



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DEL MECANISMO DE INTERACCIÓN  
ENTRE COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS  
MEDIANTE LA TEORÍA DLVO"**

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA  
**OBDULIA SARAI CALVELO PACHECO**

DIRECTORES DE TESIS  
**DR. CÉSAR MÁRQUEZ BELTRÁN**

No. de CVU: 1007874

**JUNIO 2022**



## Dedicatoria

*A mi familia quienes siempre creyeron en mí y me inspiraron a lograr lo que empecé, a mi prometido Oscar quien no deja de echarme porras en todo momento, a mi amigo el Inge Israel quien partió antes de tiempo y por supuesto a mi abuela Antonia.*



## **AGRADECIMIENTOS**

Al concluir esta etapa de mi vida me he dado cuenta de que es necesario agradecer a todas las personas que estuvieron presentes apoyándome y dándome ánimos para concluir mi tesis y mi posgrado.

En primer lugar, agradezco al Dr. Cesar Márquez Beltrán quien me aceptó como tesisista, por apoyarme en todo momento, por su paciencia, pero sobre todo por entenderme cuando pasaba por situaciones un tanto complicadas. Gracias por darme la oportunidad de demostrarme que si puedo y ayudarme a vencer las dificultades que encontré a lo largo de este proceso.

También quisiera agradecer a mi Comité Examinador conformado por el Dr. Ulises Salazar Kuri, Dr. Carlos L. Pando Lambruschini y al Dr. Enrique Sánchez Mora por sus contribuciones y sugerencias en el desarrollo de esta Tesis.

A mis padres quienes han hecho un esfuerzo enorme por ayudarme a concluir mis estudios. A mi hermana por darme ánimos cuando los necesitaba. A mis sobrinos por sacarme una sonrisa en momentos de estrés.

A mi prometido y futuro esposo Oscar Antonio por apoyarme en todas mis decisiones y ayudarme cuando lo he necesitado, pero sobre todo por mostrarme su cariño y amor en todo momento.

A mis compañeros del Instituto de Física BUAP especialmente a Raúl Alfonso, Adriana y Mary Carmen por aconsejarme cuando lo necesité, por su apoyo y por darme ánimos siempre.

Y por último pero no menos importante a CONACYT por la beca que me otorgo durante los dos años de maestría.



## RESUMEN

Los polielectrolitos (PELs) son polímeros donde sus monómeros tienen un enlace iónico, y se disocian en un poli-ion (masa molecular grande) y un contraión (de bajo peso molecular) al entrar en contacto con un líquido polar. Al interaccionar dos polielectrolitos de carga opuesta en un sistema acuoso se origina una interacción electrostática atractiva formándose de forma espontánea un complejo llamado complejo de polielectrolito (PECs) compuesto por cadenas del poli-iones ensambladas y/o agregadas. El mecanismo físico que da origen a dichos complejos es por medio del aumento de entropía de los contraiones. Estos complejos se pueden modelar por medio de la doble capa eléctrica, es decir, tendrán una capa rígida de iones de carga opuesta alrededor de la superficie del PECs, que se conoce como capa Stern y una segunda capa conocida como capa difusa de iones cuya distribución de la concentración de iones sigue una distribución de Boltzmann

A pesar de que este modelo es un tema ya conocido en física de coloides, actualmente no hay modelos matemáticos que puedan predecir el grado de estabilidad coloidal que puedan tener los complejos a partir **de datos experimentales**. Por lo que se propone utilizar la teoría DLVO que describe la interacción de las fuerzas que existen entre superficies cargadas a través de un medio líquido, y que contiene dos tipos de energía de potencial, una atractiva y otra repulsiva, y dependiendo de los valores de cada una de ellas puede incidir en la estabilidad coloidal. La interacción atractiva es debido a fuerzas de Van der Waals mientras que la interacción repulsiva se debe a la doble capa eléctrica alrededor del coloide cargado, la cual se obtiene a través de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Se utilizó la aproximación de Derjaguin para la obtención de la fuerza de repulsión de dos complejos de polielectrolitos con geometría esférica, donde se tomaron las siguientes consideraciones: a) se obtiene la fuerza de interacción entre dos planos cargados usando el potencial eléctrico derivado de la ecuación de Poisson-Boltzmann, y a partir de aquí se aproxima a dos esferas del mismo

radio, b) la distancia de separación entre los complejos debe ser mucho menor que sus respectivos radios, c) aproximación a pequeños potenciales ( $V < 100$  mV). La ecuación obtenida describe la energía de interacción entre dos complejos de polielectrolitos en un sistema acuoso, cuyo comportamiento depende del radio (aproximado al radio hidrodinámico) y el potencial de superficie (aproximado al potencial  $Z$ ) del complejo.

Se procedió a graficar la energía de interacción de un complejo de polielectrolitos compuesto por PSS (sulfonato sódico de poliestireno) y PAH (hidrocloruro de polialilamina), usando valores del potencial  $Z$  y radio hidrodinámico que fueron medidos por experimentos de movilidad electroforética y dispersión de luz dinámica, respectivamente. Se analizó la interacción de estos complejos en soluciones acuosas a diferentes pHs, uno a pH=10 (solución básica) y otro a pH=5.5 (solución ácida). Se observó que la barrera de repulsión, a pH 5.5, es 5 veces mayor comparadas al caso de pH 10, esto muestra que en soluciones básicas tendrá una menor estabilidad coloidal respecto a las soluciones ácidas. Las curvas de energía de interacción obtenidas en este trabajo dan información sobre el estado de estabilidad coloidal que tiene los complejos de polielectrolitos en soluciones acuosas. Esto es de suma importancia en diferentes sistemas coloidales, tales como síntesis de nanopartículas encapsuladas por PECs, espumas líquidas que contienen PECs, películas líquidas delgadas que contienen PECs, emulsiones, etc.

## ABSTRACT

The polyelectrolytes are polymers where their monomers have an ionic bond, and they dissociated in a polion (higher molecular mass) and a contraion (lower molecular mass) respectively when they are in contact with a polar liquid. When interacting with two opposite charge polyelectrolytes in an aqueous system, an attractive electrostatic interaction is originated from a sporadic form a complex called polyelectrolyte complex (PECs) composed of assembled/ aggregated polyion chains. The physical mechanism that gives rise to such complexes is through the increased entropy of the contraions. These complexes can be modeled using the electrical double layer; that is, they will have a rigid layer of charged ions opposite the surface of the PECs, which is known as Stern layer, and a second layer known as diffuse ion layer, whose concentration distribution of ions.

Although this model is a well-known topic in colloid physics, there are currently no mathematical models that can infer the colloidal stability of complexes from experimental data. So it is proposed to use the DLVO theory, which suggests that colloidal stability depends primarily on two types of potential energy, one attractive and one repulsive, the first is due to Vander Waals forces, and the second is electrostatic repulsive, originating from the double electric layer around the charged colloid, which is obtained through the Poisson-Boltzmann equation. On the other hand, the Derjaguin approach is used to obtain the repulsion force of two polyelectrolyte complexes, taking into account the following conditions: a) distance of separation between the complexes is less than their respective radii and b) we obtain the approximation of the linearized Poisson-Boltzmann equation, that is the Debye-Huckel approximation, considering small potentials ( $V < 100$  mV).

After obtaining the DLVO equations describing the interaction of two polyelectrolyte complexes in an aqueous system, the interaction energy was plotted using experimental parameters of the Z potential and hydrodynamic radius, obtained by measures of electrophoretic mobility and dynamic light scattering, respectively. Interaction energy curves will give information about the colloidal stability or

instability of polyelectrolyte complexes (PELs) which is of utmost importance when such experiments are done with nanoparticles encapsulated by PELs, foams containing PELs, thin liquid films containing PELs, emulsions, etc.

# ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| OBJETIVOS .....   | 1         |
| <b>OBJETIVO GENERAL</b> .....   | 1         |
| <b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....  | 1         |
| <b>CAPÍTULO 1</b> .....   | <b>2</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN</b> .....   | <b>2</b>  |
| <b>1.1 POLÍMEROS</b> .....  | 2         |
| <b>1.2 POLIELECTROLITOS</b> .....   | 2         |
| <b>1.3 IMPORTANCIA DE LOS COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS</b> .....                         | 5         |
| <b>CAPÍTULO 2</b> .....   | <b>7</b>  |
| <b>ASPECTOS GENERALES</b> .....   | <b>7</b>  |
| <b>2.1 COLOIDES Y ESTABILIDAD COLOIDAL</b> .....  | 7         |
| <b>2.2 MODELO DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA</b> .....  | 9         |
| <b>2.3 INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS</b> .....   | 11        |
| <b>2.4 SÍNTESIS EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS</b> ..... | 16        |
| <b>2.4.1 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS</b> .....                             | 16        |
| <b>2.4.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b> .....  | 17        |
| <b>2.4.3 Dispersión de luz dinámica</b> .....   | 17        |
| <b>2.4.4 Movilidad electroforética (potencial zeta)</b> .....                             | 20        |
| <b>CAPÍTULO 3</b> .....   | <b>25</b> |
| <b>3.1 MODELO TEÓRICO DE FÍSICA DE COLOIDES</b> .....                                     | 25        |
| <b>3.1.1 SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN POISSON-BOLTZMAN EN DIFERENTES GEOMETRÍAS</b> .....      | 25        |
| <b>3.1.1.1 Coordenadas esféricas</b> .....  | 27        |
| <b>3.1.1.2 Coordenadas cilíndricas</b> .....  | 28        |
| <b>3.2 FUERZAS DE INTERACCION ENTRE 2 SUPERFICIES PLANAS</b> .....                        | 29        |
| <b>3.3 APROXIMACIÓN DE DERJAGUIN (2 ESFERAS INTERACTUANDO)</b> .....                      | 32        |
| <b>3.4 SOLUCIÓN A POTENCIALES PEQUEÑOS (&lt;100 mV)</b> .....                             | 34        |
| <b>CAPÍTULO 4</b> .....   | <b>39</b> |
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....   | <b>39</b> |
| <b>4.1 COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS EN SOLUCIONES A pH 5.5</b> .....                     | 42        |
| <b>4.2 COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS EN SOLUCIONES A pH 10</b> .....                      | 44        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.3 COMPARACIÓN DE LAS ENERGÍAS DE INTERACCIÓN (DLVO) ..... | 46        |
| <b>CAPÍTULO 5 .....</b>                                     | <b>47</b> |
| <b>CONCLUSIONES.....</b>                                    | <b>47</b> |
| <b>REFERENCIAS.....</b>                                     | <b>48</b> |

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

Estudiar el mecanismo de interacción de complejos de polielectrolitos en soluciones acuosas.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener la ecuación que describe el potencial de repulsión entre complejos de polielectrolitos utilizando la aproximación de Derjaguin
2. Usando la teoría DLVO obtener la ecuación que describe las interacciones atractivas y repulsivas en un sistema coloidal.
3. Utilizar valores experimentales del radio hidrodinámico y potencial Zeta dentro de la ecuación obtenida por la teoría DLVO.
4. Estudiar el efecto del pH sobre la estabilidad coloidal de los complejos de polielectrolito manteniendo la concentración de sal constante (longitud de Debye constante).

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 POLÍMEROS

Los polímeros son moléculas muy largas (también llamadas macromoléculas) constituidas por pequeñas unidades repetitivas llamados monómeros. Dichos monómeros son moléculas orgánicas que poseen doble enlace o un mínimo de dos grupos activos. La presencia de los enlaces dobles o grupos activos ejerce la fuerza necesaria para estabilizar la unión de los monómeros. Los arreglos de estas unidades, los tipos de cadenas que pueden ser sintetizadas y las formas en que estas cadenas pueden ser unidas da como resultado a una clase de materiales que son caracterizados por un enorme rango de propiedades característicos de estos materiales.<sup>1</sup>

### 1.2 POLIELECTROLITOS

Un polímero es soluble en agua cuando posee grupos hidrófilos a lo largo de su cadena, entre estos grupos se encuentran principalmente aminas, amidas, carboxilos y grupos sulfónicos. Dentro de esta categoría de polímeros se encuentran los polielectrolitos.<sup>2</sup>

Los polielectrolitos son una clase de macromoléculas que están conformadas por unidades repetitivas que, al estar en presencia de un líquido polar, como el agua, se disocian en un ion poli-ion y un contraión como se muestra en la figura 1.2.1.<sup>3-4</sup>.

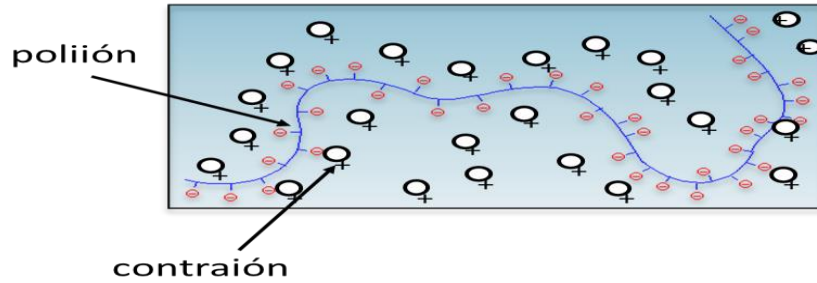


Figura. 1.2.1 Esquema general de la disociación de un polielectrolito. <sup>3</sup>

Pueden ser de origen biológico como el ácido desoxirribonucleico (ADN), el ácido hialurónico y proteínas o de origen sintético como poli(estireno sulfonato), poli(ácido acrílico) y poli(ácido meta acrílico), dos ejemplos de esta clasificación se muestran en la figura 1.2.2.<sup>5-6</sup> De acuerdo con su capacidad electroquímica se clasifican en policationes, polianiones y polisales. Existe una tercera clasificación debido a su densidad de carga es decir se dividen en fuerte cuyo grado de protonación (carga a lo largo de la cadena) es independiente del pH y débil si dicha carga depende del pH.<sup>7</sup>

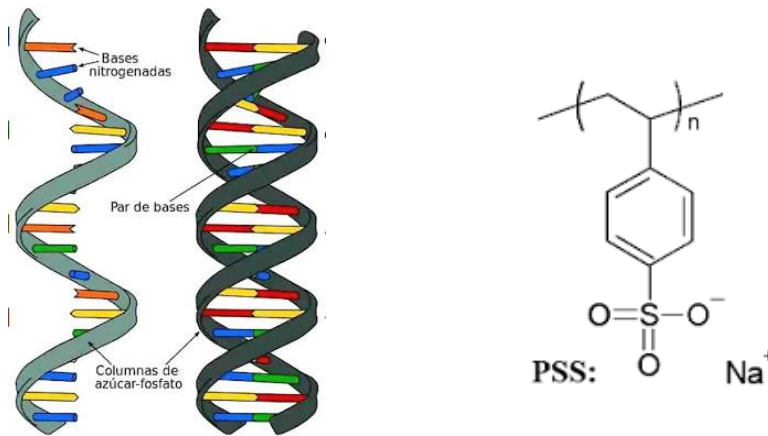


Figura 1.2.2 ADN (izquierda) polielectrolito natural, sulfonato sódico de poliestireno (derecha) polielectrolito sintético.<sup>5</sup>

Dependiendo del medio acuoso en donde los polielectrolitos se encuentren, estos pueden adquirir una conformación diferente. Si la interacción entre polielectrolito-solvente es desfavorable, las cadenas poliméricas se devanarán adoptando una configuración esférica compacta evitando contacto con el disolvente. Si la

interacción polielectrolito-solvente es favorable, entonces las cadenas poliméricas se devanarán en una conformación extendida al azar.

La conformación o estructuras de los polielectrolitos en soluciones acuosas depende de diferentes factores tales como peso molecular, densidad de carga temperatura, naturaleza del grupo lateral presente en la cadena polimérica, así como la concentración de sal (fuerza iónica).<sup>8</sup>

Otras propiedades de los polielectrolitos como conductividad eléctrica, viscosidad y solubilidad en disolventes polares quedan determinadas por su grupo iónico, su contracción, y la estructura de su unidad repetitiva, que dependen del pH y la fuerza iónica en una solución acuosa.<sup>9</sup>

Estas macromoléculas forman complejos de polielectrolitos (PEC's por sus siglas en inglés Polielectrolito Complexes) a través de la interacción de polielectrolitos de carga opuesta. Esto es, cuando se mezcla polianiones y policationes en soluciones acuosas, intervienen interacciones electrostáticas atractivas y un carácter cooperativo de los enlaces de las cadenas de polielectrolitos es obtenido, lo que conduce a la formación de una fase densa que se separa del disolvente<sup>10</sup> generando precipitados en la solución acuosa (llamados coacervados). El proceso de formación de estos complejos se debe a la expulsión de los contraiones de las cadenas de polielectrolito lo que aumenta su entropía. Sin embargo, interacciones secundarias de tipo hidrofóbicas, puentes de hidrogeno y Van der Waals pueden también contribuir en la formación de estos complejos.<sup>11</sup>

Para la formación y estabilidad de los PEC's varios factores son decisivos como el grado de ionización de los polielectrolitos de cargas opuestas, concentración de PE's así como, fuerza iónica (concentración de sal), flexibilidad de la cadena polimérica (caracterizado por su longitud de persistencia) y pH de la solución.

La formación de dichos complejos permite explotar las ventajas de manera individual de cada polielectrolito y crear una nueva unidad nanoestructurada con propiedades diferentes a las de los polielectrolitos de partida.<sup>12</sup>

### 1.3 IMPORTANCIA DE LOS COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS

Durante las últimas décadas los polielectrolitos se han convertido en un tema atractivo de investigación debido a su gran potencial en diversas áreas como tecnología avanzada y biología molecular. Aunque en años recientes se utilizan en aplicaciones relacionadas con estabilidad de suspensiones acuosas por ejemplo para desestabilizar una suspensión coloidal e iniciar la floculación. Se utilizan en el tratamiento de agua y para la recuperación de petróleo. En aplicaciones de limpieza, tales como en champús, jabones y cosméticos se incorporan los polielectrolitos para dar estabilidad química y consistencia viscosa al producto. También son utilizados en la industria farmacéutica, biomedicina, medicina, plantación de agua, cosméticos, alimentos e industrias del papel, también en la ciencia de los polímeros y en la ingeniería química. Pero de manera especial en la industria farmacéutica se utilizan como polímeros de control y de expansión, materiales de revestimiento, tensoactivos, etc.<sup>9-13</sup>

Respecto a los **complejos de polielectrolitos (PECs)**, estos se usan en diversas áreas, por ejemplo: la utilización de complejos de polielectrolitos a base de quitosano y celulosa para la captación de colorantes en aguas residuales<sup>14</sup>, la investigación del uso de complejos de polielectrolitos a base de dermatán sulfato de bajo peso molecular y quitosano como una novedosa forma de prevenir, diagnosticar y tratar la aterosclerosis.<sup>15</sup>

El estudio de diversos complejos de polielectrolitos es de gran interés científico y una gran cantidad de artículos han descrito sus principales características y parámetros que influyen en su formación, donde se ha encontrado que la principal fuerza impulsora para la formación de estos complejos es la ganancia de entropía del contraíón, es decir que, en el proceso de formación del complejo de polielectrolitos entre las dos cadenas de polielectrolitos de carga opuesta, existe una expulsión de contraiones. Dentro del contexto del modelo presentado no es posible encontrar la entropía. Sin embargo, en la referencia 16 y 17, se propone el cálculo del cambio de entropía de un complejo de polielectrolito que contienen dos cadenas de carga opuesta simétricas y asimétricas, respectivamente. Utilizando

una representación de un modelo de red de las cadenas del polielectrolito y contraiones antes y después de la formación complejo (ver figura 1.1). La entropía del sistema puede ser determinado por la ecuación 1.1

$$\Delta S = -k_B \left[ N_{\pm} \ln \frac{(1 + \zeta)}{\phi_{+,p}^{\zeta}} + \ln [\phi_{+,c}]^{N_{+,c}(1+\zeta)} \right] \quad \text{Ec.1.1}$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $\zeta$  es un factor que relaciona los tamaños de los polielectrolitos,  $\phi_{+,p}$  es la fracción volumen de la cadena del polication,  $\phi_{+,c}$  es la fracción volumen de sus contraiones,  $N_{\pm}$  es el número de complejos en el sistema, en este caso  $N_{\pm}=1$ . El primer término de la ecuación 1.1 es la entropía del complejo plegado y el segundo termino es la entropía de la liberación de los contraiones. El segundo término predomina sobre el primero cuando el tamaño aniónico incrementa ( $\zeta$ ). El cambio de la entropía depende del incremento de la cadena aniónica a través del parámetro ( $\zeta$ ).<sup>16-17</sup>

Sin embargo, aún falta conocimiento sobre el valor de las fuerzas de interacción entre complejos e intercomplejos, y uno de los objetivos de este trabajo es inferir dichas fuerzas de interacción por medio del modelo DLVO usando parámetros de medidas experimentales.<sup>16</sup>

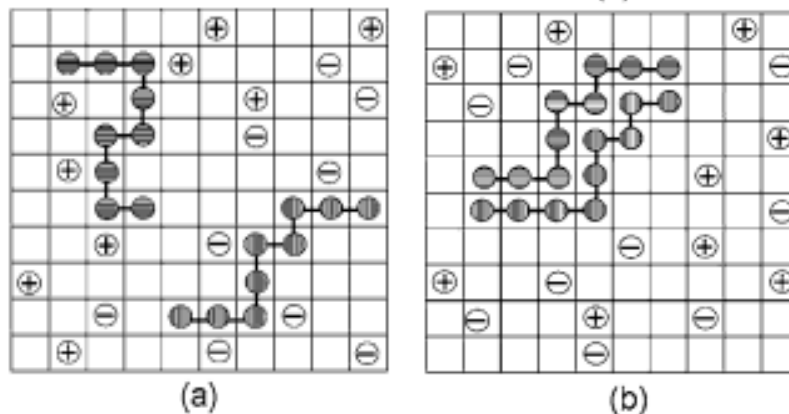


Figura 1.1. Modelo de red de las cadenas del polielectrolito y contraiones (a) antes y (b) después de la formación complejo.<sup>17</sup>

# CAPÍTULO 2

## ASPECTOS GENERALES

### 2.1 COLOIDES Y ESTABILIDAD COLOIDAL

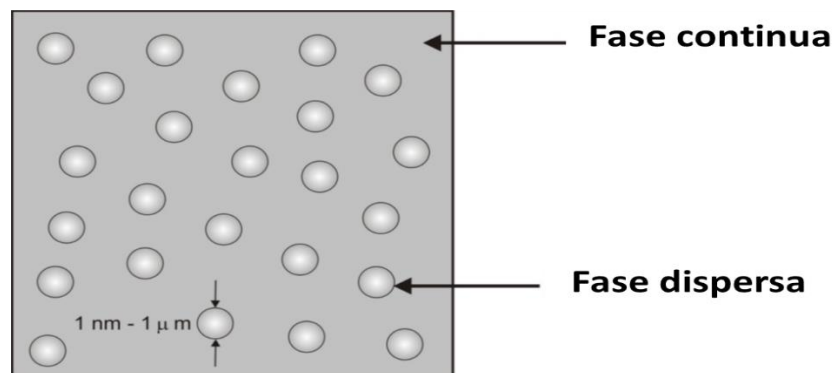
A medida que se añade un polielectrolito sobre otro se pueden formar 3 tipos de complejos de polielectrolitos:

- 1) Coacervados: donde ocurre separación macroscópica de fase, en la que se forma una fase densa o un precipitado hidratado.
- 2) Solubles: cuando uno de los polielectrolitos es anfitrión del otro, es decir, mantiene una concentración crítica.
- 3) Coloides: Donde ocurre una separación de fase microscópica observada en la turbidez del medio, lo que conlleva a la formación de complejos de mayor tamaño.

Referente al término coloides existe una definición más amplia, es decir, se refiere a una dispersión de partículas, cuyas dimensiones abarcan de 1 nanómetro hasta 10 micrómetros, en un medio acuoso o gaseoso como se muestra en la figura 2.1.1.<sup>18</sup> Entre los materiales que se encuentran los aerosoles tales como nieblas, humos, smog, que son dispersiones de las partículas en un medio de dispersión gaseoso; o dispersiones de un medio sólido (o gaseoso) en un medio continuo líquido tal como la leche, una dispersión de unas gotas de grasa en agua, o emulsión; pinturas, lodos, 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. Los coloides de asociación son aquellos que se forman a partir de moléculas de jabón, sales de ácidos grasos de cadena larga o de detergentes, llamadas, en general, sustancias tensioactivas.<sup>19</sup>

Ahora bien, el nacimiento de la ciencia de coloides como una disciplina científica se debe a Francesco Selmi en 1845, él describió a los primeros ejemplos de partículas coloidales como “pseudosoluciones” turbias de cloruro de plata y azul Prusiano en agua. Sin embargo, el término “coloide” fue usado por Graham (1805-1869) en 1861, cuando describió a las “pseudosoluciones” preparadas por Selmi 15 años atrás, basándose en la propiedad particular de estas dispersiones de este tipo de sustancias que no pasaban los filtros habituales.<sup>20</sup> Una subdivisión de los coloides los clasifica en liófilos y liófilos. Como se observa en la figura 2.1.1 un sistema coloidal se divide en dos fases: una dispersa y otra continua. 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 de forma repulsiva o atractiva, respectivamente, con el medio dispersante.<sup>21</sup>

Las partículas coloidales están sometidas a fuerzas de atracción y repulsión, y si existe un balance entre dichas fuerzas se puede obtener una estabilidad coloidal en el medio acuoso. Ahora bien, sabemos que el movimiento Browniano produce colisiones aleatorias 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. Las fuerzas de atracción son las de Van der Waals, en tanto que las fuerzas de repulsión provienen de la interacción repulsiva electrostáticas entre las partículas.<sup>22</sup>



*Fig. 2.1.1 Esquema de un sistema coloidal.* <sup>21</sup>

## 2.2 MODELO DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Se utiliza el modelo de la doble capa eléctrica para describir coloides cargados en un medio acuoso, donde existe una nube iónica en la proximidad de un coloide. La formación de una doble capa eléctrica es el resultado de la carga espontánea presentes en la superficie de las partículas en un medio líquido (por ejemplo: por adsorción o disociación). Esta carga es neutralizada por iones, normalmente procedentes de la solución empleada en la preparación del coloide.

Independientemente del tipo de mecanismo de carga eléctrica (también conocido como regulación de carga), la carga superficial total final de los co-iones se regulariza con una región de contraiones iguales en tamaño, pero con carga contraria. Algunos de estos contraiones están unidos a la superficie de manera provisional dentro de la zona denominada como **capa o superficie de Stern**, sin embargo, otros forman una atmosfera de iones libres en movimiento cerca de la superficie conocida como **capa difusa** como se muestra en la figura 2.2.1 <sup>23-25</sup>

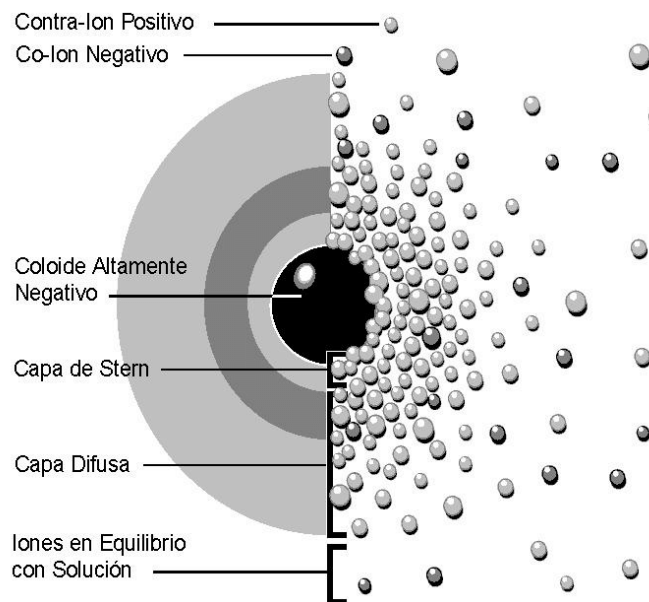


Figura 2.2.1 Diagrama representativo de la doble capa.<sup>24</sup>

Como consecuencia de la distribución de cargas positivas y negativas sobre la superficie, dicho coloide presenta una carga neta ya sea positiva o negativa. La carga residual del complejo de polielectrolito en su superficie es una propiedad importante que asegura la estabilidad de las partículas en suspensión.

El potencial eléctrico en el líquido generalmente decrece drásticamente desde la superficie y llega a un valor nulo a cierta distancia ligeramente mayor a la región de la doble capa eléctrica formada (Stern y difusa). Cuando hablamos de un coloide, es importante tener en cuenta los siguientes potenciales:

1. El potencial que existe en la superficie de la partícula también conocido como potencial de Nerst.
2. El potencial que existe en el interior de la doble capa, donde empieza la parte difusa.
3. El potencial que existe en el plano de cizalla.

El plano de cizalla es el que separa el resto de la dispersión de la sección de la capa que se mueve con la partícula formando una parte integral de ella; y está situado en algún punto; entre la superficie interior y la parte exterior de la doble capa.

Debido a que no se pueden separar los coloides de los contraiones que lo rodean, el único potencial que se puede medir es el llamado **potencial zeta**, es decir el potencial en la superficie de cizalla.

Este valor es ampliamente usado ya que de él dependen muchas propiedades fisicoquímicas de los complejos de polielectrolitos como movilidad, difusibilidad y estabilidad. La relación entre  $\zeta$  y el potencial de superficie depende de la concentración de iones en la solución. Así, en el agua, la doble capa hace que sea una buena aproximación del potencial de superficie.

Las capas dobles de partículas vecinas interactúan entre sí debido a las fuerzas electrostáticas y osmóticas entre los iones y las respectivas superficies. La energía de interacción es determinada por la concentración de iones (o cargas móviles) que se encuentran en la capa difusa y su respectivo campo potencial.<sup>25</sup>

## 2.3 INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS

Durante los últimos años, se han determinado y cuantificado la mayor parte de las interacciones fundamentales que ocurren entre superficies tanto en soluciones acuosas como en las que no lo son, estas incluyen:

- Fuerzas atractivas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas repulsivas “doble capa”
- Fuerzas oscilatorias (solvatación o estructural)
- Fuerzas de hidratación repulsivas
- Fuerzas hidrofóbicas atractivas
- Interacciones estéricas que implican polímeros
- Fuerzas viscosas
- Fuerzas capilares y de adherencias
- Fuerzas de fricción y lubricación
- Interacciones de transferencia de carga
- Interacciones entre moléculas biológicas.

De manera frecuente se experimenta la existencia de fuerzas adhesivas presentes entre pequeñas partículas de cualquier sustancia o entre una partícula y una superficie. <sup>26</sup>Las interacciones existentes incluyen atracciones de Van der Waals, este tipo de interacciones son en gran medida independientes de las variaciones de pH y concentración de electrolitos, por lo que para una primera aproximación se podrían considerar fijos.

Las partículas coloidales presentan cargas superficiales electrostáticas lo cual hace que existan fuerzas repulsivas evitando así la aglomeración y posteriormente la sedimentación. Dichas partículas están en constante movimiento y se producen colisiones de las que se desprenden energía cuantas más colisiones se produzcan, mayor será la probabilidad de agregación.

En general los complejos de polielectrolitos se forman por interacción electrostática, también pueden estar presentes las fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrogeno e interacciones hidrofóbicas.

Dicho en otras palabras, las fuerzas de Van der Waals son una fuerza cohesiva resultante de la atracción entre todas las moléculas, pues en conjunto cada uno atrae al resto y son de origen dipolar.<sup>27</sup> Las fuerzas de Van der Waals son de vital importancia para los procesos de aglomeración o estructuración en suspensiones.

28

La base de la teoría DLVO se basa en la demostración del alcance de las fuerzas de Van der Waals pues al ser aditivas pueden tener un rango de acción al tamaño coloidal. Cuando dos partículas coloidales se encuentran a una distancia muy corta se presentan fuerzas atractivas de Van der Waals a cada par de moléculas. Si se suman las interacciones individuales se obtiene el potencial de interacción total.

Siendo  $dv_1$  y  $dv_2$  los elementos de volumen en las partículas 1 y 2 como se muestra en la figura 2.3.1, los cuales se encuentran a una distancia  $R$  y  $\rho_1$  y  $\rho_2$  el número de moléculas por unidad de volumen. Juntando las interacciones atractivas presentes en las 2 partículas, cuya forma es  $-\beta/R^6$ , donde  $\beta$  es el coeficiente de London, la energía de interacción atractiva entre los volúmenes elementales es:

$$dV_A = -\beta \rho_1 \rho_2 R^{-6} dv_1 dv_2 \quad \text{Ec. 2.3.1}$$

Integrando la ecuación anterior obtenemos:

$$dV_A = -\beta \rho_1 \rho_2 \int \frac{dv_1 dv_2}{R^6} = \frac{A}{\pi^2} \int \frac{dv_1 dv_2}{R^6} \quad \text{Ec. 2.3.2}$$

En donde  $A$  se le conoce como la constante de Hamaker.

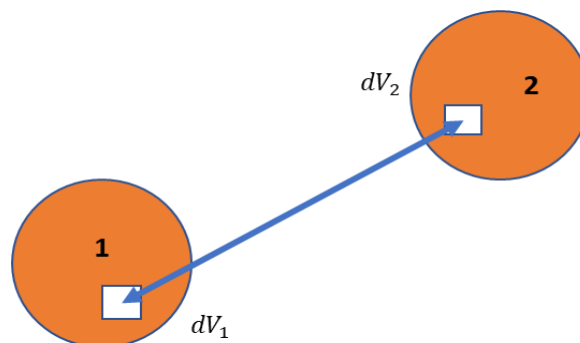


Fig. 2.3.1 Cálculo de interacciones entre las 2 partículas.

Como se observa en la integral está en función de una distancia en particular y no depende de una escala en particular por lo cual es aplicable a los coloides.

J. de Boer y H. Hamaker realizaron la integración de la ecuación 2.3.2 para varias geometrías como se muestran a continuación:

- Placas semi-infinitas a una distancia R

$$V_A = -\frac{A}{12\pi R^2} \quad \text{Ec. 2.3.3}$$

- Placas de espesor B, situadas a una distancia R

$$V_A = \frac{A}{12\pi} \left( \frac{1}{R^2} + \frac{1}{(2B + R)^2} - \frac{2}{(R + B)^2} \right) \quad \text{Ec. 2.3.4}$$

- Dos partículas esféricas de radio a1 y a2 siendo R la distancia de separación mínima.

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \left( \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right) \right) \quad \text{Ec. 2.3.5}$$

Donde  $x=R/2*a1$  y  $y=a2/a1$ , Si  $y=1$  y  $x \ll 1$  es decir que los radios son iguales y la distancia de separación es muy corta, los términos  $x^2 \rightarrow 0$  la ecuación anterior se simplifica a:

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{1}{2x} + \frac{1}{2x + 1} + 2 \ln \left( \frac{2x}{2x + 1} \right) \right) \quad \text{Ec. 2.3.6}$$

El término logaritmo natural no se puede resolver directamente, por lo que se usan las series de Taylor para su solución:

$$\ln(w) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}(w-1)^n}{n} = (w-1) - \frac{(w-1)^2}{2} + \frac{(w-1)^3}{3} + \dots + \quad \text{Ec. 2.3.7}$$

$$\ln(w+1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}(w)^n}{n} = w - \frac{w^2}{2} + \frac{w^3}{3} + \dots + \quad \text{Ec. 2.3.8}$$

Sustituyendo  $w = 2x$  y ya que  $x \ll 1$ , solo se consideran los primeros

términos de cada sumatoria

$$\ln\left(\frac{2x}{2x+1}\right) = \ln(2x) - \ln(2x+1) \quad \text{Ec. 2.3.9}$$

Entonces

$$\ln\left(\frac{2x}{2x+1}\right) = (2x-1) - (2x) = -1 \quad \text{Ec. 2.3.10}$$

Sustituyendo en 2.3.6 y simplificando

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{2x+2x+1}{2x*(2x+1)} + 2(-1) \right) \quad \text{Ec. 2.3.11}$$

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{4x+1}{4x^2+2x} + 2(-1) \right) \quad \text{Ec. 2.3.12}$$

Nuevamente considerando que los términos  $x^2 \rightarrow 0$

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{4x+1}{2x} + 2(-1) \right) \quad \text{Ec. 2.3.13}$$

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( 2 + \frac{1}{2x} - 2 \right) \quad \text{Ec. 2.3.14}$$

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{1}{2x} \right) \quad \text{Ec. 2.3.15}$$

Sustituyendo  $x = \frac{R}{2a}$

$$V_A = -\frac{Aa}{12R} \quad \text{Ec. 2.3.16}$$

➤ Para una partícula esférica y una placa semi-infinita se obtiene:

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x+1} + 2\ln\frac{x}{x+1} \right) \quad \text{Ec. 2.3.17}$$

Si  $x \ll 1$  y siguiendo el procedimiento análogo al caso de dos esferas interactuando y usando la serie de Taylor de la ecuación 2.3.18:

$$\ln\frac{x}{x+1} = (x-1) - x = -1 \quad \text{Ec. 2.3.18}$$

Sustituyendo en la ecuación 2.3.17

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{2x+1}{x^2+x} + 2(-1) \right) \quad \text{Ec. 2.3.19}$$

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{2x+1}{x} - 2 \right) \quad \text{Ec. 2.3.20}$$

$$V_A = -\frac{A}{12} \left( 2 + \frac{1}{x} - 2 \right) \quad \text{Ec. 2.3.21}$$

$$V_A = -\frac{Aa}{6R} \quad \text{Ec. 2.3.22}$$

Esta última ecuación es importante ya que se asemeja al modelo de adsorción de una molécula sobre una superficie, la cual, al ser aplicada a los coloides, puede dar cuenta del crecimiento de agregados coloidales. <sup>26</sup>

## 2.4 SÍNTESIS EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS

### 2.4.1 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS

#### Síntesis y materiales

La síntesis de complejos de polielectrolitos se explica por medio del método utilizado por *Márquez-Beltrán et al, 2013*, utilizando los siguientes reactivos:

- Sulfonato sódico de poliestireno (PSS,  $C_8H_8O_3S$ , CAS 28210-41-5, Sigma Aldrich)
- Hidrocloruro de polialilamina (PAH, CAS 71550-12-4, Sigma Aldrich)
- Cloruro de sodio (NaCl, CAS 7647-14-5, Fisher, Scientific)
- Ácido clorhídrico (HCl, CAS 7647-01-0, Fisher, Scientific)
- Hidróxido de sodio (NaOH, CAS 1310-73-2, Prolabo)
- Agua desionizada

Se prepararon soluciones de polielectrolitos mezclando soluciones de sulfonato sódico de poliestireno sobre una solución que contiene una concentración fija de hidrocloruro de polialilamina, mediante el método de goteo para mejorar la homogeneidad final de la solución cuando es comparado con otros métodos de síntesis. Posteriormente a las soluciones matriz de PSS y PAH se les agregaron soluciones de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio en cantidades adecuadas con el objetivo de regular el pH, también se le añadió cloruro de sodio para mantener constante la fuerza iónica y no sea un parámetro que considerar. Este procedimiento mantuvo las cargas de los complejos de los polielectrolitos constantes (y diferentes para cada pH) en las soluciones acuosas de la mezcla.<sup>11</sup>

## 2.4.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Entre las técnicas experimentales más usadas para caracterizar los complejos de polielectrolitos en soluciones acuosas se encuentra Dispersión de Luz Dinámica para la obtención del radio hidrodinámico y Movilidad Electroforética para inferir el potencial Z que se relaciona con la carga superficial de los complejos. Estas dos medidas experimentales son de suma importancia para poder explicar la estabilidad coloidal de un sistema acuoso que contiene complejos. En este trabajo de tesis se tomaron estos dos parámetros experimentales (potencial Z y radio hidrodinámico) dentro de la ecuación obtenida de la teoría DLVO, con la aproximación de Derjaguin (esferas cargadas interactuando) y con potenciales pequeños ( $V < 100$  mV), con el fin de obtener las curvas de energías de interacción entre complejos.

## 2.4.3 Dispersión de luz dinámica

La dispersión de luz dinámica (DLS por sus siglas en inglés Dynamic Light Scattering), también conocida como espectroscopia de relación fotónica o dispersión de luz cuasi-elástica, es una técnica para medir el tamaño de partículas en la región submicrométrica.

La variación aleatoria de la intensidad de la luz dispersada en la técnica DLS se debe al movimiento browniano de donde se obtiene el coeficiente de difusión que es característico del desplazamiento cuadrático medio de la partícula, como se muestra en la ecuación 2.4.1 (ecuación propuesta por Einstein en 1905), y se relaciona con el tamaño de las partículas por medio de la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación 2.4.2), El movimiento browniano de una partícula nanométrica es debido al choque aleatorio que sufren con las moléculas del solvente que las rodea.

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt \quad \text{Ec. 2.4.1}$$

$$d(H) = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad \text{Ec. 2.4.2}$$

Donde

$d(H)$ = Diámetro hidrodinámico

$t$ = tiempo

$\mathcal{D}$ = Coeficiente de difusión traslacional

$k_B$  = Constante de Boltzmann.

$T$ = Temperatura absoluta

$\eta$ = Viscosidad

Normalmente el DLS es ocupado para mediciones de partículas suspendidas dentro de un líquido. Entre mayor sea su tamaño más lento será el movimiento browniano por lo que las partículas más pequeñas al ser impulsadas por las moléculas del solvente adquirirán una mayor difusión. Un parámetro que debe ser conocido es la temperatura ya que de ella depende directamente el valor de la viscosidad, además de que su estabilidad es importante para evitar inconvenientes en la muestra y malas interpretaciones del tamaño correcto de las partículas.

En el DLS el diámetro medido hace referencia a cómo una partícula se difunde dentro de un fluido, dicho diámetro es el de una esfera cuyo coeficiente de difusión traslacional es similar al de una partícula.

### *NANO ZS90*

Las medidas de dispersión de luz dinámica se realizaron con el equipo NANO ZS90 (figura 2.4.1), este equipo consta de 6 elementos importantes. Primero, un láser que proviene de una fuente de luz para iluminar una muestra contenida en una celda.

En concentraciones diluidas al hacer incidir los haces del láser a través de la muestra, varios son dispersados en todas direcciones por las partículas que se

encuentran dentro de la muestra, por lo que se coloca un detector a 90° cuya función es medir dicha dispersión de luz.

La intensidad de la luz debe estar en un rango específico para obtener una mejor medición ya que, si se detecta demasiada luz el detector se podría saturar, para evitar lo anterior se coloca un atenuador. Para pequeñas partículas o soluciones poco concentradas, la cantidad de luz dispersada debe ser incrementada, en esta situación el atenuador permitiría mayor paso de luz del láser a la muestra. Para muestras que dispersan demasiada luz como en partículas grandes o soluciones muy concentradas, la intensidad de luz debe ser disminuida. La posición adecuada del atenuador esta automáticamente determinada por el software del NANO ZS90 y cubre un rango de transmisión del 100% al 0.0003%.

La señal de intensidad de dispersión proveniente del detector pasa a través de un tablero de procesamiento digital llamado correlacionador. El correlacionador compara las señales de intensidad en diversos intervalos de tiempo sucesivos para obtener su variación. Por último, esta información pasa a un ordenador donde los datos serán analizados para obtener el tamaño de partícula. <sup>14</sup>

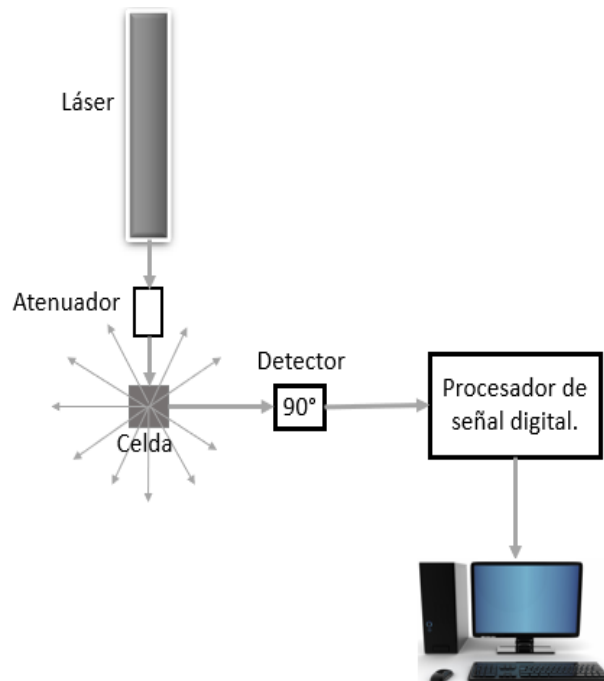


Figura 2.4.1. Esquema general del NANO ZS90.

#### 2.4.4 Movilidad electroforética (potencial zeta)

La doble capa eléctrica se muestra esquemáticamente en la figura 2.4.2 y se compone de una capa líquida que rodea a un coloide cargado que se divide en 2 regiones: una región interna (capa Stern) donde iones, de carga opuesta al coloide cargado, están fuertemente unidos a la superficie y una región externa (capa difusa) que se extiende aumentando su concentración de iones, de misma carga, que el coloide cargado, el cual se le conoce como co-iones. Dentro de la capa externa existe una frontera en la que los iones y partículas forman una entidad estable. Cuando las partículas se mueven, los iones dentro de la frontera también lo hacen. Los iones más allá de la frontera poseen un volumen dispersante. A la medida del potencial en este límite se le conoce como potencial Z.

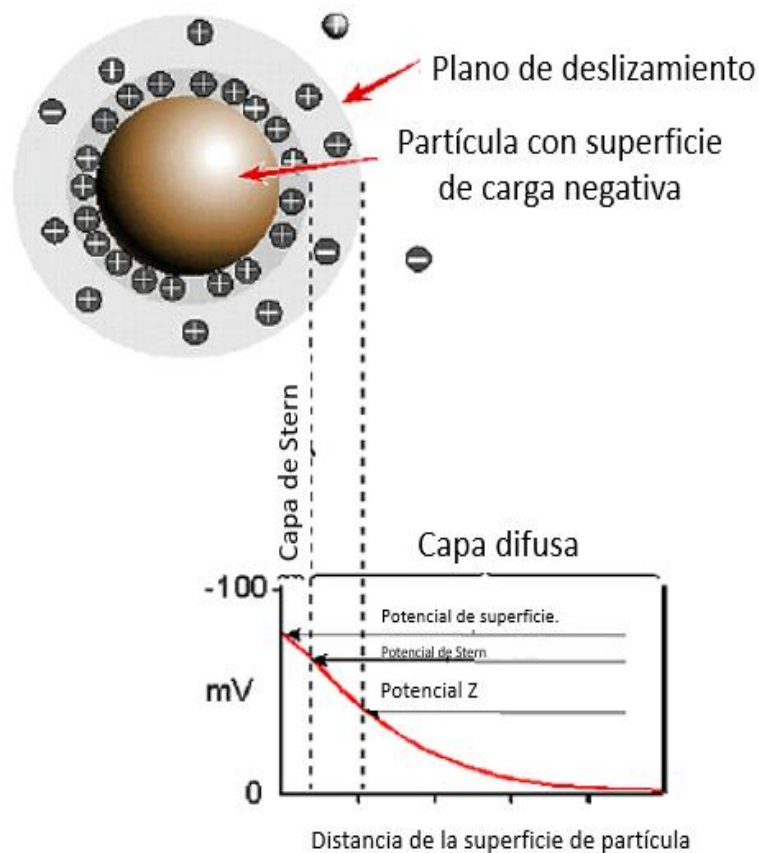


Figura 2.4.2 Variación del potencial eléctrico con la separación del coloide cargado.<sup>15</sup>

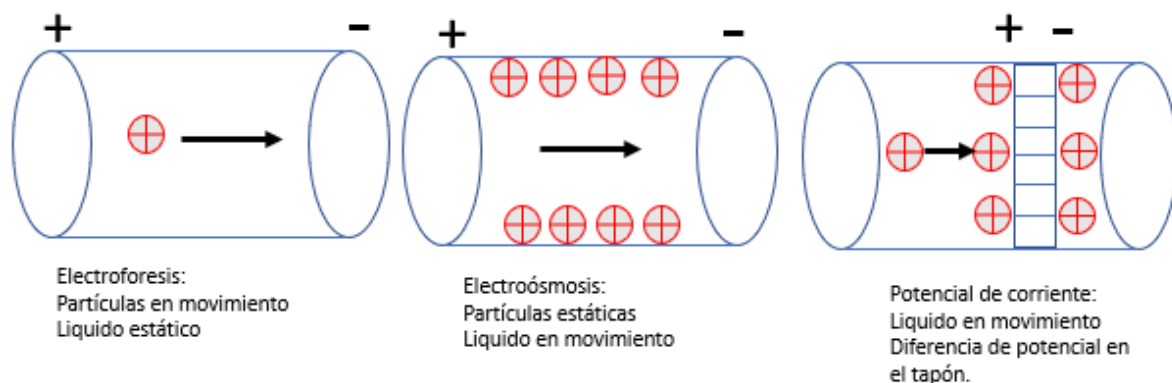
Para estimar el potencial de la superficie del conjunto partículas-contraiónes que se transportan unidos dentro del líquido cuando se le somete a un campo

eléctrico, se suele medir el desplazamiento diferencial y por lo tanto calcular el potencial en el plano de cizalla o potencial zeta, que será menor al de Stern, es verdad, pero no por mucho.

Tres tipos de mediciones suelen efectuarse para la medición del potencial zeta:

- a. La electroforesis
- b. La electroósmosis
- c. El potencial de corriente

Estos se pueden diferenciar de la siguiente manera “Si las partículas coloidales se mueven en el campo eléctrico llevando parte de la doble capa eléctrica, es electroforesis. Si dicha superficie cargada se mantiene inmóvil, un ejemplo es la pared de vidrio de la celda, la aplicación de un campo eléctrico hará que las partículas cerca de la pared se muevan, arrastrando consigo el líquido, es cuando hablamos de la electroósmosis. Ahora bien, si el líquido que contiene partículas se difunde a través de un tapón poroso este desarrolla una diferencia de potencial de entre los dos lados del tapón. Es decir, potencial de corriente.” La electroforesis es la técnica más empleada para medir el potencial zeta por lo cual esta técnica será usada en este trabajo de tesis, figura 2.4.3.



*Figura 2.4.3 Representación de los tres tipos de mediciones del potencial zeta.*

Se puede obtener una relación entre la carga total del coloide y el potencial zeta utilizando el concepto de movilidad electroforética y fuerza de rozamiento (ley de Stokes) mediante la ecuación 2.4.3.

$$F_d = 6\pi\eta a u \quad \text{Ec. 2.4.3}$$

Donde

$\eta$ = viscosidad del fluido.

$a$ = Radio de la esfera.

$u$ = velocidad.

Además la movilidad electroforética ( $\mu$ ) del coloide está dada como:

$$\mu = u/E = \frac{2\epsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad \text{Ec.2.4.4}$$

Donde E es el campo eléctrico, u es la velocidad electroforética,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica a,  $\zeta$  es el potencial zeta  $f(\kappa a)$  es una función cuyo valor depende de  $\kappa$  que es el inverso de la longitud de Debye y de  $a$  que es el radio de la partícula, como se observa en la figura 2.4.4. Cuyos valores de  $f(\kappa a) = 1$ ; cuando  $\kappa^{-1} \gg a$  y  $f(\kappa a) = 1.5$ ; cuando  $\kappa^{-1} \ll a$ .

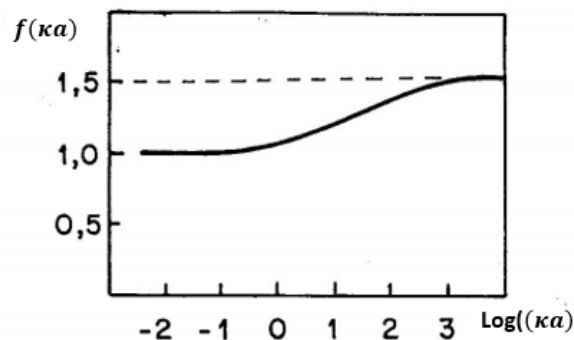


Figura 2.4.4 Variación del valor de  $f(\kappa a)$ .<sup>15</sup>

Por lo tanto, al despejar la ecuación 2.4.4 nos queda el valor del potencial zeta en términos de la movilidad electroforética.

$$\frac{3\eta\mu}{2\epsilon f(\kappa a)} = \zeta \quad \text{Ec.2.4.5}$$

La fuerza electrostática ( $F_e$ ) aplicada sobre el coloide se puede aproximar mediante la Ley de Coulomb donde el valor de una carga puntual ( $q$ ) puede escribirse en términos de su densidad de carga superficial ( $\sigma$ ), que como ya se mencionó anteriormente, serán macromoléculas (esferas).

$$F_e = qE \quad \text{Ec.2.4.6}$$

$$q = \int \sigma dS = 4\pi a^2 \sigma \quad \text{Ec.2.4.7}$$

Por lo que para una partícula moviéndose a velocidad constante se obtiene:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi a \epsilon f(\kappa a)} \quad \text{Ec. 2.4.8}$$

La magnitud del potencial Z da un estimado del potencial de estabilidad del sistema coloidal. Si su valor es un número elevado ya sea positivo o negativo entonces las partículas tenderían a repelerse unas de otras, mejorando la estabilidad coloidal y obteniendo interacciones repulsivas fuertes entre partículas que bien pueden ser modelados por la teoría de DLVO. Si el valor es pequeño no habría una fuerza suficiente para evitar que estas se agrupen y ocurra el proceso de floculación o en última instancia agregación y/o segregación que lleva a la separación de fases. Las partículas con valores de potencial Z mayores a +30 mV o menores a -30 mV son consideradas estables. Además, si las partículas tienen una densidad mayor que el dispersante, a pesar de que se encuentren dispersas, estas se sedimentaran formando un lecho empacado. <sup>15</sup>

Existen diferentes factores que afectan el valor del potencial zeta como:

I. pH

En las disoluciones acuosas, el pH de la muestra es un factor importante, ya que, si fuese el caso de obtener un coloide con un potencial zeta positivo, si se añade un agente ácido dicho coloide adquirirá un valor aún más positivo. Por otro lado, si se añade una base se llegaría a un punto en el cual la carga sería neutralizada.

II. Conductividad

El grosor de la doble capa eléctrica depende de la concentración de iones en solución, por lo que entre mayor sea el valor de la concentración iónica menor será el grosor de la doble capa eléctrica y mayor la conductividad. <sup>15</sup>

# CAPÍTULO 3

## 3.1 MODELO TEÓRICO DE FÍSICA DE COLOIDES

La parte medular de este trabajo de tesis se enfoca en describir los mecanismos de interacción entre complejos de polielectrolitos que se encuentran dispersos en una solución acuosa. Partiremos primero calculando la energía de potencial electrostático de un coloide cargado, modelado por la doble capa eléctrica, donde se resolverá la ecuación de Poisson-Boltzmann, como primera aproximación usaremos un plano cargado dentro de un sistema acuoso que contienen iones y que tenga un potencial superficial pequeño (caso de los complejos de polielectrolitos), para así obtener la aproximación de Debye-Huckel o ecuación de Poisson linealizada. Después usaremos la aproximación de Derjaguin con el fin de encontrar la fuerza (o presión) repulsiva que ejercen dos esferas cargadas. Una vez obtenida la energía del potencial de interacción electrostática se procederá a construir la ecuación final con ayuda de la teoría DLVO, es decir una contribución repulsiva (parte cargada) y una contribución atractiva (parte de interacción Vander Waals).

### 3.1.1 SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN POISSON-BOLTZMAN EN DIFERENTES GEOMETRÍAS

Desde hace muchas décadas atrás, la ecuación de Poisson Boltzmann establece un formalismo paradigmático y de principal importancia en la ciencia coloidal. Esta ecuación está presente en la teoría de la doble capa eléctrica, en la descripción de un polielectrolito y ampliamente conocido en la dispersión de coloides en la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek. De manera general la ecuación de Poisson Boltzmann modela la formación de la doble capa eléctrica a consecuencia de las interacciones electrostáticas y el movimiento térmico.

El potencial eléctrico  $\Psi (r, t)$  en una posición  $r$  respecto a una superficie con carga y medido respecto al bulto (donde  $\Psi (r, t) = 0$ ), posee relación con la densidad de carga  $\rho (r, t)$  mediante la ecuación de Poisson Boltzmann. De manera general al potencial eléctrico se puede definir como la energía efectuada para llevar un ion positivo desde el infinito hasta dicho punto.

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad \text{Ec. 3.1.1}$$

De acuerdo con el modelo de la atmosfera iónica, habrá más iones negativos que positivos en la cercanía del coloide cargado positivamente (lo cual es inversamente aplicable también a coloides cargados negativamente) considerando así que la variación de la densidad de carga en cualquier punto se exprese como un exceso de carga positiva o negativa, según sea el caso, por unidad de volumen es decir que los co-iones y de los contraiones que rodean a un coloide con carga sigue la distribución de Boltzmann.

$$\nabla^2\psi = \frac{Zqn_\infty}{(\epsilon\epsilon_0)} \left( e^{\frac{Zq\psi}{k_B T}} - e^{-\frac{Zq\psi}{k_B T}} \right) \quad \text{Ec. 3.1.2}$$

Donde  $Z$  es la valencia de los iones ( $Z=1$  para NaCl),  $q$  es el valor de la carga,  $n_\infty$  es la concentración inicial de los iones,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\epsilon$  constante dieléctrica,  $T$  es la temperatura y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

Ahora bien, tomando la definición de seno hiperbólico, la ecuación 3.1.2 se puede expresar como:

$$\nabla^2\psi = \frac{2qn_\infty}{(\epsilon\epsilon_0)} \sinh\left(\frac{q\psi}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 3.1.3}$$

Para valores pequeños ( $<100$  mV) del potencial eléctrico, se procede a linealizar a la ecuación 3.1.3 para ello se hace uso de la definición de seno hiperbólico en series de Taylor (ecuación 3.1.4) y sustituyendo en la ecuación 3.1.3, utilizando solo el primer término de la ecuación 3.1.4 obtendremos así la ecuación 3.1.5 mejor conocida como la ecuación de Debye Huckel:

$$\sinh x = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots \quad \text{Ec. 3.1.4}$$

$$\nabla^2 \psi = \frac{2qn_\infty}{(\epsilon\epsilon_0)} \left( \frac{q\psi}{kT} \right) = \kappa^2 \psi \quad \text{Ec. 3.1.5}$$

donde los términos que son constantes se agrupan en una sola constante  $\kappa^{-1}$  se conocida como longitud de Debye y caracteriza la extensión de la doble capa eléctrica.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2q^2 n_\infty}} \quad \text{o} \quad \kappa^2 = \frac{2q^2 n_\infty}{(\epsilon\epsilon_0) k_B T} \quad \text{Ec. 3.1.6}$$

### 3.1.1.1 Coordenadas esféricas

Ahora bien dado que el Laplaciano de la ecuación 3.1.1 se puede expresar en coordenadas esféricas, haciendo uso de que los términos que contengan  $\frac{\partial \psi}{\partial \theta}$  y  $\frac{\partial \psi}{\partial \phi}$  sean nulos (debido a que la distribución del potencial alrededor del complejo de polielectrolito es simétricamente esférica), la ecuación de Poisson se escribe como:

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} * \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad \text{Ec. 3.1.7}$$

O también de la forma:

$$\frac{1}{r^2} * \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \kappa^2 \psi \quad \text{Ec. 3.1.8}$$

Donde  $\kappa^{-1}$  es la longitud de Debye, misma que en la ecuación 3.1.6

Una vez obtenido esto, procedemos a realizar un cambio de variable  $y=r*\psi$

$$\frac{1}{r^2} * \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d \left( \frac{y}{r} \right)}{dr} \right) = \kappa^2 \frac{y}{r} \quad \text{Ec. 3.1.9}$$

Simplificando obtenemos:

$$\frac{d^2y}{dr^2} = k^2y \quad \text{Ec. 3.1.10}$$

Cuya ecuación general es de la forma:

$$y = Ae^{-kr} + B e^{kr} \quad \text{Ec. 3.1.11}$$

O

$$\psi = \frac{A}{r} e^{-kr} + \frac{B}{r} e^{kr} \quad \text{Ec. 3.1.12}$$

Para obtener los valores de las constantes A y B, usamos la condición límite que  $\psi \rightarrow 0$  cuando  $r \rightarrow \infty$ , por lo que B=0. Además, usando la segunda condición límite que  $\psi = \psi_a$  cuando  $r=a$ , por lo que el potencial de superficie esta dado como:

$$\psi_a = \frac{A}{a} e^{-ka} \quad \text{Ec. 3.1.13}$$

A partir de dicha ecuación se obtiene el valor de la constante A para posteriormente sustituirse en la ecuación 3.1.12.

$$\psi = \frac{a\psi_a}{r} e^{-k(r-a)} \quad \text{Ec. 3.1.14}$$

### 3.1.1.2 Coordenadas cilíndricas

El Laplaciano de la ecuación 3.1.1 puede expresarse nuevamente en coordenadas cilíndricas, considerando que la carga es uniformemente distribuida en un cilindro muy largo por lo cual los términos  $\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$  y  $\frac{\partial^2\psi}{\partial \varphi^2}$  son nulos y la ecuación de Poisson se expresa como:

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r} * \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial\psi}{\partial r} \right) = k^2y \quad \text{Ec. 3.1.15}$$

Desarrollando la ecuación 3.3.15 y multiplicando ambos lados por  $r^2$  obtenemos:

$$r^2\psi(x)'' + r\psi(x)' + k^2r^2\psi(x) = 0 \quad \text{Ec. 3.1.16}$$

La ecuación 3.1.16 tiene una solución de la forma:

$$\psi(x) = BI_0(kr) + CK_0(kr) \quad \text{Ec. 3.1.17}$$

Donde  $I_0$  y  $K_0$  son funciones de Bessel modificadas de orden cero. Las constantes C y B son determinadas por las condiciones de frontera.

En un caso convexo la superficie externa cargada del tubo con un radio  $r_0$  esta en contacto con una solución electrolítica externa. Las condiciones de frontera fuera del tubo son:

$$\left. \frac{d\psi(r)}{dr} \right|_{r=\infty} = 0 \quad \text{Ec. 3.1.18}$$

$$\left. \frac{d\psi(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{-\rho q}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad \text{Ec. 3.1.19}$$

Donde  $\rho$  es la densidad de carga de la superficie externa del cilindro, por lo que debido a la ecuación 3.1.18 (condición 1) el valor de la constante B de la ecuación 3.1.17 es 0 y usando la segunda condición (ecuación 3.1.19) obtenemos el valor de la contante C para posteriormente obtener el valor del potencial de un cilindro:

$$\psi = \frac{\rho_0 q_0}{\epsilon\epsilon_0 k T \kappa_0} \frac{K_0(\kappa_0, r)}{K_1(\kappa_0, r)} \quad \text{Ec. 3.1.20}$$

Donde  $K_1$  es la función Bessel de orden 1 modificada

El propósito de obtener el potencial en coordenadas cilíndricas resulta del interés de proponer una manera de resolver las interacciones en complejos de polielectrolitos con geometría cilíndrica.

### 3.2 FUERZAS DE INTERACCION ENTRE 2 SUPERFICIES PLANAS

El modelo estudiado se basa en la interacción de dos superficies planas tal como se muestra en la figura 3.2.1.

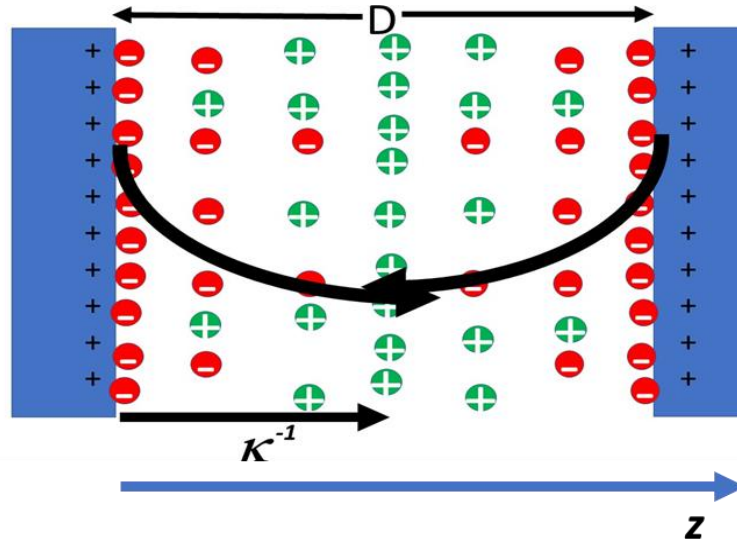


Figura 3.2.1 Esquema de dos planos cargados interactuando a una distancia  $D$  de separación.

A pesar de que se puede obtener el valor del potencial eléctrico para distintas geometrías mediante métodos numéricos, para el caso de esta tesis se usa el valor de potencial eléctrico entre dos superficies planas y posteriormente la aproximación de Derjaguin para obtener el valor del potencial eléctrico analítico, con el propósito de usar dicho valor en la teoría DLVO.

Partiendo desde la ecuación de Poisson (ecuación 3.1.1) la cual resolveremos en coordenadas adimensionales:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{2qn_{\infty}}{(\epsilon\epsilon_0)} \sinh\left(\frac{q\psi}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 3.2.1}$$

Multiplicando ambos lados por  $2 \frac{d\psi}{dz}$  e integrando sobre  $z$  obtenemos:

$$\int \frac{d}{dz} \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 dz = \int \frac{4qn_{\infty}}{(\epsilon\epsilon_0)} \sinh\left(\frac{q\psi}{k_B T}\right) d\psi \quad \text{Ec. 3.2.2}$$

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 = \frac{4qn_{\infty}}{(\epsilon\epsilon_0)} \cosh\left(\frac{q\psi}{k_B T}\right) + C \quad \text{Ec. 3.2.3}$$

Para obtener el valor de la constante C hacemos uso de la condición limite que a una distancia larga de la superficie el valor del potencial es cero, siendo  $C = -\frac{4qn_\infty}{(\epsilon\epsilon_0)}$ . La ecuación 3.2.3 se convierte en:

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 = \frac{4qn_\infty}{(\epsilon\epsilon_0)} \left( \cosh\left(\frac{q\psi}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Ec. 3.2.4}$$

Usando la identidad  $\cosh(p) = 2 \sinh^2\left(\frac{p}{2}\right) + 1$  y la ecuación 3.2.4 obtenemos entonces:

$$\frac{d\psi}{dz} = -\left(\frac{8qn_\infty}{\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{q\psi}{k_B T}\right) = -\frac{2\kappa k_B T}{q} \sinh\left(\frac{q\psi}{2k_B T}\right) \quad \text{Ec. 3.2.5}$$

Considerando el valor absoluto del potencial, este siempre decrece a medida que se aleja de la superficie; por esta razón se le añade el signo negativo a la raíz cuadrada de la ecuación 3.2.5.

Aplicando la definición de  $\sinh(p) = 2 \sinh\left(\frac{p}{2}\right) \cosh\left(\frac{p}{2}\right)$  e integrando del infinito a una distancia D obtenemos:

$$\psi(z) = \frac{4k_B T}{q} \tanh\left(\frac{q\psi_0}{4k_B T}\right) e^{-\kappa D} \quad \text{Ec. 3.2.6}$$

Ahora bien, la ecuación 3.2.6 nos expresa el cambio del potencial eléctrico desde una superficie plana hasta una distancia D, sin embargo cuando hablamos de dos superficies planas cuyo espacio entre ellas no es muy pequeña, el potencial eléctrico en el punto medio es la suma de los potenciales individuales por la doble capa eléctrica es decir:

$$\psi\left(\frac{D}{2}\right) \approx 2\psi_0\left(\frac{D}{2}\right) \quad \text{Ec. 3.2.7}$$

Ahora en la ecuación 3.2.7 se expresa el valor de la fuerza repulsiva entre 2 superficies planas en el punto medio como función del potencial eléctrico.

$$F = \frac{n_\infty q^2}{k_B T} \psi^2\left(\frac{D}{2}\right) = 64n_\infty k_B T \tanh^2\left(\frac{q\psi_0}{4k_B T}\right) e^{-\kappa D} \quad \text{Ec. 3.2.8}$$

Ahora para obtener la función del potencial  $V_{rep}$  se integra la ecuación 3.2.8 a lo largo de la distancia de separación, es decir:

$$V_{rep} = -2 \int_{\infty}^{\frac{D}{2}} F dD = -2 \int_{\infty}^{\frac{D}{2}} 64n_{\infty}k_B T \tanh^2 \left( \frac{q\psi_0}{4k_B T} \right) e^{-\kappa D} dD \quad \text{Ec. 3.2.9}$$

Dando como resultado la ecuación 3.2.10:

$$V_{rep\_sp} = \frac{64n_{\infty}k_B T}{\kappa} \tanh^2 \left( \frac{q\psi_0}{4k_B T} \right) e^{-\kappa D} \quad \text{Ec. 3.2.10}$$

### 3.3 APROXIMACIÓN DE DERJAGUIN (2 ESFERAS INTERACTUANDO)

A partir de la energía potencial de dos superficies planas se puede obtener la energía de potencial para dos esferas tal como fue propuesto por Derjaguin, en la que se plantea rebanar a la esfera en discos anulares frontales como se muestra en la figura 3.3.1

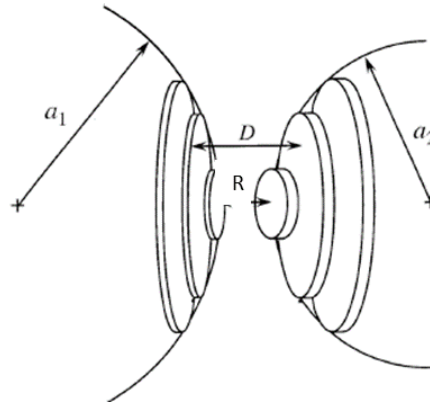


Figura 3.3.1 Esquema de la aproximación de Derjaguin.

Es importante mencionar que para que la aproximación de Derjaguin sea válida, el radio de las esferas debe ser mucho mayor a la separación que existe entre ellas. La contribución de la fuerza repulsiva debido a la interacción que existen entre los discos anulares es:

$$dF_R = F(D)2\pi x dx \quad \text{Ec. 3.3.1}$$

Para la geometría mostrada en la figura 3.3.2 se observa que:

$$D = R + Z_1 + Z_2 \quad \text{Ec. 3.3.2}$$

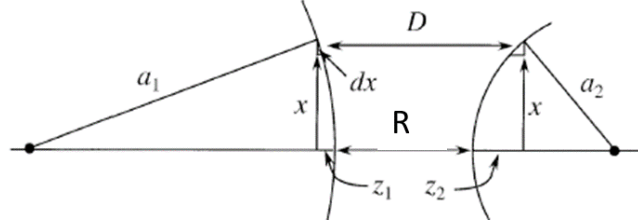


Figura 3.3.2 Construcción de la geometría para la aproximación de Derjaguin.

Usando el teorema de Pitágoras:

$$x^2 \approx 2a_1z_1 \approx 2a_2z_2 \quad \text{Ec. 3.3.3}$$

Sustituyendo en la ecuación 3.3.2 obtenemos:

$$D = R + \frac{x^2}{2} \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) \quad \text{Ec. 3.3.4}$$

$$D = x \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) dx \quad \text{Ec. 3.3.5}$$

Por lo que la ecuación 3.3.1 se vuelve:

$$dF_R = F(D)2\pi \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right)^{-1} dD \quad \text{Ec. 3.3.6}$$

Integrando obtenemos la ecuación 3.3.6, conocida como la aproximación de Derjaguin ya que relaciona la fuerza total de interacción entre un par de superficies esféricas siendo proporcional a la energía de repulsión entre dos superficies planas.

$$F_R = 2\pi \left( \frac{(a_1 * a_2)}{a_1 + a_2} \right) \int_R^\infty F(D) dD = 2\pi \left( \frac{(a_1 * a_2)}{a_1 + a_2} \right) V_{rep\_sp}(R) \quad \text{Ec. 3.5.7}$$

Ahora, sustituyendo la ecuación 3.3.1 en la ecuación de la aproximación de Derjaguin:

$$F_R = \left( \frac{a_1 * a_2}{a_1 + a_2} \right) \frac{128\pi n_\infty k_B T}{\kappa} \tanh^2 \left( \frac{q\psi_0}{4k_B T} \right) e^{-\kappa R} \quad \text{Ec. 3.3.8}$$

Para el caso de complejos de polielectrolitos, se tomará en cuenta que los valores de los radios hidrodinámicos serán los mismos  $\frac{(a_1 * a_2)}{a_1 + a_2} = a/2$  por lo que el término de la ecuación 3.3.8 se reduce a:

$$F_R = \frac{64a\pi n_\infty k_B T}{\kappa} \tanh^2 \left( \frac{q\psi_0}{4k_B T} \right) e^{-\kappa R} \quad \text{Ec. 3.3.9}$$

La energía de potencial para dos esferas del mismo tamaño  $V_{rep-ee}$  es obtenido a partir de la relación  $F_{R,ee} = -\frac{dV_{rep-ee}}{dR}$ , integrando la ecuación 3.3.9 obtenemos:

$$V_{rep-ee} = \int_R^\infty F_{R,ee} dR = \frac{64a\pi n_\infty k_B T}{\kappa^2} \tanh^2 \left( \frac{q\psi_0}{4k_B T} \right) e^{-\kappa R} \quad \text{Ec. 3.3.10}$$

### 3.4 SOLUCIÓN A POTENCIALES PEQUEÑOS (<100 mV)

La ecuación 3.3.10 es la solución general para obtener la energía de potencial sin embargo para valores pequeños del potencial eléctrico, como es nuestro caso, es conveniente linealizar la ecuación anterior, por lo que la tangente expresada en termino de sumatoria (series de Taylor) obtenemos:

$$\tanh(p) = p - \frac{p^3}{3} + \frac{2p^5}{15} - \frac{17p^7}{315} + \dots \quad \text{Ec. 3.4.1}$$

Ya que para valores de  $p$  muy pequeños es conveniente tomar solamente el primer término de la sumatoria, además de sustituir el valor de la constante  $\kappa$  (ecuación 3.1.8) siendo así la ecuación 3.4.1 expresada como:

$$V_{rep-ee} = 2\pi a \epsilon_0 \epsilon \psi_0^2 \exp(-\kappa R) \quad \text{Ec. 3.4.2}$$

### 3.5 TEORÍA DLVO

La estabilidad de los sistemas coloidales que consisten en partículas cargadas puede ser esencialmente explicado por la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), esta teoría representa la base primordial para la comprensión de las interacciones entre partículas coloidales y su comportamiento de agregación. Esta teoría se usa actualmente para la racionalización de las fuerzas que intervienen entre interfaces e interpretación de la deposición de partículas a superficies planas. También es utilizada para la racionalización de fuerzas entre sustratos planos, por ejemplo, películas líquidas delgadas. <sup>27-32</sup>

La teoría DLVO se desarrolló en 1940 y sugiere que la estabilidad de una partícula en solución depende de la función de energía potencial total  $V_T$ , este potencial es el resultado de varias contribuciones:

$$V_T(R) = V_A(R) + \psi(R) \quad \text{Ec. 3.5.1}$$

Las contribuciones de la energía potencial de atracción  $V_A$  y la energía potencial de repulsión  $V_R$  son importantes ya que operan sobre una distancia larga y están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$V_A = -\frac{Aa}{12R} \quad \text{Ec. 3.5.2}$$

$$\psi(R) = 2\pi a \epsilon_0 \epsilon \zeta_0^2 \exp(-kR) \quad \text{Ec. 3.5.3}$$

Donde

A = Constante de Hamaker

R = Separación entre superficies de las partículas.

$\epsilon$  = constante dieléctrica

$\epsilon_0$  = permitividad del vacío

a = Radio de la partícula

$\zeta$  = Potencial zeta

k = Función de la composición iónica

La obtención de dichas ecuaciones se discutirá en el siguiente capítulo.

Dando como resultado la ecuación 3.5.4 que contiene tanto el término repulsivo y atractivo para la geometría propuesta en esta tesis para los complejos de polielectrolitos, es decir dos macromoléculas cuyo radio de partícula es mucho mayor a la separación entre superficies de partículas.

$$V_T(R) = 2\pi a \epsilon_0 \epsilon \zeta_0^2 \exp(-kR) - \frac{Aa}{12R} \quad \text{Ec. 3.5.4}$$

Esta teoría también sugiere que la estabilidad de un sistema coloidal está determinada por la fuerza atractiva de Van der Waals  $V_A$  y la fuerza eléctrica de repulsión (debido a la doble capa)  $V_R$  entre partículas a medida que se aproximan a causa del movimiento browniano. La figura 3.5.1 muestra que la suma de las fuerzas (línea sólida) tiene un máximo y la teoría propone que las partículas que están inicialmente separadas son difícilmente atraídas unas con otras debido a la fuerza de repulsión. Además, si a estas partículas se les ejerce una fuerza suficientemente alta para romper dicha barrera, por ejemplo: incrementando la temperatura, la fuerza atractiva las forzaría a mantenerse en contacto adhiriéndose fuerte e irreversiblemente.

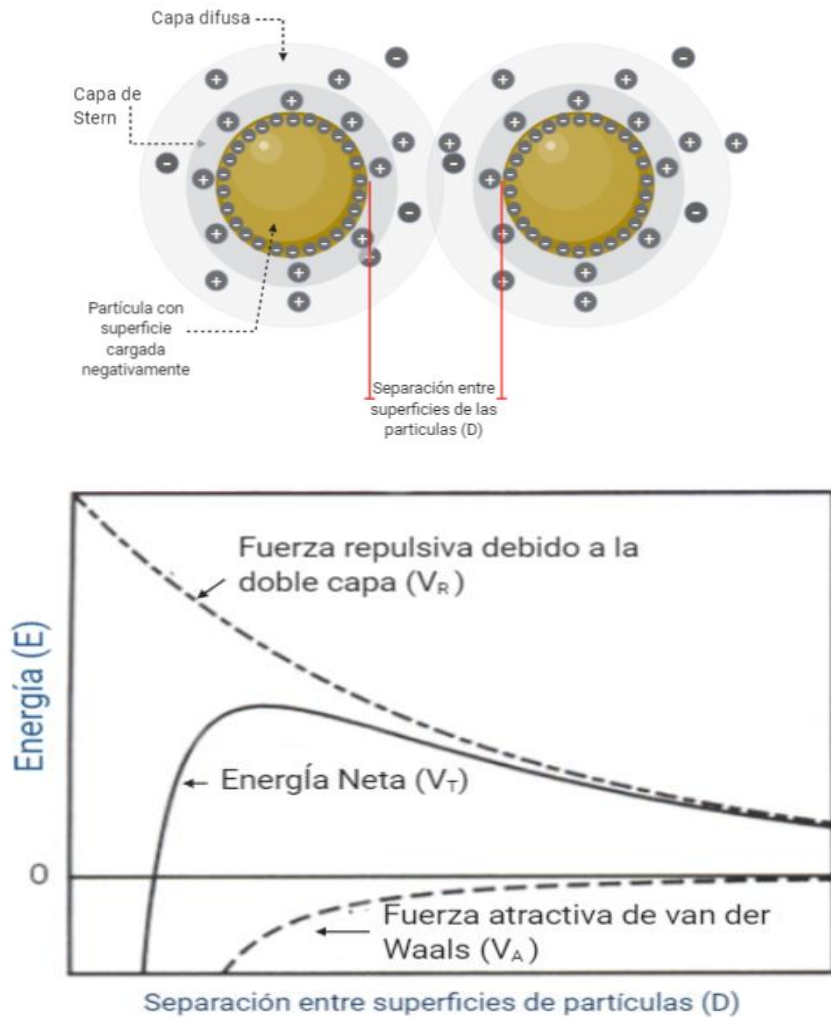


Figura 3.5.1 Variación de la energía en función de la separación de partículas de acuerdo con la teoría DLVO. <sup>34</sup>

Si las partículas tienen una fuerza de repulsión suficientemente grande, la dispersión se resistirá a la floculación y el sistema se mantendría estable. Por otro lado, si el mecanismo de repulsión no existe entonces la floculación o coagulación se presentaría eventualmente.

Si el potencial Z es reducido existe la posibilidad de creación de un segundo pico donde la adhesión entre partículas es más débil y potencialmente reversible (figura 3.5.2). Estos flóculos son suficientemente estables para ser rotos por el movimiento browniano, pero pueden ser dispersados bajo la acción de una fuerza externa como una agitación vigorosa.

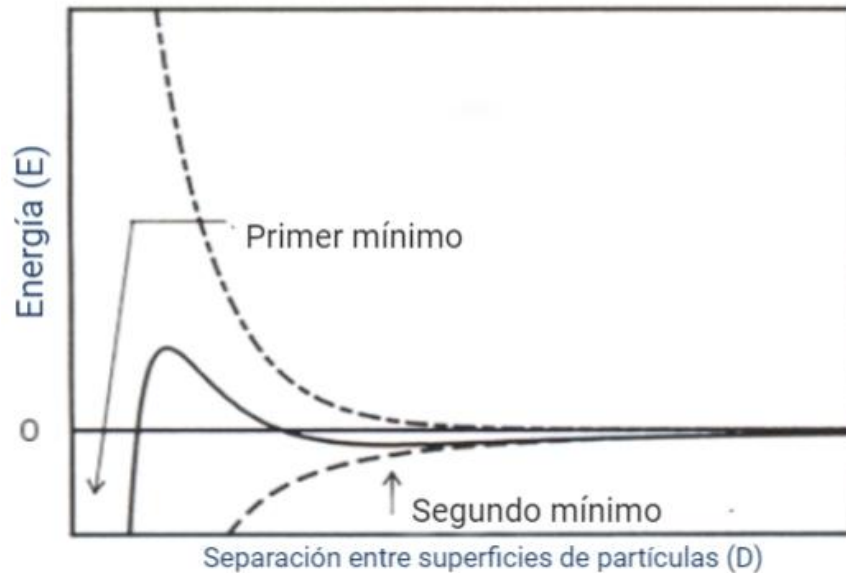


Figura 3.5.2 Variación de la energía con la separación de partículas a altas concentraciones de sal.<sup>34</sup>

Para mantener la estabilidad coloidal, las fuerzas de repulsión deben ser dominadas. Existen 2 mecanismos fundamentales que afectan la estabilidad de dispersión:

- 1) Repulsión estérica: Involucra la adición de polímeros al sistema adsorbiéndose sobre la superficie de la partícula y evitando que las partículas estén en contacto.
- 2) Estabilización de carga o electrostática: Este efecto sobre la interacción de la partícula es a causa de la distribución de especies con carga en el sistema.

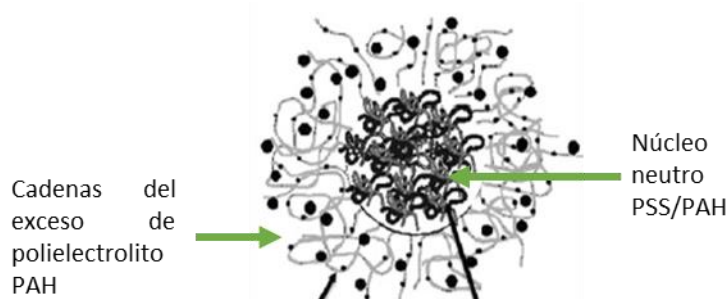
Ambos mecanismos tienen sus propios beneficios para sistemas particulares. La estabilización estérica es simple y solo requiere de la adición de un polímero adecuado. Sin embargo, si la floculación es requerida esta será difícil de obtener, sin mencionar que el polímero podría ser caro e indeseable en el producto final.

La estabilización de carga tiene beneficios de floculación de un sistema simplemente modificando la concentración de iones en el sistema. Además de ser un proceso reversible y barato.<sup>33</sup>

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIONES.

El análisis de investigación de la interacción de complejos de polielectrolitos está basado en un complejo compuesto por el polielectrolito negativo sulfonato sódico de poliestireno (PSS,  $C_8H_8O_3S$ , CAS 28210-41-5, Sigma Aldrich) y el polielectrolito positivo Hidrocloruro de polialilamina (PAH, CAS 71550-12-4, Sigma Aldrich), ver sección 2.4.1. cuya estructura propuesta podría ser la representada en el esquema de la figura 4.1.



*Figura 4.1 Estructura propuesta para los complejos de polielectrolitos PSS/PAH.* <sup>16</sup>

*Márquez et al (2012)* reportan los valores obtenidos del radio hidrodinámico y potencial  $Z$ , a través de técnicas experimentales como DLS y movilidad electroforética los cuales se muestran resumidos en la tabla 4.1, se pueden determinar las energías de potencial de interacción usando el modelo DLVO a partir de la ecuación 3.5.4 obtenida en el capítulo anterior.

Cabe mencionar que se hizo uso de la literatura para obtener el valor de las constantes que aparecen en la ecuación 3.5.4 como la constante de Hamaker cuyo valor es igual a  $A=5,0 \times 10^{-21} J$ , y la constante dieléctrica  $\epsilon = 80$ , ambos valores para el agua.<sup>26</sup>

Es importante mencionar que en la Ref. <sup>16</sup> se tomaron diferentes concentraciones  $C_{PSS}/C_{PAH}$ , sin embargo, para utilizar la ecuación 3.5.4 solamente tomaremos las primeras 3 concentraciones, ya que al aumentar  $C_{PSS}/C_{PAH}$  empiezan a observarse fenómenos de sedimentación o grandes agregaciones en pocas horas, es decir presentan en ambos pHs una gran inestabilidad coloidal.

Dado que la concentración de sal (NaCl) agregada se mantuvo constante en todos los casos (0.1 Molar), el valor de la longitud de Debye siempre fue el mismo y por lo tanto la concentración de iones no varió, en otras palabras, la fuerza iónica aplicada a la solución permaneció constante.

Tabla 4.1 Resultados experimentales obtenidos en Ref. <sup>16</sup>

| Razón de concentración<br>$C_{PSS}/C_{PAH}$ | NaCl (M) | Potencial Z (mV) |                 | $\kappa^{-1}$ (nm) | Radios hidrodinámicos $\alpha$ (nm) |                  |
|---|----------|------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------------|------------------|
|   |          | $\zeta$ (pH=5.5) | $\zeta$ (pH=10) |                    | $\alpha$ (pH=5.5)                   | $\alpha$ (pH=10) |
| 0.12  | 0.1      | 42               | 19              | 0.96               | 25                                  | 56               |
| 0.2   | 0.1      | 35               | 21              | 0.96               | 45                                  | 74               |
| 0.28  | 0.1      | 31               | 20              | 0.96               | 50                                  | 78               |

También se muestra los resultados experimentales del porcentaje de transmitancia que se obtuvieron en *Márquez et al (2012)*.

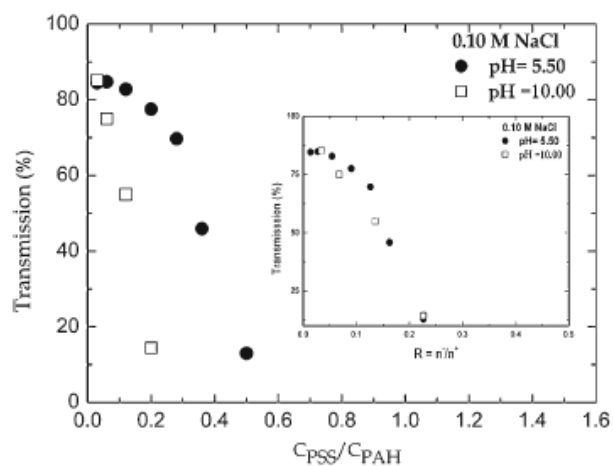


Fig. 4.2 Porcentaje de transmitancia a varios valores de pH de complejos de polielectrolito PSS/PAH.<sup>16</sup>

La figura 4.2 nos confirma que por encima de la razón de concentración PSS/ PAH de 0.28 a un pH de 10 el porcentaje de transmitancia es 0 y por lo tanto la formación de coacervados es tan elevada que no permite el paso de la luz. Para un pH de 5.5 la concentración crítica a la cual sucede lo anteriormente expuesto sucede a un valor de  $C_{PSS}/C_{PAH}=0.5$ , el punto en el cual debido al gran tamaño de coacervados es improbable que algún haz de luz atraviese la muestra. Además, se observa que la transmitancia de las soluciones de los complejos a pH ácido es mayor que aquellas, a las mismas concentraciones, en pH 10.0. Eso se debe en gran parte al grado de protonación de estos polielectrolitos, es decir por la amina que contiene el polielectrolito PAH cambia su carga respecto al pH; a un pH alrededor de 10 se desprotona casi el 80%, lo que conduce a complejos con poca carga electrostática y por ende aglomeraciones en la solución llevando una mayor dispersión de luz y reduciendo significativamente su transmitancia, figura 4.2. El grado de protonación del polielectrolito puede evaluarse mediante la ecuación de Henderson-Hasselbach.

$$pH = n \log_{10} \left( \frac{\phi}{1 - \phi} \right) + pKa \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde  $\phi$  es el grado de protonación y  $pKa$  es la constante de disociación.

#### 4.1 COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS EN SOLUCIONES A pH 5.5

Con el objetivo de inferir en el tipo de interacción que tendrán estos complejos de polielectrolitos (PSS/PAAH) a diferentes pH, se procedió primeramente analizar el caso de complejos de polielectrolitos a un pH 5.5 en la solución. Para el caso de soluciones en una región ácida se obtienen las siguientes tres curvas DLVO a diferentes razones de concentración:

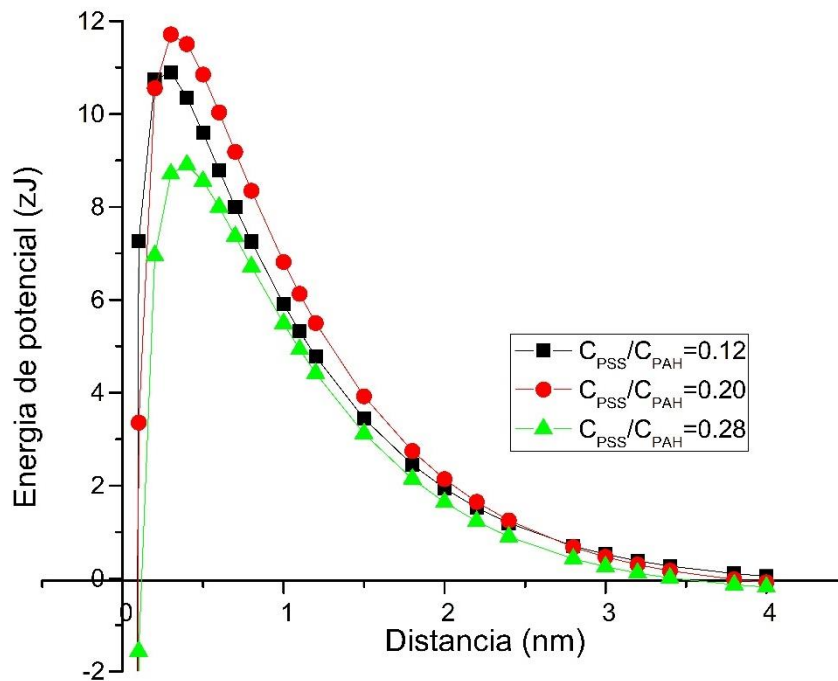


Fig. 4.1.1. Curvas DLVO para complejos de polielectrolito a pH=5.5.

Tabla 4.1.1 Barreras de repulsión entre complejos de polielectrolitos PSS/PAH a un pH=5.5.

| Concentración<br>$C_{PSS}/C_{PAH}$ | Barrera de repulsión<br>(zJ) | Fuerza por unidad de<br>longitud<br>$\mu\text{N/m}$ |
|------------------------------------|------------------------------|---|
| 0.12                               | 11.0                         | 1.4   |
| 0.20                               | 11.7                         | 0.43  |
| 0.28                               | 8.91                         | 0.35  |

Como se puede observar en la figura 4.1.1 el pico de la barrera de repulsión es mayor en la relación de concentración  $C_{PSS}/C_{PAH} = 0.2$ , y esto se debe

principalmente a que el valor del potencial Z a esta razón de concentración es mucho mayor que las otras dos razones de concentración, ya que como se mencionó anteriormente el valor del potencial Z es un indicador de la estabilidad coloidal, pues entre mayor sea su valor, más estable será la solución. Sin embargo, cabe mencionar que el valor del pico de  $C_{PSS}/C_{PAH} = 0.12$  se encuentra en 11.0 zeptoJoules ( $1 \text{ zJ} = 10^{-21} \text{ J}$ ) es similar al pico de la curva de  $C_{PSS}/C_{PAH} = 0.2$  (11.7 zJ), a pesar de que existe una diferencia en el valor del potencial zeta, ya que el tamaño de la partícula logra ser un factor que afecta el resultado de la energía de interacción total y esto se logra evidenciar en la ecuación 3.5.4 pues se encuentra presente en ambos términos, tanto el potencial repulsivo como el atractivo. La tercera columna se obtuvo de dividir las respectivas energías de barrera de repulsión entre la superficie de cada complejo, dichos valores son comparables con los reportados en Ref. <sup>26</sup>.

Además, la inestabilidad coloidal podría darse a partir de ciertas distancias, menores a la distancia donde se encuentra el pico (punto de equilibrio inestable energéticamente). Es importante notar que, al aumentar la razón de concentración, la distancia de separación donde se encontraría la posible formación de agregados aumenta de 0.25 nm ( $C_{PSS}/C_{PAH} = 0.12$ ) a 0.40 nm ( $C_{PSS}/C_{PAH} = 0.28$ ). Esto implica que conforme aumenta la concentración de polielectrolitos las interacciones atractivas de Van der Waals se manifiestan a mayores distancias de separación, por lo que habrá más probabilidad de formación agregados y una inestabilidad coloidal podrían presentarse, tal comportamiento fue observado en la parte experimental de la referencia 16. A partir de dichas distancias estas fuerzas atractivas se hacen presentes en mayor medida, por lo que los complejos de polielectrolitos se ponen en contacto formando flóculos cada vez más grandes (o agregados), y por efecto de la gravedad estos se sedimentan y la suspensión se aclara.

## 4.2 COMPLEJOS DE POLIELECTROLITOS EN SOLUCIONES A pH 10

El análisis llevado a cabo en esta sección es el caso de soluciones básicas, pH=10, obteniendo así las siguientes curvas DLVO:

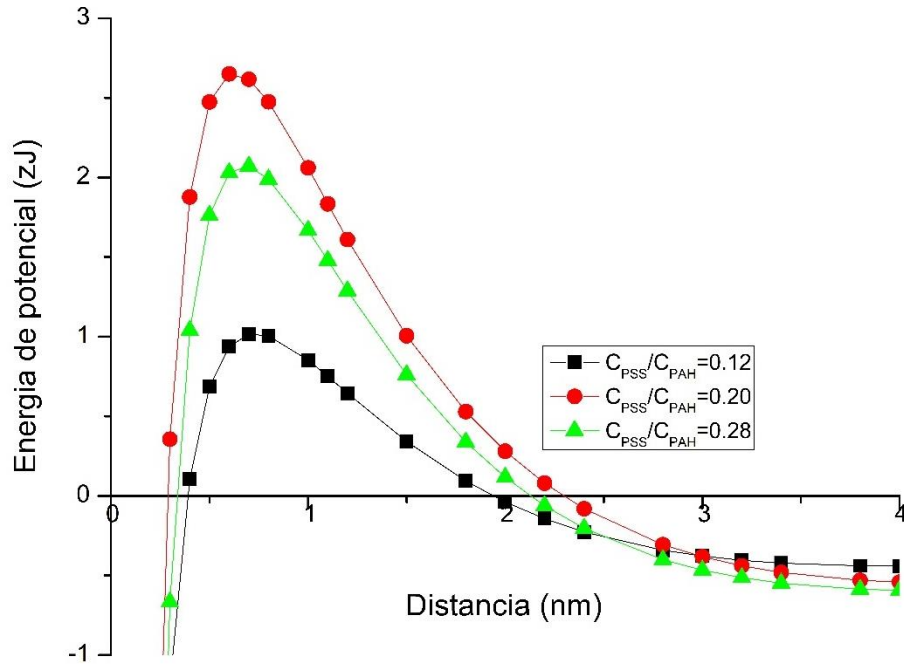


Fig. 4.1.2 Curvas DLVO para complejos de polielectrolitos PSS/PAH a pH=10.

Tabla 4.1.2 Barreras de repulsión entre complejos de polielectrolitos PSS/PAH a un pH=10.

| Concentración $C_{PSS}/C_{PAH}$ | Barrera de repulsión (zJ) | Fuerza por unidad de longitud $\mu\text{N/m}$ |
|---------------------------------|---------------------------|---|
| 0.12                            | 11.0                      | 1.4   |
| 0.20                            | 11.7                      | 0.43  |
| 0.28                            | 8.91                      | 0.35  |

De acuerdo con la tabla 4.1.2, el mayor valor de la barrera de repulsión se encuentra a una concentración de  $C_{PSS}/C_{PAH} = 0.2$  con un valor de 2.8 zJ aproximadamente, seguida de la barrera de repulsión de 2.1 zJ a  $C_{PSS}/C_{PAH} = 0.28$ , sin embargo, para una razón de concentración de 0.12 el valor de la barrera de

repulsión es de 1 zJ, siendo este último el más pequeño de los 3 casos anteriores. La tercera columna es la fuerza por unidad de longitud, obtenida de dividir la energía de barrera de repulsión entre la superficie de los complejos de polielectrolitos, estos valores son de un orden de magnitud menor que los obtenidos en una región ácida con pH 5.5.

Se observa también la presencia de un mínimo secundario en las tres curvas de razón de concentración antes de llegar a la barrera de repulsión, cuyo valor negativo aumenta conforme aumenta la razón de concentración y esto se debe a que en un sistema coloidal, a pesar de que el estado de equilibrio termodinámico puede ser cuando las partículas están en contacto en el mínimo primario, la barrera de energía es difícil de alcanzar y poder ser sobrepasada a un determinado tiempo, por lo que las partículas estarán en el mínimo secundario que es más débil o permanecerán dispersas en la solución.<sup>26</sup>

### 4.3 COMPARACIÓN DE LAS ENERGIAS DE INTERACCIÓN (DLVO)

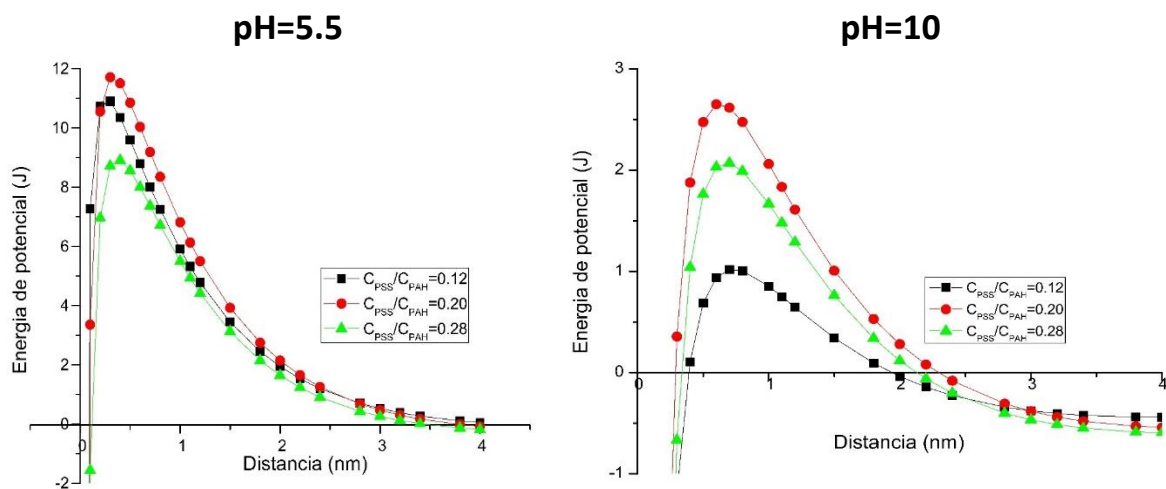


Fig. 4.3.1 Comparación de energías de interacción a diferentes pHs.

En la figura 4.3.1 se observa que, a mismos valores de razón de concentración, pero a diferentes valores de pH ácidos y básicos, la diferencia de la barrera de repulsión es 5 veces mayor el de pH 5.5 respecto a pH 10, lo que significa que las soluciones de complejos de polielectrolitos PSS/PAH en **soluciones ácidas** es mucho más estable que en **soluciones básicas**, ya que en el primer caso dichos complejos requieren sobrepasar una barrera energética mucho mayor que en un medio básico y esto debido al grado de protonación del PAH (polielectrolito en exceso), ya que a un pH=5.5 el grado de protonación del PAH es del 100% y a un pH=10 disminuye a un 20%, ocasionando que el valor del potencial zeta sea mayor en una región ácida y menor en una región básica. Este resultado concuerda con los resultados experimentales sobre transmitancia, tal como se puede observar en la figura 4.2.

En el caso particular de la interacción de complejos de polielectrolitos descritos en esta tesis, se observan barreras de repulsión que cambian con el pH, manteniendo constante la concentración de sal, y la razón de concentraciones entre los PELs.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

- El modelo DLVO es aplicable a complejos de polielectrolitos PSS/PAH como se reportan en el artículo Ref. <sup>16</sup> ya que es posible utilizar medidas experimentales dentro de la ecuación y obtener la energía de potencial de interacción entre complejos.
- Se observó que las barreras de repulsión en soluciones de complejos de polielectrolitos en una solución alcalina con un valor de pH de 10 son alrededor de un orden de magnitud menor comparadas al caso de pH 5.5, lo que indicaría que soluciones básicas tiene una menor estabilidad coloidal.
- Los resultados de las curvas teóricas de la energía de potencial de interacción, usando valores experimentales (potencial  $Z$  y radio hidrodinámico), dan una buena aproximación con el comportamiento de la estabilidad coloidal a diferentes pHs de la solución.
- Es posible aplicar la teoría DLVO a sistemas coloidales del orden de 1 nanómetro hasta 10 micrómetros lo cual es comparable al tamaño de los complejos de polielectrolitos.
- Como perspectiva de este trabajo es resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann sin utilizar la aproximación de Derjaguin, es decir usando métodos numéricos para obtener una mejor aproximación en las interacciones de estos complejos.

# REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Coleman M.(1997). Fundamentals of Polymer Science, An Introductory text. 2nd ed.
- <sup>2</sup> J. Fernandez I. Polimeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. Departamento Integrado.Venezuela.
- <sup>3</sup> Buriuli M., Verma D. (2017) Polyelectrolyte Complexes (PECs) for Biomedical Applications. In: Tripathi A., Melo J. (eds) Advances in Biomaterials for Biomedical Applications. Advanced Structured Materials, vol 66. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-3328-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-3328-5_2)
- <sup>4</sup>Hadi M. Fares, Yara E. Ghossoub, Jose D. Delgado, Jingcheng Fu, Volker S. Urban, and Joseph B. Schlenoff. Macromolecules 2018 51 (13), 4945-4955. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00699
- <sup>5</sup> Billmeyer, F. W. Ciencia de los polímeros, 2º edición. Editorial Reverté. S.A., 1975, pp. 259.
- <sup>6</sup> Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B. (2006). Adv. Colloid Interface Sci., 123-126, 105-123
- <sup>7</sup> Budd, P. M. (1989). Polyelectrolytes. Comprehensive Polymer Science and Supplements, 215–230. doi:10.1016/b978-0-08-096701-1.00011-2
- <sup>8</sup> Briones X. (2012). Adsorción de polielectrolitos modificados hidrofóbicamente sobre superficies de silicón wafer modificadas. Universidad de Chile.
- <sup>9</sup> Polymer Properties DataBase. (2014). Polyelectrolytes. [En línea]. Disponible en: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyelectrolyte%20type.html> (Consultado el 15 de octubre de 2020)
- <sup>10</sup> Vandenberg, V.J., Diveley W.R., Filar L.J., Patel S.R., Barth H.G. (1989) The synthesis and solution properties of some rigidchain, water-soluble polymers: poly[N,N" -(sulfo-phenylene)phthalamide]s and poly [N,N" -(sulfo-p-phenylene)pyromellitimide]. Polym. Sci.A Polym. Chem. 27,3745–3757
- <sup>11</sup> Silva, R. A.; Urzúa, M. D.; Petri, D. F. S. (2009). J. Colloid Interface Sci., 330, 310–316.
- <sup>12</sup> Meka, V. S., Sing, M. K. G., Pichika, M. R., Nali, S. R., Kolapalli, V. R. M., & Kesharwani, P. (2017). A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. Drug Discovery Today, 22(11), 1697–1706

- <sup>13</sup> Schatz, C., Lucas Jean-Michel, Viton M., Domard A., Pichot C., Delair T. (2004) Formation and properties of positively charged colloids based on polyelectrolyte complexes of biopolymers. *Langmuir* 20, 7766–7778
- <sup>14</sup> Muzzarelli, R.A. 1983. Chitin and Its Derivatives: New Trends of Applied Research. *Carbohydrate Polymers*. 3:53-75
- <sup>15</sup> Vasta P. (2018). Complejos de polielectrolitos para el diagnóstico y tratamiento de la enfermedad vascular. Universidad Argentina de la Empresa. Argentina.
- <sup>16</sup> Márquez-Beltrán, C., Castañeda, L., Enciso-Aguilar, M., Paredes-Quijada G., Acuña Campa H., Maldonado-Arce A., Argillier Jean-François. Structure and mechanism formation of polyelectrolyte complex obtained from PSS/PAH system: effect of molar mixing ratio, base–acid conditions, and ionic strength. *Colloid Polym Sci* 291, 683–690 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2775-y>
- <sup>17</sup> Z.Y. Ou and M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.* 124, 154902 (2006).
- <sup>18</sup> Schnell C.N. (2019). Aplicación del xilano en la formación de complejos de polielectrolitos para la obtención de películas y para la mejora de propiedades de papeles no blanqueados reciclados. Universidad Nacional de Litoral. Santa Fe: México.
- <sup>19</sup> Russel, W. B., Saville, D. A., and Schowalter, W. R. (1989) *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press Cambridge.
- <sup>20</sup> J. H. Zhang, P. Zhan, Z. L. Wang, W. Y. Zhang and N. B. ing, *J. Mater. Res.* 18, 649 (2003).
- <sup>21</sup> Russel, W. B., Saville, D. A., and Schowalter, W. R. (1989) *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press Cambridge.
- <sup>22</sup> H.C. Hamaker, The London – Van der Waals attraction between spherical particles, *Physica IV* 10 (1937) 1058–1072.
- <sup>23</sup> Babick F, Schiel K, Stintz M (2011) Van-der-Waals interaction between two fractal aggregates. *Adv Powder Technol* 22(2):220–225. doi:10.1016/j.appt.2010.11.014
- <sup>24</sup> Schiesl K, Babick F, Stintz M (2012) Calculation of double layer interaction between colloidal aggregates. *Adv Powder Technol* 23(2):139–147. doi:10.1016/j.appt.2011.01.005
- <sup>25</sup> Salager J.L.(1998). Doble Capa Eléctrica Interfacial. Escuela de Ingeniería Química. Lab. FIRP. ULA. Venezuela.
- <sup>26</sup> J. N. Israelachvili . *Intermolecular and surface forces*, 2nd ed. Academic Press, New York, 1992.

- <sup>27</sup> E. J. W. Verwey , J. Th. G. Overbeek . *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier/ Academic Press , Amsterdam , 1948 .
- <sup>28</sup> B. V. Derjaguin . *Theory of stability of colloids and thin films*. Consultants Bureau, New York, London, 1989.
- <sup>29</sup> J. Lyklema . *Fundamentals of interface and colloid science, solid - liquid interfaces* , vol. 2 . Academic Press, New York , 1995 .
- <sup>30</sup> H. Ohshima , K. Furusawa (eds.), *Electrical phenomena at interfaces, fundamentals, measurements, and applications* , 2nd ed. , revised and expanded. Dekker , New York , 1998 , Chapter 3.
- <sup>31</sup> T. F. Tadros (ed.), *Colloid stability, the role of surface forces — Part 1* . Wiley - VCH , Weinheim 2007 .
- <sup>32</sup> H. Ohshima. *Biophysical chemistry of biointerfaces*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2010 . 9 H. C. Hamake
- <sup>33</sup> 1 B. V. Derjaguin, L. D. Landau . *Acta Physicochim.* 14 (1941) 633 .
- <sup>34</sup> Ross, S. and Morrison, I.D. (1988) *Colloidal Systems and Interfaces*, John Wiley and Sons, USA.