



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
LICENCIATURA EN FÍSICA

Efecto de la Fuerza Iónica Sobre la Estabilidad Coloidal de Nanopartículas de SiO_2 en soluciones acuosas

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA

Hugo Avalos Sánchez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. César Márquez Beltrán

PUEBLA, PUE.

NOVIEMBRE 2018

Dedicatoria

A mis padres que amo tanto y me han ayudado siempre.

Agradecimientos

Gracias a mi amigo Ivan que me ayudo con durante el avance de mis experimentos

También agradezco al Dr. César Márquez Beltrán por su ayuda en todo momento para realizar este trabajo.

Especial reconocimiento merece el interés mostrado por mi trabajo y las sugerencias recibidas de los profesores miembros del jurado.

**Efecto de la fuerza iónica sobre la estabilidad
coloidal de nanopartículas de SiO_2 en
soluciones acuosas**

Hugo Avalos Sánchez

Noviembre 2018

Índice general

Resumen	VI
Objetivos	VII
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Coloides	4
2.2. Modelo de la doble capa eléctrica	6
2.3. Teoría DLVO.....	9
2.4. Fenómenos de agregación	11
2.4.1. Situación simétrica.....	12
2.4.2. Situación asimétrica.....	13
2.4.3. Homoagregación.....	16
2.4.4. Heteroagregación.....	21
2.5. Aplicación de la teoría de DLVO.....	23
3. Metodología	30
3.1. Materiales.....	30
3.2. Preparación de las nanopartículas de SiO_2	30
3.3. Preparación de las Soluciones Coloidales	31
3.4. Dispersión de Luz Dinámica.....	32
3.5. Potencial Z.....	33
3.6. Fuerza atómica microscópica - AFM.....	35
4. Resultados	37
4.1. Estabilidad e Inestabilidad Coloidal	37
4.2. Carga superficial de las NPs SiO_2	45

4.3. Cambio del potencial Z con respecto al tiempo.....	48
4.4. Estimación de la fuerza DLVO del sistema.....	50
5. Conclusión	54
Apéndices	56
Apéndice A. Longitud de Debye	57
Apéndice B. Hamaker	59
Bibliografía	61

Resumen

En este trabajo de tesis se estudió la influencia del incremento de la concentración de sal (o aumento de la fuerza iónica) sobre la estabilidad coloidal de nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) dispersas en soluciones acuosas. Primeramente, se realizó la síntesis de SiO_2 por medio del método de STÖBER. El tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas se midieron por experimentos de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y microscopía de fuerza atómica. Posteriormente se midió la movilidad electroforética para estimar el valor del potencial z (ζ) de las partículas, propiedad relacionada con la densidad de carga superficial de coloides. Una vez caracterizado el sistema se llevó a cabo una metodología para cambiar las propiedades físicas químicas de la solución acuosa que contiene las nanopartículas de SiO_2 , con el objeto de analizar la estabilidad coloidal. Se procedió a cambiar sistemáticamente la concentración de una sal monovalente (NaCl) en la solución acuosa donde se encontraban las nanopartículas de SiO_2 . Fenómenos de apantallamiento involucrados en el sistema, debido al aumento de la fuerza iónica (NaCl), generan agregaciones de las nanopartículas así como la disminución del valor en ζ . El análisis de los resultados experimentales obtenidos por este trabajo determinarán la concentración crítica de NaCl (CCs) que da lugar a la inestabilidad coloidal en el sistema. Con el objeto de comprender los mecanismos de interacción de partículas coloidales y relacionarlo con la estabilidad coloidal, se estudiaron conceptos tales como la doble capa eléctrica (DCE) en sustratos cargados y la teoría de Derjaguin, Verwey, Landau and Overbeek (DLVO). Por último se estimó la interacción entre dos partículas de SiO_2 a diferentes concentraciones de sal usando DLVO y DCE con algunos parámetros experimentales obtenidos en este trabajo de tesis.

Palabras clave: Física de Materiales, Nanopartícula, Potencial Z, Estabilidad Coloidal, Teoría DLVO, Dióxido de Silicio.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar el efecto de la concentración de una sal monovalente (NaCl) sobre la estabilidad coloidal de nanopartículas de SiO₂ dispersas en soluciones acuosas.

Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas de SiO₂ usando el método de STÖBER.
- Determinar el diámetro de las nanopartículas contenidas en soluciones acuosas por medio de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y por microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Determinar el potencial Z de las nanopartículas contenidas en soluciones acuosas.
- Estudiar el cambio en el diámetro hidrodinámico y potencial Z (ζ) por medio de experimentos de dispersión de luz dinámica y movilidad electroforética, respectivamente, en función del tiempo y del aumento de la concentración de NaCl (0.001, 0.005, 0.01, 0.05, y 0.1 Molar).
- Relacionar el fenómeno de estabilidad coloidal con la interacción entre dos partículas de SiO₂ usando conceptos de la doble capa eléctrica (DCE) y teoría DLVO.
- Determinación la concentración crítica de sal (CCs) que da lugar a la inestabilidad coloidal en el sistema.

Capítulo 1

Introducción

El término coloide se refiere a una dispersión de partículas, usualmente con dimensiones desde 1 nanómetro hasta 10 micrómetros, en un medio acuoso o gaseoso [1]. Sistemas que se consideran coloides son aerosoles, polvos, dispersiones de pigmentos, emulsiones y espumas. Diferentes fuerzas son las que gobiernan un sistema coloidal que pueden mantenerlas estables (dispersas) o inestables (formación de agregados), y las fuerzas más comunes en soluciones acuosas son Van der Waals, electrostática, estéricas, hidrofóbicas, hidratación o solvatación entre otras [2].

Entre las teorías más importantes que explican la (*in*)estabilidad de dispersiones coloidales se encuentra la teoría desarrollada por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, llamada (*DLVO*) que involucra interacciones coulombianas (repulsivas) y Van der Waals (atractivas); sin embargo otras fuerzas de naturaleza diferente pueden estar involucradas y jugar entonces un rol importante en la (*in*)estabilidad de dispersiones coloidales y son comúnmente llamadas fuerzas NO-DLVO [3].

Por otro lado, el análisis de la estabilidad coloidal en la escala nanométrica es de gran importancia en biomedicina [4]; de hecho en las últimas décadas se están llevando a cabo tratamientos médicos en diferentes tipos de enfermedades (cancerígenas en su mayoría) a nivel local, es decir, se introducen fármacos hacia un blanco específico por medio de nanovehículos o nanotransportadores donde uno de los objetivos es la de controlar o evitar agregados y aglomeraciones, de no hacerlo entonces las nanopartículas que contiene el fármaco podrían precipitar separándose de la solución acuosa obteniendo así dos fases continuas (sólida y líquida). Esto llevaría a una muy pobre aceptación del medicamento en el blanco específico haciendo ineficiente el

tratamiento farmacológico.

El desarrollo de la nanotecnología ha permitido diseñar nanomateriales avanzados, un ejemplo de esto es la fabricación de nanodispositivos electrónicos que tienen un alto rendimiento, como por ejemplo los últimos procesadores para computadoras. Los materiales inorgánicos son particularmente atractivos como piezas de construcción para tales propósitos. Las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas, pueden ser moduladas (o modificadas cambiando tanto el tamaño de la nanopartícula, así como la morfología, o simplemente alterando físicamente las superficies nanoestructuradas [5,6].

Sin embargo, uno de los problemas principales en la elaboración de materiales nanoestructurados es no contar con un control sobre algunos parámetros experimentales que afectan la homogeneidad de los nanomateriales en el proceso de la síntesis [7]. Esfuerzos importantes en esta línea se están realizando para desarrollar métodos simples y reproducibles que sean capaces de generar partículas con un mismo tamaño (monodispersas) en pequeñas y grandes cantidades basados en la físico-química coloidal.

Otro aspecto fundamental en la elaboración de nanoestructuras es la relacionada con la funcionalización o el recubrimiento de la superficie de las nanopartículas, ya que con esto se pretende mitigar (o atenuar) la degradación del material para que sus propiedades fisicoquímicas se mantengan estables, es decir conservar el tamaño, la morfología y la estructura química conforme pasa el tiempo.

Sin embargo, hasta el momento solamente SiO_2 (sílice o dióxido de silicio) y algunos polímeros son sintetizados con un muy bajo índice de polidispersidad en su distribución de tamaños o de composición química, respectivamente. Un valor pequeño del índice de polidispersidad está relacionado con la obtención de partículas monodispersas, es decir, aquellas partículas que tienen prácticamente el mismo tamaño. Kolbe fue el primero en encontrar la formación de partículas esféricas de SiO_2 a través de la hidrólisis y condensación del tetraetilortosilicato en una solución de agua/alcohol utilizando el hidróxido de amonio como sistema catalizador [8]. Algunos años más tarde, Stöber preparó partículas de sílice monodispersas en condiciones de crecimiento controladas a una escala micrométrica [9]. Aunque el método de Stöber ha sido una de las rutas más simples y eficaces para generar esferas monodispersas de SiO_2 , todavía existen algunos problemas que se tienen que resolver sobre todo para controlar el diámetro y morfología de las partículas.

Como se describió anteriormente, las partículas coloidales están sujetas a

interacciones atractivas y repulsivas, que mantienen a un sistema coloidal ya sea estable o inestable. Cuando partículas nanométricas están en agua el movimiento Browniano produce que las partículas se desplacen aleatoriamente y colisionen entre las partículas podrían generarse, por ejemplo las fuerzas de atracción predominan, las partículas se aglomeraran (*inestabilidad coloidal*) después de la colisión. En caso contrario, si las fuerzas de repulsión predominan las partículas permanecen separadas después de la colisión (*estabilidad coloidal*).

En este trabajo de tesis se utilizó el método de Stöber para la obtención de partículas de óxido de sílice en la región submicrométrica. Para el análisis de la estabilidad coloidal de estas partículas contenidas en un sistema acuoso se añadió una sal monovalente que produce un efecto de apantallamiento en la interacción entre las partículas cargadas de SiO₂. Se usaron las técnicas experimentales de AFM y dispersión de luz dinámica [10,11] y movilidad electroforética [12,13] para evaluar los cambios de inestabilidad del sistema coloidal. Por último, de los valores experimentales obtenidos, se estimó la interacción entre las partículas usando tanto la DCE y teoría de DLVO.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Coloides

Las sustancias puras son difíciles de encontrar en la naturaleza, por lo general se encuentran en mezclas, sistemas que contienen más de una componente (o compuestos). En fisicoquímica las mezclas de componentes en sistemas acuosos son llamados disoluciones y son sistemas termodinámicamente estables, es decir, sistemas que se encuentran en un estado de menor energía que en el de sus componentes por separado. Además, una disolución binaria se caracteriza por un disolvente (normalmente el componente de mayor proporción) y un soluto (componente de menor proporción). En la mayor parte de los casos el soluto está constituido por moléculas con tamaños inferiores a 1 nm. Si bien se les llama solutos aquellos compuestos por macromoléculas, tales como proteínas, polisacáridos, polímeros sintéticos, etc, presentan comportamientos específicos que les confieren ciertas particularidades, a este tipo de disoluciones se les consideran más bien como un tipo especial de sistemas dispersos o sistemas coloidales [14].

Los sistemas coloidales son sistemas de, al menos, dos fases, una de ellas finamente dividida en pequeñas partículas (fase dispersa, fase discontinua) a las que rodea completamente la otra sustancia (fase dispersante, medio de dispersión, fase continua). La cuestión fundamental en todo esto es: ¿Qué significa finamente dividida?. Resulta, como se verá, que estos sistemas presentan propiedades claramente de carácter coloidal cuando las dimensiones de la fase dispersa se encuentran en el margen de 1 nm a 1000 nm ($1\mu\text{m}$), es decir entre la millonésima y la mil millonésima parte de metro. Naturalmente

estos límites no son estrictos, ya que en algunos casos el tamaño es mayor (emulsiones, lodos, aerosoles, neblina, etc), pero dan una medida bastante ajustada del tamaño.

La palabra coloide fue acuñada por Graham (1805-1869) en 1861, ya que se basa en la propiedad de que las dispersiones de este tipo de sustancias no pasan los filtros habituales [15]. Una subdivisión de los coloides los clasifica en liófilos y liófilos, -si el medio de dispersión es agua (como ocurre en la mayor parte de los casos) se les conoce como hidrófobos e hidrófilos- dependiendo de si la partícula interacciona repulsiva o atractivamente, respectivamente, con el medio dispersante. Como ejemplos familiares de coloides podemos citar los siguientes: nieblas, humos, smog, que son dispersiones de finas partículas en un medio de dispersión gaseoso, o aerosoles; leche, una dispersión de finas gotas de grasa en agua, o emulsión; pinturas, lodos, dispersiones de finas partículas sólidas en un medio líquido (aceite o agua), o soles o suspensiones coloidales; gelatinas, dispersiones de macromoléculas en líquido, o geles; ópalo, rubí, vidrios coloreados (medievales, sobre todo), que son dispersiones de partículas de sílice en una matriz sólida, o dispersiones de oro en vidrio, son dispersiones sólidas; las llamadas emulsiones fotográficas son dispersiones de haluros de plata en un gel, es decir, son coloides en un coloide. Como coloides de asociación se conocen los agregados que se forman a partir de moléculas de jabón, sales de ácidos grasos de cadena larga o de detergentes, llamadas, en general, sustancias tensioactivas.

Los agregados compuestos por tensoactivos reciben el nombre de micelas. Las disoluciones de sustancias tensioactivas pueden, por agitación, incorporar aire (gas) atrapado en forma de burbujas, lo cual constituye otra forma de coloides, las espumas [16]. En este caso es una sola dimensión, el espesor de las películas que separan las burbujas, la que cae en el margen de tamaños coloidales. Algunas sustancias que tienen una estructura molecular rígida pueden formar estructuras muy organizadas que se conocen con el nombre de cristales líquidos. Cuando la sustancia dispersa adopta formas fibrosas (hilos, cabellos, filamentos, flagelos etc) el comportamiento es también de tipo coloidal. En este caso son dos de las tres dimensiones, las que entran en el margen de tamaños coloidales. Estos ejemplos ilustrativos pueden ser calificados de sistemas coloidales simples, en los que puede hacerse una clara distinción entre la fase dispersa y el medio de dispersión. Hay, sin embargo, otra familia de coloides más complejos, los sistemas coloidales reticulares, en los que esta distinción es prácticamente imposible, ya que ambas fases están constituidas por redes entrelazadas. Sólidos porosos, vidrios compuestos, muchos geles y

cremas, son de este tipo. Hay además otros coloides complejos, tal como los denominados coloides múltiples, en los que pueden coexistir tres fases o más, en las que una suele ser el medio de dispersión y las otras son fases dispersas finamente divididas. Un ejemplo puede ser un sólido poroso impregnado de un vapor condensado en equilibrio con el líquido, estando ambos, líquido y vapor, finamente divididos (rocas bituminosas). De la misma manera puede hablarse de emulsiones múltiples en las que hay gotas de agua dispersadas en gotas de aceite que a su vez están dispersadas en agua. De interés especial dentro de los coloides múltiples son los denominados biocoloides: sangre, tejido óseo, tejido muscular, cartílago, etc.

En la siguiente sección se describirán coloides cargados en medios acuosos, explicando un fenómeno conocido como la doble capa eléctrica.

2.2. Modelo de la doble capa eléctrica

Se usa el modelo de la doble capa eléctrica para describir la nube iónica en la proximidad de un coloide cargado y para explicar las interacciones entre coloides [3,5]. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son distribuidas en la solución acuosa.

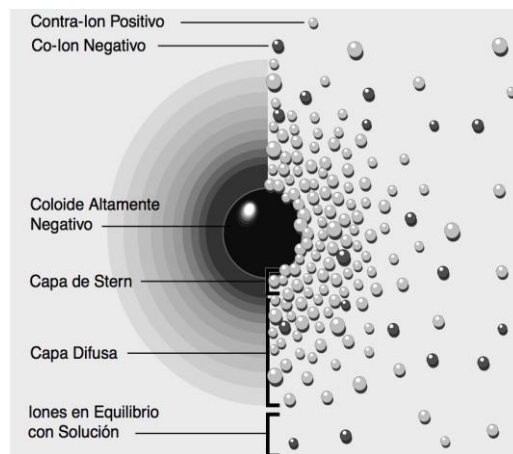


Figura 2.1: Descripción esquemática de la doble capa eléctrica

La parte izquierda en la Figura 2.1, muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones

positivos y negativos alrededor del coloide cargado. Inicialmente el coloide negativo atrae algunos iones positivos que lo lleven a la formación de una rígida capa adyacente alrededor de la superficie coloidal; esta capa de contraiones es llamada la capa de Stern.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contraiones, éstos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye exponencialmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución [17].

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados coiones de igual carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos forman la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución, y la magnitud o alcance de esta nube iónica es la longitud de Debye, el cual será discutida en las siguientes secciones.

La Distribución de la densidad de iones en la capa difusa se muestra en las figuras 2.2 y 2.3. La primera muestra la variación en la concentración de iones positivos y negativos con la distancia de un coloide negativo, la segunda el efecto neto, esto es, la diferencia en la densidad de carga positiva y negativa.

La distribución espacial de carga está localmente descrita por ley de Boltzmann: ($\rho_{\pm} \sim e^{\mp\psi}$)

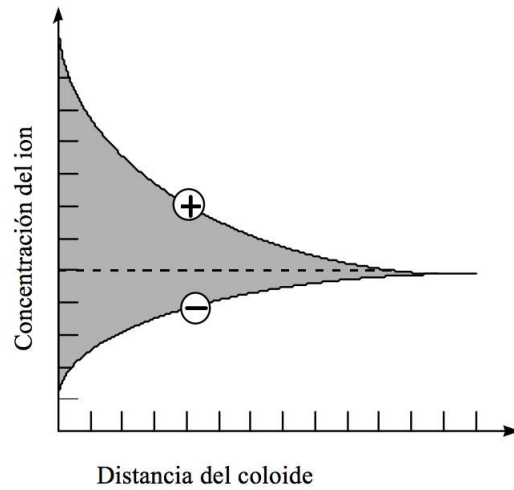


Figura 2.2: Distribución de la concentración de iones positivas y negativas en solución acuosa teniendo sustratos negativos y positivos, respectivamente.

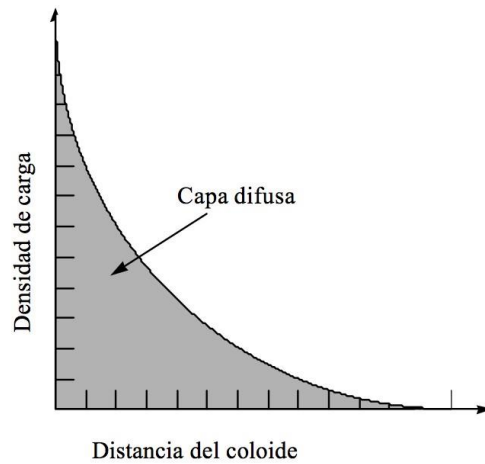


Figura 2.3: Variación en la densidad de carga

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene su valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

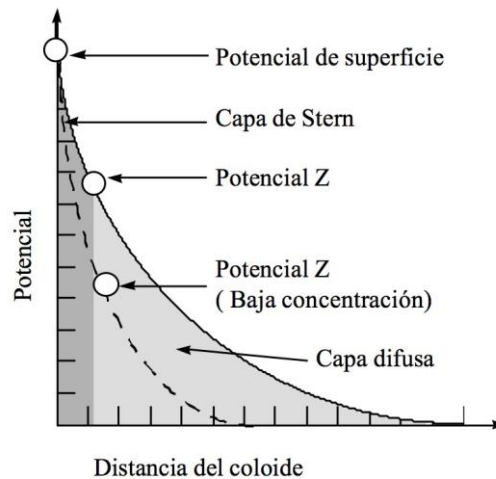


Figura 2.4: Variación del potencial de la superficie de un coloide cargado

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern, y es conocido como el potencial Z (ζ) siendo una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. La relación entre ζ y el potencial de superficie depende de la concentración de iones en la solución. Así, en el agua, la doble capa hace que ζ sea una buena aproximación del potencial de superficie.

2.3. Teoría DLVO

Derjaguin, Verwey, Landau and Overbeek desarrollaron una teoría en 1940, la teoría DLVO, que explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o a permanecer separados[2]. Esta teoría también sugiere que la estabilidad de la partícula en una solución depende de la función de energía potencial total V_T .

$$V_T = V_S + V_R + V_A \quad (2.1)$$

En donde V_T se reconoce como el equilibrio entre varias contribuciones y V_S es la energía potencial debido al solvente, por lo general su contribución se hace en los últimos nanómetros de separación. La información más importante en la ecuación 2.1 es el equilibrio entre V_A y V_R estas son las contribuciones atractivas y repulsivas respectivamente. Estos factores son más

grandes y operan a distancias mucho más grandes.

$$V_A = - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (2.2)$$

donde A es la constante de Hamaker y h es la separación de partículas. El potencial de repulsión V_R es una función mucho más compleja.

$$V_R = 2a\pi u \varphi^2 e^{-\kappa h} \quad (2.3)$$

donde a es el radio de la partícula, u es la permeabilidad del solvente, κ es una función de la composición iónica y φ es el potencial en la superficie.

La teoría de DLVO sugiere que la estabilidad de un sistema coloidal está determinada por la suma de estas fuerzas atractivas (V_A) de Van der Waals y de la repulsión eléctrica (V_R) entre partículas cuando se acercan debido al movimiento browniano que están experimentando. Esta teoría pone de manifiesto una barrera energética de repulsión y evita que dos partículas se aproximen y se adhieran entre sí. Pero si las partículas chocan con suficiente energía para superar esa barrera, la fuerza atractiva los pondrá en contacto donde se adhieren, presentando agregados en una solución acuosa [3].

Por lo tanto, si las partículas tienen una repulsión suficientemente alta, presentarán una dispersión coloidal en el sistema. Sin embargo, si no existe un mecanismo de repulsión, existirán fenómenos de floculación o coagulación.

Ahora, si ζ se reduce a altas concentraciones de sal, existe la posibilidad de obtener un "mínimo secundario", donde una adhesión entre partículas es mucho más débil y potencialmente reversible entre éstas. Los floculos débiles son lo suficientemente estables como para no romperse con el movimiento browniano, pero pueden dispersarse bajo una fuerza aplicada externamente, como una agitación vigorosa.

Por lo tanto, mantener la estabilidad del sistema coloidal implica que fuerzas de repulsión deben ser dominantes. ¿Cómo se puede lograr la estabilidad coloidal? Hay dos mecanismos fundamentales que afectan la estabilidad de la dispersión.

- Repulsión estérica: esto se debe a que cadenas de polímeros se adsorben en la superficie del coloide y evitan que las superficies de las partículas entren en contacto cercano. Si se adsorbe suficiente polímero, el espesor del recubrimiento es tan grande como para mantener los coloides separados por repulsiones estéricas entre las capas de polímero, y en las separaciones entre partículas son demasiado débiles para hacer que las partículas se adhieran por fuerzas de Van der Waals.

- Estabilización electrostática o carga superficial: este es el efecto sobre la interacción de partículas debido a la distribución de especies cargadas en el sistema.

Cada mecanismo de interacción tiene sus ventajas y desventajas para sistemas particulares. La estabilización estérica es simple y solo requiere la adición de un polímero adecuado.

Desde hace tiempo se reconoce que ζ es un índice de grado en la interacción entre las partículas coloidales y las mediciones de este se utilizan comúnmente para evaluar la (*in*)estabilidad de los sistemas coloidales.

2.4. Fenómenos de agregación

Las ideas principales de la teoría de DLVO fueron desarrolladas por primera vez por Boris Derjaguin, luego se extendieron en un artículo histórico junto con Lev Landau, y más tarde se publicitaron más ampliamente en un libro de Evert Verwey y Jan Overbeek. La teoría se formuló inicialmente para dos interfaces idénticas (sistema simétrico), que corresponde al caso de la agregación de partículas idénticas (homoagregación). Este concepto se extendió luego a dos interfaces diferentes (sistema asimétrico) y la agregación de diferentes tipos y tamaños de partículas (heteroagregación). Estos procesos se ilustran en la figura 2.5, y fueron tomadas de la referencia [2].

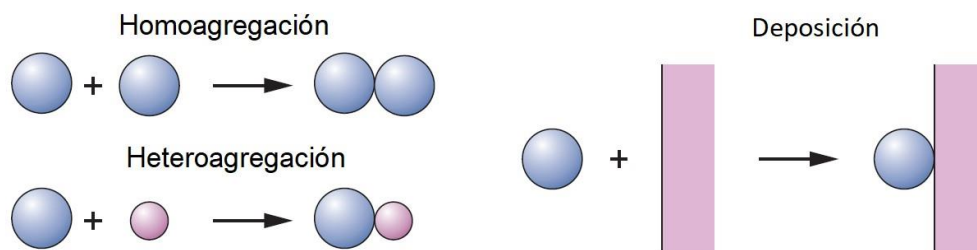


Figura 2.5: Esquema de diferentes formas de agregaciones de partículas, caso simétrico (homoagregación) y caso asimétrico (heteroagregación y deposición).

2.4.1. Situación simétrica

La situación simétrica trata de dos partículas idénticas de mismo radio R e igual densidad de carga superficial σ . Tales situaciones se encuentran típicamente en suspensiones coloidales, donde todas las partículas son idénticas, o al menos muy similares. La figura 2.6 muestra los perfiles de fuerza en parte izquierda de la figura, mientras que los perfiles de energía potenciales se muestran en la parte derecha de la figura. La descripción de la interacción entre dos partículas suspendidas en una solución acuosa se modela por medio de DLVO, donde las fuerzas que contribuyen son Van der Waals y de la ecuación de Poisson - Boltzmann (obtenida por la DCE). Hemos utilizado un radio promedio de partícula de $R = 250 \text{ nm}$ y una constante de Hamaker de $H = 5,0 \times 10^{-21} \text{ J}$ que es un parámetro para el agua. Estos parámetros se usarán en todos los demás ejemplos que se analizan a continuación [18].

En la siguiente figura usamos una densidad de carga superficial $\sigma = 2mC/m^2$, y una sal monovalente con una concentración de 8 mM, recordando que 1 Molar (1M) es igual a un mol contenida en un litro de solvente. Las fuerzas de Van der Waals son de tipo atractivas y son efectivas a grandes y pequeñas distancias, mientras que la fuerza de doble capa son de tipo repulsiva que dominan a distancias intermedias. La combinación de estas fuerzas resulta en un pozo atractivo profundo, que se conoce como el mínimo primario. En distancias más grandes, el perfil de energía pasa entonces a través de un máximo, y posteriormente pasa a través de un mínimo superficial, que se conoce como el mínimo secundario, ver la parte derecha de la figura 2.6.

La energía de interacción DLVO evolucionan de manera característica cuando cambia la concentración de sal en la solución y/o la carga superficial de la partícula, tal como se observa en la figura 2.7. A bajos niveles de sal o altas densidades de carga superficial, las partículas son repulsivas, ya que la interacción está dominada por la contribución de doble capa. A niveles altos de sal o pequeñas densidades de carga superficial, la interacción está dominada por la fuerza atractiva de Van der Waals. En valores intermedios, el perfil de energía pasa a través de un máximo, que ocurre a una distancia de separación que es comparable a la longitud de Debye κ^{-1} . Uno debe notar que tales fuerzas se puede medir directamente con diversas técnicas, incluido el aparato de fuerzas superficiales (SFA), microscopio de fuerza atómica (AFM).

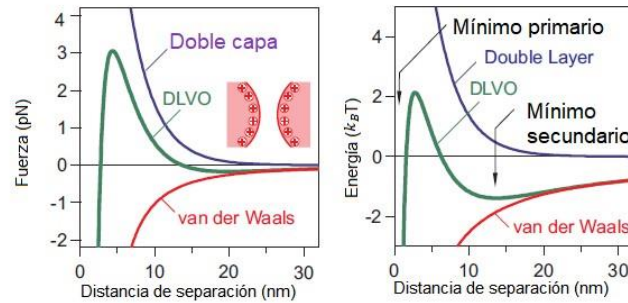


Figura 2.6: (a) Curvas representando las Fuerzas DLVO (Van der Waals y Doble Capa), (b) energía de interacción ($du = F \cdot dr$)

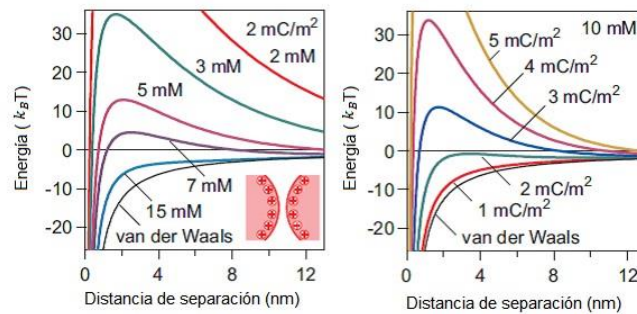


Figura 2.7: (a) Influencia del aumento de la concentración de Sal (disminución del tamaño de la doble capa eléctrica) y (b) de la densidad de carga sobre la interacción entre dos partículas cargadas en medios acuosos.

2.4.2. Situación asimétrica

La situación asimétrica trata de dos partículas diferentes, especialmente teniendo diferentes densidades de carga superficial σ_+ y σ_- . Tales situaciones ocurren en mezclas de suspensiones coloidales, o cuando las partículas interactúan con una interfaz planar. Una disparidad de tamaño entre las partículas no introduce ninguna característica nueva, ya que los dos radios de partículas solo ingresan a través del radio efectivo R_{eff} .

Por esta razón, las interacciones en la geometría de placa y partícula

también se pueden inferir a partir del mismo modelo. Cuando las partículas consisten en diferentes materiales, la constante real de Hamaker puede diferir, pero normalmente permanecen positivas. Sin embargo, en ciertas situaciones asimétricas, la fuerza de van der Waals puede ser repulsiva, lo que resulta en una constante de Hamaker negativa. Un ejemplo importante de este tipo de configuración es una burbuja de gas que interactúa con un sustrato sólido. Pero aquí nos enfocamos en el caso común de las atractivas fuerzas de van der Waals [3,18].

Dependiendo de las densidades de carga de la superficie, las energías de interacción pueden variar ampliamente. Vamos a ilustrar los diversos tipos de interacciones al discutir dos casos asimétricos diferentes, a saber, el caso de carga opuesta, y el caso de carga neutra. En la persecución con carga opuesta, las densidades de carga superficial son opuestas en signo, pero tienen la misma magnitud ($\sigma_+ = -\sigma_-$). En el caso de carga neutra, una de las superficies es neutra ($\sigma_- = 0$). El tercer caso importante es el caso simétrico ($\sigma_+ = \sigma_-$), y este caso ya se discutió anteriormente. Las características cualitativas de otras situaciones se encuentran entre estos tres casos.

En el caso de carga opuesta, las fuerzas entre partículas son siempre atractivas. Esta característica se puede entender, ya que la fuerza de doble capa también es atractiva y se suma a la ya atractiva fuerza de van der Waals. Sin embargo, la fuerza de doble capa es más fuerte a concentraciones más de sal, mientras que es insignificante a concentraciones altas de sal. Por lo tanto, la atracción se vuelve más fuerte y varía con la disminución de la concentración de sal. Esta situación se ilustra para las energías de interacción en el panel izquierdo de la figura 2.8 para una densidad de carga de 2 mC/m^2 . El gráfico respectivo para los perfiles de fuerza sería muy similar.

El caso con carga neutra es más interesante. Basado en la aproximación de superposición, uno esperaría que no hay una fuerza de doble capa, cuando una de las superficies es neutra. Sin embargo, la superficie cargada todavía tiene una capa difusa, e incluso cuando se acerca a una superficie neutra, esta capa difusa se comprime y se produce una interacción neta. Esta interacción debe tratarse dentro del modelo Debye-Hückel, que es correcto para bajas densidades de carga superficial. A distancias más grandes, se puede demostrar que la energía libre de interacción se comporta como

$$W_{dl} = \frac{2\sigma_+^2}{u_0\epsilon\kappa} (2P_- - 1) \exp(-2\kappa h) \quad (2.4)$$

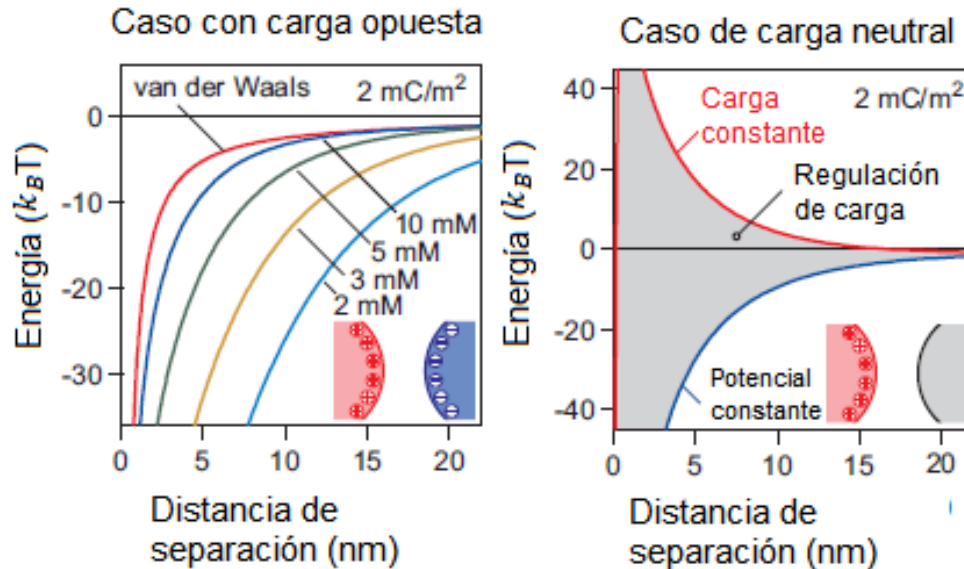


Figura 2.8:

Donde p_- es el parámetro de regulación de la superficie neutral a la izquierda. Este parámetro caracteriza cómo cambia la densidad de carga superficial (o el potencial de superficie) al acercarse. Cuando la densidad de carga superficial permanece constante, $p_- = 1$ y uno se refiere a la condición de límite de carga constante. Cuando el potencial de superficie permanece constante, $p_- = 0$, y uno se refiere a la condición de contorno de potencial constante. Sin embargo, este parámetro a menudo asume valores entre estas dos situaciones límite. Por ejemplo, la aproximación de superposición se recupera cuando $p_- = 1/2$, que se refiere a condiciones de regulación intermedias. Esta regulación de carga está relacionada con la adsorción de iones a la superficie, cuya extensión puede variar según el enfoque. Los respectivos perfiles de energía de interacción se muestran en el panel b) de la figura 2.8.

Se observa que dependiendo de las propiedades de regulación de la superficie, la interacción puede ser repulsiva o atractiva (región gris). Por lo tanto, en el caso neutral de carga, los efectos de regulación de carga son extremadamente importantes. Por otro lado, en el caso simétrico o en el caso de carga opuesta, la regulación de carga también juega un papel, pero los efectos son mucho más débiles, y la aproximación de superposición es relativamente precisa.

2.4.3. Homoagregación

Cuando las partículas coloidales se suspenden en agua, interactuarán de acuerdo con los perfiles de energía discutidos anteriormente. Cuando este perfil es fuertemente repulsivo, las partículas se repelerán entre sí y formarán una suspensión estable. Cuando este perfil es atractivo, las partículas se acercarán por completo al contacto y se pegarán entre sí. Inicialmente, se formarán dímeros y trímeros de partículas. A medida que avanza la agregación, las partículas forman floculos cada vez más grandes (o cúmulos, agregados). A medida que estos floculos crecen, sedimentan y la suspensión se aclara. Bajo estas condiciones, se tiene una suspensión inestable. Cuando las partículas se agregan, están en contacto en el mínimo de energía primaria profunda. En algunas condiciones, las partículas pueden resuspenderse nuevamente. Uno se refiere a este proceso inverso como peptización. Pero este proceso casi no ocurre espontáneamente. El esquema a continuación ilustra estos procesos [3,19].

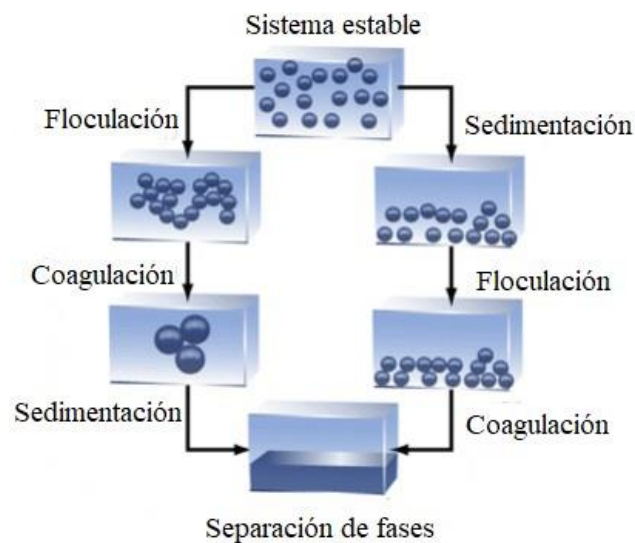


Figura 2.9: Homoagregación

La estabilidad de la suspensión se puede cuantificar considerando la cinéti-

ca de formación de dímeros de partículas, de acuerdo con la reacción



Donde A se refiere al monómero de partículas individual, y A_2 al agregado de dímero de partículas. La formación de dímeros es importante en las primeras etapas de la agregación, mientras que el crecimiento de agregados más grandes se vuelve importante a medida que el proceso continúa. Cuando los agregados se vuelven más grandes, uno se refiere a las etapas posteriores de la agregación, pero este régimen generalmente no se considera dentro de la teoría DLVO.

La tasa de formación de dímeros está dada por la ley de velocidad

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{k}{2} N_1^2 \quad (2.6)$$

Donde N_1 y N_2 son las concentraciones numéricas de los monómeros y dímeros de partículas, t es el tiempo de agregación y k es el coeficiente de velocidad de agregación. Esta relación se usa en la cinética química, excepto que uno define el coeficiente de velocidad por un factor de dos más grande. La ecuación anterior se usa para evaluar la concentración dependiente del tiempo de los dobletes en una suspensión que inicialmente solo está compuesta de monómeros de concentración N_0 , se obtienen dependencias lineales

$$N_1(t) = N_0(1 - kN_0t + \dots) \quad (2.7)$$

$$N_2(t) = kN_0t/2 + \dots \quad (2.8)$$

Por esta razón, también se introduce el tiempo característico de agregación $T_{1/2} = 2/(kN_0)$, por lo que se introduce el factor de dos de modo que este tiempo característico sea idéntico al tiempo medio de agregación en el modelo de Smoluchowski. Este modelo supone que los agregados de cualquier tamaño se forman con el mismo coeficiente de velocidad k . El tiempo característico de agregación es un parámetro útil para estimar si una suspensión dada es estable dentro de un intervalo de tiempo experimental o no.

Cuando $T_{1/2}$ es mucho más grande que el intervalo de tiempo experimental, la suspensión es estable, mientras que cuando $T_{1/2}$ es mucho más pequeña que este intervalo, la suspensión será inestable. Se debe tener en cuenta que este tiempo característico $T_{1/2}$ depende de la concentración de partículas y, por lo tanto, una suspensión diluida es más estable que una concentrada. El

coeficiente de agregación se puede medir con diversas técnicas experimentales, por ejemplo, dispersión de luz resuelta en el tiempo o conteo de partículas individuales.

Las partículas experimentan un movimiento de difusión en el fl de suspensión, y cuando se acercan lo suficiente, se adhieren entre sí y forman un agregado. Sin embargo, también interactúan con el potencial $U(h)$. La tasa de agregación debido a la difusión en este campo de fuerza se puede calcular mediante la fórmula de Fuchs, y la expresión respectiva también se está utilizando en la teoría DLVO.

$$k = \frac{2kT}{3\eta r_{eff}} \left\{ \int_0^{\infty} \frac{B(h)}{(R_+ + R_- + h)^2} \exp[U(h)/(k_B T)] dh \right\}^{-1} \quad (2.9)$$

Donde $B(h)$ es la función de resistencia hidrodinámica, η es la viscosidad del agua. La función de resistencia se origina en el obstáculo del proceso de difusión debido al fl hidrodinámico creado por la segunda partícula, y se puede aproximar como

$$B(h) = 1 + \frac{R_{eff}}{h} \quad (2.10)$$

Esta relación se reduce a varios casos especiales importantes. Cuando las partículas no interactúan, lo que significa que $U(h) = B(h) = 0$, se obtiene la relación también obtenida por Smoluchowski para la tasa de difusión controlada

$$k = \frac{8k_B T}{3\eta} = 1,2 \times 10^{-17} m^3 s^{-1} \quad (2.11)$$

Donde el valor numérico se refiere aproximadamente al agua a temperatura ambiente. A concentraciones altas de sal, las partículas se agregan aproximadamente con la velocidad de difusión controlada, ya que las fuerzas de Van der Waals y las interacciones hidrodinámicas tienen solo efectos menores. Estas condiciones también se conocen como agregación rápida o agregación controlada por difusión. A concentraciones más bajas de sal la barrera de energía se desarrolla debido a la interacción de doble capa. La tasa de agregación se ralentiza sustancialmente, ya que las partículas tienen que atravesar la barrera por medio del movimiento térmico. Este mecanismo es similar a una reacción química, donde los reactivos tienen que atravesar una barrera de energía de activación. Por lo tanto, uno se refiere a este régimen como agregación lenta o agregación controlada por reacción.

Las dependencias de concentración de sal del coeficiente de tasa de agregación calculado con la expresión de Fuchs y el potencial de interacción DLVO discutido anteriormente se muestran en la figura de la página siguiente. Todas las curvas muestran las mismas características genéricas. A una alta concentración de sal, la tasa de agregación es constante, ya que la agregación está en el régimen rápido. Cuando se compara el valor de meseta calculado por la teoría de DLVO como se muestra en la figura, se encuentra que el valor calculado es aproximadamente un factor de 2 más bajo que el valor de Smoluchowski citado anteriormente. Esta discrepancia se origina en la interacción entre la interacción de van der Waals, que conduce a una velocidad más rápida, y la interacción hidrodinámica, que conduce a una velocidad más lenta. Un efecto similar se observa experimentalmente

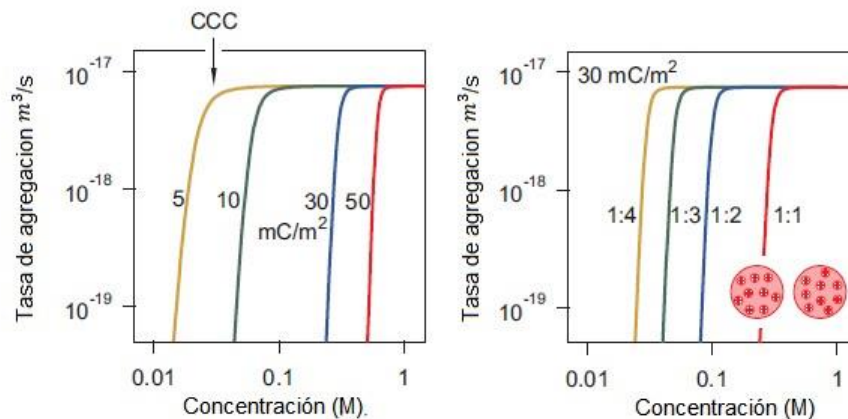


Figura 2.10: Agregación vs Concentración

Cuando la concentración de sal disminuye, la velocidad de agregación disminuye rápidamente debido a la presencia de la barrera que se origina en la repulsión de la doble capa. Por lo tanto, uno entra en el régimen lento. Se observa que la velocidad depende sensiblemente de la concentración de sal y también de la densidad de carga superficial, como se muestra en el panel izquierdo. La transición entre el régimen lento y el régimen rápido es relativamente aguda y, por lo tanto, se la denomina concentración crítica de

coagulación (CCC). El CCC es una característica importante del proceso de agregación, ya que proporciona un umbral de estabilidad simple de una suspensión coloidal. Como se puede ver en la figura anterior, el CCC disminuye con la disminución de la densidad de carga superficial, ya que las fuerzas de doble capa también se debilitan en consecuencia. Para la homoagregación, estas dependencias son las mismas ya sea que el signo de la carga sea positivo o negativo.

La figura 2.10 b) muestra la dependencia de la sal en diferentes electrólitos, donde se cambia la valencia representada por z de los contraiones. La influencia principal proviene del hecho de que el potencial DLVO depende de la fuerza iónica, y en presencia de iones multivalentes, las concentraciones respectivas son sustancialmente más pequeñas. El CCC se desplaza hacia concentraciones más pequeñas con valencia creciente. Este cambio refleja la regla clásica de Schulze-Hardy, que establece que las sales son cada vez más eficaces en la desestabilización de las suspensiones coloidales con el aumento de la valencia de los contraiones. La dependencia real del CCC frente a la valencia se muestra en la figura 2.11.

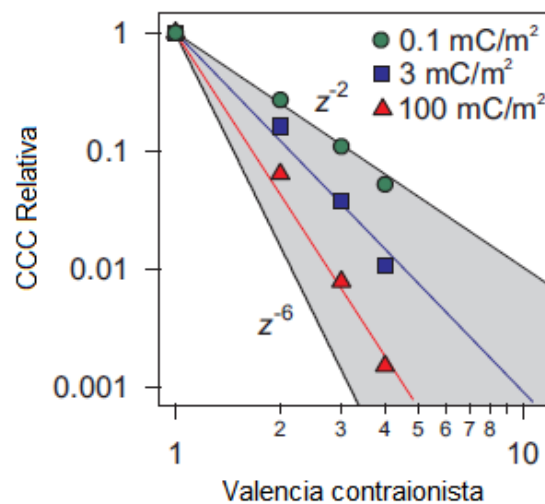


Figura 2.11:

Esta dependencia sigue aproximadamente una relación empírica del tipo

$$CCC \propto \frac{1}{z^n} \quad (2.12)$$

La teoría DLVO predice $z = 2$ para bajas densidades de carga superficial para electrolitos simétricos ($z:z$), mientras que se observa una dependencia similar para diferentes electrolitos asimétricos ($z:1$ o $1:z$). Esta dependencia se origina principalmente en la conversión de la concentración a la fuerza iónica. Para densidades de carga no físicamente altas, la teoría DLVO predice $z = 6$.

El mínimo secundario normalmente no influye en la cinética de agregación. Sin embargo, para partículas más grandes, este mínimo puede ser relativamente profundo, y en este caso los procesos de agregación pueden presentar un rápido transitorio inicial. Durante este transitorio, las partículas se agregan al mínimo secundario. Para tiempos más largos, las partículas superan la barrera de energía y los agregados se transforman en aquellos atrapados en el pozo primario.

2.4.4. Heteroagregación

Cuando una suspensión coloidal contiene dos (o varios) tipos de partículas, el proceso de agregación es mucho más complicado, ya que diferentes tipos de agregados pueden contener diferentes tipos de partículas. Considere una suspensión que consta de dos tipos de partículas A y B en las primeras etapas de agregación. En esta situación, podemos tener dos procesos de homooagregación diferentes, que conducen a dos diferentes dímeros de partículas simétricas A_2 y B_2 . Además, la heteroagregación puede conducir a un dímero asimétrico de acuerdo con



En algunas situaciones, algunos de los procesos pueden ser muy lentos, pero en otros, todos pueden ocurrir simultáneamente. La ley de tasa correspondiente para el proceso de heteroagregación en las primeras etapas es

$$\frac{dN_{AB}}{dt} = kN_A N_B \quad (2.14)$$

Donde el coeficiente de velocidad k puede calcularse nuevamente mediante la expresión de Fuchs citada anteriormente. Discutiremos nuevamente los dos casos asimétricos relevantes, a saber, el caso con carga opuesta, y el caso de carga neutral.

En el caso de carga opuesta, las energías de interacción son atractivas. La dependencia de sal de la constante de velocidad de heteroagregación se muestra en la figura 2.12 a).

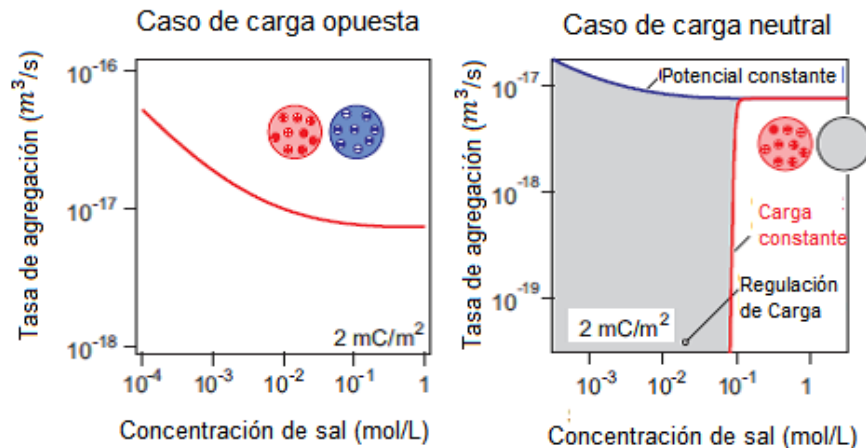


Figura 2.12:

Dado que la atracción se vuelve más fuerte con la disminución del nivel de sal, la agregación se vuelve más rápida, pero el efecto es relativamente débil, como las notas que observan la escala y de la figura. Este efecto es débil ya que la agregación se mantiene cerca de la difusión controlada. En el caso de la homoagregación, por otro lado, el efecto de la sal es extremadamente importante, ya que el perfil potencial desarrolla una barrera, lo que alenta sustancialmente el proceso de agregación.

Las tasas de agregación en el caso neutro cargado, como se muestra en la figura 2.12 b), muestran una transición de una situación que se parece a la homoagregación a una situación similar a la heteroagregación en el caso con carga opuesta. De nuevo, los efectos de regulación de carga son extremadamente importantes. Para condiciones potenciales constantes, las energías de interacción son atractivas. Por lo tanto, la tasa de agregación permanece cercana a la difusión controlada, aunque muestra una mejora menor, similar a la descrita en el caso de carga opuesta. Para condiciones de carga constante, las energías de interacción son repulsivas a niveles bajos de sal, mientras que se vuelven atractivas en niveles altos. Por lo tanto, la dependencia de la tasa de agregación es similar a la homoagregación, y también presenta un CCC.

Sin embargo, este CCC ocurre a concentraciones de sal mucho más bajas, ya que las fuerzas de repulsión son más débiles. Claramente, los efectos de

la regulación de la carga son de nuevo extremadamente importantes en esta situación. En presencia de iones multivalentes, la situación asimétrica sigue siendo análoga. Los perfiles de fuerza y los diagramas de agregación serán similares cuando sea la misma fuerza iónica, la menor para densidades de carga suficientemente bajas.

La teoría DLVO representa un marco importante para modelar las interacciones en suspensiones coloidales acuosas y las tasas de agregación respectivas. La teoría asume que las fuerzas de interacción se pueden aproximar bien mediante una superposición de van der Waals y fuerzas de doble capa. En un sistema simétrico o en el caso de la homoagregación, las fuerzas de van der Waals son atractivas y las fuerzas de doble capa son repulsivas. Cuando se trata de sistemas asimétricos y heteroagregación, la situación puede ser más compleja. Mientras que las fuerzas de van der Waals son normalmente atractivas, las fuerzas de doble capa pueden ser atractivas, repulsivas o ambas. Además, los efectos de la regulación de carga pueden ser importantes. La teoría DLVO es capaz de describir situaciones experimentales relativamente bien. En algunos casos, esta teoría puede describir cuantitativamente las fuerzas de interacción y las constantes de velocidad de agregación. Las desviaciones pueden persistir, sin embargo, especialmente a concentraciones de sal más altas. Estos detalles están sujetos a investigación actual.

2.5. Aplicación de la teoría de DLVO

La interacción total entre dos superficies de misma carga debe incluir además de interacciones repulsivas electrostáticas, la atracción de van der Waals. Ahora, a diferencia de la interacción de la doble capa eléctrica, el potencial de interacción de Van der Waals es en gran medida insensible a las variaciones en la concentración de electrolitos y el pH, por lo que puede considerarse fijo en una primera aproximación. Además, la atracción por fuerzas de Van der Waals siempre debe superar la repulsión de doble capa a distancias suficientemente pequeñas ya que es una interacción de ley de potencia (es decir, $W \propto 1/h^n$), mientras que la energía de interacción de la doble capa eléctrica permanece fija o cambia más lentamente cuando $h \rightarrow 0$ [18]. La Figura 2.13 muestra esquemáticamente los diversos tipos de potenciales de interacción, que pueden ocurrir entre dos superficies o partículas coloidales cargadas con el mismo signo en una solución que contiene un electrolito de valencia $z = 1$ [3]. Dependiendo de la concentración de electrolito y de la

densidad de carga superficial o potencial, puede ocurrir una de las siguientes situaciones:

- Para superficies altamente cargadas en electrolito diluido (es decir, longitud Debye muy grande), hay una fuerte repulsión de largo alcance que alcanza un máximo a cierta distancia, usualmente entre 1 y 5 nm.
- En las soluciones electrolíticas más concentradas existe un mínimo secundario significativo, usualmente más allá de 3 nm, antes de que la barrera de energía se acerque más. El potencial mínimo de energía en el contacto se conoce como el mínimo primario. Para un sistema coloidal, a pesar de que el estado de equilibrio termodinámico puede ser con las partículas en contacto en el mínimo primario profundo, la barrera de energía puede ser demasiado alta para que las partículas la superen durante cualquier período de tiempo razonable. Cuando este es el caso, las partículas se irán al mínimo secundario más débil o permanecerán totalmente dispersas en la solución. En el último caso, se dice que el coloide es cinéticamente estable (a diferencia de termodinámicamente estable).
- Para superficies de baja densidad de carga o potencial, la barrera de energía será menor. Esto conduce a una agregación lenta, conocida como coagulación o floculación. Por debajo de cierta carga o potencial, o por encima de cierta concentración de electrolito, conocida como concentración crítica de coagulación, la barrera de energía cae por debajo del eje $W = 0$ (curva media en la Figura 2.13) y las partículas se coagulan rápidamente. El sistema coloidal ahora se conoce como inestable.
- A medida que la carga superficial o el potencial se acercan a cero, la curva de interacción se aproxima a la curva pura de van der Waals (curva discontinua inferior en la Figura 2.13), y ahora dos superficies se atraen fuertemente.

La secuencia de los fenómenos descritos anteriormente puede describirse cuantitativamente (véanse los Ejemplos propuestos), y forma la base de la célebre teoría DLVO de estabilidad coloidal, después de Derjaguin y Landau (1941) y Verwey y Overbeek (1948). Ver también Hiemenz (1997), Hunter (2001) y Evans y Wennerstrom (1999).

El factor principal que induce a dos superficies (cargadas negativamente) a entrar en contacto adhesivo en un mínimo primario es la disminución de su

carga o potencial superficial, provocada por la disminución del pH, el aumento de la unión de cationes o el aumento de la repulsión en la doble capa al aumentar la concentración de sal. Si la repulsión de doble capa sigue siendo alta al aumentar la concentración de sal, dos superficies pueden adherirse entre sí, pero en el mínimo secundario, donde la adhesión es mucho más débil y fácilmente reversible.

Está claro que uno debe tener una idea bastante buena del proceso de carga que se produce en una superficie antes de intentar comprender sus interacciones de doble capa y la estabilidad de las dispersiones coloidales, como muestran los ejemplos propuestos.

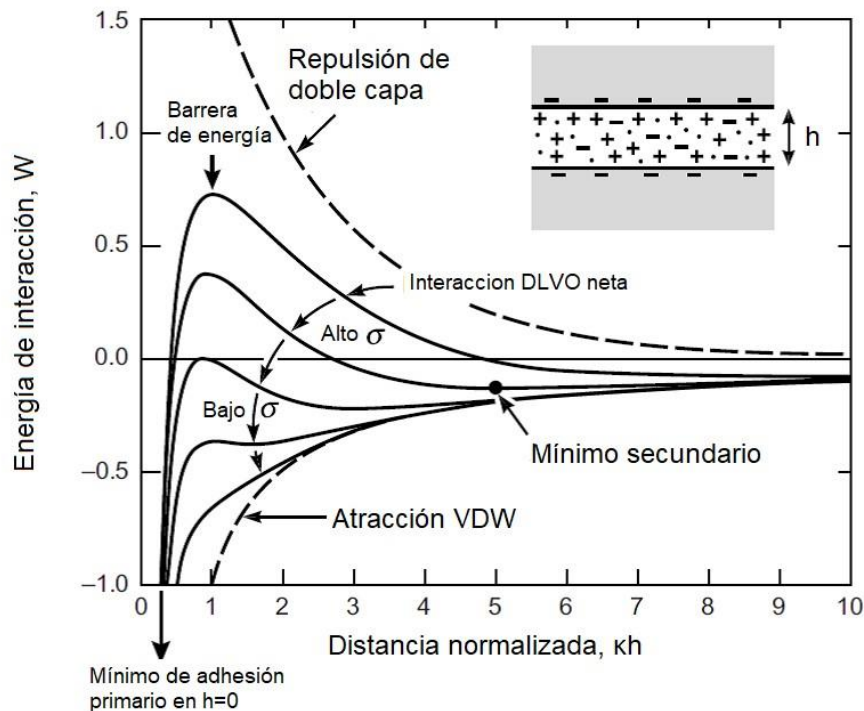


Figura 2.13: Perfiles esquemáticos de energía versus distancia de la interacción DLVO. La magnitud real de la energía W es proporcional al tamaño de la partícula (radio) o al área de interacción (entre dos superficies planas)

Para ilustrar la importancia de la teoría DLVO se proponen los siguientes problemas de la referencia [3].

Para una dispersión de vesículas coloidales de $0.1 \mu\text{m}$ de radio en una solución de NaCl 100 mM a 37°C , se ha establecido que el potencial superficial φ_0 cambia linealmente al aumentar el pH de $\varphi_0 = +50\text{mV}$ a pH 5 a $\varphi_0 = -50\text{mV}$ a pH 7. Suponiendo que la dispersión de vesículas permanece estable para energías superiores a $25 kT$, calcular el rango de pH para el cual, el sistema es inestable, es decir, las vesículas. Suponga una constante de Hamaker para las vesículas en la solución de $A = 10^{-20}\text{J}$.

Respuesta: La energía de interacción vesícula-vesícula a 37°C es

$$W(h) = \frac{1}{2}(RZe^{-kh}) - AR/12h = \quad (2.15)$$

$$(0,5 \times 10^{-7}) \times (9,38 \times 10^{-11}) \tanh^2(\varphi_0/107) e^{-kh} - (10^{-20} \times 10^{-7})/12h = \quad (2.16)$$

$$(4,69 \times 10^{-18}) \tanh^2(\varphi_0/107) e^{\frac{-h(nm)}{0,95}} - (8,33 \times 10^{-20})/12h(nm) \quad (2.17)$$

La Figura 2.15 muestra los gráficos DLVO a $\varphi_0 = \pm 24,5 \text{ mV}$ (el “potencial de coagulación crítico” donde la energía es negativa en todas partes y produce una coagulación rápida), así como a $\pm 14,5$ y $\pm 34,5 \text{ mV}$, es decir, 10 mV a cada lado del potencial crítico.

La barrera de energía excede $25 kT = 1,1 \times 10^{-19}\text{J}$ para potenciales superiores a aproximadamente 35 mV (positivos o negativos), que corresponden a valores de pH de $\frac{35}{50} = 0,7$ por encima o por debajo de pH 6,0 (el “punto isoelectrico” o pI donde $\varphi_0 = 0$).

Por lo tanto, las vesículas se agregarán a valores de pH entre 5,3 y 6,7, aunque se producirá una coagulación rápida a valores de pH entre 5,5 y 6,5. Estrictamente, la respuesta también depende de la concentración de vesículas y de la profundidad del mínimo primario. El mínimo secundario es $\sim 4,5 \text{ nm}$ de profundidad $1,5 \times 10^{-20}\text{J}$ o $3,5 kT$, que no es lo suficientemente profundo como para causar agregación, excepto para vesículas más grandes o concentraciones de vesículas más altas.

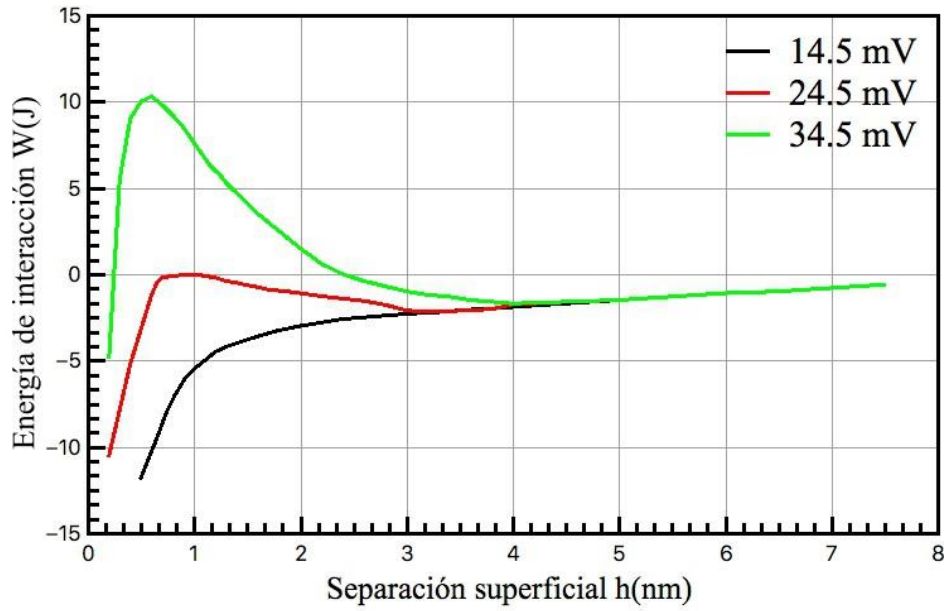


Figura 2.14: Los perfiles de energía DLVO calculados entre las células anfóteras de $1,000 \text{ \AA}$ ($0.1 \mu\text{m}$) en solución de NaCl 100 mM a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Tenga en cuenta que en el "potencial de coagulación crítico" (curva media) el máximo de energía en $W = 0$ aparece en la longitud de Debye ($h = \kappa^{-1} = 0.95 \text{ nm}$ en 100 mM de NaCl)

Otro problema que involucra DLVO podría ser:

Para una serie de sistemas coloidales, se encuentra que la "concentración crítica de coagulación (CCC) del electrolito varía con la sexta potencia inversa de la valencia de contraión z , es decir, $\rho_\infty(ccc) \propto \frac{1}{z^6}$. ¿Es esta observación empírica, conocida como la regla de Schultze-Hardy (Schultze, 1882, 1883; Hardy, 1900), coherente con la teoría DLVO?

Respuesta: El potencial de interacción total de DLVO entre dos partículas esféricas que interactúan a un potencial constante es

$$W(h) = (64\pi kRT\rho_\infty\gamma^2/k^2)e^{-kh} - AR/12h \quad (2.18)$$

Por definición (vea las Figuras 2.5 y 2.6), la concentración o condición de

coagulación crítica ocurre cuando ambos $W = 0$, y $dW/dh = 0$. La primera condición lleva a

$$\frac{k^2}{\rho_\infty} = 768\pi k T h \gamma^2 e^{-kh}/A \quad (2.19)$$

mientras que la segunda condición conduce a $\kappa h = 1$, que muestra que el máximo potencial ocurre en $h = \kappa^{-1}$ (la longitud de Debye) como se ilustra en la Figura 2.6. Insertando esto en la ecuación anterior lleva a

$$\frac{\kappa^3}{\rho_\infty} = 768\pi k T h \gamma^2 e^{-1}/A \quad (2.20)$$

es decir,

$$\frac{\kappa^6}{\rho_\infty} = (T \gamma^2 / A)^2 \quad (2.21)$$

ahora, dado que $\kappa^2 \propto z^2/uT$, la ecuación anterior implica que

$$z^6 \rho_\infty \propto u^3 T^5 \gamma^4 / A^2 \quad (2.22)$$

Donde γ es constante, una condición que se mantiene a altos potenciales de superficie ($\varphi_0 > 100$ mV) donde $\gamma = \tanh(z e \varphi_0 / 4 k T) = 1$. En este límite, por lo tanto, la concentración crítica de coagulación de hecho se escala como $\rho_\infty \propto \frac{1}{z}$. Por ejemplo, si la coagulación ocurre a 1 M con un electrolito 1:1, ocurrirá a $\frac{1}{66}$ M con un electrolito 2:2 (o contraiones divalentes), y a $\frac{1}{729}$ M con un electrolito 3:3 (o contraiones trivalentes). Por lo tanto, la regla Schultze-Hardy es consistente con la teoría DLVO. Pero espera. ¿No es irrazonable asumir altos potenciales de superficie en divalentes y trivalentes soluciones electrolíticas? Vamos a investigar el caso de bajos potenciales. Aquí tenemos $\gamma \propto z \varphi_0 / T$, de modo que Eq. (2.11) ahora se convierte

$$z^6 \rho_\infty \propto u^3 T \varphi_0^4 / A^2 \quad (2.23)$$

Que es constante si φ_0 permanece constante. Por lo tanto, para potenciales bajos pero constantes obtenemos una forma modificada de la regla de Schultze-Hardy: $\rho_\infty \propto \frac{1}{z^2}$. En sistemas reales, el potencial de superficie no

es ni alto ni constante, pero generalmente cae a valores bastante bajos a medida que aumenta la valencia de los contraiones electrolíticos. Por ejemplo, si $\varphi_0 = 1/z$, para los potenciales bajos obtenemos: $\rho_\infty \propto \frac{1}{z^6}$, lo que nos lleva de vuelta a la regla de Schultze-Hardy. Claramente, la teoría

de DLVO se puede aplicar en más de un sentido para explicar la regla de Schultze-Hardy.

Probablemente la cuestión práctica más importante en cualquier interpretación cuantitativa de resultados experimentales en términos de la teoría DLVO es la cuestión de las ubicaciones de los “planos de origen” de las fuerzas de doble capa y van der Waals. Para la interacción de doble capa $h = 0$ se define en el plano donde la ecuación PB comienza a ser válida, es decir, en el OHP, que generalmente está a unos pocos ángulos más lejos de la interfaz física sustrato-líquido debido al tamaño r_i de los co-iones superficiales o los contraiones adsorbidos o los co-iones adheridos a la superficie protuberantes o móviles. Por otro lado, para la fuerza de Van der Waals $h = 0$ se define como la distancia entre los centros iónicos o atómicos, que está $\sim 2\text{Å}$ más lejos de la interfaz física sólida-líquido. Una diferencia de δ en las ubicaciones de $h = 0$ por superficie 2δ para ambas superficies empuja el plano de origen de la interacción de doble capa (OHP) a $h = 2\delta$ con relación a la interacción de Van der Waals, que puede cambiar totalmente el potencial de interacción de DLVO. Es notable que para valores de δ tan pequeños como 0.2-0.3 nm, la barrera de energía y el mínimo primario profundo pueden ser totalmente eliminados, la ley de fuerza se vuelve repulsiva en todas las separaciones hasta el “contacto estérico” en $h = 2\delta$, y su perfil puede modificarse significativamente a distancias de hasta 5 nm. Este modelo fue propuesto por primera vez por Frens y Overbeek (1972) para explicar el fenómeno común de la estabilidad coloidal en sal, la hinchazón espontánea de ciertos coloides en el agua y la reptización: la coagulación reversible de partículas coloidales (según la teoría de DLVO coagulación en un mínimo primario nunca debe ser reversible). Este efecto se demostró más tarde experimentalmente por Marrá e Israel Achvili (1985) para bicapas lipídicas cargadas, por Vigil et al., (1994) para superficies de sílice, y por Claesson et al. (1984) para adsorción de contraiones.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Materiales

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de óxido de silicio se utilizó Tetraetilortosilicato (TEOS, grado analítico, de Fluka), hidróxido de amonio (NH_4OH , 28-30 % como NH_3 , de Sigma-Aldrich), metanol, etanol y butanol (de Sigma-Aldrich). Todos los reactantes fueron empleados tal como se recibieron. El agua empleada fue obtenida de un sistema de purificación marca Barnstead Easy-Pure. Los accesorios utilizados para la reacción fueron lavados con solución de ácido clorhídrico, agua y etanol antes de ser utilizados.

3.2. Preparación de las nanopartículas de SiO_2

Utilizando el método de hidrólisis de Stöber (ver Figura 3.1), se sintetizó un grupo de muestra de sílice. En este grupo se utilizó al TEOS como precursor de SiO_2 , al hidróxido de amonio como catalizador de la reacción de hidrólisis, como solventes se utilizaron al metanol, etanol y butanol. La reacción se realizó utilizando reactores de vidrio con un volumen 200 ml, bajo agitación rigurosa, a temperatura ambiente. La síntesis de la muestra de sílice se inició mezclando metanol y butanol a una razón volumétrica de 4:1 para obtener un volumen final de 60 ml [19].

A esta solución, se le agregó H_2O y NH_4OH : 12.00 ml manteniendo la relación de 4:1 Finalmente, el TEOS y el etanol fueron mezclados manteniendo una relación de 5:1 y se agregaron mediante goteo controlado. Con

este método se obtuvieron nanopartículas de SiO_2 hidroxiladas ($SiO_2 - OH$) [20].

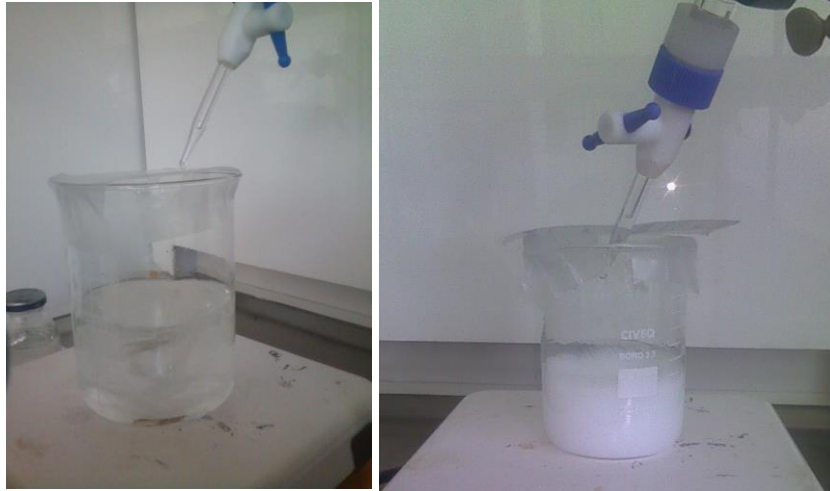


Figura 3.1: Síntesis SiO_2

3.3. Preparación de las Soluciones Coloidales

La solución coloidal se obtuvo mediante el siguiente procedimiento:

- Se realizó un procedimiento de lavado de las partículas de SiO_2 obtenidas en el laboratorio (ver figura 3.1), para ello se usó una centrifugadora manteniendo una velocidad de 13,000 RPM durante 15 minutos. La metodología consiste en centrifugar la solución coloidal donde se obtiene un precipitado, y con una pipeta se retira el sobrenadante. Después el precipitado se redispersa en agua desionizada usando un sonicador (baño ultrasonido). Este procedimiento se repite 3 veces.
- Una vez que las nanopartículas fueron lavadas se colocan en un desecador al vacío durante un día con el fin de retirar el exceso de agua o humedad de las nanopartículas.
- Del polvo seco obtenido (nanopartículas) se retira una pequeña porción y se adiciona en un frasco que contiene agua desionizada. La concentración de partículas de SiO_2 usado en este trabajo fue constante y al rededor del 0.1 % del peso total de la solución acuosa (0.1 % wt).

- Por medio de una bañó ultrasonico se dispersan las partículas de SiO_2 .
- Este procedimiento fue utilizado para las diferentes concentraciones de NaCl (0.001, 0.005, 0.01, 0.05 y 0.1 M).

3.4. Dispersión de Luz Dinámica

La dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés de “Dynamic Light Scattering”) [26], espectroscopia de correlación de fotones PCS (Photon Correlation Spectroscopy) o dispersión QELS (Quasi Elastic Light scattering) es una técnica experimental empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión, o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros. La luz láser, es dispersada en todas las direcciones posibles cuando alcanza un número de partículas que se encuentran dispersas en un líquido [21].

La difracción láser mide las distribuciones de tamaño de partícula mediante la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de la muestra de partículas dispersas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, y las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes. Luego se analizan los datos de la intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, utilizando la teoría Mie de la dispersión de luz. El tamaño de partícula se registra como un diámetro de esfera equivalente al volumen.

Como consecuencia del movimiento browniano las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, cosa que también provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), también se acelera la variación de la intensidad de dispersión. Por el contrario, las partículas lentas (grandes) llevan a variaciones más lentas. Por norma general, en la dispersión de luz dinámica la suspensión de la muestra permanece en reposo. El término “dinámica” no se refiere al movimiento de la muestra como un conjunto, sino a la “vibración” de las partículas que la componen. en la figura 3.2 se observa el arreglo experimental de DLS.

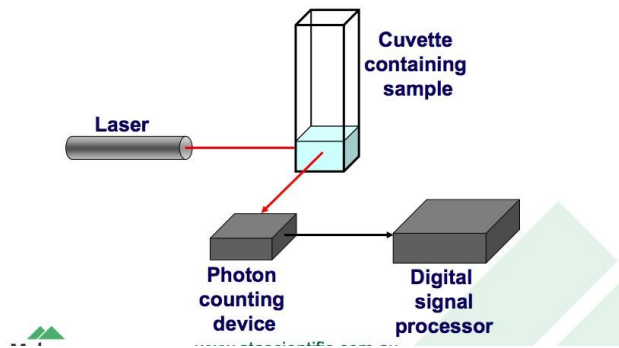


Figura 3.2: Celda para DLS

3.5. Potencial Z

Un coloide cargado en una solución acuosa sufre un desplazamiento cuando se le aplica un campo eléctrico y la velocidad por unidad de campo eléctrico se le conoce como movilidad electroforética. De aquí podemos estimar el potencial Z que es el potencial eléctrico entre la capa difusa y la capa Stern de la doble capa eléctrica [12]. El potencial Z es de suma importancia para el control y monitoreo de la estabilidad coloidal [22]. Esto es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, (ζ) es el potencial electrostático que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula y la capa difusa. En la siguiente figura se muestra el principio de la medida del potencial Z [27].

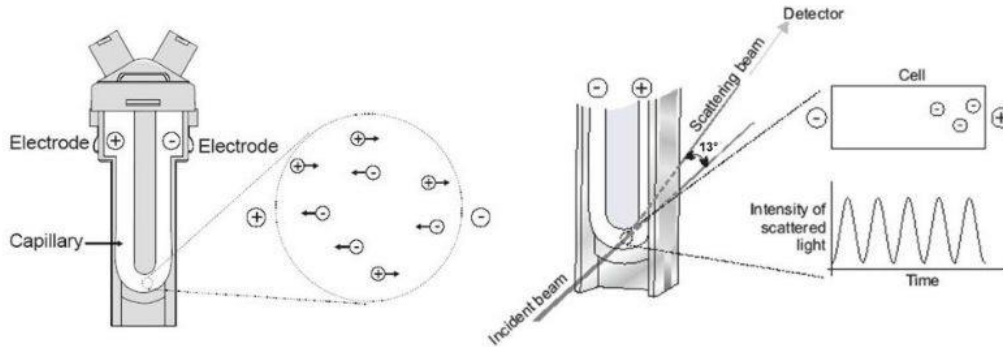


Figura 3.3: Celda para Potencial Z

Las distribuciones de tamaños se pueden analizar ya sea por número porcentual, frecuencia, intensidad y/o fracción de volumen. En la figura 3.4 tenemos un ejemplo de una distribución de tamaños tipo bimodal; en este caso se tienen 2 partículas de diferentes tamaños (5 y 50 nm). El resultado de la figura 3.4 (a) refiere a una distribución de tamaños por número (frecuencia), y significa que hay 2 partículas de diferente tamaño. El resultado de la figura 3.4 (b) se refiere a una distribución de tamaño por fracción de volumen y muestra que la partícula de 50 nm tiene un volumen 1000 veces mayor que la partícula de 5 nm y por último el resultado de la figura 3.4 (c) esta dada por la intensidad de la luz dispersada, donde se observa que la partícula de 50 nm tiene un pico 1,000,000 veces más grande que el pico para la partícula de 5 nm (una razón de 1:1,000,000), y se debe a que grandes partículas dispersan mucho más luz que pequeñas partículas; la intensidad de la luz dispersada es proporcional a una potencia de 6 veces su diámetro, y es obtenida de la aproximación de Rayleigh y la teoría de Mie en fenómenos de dispersión de la luz. Para un mayor detalle de estas teorías recomendamos la siguientes referencias [26,27]

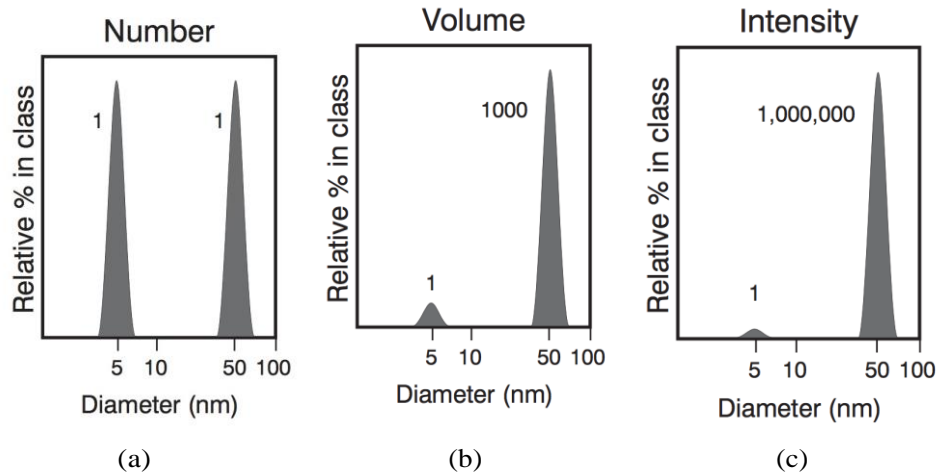


Figura 3.4: Distribuciones de tamaño por (a) Número porcentual (frecuencia), (b) fracción volumen e (c) Intensidad de luz dispersada.

3.6. Fuerza atómica microscópica - AFM

El microscopio de fuerza atómica (AFM) [23] se desarrolló para superar un inconveniente básico con STM: solo puede representar superficies conductoras o semiconductoras. El AFM tiene la ventaja de obtener imágenes de casi cualquier tipo de superficie, incluidos los polímeros, las cerámicas, los materiales compuestos, el vidrio y las muestras biológicas.

Binnig, Quate y Gerber inventaron el AFM en 1985. Su AFM original consistía en un fragmento de diamante adherido a una tira de lámina de oro. La punta de diamante entró en contacto directo con la superficie, con las fuerzas interatómicas de Van der Waals proporcionando el mecanismo de interacción. La detección del movimiento vertical del voladizo se realizó con un segundo objeto: un STM colocado sobre el voladizo.

¿Cómo funciona un microscopio de fuerza atómica? De forma análoga a cómo funciona un microscopio de túnel de escaneo [24], una punta fina se escanea sobre una superficie utilizando un circuito de retroalimentación para ajustar los parámetros necesarios para obtener una imagen de una superficie. A diferencia de los microscopios de túnel de escaneo, el microscopio de fuerza atómica no necesita una muestra conductora. En lugar de utilizar el efecto mecánico cuántico del túnel, las fuerzas atómicas se utilizan para mapear la

interacción punta-muestra.

A menudo conocido como microscopía de sonda de barrido (SPM) [25], existen técnicas de microscopía de fuerza atómica para casi cualquier interacción de fuerza medible: Van der Waals, eléctrica, magnética y térmica. Para algunas de las técnicas más especializadas, se necesitan sugerencias modificadas y ajustes de software.

Además del posicionamiento y el control de bucle de retroalimentación, hay 2 componentes típicamente incluidos en Microscopía de Fuerza Atómica: Desviación y Medición de Fuerza.

En la desviación de la sonda AFM tradicionalmente, la mayoría de los microscopios de fuerza atómica utilizan un sistema de deflexión del haz de láser donde un láser se refleja desde la parte posterior de la palanca AFM reflectante y en un detector sensible a la posición. Las puntas y voladizos de AFM suelen ser micro fabricados a partir de Si o Si_3N_4 . El radio de punta típico es de unos 10 nm.

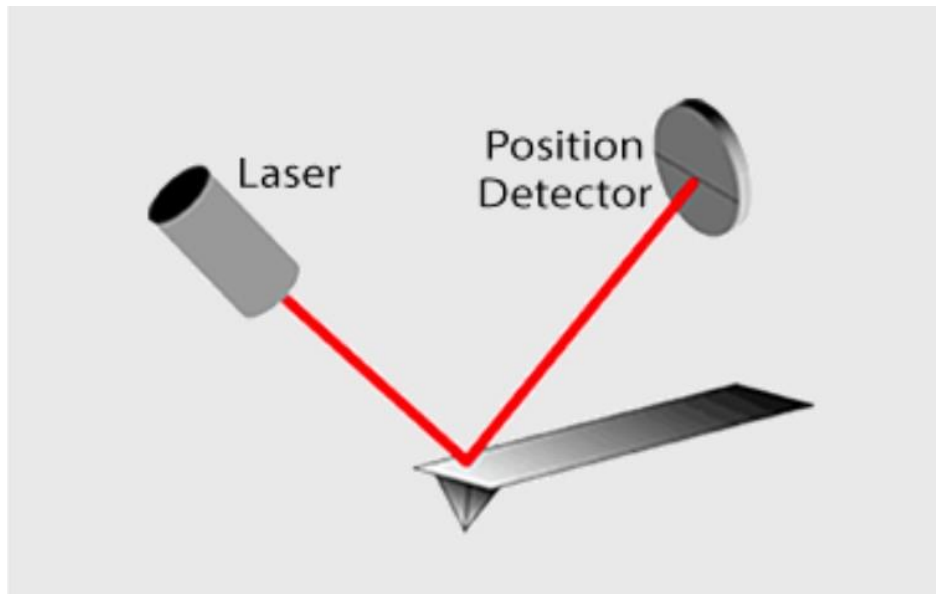


Figura 3.5: Desviación del rayo láser para microscopios de fuerza atómica

Los experimentos se hicieron en la FCFM-BUAP (edificio FM6) dentro del laboratorio de caracterización a cargo del Dr. Gervacio Arciniega José Juan, donde se utilizó un AFM modelo park system xe-7.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se analizarán y discutirán los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis. Primeramente se presentan los resultados obtenidos por DLS, obteniendo distribución de tamaños en función del tiempo con diferentes concentraciones de sal. Se realizó un estudio sistemático de la variación del radio hidrodinámico de las nanopartículas de SiO₂ cuando la concentración de sal (NaCl) aumenta. Después, por medio de movilidad electroforética se procedió a estimar el potencial Z usando la ecuación de Henry, donde se relacionan los cambios de la carga superficial de las nanopartículas de SiO₂ en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl. Por último, de los valores experimentales obtenidos se estimó la interacción entre 2 nanopartículas de SiO₂ usando la teoría de DLVO.

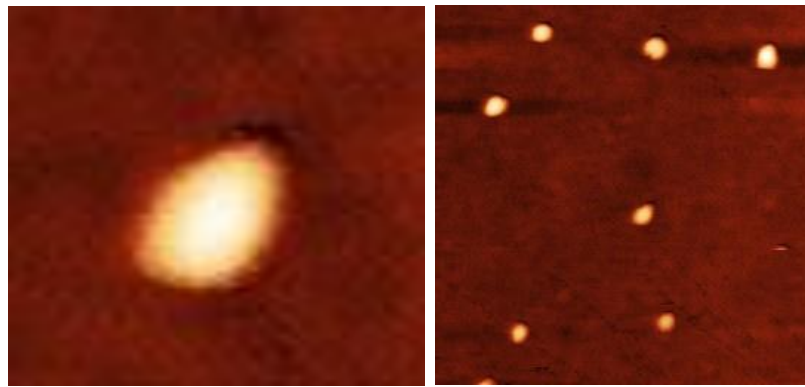
4.1. Estabilidad e Inestabilidad Coloidal

En la figura 4.1 (a, b y c) se muestran las micrografías de las partículas de SiO₂ tomadas por AFM, cabe destacar que este tipo de experimento se realiza en seco, depositando las partículas de SiO₂ sobre un sustrato (puede ser vidrio). En la gráfica 4.2 se muestra la distribución de tamaños de las nanopartículas de SiO₂ con una concentración de 0.001 M de NaCl en la solución acuosa. Se realizaron medidas a diferentes tiempos: 0 min (tiempo de referencia), 15 min y 30 min. Se observaron diferentes diámetros hidrodinámicos en promedio: 153 nm \pm 37 nm, 176 nm \pm 51 nm y 181 nm \pm 61 nm, respectivamente. Como podemos observar en las curvas del histograma de frecuencia de la figura 4.2, el pico mostrado en el tiempo de referencia

($t=0$ min) aumento alrededor de 20 nm cuando pasaron 15 min, después de este tiempo el diámetro hidrodinámico permanece prácticamente constante lo que demuestra que existe una muy pequeña agregación de nanopartículas en la solución. Sin embargo, mantiene una estabilidad coloidal al paso de 30 minutos.

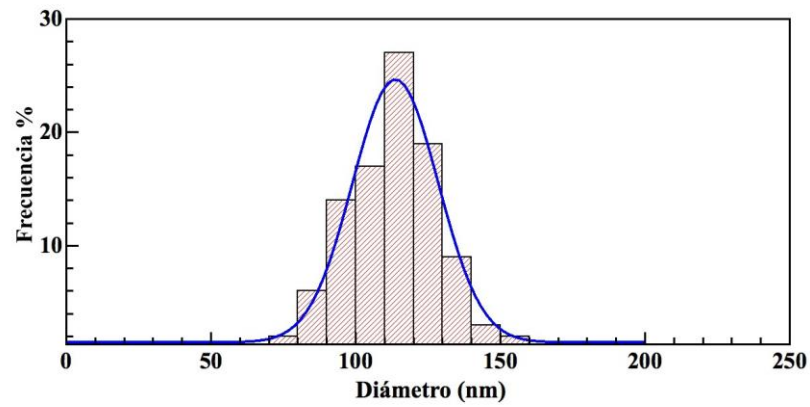
Se realizarán adicionalmente experimentos por medio de AFM con el fin de conocer con precisión el tamaño de las partículas de SiO_2 y compararlas con aquellas obtenidas en soluciones acuosas. Recordando que el diámetro de las nanopartículas en soluciones acuosas obtenido por DLS está relacionado con el diámetro hidrodinámico, es decir, el diámetro del coloide junto con una pequeña capa de agua [capa Stern + *primeros vecinos* de la capa difusa] que la hidrata. De hecho, todo este sistema puede considerarse como dispersores puntuales moviéndose aleatoriamente (movimiento Browniano) y desvían la luz en todas direcciones (dispersión de luz dinámica). Por lo tanto el diámetro hidrodinámico es un diámetro aparente del coloide cuando está en soluciones acuosas.

Se realizó un análisis de imagen para conocer el diámetro de la partícula de SiO_2 , obteniendo una distribución de tamaños (histograma de frecuencias), como la que se muestra en (d) de la figura 4.1. Por este procedimiento el diámetro promedio de partícula encontrado fue 125 nm con una desviación estándar de ± 10 nm, la línea azul es una función Gaussiana que se utilizó como ajuste para los datos estadísticos. El diámetro de la partícula de SiO_2 es muy cercano al diámetro hidrodinámico obtenido por DLS a una concentración de 0.001 M de NaCl en la solución, la diferencia entre ambos valores fue de ~ 25 nm.



(a)

(b)



(c)

Figura 4.1: (a, b y c) Micrografía de partículas de SiO_2 distribuidas en diferentes regiones sobre un sustrato de vidrio, (d) histograma de frecuencias.

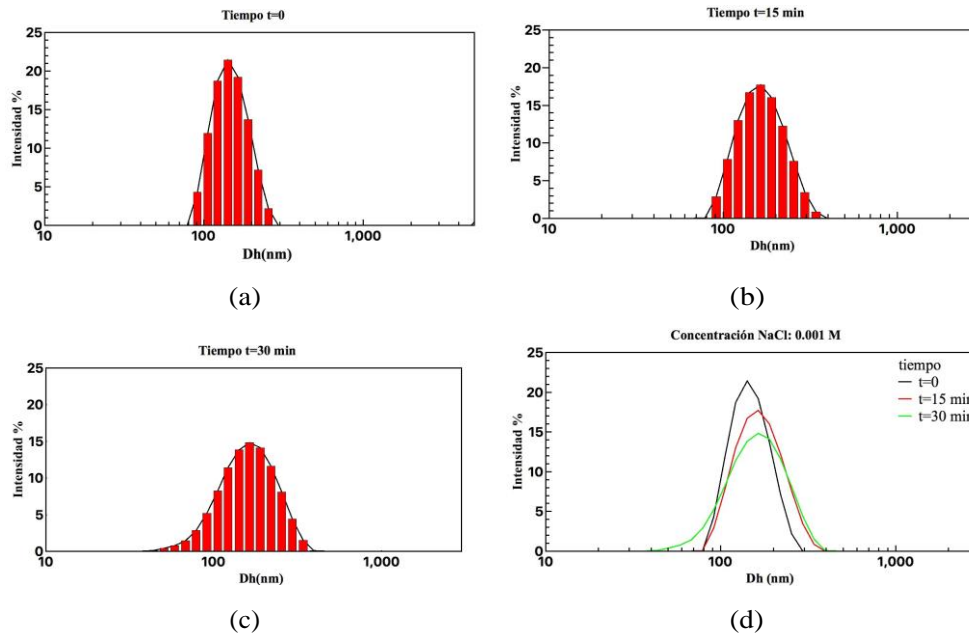


Figura 4.2: DLS para un tiempo de (a) $t=0$ min, (b) 15 min, (c) 30 min y (d) relación del DLS para los tres tiempos con una concentración de NaCl: 1.1 M.

Los resultados de la figura 4.2 sugiere que la concentración de 0.001 mol de NaCl no influye sobre la estabilidad coloidal. Por otro lado, la fuerza iónica I aplicada en una solución acuosa se relaciona con el número de iones presentes en la solución y se define por medio de la siguiente expresión:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (4.1)$$

donde C_i es la concentración en mol/lit (o un Molar) del ión i -ésimo de valencia Z_i (*monovalente* $Z = 1$, *divalente* $Z = 2$, *etc*) que se encuentran en la solución.

Claramente al aumentar la fuerza iónica en la solución produce efectos de las interacciones ión-ión e ión-solvente, en una solución electrolítica mitigando o reduciendo las interacciones de partículas cargadas. Por ejemplo Zhang et al [28,29] utilizaron sal (NaCl) como un agente de precipitación de proteínas cargadas en soluciones acuosas y se debe en gran parte a los

efectos de apantallamiento electrostático lo que disminuye las interacciones electrostáticas repulsivas de tipo coulombica entre las proteínas

La concentración más baja de la sal (0.001 M de NaCl) monovalente usada en este trabajo, ver la figura 4.2, da una fuerza iónica de 0.001 el cual no produce agregación en la solución al paso de 30 minutos.

Cuando se incrementó la concentración de sal a valores de 0.005 M ver figura 4.3, se observó también una excelente estabilidad coloidal hasta un tiempo de 30 minutos mostrando solamente una distribución de tamaños monodal. Se obtuvo un valor promedio del diámetro hidrodinámico de $178 \text{ nm} \pm 61 \text{ nm}$. Sin embargo, cuando la concentración aumentó a 0.01 M (ver figura 4.4) se observó una distribución de tamaños bimodal, es decir, se tienen 2 poblaciones, un pico alrededor de $166 \text{ nm} \pm 43 \text{ nm}$ y otro pico con una magnitud mucho mas pequeña que se encuentra alrededor de 4000 nm; el resultado experimental muestra que agregados se empiezan a formar con el tiempo. Este comportamiento sugiere que cuando tenemos una concentración de 0.01 M NaCl origina un efecto de inestabilidad coloidal en el sistema respecto al tiempo máximo ($t = 30 \text{ min}$) establecido en este trabajo de tesis. La fuerza iónica aplicada para este caso fué alrededor de un orden de magnitud mayor que la concentración de NaCl más bája utilizada en el experimento.

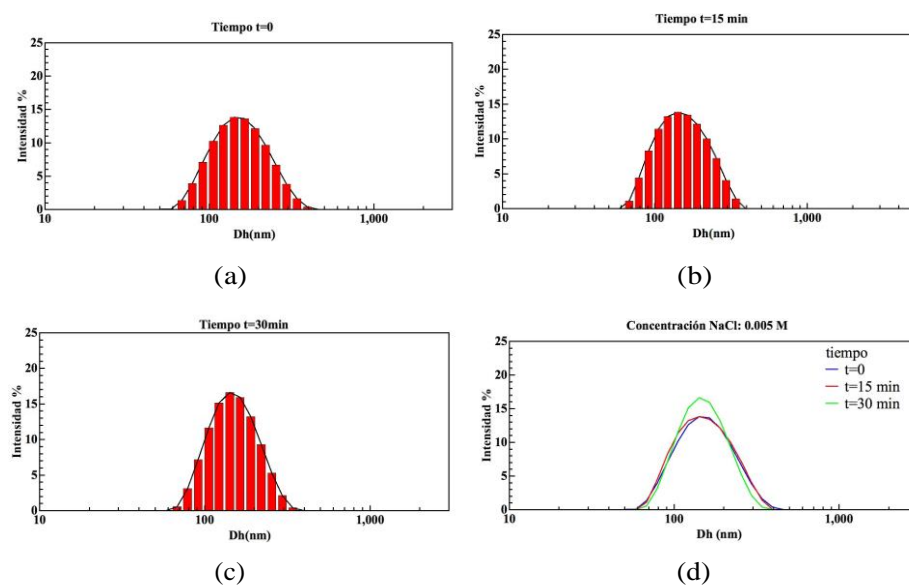


Figura 4.3: DLS para un tiempo de (a) $t=0$ min, (b) 15 min, (c) 30 min y (d) relación del DLS para los tres tiempos con una concentración de NaCl: 1.5 M.

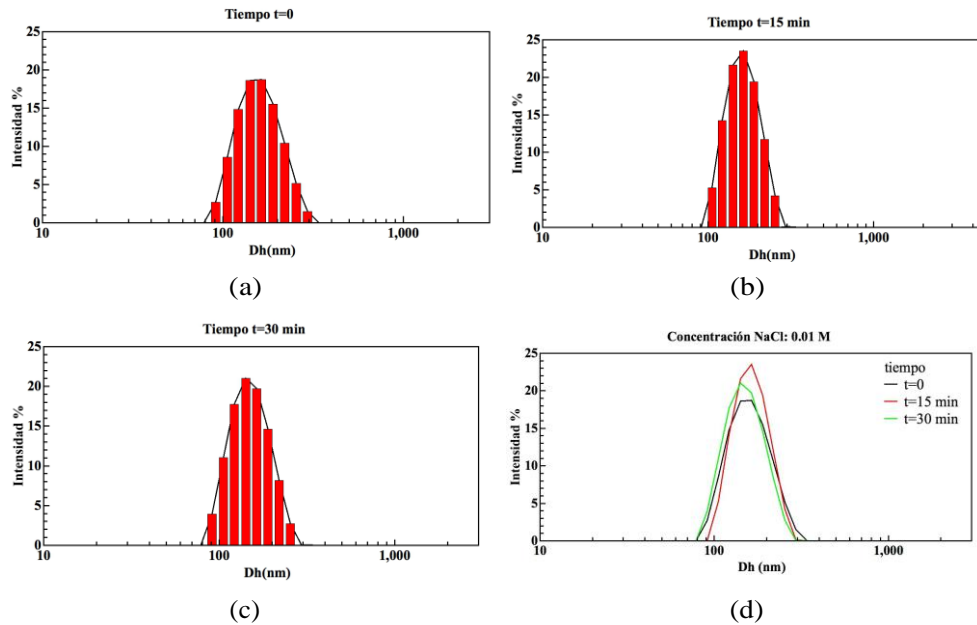


Figura 4.4: DLS para un tiempo de (a) $t=0$ min, (b) 15 min, (c) 30 min y (d) relación del DLS para los tres tiempos con una concentración de NaCl: 1.1 M.

Por otro lado, cuando la concentración de NaCl aumenta hasta 0.05 M también se observa una distribución de tamaños que es bimodal (ver figura 4.5), donde el primer pico corresponde a un diámetro hidrodinámico promedio de 172 ± 57 nm y el segundo pico se encuentra alrededor de $4200 \text{ nm} \pm 1600$ nm. La magnitud del pico y el ancho de campana se incrementa respecto al histograma correspondiente a la concentración de 0.01 M de NaCl. Este comportamiento se acentúa más cuando la concentración de sal es de 0.1 M (la fuerza iónica es 100 veces mayor que la concentración de 0.001 M de NaCl), tal como se observa en la figura 4.6 por medio de distribuciones de tamaños en intensidad y en volumen. Se observa en la figura 4.6 (a) que la fracción de volumen en la región de agregados (tamaño 4000 nm) aumenta en el tiempo y en la región de 170 nm disminuye, lo que muestra la fuerte inestabilidad presente en el sistema.

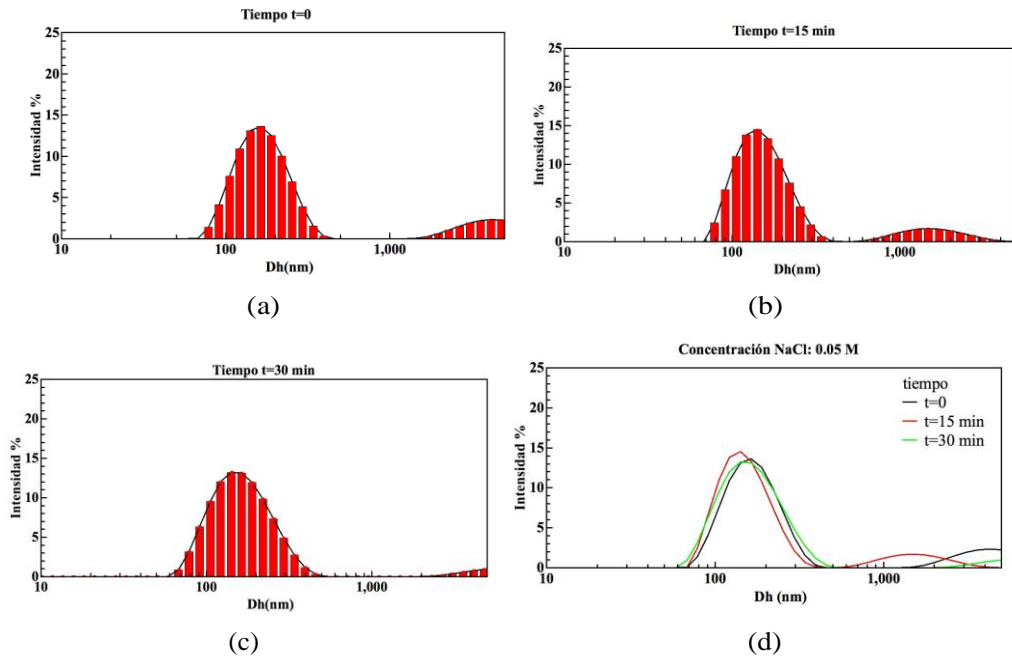


Figura 4.5: DLS para un tiempo de (a) $t=0$ min, (b) 15 min, (c) 30 min y (d) relación del DLS para los tres tiempos con una concentración de NaCl: 0.05 M.

Cabe mencionar que las medidas experimentales para la concentración de 1.1 M de NaCl se dificultaron ya que grandes agregados se están formando con el tiempo, pasando rápidamente de una solución limpia a turbia (coexistencia de precipitados en la solución).

Los resultados experimentales muestran que existe una correlación de la inestabilidad coloidal con el aumento de la fuerza iónica en la solución. Claramente este comportamiento se debe al fenómeno de apantallamiento entre cargas disminuyendo así la interacción repulsiva entre las partículas de SiO_2 .

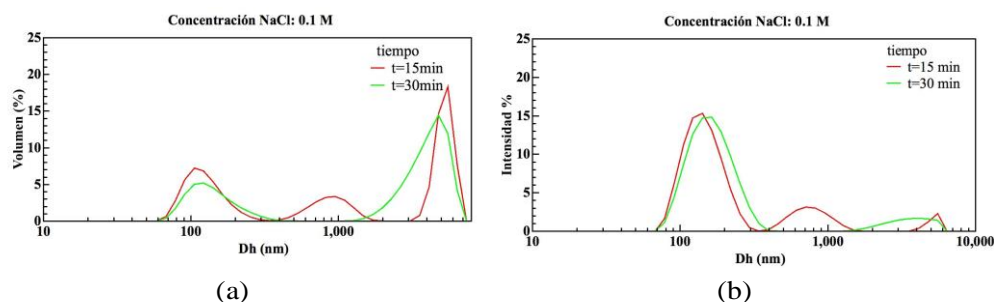


Figura 4.6: (a) Relación por fracción de volumen para las nanopartículas de SiO₂ (b) relación del DLS para los tiempos de 15 min y 30 min con una concentración de NaCl: 0.1 M

Para entender el mecanismo del fenómeno de agregación fué necesario estudiar la influencia de los iones de sal en la solución sobre el cambio de la carga superficial de las partículas de SiO₂. En la siguiente sección se analizará el efecto de la fuerza iónica sobre la carga superficial de las nanopartículas por medio de medidas de la movilidad electroforética de partículas (estimando el potencial Z), así como una aproximación del mecanismo de interacción entre dos partículas de SiO₂ usando la teoría de DLVO (ecuación 2.3).

4.2. Carga superficial de las NPs SiO₂

Uno de las principales propiedades que mantienen a los coloides suspendidos (o dispersados) en una solución acuosa es su carga superficial (σ). Sin embargo, σ puede ser afectada por la fuerza iónica aplicada en la solución. Se origina principalmente por el fenómeno de apantallamiento entre las cargas, disminuyendo así la interacción repulsiva entre los coloides.

Cuando los coloides están cargados y se encuentran dentro de una solución acuosa que contiene iones (por ejemplo iones de Na⁺ y Cl⁻) produce el fenómeno de la doble capa eléctrica, el cual fue explicado en el primer capítulo de este trabajo de tesis. Si el coloide tiene una carga superficial positiva se produce una *nube iónica* de carga opuesta (negativa) cuya extensión es determinada por la longitud de Debye, ver apéndice I. Ahora bien, cuando la concentración de sal aumenta la longitud de Debye disminuye y la *nube iónica* se condensa al rededor de la partícula cargada, neutralizando así su carga superficial, lo que conduce a una disminución de la interacción repulsiva entre las partículas.

Una forma de medir la magnitud y el tipo de carga de coloides es por medio de la movilidad electroforética. Se define como la velocidad de la partícula por unidad de campo eléctrico. Claramente, parámetros como la viscosidad y temperatura pueden afectar la movilidad de una partícula cargada cuando se aplica un campo eléctrico constante. Sin embargo, estos parámetros se pueden ajustar experimentalmente y hacer mediciones sistemáticas sobre el cambio de la movilidad de la partícula respecto a la cantidad de sal en la solución.

Una propiedad que relaciona directamente la magnitud de la carga superficial de coloides cargados suspendidas en medios acuosos es el potencial ζ (ζ), siendo una medida que relaciona las interacciones repulsivas o atractivas electrostáticas (o de carga) entre las partículas, y es uno de los parámetros fundamentales que ayudan a entender la estabilidad coloidal. El potencial zeta es el potencial eléctrico en la doble capa eléctrica en la ubicación del plano de deslizamiento (*cercano a la zona del diámetro hidrodinámico*) con respecto a un punto en el fl muy alejado de la interfaz. En otras palabras, el potencial zeta es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión (*agua*) y la capa estacionaria de fluido unido a la partícula dispersada (*superficie mojada*).

Se puede obtener una relación entre ζ y la carga total del coloide usando la definición de movilidad electroforética y la ley de Stokes, cuya ecuación se expresa como sigue:

$$F_d = 6\pi\eta Rv \quad (4.2)$$

donde R es el radio de la esfera, v su velocidad y η la viscosidad del fl. La ley de Stoke se refiere a la fuerza de fricción experimentada por objetos esféricos moviéndose en el seno de un fluido viscoso en un régimen laminar de bajos números de Reynolds.

La fuerza electrostática aplicada sobre el coloide se puede aproximar por medio de la ley de coulomb

$$F_{el} = qE \quad (4.3)$$

siendo q la carga total del coloide y puede aproximarse con una densidad de carga superficial constante para una esfera

$$q = \int \sigma da = \sigma \int da = 4\pi R^2 \sigma \quad (4.4)$$

Además, de la segunda ley de newton se obtiene la ecuación 4.5 cuando

el coloide se mueve a velocidad constante, es decir se igualan las ecuaciones 4.2 y 4.3

$$F_{el} = F_d = qE = 6\pi\eta Rv \quad (4.5)$$

Por otro lado la movilidad electroforética (U_E) se defi como la razón de la velocidad del coloide v con respecto a un campo eléctrico E constante externo aplicado en la solución, y esta dada por la siguiente ecuación:

$$U_E = \frac{v}{E} \quad (4.6)$$

Se puede estimar la movilidad electroforética mediante la ecuación de Henry que involucra ζ esta dada por la siguiente expresión:

$$U_E = \frac{2uzf(\kappa a)}{3\eta} \quad (4.7)$$

donde u es la constante dieléctrica, y $F(\kappa a)$ la función de Henry y puede tener valores que dependen del diámetro (a) de la partícula y de la longitud de Debye (κ), tal como se muestra en la tabla 4.1.

Por lo que despejando la expresión $\frac{v}{E}$ de la ecuación 4.5 e igualando las ecuaciones 4.6 y 4.7 se obtiene:

$$\frac{v}{E} = U_E = \frac{q}{6\pi\eta R} = \frac{2u\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad (4.8)$$

donde ζ es directamente proporcional a la carga q total del coloide:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi R u f(\kappa a)} \quad (4.9)$$

El ζ de la ecuación 4.9 puede también relacionarse con la densidad de carga superficial σ

$$\zeta = \frac{\sigma R}{u f(\kappa a)} \quad (4.10)$$

podemos constatar que las unidades del ζ estan dadas en Volts (V) :

$$\left(\sigma = \left[\frac{C}{m^2}\right] \cdot R = [m]\right) \div \left(u = \left[\frac{F}{m}\right]\right) \quad (4.11)$$

siendo $f(\kappa a)$ adimensional, F es Faradios y tiene unidades de $\frac{C}{V}$.

κa	$f(\kappa a)$
0	1.000
1	1.027
2	1.066
3	1.101
4	1.133
5	1.160
10	1.239
25	1.370
100	1.460
∞	1.50

Tabla 4.1: Datos de longitud de debye.

Cuando el grosor de la doble capa eléctrica (DCE) es mucho menor en comparación con el radio de la partícula, que puede deberse a partículas más grandes (hasta 1 μm) o en soluciones acuosas de alta concentración de sal (10^{-2} M), el valor de $f(\kappa a)$ se toma como 1.5 y la ecuación de Henry 4.7 se modifica en la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski.

Por el contrario, cuando el grosor de DCE es mucho mayor que la partícula en sí debido a partículas más pequeñas (≤ 100 nm) o dispersas en bajas concentraciones (10^{-5} M) el valor de $f(\kappa a)$ se toma como 1 y la ecuación de Henry se modifica como la ecuación de Hückel.

4.3. Cambio del potencial Z con respecto al tiempo

En esta sección se presentan los resultados experimentales de la variación del ζ de las partículas de SiO_2 con respecto al tiempo para cada una de las concentraciones de NaCl utilizadas. En la figura 4.7 se muestra el cambio del ζ con el tiempo donde su comportamiento depende de la cantidad de sal añadida en la solución acuosa. Se observa que ζ permanece constante (~ -45 mV) con el tiempo cuando la concentración de NaCl se encuentra entre 0.001 M y 0.005 M. El resultado experimental sugiere que la densidad de carga superficial permanece constante tal como lo muestra la relación de

la ecuación 4.9. A estas concentraciones de NaCl se obtuvo una estabilidad coloidal y los resultados de ζ concuerdan con los mostrados por la distribución de tamaños de las figuras 4.2 y 4.3.

Sin embargo, cuando la concentración de NaCl aumenta a 0.01, 0.05 y 0.1 M el potencial ζ decae linealmente con respecto al tiempo. Se observa que el valor de ζ es menor para el caso de 0.1 M de NaCl. En todos los casos observamos que el $\zeta \sim 0$ en un tiempo de 25 minutos lo que sugiere que la densidad de carga tiende a cero en este tiempo. El resultado obtenido está correlacionado con las distribuciones de tamaño bimodales de las figuras 4.4, 4.5 y 4.6, indicando la inestabilidad coloidal en la solución acuosa.

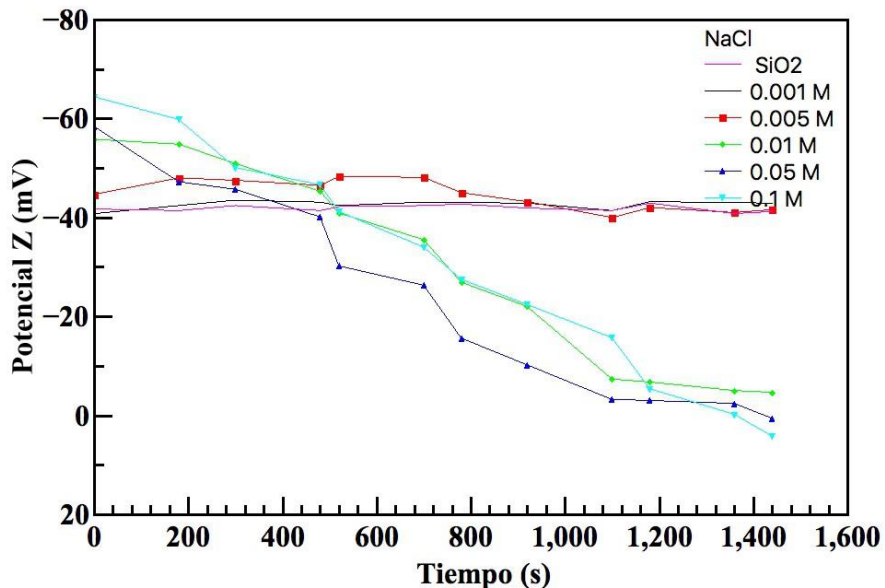


Figura 4.7: Cambio de potencial Z en el tiempo

Los resultados experimentales llevados a cabo sugieren que la concentración crítica de sal (CCs) que lleva a una inestabilidad coloidal en la solución acuosa se encuentra en 0.01 M. La figura 4.8 muestra la influencia de NaCl sobre el aumento del diámetro hidrodinámico como función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl. Cuando la concentración se encuentra en 0.005 M el diámetro hidrodinámico es constante y al aumentar a 0.01 M se encuentran dos diámetros hidrodinámicos, de hecho esta figura fue obtenida de ajustes de los histogramas de las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 usando funciones

gaussianas, y la barra de error corresponde a la desviación estándar. Los valores mayores de los radios hidrodinámicos corresponden a los agregados de partículas que se generan en la solución.

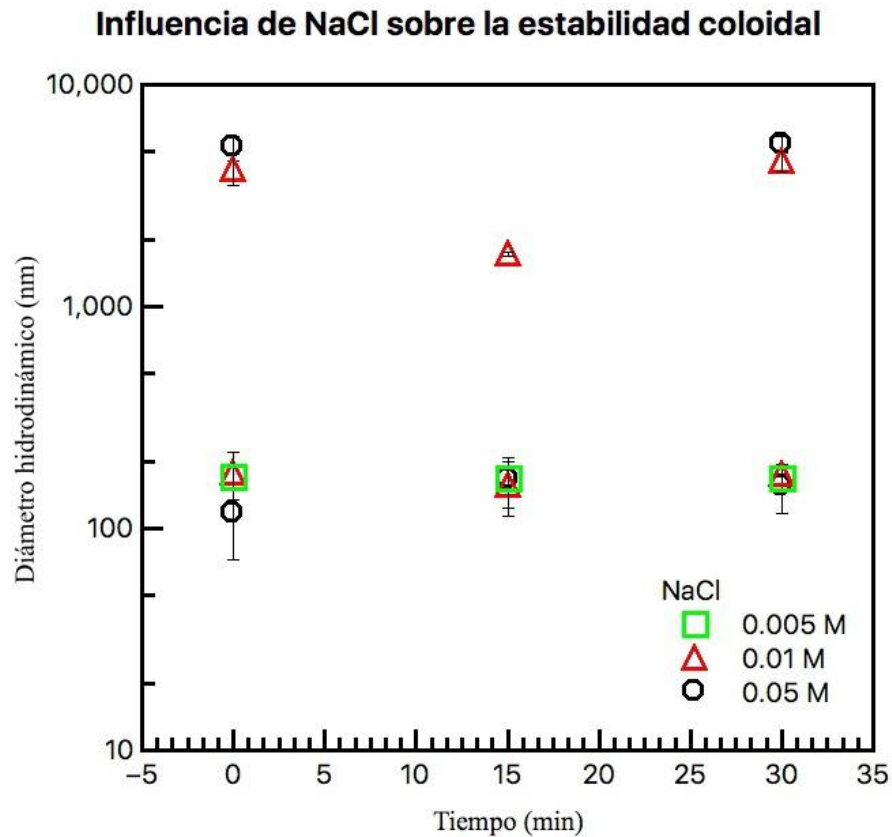


Figura 4.8: Potencial Z y concentración de NaCl

4.4. Estimación de la fuerza DLVO del sistema

Cuando partículas coloidales cargadas se encuentran en medios acuosos se originan fuerzas de repulsión y de atracción, produciendo fenómenos de estabilidad o inestabilidad coloidal y es el resultado del balance de dichas

fuerzas. El movimiento Browniano produce colisiones entre las partículas y si las fuerzas de atracción predominan, las partículas se aglomeran después de la colisión. En caso contrario, si las fuerzas de repulsión predominan las partículas permanecen separadas después de la colisión (estabilidad coloidal). Las fuerzas de atracción entre coloides contenidos en medios acuosos son de tipo Van der Waals, mientras que las fuerzas de repulsión son interacciones coulombianas. Como se mencionó en la sección 2.2 se forma una doble capa eléctrica alrededor de un coloide cargado cuando iones se encuentran en la solución. El tamaño de la doble capa eléctrica puede afectarse por la fuerza iónica en la solución provocando cambios en el balance de las fuerzas electrostáticas y de van der Waals llevando una inestabilidad coloidal. La teoría de DLVO explica la estabilidad de dispersiones coloidales en sistemas acuosas e involucra interacciones coulombianas (repulsivas) y Vander Waals (atractivas), y esta dada por la ecuaciones 2.2 y 2.3.

$$V = V_R + V_A = 2a\pi u\phi^2 e^{-\frac{h}{\kappa^{-1}}} - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (4.12)$$

$$V = V_{ele} + V_{vdw} = 2a\pi u\phi^2 e^{-\frac{h}{\kappa^{-1}}} - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (4.13)$$

donde a es el radio de la partícula, u es la permeabilidad del solvente, κ^{-1} es la longitud de Debye, ϕ es el potencial en la superficie, A es la constante de Hamaker y h es la separación de las partículas.

Con el fin de hacer una mejor descripción del comportamiento de la estabilidad coloidal y agregaciones en la solución acuosa con respecto al tiempo se estimó la interacción entre 2 partículas de SiO_2 , usando la ecuación 4.4. Para lograr esto, se tomaron los valores experimentales obtenidos en este trabajo, ver Tabla 4.2. Aquí el potencial de superficie (ϕ) lo aproximamos al ζ obtenido experimentalmente la Figura 4.9 y la longitud de debye (κ) fue estimada por la concentración de NaCl en la solución.

La figura 4.9 muestra la interacción de 2 partículas de SiO_2 para el tiempo $t=0$, donde se observa que al aumentar la concentración de sal la interacción electrostática se va atenuando (disminución de la parte repulsiva). Cuando la concentración de NaCl es mayor que 0.01 M existe una reducción importante de la barrera energética de repulsión electrostática (el punto máximo de las curvas) originando que fuerzas atractivas de Van der Waals controlen el mecanismo de interacción, es decir, se forman aglomeraciones de partículas

NaCl	$\zeta (\varphi)$ t=0	$\zeta (\varphi)$ t=15 min	κ^{-1}
0.001 M	-41.3 mV	-42.9 mV	9.6 nm
0.005 M	-44.7 mV	-43.2 mV	4.2 nm
0.01 M	-50.9 mV	-22 mV	3 nm
0.05 M	-59.1 mV	-22.4 mV	1.35 nm
0.1 M	-50.4 mV	-10.2 mV	0.96 nm

Tabla 4.2: Valores experimentales de ζ y κ

de SiO₂ en la solución (inestabilidad coloidal).

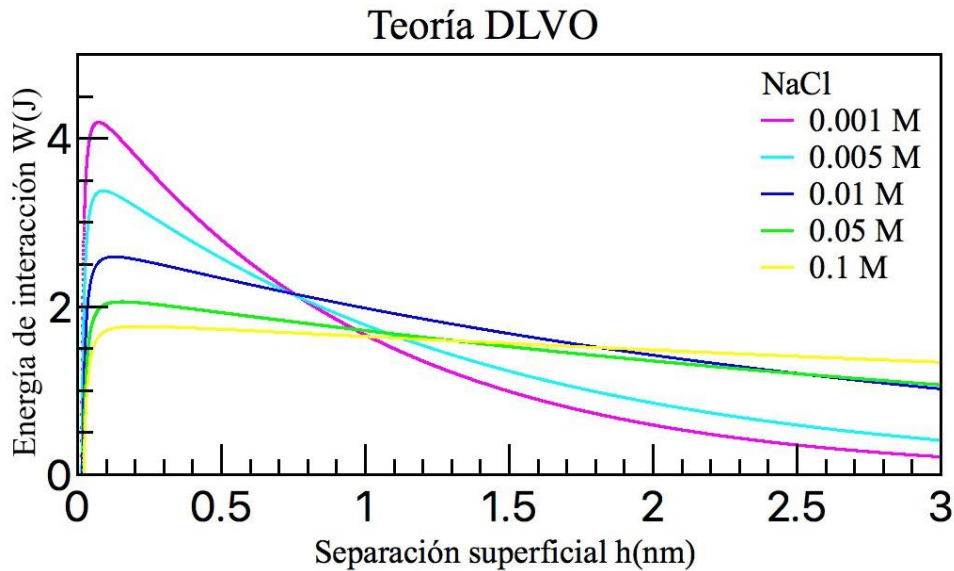
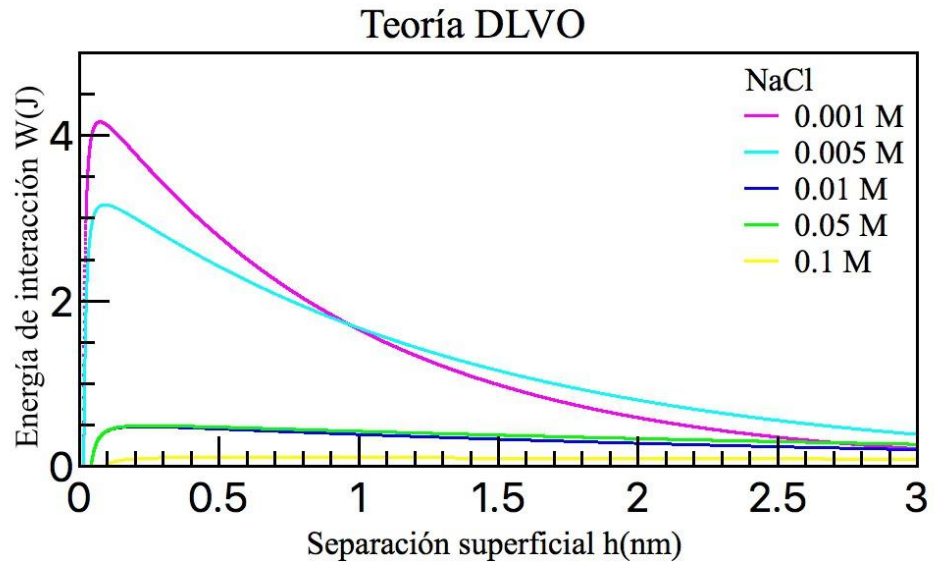


Figura 4.9: Fuerza DLVO para tiempo t=0 min

Se observa que cuando el tiempo es de 15 minutos con una concentración de NaCl entre 0.05 y 0.1 M la interacción es solamente atractiva (Van der Waals), ver figura 4.10. Este resultado es muy significativo ya que explica la fuerte inestabilidad coloidal en el sistema.

Figura 4.10: Fuerza DLVO para tiempo $t=15$ min

Capítulo 5

Conclusión

En este trabajo de tesis se logró hacer un experimento sistemático del efecto de la concentración de NaCl sobre el fenómeno de estabilidad (*e inestabilidad*) coloidal respecto al tiempo en soluciones acuosas. Además, con la ayuda del modelo de DLVO, este trabajo relaciona la estabilidad con el mecanismo de interacción entre partículas. Nanopartículas de SiO₂ de alrededor de 120 nm fueron sintetizadas usando el método de Stober. Se realizaron medidas de dispersión de luz dinámica con el fin de evaluar los cambios del radio hidrodinámico de las partículas cuando la fuerza iónica se incrementó en la solución acuosa. Se observó que la distribución de tamaños es monomodal cuando la concentración de NaCl fue $C < 0.01$ M, mostrando una estabilidad coloidal en la solución. Cuando la concentración de NaCl fue $C \geq 0.01$ M se encuentra una distribución bimodal, es decir 2 poblaciones de tamaños, los resultados muestran que en la solución acuosa se están formando grandes agregados (~ 4000 nm) conforme pasa el tiempo. Los valores experimentales del potencial Z obtenidos en este trabajo de tesis explican con más detalle los fenómenos de estabilidad e inestabilidad coloidal involucrados en el sistema. Por ejemplo, cuando la concentración de NaCl es $C < 0.01$ M, los valores de ζ son constantes en el tiempo, sugiriendo que la carga superficial de la partícula de SiO₂ no es afectada por lo que las interacciones repulsivas entre coloides permanecen constante. Este resultado está relacionado con los resultados de la distribución de tamaños monomodales. Sin embargo, cuando $C \geq 0.01$ M, el valor de ζ disminuye con el tiempo, sugiriendo que las interacciones repulsivas entre las partículas de SiO₂ también disminuyen. Este resultado está relacionado con los resultados de la distribución de tamaños bimodales, dado que interacciones atractivas (tipo Van der Waals) contribuyen en la formación

de agregados. Los resultados experimentales sugieren que la concentración crítica de sal (CCs) que lleva a una inestabilidad coloidal se encuentran en CCs ~ 0.01 M. último, en un intento de analizar los mecanismos de Por

interacción de las partículas de SiO_2 en el tiempo se utilizó el modelo de DLVO con algunos valores obtenidos experimentalmente (κ y ζ). Se observó que para un tiempos $t=15$ min (a concentraciones de NaCl entre 0.05 y 0.1 M) la interacción fue solamente atractiva (van der waals). Este resultado en particular es muy relevante en este trabajo de tesis ya que relaciona directamente el mecanismo de interacción entre coloides con la estabilidad coloidal en el sistema.

Apéndices

Apéndice A

Longitud de Debye

La longitud de Debye Para potenciales bajos, por debajo de unos 25 mV, la ecuación de Grahame se simplifica a

$$\sigma = u_0 \mu \kappa \varphi_0 \quad (\text{A.1})$$

Donde

$$\kappa = \left(\sum_i \rho_{\infty i} e^2 z_i^2 / \epsilon_0 \epsilon k T \right)^{\frac{1}{2}} m^{-1}$$

Por lo tanto, el potencial se vuelve proporcional a la densidad de carga superficial. Para un condensador cuyas dos placas están separadas por una distancia de $1/\kappa$, tienen densidades de carga $\pm\sigma$, y diferencia de potencial φ_0 . Esta analogía con un condensador cargado dio lugar al nombre de doble capa eléctrica difusa para describir la atmósfera iónica cerca de una superficie cargada, cuya longitud característica o "grosor" se conoce como la longitud de Debye, $1/\kappa$. La magnitud de la longitud de Debye depende únicamente de las propiedades de la solución y no de ninguna propiedad de la superficie, como su carga o potencial. Para un electrolito monovalente ($z = 1$) a 25°C (298 K), la longitud de Debye de las soluciones acuosas es

$$\kappa = (u_0 \mu k T / \rho_{\infty} e^2)^{\frac{1}{2}} = 0,304 \times 10^{-9} / \sqrt{M} \text{ m} \quad (\text{A.3})$$

Entonces

$$1/\kappa = \begin{cases} 0,304/\sqrt{[NaCl]}nm & \text{Para electrolitos 1:1 (NaCl)} \\ 0,176\sqrt{[CaCl_2]}nm & \text{Para electrolitos 1:2 y 2:1 (CaCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4) \\ 0,152/\sqrt{[MgSO_4]}nm & \text{Para electrolitos 2:2 (MgSO}_4) \end{cases}$$

Por ejemplo, para solución de NaCl, $1/\kappa = 30.4$ nm a 10^{-4} M, 9.6 nm a 1 mM, 0.96 nm a 0.1 M, y 0.3 nm a 1 M. En agua totalmente pura a pH 7, la longitud de Debye es de 960 nm, o aproximadamente $1 \mu\text{m}$. Las interacciones de la doble capa son importantes para los sustratos cargados, especialmente a niveles bajos de sal. La energía libre de interacción se puede aproximar como

$$W_{dl}(h) = \frac{2\sigma_+\sigma_-}{u_0u\kappa} \exp(-\kappa h) \quad (\text{A.4})$$

Donde σ_+ y σ_- son las densidades de carga superficial por unidad de área de la superficie derecha e izquierda, u_0 es la permitividad del vacío, u la constante dieléctrica del agua, y κ es la longitud inversa de Debye. El último está dado por

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{k_B T u_0 u}{2q^2 N_A I} \right)^{1/2} = \frac{0,3 \text{ nm}}{\sqrt{I}} \quad (\text{A.5})$$

Donde q es la carga elemental, N_A es el número de Avocado, I es la fuerza iónica, k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta. La segunda igualdad es aproximadamente válida para el agua a temperatura ambiente. La fuerza iónica de la solución está dada por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (\text{A.6})$$

Donde z_i es la valencia del ion de tipo i , c_i su concentración expresada en mol/L , e i recorre todos los tipos de iones en solución. La fuerza iónica es igual a la concentración de una solución de sal que contiene iones monovalentes, mientras que es mayor para las soluciones de sal que contienen iones multivalentes.

Apéndice B

Hamaker

La fuerza de Van der Waals tiene un origen electrodinámico, ya que surge de las interacciones entre los dipolos eléctricos atómicos o moleculares oscilantes o giratorios dentro de los medios de interacción. Hay tres tipos de interacciones que contribuyen a la fuerza de Van der Waals:

(i) La fuerza de Keesom que es la interacción entre dos dipolos permanentes.

(ii) La fuerza de Debye que es la interacción entre un dipolo permanente y un dipolo inducido.

(iii) La fuerza de dispersión o de Londres que es la interacción entre dos dipolos inducidos.

Entre las moléculas, cada una de estas contribuciones tiene una energía libre de interacción que varía con la sexta potencia inversa de la distancia a distancias de separación pequeñas e intermedias (de 1 a 2 a varios nm). Hamaker calculó la dependencia de la distancia de la energía libre de los cuerpos macroscópicos mediante la realización de una suma por pares sobre todos los átomos en los cuerpos. Por ejemplo, la energía libre de interacción de Van der Waals, V_{vdW} , por unidad de área, entre placas paralelas semifinitas en la separación, L , se puede expresar como

$$W_{vdW}(h) = \frac{H}{12\pi h^2} \quad (\text{B.1})$$

donde H es la constante de Hamaker. Como se ve en Equación anterior, existe una proporcionalidad directa entre la magnitud de la interacción de Van der Waals y la constante de Hamaker. La constante Hamaker es una constante de materiales que depende de las propiedades y los medios. La

dependencia de la distancia y la energía de Van der Waals depende esencialmente de la geometría de los dos cuerpos que interactúan, siendo proporcional a h^{-2} para placas paralelas y escala a h^{-1} para dos partículas esféricas a cortas distancias de separación donde se puede ignorar el retraso.

En el tratamiento original, también llamado enfoque microscópico, la constante de Hamaker se calculó a partir de las polarizabilidades y densidades numéricas de los átomos en los dos cuerpos que interactúan. Lifshitz presentó un enfoque alternativo, más riguroso, donde cada cuerpo se trata como un continuo con ciertas propiedades dieléctricas. Este enfoque incorpora automáticamente efectos de muchos cuerpos, que se han olvidado en el enfoque microscópico. En el tratamiento Lifshitz, la interacción de Van der Waals es el resultado de fluctuaciones en el campo electromagnético entre dos cuerpos macroscópicos, modificados por los medios de separación, donde la interacción se puede referir a las ondas estacionarias que solo ocurren en ciertas frecuencias. Por lo tanto, la interacción de Van der Waals, y por lo tanto las constantes de Hamaker asociadas, pueden estimarse a partir del conocimiento de las propiedades dieléctricas dependientes de la frecuencia de los materiales interactuantes junto con el medio intermedio y la geometría de los cuerpos. La precisión de las constantes de Hamaker estimadas está directamente relacionada con la precisión y exactitud de los espectros dieléctricos y la representación matemática de estos datos.

Bibliografía

- [1]. A Horta, Macromoléculas, UNED, Madrid, 1982.
- [2]. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. T. G. (1948) Theory of Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Amsterdam.
- [3]. Sraelachvili, J. (2011) Intermolecular and Surface Forces, 3 ed. Academic Press London.
- [4]. a) C B Murray, D J Norris, M G Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 87068715; b) C B Murray, C R Kagan, M G Bawendi, Annu Rev Mater Sci 2000, 30, 545?610; c) M Y Gao, S Kirstein, H Mohwald, A L Rogach, A Kor- nowski, A Eychmuller, H Weller, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 8360?8363; d) X G Peng, L Manna, W D Yang, J Wickham, E Scher, A Kadavanich, A P Alivisatos, Nature 2000, 404, 5961; e) A P Alivisatos, J. Phys. Chem. 1996, 100, 1322613239; f) L Manna, D J Milliron, A Meisel, E C Scher, A P Alivisatos, Nature Mat. 2003, 2, 382?385.
- [5]. Trefalt G., Szilagyi I., Borkovec M. (2013) Poisson-Boltzmann description of interaction forces and aggregation rates involving charged colloidal particles in asymmetric electrolytes, J. Colloid Interf. Sci. 406, 111-120.
- [6]. E. Matijevic, Langmuir 10, 8 (1994).
- [7]. R. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, (2012) Mundo Nano.

[8]. G. Kolbe, The complex Chemical Behaviour of Silica, Dissertation, Jena, Germany (1956).

[9]. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62 (1968).

[10]. A. Cuadros-Moreno *Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas* (2014) Centro de Investigación Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria.

[11]. Holthoff H., Schmitt A., Fernandez-Barbero A., Borkovec M., Cabrerizo-Vilchez M. A., Schurtenberger P., Hidalgo-Alvarez R. Measurement of absolute coagulation rate constants for colloidal particles: Comparison of single and multiparticle light scattering techniques, *J. Colloid Interface Sci.*, 192, 463-470 (1997).

[12]. Zeta-Meter, Inc. Coagulation & Flocculation. 1993.

[13]. E. Matijevic, *Chem. Mater.* 5, 412 (1993).

[14]. Drew Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, 2da edición, John Wiley & Sons, Inc, 1999.

[15]. M Díaz Peña, A Roig Muntaner, *Química Física*, Vol 2, Editorial Alhambra, 1980.

[16]. Russel, W. B., Saville, D. A., and Schowalter, W. R. (1989) *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press Cambridge.

[17]. Gilbert W Castellan, *Fisicoquímica*, 2da edición, Addison Wesley Iberoamericana, 1987.

[18]. Trefalt H., Szilagyí I., Borkovec M. (2013) *Measuring particle aggregation rates by light scattering*, www.colloid.ch/aggregation.

[19]. Derjaguin, B. and Landau, L. D. *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged*

- particles in solutions of electrolytes *Acta Phys. Chim.*, 14, 633-662 (1941).
- [20]. J. H. Zhang, P. Zhan, Z. L. Wang, W. Y. Zhang and N. B. Ming, *J. Mater. Res.* 18, 649 (2003).
- [21]. Kadima. W., McPherson. A., Dunn, M. F. & Jurnak. F., Precrystallization aggregation of insulin by dynamic light scattering and comparison with canavalin, *J. Crystal Growth* 110, 188-194 (1990).
- [22]. Mikol, V., Vincendon. P. & Eriani, G., Diagnostic of protein crystallization by dynamic light scattering; an application to an aminoacyl-tRNA synthetase, *J. Crystal Growth* 110, 195-200 (1991).
- [23]. D. Sarid, *Scanning Force Microscopy with Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces*, Revised Edition, Oxford University Press, 1994.
- [24]. R. García, R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, *Surface Science Reports*, Vol. 47, pp. 197-301, 2002.
- [25]. B. Cappella, G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy* *Surface Science Reports*, Vol. 34, pp. 1-104, 1999.
- [26]. Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium, Qiang Fu and Wenbo Sun
- [27]. Theory of Rayleigh scattering of light in liquids *soviet physics JETP* volume 16, Number 5 L.. I. Komarov and I. Z. Fisher 1963
- [28]. Zhang, F., M. W. A. Skoda,, F. Schreiber. Protein interactions studied by SAXS: effect of ionic strength and protein concentration for BSA in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B.* 111:251259. 2007.
- [29]. Zhang, F., F. Roosen-Runge, ., F. Schreiber. Hydration and interactions in protein solutions containing concentrated electrolytes studied by small-angle scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14:24832493. (2012).

[30]. Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., and Williams, R. A. (1995) Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling, and Simulation. Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford.

[31]. P. Ni, P. Dong, B. Cheng, X. Li and D. Zhang, Adv. Mater. 13, 437 (2001).

[32]. I. Piirma, Emulsion Polymerization (Academic Press Inc, Michigan, 1982).