable pero de muy fácil obtención. En muchos casos la profundidad de este mínimo no es suficiente frente a las fuerzas de agitación del movimiento Browniano.

Cuando existe un mínimo secundario, se hace la diferencia entre la floculación a gran distancia y la aglomeración o coagulación que corresponde al mínimo profundo (estable) y situado a pequeña distancia, esencialmente al contacto. En muchos casos sin embargo se habla de floculación para ambos estados.

Las fig. 9 y 10 indican la influencia de diferentes variables sobre la forma de la energía potencial para una constante de Hamaker $A = 10^{-12}$ erg. Está claro que un aumento de la concentración del electrolito, o de la valencia del electrolito puede afectar suficientemente la longitud de Debye para pasar de un caso de dispersión estable (3, 4) al caso de una dispersión inestable (1).

La concentración de electrolito necesaria para producir la floculación (cambio caso 2 ---> caso 1) es la concentración para la cual desaparece el máximo de V . Típicamente esta concentración C_f es tal que:

$$C_f Z^6 = 8 \cdot 10^{-36} [\text{th}(ZF\psi_0/4RT)]^4/A^2$$

en mmol/l si la constante de Hamaker se expresa en joules. Para un potencial de superficie alto, la tangente hiperbólica $\text{th}(\cdot) = 1$, $A = 2 \cdot 10^{-19}$ J, $Z = 1$, y se obtiene $C_f = 200$ mmol/l.

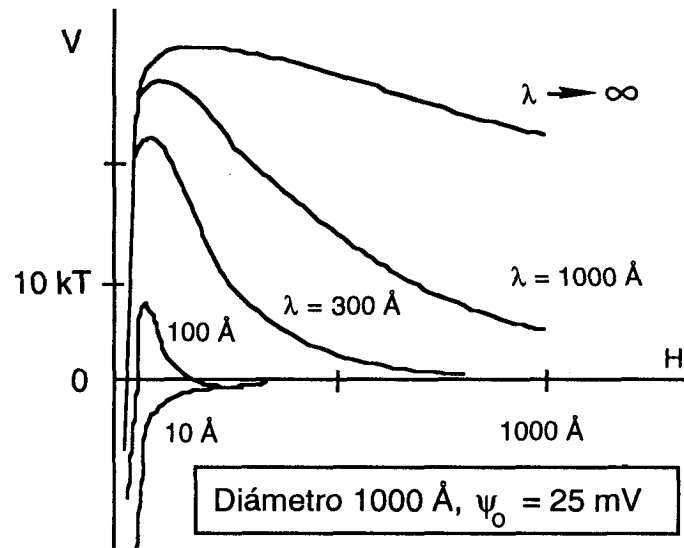


Fig 9: Energía potencial de interacción en función de λ para dos esferas.

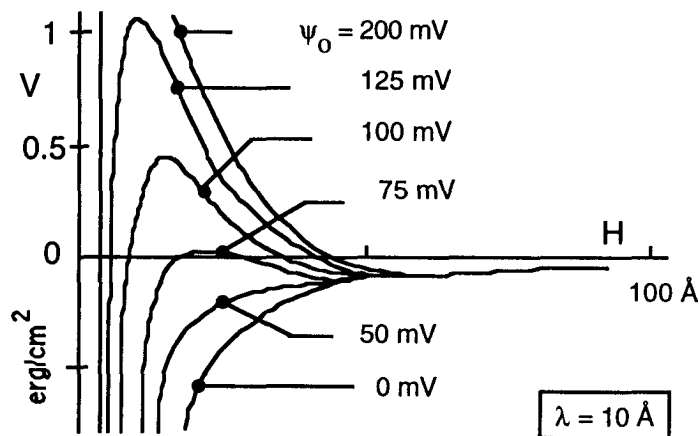


Fig. 10: Energía potencial de interacción en función de ψ_0 para dos placas.

Es obvio por la relación anterior, que la valencia del electrolito tiene un efecto considerable sobre la concentración de floculación (Regla de Schuze-Hardy).

Otro factor importante en el potencial de superficie ψ_0 . Si es demasiado débil (por ejemplo 20 mV), las fuerzas atractivas dominan y la dispersión coloidal es inestable.

La acción de ciertos electrolitos susceptibles de adsorberse, tales como los surfactantes iónicos, es interesante. Para ilustrarla se tomará el caso de una dispersión de partículas con cargas superficiales negativas y de un surfactante catiónico, cuyo ión anfífilo está cargado positivamente.

En ausencia de surfactante, el potencial de superficie es suficientemente grande (y negativo) para resultar en una dispersión estable.

Al aumentar la concentración del surfactante catiónico, este se adsorbe cada vez más en la interfase y por lo tanto reduce el potencial (negativo) de superficie, hasta el punto (de carga cero) en el cual no hay carga superficial, resultando en una dispersión inestable. Al seguir aumentando la concentración de surfactante catiónico, la adsorción aumenta, y se observa un potencial de superficie creciente, pero ésta vez positivo. Para cierto valor el aumento del potencial es suficiente para compensar la compresión de la doble capa debido al aumento de concentración electrolítica, y la dispersión es nuevamente estable.

La interpretación de éste fenómeno se basa sobre la influencia de la concentración del surfactante catiónico sobre los diferentes términos de la energía potencial de repulsión electrostática.

4. CINETICA DE FLOCULACION

4.1. MOVIMIENTO BROWNIANO Y DIFUSION

La ecuación de Fick o primera ley de la difusión representa el comportamiento macroscópico de un conjunto de moléculas sometidas a la agitación térmica.

El movimiento Browniano es consecuencia de la agitación térmica y puede también considerarse como un desplazamiento al azar de las partículas. El modelo de marcha al azar resulta en una distribución binomial que, después de un cierto número de etapas tiende a la distribución normal, lo cual es el resultado obtenido en un proceso difusional.

La idea de base de la teoría de coagulación de Von Smoluchowski es la cinética de las reacciones en fase gaseosa. El desplazamiento de las partículas se efectúa según la ecuación de la difusión, y la coagulación se produce cuando hay colisión (coagulación rápida) o solo para un cierto porcentaje de las colisiones (coagulación lenta).

4.2. COAGULACION RAPIDA

Se toma una partícula de referencia y se supone que al colidir cualquier partícula con la de referencia, la coagulación se produce reduciendo así el número de partículas individuales de una unidad. La partícula de referencia actúa por lo tanto como un pozo en el cual desaparece la partícula que colide (en cuanto a entidad separada).

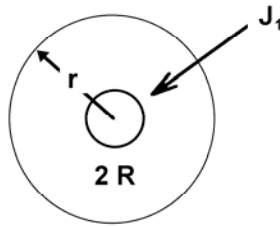


Fig. 11

Se toma como marco la geometría esférica y se escribe la ley de Fick para el flujo de partículas por unidad de área que cruza una esfera de radio r alrededor de la partícula de referencia:

$$\frac{J_1}{4 \pi r^2} = - D \frac{dN}{dr}$$

donde N es la concentración de partículas por unidad de volumen y D el coeficiente de difusión.

En régimen estacionario J_1 es el número de partículas que en cada unidad de tiempo pierden su individualidad por colisión con la partícula de referencia. Por otra parte J_1 es el número neto de partícula que por unidad de tiempo penetra en cualquier esfera centrada en la partícula de referencia.

La distancia mínima entre el centro de la partícula de referencia y cualquier partícula es la suma de los radios, llamado radio de menor acercamiento R .

En $r = R$ las partículas incidentes pierden su individualidad y por lo tanto $N(r = R) = 0$. A gran distancia de la partícula de referencia, se tiene el estado inicial del sistema $N(r = \infty) = N_0$. Integrando la relación anterior se obtiene:

$$J_1 = - 4 \pi D R N_0$$

La velocidad de coagulación rápida v_{rap} es el producto de la frecuencia de colisión (J_1) por el número de partículas de referencia (N):

$$v_{rap} = \frac{dN}{dt} = - 4 \pi D R N^2$$

Si las partículas son iguales y de radio a , la distancia de mínimo acercamiento es $R = 2a$. En el cálculo anterior se supuso que la partícula de referencia estaba fija, y que era la partícula que la colodía que se movía. En realidad se mueven las dos con movimientos Browniano, y para tenerlo en cuenta se debe duplicar el coeficiente D :

$$\frac{dN}{dt} = - 16 \pi D a N^2$$

El proceso de coagulación rápida es por lo tanto equivalente a una cinética de segundo orden:

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = \frac{t}{\tau} \quad \text{con } \tau = 16 \pi D a$$

Smoluchowski supuso luego que además de las colisiones entre las partículas individuales, podrían existir colisiones entre agragados de partículas. El cálculo llega a la misma expresión de velocidad de coagulación con $\tau = 8 \pi D a$.

4.3. COAGULACION LENTA

Para dar cuenta del caso general Smoluchowski introdujo un factor de eficiencia que da cuenta de la fracción de las colisiones que resultan en una coagulación. El cálculo es idéntico con un factor de eficiencia multiplicativo en τ .

Fuchs consideró que hay una resistencia al flujo de partículas dado por la ecuación de Fick:

$$\frac{J_2}{4 \pi r^2} = -D \frac{dN}{dr} + \text{resistencia}$$

Escribió la resistencia como la fricción debida a una fuerza expresada por el gradiente de un potencial (por analogía con la gravedad en la ultracentrifugación), usando el potencial de interacción entre partículas V visto en la teoría DLVO:

$$\text{Fricción debida a la fuerza:} \quad \frac{1}{f} \frac{dV}{dr}$$

$$\text{Flujo de partículas frenadas:} \quad \frac{N}{f} \frac{dV}{dr}$$

$$\text{Flujo a través la esfera de radio } r: \quad 4 \pi r^2 \frac{N}{f} \frac{dV}{dr}$$

$$\text{Flujo total:} \quad J_2 = -4 \pi r^2 D \frac{dN}{dr} - 4 \pi r^2 \frac{N}{f} \frac{dV}{dr}$$

El factor de fricción es tal que $1/f = D/kT$ y el coeficiente de difusión debe duplicarse para tener cuenta del hecho de que la partícula de referencia también se mueve.

$$\frac{dN}{dr} + \frac{N}{kT} \frac{dV}{dr} = - \frac{J_2}{8 \pi r^2 D}$$

La solución de esta ecuación está dada por:

$$N \exp(V/kT) = - \int \exp(V/kT) \frac{J_2}{8 \pi D} \cdot \frac{dr}{r^2} + \text{constante}$$

en $r = \infty$, $N = N_0$ y $V = 0$; en $r = 2a$, $N = 0$.

Por lo tanto:
$$N_0 = -\frac{J_2}{8\pi D} \int_{2a}^{\infty} \exp(V/kT) \frac{dx}{x^2}$$

La velocidad de coagulación lenta v_{lenta} es el producto de la frecuencia de colisión (J_2) por el número de partículas de referencia (N). Es también un proceso de segundo orden.

$$v_{lenta} = \frac{dN}{dt} = -8\pi D N^2 / \int_{2a}^{\infty} \exp(V/kT) \frac{dx}{x^2} = v_{rap} / W$$

donde:

$$W = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(V/kT) \frac{dx}{x^2}$$

El factor de retardo W depende de la forma de la energía potencial V , y en particular de la altura de la barrera del potencial (véase fig. 12). Es aproximadamente proporcional a $\exp(V_m/kT)$.

Se vió anteriormente que el aumento de la concentración de electrolito producía una compresión de la doble capa eléctrica y como consecuencia una reducción de las fuerzas repulsivas. La experiencia muestra que el logaritmo del factor de retardo $\log W$ decrece linealmente con el logaritmo de la concentración en electrolito, hasta llegar a $\log W = 0$ para cierta concentración, llamada concentración de floculación, a la cual el proceso se efectúa según el mecanismo de coagulación rápida (fig. 13).

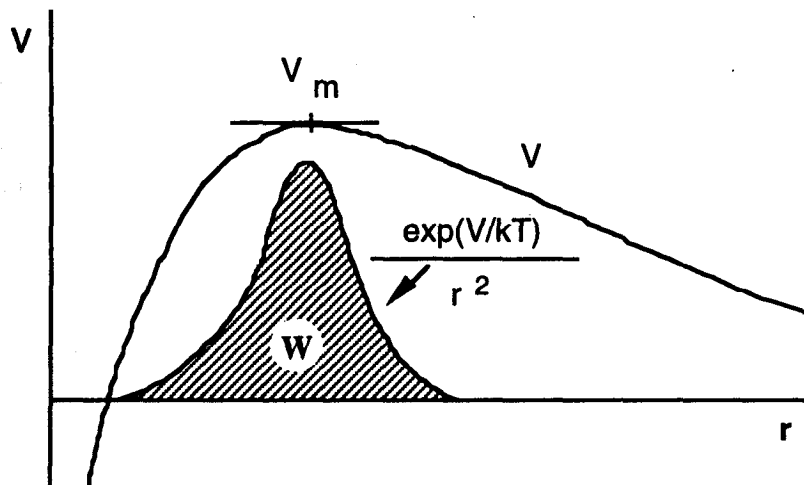


Fig. 12: Energía potencial de interacción y $\exp(V/kT)/r^2$ para dos partículas esféricas, en función de la distancia. El factor de retardo W es proporcional al área sombreada.

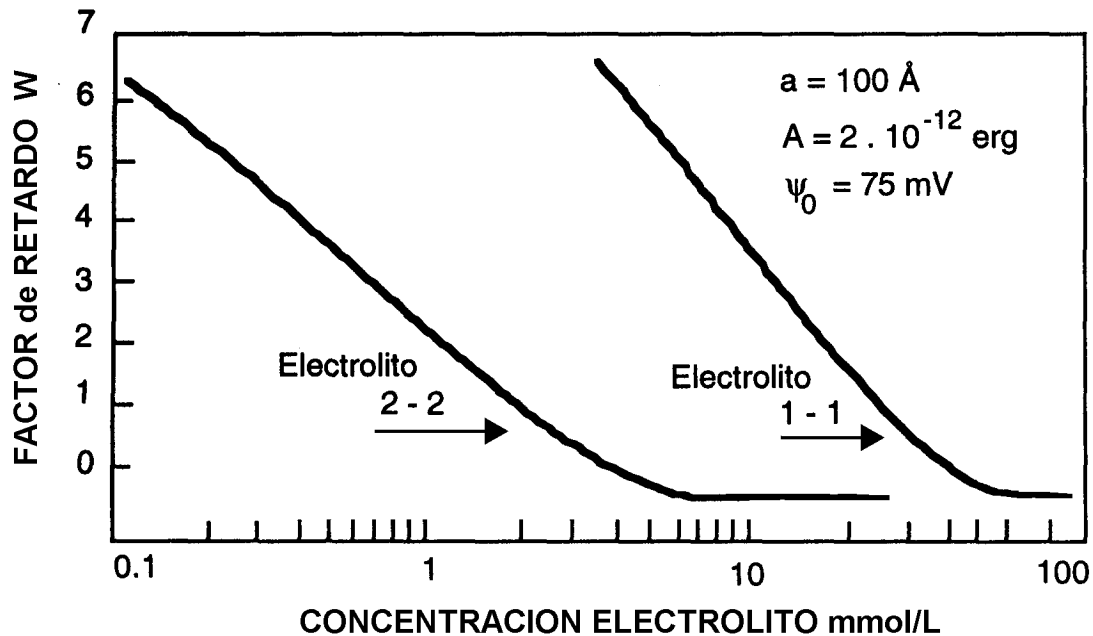


Fig. 13: Factor de retardo en función de la concentración de electrolito.

4.4. INFLUENCIA DE EFECTOS EXTERNOS.

Si se agita una dispersión de partículas, o si se centrifuga, las partículas colidirán como consecuencia del movimiento al cual están sometidas (diferente del Browniano).

También se obtiene un proceso de segundo orden pero con una velocidad de colisión y por lo tanto de coagulación diferente.

En presencia de cizallamiento la velocidad de coagulación es mayor para partículas de diámetro superior a algunas micras, pero no cambia para partículas pequeñas.

Eso explica porque la agitación acelera la coagulación solo después de un cierto tiempo.

REFERENCIAS

- (1) Hiemienz P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. M. Dekker (1977)
- (2) Overbeek J., *Colloid and Surface Chemistry - A self Study Subject*, MIT (1972)
- (3) Salager J. L., *Doble Capa Eléctrica Interfacial*, Cuaderno FIRP N° 610 (1987)
- (4) Adamson A. W., Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Ed. Wiley (1997)
- (5) Mysels K. J., *Introduction to Colloid Chemistry*, Wiley - Interscience (1959)
- (6) Myers D., *Surfaces, Interfaces and Colloids - Principles and applications*, 2nd Ed. Wiley 1999

Texto: Teorías relativa a la estabilidad de coloides liofóbicos
Autor: Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP S614A
Versión #3 (2007)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del autor o del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
e-mail: firp@ula.ve
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
www.firp.ula.ve