

Tesis de Posgrado

Estudio de la adherencia de hematita coloidal sobre electrodos metálicos

Andrade, Estela María

1992

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Andrade, Estela María. (1992). Estudio de la adherencia de hematita coloidal sobre electrodos metálicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2537_Andrade.pdf

Cita tipo Chicago:

Andrade, Estela María. "Estudio de la adherencia de hematita coloidal sobre electrodos metálicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2537_Andrade.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**ESTUDIO DE LA ADHERENCIA DE
HEMATITA COLOIDAL SOBRE
ELECTRODOS METALICOS**

Estela Maria Andrade

TESIS

1992

*Tesis
2537
ej. 2.*

Este trabajo de tesis ha sido realizado en el Grupo de Electroquímica del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires bajo la dirección del Dr. Dionisio Posadas y se eleva a consideración de las autoridades de dicha Facultad para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

Buenos Aires, abril de 1992.

A mis Padres

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Dionisio Posadas, por su invaluable apoyo y guía a lo largo de este trabajo.
 - Al Dr. Roberto Fernández Prini, Director del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, por permitirme realizar el trabajo en dicho Departamento.
 - A la Cátedra de Virología de la Facultad por facilitarme el uso del microscopio óptico.
 - A la Dra. Diana Mutti del Departamento de Geología, por su ayuda en el uso del microscopio calcográfico.
 - Al personal del Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica por permitirme el uso del microscopio electrónico de barrido.
- Al Dr. Alberto Regazzoni, por su ayuda en las medidas de movilidad electroforética.
- Al CONICET y la Universidad de Buenos Aires, que financiaron el presente trabajo mediante sus becas y cargos dedicación exclusiva respectivamente.
 - A todo el personal del Departamento que de una u otra manera colaboró en esta tesis.

LISTA DE SIMBOLOS

- A constante de Hamaker
- C capacidad diferencial
- c concentración de solutos y de hematita en suspensión.
- $d = 1/\kappa$ espesor de la doble capa.
- e carga del electrón.
- E potencial del electrodo.
- G energía libre de Gibbs.
- h distancia entre paredes.
- $H = \kappa h$ distancia entre paredes adimensional.
- j unidad imaginaria.
- k constante de Boltzmann.
- n concentración en moléculas por cm^3 .
- N_d número de partículas depositadas por unidad de área.
- P fuerza electrostática entre paredes.(Derjaguin) .
- Q fuerza de dispersión entre paredes. (Derjaguin) .
- R fuerza total entre paredes.(Derjaguin) .
- T temperatura absoluta.
- u movilidad electroforética.
- V energía potencial.
- w fuerza electrostática entre paredes adimensional.
- x distancia.
- z valencia.
- Z impedancia.

ε constante dieléctrica.

θ grado de cubrimiento.

ζ potencial zeta.

κ constante característica de la capa difusa.

ρ densidad de carga.

σ carga por unidad de superficie.

ψ potencial eléctrico.

ϕ potencial eléctrico adimensional.

$\chi = \kappa x$ distancia adimensional.

RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como principal objetivo intentar evaluar cuantitativamente, ya sea en forma directa o indirecta, la adherencia de coloides a metales analizando la influencia de distintas variables inherentes al metal y/o al coloide sobre el mismo.

El coloide elegido fue hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) de la cual se pudieron sintetizar muestras prácticamente monodispersas; por esta razón y porque tiene un considerable interés práctico, se eligió este coloide. El metal más estudiado fue mercurio debido a la facilidad de obtener superficies reproducibles, aunque también se efectuaron varias experiencias con plata.

En una primera etapa se utilizó el método de conteo sobre fotos obtenidas por microscopía óptica y electrónica.

Posteriormente se trabajó en forma intensiva realizando medidas capacitivas de la interfase metal / suspensión acuosa coloidal, llegando a la conclusión de la existencia de una correlación lineal entre el grado de cubrimiento del electrodo y la respuesta capacitiva. Este hallazgo permitió hacer más sencilla la forma de cuantificar la hematita adherida evitando la laboriosa tarea del conteo. Sin embargo, y por requerimientos propios de las medidas de capacidad, debió utilizarse una concentración de NaClO_4 de 0,01 M, lo cual, como se verá, influye en la fuerza de interacción electrostática entre las dos dobles capas.

Estos sistemas fueron estudiados en función del pH, el potencial aplicado al metal, fuerza iónica y naturaleza del

electrolito presente.

Asimismo, se modeló la interfase estudiada estableciendo su analogía eléctrica y verificando la concordancia entre las medidas y el modelo (especialmente la linealidad de capacidad con θ).

Se analizaron los resultados obtenidos a la luz de tratamientos teóricos existentes.

CAPITULO I

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

I.1 ADHERENCIA Y COLOIDES

Graham definió a los coloides como aquellas sustancias inorgánicas u orgánicas caracterizadas por dos propiedades: la no cristalinidad de su estado sólido y la lenta velocidad de difusión en el estado de sol (Kruyt, 1952). En términos prácticos, cualquier partícula con dimensiones lineales entre 10^{-7} cm y 10^{-4} cm es considerada coloidal. Sin embargo existen muchas otras definiciones (los límites de dimensiones son arbitrarios). En este campo se solapan la física, la biología, la ciencia de los materiales y otras. Lo importante es el tamaño y no el origen de las muestras. Teniendo esto en cuenta, la química coloidal es la ciencia de las moléculas grandes y los sistemas multifases subdivididos (Hiemenz, 1977). Precisamente cuando se trata de sistemas de más de una fase es donde convergen la química de coloides y la de superficies. Un sistema compuesto de uno o más coloides suspendidos en un medio líquido recibe el nombre de suspensión coloidal.

Por otra parte el término adhesión (o adherencia) tiene una acepción muy amplia: por un lado, se refiere a la carga que es capaz de soportar un adhesivo en un test particular y por otro, al fenómeno que hace que un líquido o una partícula, por ejemplo, interactúen de tal forma con una superficie (sólida o líquida) que su remoción sea difícil. Adamson (1976) se refiere al trabajo de adhesión como a la energía -por centímetro

cuadrado- gastada para separar dos fases que inicialmente tenían una interfase común. Obsérvese que en esta definición no es necesario que las superficies de las fases consideradas estén "limpias", es decir que se refieran a superficies de las fases "puras".

En los últimos años la adherencia de partículas y su remoción cobró nuevo impulso debido a su aplicación en procesos tales como detergencia, permeabilidad y estabilidad de membranas biológicas, bioensuciamiento, mecanismos de arterioesclerosis, procedimientos de preparación de muestras para microscopía electrónica, deposición electroforética, fabricación de microcircuitos, física de los aerosoles, xerografía , etc.

Tomando el caso de los óxidos de hierro, su deposición sobre los elementos combustibles de las plantas nucleares resulta de trascendente importancia en el campo de la energía atómica (Urrutia y col., 1983). Estas sustancias también toman parte en procesos de corrosión y de incrustación sobre las paredes de los intercambiadores de calor.

Este tema también se encuentra vinculado con la limpieza de los semiconductores. El proceso de fabricación de circuitos integrados involucra realizar procesos físicos y químicos en regiones de dimensiones muy pequeñas del material semiconductor (actualmente, del orden de 1μ o menor). En estas condiciones, aún partículas muy pequeñas juegan un papel nefasto en ellos y por lo tanto se requieren métodos eficaces para su limpieza. Los contaminantes provienen del polvo y la suciedad (Kñilnani, 1988).

Como ocurre a menudo en la ciencia, distintas ramas se desarrollan en forma independiente, cada una atendiendo a aspectos que son específicos de los fenómenos que estudian. Esto

origina, como en el caso de la adherencia, la falta de un enfoque unificado del problema. Así los fisicoquímicos de coloides utilizan los términos coalescencia, coagulación y heterocoagulación para referirse, a veces, a lo que los fisicoquímicos de superficies entienden como fenómenos de adherencia. En general se emplea el término coagulación para referirse a la coalescencia o adherencia de partículas coloidales de una misma clase (Fuchs, 1964) y se utiliza heterocoagulación cuando son de distinta naturaleza (por ejemplo, Usui, 1972). Cuando se trata de la adherencia de partículas coloidales con un cuerpo macroscópico se han empleado ambos términos. Una exposición bastante unificada de esta problemática puede hallarse en el libro de Israelachvili (1985).

El trabajo de adhesión (Adamson, 1976; Israelachvili, 1985) entre una partícula (1) y una superficie (2) en un medio (3) se define por medio de la expresión:

$$W_a = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12} \quad (I.1)$$

donde γ_{ij} es la tensión interfacial entre las fases i,j. En el caso de líquidos la tensión interfacial es la energía libre superficial. Para los sólidos la situación es más complicada (véase Israelachvili, 1985). Pero siempre, aún cuando no sea accesible experimentalmente, es posible definirla y calcularla. Dentro de la tensión interfacial, se incluyen fuerzas intermoleculares tipo London, dipolo-dipolo, puente de hidrógeno, etc.

Por otra parte muchos autores se refieren a las fuerzas de adherencia de partículas macroscópicas, enumerando sus contribuciones (véase Khilnani, 1988):

1. Fuerzas de dispersión de London - Van der Waals.
- 1' Fuerzas eléctricas intermoleculares (dipolo-dipolo, etc.)
- 1'' Fuerzas debidas a uniones por puente de hidrógeno.
2. Fuerzas electrostáticas imagen.
3. Fuerzas de doble capa eléctrica.
4. Fuerzas de repulsión de Born.
5. Fuerzas capilares.

En realidad 1' y 1'' se refieren a fuerzas entre moléculas y no son extensibles como en el caso 1 a cuerpos macroscópicos, por lo cual no serán tratadas aquí.

Conviene diferenciar aquí la distinta naturaleza de las contribuciones mencionadas. Las incluidas en los puntos 1-4 se refieren, obviamente, a contribuciones microscópicas y son parte de los términos de tensión interfacial que aparecen en la I.1 (véase Adamson, 1976, pag 107). Más adelante se tratarán estas contribuciones.

Las fuerzas capilares a las que se refiere el punto 5 involucran aspectos macroscópicos no incluidos explícitamente en la ecuación I.1 e incluyen efectos geométricos, ángulos de contacto, rugosidad, presencia de películas adsorbidas en las superficies, que hacen a los fenómenos de flotación, mojado y adherencia (véase Adamson, 1976).

De acuerdo con varios autores (Khilnani, 1988; Bowling, 1988) los órdenes de magnitud para estas contribuciones son (para una partícula de diámetro 1μ):

Fuerzas capilares: 0,045 dinas.

London - Van der Waals: 0,014 dinas.

Fuerzas electrostáticas imagen, 0,001 dina.

I.2 ASPECTOS TEORICOS

I.2.1 Termodinámica de interfases

Habiendo establecido la importancia de la tensión interfacial en los fenómenos de adherencia, se tratará aquí su dependencia con las distintas variables termodinámicas. La ecuación fundamental aquí es la isoterma de adsorción de Gibbs que es la equivalente, para una fase interfacial, de la ecuación de Gibbs - Duhem para una fase. Para una interfase idealmente polarizable (IIP)¹ (caso mercurio/ solución) ésta resulta:

$$- d\gamma = \sigma^M dE_{\pm} + \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (I.2)$$

donde σ^M es la carga sobre el metal por unidad de área, E_{\pm} es el valor del potencial aplicado respecto de un electrodo de referencia cuyo potencial está determinado por un catión (E_+) o un anión (E_-) presentes en solución, μ_i es el potencial químico de la sal de la especie i , y Γ_i es el exceso superficial relativo de la especie i .

La interfase óxido/solución se aproxima a una interfase idealmente no polarizable (IINP)²; considerando al protón como el ión determinante del potencial, en este caso la isoterma de adsorción de Gibbs resulta (Overbeek, 1952, pág. 122):

¹Una interfase idealmente polarizable (IIP) es aquella por la cual no es posible el paso de corriente, por lo tanto para que se mantenga eléctricamente neutra es necesario que las cargas que se encuentran a ambos lados de la interfase sean de igual magnitud y signo opuesto.

²Una interfase idealmente no polarizable es aquella en la cual el potencial está fijado, a través de la ecuación de Nernst, por una cupla redox en equilibrio; todo intento de modificar el potencial se traduce en el inmediato pasaje de corriente por la interfase.

$$d\gamma = - \frac{\sigma_0}{F} d\mu_{\text{acido o base}} - \Gamma_i d\mu_{\text{sal}} \quad (I.3)$$

donde $\sigma_0 = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$

siendo $\Gamma_i =$ exceso superficial del catión de la sal, si en el primer término va μ_{acido} , o del anión, en el caso de usarse μ_{base} . Por ejemplo, para el caso de un óxido, donde el ión determinante del potencial es el H^+ , en una solución de $NaClO_4$ como electrolito soporte resulta:

$$d\gamma = - \frac{\sigma_0}{F} d\mu_{HClO_4} - \Gamma_{Na^+} d\mu_{NaClO_4}$$

En resumen, puede decirse que la carga dependerá del potencial aplicado para una IIP y del ión determinante del potencial en una IINP, o sea del pH para el caso de un óxido.

I.2.2 Fuerzas de London - Van der Waals.

Las fuerzas de dispersión de London-Van der Waals tienen su origen en el acoplamiento cuántico de osciladores eléctricos formados por los electrones y el núcleo atómico. El tratamiento microscópico (Moelwyn-Hughes, 1961) puede extenderse a sistemas macroscópicos integrando sobre el volumen de los cuerpos.

Considérense dos placas planas infinitas separadas por una distancia h , cada una de espesor δ , con una densidad de n átomos por cm^3 . La energía de interacción de London entre dos átomos a una distancia r viene dada por

$$V = - \frac{\beta}{r^6} \quad (I.4)$$

Cuando la distancia h es mayor que unos pocos radios atómicos, puede hallarse la energía total entre las placas integrando la ecuación (I.4). La expresión resultante (Kruyt, 1952) es:

$$V_A = - \frac{A}{48 \pi} \left[\frac{4}{h^2} + \frac{1}{(h/2 + \delta)^2} - \frac{8}{(h + \delta)^2} \right] \quad (I.5)$$

Donde $A = \pi^2 n^2 \beta$ es la denominada constante de Hamaker (Hamaker, 1937).

Cuando la distancia entre las paredes es pequeña comparada con las dimensiones de las partículas ($\delta \rightarrow \infty$), la energía de interacción entre las mismas se expresa como

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

Para dos partículas inmersas en un medio líquido,

$$A = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23}$$

donde 1 y 2 son las partículas mientras que 3 es el medio. Si las partículas son idénticas, A debería ser siempre positiva (Hamaker, 1937). Para partículas disímiles, A puede ser tanto positiva como negativa, es decir que puede dar lugar tanto a atracción como repulsión (en el libro de Israelachvili, 1985, pág. 145-149 pueden encontrarse algunos ejemplos).

Las constantes de Hamaker pueden ser calculadas a partir de datos ópticos usando la teoría de Lifshitz (Osborne-Lee, 1988), tal es el caso de aerosoles metálicos como plata, hierro, aluminio, níquel, tungsteno cuyos valores oscilan entre 1 y $5 \cdot 10^{-12}$ erg. Para hacer los cálculos se requiere del índice de refracción complejo o las constantes dieléctricas en un amplio rango de frecuencias para aplicar la teoría de Lifshitz. Los cálculos incluyen una transformada de Kramers-Kronig de la parte imaginaria de la función dieléctrica.

Para pequeñas distancias toma participación la repulsión de Born entre nubes electrónicas. Su presencia es importante

evitando que la energía se haga infinitamente negativa a distancias muy cortas y además explica el fenómeno de peptización (Kruyt, 1952).

I.2.3 Fuerzas Electrostaticas Imagen

Las fuerzas electrostáticas imagen son debidas a excesos de carga de volumen presentes en la superficie y/o en la partícula, lo cual produce una atracción coulombica clásica. Están asociadas a partículas mayores de 5μ de diámetro. En conductores, este tipo de carga es neutralizada por el flujo de carga de contacto y por lo tanto la atracción electrostática es de mínimo interés. En no conductores, sin embargo, puede ser significativa.

La expresión de la fuerza es:

$$F = q^2 / \epsilon d^2$$

donde d es en este caso el diámetro de la partícula.

Las fuerzas imagen son prácticamente eliminadas por inmersión de la partícula y la superficie en un medio líquido. Sin embargo, cuando se trata de medios iónicos y superficies metálicas, puede ser importante su contribución (Bockris y Reddy, 1978).

I.2.4 Fuerzas Electrostaticas de Doble Capa

Sea una interfase entre dos medios conductores, o bien uno conductor y el otro capaz de desarrollar una carga superficial. Si por esta interfase no circula corriente, para que se mantenga eléctricamente neutra es necesario que las cargas que se encuentran a ambos lados sean de igual magnitud y de signo distinto. Esto da lugar a una distribución de cargas, y por ende de potencial, en una región cercana a la interfase. Según cuáles

sean las dos fases, estas distribuciones tendrán distintas características. Los siguientes tres casos resultan de interés:

1) Metal / solución. Aquí se produce una distribución de iones del lado de la solución en una región que puede variar entre unos pocos angstroms y algunos miles de angstroms dependiendo de la fuerza iónica; del lado del metal, se produce una distribución de electrones en una región del orden de 1 \AA debido a la alta concentración de electrones libres, por lo que generalmente no se la tiene en cuenta.

2) Metal / semiconductor. Este caso es muy parecido al anterior; del lado del semiconductor aparece una distribución de portadores en una región cuyo extensión dentro de la fase depende de la concentración de portadores en forma similar al caso de la capa difusa (ver más adelante); la concentración de portadores (electrones o huecos) en semiconductores es usualmente baja y por ende la región de carga espacial tiene un tamaño de entre cientos y miles de \AA . Del lado del metal es obviamente idéntico al caso anterior.

3) Semiconductor / solución. En este caso se tienen dos distribuciones de tamaño variable, dependiendo de las concentraciones de portadores de carga en ambas fases.

I.2.4.a Modelo de la doble capa

Para describir la doble capa metal / solución se han propuesto distintos modelos de los cuales el más aplicado es el de Gouy - Chapman - Stern - Grahame. Este modelo, está ampliamente tratado en la literatura (Mohilner, 1966; Delahay, 1965; Bard, 1980), por lo cual aquí sólo será considerado brevemente.

Se postula la siguiente estructura (figura I.1) para el

caso de la interfase metal/solución. El plano situado a una distancia x_2 de la superficie es el denominado plano externo de Helmholtz (PEH) y está definido por los centros de carga de los iones adsorbidos no específicamente (Grahame, 1947). A partir de este plano, hacia el seno de la solución, la doble capa se comporta siguiendo el modelo de la capa difusa, debido a Gouy (1910) y Chapman (1913).

Las suposiciones involucradas en este modelo son (Mohlner, 1966):

i) Los iones se comportan como cargas puntuales.

ii) El potencial eléctrico, $\psi(x)$, a una distancia x de la superficie, está relacionado con la densidad de carga $\rho(x)$ por la ecuación de Poisson

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho(x) \quad (I.6)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica, supuesta independiente de x .

iii) La densidad de carga se distribuye de acuerdo con la ley de Boltzmann:

$$\rho(x) = \sum_i \rho_{0i} \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}\right) \quad (I.7)$$

donde $\rho_{0i} = z_i e n_i$, n_i es la concentración de la especie i en el seno de la solución, z_i la valencia de la especie i y e la carga del electrón; k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Integrando la ecuación (I.6), y usando el teorema de Gauss:

$$\frac{\partial \psi(x)}{\partial x} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma^M \quad (I.8)$$

para un electrolito simétrico se obtiene

$$-\sigma^M = \sigma^D = -2A \sinh\left(\frac{ze\psi(x)}{2kT}\right) \quad (I.9)$$

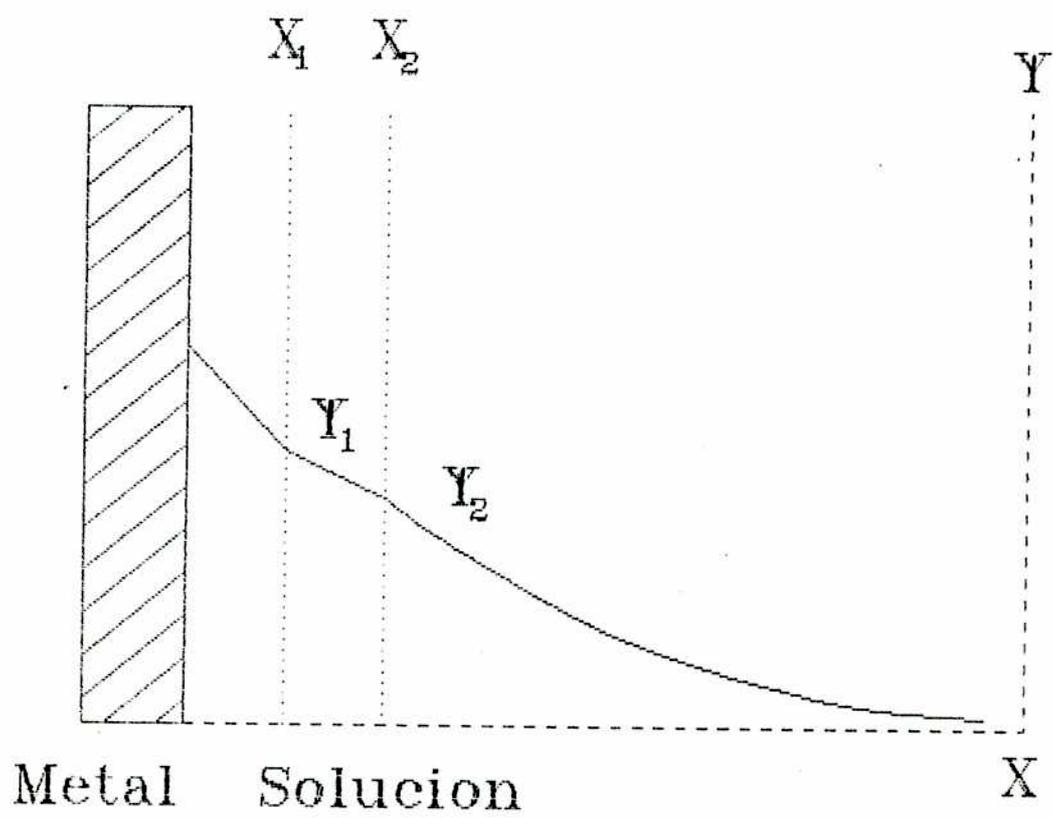


Figura I.1 Modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame de la doble capa

con

$$A = \left(\frac{kT n \epsilon}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (I.10)$$

Es posible resolver la ecuación (I.6) respecto del potencial, obteniéndose aproximadamente:

$$\psi(x) \simeq \psi_2 \exp(-\kappa x) \quad (I.11)$$

con

$$\kappa = (8\pi z^2 e^2 n / \epsilon kT)^{1/2} \quad (I.12)$$

la inversa de κ , $d = 1/\kappa$, se denomina espesor característico de la doble capa.

Una vez obtenida una expresión para el potencial, es posible calcular las concentraciones de cada especie cargada (ρ_i) en cada punto a través de la ley de Boltzmann (ec. I.7).

El plano interno de Helmholtz (PIH) ubicado a una distancia x_1 (figura I.1) representa el lugar de los centros de carga de los iones adsorbidos específicamente (Grahame, 1947).

Si en lugar de un metal se tiene un semiconductor, allí también se desarrolla una doble capa de similares características; las dimensiones de una y otra vienen dadas por la concentración de portadores a través de κ (Ahmed, 1972).

I.2.4.b Interacciones entre dobles capas difusas

I.2.4.b.i Tratamiento de Derjaguin

Esta teoría fue desarrollada por Derjaguin (1954) (con la colaboración de Levich) para heterocoagulación. El tratamiento es una extensión del modelo de DLVO para homocoagulación. Considérese una capa de electrolito simétrico limitada por dos superficies paralelas planas 1 y 2, separadas por una distancia h y con potenciales superficiales ψ_1 y ψ_2 , con $\psi_2 > \psi_1$, y tal que la distribución de potencial responde a la ecuación de Poisson-Boltzmann (ec. I.6 y I.7); si se definen las variables adimensionales

$$\phi = ze\psi/kT$$

$$\chi = \kappa x$$

dicha ecuación queda:

$$\frac{d^2\phi}{d\chi^2} = \sinh(\phi) \quad (I.13)$$

Integrando una vez se obtiene:

$$\left(\frac{d\phi}{d\chi}\right)^2 = e^\phi - e^{-\phi} - C \quad (I.14)$$

donde la constante de integración C debe ser elegida de tal manera que para $\phi = \phi_1 = e\psi_1/kT$ en $\chi = \chi_1$ y $\phi = \phi_2 = e\psi_2/kT$ en $\chi = \chi_2$ la diferencia $\chi_1 - \chi_2$ sea igual a $H = \kappa h$.

La fuerza de repulsión entre las placas es igual a (Verwey y Overbeek, 1948):

$$P = kTnw/z \quad (I.15)$$

donde

$$w = C - 2 \quad (I.16)$$

En lugar de hallar la relación entre H y w a partir de las ec. I.13 a I.16, Derjaguin encontró un procedimiento más simple consistente en determinar H como función de w para diversos valores de ϕ_1 y ϕ_2 . Dados valores de w, la ecuación I.14 puede integrarse obteniendo $\chi = \chi(\phi, C)$ de la siguiente forma, según el valor de w:

i) $w < 0$: en este caso $d\phi/d\chi \neq 0$ para todo ϕ y la integral queda:

$$\chi = \int_{\phi}^{\infty} \frac{d\phi}{(e^\phi + e^{-\phi} - w - 2)^{1/2}} \quad (I.17)$$

ii) Si $w = 0$, la curva integrada es también la I.17, y tiene como asíntota al eje χ .

iii) Cuando $w > 0$, cada curva integral tiene un mínimo con una ordenada ϕ_0 definida por:

$$e^{\phi_0} - e^{-\phi_0} = C = w + 2 \quad (I.18)$$

que tiene una raíz positiva. La abscisa del mínimo está dada por:

$$\chi_m = \int_{\phi_0}^{\infty} \frac{d\phi}{(e^{\phi} + e^{-\phi} - e^{\phi_0} - e^{-\phi_0})^{1/2}} \quad (I.19)$$

Para $\chi \leq \chi_m$ la integral de la I.14 se expresa también mediante la I.17. Para $\chi > \chi_m$:

$$\chi' = \chi_m + \int_{\phi_0}^{\phi} \frac{d\phi}{(e^{\phi} + e^{-\phi} - w - 2)^{1/2}} \quad (I.20)$$

En la figura I.2 se representa un conjunto de curvas $\phi = \phi(\chi, w)$ así construídas. Las intersecciones de una de estas curvas "isodinámicas" ($w = \text{cte.}$) con dos líneas rectas horizontales trazadas a las alturas ϕ_1 y ϕ_2 dan las posibles abscisas de las respectivas superficies, χ_1 y χ_2 cuya diferencia es H. Para $w \leq 0$ (atracción), estas líneas intersectan las curvas en un sólo punto.

Para $w > 0$ se tiene repulsión y las líneas rectas para $\phi > \phi_0$ cortan las curvas dos veces dando dos distintos valores de H para un mismo w; cuando $\phi_1 = \phi_0$ la recta correspondiente es tangente a la curva, y estos dos valores coinciden en sólo uno. Si se construyen de esta manera curvas de $w = w(H)$ se obtienen gráficos como el de la figura I.3, donde se observa que para los $w > 0$ se alcanza un máximo, el cual obviamente corresponde al caso $\phi_0 = \phi_1$; este máximo se interpreta como una barrera que las partículas deben superar para heterocoagular. De la I.18 se ve que

$$w_m = e^{\phi_1} + e^{-\phi_1} - 2 \quad (I.21)$$

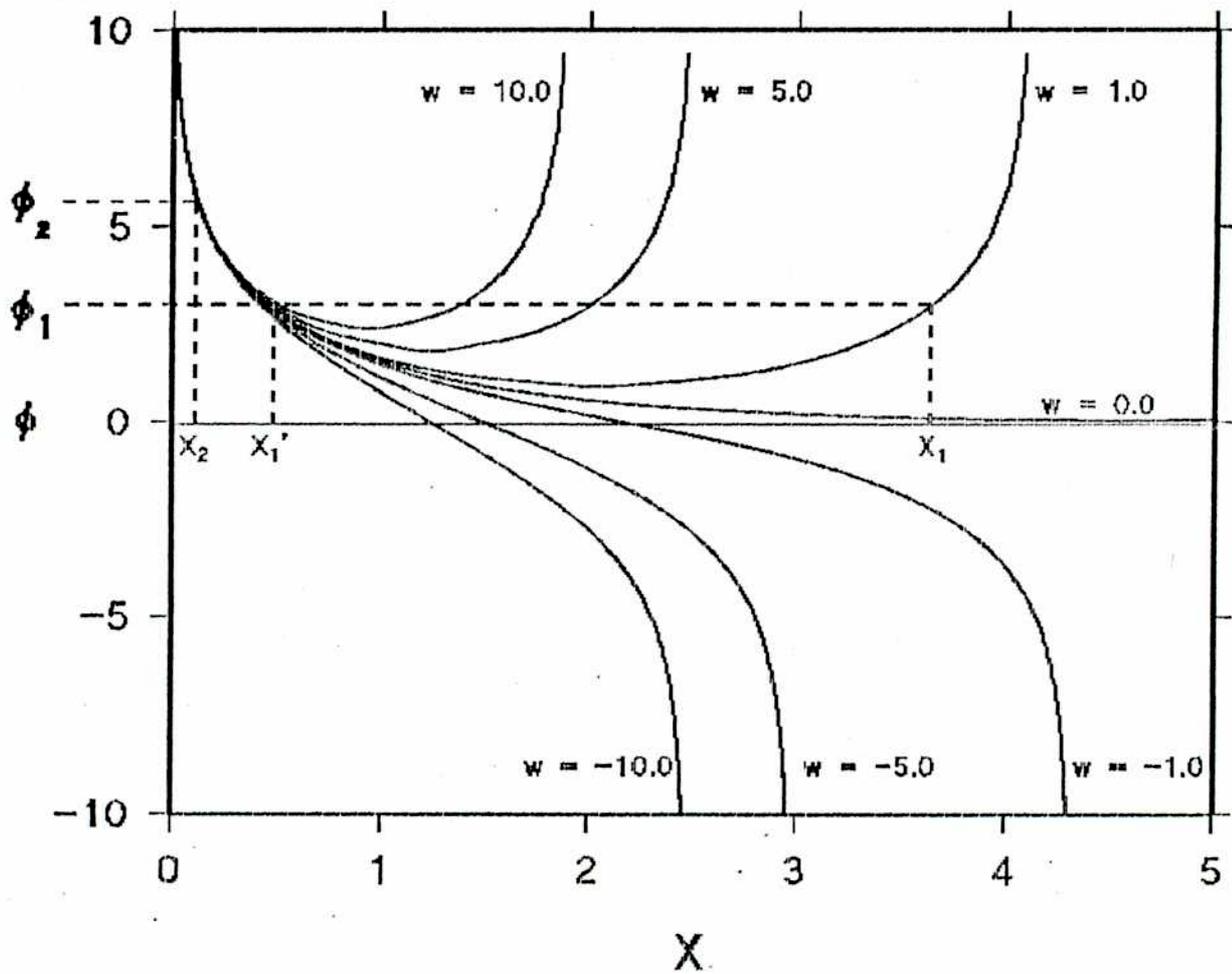


Figura I.2 Curvas isodinámicas según Derjaguin (1954) para la interacción de dos superficies con carga diferente en una solución electrolítica.

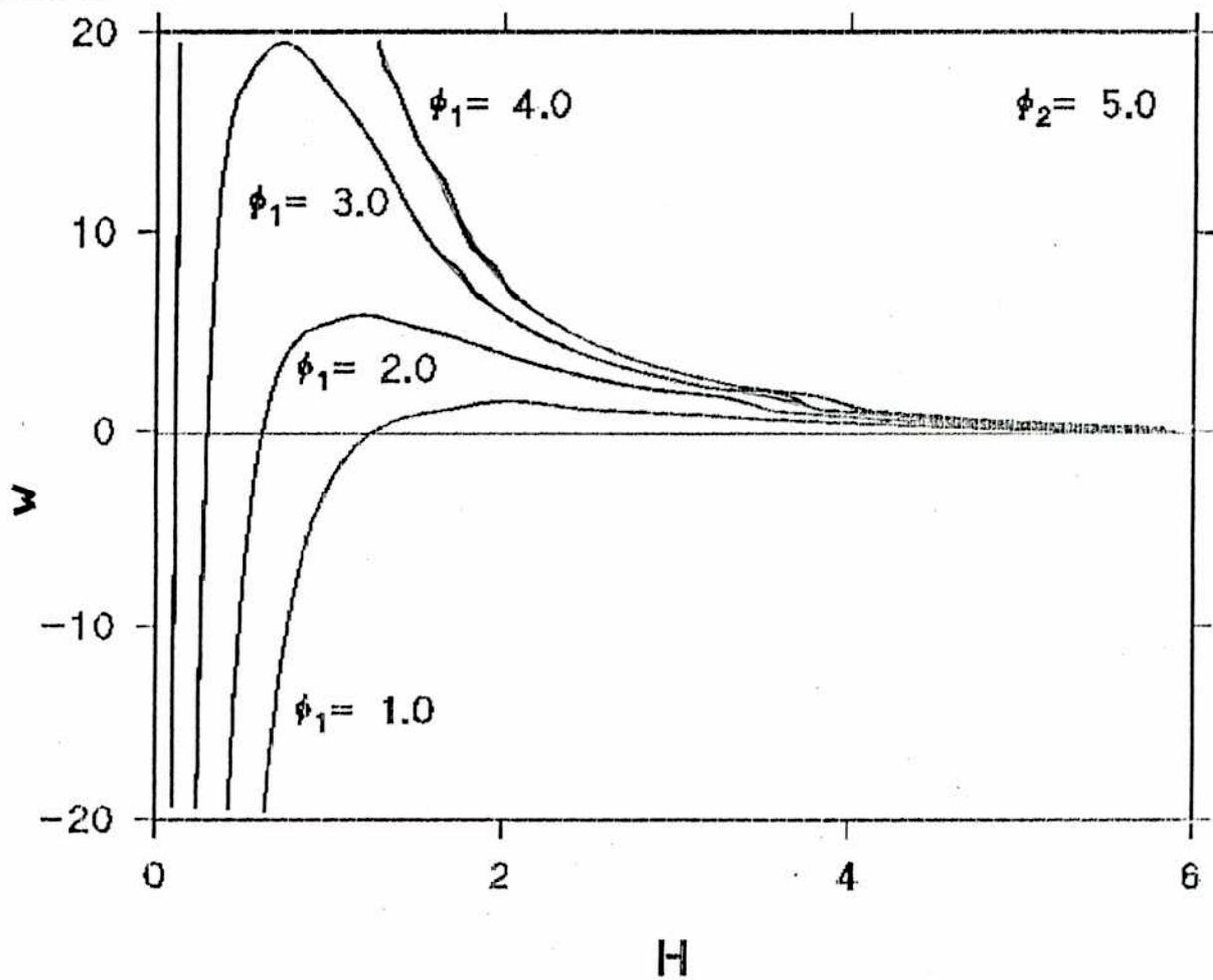


Figura I.3 Fuerza de interacción electrostática entre dos superficies con distinto potencial en una solución de electrolito simétrico según Derjaguin (1954)

Es importante destacar que la altura de la barrera es independiente de ϕ_2 , es decir del potencial de la superficie más fuertemente cargada.

Como resultado más importante de esta teoría cabe destacar que según se ve en la figura I.3, aún para superficies con potenciales del mismo signo, puede haber atracción.

I.2.4.b.ii. Tratamiento DLVO

La estabilidad de coloides liofóbicos ha sido discutida anteriormente en términos de la teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO), que en la parte electrostática considera la interacción entre dos dobles capas difusas idénticas (es decir, partículas idénticas). Cabe destacar que este tratamiento resulta ser un caso particular del de Derjaguin ya tratado.

En este caso se llega a la siguiente expresión de la energía potencial de interacción (Overbeek, 1952a):

$$V_R = \frac{64nkT}{\kappa} \gamma^2 e^{-2\kappa h} \quad (I.22)$$

donde

$$\gamma = \frac{e^{Z/2} - 1}{e^{Z/2} + 1} \quad (I.23)$$

con $Z = ze\psi_0/kT$, e la carga electrónica y ψ_0 el potencial en ambas superficies. Si bien esta expresión es estrictamente válida para valores grandes de h , en otras condiciones da una idea cualitativa acertada del comportamiento de V_R .

I.2.4.b.iii Tratamiento de Hogg, Healy y Fuerstenau

Como ya se dijo Derjaguin llevó a cabo un análisis teórico

de la interacción entre dobles capas disímiles pero sus resultados requieren integraciones gráficas y/o numéricas tediosas y lentas, y por lo tanto son difícilmente aplicables a sistemas prácticos. Era necesario un modelo simplificado para el análisis - aunque sea cualitativo - de sistemas reales. Hogg, Healy y Fuerstenau (1966) (HHF) simplificaron el tratamiento aplicando la aproximación de Debye - Huckel para bajos potenciales superficiales ($\psi < 25$ mV) sin tener en cuenta efectos tales como dipolos o adsorción específica³. Para el caso de dos dobles capas planas paralelas, considerando potencial superficial constante y pequeño se puede linealizar la ecuación de Poisson - Boltzmann obteniéndose la siguiente expresión para la dependencia de ψ con x :

$$\psi(x) = \psi_1 \cosh(\kappa x) + \left[\frac{\psi_2 - \psi_1 \cosh H}{\sinh H} \right] \sinh(\kappa x) \quad (I.24)$$

Aplicando el teorema de Gauss, se pueden obtener expresiones para las cargas en ambas superficies, que vienen dadas por:

$$\sigma_1 = - \frac{\epsilon \kappa}{4\pi} (\psi_2 \operatorname{cosech} H - \psi_1 \operatorname{cotgh} H) \quad (I.25)$$

$$\sigma_2 = + \frac{\epsilon \kappa}{4\pi} (\psi_2 \operatorname{cotgh} H - \psi_1 \operatorname{cosech} H) \quad (I.26)$$

considerando que la energía libre para una interfase idealmente no polarizable, viene dada por (Overbeek, 1952):

$$G = - \int_0^\psi \sigma \, d\psi \quad (I.27)$$

y que a bajos potenciales la carga puede considerarse función lineal del potencial, (ver por ejemplo Usui, 1972)

$$G(H) = - \frac{1}{2} (\sigma_1(H)\psi_1 + \sigma_2(H)\psi_2) \quad (I.28)$$

³ Esto fue analizado por Devereux y De Bruyn (1964).

se llega a la siguiente expresión para la energía potencial de interacción en función de la separación entre ambas superficies, calculada como $G(H) - G(\infty)$:

$$V_{el}(H) = \frac{\epsilon\kappa}{8\pi} \left[(\psi_1^2 + \psi_2^2)(1 - \coth H) + 2\psi_1\psi_2 \operatorname{cosech} H \right] \quad (I.29)$$

Los resultados de HHF son en general coincidentes con los de Derjaguin, aunque lógicamente aproximados; en general, resulta que da valores de la energía más altos que los reales (Kuo y Matijevic, 1980). Cualitativamente, se arriba a las mismas conclusiones, y además tiene la ventaja de ser tratable analíticamente, siendo posible obtener fácilmente expresiones para el comportamiento con la distancia de la energía de interacción, las cargas, etc. En el artículo de Usui (1972) puede verse un gráfico (fig. 9 del trabajo) con los resultados de este tratamiento.

Hasta aquí se supone que el potencial de ambas superficies es fijo (independiente de la distancia). Es posible considerar también el caso de que las cargas de ambas superficies lo sean, o aún que para una superficie permanezca constante la carga y para la otra el potencial. En la literatura hay muy pocos tratamientos del caso de ambas cargas constantes (Honig y Mul, 1971) y no se ha tratado el de carga y potencial. Según Overbeek (1952), en caso de mantenerse el equilibrio termodinámico durante el acercamiento de ambas superficies, corresponde aplicar el tratamiento de potencial constante, mientras que el caso de carga constante se aplicaría a situaciones en las que no se mantiene el equilibrio termodinámico por estar impedido, por alguna razón, el intercambio de cargas en la superficie. Debe notarse que Overbeek considera siempre interfases idealmente no

polarizables, tipo óxido / solución; para una IIP, el intercambio de cargas no existe. Para el caso en que ambas superficies mantengan constantes sus cargas, o bien si la interfase es idealmente polarizable, la energía libre deberá calcularse como

$$G = \int_0^{\sigma} \psi d\sigma \quad (I.30)$$

y tomando, como se hizo para la I.28, proporcionalidad entre potencial y carga (Usui 1972) se encuentra que ahora $G(H)$ es

$$G(H) = \frac{1}{2} [\sigma_1 \psi_1(H) + \sigma_2 \psi_2(H)] \quad (I.31)$$

y expresando los potenciales ψ_1 y ψ_2 en función de las cargas en base a las ecuaciones I.25 y I. 26, se llega a la siguiente expresión para la energía potencial de interacción (parte electrostática):

$$\begin{aligned} V_{el}(H) &= G(H) - G(\infty) = \\ &= - \frac{2 \pi}{\epsilon \kappa} \left[(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)(1 - \coth H) - 2 \sigma_1 \sigma_2 \operatorname{cosech} H \right] \quad (I.32) \end{aligned}$$

En la figura I.4 se representan V_{el} , ψ_1 y ψ_2 en función de H para varias combinaciones de valores de σ_1 y σ_2 . Se observa que para signos iguales de ambas cargas hay siempre repulsión, mientras que para signos distintos, si ambas cargas son iguales en módulo el potencial es atractivo; pero cuando difieren (siempre en módulo) aparece una repulsión a cortas distancias, dando lugar a la aparición de un mínimo secundario. Estos resultados difieren de los obtenidos para el caso de potencial constante, ya que ahora la situación particular se presenta para cargas de distinto signo, donde se encuentra una tendencia a

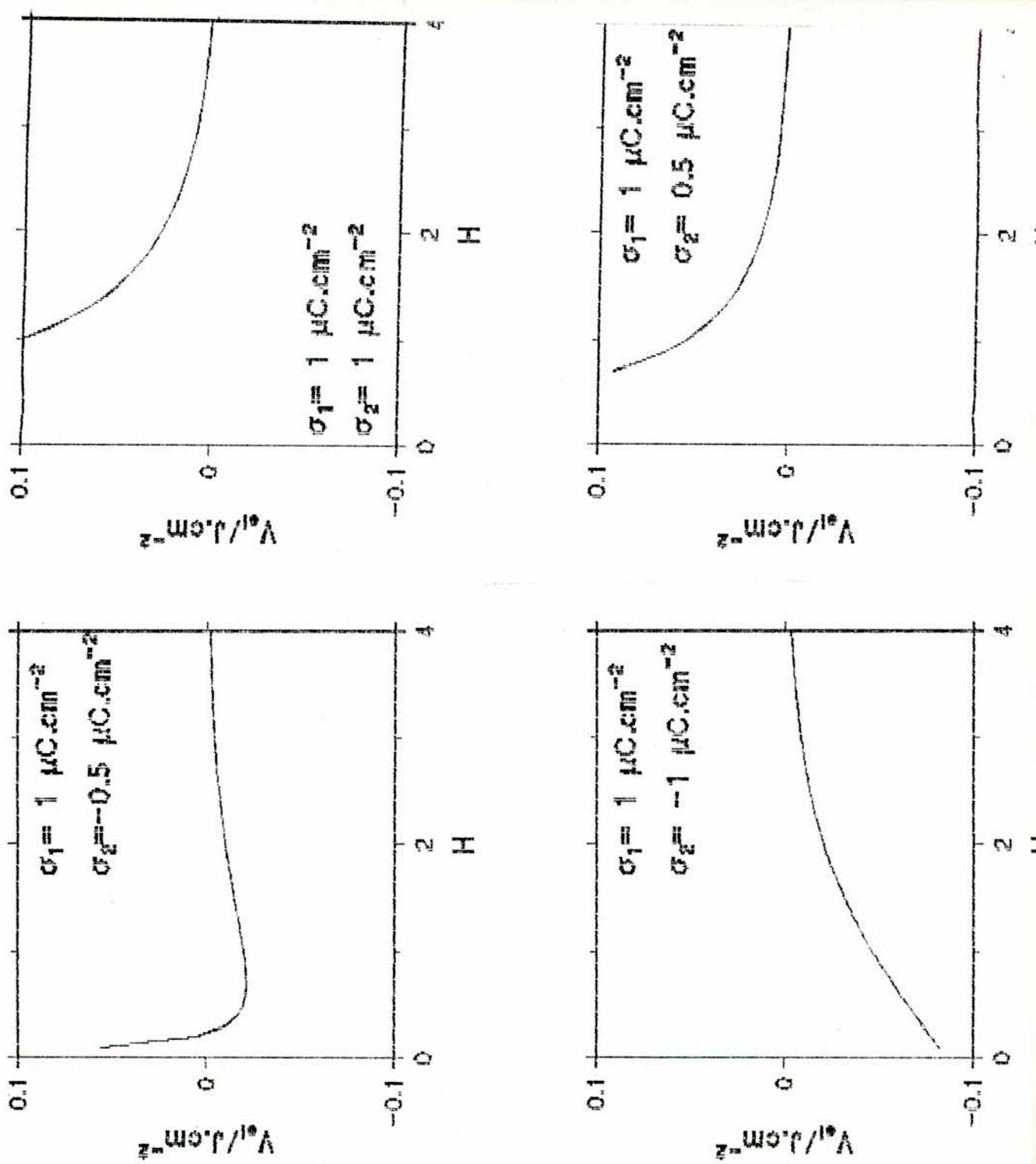


Figura I.4 Curvas de energía potencial siguiendo el modelo HHF para cargas constantes en ambas superficies.

pasar de atracción a repulsión a medida que *aumenta* la carga mayor en módulo.

Para el caso en que una de las superficies mantenga constante su carga y la otra el potencial (este sería el caso de una interfase idealmente polarizable y una idealmente no polarizable), la energía libre se calculará, combinando las dos situaciones anteriores, de la siguiente manera:

$$G = - \int_0^{\psi_2} \sigma_2 d\psi_2 + \int_0^{\sigma_1} \psi_1 d\sigma_1 \quad (I.33)$$

Teniendo en cuenta la proporcionalidad entre carga y potencial $G(H)$ resulta ser:

$$G(H) = \frac{1}{2} \sigma_1 \psi_1(H) - \frac{1}{2} \sigma_2(H) \psi_2 \quad (I.34)$$

Reemplazando σ_2 y ψ_1 en función de σ_1 y ψ_2 se obtiene la siguiente expresión para V_{el} :

$$V_{el} = \sigma_1 \psi_2 \operatorname{sech}(H) + \left[\frac{2\pi}{\epsilon\kappa} \sigma_1^2 - \frac{\epsilon\kappa}{8\pi} \psi_2^2 \right] (\tanh(H) - 1) \quad (I.35)$$

En la figura I.5 se representa V_{el} para algunos valores de σ_1 y ψ_2 . La característica más saliente es que las curvas tienden a un valor finito cuando H tiende a cero. Este hecho, que físicamente resulta cuestionable, hace que estos resultados deban tomarse con cautela. La tendencia que se observa es que para signos distintos en ambas superficies hay siempre atracción mientras que para signos iguales hay un cambio de repulsión a atracción a medida que el potencial ψ_2 disminuye.

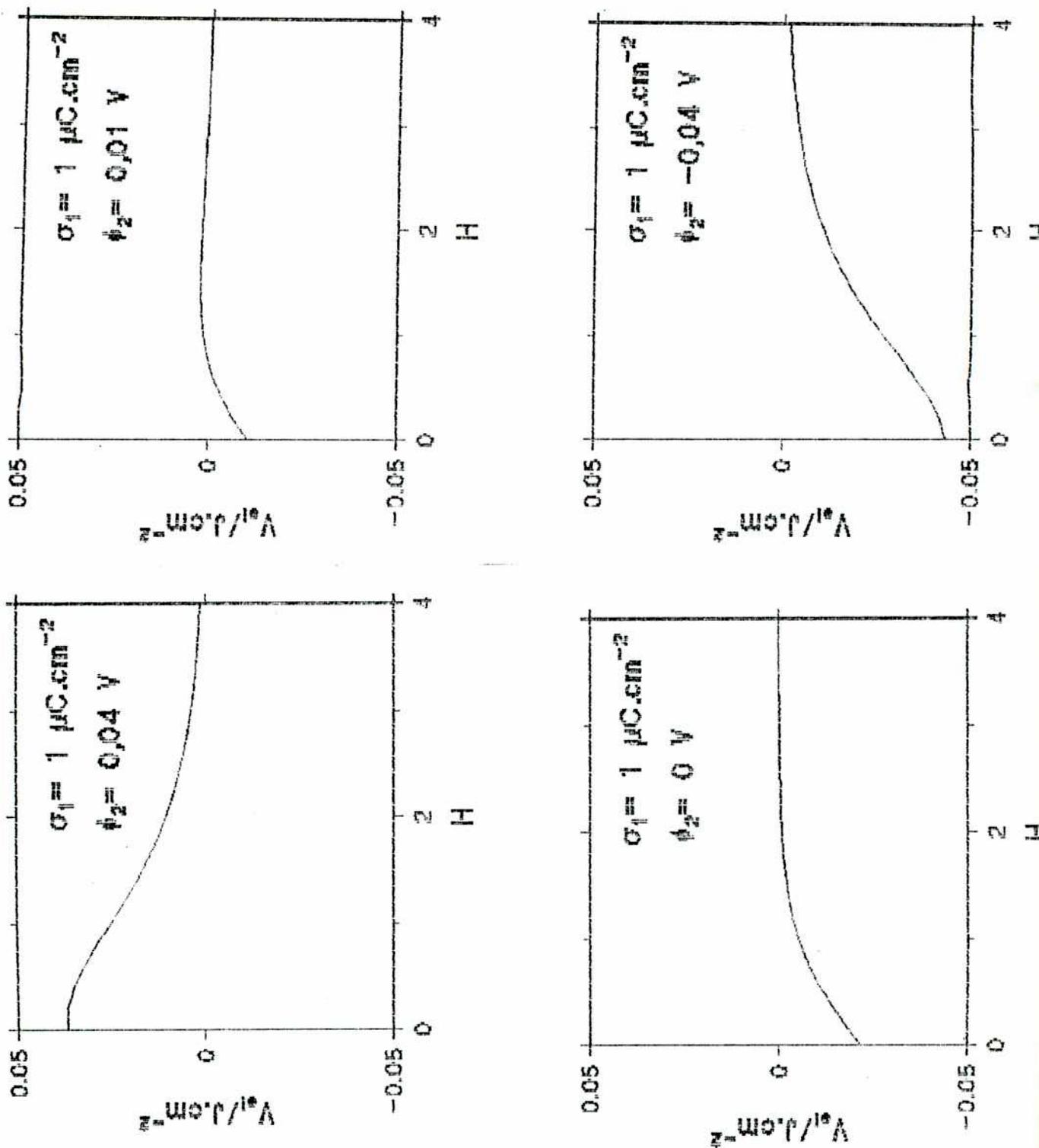


Figura I.5 Curvas de energía potencial en el modelo HHF para el caso de carga constante en una superficie y potencial constante en la otra.

I.2.5 Interaccion total

Sumando las distintas contribuciones, pueden obtenerse curvas de energía (o fuerza) total de interacción entre partículas (o partícula - pared) en base a los cuales se debería poder explicar el comportamiento experimental de estos sistemas. A menudo no se incluye la repulsión de Born ya que sólo tiene efecto a distancias muy cortas y no modifica los resultados. En las teorías más usadas, que son la de Derjaguin y el caso particular de DLVO, sólo se consideran interacciones de capas difusas y de dispersión; estas últimas son usualmente de tipo atractivo y no modifican apreciablemente la tendencia de los resultados. Debe notarse que esto en general representa una aproximación cruda, ya que pueden existir otras interacciones de importancia (por ejemplo capilares) que no se tienen en cuenta. Por tal razón, en la práctica sus resultados son aplicables sólo en forma cualitativa.

Considerando como ejemplo la teoría de Derjaguin (1954), en la figura I.6 se puede apreciar la interacción total de dos placas en una solución de electrolito variando el potencial de una de ellas hasta la casi desaparición de la barrera de fuerza (dibujo esquemático); en este punto se interpreta que la HC sucede en forma prácticamente instantánea.

Como se ha dicho, en general estos tratamientos dan resultados cualitativos, y dichos resultados se basan principalmente, por lo general, en las variaciones de la energía de interacción con los signos de los potenciales (o cargas) en ambas superficies.

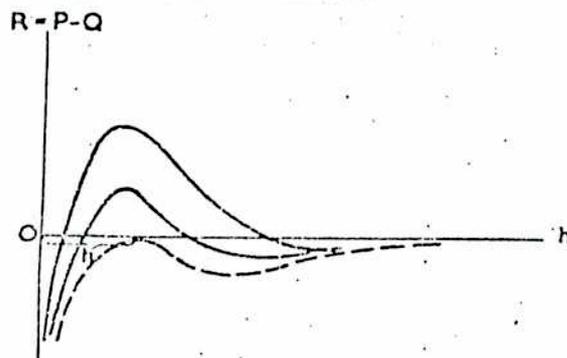


Figura I.6 Interacción de dos placas en una solución de electrolito para diferentes potenciales de uno de ellos hasta la desaparición de la barrera de fuerza según Derjaguin (1954).

Los resultados de este tratamiento llevan a las siguientes conclusiones para el comportamiento de sistemas formados por dos tipos de partículas (o partículas frente a una superficie):

Por una parte, se predice que en ciertos casos ($A < 0$) la coagulación se producirá (o acelerará) al disminuir la concentración de electrolito. Por otro lado, cuando las fuerzas de dispersión son atractivas ($A > 0$), si las superficies tienen carga de igual signo las condiciones favorables para la coagulación desde el punto de vista energético ocurren cuando se cumple que:

i) El potencial ψ_1 disminuye por debajo de un valor crítico.

ii) La concentración supera un cierto valor crítico.

Adicionalmente, puede producirse HC rápida cuando las cargas de ambas superficies se hacen distintas.

En el caso DLVO, el tratamiento de la interacción lleva a

la conclusión que la coagulación se produce:

i) Por encima de una cierta concentración crítica del electrolito, que es función de la naturaleza de las partículas, del electrolito y de la carga de las partículas.

ii) Cuando el potencial superficial cae por debajo de un valor crítico.

I.2.6 Comentarios sobre las teorías

La teoría DLVO como queda dicho se refiere solamente a partículas de idéntica naturaleza, y ha servido para explicar la coagulación de estas partículas, justificando las reglas empíricas de Schulze y Hardy. Estos autores enunciaron una regla empírica acerca de las concentraciones críticas para la floculación: "Para iones monovalentes el rango de valores oscila entre 25 y 150 mM, para divalentes entre 0,5 y 2 mM y para trivalentes entre 0,01 y 0,1 mM". Uno de los grandes éxitos de la teoría DLVO fue justificar la regla anterior: con las expresiones de V_A y V_R y teniendo en cuenta $V = 0$ y $dV/dh = 0$, en agua a 25°, se obtiene una expresión analítica que justifica dicha regla:

$$c = 8 \cdot 10^{-22} \frac{\gamma^4}{A^2 z^6} \quad \text{en milimoles por litro.}$$

Cuando el potencial superficial es suficientemente alto, γ (ec. I.9) es cercano a 1 e independiente de la valencia, luego los valores críticos de floculación para iones mono-, di- y trivalentes están en la relación 100:1,6:0,13 lo cual concuerda con la regla experimental (Overbeek, 1952b).

Como se vió, la teoría DLVO no considera partículas disímiles. A pesar de que los factores que gobiernan este fenómeno deberían ser los mismos que los que controlan la

coagulación entre partículas iguales, esto es fuerzas electrostáticas y fuerzas de London - Van der Waals, la HC requiere del análisis de la interacción de doble capas asimétricas (además de las eventuales diferencias de las fuerzas dispersivas), lo cual fue tratado por Derjaguin.

La teoría de la heterocoagulación desarrollada por Derjaguin y ampliada por Barouch y col. (1978) ha tenido éxito en explicar resultados experimentales que no era posible tratarlos con el tratamiento más restringido de DLVO (Usui, 1972). Devereux y de Bruyn (1964) extendieron esta teoría considerando el caso de la existencia de adsorción específica usando el modelo de Grahame de la doble capa. Por otro lado Hogg, Healy y Fuersternau, como ya se vió, elaboraron un tratamiento simplificado que es manejable analíticamente.

Sin embargo en todos estos tratamientos se consideran sólidos perfectamente lisos y superficies homogéneas, pero para cualquier sistema real las irregularidades superficiales (rugosidad) dan origen a fuerzas específicas que actúan tangencialmente a la superficie, además de inhomogeneidades en las fuerzas normales (Adamczyk y Van de Ven, 1984), todo lo cual introduce complicaciones adicionales.

1.2.7 Otros estudios teóricos

En los últimos tiempos, se realizaron numerosos trabajos tanto teóricos como experimentales acerca de la cinética de adherencia y desorción de partículas coloidales bajo diferentes condiciones hidrodinámicas.

Estudios teóricos del problema de transferencia de materia realizados por Adamczyk y Van de Ven (1984) para el caso de adhesión sobre distintos tipos de colectores: disco rotatorio,

esferas, cilindros y placas, demostraron que las partículas acumuladas dinámicamente en el mínimo de energía son una fracción muy pequeña de monocapa para un rango de tamaño entre 0,1 y 1 μ bajo condiciones de flujo normal (este trabajo usa soluciones analíticas aproximadas para hallar constantes de velocidad). Posteriormente Adamczyk y col. (1984) compararon dichas soluciones con las soluciones numéricas exactas obtenidas resolviendo la ecuación de transporte no estacionaria. Además, como en el trabajo anterior, se efectuaron cálculos para hallar la cinética de adherencia y desprendimiento en los mínimos primario y secundario. Es interesante observar la forma de los perfiles de concentración de partículas, los cuales presentan un máximo a una distancia coincidente con la ubicación del mínimo primario de energía y un mínimo ubicado en el máximo de energía.

Barouch, Wright y Matijevic (1987) estudiaron la cinética de desorción de partículas de superficies planas en términos de la resolución de las ecuaciones de difusión de Kramers. La fuerza es obtenida de la superposición de energías electrostáticas, de dispersión y de Born. Se demuestra que a pesar de ciertos antecedentes que indicarían lo contrario, la desorción causada por difusión no es un fenómeno de primer orden.

I.3. MECANISMOS DE ADHERENCIA Y DESPRENDIMIENTO

I.3.1 Adherencia de las partículas

Habiendo examinado sintéticamente las fuerzas responsables de la adhesión se hará una breve descripción de la cinética de estos fenómenos. Es interesante citar aquí la descripción de A. Khilnani (1988):

"Luego de arribar las partículas a la superficie se

establecen dos categorías de fenómenos. Cuando las partículas se adhieren a la superficie las fuerzas de adherencia son primariamente físicas. Sin embargo, la adsorción comienza a tomar lugar casi inmediatamente en los puntos de contacto. Así, tiempo y temperatura comienzan a tomar su parte. Eventualmente una porción de las partículas se quimisorben. Una vez que ésta comienza el proceso es irreversible y el contaminante no puede ser removido en su totalidad".

Queda claro que uno de los aspectos importantes de la adherencia es el transporte de las partículas hacia la superficie. Una vez en sus inmediaciones deberán, en el caso más general, superar una barrera de energía para considerarlas efectivamente unidas. (Aquí los autores de habla inglesa diferencian entre "adhesion" y "attached", los cuales han sido traducidos como "adhesión" y "unidas" respectivamente).

Los mecanismos por los cuales las partículas son transportadas hacia las inmediaciones de la superficie son : Difusión convectiva, migración y, si corresponde, sedimentación. Estos temas han sido tratados por diferentes autores y no serán desarrollados aquí (véase Kruyt, 1952, Adamczyk, 1983). En el caso en que la coagulación no sea asistida, sea por efectos hidrodinámicos, por campo eléctrico, campo gravitatorio, ultrasonido, etc. se suele denominar coagulación térmica (N. A. Fuchs, *The Mechanics of Aerosols*, pag. 288, Pergamon, N. York, 1964). En estas condiciones se considera que las partículas se aproximan a la superficie como consecuencia del movimiento Browniano. La teoría de Smoluchowski supone que los encuentros de las partículas con la superficie, en este caso, son 100% efectivos (coagulación rápida) y se resuelve el problema difusional de forma totalmente análoga a su teoría para

reacciones químicas en solución. Se introducen correcciones en este modelo para tomar en cuenta los encuentros entre partículas y agregados de ellas. N. Fuchs (Z.Physik, 89 (1934) 736) resolvió la coagulación en presencia de un campo de fuerzas originado por la interacción entre las partículas. Es de hacer notar que esencialmente estas teorías resuelven el problema de difusión de una partícula hacia otra. El caso de difusión de partículas hacia una superficie es mucho más sencillo y su solución se encuentra en numerosas obras (Bard,1980).

Es concebible, asimismo plantear el proceso de adherencia como un proceso activado en el sentido de Eyring (Eyring, Glasstone y Laidler, *The theory of the Rate Processes*, 1941) en el cual la fuerza impulsora es una fracción de la energía libre de adherencia, en este caso se estaría en presencia de una cinética de adherencia lenta por efecto de la barrera de energía.

I.3.2 Desprendimiento de las partículas:

Una vez adheridas y retenidas sobre la superficie por las fuerzas físicas ya descritas las partículas pueden desprenderse por alguno de los siguientes mecanismos :

a) Neutralizando la carga en el caso en que la fuerza de adherencia sean por fuerzas electrostáticas imagen.

b) Cambiando el medio en que se encuentran inmersas de forma de disminuir la constante de Hamaker.

c) Cambiando el valor de la contribución de la doble capa a través de un cambio en la fuerza iónica. También cambiando la carga de las partículas .

d) Por una acción mecánica que imparta a la partícula un impulso que le permita vencer la fuerza de adhesión ("jet-

spray", cepillado, etc.). Entre los medios mecánicos se podría incluir la flotación ,es decir la generación de burbujas sobre la superficie en que estén adheridas las partículas.

e) Por el agregado de alguna sustancia (por ejemplo detergente) que modifique uno o más de los términos de la ecuación I.1.

I.4 ANTECEDENTES EXPERIMENTALES

En comparación con la multitud de estudios realizados sobre coagulación de partículas idénticas, se han hecho muy pocas investigaciones sobre HC. De ellos menos aún son los que permiten caracterizar completamente el fenómeno.

Primero se mencionarán brevemente algunos estudios que sólo se ocuparon del problema en forma fenomenológica.

La HC es de gran importancia en el tratamiento de aguas mediante lecho fluidizado; O'Melia y Stumm (1967) señalan que hay dos factores que gobiernan la filtración del agua: uno físico y otro químico. El primero es importante en el proceso de transporte en el cual las partículas suspendidas se aproximan a la superficie del lecho. El segundo concierne al paso de adhesión en el cual tiene lugar la HC entre las partículas finas y el lecho.

Hunter y Alexander (1963) estudiaron el flujo de caolinita en una columna de sílice y demostraron que la remoción de partículas de caolinita era mejorada por un incremento de la concentración de electrolito y por una inversión del signo de la carga de la sílice de negativo a positivo por la adición de iones cetiltrimetilamonio.

Ives y Gregory (1966) derivaron una ecuación para

interacción de dos dobles capas diferentes entre esfera - superficie plana y examinaron cuantitativamente la adherencia entre el medio filtrante (arena, vidrio) y las partículas (PVC, óxido férrico) en términos de HC. Ellos encontraron una tendencia general: cuanto más alta era la barrera en la curva de energía de interacción total, peor era la eficiencia de la filtración. Sin embargo este factor resultó no ser el único influyente sobre dicha eficiencia, sino que también es necesario considerar aspectos hidrodinámicos.

La HC también está íntimamente ligada a la deposición de partículas de polvo sobre fibras. Kling y Lange (1952) señalaron que la repulsión electrostática era de importancia para prevenir la redeposición de estas partículas sobre las fibras.

Durham (1956) estudió la remoción y redeposición de partículas de tierra sobre fibras en términos de la teoría DLVO y demostró que el tamaño de las partículas y la concentración y valencia del electrolito eran parámetros importantes. La profundidad del pozo de energía potencial de interacción era, según Durham, de especial significado para la remoción de las partículas.

Zimon y Derjaguin (1963) examinaron la adherencia de partículas finas de vidrio sobre superficies planas (vidrio, acero) en soluciones acuosas y reportaron que las fuerzas de adhesión aumentaban al disminuir la valencia de los cationes en soluciones diluidas de electrolitos (KCl , $CaCl_2$, $AlCl_3$) mientras que esta tendencia se invertía en soluciones concentradas.

Visser (1970) midió la fuerza de adhesión entre partículas de carbón (inferiores a 1μ) y celofán en soluciones acuosas en función del pH. Se reportó un máximo en la fuerza adhesiva a $pH = 3,3$; el punto isoeléctrico del negro de humo y, probablemente,

del celofán.

Algunos estudios, sin embargo, lograron profundizar la investigación del comportamiento de estos sistemas.

Marshall y Kitchener (1966) examinaron la adhesión de partículas de negro de humo sobre distintos tipos de materiales (vidrio, PVF, celulosa regenerada) en soluciones con detergentes controlando las condiciones hidrodinámicas mediante el método del disco rotatorio. La adhesión era considerable cuando los potenciales ζ de las partículas eran de distinto signo y fue interpretada en términos del proceso de transferencia de masa de las partículas (difusión y convección) desde el seno de la solución hasta la superficie del disco. La interacción de las dobles capas resultó ser el factor predominante cuando el signo de los potenciales ζ era el mismo. En este caso, el depósito de las partículas de negro de humo era aumentado descendiendo el ζ e incrementando la concentración de electrolito (KCl). No se observó discrepancia cualitativa entre los experimentos de adherencia y la teoría de estabilidad coloidal. Sin embargo, los análisis cuantitativos mostraron discrepancia entre experimentos y teoría, la adhesión de partículas sobre el disco se observaba aún cuando había una barrera de potencial alta como para evitar dicha adhesión. Esta discrepancia fue explicada considerando la rugosidad superficial. En este estudio el número de partículas de carbón sobre el disco (N_d) se examinaba en función de un parámetro

$$\theta = \frac{\zeta_1 \zeta_2}{\kappa A}$$

donde A es la constante de Hamaker, κ es la inversa del espesor de la doble capa y ζ_1 y ζ_2 son los potenciales zeta de ambas superficies. La relación entre N_d y θ se muestra en la figura

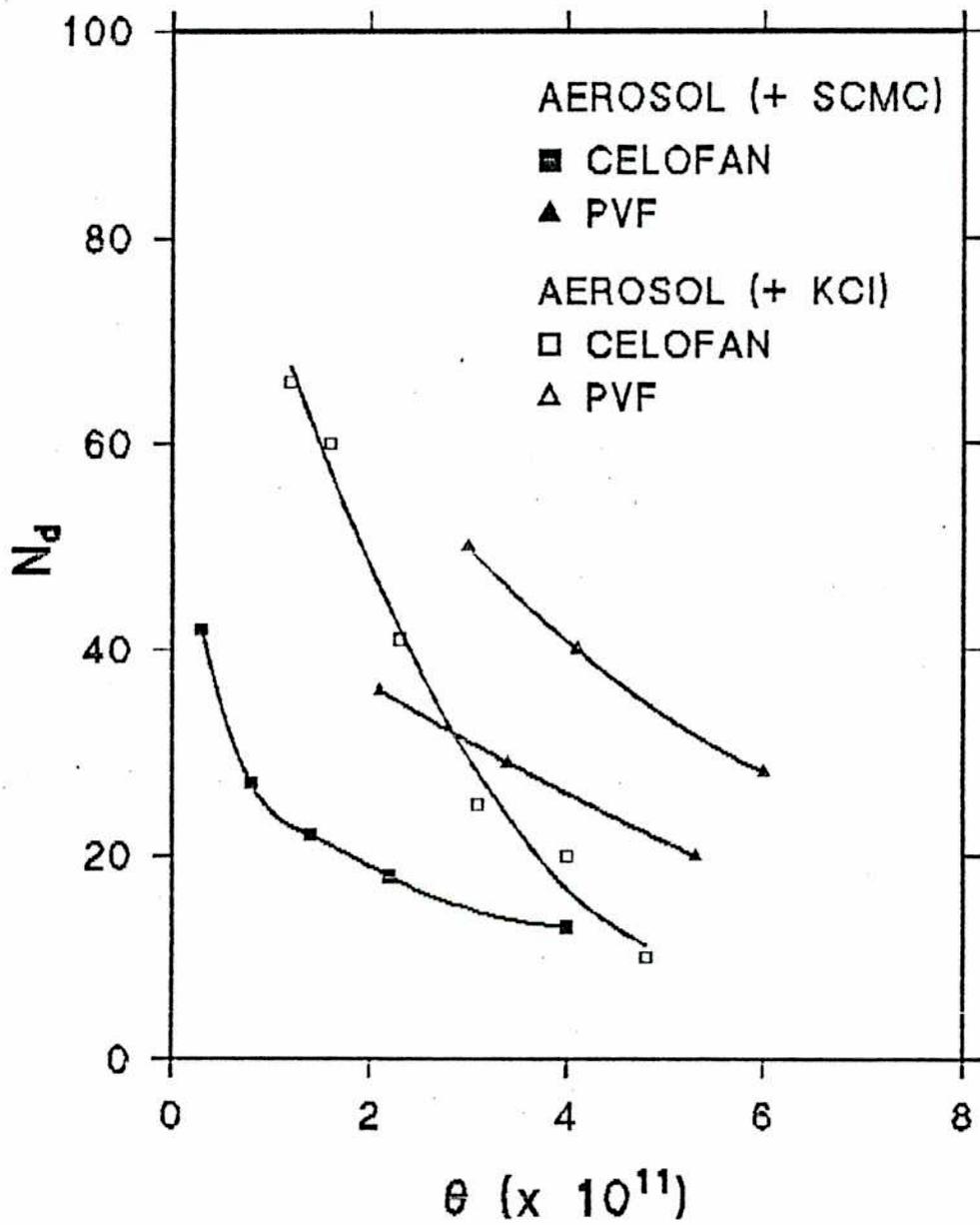


Figura I.7 Correlación del depósito de carbón con el parámetro θ según Marshall y Kitchener (1966).

I.7. θ se espera que sea independiente del material usado para los depósitos. Sin embargo las curvas de N_d versus θ son dependientes del material empleado.

Huli y Kitchener (1969) extendieron la investigación al depósito de partículas de látex de poliestireno esféricas sobre una superficie montada en un electrodo rotatorio. Los resultados experimentales fueron analizados sobre la base de la teoría de heterocoagulación. No había problemas con las partículas cargadas negativamente depositadas sobre films positivos; la velocidad de deposición era interpretada en términos del proceso de transferencia de masa, pero se notó una discrepancia entre resultados experimentales y teoría cuando partículas negativas se depositaban sobre films negativos; se observó adherencia en el caso de alta concentración de electrolito (NaCl) a pesar de que se esperaba una alta barrera de energía potencial. Esta discrepancia fue considerada como debida a una distribución no uniforme de los potenciales superficiales sobre el film del disco. Según otros autores (Urrutia y col, 1983; Kallay, Barouch y Matijevic, 1987) para esta situación la barrera de energía potencial debería ser más pequeña favoreciendo así la adherencia (tal como se verá más adelante para el caso de hematita sobre ZrO_2).

Muchos de los problemas surgen cuando se intenta comparar la teoría de HC con resultados experimentales. Como señalaron Ives y Gregory (1966) y Marshall y Kitchener (1966), la rugosidad superficial puede ser uno de los factores que hacen que las verificaciones experimentales de la teoría sean difíciles. Otro problema es que tal verificación debe ser llevada a cabo bajo varias combinaciones de potenciales superficiales y concentraciones de electrolito. No es fácil

variar el potencial superficial de las partículas porque en general está exclusivamente determinado cuando se especifica el sistema partícula-solución.

En relación con estos problemas, un experimento interesante llevaron a cabo Watanabe y Gotoh (1963). Ellos desarrollaron el electrodo doble de gota de mercurio (TDME) con el cual se podía examinar la coalescencia de las gotas de mercurio en las soluciones de electrolito a diferentes potenciales sobre el mercurio. Este método tiene varios puntos a favor:

- a) se obtienen fácilmente superficies limpias y lisas;
- b) el potencial aplicado sobre el mercurio puede ser perfectamente controlado en el rango donde se comporta como idealmente polarizable.

Watanabe y Gotoh demostraron que, usando este método, la coalescencia de las gotas de mercurio podía ser interpretada cuantitativamente mediante la teoría DLVO.

También la coalescencia en este tipo de sistemas fue investigada por Usui (1967) para examinar la teoría de HC. Los potenciales críticos en los cuales las gotas de mercurio coalescen se muestran en la figura I.8 como función de la concentración de soluciones acuosas de electrolito inerte (KF); E_1 y E_2 representan los potenciales con respecto al máximo electrocapilar del mercurio. La región que incluye el origen es la zona de coalescencia.

Los resultados experimentales están de acuerdo con los valores de potenciales críticos calculados de la teoría de HC en términos del potencial del plano externo de Helmholtz. Sin embargo, Usui calculó dicho potencial a partir de la carga obtenida de la medida de capacidad con un sólo electrodo usando la teoría de Gouy-Chapman; esto no parece correcto en vista de

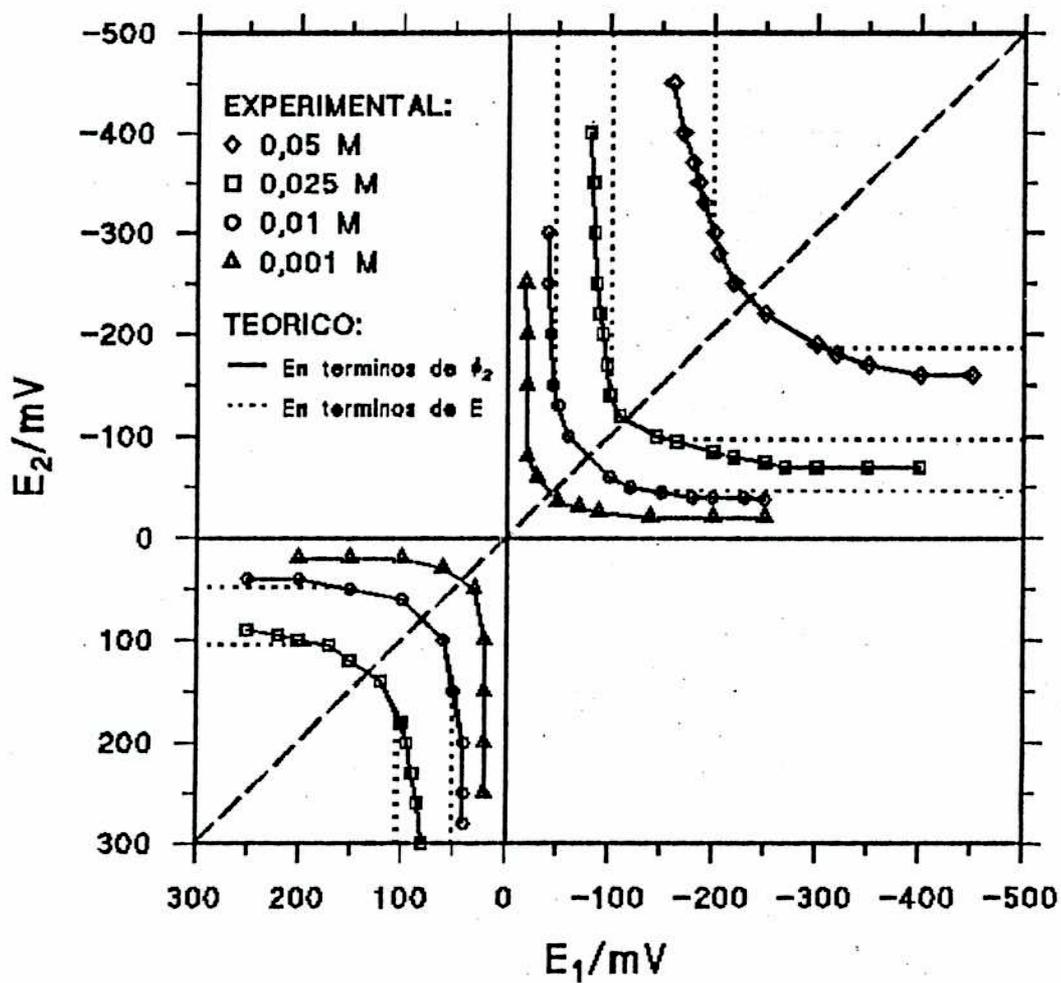


Figura I.8 Potenciales críticos de coalescencia de gotas de mercurio en solución acuosa de KF según Usui y Yamasaki (1967).

que el perfil de potencial es distinto si hay un segundo electrodo; una alternativa mejor hubiera sido medir la capacidad en el sistema de dos electrodos. En el caso de soluciones conteniendo iones ioduro que exhiben adsorción específica en la interfase mercurio solución, los potenciales críticos para coalescencia fueron interpretados cualitativamente considerando el incremento del potencial del plano externo de Helmholtz en sentido negativo resultante de la adsorción específica de iones ioduro.

El mismo método puede ser empleado para un estudio cuantitativo de la interacción entre mercurio y vidrio en soluciones de electrolitos reemplazando uno de los electrodos de mercurio por vidrio. Usui y Yamasaki (1969) determinaron los potenciales críticos en los cuales la gota de mercurio se adhería al vidrio (obtenido de una burbuja recientemente preparada) como función de la concentración de soluciones acuosas de KF. Como se ilustra en la figura I.9, los potenciales críticos representados en términos del potencial del plano externo de Helmholtz, están de acuerdo con los valores calculados por la teoría de HC (línea llena $A = 1,5 \cdot 10^{-13}$ erg) hasta una concentración de 0,15 M en KF. Los potenciales críticos tienden a subir al aumentar la concentración de KF, indicando que a mayor concentración es más fácil la adherencia. Se observó sin embargo, que la adherencia se debilitaba a medida que la concentración se incrementaba en concordancia con los resultados de Gorodetzka y col. (1947). En este experimento los potenciales críticos a los cuales la gota de Hg se desprendía del vidrio fueron determinados y a partir de ellos se estimó la repulsión adicional mercurio-vidrio con la ayuda de la teoría de HC.

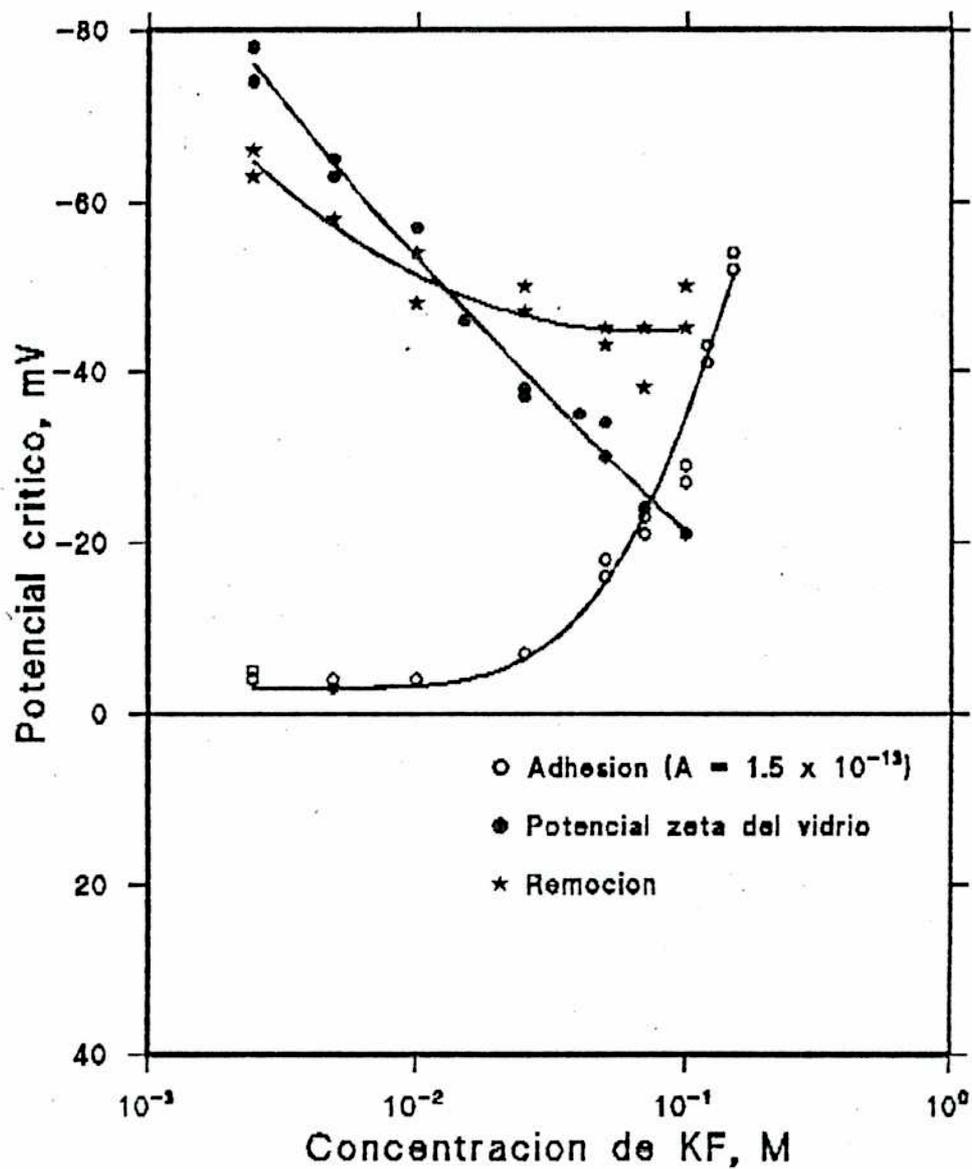


Figura I.9 Potenciales críticos de adhesión y remoción entre mercurio y vidrio y potencial ζ del vidrio versus concentración de KF según Usui (1969).

La repulsión adicional que se detecta cuando dos cuerpos se aproximan mucho fue demostrada por Derjaguin y col. (1964) en el experimento de los alambres de platino. Dicho experimento denominado de "filamentos metálicos polarizados cruzados" permite la medida directa de la barrera de fuerza que previene el contacto de los alambres en medio líquido. Los resultados de las medidas concuerdan con la teoría de estabilidad coloidal a concentraciones menores que 1 M. La barrera de fuerza en el punto de carga cero y a altas fuerzas iónicas señala la existencia de fuerzas repulsivas de origen no electrostático. Las medidas de la barrera a baja fuerza iónica permiten la determinación del potencial de carga cero de los metales y el cálculo de la constante de Hamaker de atracción molecular para filamentos metálicos en agua.

Koelmans y Overbeek (1954) demostraron que, en el estudio de la electrodeposición, las partículas coloidales que llegan a la superficie del electrodo por electroforesis, requerían algún período de tiempo para asegurar su adhesión. De acuerdo a los autores, el paso de deposición a adherencia es gobernado por la coagulación de las partículas que llegan y por la adhesión entre las partículas y el electrodo indicando que la HC está íntimamente relacionada con la electrodeposición y la electroadsorción.

Respecto de la electroadsorción, muy vinculado con el presente trabajo, Cohen, Soffer y Oren (1987) estudiaron dicho proceso con partículas de alúmina sobre electrodos de grafito y de fibras de carbón, centrandose especialmente su atención en la dependencia de la adsorción con el potencial. Encontraron marcadas diferencias en el efecto del potencial sobre las

velocidades de adsorción y las capacidades de saturación entre grafito, carbón y carbón tratado con ácido. Las diferencias las interpretaron en términos de la ubicación del potencial de carga cero de cada electrodo y de la carga de las partículas. Las velocidades de adsorción sobre grafito resultaron ser significativamente más altas que con electrodo de carbón. Estos fenómenos están vinculados con la respuesta de los grupos superficiales sobre los electrodos a la variación de pH como también con la estabilidad de la suspensión.

Alínce (1989) estudió la deposición de partículas de arcilla, TiO_2 , y latex sobre fibras de pulpa de papel, con el agregado de aditivos para modificar la carga superficial, encontrando acuerdo con la teoría de heterocoagulación para partículas con carga de signo opuesto; sin embargo, concluyó que las partículas no establecen contacto íntimo con la superficie, a partir de la reversibilidad observada cuando se disminuyó la atracción electrostática con un incremento de la fuerza iónica.

Como se mencionó más arriba, la deposición de partículas de óxidos de hierro sobre elementos combustibles de plantas nucleares tiene destacada importancia en el campo de la energía atómica. Urrutia y col. (1983) estudiaron la adhesión de hematita sobre pellets de dióxido de circonio a diferentes pHs. Teniendo en cuenta que los respectivos puntos isoeléctricos eran 4,0 y 6,5 observan tres comportamientos en función del pH: entre 4 y 7 había una sustancial deposición y el máximo prácticamente coincidía con el máximo de atracción de las curvas de energía total de interacción; entre 7 y 10 y por debajo de 4 resultó haber mínima deposición coincidente con la existencia de una importante barrera de repulsión para la adhesión. Finalmente a

valores de pH más altos, la fracción de partículas aumentaba nuevamente, debido a que al incrementar la fuerza iónica, disminuye la repulsión de las dobles capas.

En otro orden de cosas, Dexter, Wood y Mihen (1985) han reseñado los factores físicos, químicos y biológicos que influyen en el establecimiento y adhesión de bacterias y larvas invertebradas sobre superficies sólidas inmersas en agua natural. Según estos autores, la teoría DLVO debería ser empleada con cuidado en el caso del establecimiento y fijación bacterianos porque las fuerzas atractivas en el mínimo secundario son muy sensibles a pequeñas diferencias en parámetros que son difíciles de cuantificar. Si, sin embargo, las cargas superficiales del sólido y de la célula bacteriana son moderadamente bajas y las células del orden de 1μ de diámetro, entonces es razonable esperar que las células bacterianas puedan ser mantenidas a unos pocos nm de la superficie sólida por una red de fuerzas atractivas del mínimo secundario. Al mismo tiempo es considerado improbable que las fuertes fuerzas repulsivas del máximo primario puedan ser superadas por una célula bacteriana de manera de poner la célula en contacto físico con la superficie.

Esto ha sido confirmado más recientemente por Norde y Lyklema (1989), estudiando la adhesión de bacterias (así como proteínas) sobre diversas superficies, encontrando que generalmente se adhieren a una distancia de 5-10 nm de la superficie, y luego puede ocurrir que la célula produzca formaciones poliméricas que la adhieran en forma irreversible, aunque mantenga la misma distancia.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE HEMATITA

II.1.1 Sintesis

La hematita utilizada en este trabajo fue sintetizada a partir de HCl(c) p. a. y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. según indican Regazzoni (1984); Matijevic y Scheiner (1978); y De Blanco, Blesa y Liberman (1986) (se realizaron dos síntesis cuyos productos se caracterizaron separadamente). Cabe destacar la importancia del control de las condiciones experimentales tales como concentración de reactivos, temperatura y tiempo de hidrólisis para lograr las características deseadas del producto.

En este caso la mezcla reaccionante, una solución 0,009 M en HCl y 0,24 M en FeCl_3 , se mantuvo durante 6 días a 102° obteniéndose partículas monodispersas de hematita, que eran cubos de 1μ de lado, tal como lo muestran las fotos obtenidas (Fig. II.1) en el microscopio electrónico de barrido (INTI)¹. El precipitado obtenido al cabo de los 6 días fue lavado hasta reacción negativa de Cl^- y secado en estufa de vacío.

¹Segun Matijevic y Scheiner (1978), en primera instancia se forma βFeOOH que posteriormente evoluciona hacia $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en un proceso que se completa, generalmente, luego de algunos días.

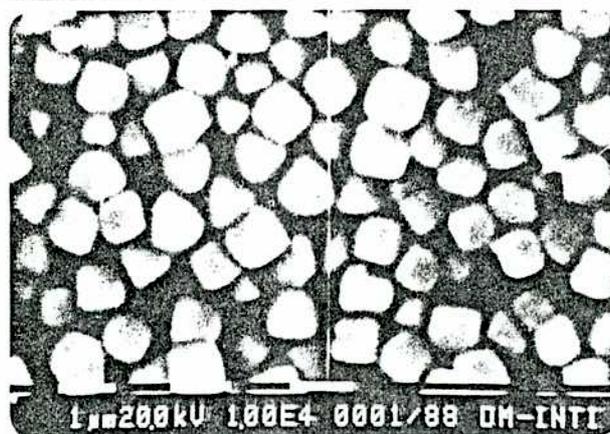
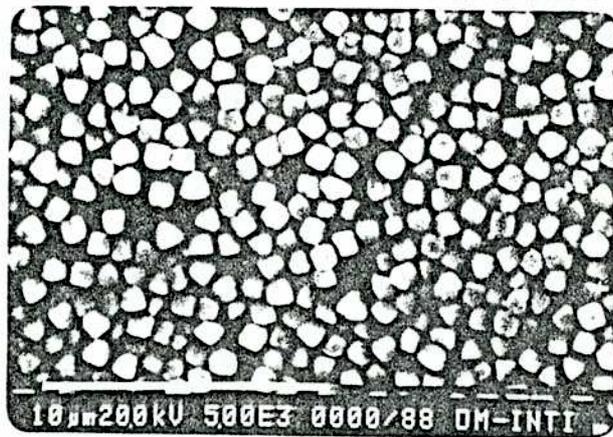


Figura II.1 Fotografías de las muestras de hematita obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

II.1.2 Carga superficial en función del pH

Se realizaron medidas de movilidad electroforética en función del pH de las partículas obtenidas suspendidas convenientemente (ver más abajo). Se utilizó el equipo Rank Brothers Mark II del departamento de Química de Reactores de la CNEA (ver manual respectivo). Dicho equipo posee una celda de microelectroforesis de sección circular termostatizable, previamente calibrada con una solución de conductividad conocida (KCl). La medida consiste en determinar la velocidad con que se mueven las partículas en un campo eléctrico, por medio de un sistema óptico adecuado.

Debido al flujo electroosmótico (Regazzoni 1984) es necesario hallar los planos de flujo nulo, esto es, el lugar donde dicho flujo se compensa exactamente con el movimiento del líquido en sentido contrario; en este plano se mide la verdadera movilidad electroforética. Dichas medidas se efectuaron con SiO_2 coloidal.

El óxido fue suspendido en soluciones de NaClO_4 (la descripción de la preparación de las suspensiones puede verse en II.2) 10^{-2} M y el pH de las mismas fue ajustado con NaOH 0,1 M o HClO_4 0,1 M. Dichas suspensiones contenían aproximadamente 50 mg de óxido por litro. Antes de medir la movilidad, se tomó el pH de cada suspensión. Cabe destacar que se tuvo especial cuidado en evitar la carbonatación de las suspensiones durante su uso, burbujeando N_2 hasta el momento de la medición.

En las figuras II.2 y II.3 se muestran las curvas obtenidas de movilidad electroforética vs. pH. Halladas las movilidades,

se obtuvieron los respectivos potenciales ζ que en general son asimilados a ψ_2 (potencial del plano externo de Helmholtz de la doble capa electroquímica) y posteriormente se calcularon a partir de ψ_2 las cargas de la interfase (Bard, 1980 y Hiemenz, 1977) las cuales aparecen en las figuras II.4 y II.5.

II.1.3 Estabilidad termodinámica

Según Pourbaix (1966) la hematita es termodinámicamente estable en un rango de potencial de 0,15 V a 0,85 V vs ECS aproximadamente a pH = 5,0 (figura II.6). Las experiencias realizadas en este trabajo incluyeron potenciales bastante alejados, ya que se trabajó de - 0,1 V a - 1,1 V vs. ECS, por lo que podría pensarse que la hematita experimentaría algún tipo de transformación electroquímica; sin embargo, no se observó corriente apreciable ($> 0,1 \mu\text{A}$) al barrer el potencial linealmente en el tiempo, lo que indica que, en caso de ocurrir disolución, la reacción es lo suficientemente lenta como para que no avance apreciablemente durante las experiencias. Esta característica ya fue mencionada anteriormente.

II.2 PREPARACION DE SOLUCIONES Y SUSPENSIONES

Todas las soluciones y suspensiones fueron preparadas con agua purificada con un equipo Milli-Q de Millipore alimentado con agua destilada. La sal usada en la mayoría de los experimentos fue NaClO_4 ; esta, de calidad p. a., fue recristalizada en agua dos veces, en baño maría a 80° y luego

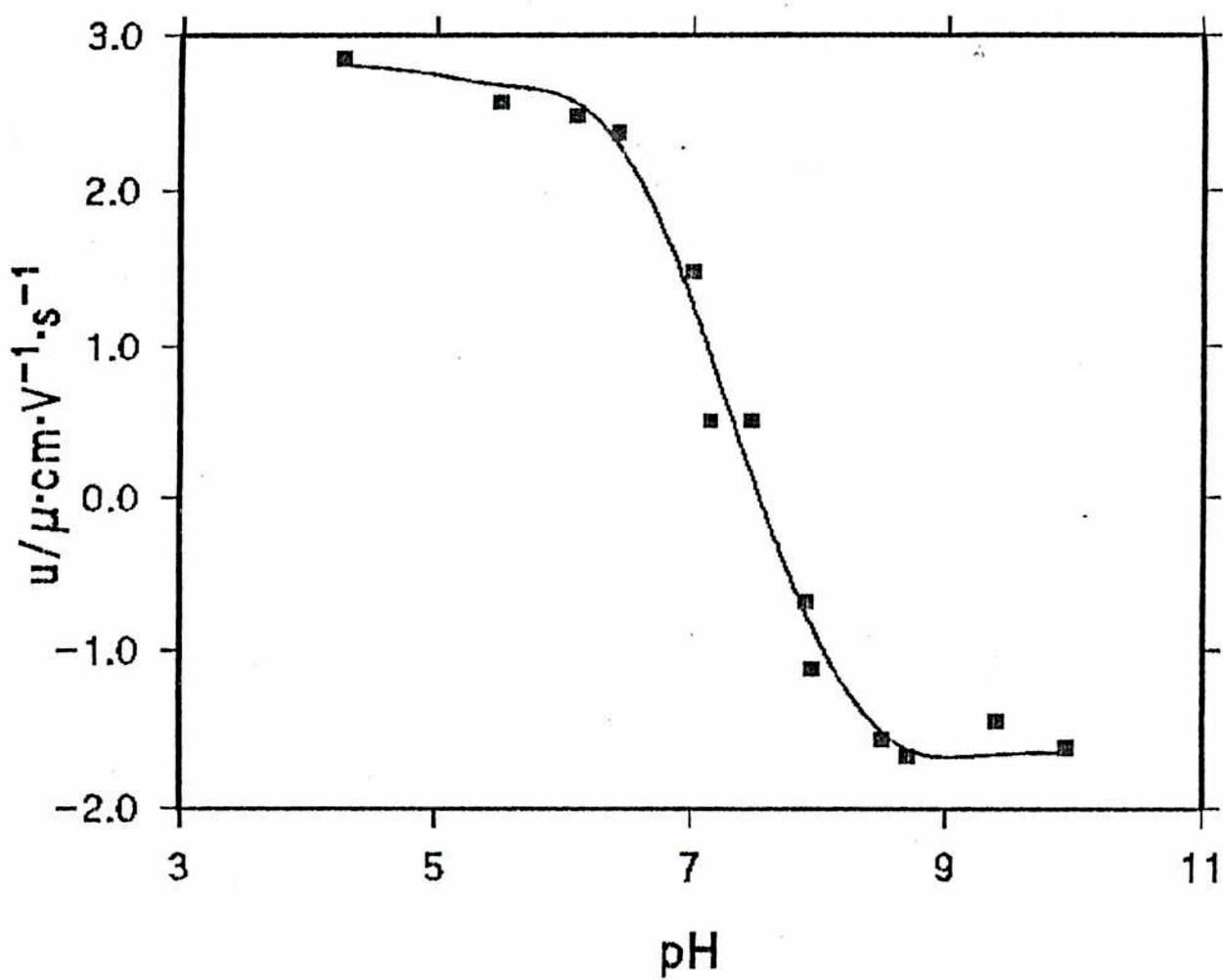


Figura II.2 Curva de movilidad electroforética de la primera muestra de hematita en NaClO_4 0,01 M.

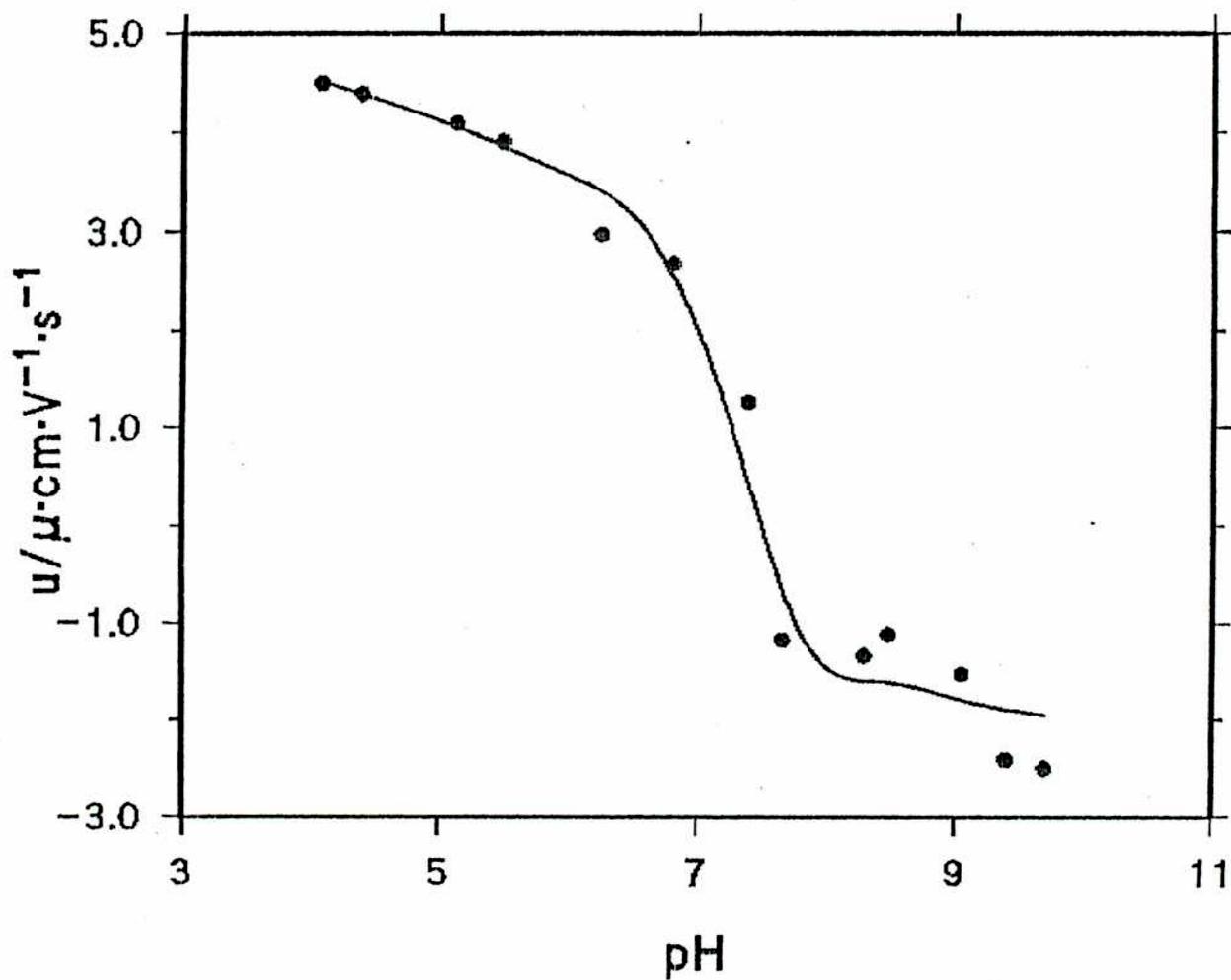


Figura II.3 Curva de movilidad electroforética para la segunda muestra de hematita en NaClO_4 0,01 M.

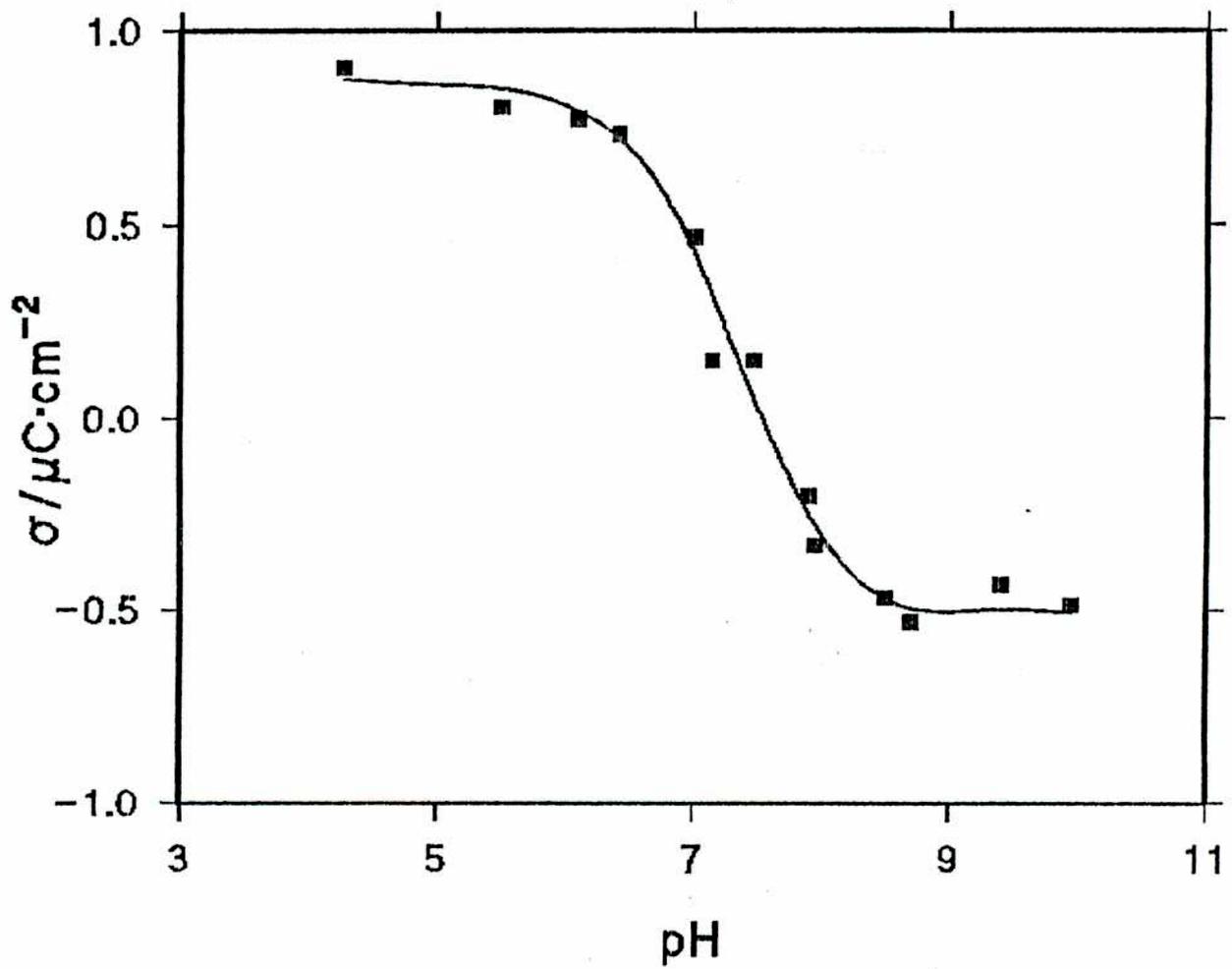


Figura II.4 Carga superficial versus pH (muestra 1).

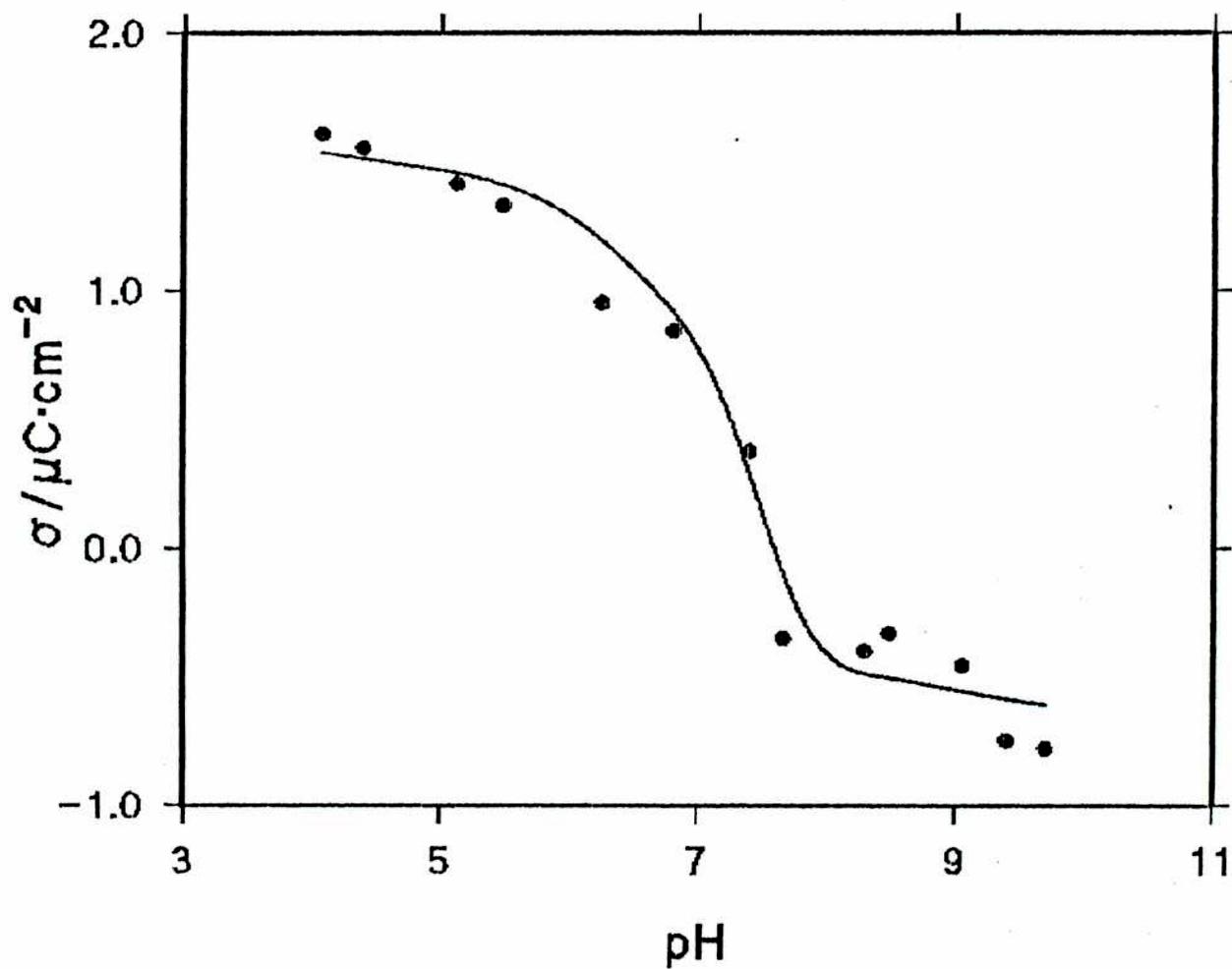


Figura II.5 Carga superficial versus pH (muestra 2).

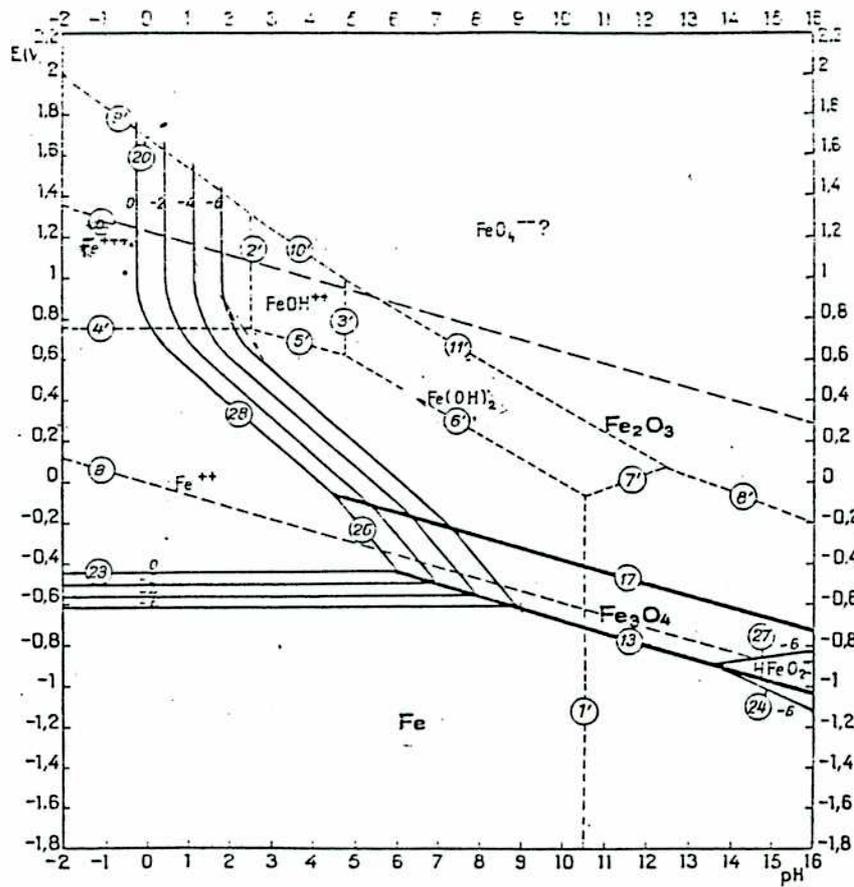


Figura II.6 Diagrama de Pourbaix para hierro.

secada en estufa de vacío a 40° por 2 horas aproximadamente².

Las suspensiones de hematita en solución acuosa de NaClO₄ de concentración variable fueron preparadas con a lo sumo un día de antelación a la medida. Luego de preparada se verificaba el valor del pH; en caso necesario, éste se ajustaba mediante agregados de NaOH p.a. o HClO₄ p.a. Antes de utilizar la suspensión se sonicaba para asegurar la total dispersión de las partículas de óxido.

Los otros reactivos utilizados en el presente trabajo (todos calidad p. a.) fueron usados sin ningún tratamiento previo.

II.3 CELDAS

Durante este trabajo se usaron dos tipos de celdas que se describen a continuación.

II.3.1 Celda tipo vaso: según figura II.7 que posee doble circulación de N₂ y ubicación para los electrodos de trabajo, referencia y auxiliar.

II.3.2 Celda de tres compartimientos: según figura II.8 con un burbujeador de N₂ y ubicación para los tres electrodos, con el electrodo de trabajo en la parte inferior, y preparada para rotarla 180° con el objeto de invertir el electrodo.

²La presencia de iones Cl⁻, aunue en trazas, modifica sensiblemente las medidas capacitivas pues este ion se adsorbe específicamente sobre el electrodo.

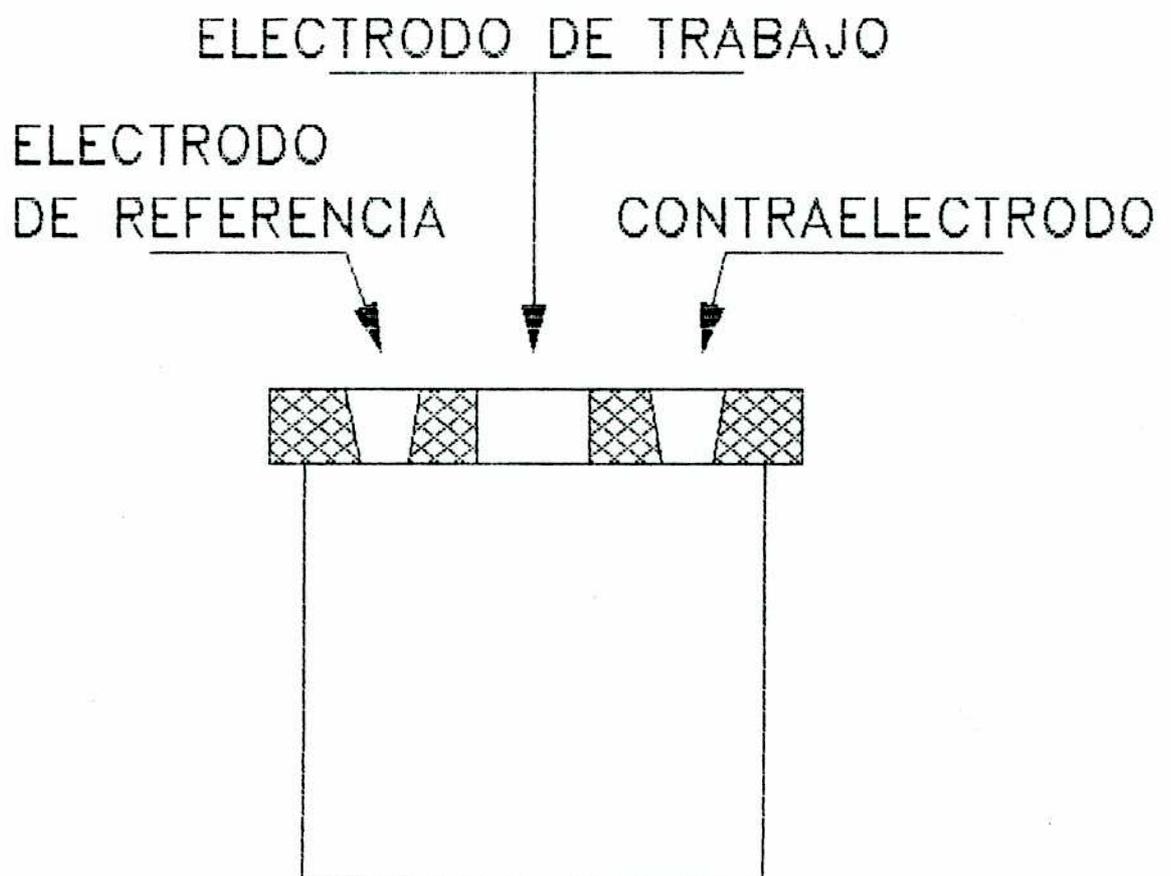


Figura II.7 Celda tipo vaso.

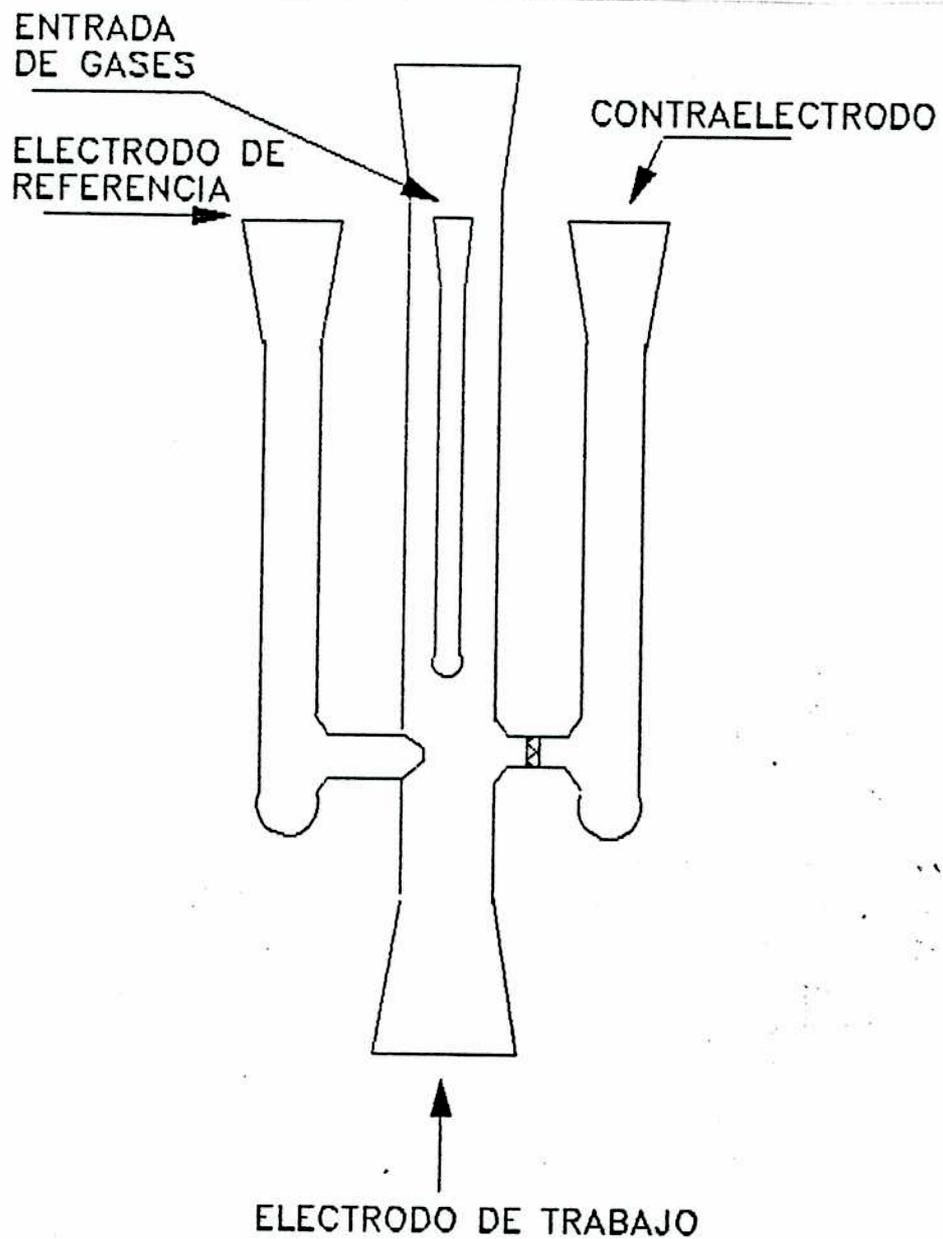


Figura II.8 Celda de tres compartimentos.

II.4 ELECTRODOS

Respecto de los electrodos, se comentarán brevemente las características de cada uno:

II.4.1 Electrodos de referencia: siempre se utilizaron electrodos de calomel saturado (ECS) preparados en el laboratorio según Hills e Ives (1961). Estos electrodos eran controlados periódicamente para verificar su estabilidad frente a un electrodo de calomel saturado reservado aparte.

II.4.2 Contraelectrodos: Se construyeron contraelectrodos de Pt de forma laminar (1 cm x 2cm aproximadamente).

II.4.3 Electrodos de trabajo

II.4.3.a Plata policristalina (disco grande): Los electrodos fueron construídos insertando una barra de plata calidad 1000 de 5 mm de diámetro en un tubo de teflon torneado adecuadamente. Antes de cada experiencia, los electrodos eran pulidos con papel esmeril grado 600 y posteriormente con alúmina de 1, 0.3 y 0.005 μ .

II.4.3.b Plata policristalina (disco pequeño): los electrodos fueron construídos con un alambre de plata calidad 1000 de 0,5 mm de diámetro, en el centro de una matriz cilíndrica de araldite, y pulidos como se describe en el punto anterior.

II.4.3.c Plata evaporada: se realizaron sobre discos de cuarzo depósitos de 6 mm de diámetro y 90 nm de espesor por "sputtering" con plata de calidad 1000, sin ningún tratamiento posterior.

II.4.3.d Electrodo de gota apoyada de mercurio: Se utilizó

un electrodo marca Beckmann modelo 39016. El mercurio fue purificado según el procedimiento de Wilkinson (1972).

II.4.3.e Electrodo de "charco" de mercurio: (figura II.9)

Se construyó de manera de permitir mejorar la geometría de la interfase mercurio/suspensión acuosa de hematita (área $0,28 \text{ cm}^2$ aproximadamente). El mercurio también se purificó siguiendo a Wilkinson (1972).

II.4.3.f Electrodo de película de mercurio soportada:

Usando el electrodo descrito en II.4.3.b y adaptando la técnica descrita por Hartley, Hubert y Cox (1965) para plata como sustrato se realizó el depósito electroquímico de una película de mercurio con el objeto de realizar conteos de los depósitos efectuados sobre este metal por medio de microscopía óptica y electrónica.

Se invirtió un tiempo considerable en ajustar las condiciones de preparación de la película, como ser tiempos de tratamiento antes y después de su formación (con HClO_4) y velocidad de rotación del electrodo durante la deposición del mercurio, con el objeto de evitar el desarrollo de rugosidades que según la observación microscópica aparecían con el tiempo. Las condiciones finalmente utilizadas fueron: tratamiento previo, 3 min.; depósito, 4 min.; tratamiento posterior, 3 min.; velocidad de rotación: 200 rpm.

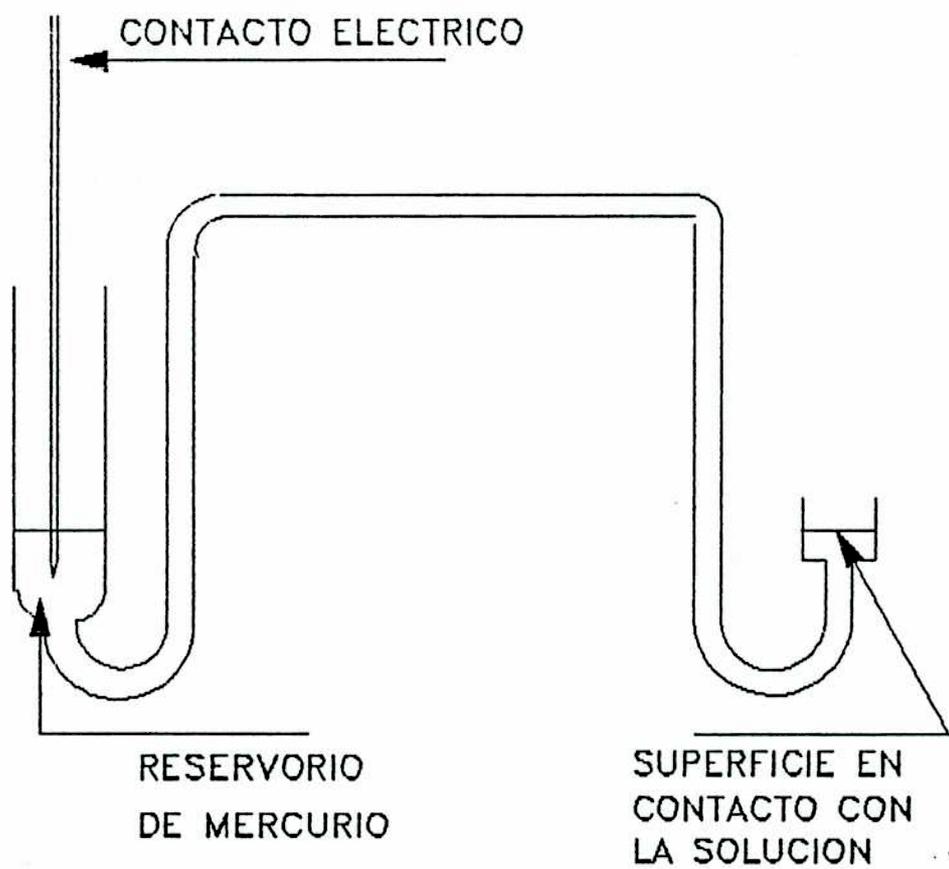


Figura II.9 Electrodo de charco.

CAPITULO III
RESULTADOS DE ADHERENCIA DE HEMATITA
SOBRE PLATA POLICRISTALINA

III.1 DEPOSITOS Y CONTEOS

III.1.1 Tecnicas experimentales

III.1.1.a Depósitos: Los depósitos fueron realizados cada 100 mV en el rango de potencial comprendido entre -0,1 V y -1,1 V vs ECS no observándose ningún proceso faradaico. Las suspensiones utilizadas en estos ensayos tenían 80 mg de óxido por litro de suspensión y pH de 5,0; la concentración de NaClO_4 fue de 0,01 M. Se emplearon dos técnicas :

i) Electrodo de disco rotatorio: Utilizando la celda tipo vaso y luego de haber desoxigenado la solución, se colocaba el electrodo¹ descrito en II.4.3.a haciéndolo rotar a 200 rpm durante 15 minutos conectado a potencial constante; se eligieron estas condiciones porque a mayores velocidades y/o tiempos no se observó un incremento apreciable de la cantidad de partículas adheridas. Concluido el depósito, el electrodo era cuidadosamente enjuagado con agua del Milli-Q y secado en aire caliente para su posterior observación en el microscopio óptico.

ii) Electrodo de disco estático: Se lo colocaba en la celda de tres compartimientos, cara hacia arriba. Luego de depositar

¹ Se aplico el pretratamiento descrito en II. 5. 1. c que resulto el mas adecuado para obtener buenas curvas de capacidad.

el coloide a potencial constante durante 15 minutos, se rotaba la celda de manera que el electrodo de trabajo quedase cara hacia abajo y así favorecer la remoción de las partículas sedimentadas pero no adheridas. El electrodo en esta posición era dejado durante 5 minutos luego de los cuales se lo desconectaba y se enjuagaba y secaba como en i). Los tiempos fueron elegidos luego de comprobar que esperas más largas no conducían a una variación apreciable en el número de partículas.

III.1.1.b Conteos: El electrodo retirado de la celda, una vez seco, era observado en un microscopio óptico marca Carl Zeiss provisto de cámara fotográfica con un aumento de 400x. Se obtuvieron diapositivas color tanto de la zona central del electrodo como de los bordes (en ambos casos: i e ii). Para evaluar la adherencia se procedía a proyectar cada diapositiva lo suficientemente ampliada como para permitir su conteo visual. En algunas ocasiones, éstos depósitos fueron observados en el microscopio electrónico de barrido del INTI realizando tomas fotográficas de las mismas.

III.1.2 Resultados con el metodo del electrodo de disco rotatorio

Estas experiencias, cuyas características experimentales se encuentran descriptas en III.1.1.a.i y III.1.1.b, arrojaron los siguientes resultados (figura III.1):

- El número de partículas adheridas sobre el electrodo era del orden de 10^4 partículas/cm².
- El gráfico de N_d vs. E posee un máximo a aproximadamente

-0,5 V es decir, francamente anódico respecto del potencial de carga cero de la plata policristalina al pH de trabajo

(Sevastyanov y col., 1980)

- Cabe destacar que de acuerdo a lo comentado en II.1.2 al pH de trabajo la carga superficial de las partículas de hematita resultaba ser de signo positivo al igual que el signo de la superficie metálica al potencial de máxima adherencia.

Algunas fotos de estos depósitos se reproducen en la figura III.2.

III.1.3 Resultados con el metodo de inversion del electrodo

Estos depósitos, descritos en III.1.1.a.ii y III.1.1.b mostraron comportamiento bastante similar a los de III.1.2 (figura III.3):

- El número de partículas adheridas era del orden de 10^5 partículas/cm² (un orden de magnitud superior que en III.1.2).

- El gráfico de N_d vs E también presenta un máximo en las cercanías de -0,5 V.

Algunas fotos de estos depósitos se reproducen en la fig. III.4.

Todas estas experiencias (III.1.2 y III.1.3) fueron realizadas por duplicado mostrando los resultados bastante buena concordancia, razón por la cual los puntos graficados en cada caso surgen de promediar los pares de valores.

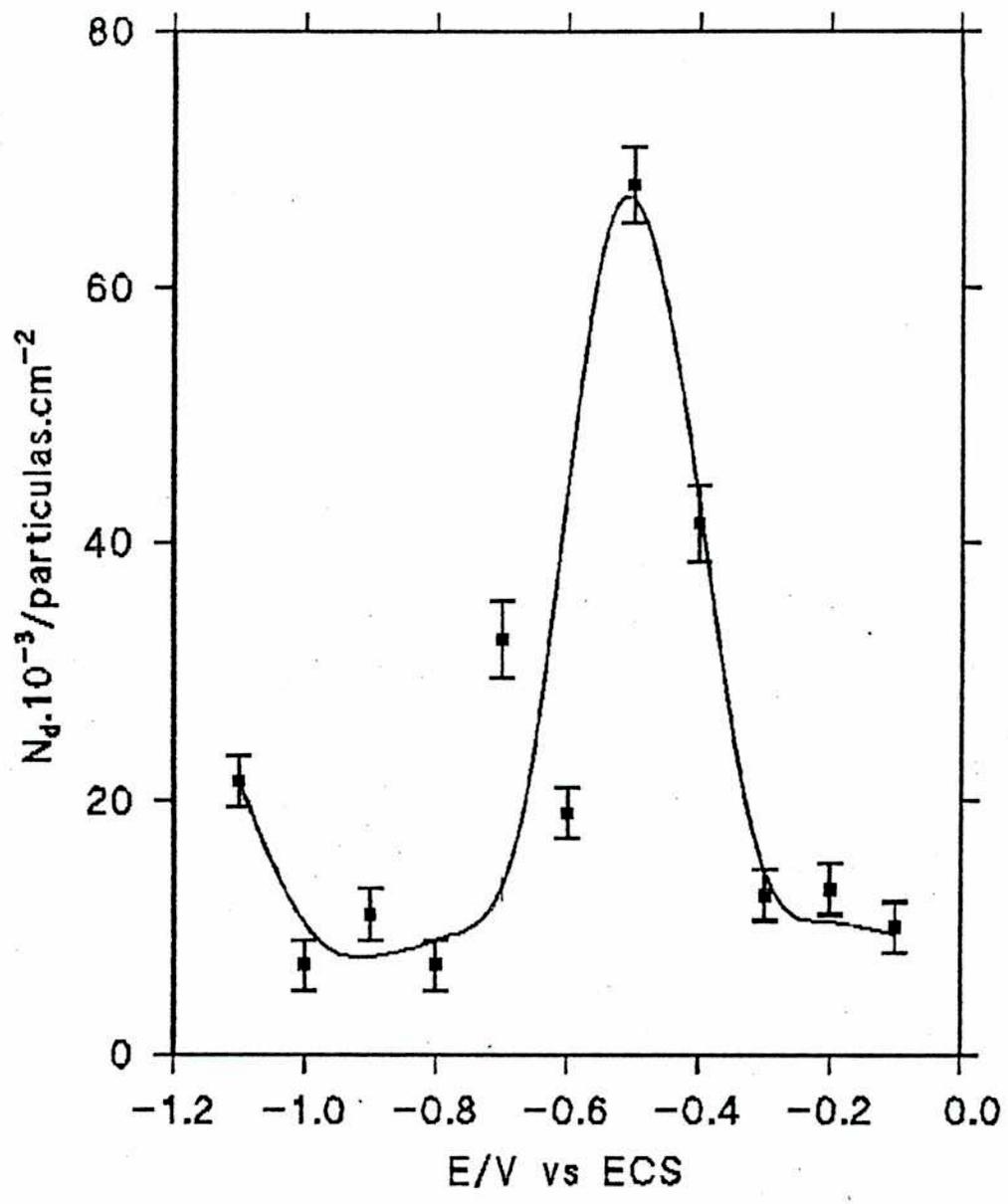


Figura III.1 Depósitos realizados en plata por el método del electrodo de disco rotatorio. 80 mg/l de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en NaClO_4 0,01 M, pH = 5,0.

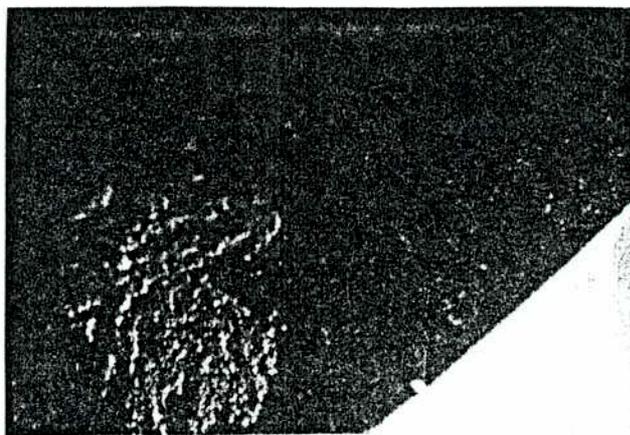
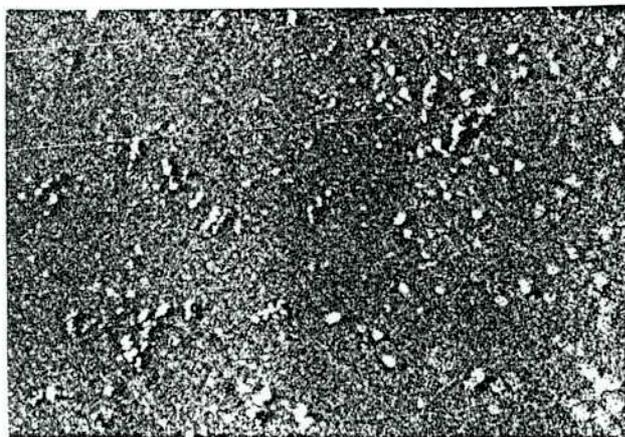
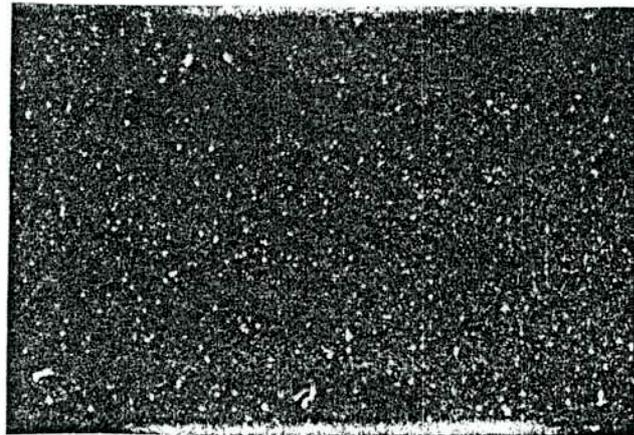


Figura III.2 Fotografías de los depósitos realizados con electrodo de disco rotante. 80 mg/l de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en NaClO_4 0,01 M, pH = 5,0.

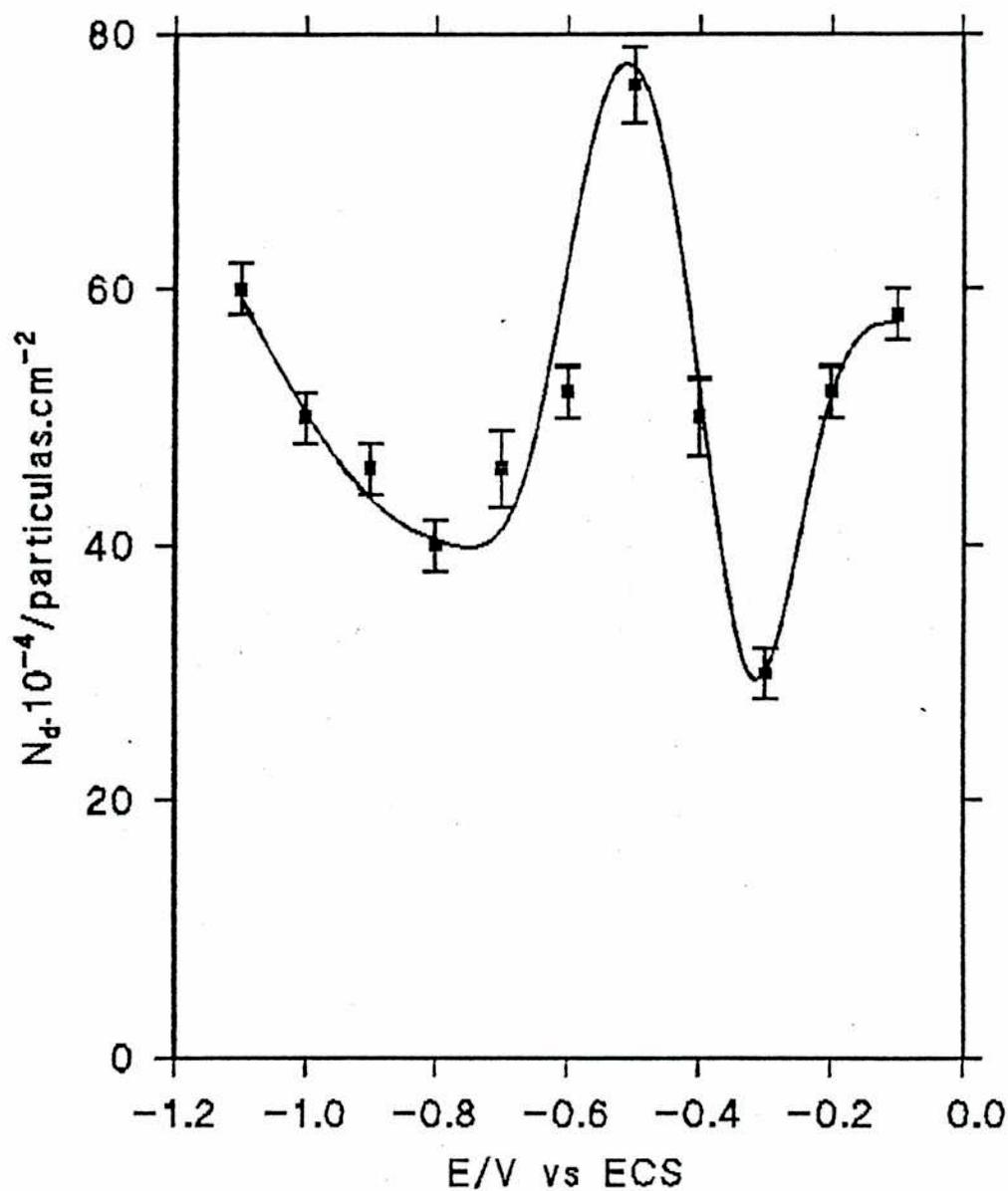


Figura III.3 Depósitos realizados en plata por el método de inversión del electrodo. 80 mg/l de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en NaClO_4 0,01 M, pH = 5,0.

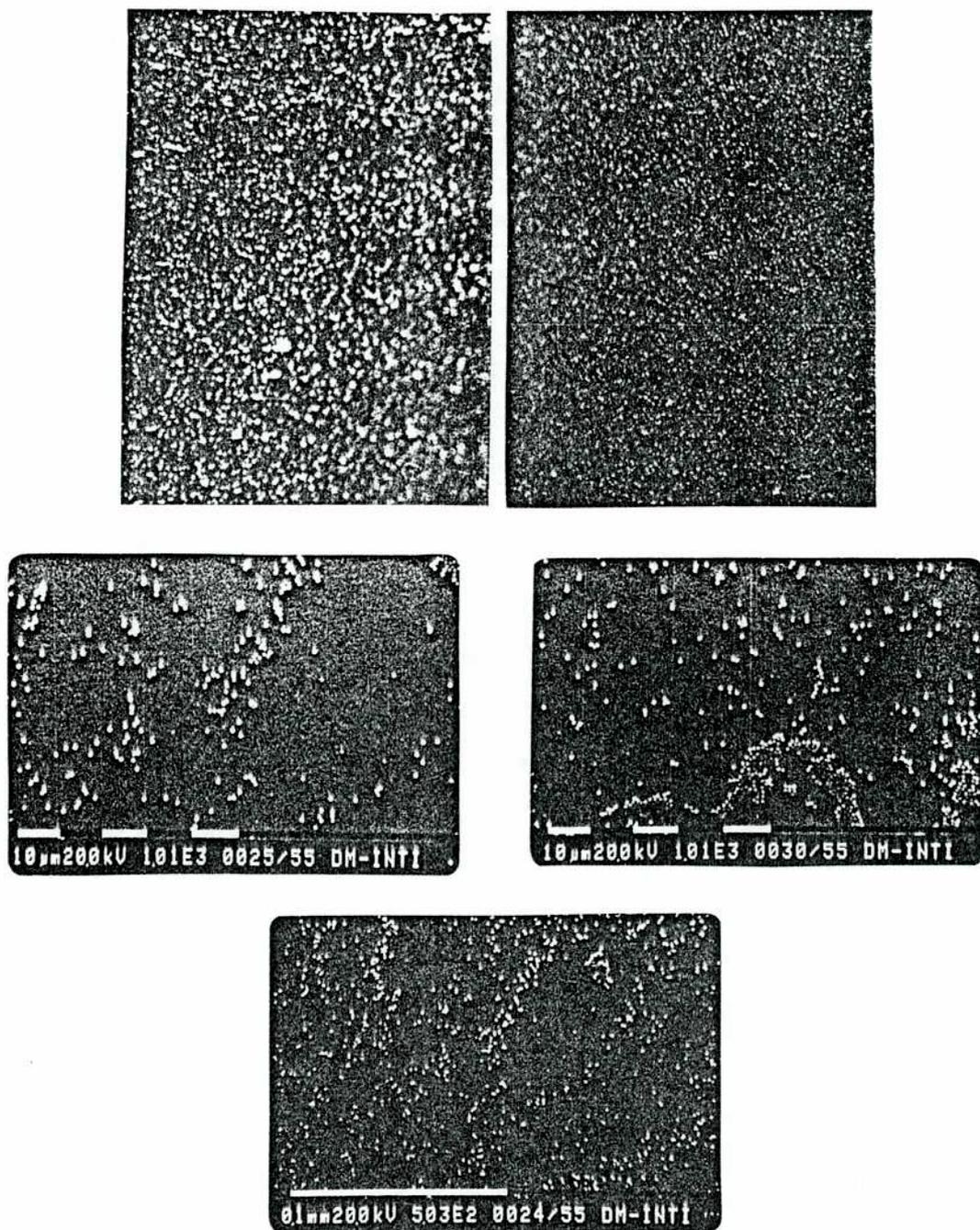


Figura III.4 Fotografías de los depósitos realizados con inversión del electrodo. 80 mg/l de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en NaClO_4 0,01 M, pH = 5,0. Fotos superiores: microscopio óptico (400x); fotos inferiores: SEM.

Comparando las figuras III.2 y III.4 se observa claramente que el método de inversión del electrodo produce depósitos más homogéneos que el de disco rotatorio. En particular, en la última fotografía de la fig. III.2, tomada sobre el borde del electrodo, se ve un aglomerado importante. Este efecto de aglomeración en los bordes se observó sistemáticamente en todas las experiencias con disco rotante.

III.2 MEDIDAS CAPACITIVAS

III.2.1 Técnica experimental

En primera instancia, y con el objeto de caracterizar la superficie metálica, se obtuvieron curvas de capacidad diferencial vs. potencial para el sistema Ag/NaClO_4 10^{-2} M, y una vez halladas las condiciones para reproducir curvas de literatura, se procedió de idéntica forma con las suspensiones de hematita. Los tratamientos previos de la superficie, para los electrodos de plata maciza, son los descritos por Sevastyanov y col. (1986) y Valette (1977) consistente, el primero, en un ataque químico con HNO_3 1:3 seguido de un anodizado en HClO_4 0,2 M y una catodización en NaClO_4 diluido; y el segundo en pulidos electroquímicos con soluciones de KCN y AgCN seguidos de las respectivas catodizaciones con NaClO_4 diluido. Se comprobó que el tratamiento de Sevastyanov y col. (1986) daba mejores resultados por lo que fue adoptado. Previamente se pulía la superficie con alúmina de 1μ , $0,3 \mu$ y $0,05 \mu$ sucesivamente y se la observaba en una lupa estereoscópica con 40x de aumento. Los electrodos de plata depositada por "sputtering" no eran sometidos a ningún pretratamiento.

Una vez preparado el electrodo y previamente sonicada (cuando se media con hematita) y desoxigenada la solución, se lo colocaba en la celda. Se observó que era conveniente realizar dos o tres barridos de potencial para estabilizar la respuesta del sistema. Se registraban alternativamente las componentes en fase y en cuadratura de la corriente alterna, para con ellas calcular las respectivas capacidades, suponiendo un circuito equivalente R-C serie.

La amplitud de la modulación alterna utilizada fue en todos los casos de 10 mV eficaces. El esquema del circuito empleado se observa en la figura III.5. Se midió a 20 Hz y la velocidad de barrido fue de 10 mV/s. Se midió a igual concentración y pH que en III.1.1.a, y además se realizaron medidas capacitivas a pH 3,0 y 8,0.

III.2.2 Resultados

Como puede observarse en la curva base (figura III.6), el potencial de carga cero se encuentra cercano a -0,9 V. Sin embargo, la zona anódica presenta una subida hacia el final que no concuerda con bibliografía (a $E > -0,2$ V) (Sevastyanov y col., 1980, 1986). Las medidas con hematita a pH 5 muestran un claro incremento respecto de la curva base y además su forma es sumamente similar a la de los conteos, observándose un máximo anódico a -0,5 V. En la figura III.7, en realidad, se muestra ΔC , la diferencia entre la curva de capacidad con coloide y la curva base, incluyéndose las curvas de ΔC a pHs 3 y 8. Como se

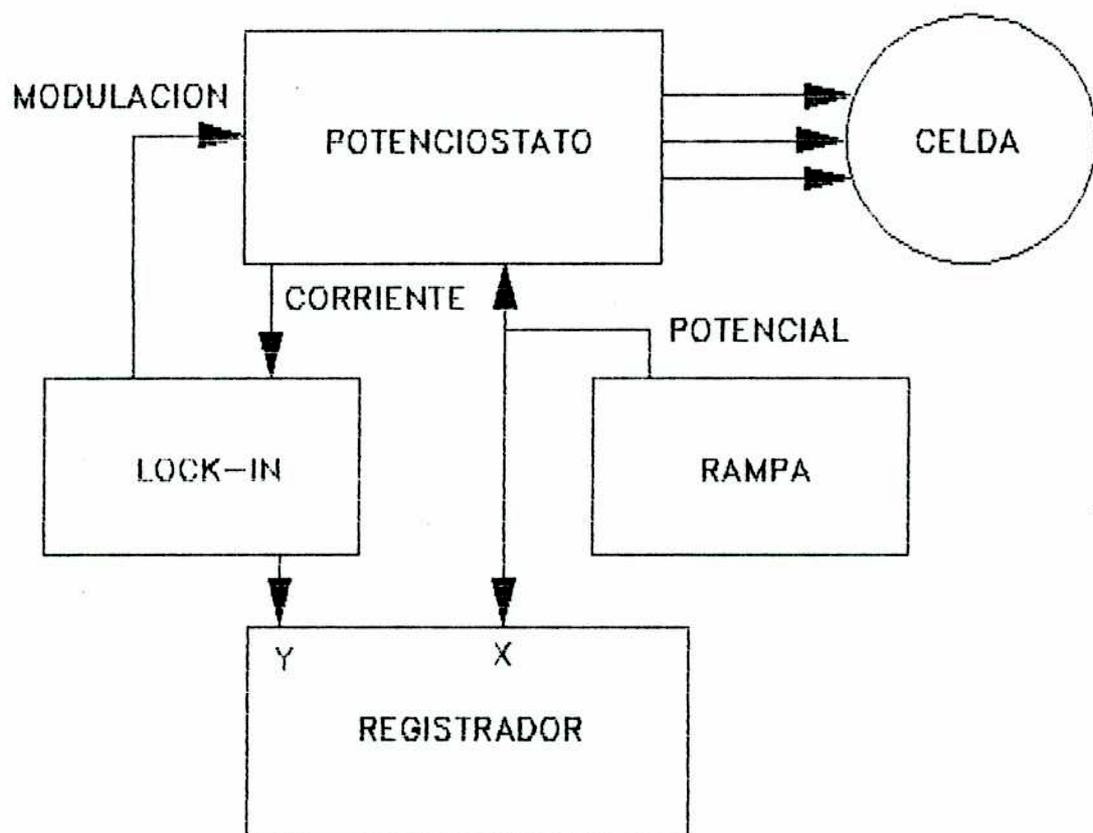


Figura III.5 Esquema del montaje instrumental para las medidas de capacidad diferencial.

observa en la figura, el máximo anódico decrece al aumentar el pH y además se corre levemente a pH 3.

También a este pH se observa un pequeño máximo catódico a $\sim -1,1$ V, que desaparece a pH = 5 y parece insinuarse a pH =8.

Globalmente, los valores de capacidad decrecen al aumentar el pH. Los resultados expuestos son los obtenidos con plata evaporada que si bien son en general concordantes con los de plata maciza, resultaron ser más confiables.

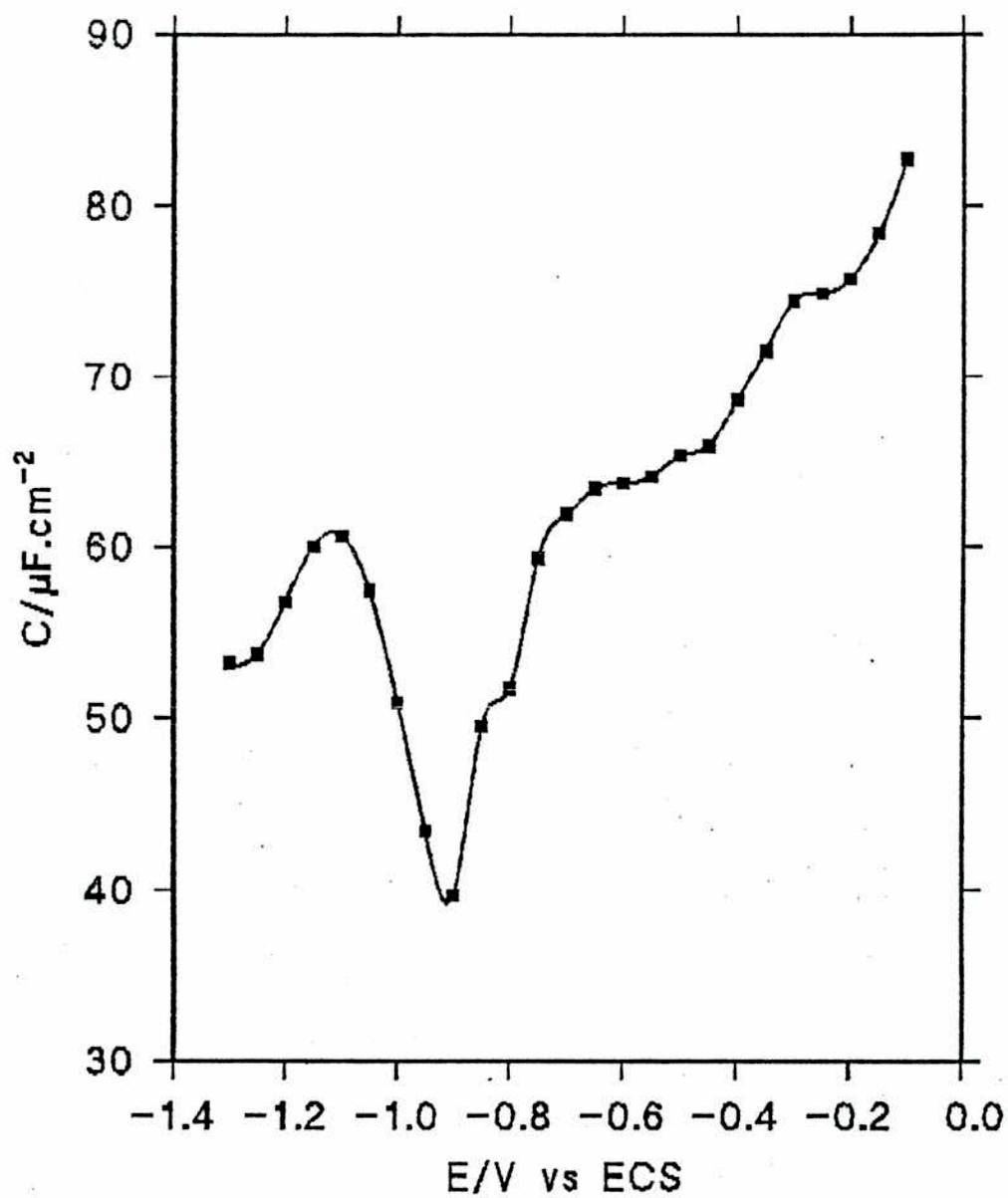


Figura III.6 Curva de capacidad diferencial para el sistema
 Ag/NaClO_4 0.01 M.

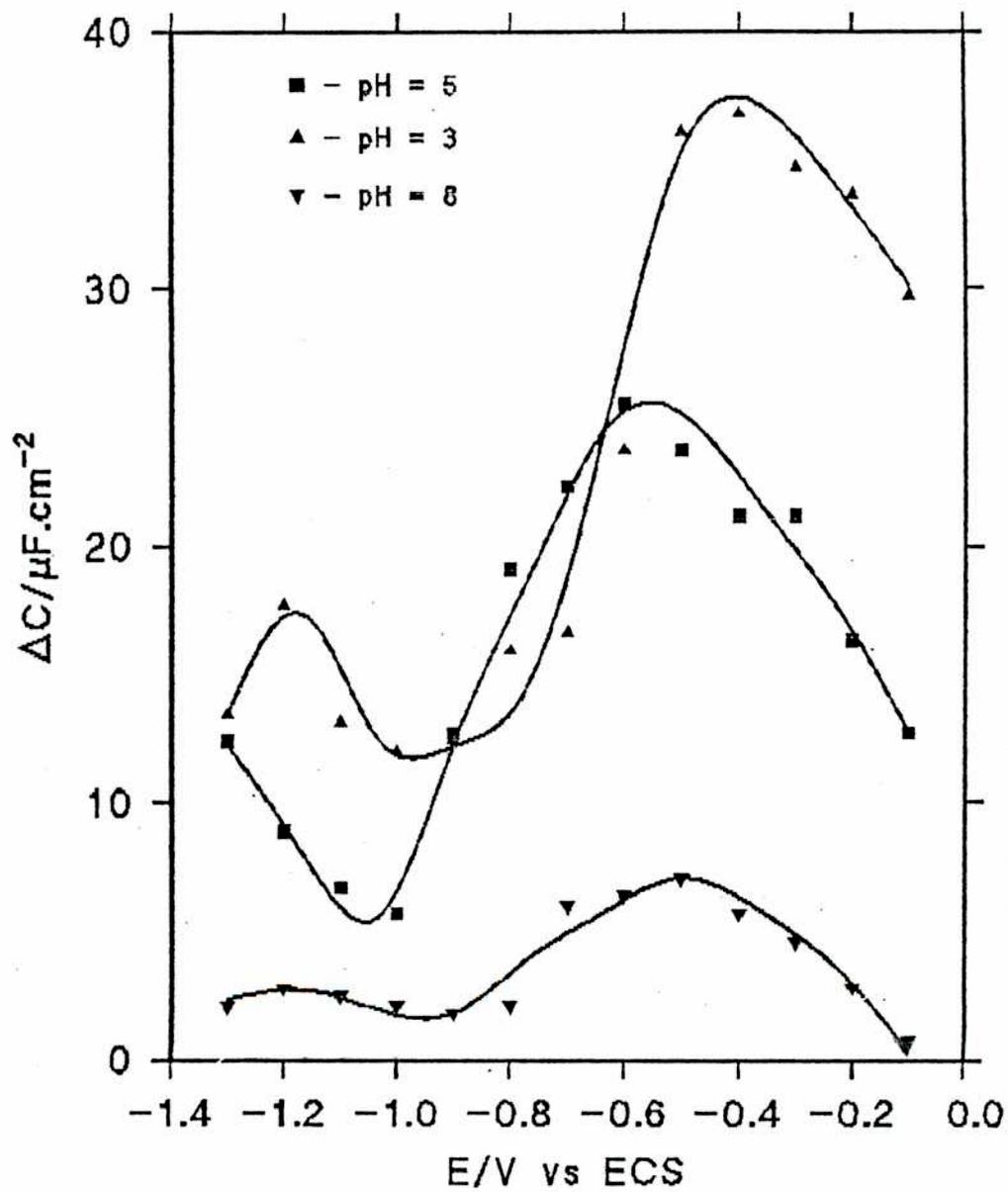


Figura III.7 Curvas de variación de capacidad diferencial a distintos pHs para Ag/NaClO_4 0,01 M, con 80 mg/l de hematita.

CAPITULO IV

RESULTADOS DE ADHERENCIA DE HEMATITA SOBRE MERCURIO

IV.1 DEPOSITOS DE HEMATITA SOBRE MERCURIO Y SU RELACION CON LAS MEDIDAS DE CAPACIDAD

IV.1.1 Técnica Experimental

IV.1.1.a Depósitos: Se utilizó el electrodo descrito en II.4.3.f. Se realizaron las experiencias a -0,3; -0,6 y -0,9 V vs ECS (por duplicado) utilizándose suspensiones de 80 y 320 mg/l. La concentración de NaClO_4 fue 10^{-2} M y los pHs 3, 5 y 8, es decir un total de 36 experiencias. El tiempo de deposición fue de 30 minutos a potencial constante; se comprobó que a tiempos mayores no se producía un incremento apreciable en la adherencia.

IV.1.1.b Conteos: El electrodo retirado de la celda, una vez enjuagado con agua del Milli-Q y seco, fue observado y fotografiado en el microscopio electrónico de barrido que posee el Departamento de Materiales de la CNEA (Centro Atómico Constituyentes). Cabe destacar que gracias al aumento utilizado, 800x, y lo pequeño de la superficie del electrodo (0,5 mm de diámetro), las fotos permitieron abarcar prácticamente la totalidad del electrodo y así estimar con razonable precisión la fracción de área cubierta por hematita.

Durante los depósitos sobre film de mercurio se monitoreó la capacidad en función del tiempo utilizando el circuito de la figura III.5 sin la rampa, con una modulación de 10 mV eficaces

y frecuencia de 20 Hz.

IV.1.2 Resultados

En la Tabla I se muestran los resultados de cubrimientos combinados con los de las respectivas variaciones de capacidad respecto de la curva base, (esto es diferencia entre la medida capacitiva al finalizar el depósito, registrada inmediatamente

Tabla I

Cuadro de resultados de conteos y medidas de capacidad

pH	E/V	80 mg/l		320 mg/l	
		θ	$\Delta C/\mu F. cm^{-2}$	θ	$\Delta C/\mu F. cm^{-2}$
3	-0,3	0,25	38,2	0,55	185,8
	-0,6	0,10	-0,86	0,30	85,5
	-0,9	0,15	18,27	0,40	111,9
5	-0,3	0,15	-4,9	0,25	-1,3
	-0,6	0,13	13,5	0,25	27,9
	-0,9	0,38	129,9	0,58	187,4
8	-0,3	0,15	-1,3	0,20	-1,35
	-0,6	0,20	49,5	0,25	24,3
	-0,9	0,50	169,4	0,70	248,6

antes de retirar el electrodo de la solución, y la correspondiente a ese potencial en la curva base). Las medidas capacitivas serán descriptas más adelante en este capítulo. Debido a la baja dispersión de los valores obtenidos en los

duplicados, éstos se promediaron.

Luego de haber estimado la fracción de área cubierta, el número de partículas depositadas por unidad de área, N_d , se calculó asumiendo la ausencia de aglomerados y considerando el área geométrica de cada partícula. La relación entre N_d y ΔC se representa en la figura IV.1. En ella se observa que existe una relación lineal entre estas dos variables tanto si se representan a potenciales fijos, como a pHs fijos (partes a y b de la figura IV.1). En ambos casos se ha representado también la recta resultante de una regresión lineal con todos los puntos.

En la figura IV.2 se presentan fotografías de algunos depósitos. La foto inferior fue obtenida con microscopio calcográfico.

IV.2 MEDIDAS CAPACITIVAS EN FUNCION DEL TIEMPO

IV.2.1 Técnica Experimental

El circuito de medida es el de la figura III.5, excepto que no se utilizó la rampa. Se hicieron medidas con los electrodos de gota apoyada y de charco. Se usó la celda tipo vaso y se prepararon suspensiones de 80 mg/l de hematita en NaClO_4 10^{-2} M ajustadas a pH 5,0.

Como en el caso de la plata, antes de cualquier medida se obtuvo la curva base para el sistema Hg/NaClO_4 10^{-2} M a 20 Hz, 10 mV/s y 10 mV eficaces de modulación. Luego y para intentar obtener alguna conclusión acerca de la cinética de adherencia de las partículas de hematita al metal, se midió la capacidad a potencial constante (cada 100 mV en el rango ya mencionado: -0,1 a -1,1 V vs ECS) en función del tiempo durante 1 hora.

IV.2.2 Resultados

La figura IV.3 muestra algunas curvas de C vs t a distintos potenciales (obtenidas con el electrodo de gota apoyada, volumen de gota $4 \mu\text{l}$). Se observa que la forma de la curva depende del potencial.

El comportamiento de la capacidad en función del tiempo no muestra una dependencia definida con el mismo que indique un control difusional del fenómeno. Más bien, en algunos casos, para tiempos largos se observa un comportamiento errático de la capacidad. Por otro lado, a tiempos relativamente cortos, se obtiene buena reproducibilidad. El comportamiento errático (comparar potenciales de $-0,7 \text{ V}$ y $-0,9\text{V}$) puede explicarse por dos tipos de consideraciones:

a) A tiempos largos se establece un régimen de convección natural, es decir condiciones hidrodinámicas no controladas, que pueden afectar la adherencia produciendo por ejemplo remoción.

b) La adsorción de impurezas que afecten a la capacidad; si bien en estos casos en general la capacidad disminuye.

Por otra parte, el electrodo de gota apoyada no resulta el más adecuado para estudiar cuantitativamente la adhesión, como se observa en las experiencias descritas a continuación.

Las figuras IV.4 y IV.5 muestran las curvas base para el sistema Hg/NaClO_4 $0,01 \text{ M}$ a $\text{pH} = 5,0$ y 20 Hz superpuestas con las correspondientes a las capacidades iniciales en presencia de hematita (80 mg/l). La figura IV.4 corresponde al electrodo de gota apoyada ($4 \mu\text{l}$) y la IV.5 al de charco. Como puede apreciarse en ambos casos, en presencia del coloide adherido la capacidad de la interfase aumenta y lo hace aún más a

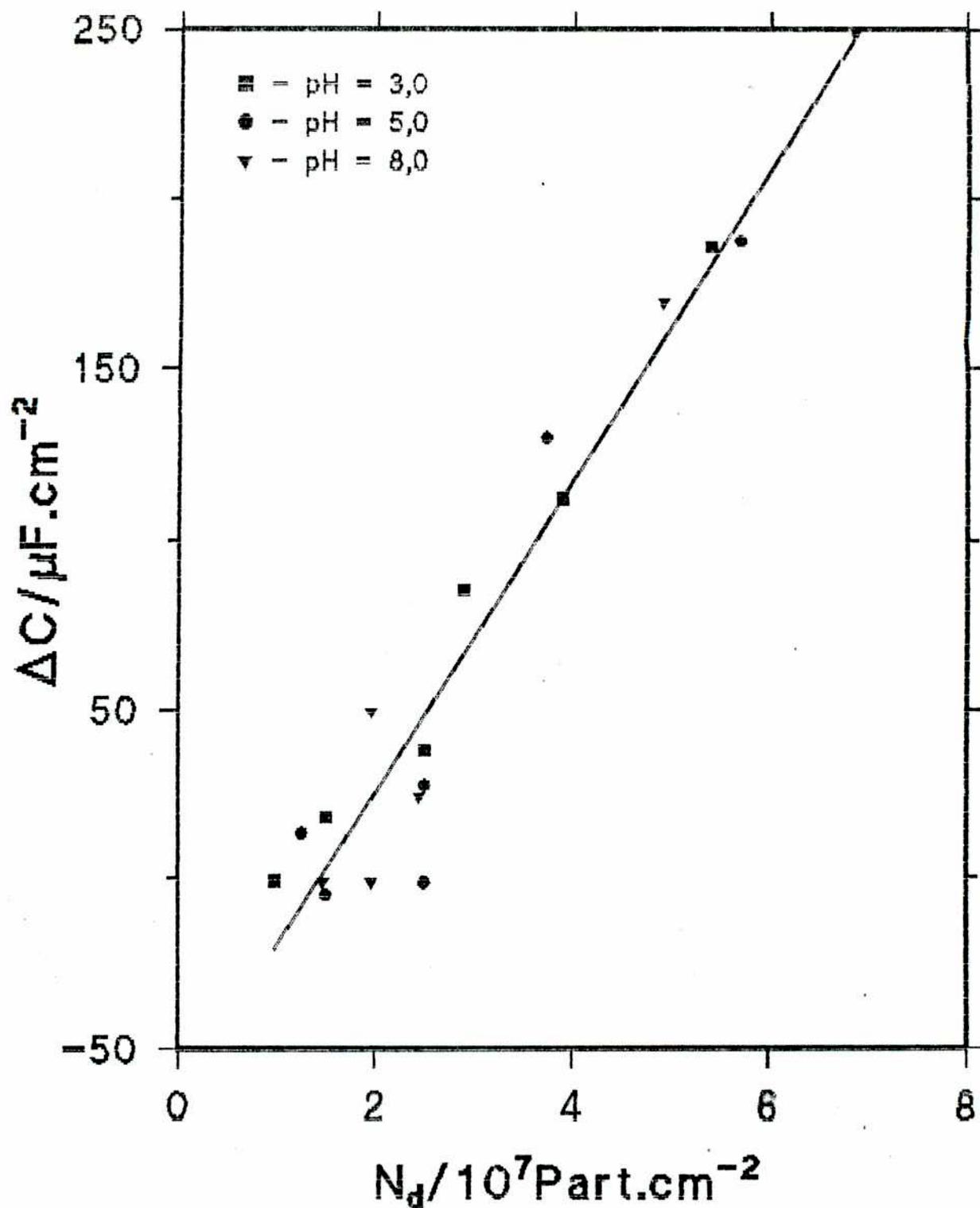


Figura IV.1 a Variación de capacidad versus número de partículas adheridas a distintos pHs para electrodo de película de mercurio. 80 y 320 mg/l de hematita en NaClO_4 0,01 M; $f = 20\text{Hz}$; $\delta V = 10 \text{ mV ef.}$

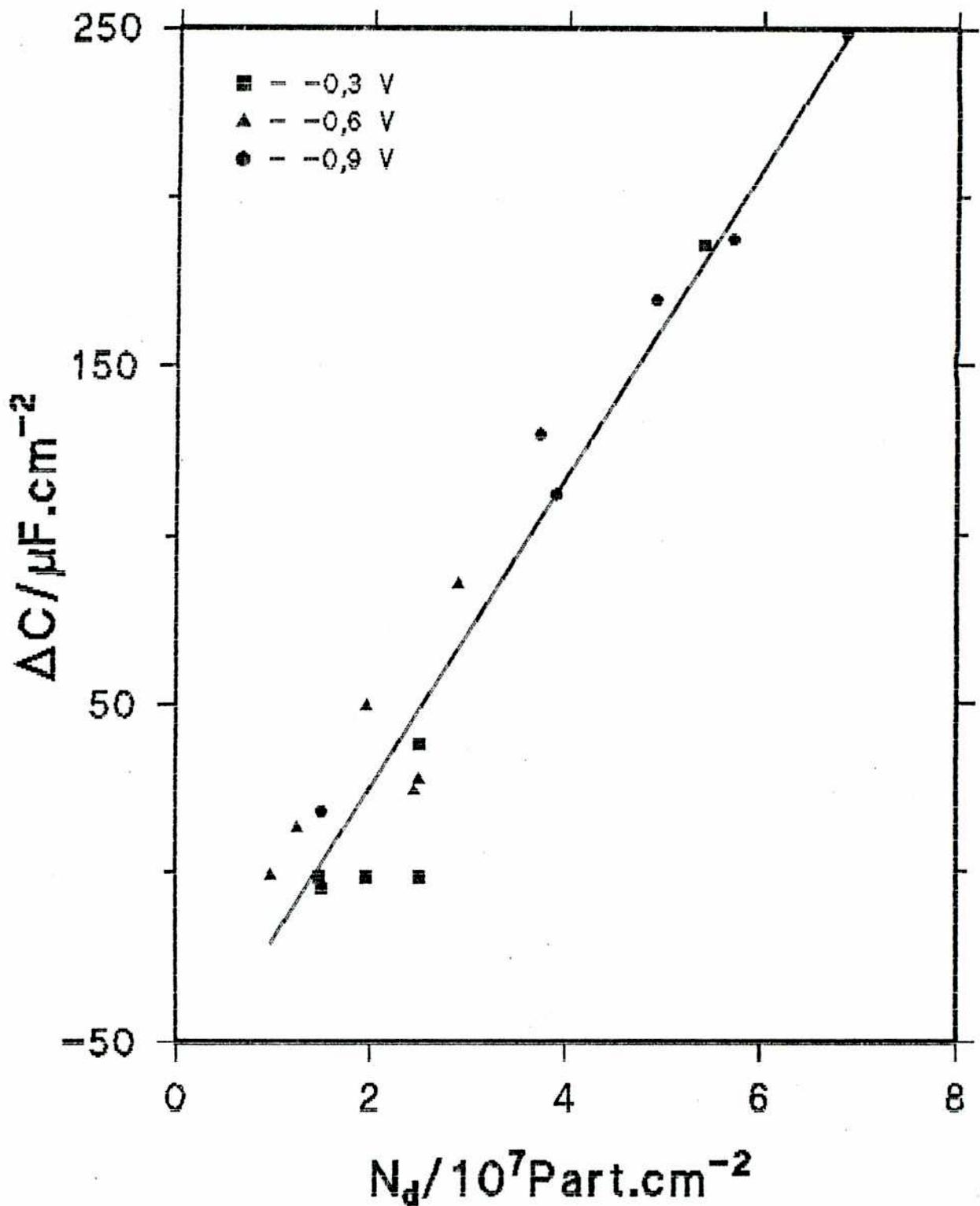


Figura IV.1 b Variación de capacidad versus número de partículas adheridas a distintos potenciales para electrodo de película de mercurio. 80 y 320 mg/l de hematita en NaClO_4 0,01 M.; $f = 20\text{Hz}$; $\delta V = 10 \text{ mV ef.}$

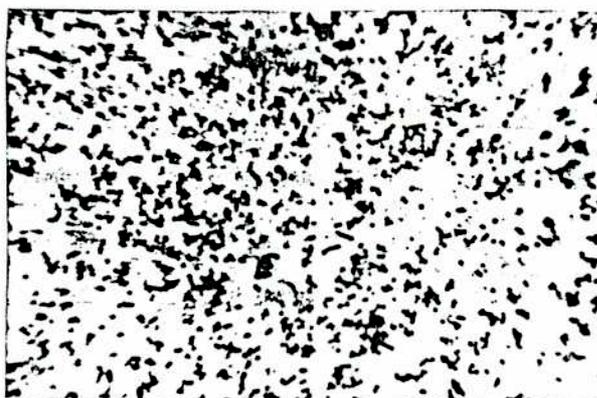
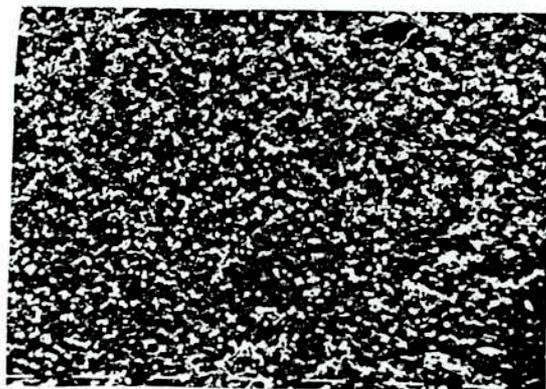


Figura IV.2 Fotografías de depósitos de hematita sobre película de mercurio. 80 y 320 mg/l de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en NaClO_4 0,01 M

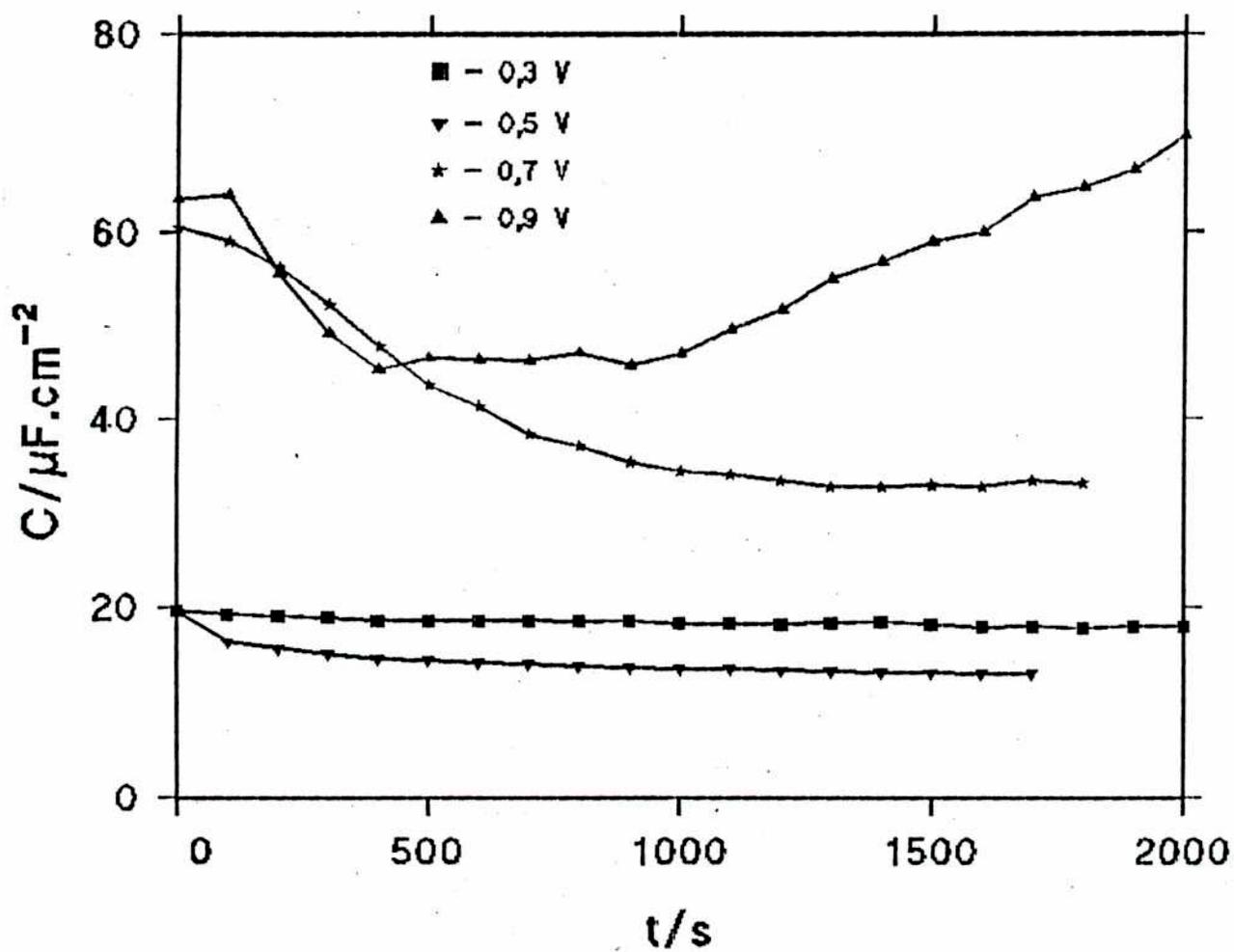


Figura IV.3 Capacidad en función del tiempo a distintos potenciales. 80 mg/l de hematita en NaClO_4 0,01 M.; $f = 20$ Hz; $\delta V = 10$ mV ef.

potenciales catódicos respecto del de carga cero. En la figura IV.4, se observa un máximo en la capacidad diferencial a aproximadamente $-0,7$ V y en la IV.5 a aproximadamente $-0,9$ V.

Es importante resaltar que las variaciones de capacidad en presencia de coloide son mucho más significativas para el electrodo de charco. De todos modos cabe aclarar que las experiencias con el electrodo de gota apoyada sólo tuvieron carácter exploratorio ya que por su forma en algunas partes del electrodo no es factible la deposición. Posteriormente, y con el objeto de solucionar este problema, se recurrió al electrodo de charco, que presenta una geometría aproximadamente plana. Por tal razón, en lo sucesivo se presentan solamente los resultados con este último electrodo.

IV.3 MEDIDAS CAPACITIVAS EMPLEANDO LA TECNICA DE SALTOS DE POTENCIAL

Con el objeto de analizar la posible reversibilidad en el fenómeno de adherencia, se realizaron experiencias de saltos entre potenciales distintos, midiendo la capacidad al cabo de un tiempo fijo (100 s) en todos los casos, en las mismas condiciones de IV.2; en función de los resultados mostrados en la figura IV.1, las medidas de capacidad deberían ser representativas de la cantidad de coloide adherido. Se observa en la figura IV.6 que el comportamiento de la capacidad es claramente reversible, lo que indica que la cantidad de coloide adherido responde a las variaciones de potencial en esa escala de tiempo; a tiempos largos, en vista de lo obtenido anteriormente (fig.IV.3), no puede hacerse ninguna afirmación.

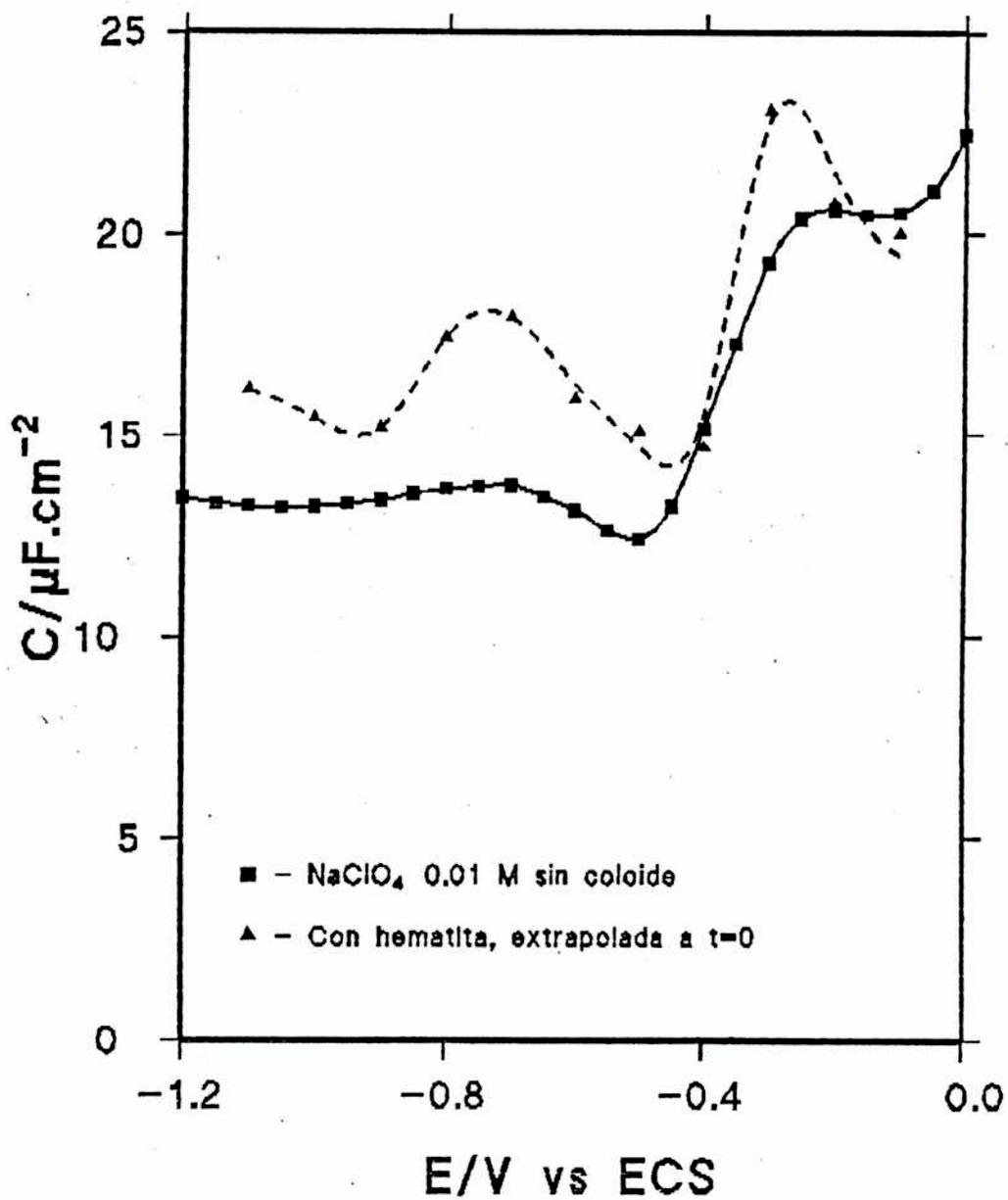


Figura IV.4 Capacidad versus potencial con y sin coloide para electrodo de gota apoyada de mercurio. 80 mg/l de hematita en NaClO_4 0,01 M.; $f = 20$ Hz; $\delta V = 10$ mV ef.

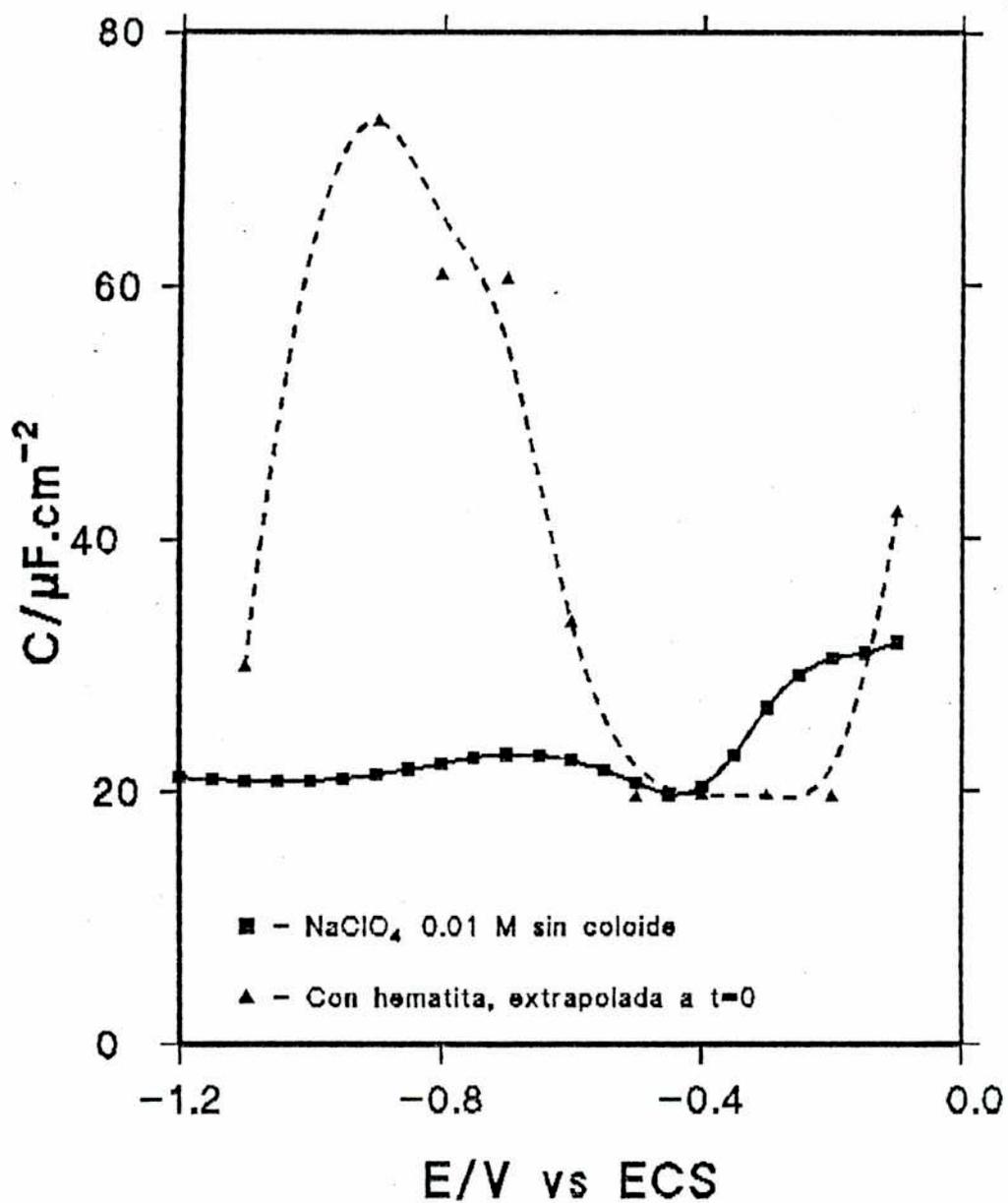


Figura IV.5 Capacidad versus potencial con y sin coloide para electrodo de charco de mercurio; 80 mg/l de hematita; $f = 20$ Hz; $\delta V = 10$ mV ef.

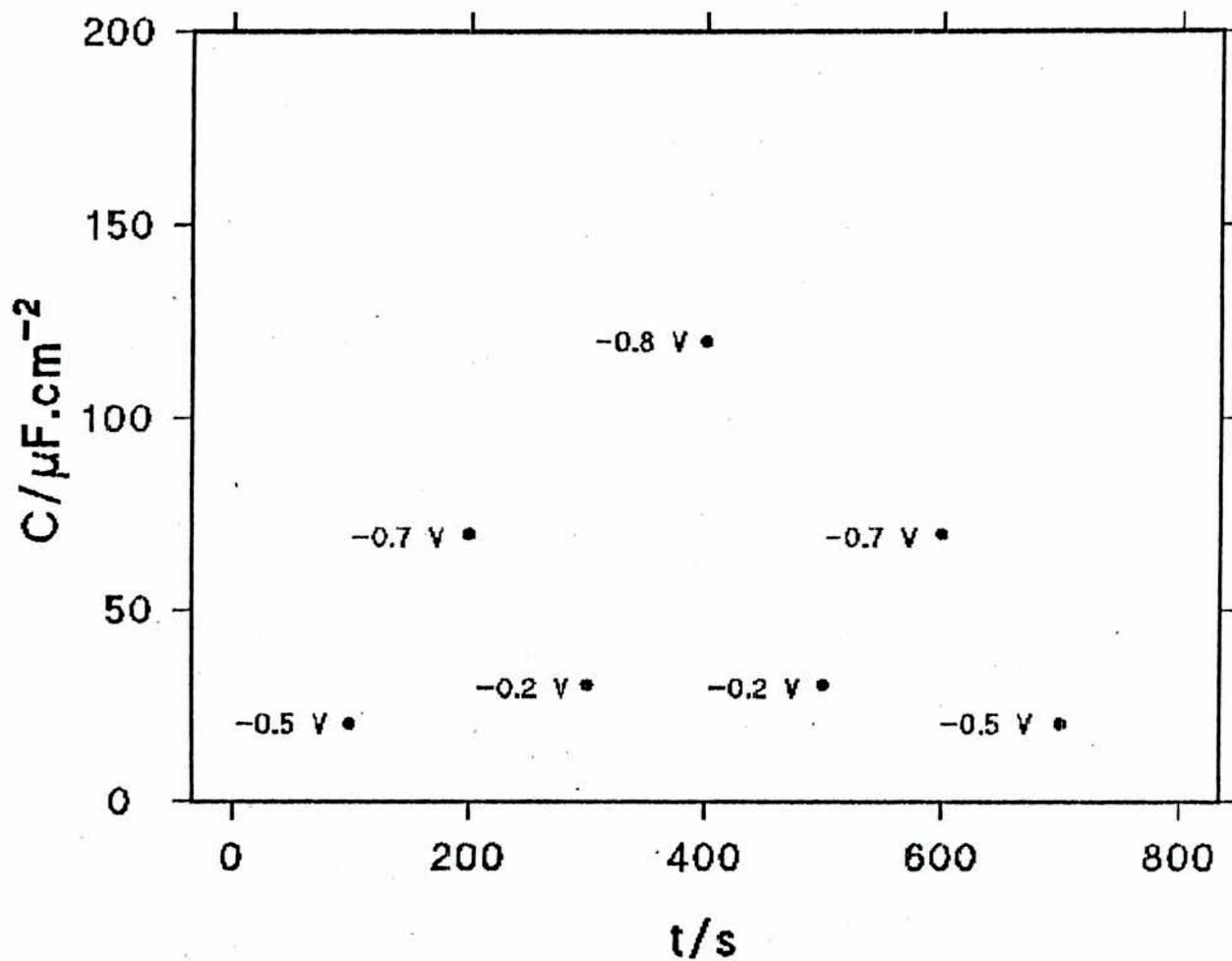


Figura IV.6 Comprobación de reversibilidad en las medidas capacitivas (técnica: saltos de potencial). Hg/ NaClO_4 0,01 M; 80 mg/l de hematita; $f = 20$ Hz, $\delta V = 10$ mV eficaces.

Las restantes condiciones fueron las mismas que en IV.2.

Luego se hicieron experiencias con saltos potencioestáticos aplicando el programa de potencial ilustrado en la figura IV.7. El potencial de medida, E_{med} , se varió entre -1,1 y -0,1 V vs ECS, en pasos de 100 mV. Para estas experiencias se empleó el potencioestato PAR 273. El potencial de partida elegido fue -0,3 V ya que presenta una mínima variación en el tiempo (figura IV.3) y por otro lado la variación de capacidad respecto de la curva base es pequeña.

Los resultados de estas experiencias fueron coincidentes con los obtenidos con barrido lineal de potencial, tal como se verá en la sección IV.4, figura IV.9.d. Los valores de capacidad obtenidos a cada potencial son independientes del tratamiento previo, es decir del programa de potencial al que fue sometido el electrodo; esto es consistente con los resultados de la reversibilidad a tiempos cortos. Estas curvas presentan la misma forma que las obtenidas por extrapolación a $t = 0$, aunque tienen valores de capacidad considerablemente más altos.

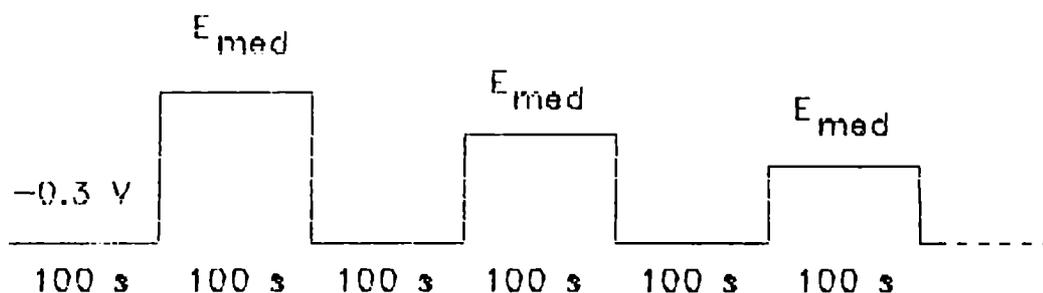


Figura IV.7 Programa de saltos potencioestáticos

IV.4 MEDIDAS CAPACITIVAS EMPLEANDO BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL

IV.4.1 Medidas a distintos pHs en NaClO_4 0,01 M

Se realizaron medidas capacitivas haciendo barridos de potencial a 10 mV/s tal como en III.2.1 para plata policristalina (en ocasiones se reemplazó el conjunto de potenciostato y rampa por un potenciostato PAR modelo 273), con las condiciones detalladas en IV.2. Se efectuaron varios barridos a lo largo del tiempo hasta alcanzar una respuesta estacionaria, siendo ésta tomada como resultado, ya que coincide con los mencionados en IV.3. En la figura IV.8 se muestra un ejemplo de la evolución de la curva con el número de barridos.

Como ya se dijo, estas experiencias dieron resultados coincidentes con las de saltos de potencial; y también son coincidentes con los resultados de los depósitos de la Tabla I. Por lo tanto, y con el objeto de realizar las medidas de una forma más sencilla, a partir de este punto se efectuaron todas las mediciones barriendo el potencial. Se realizaron medidas a pHs 2, 3, 4, 5, 8 y 10 (ajustando el medio convenientemente con HClO_4 o NaOH), a las concentraciones de coloide de 80 y 320 mg/l.

Se observó el siguiente comportamiento (figura IV.9):

- La capacidad aumenta con la concentración de coloide.
- A -0.3 V (anódico respecto del potencial de carga cero, E_{zc}) aparece un pico capacitivo a pH = 2,0 que disminuye hasta desaparecer a pH = 5,0.
- A -0,9 V (catódico respecto del E_{zc}) aparece un pico a pH = 2,0 que va aumentando progresivamente al aumentar el pH.

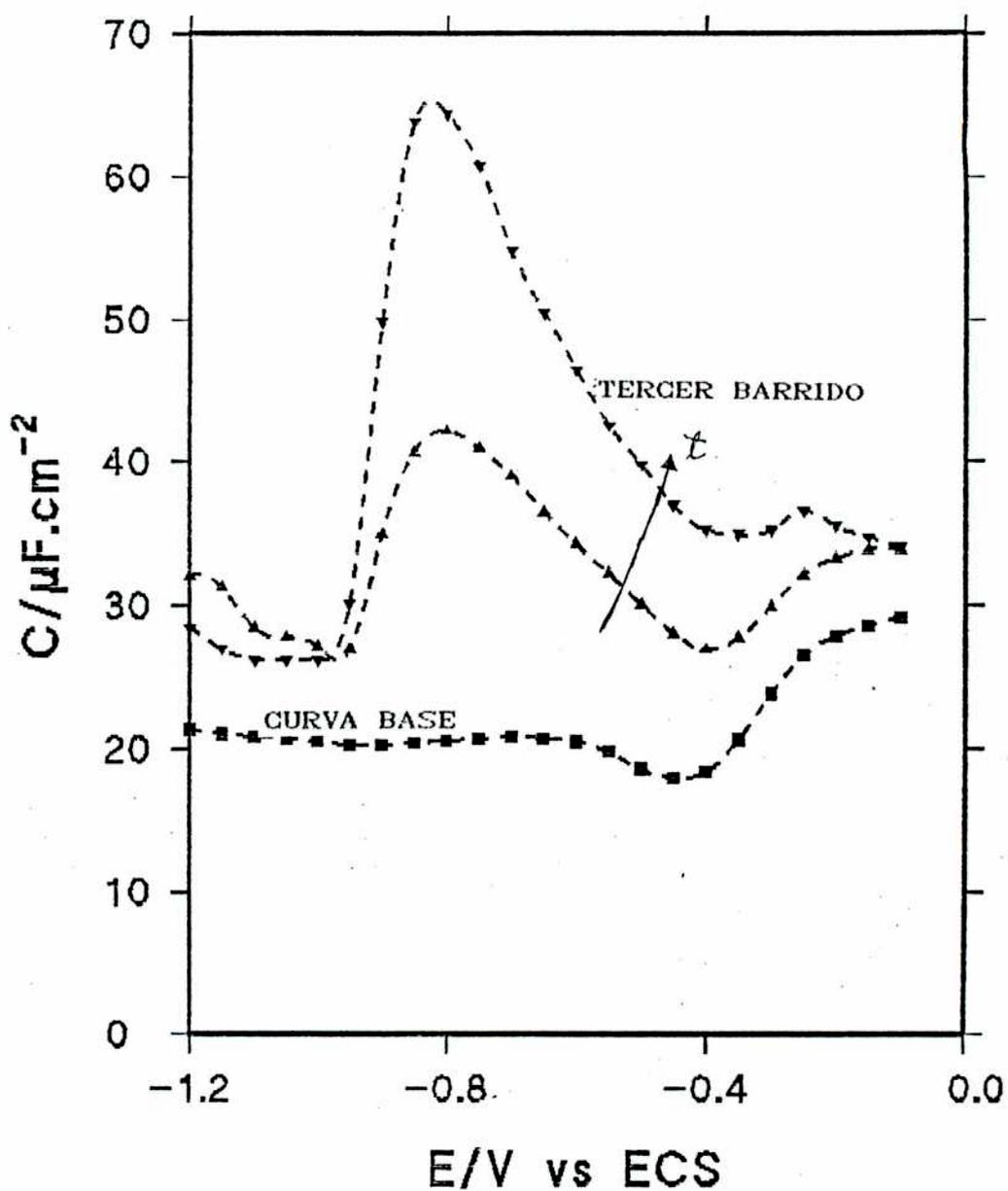


Figura IV.8 Evolución de las medidas capacitivas en el tiempo.

■ curva base ▲ primer barrido ▼ tercer barrido

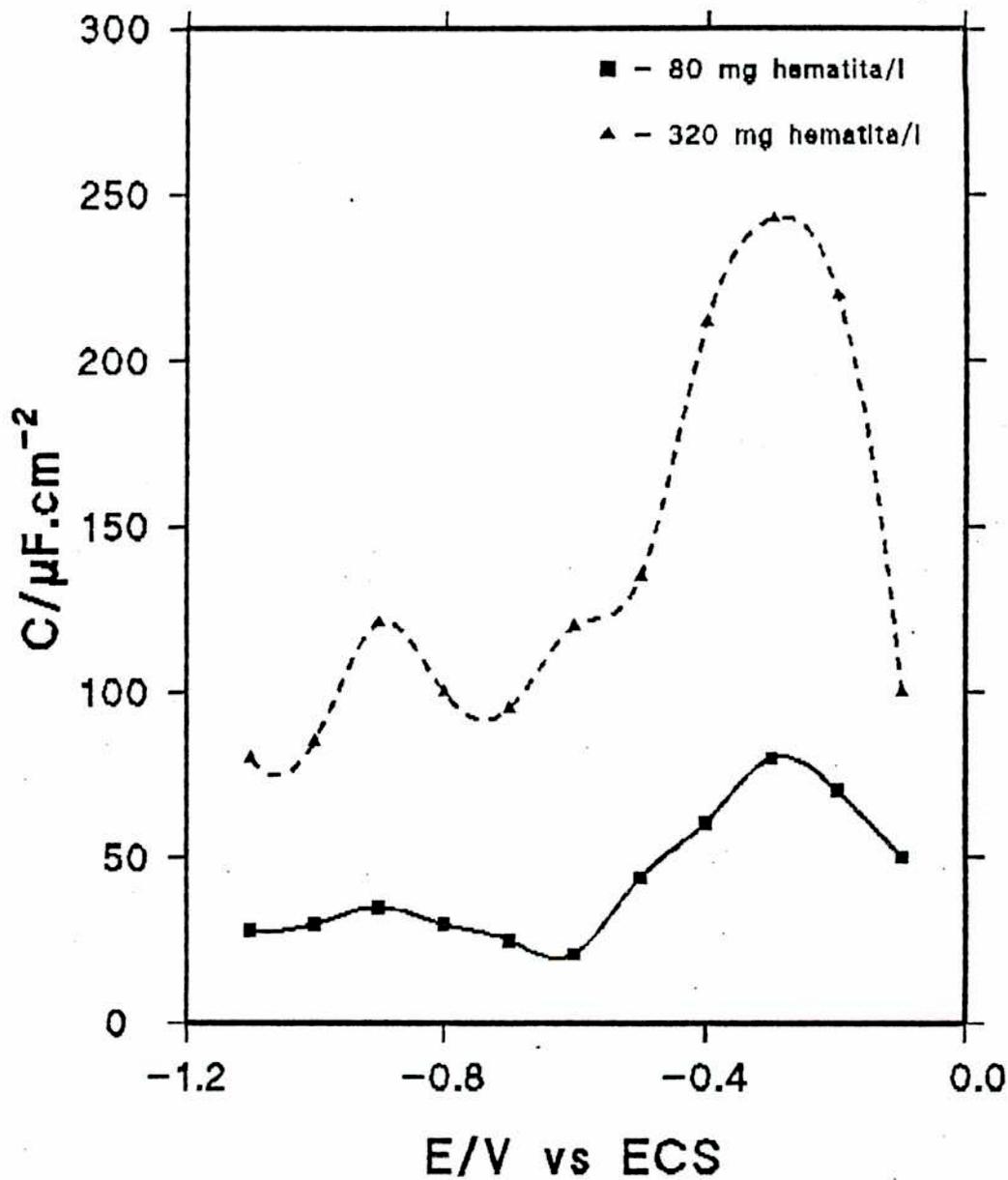


Figura IV.9 a. Capacidad versus potencial con coloide a pH = 2.0. Hg/NaClO₄ 0,01 M; f = 20 Hz; δV = 10 mV; 10 mV/s

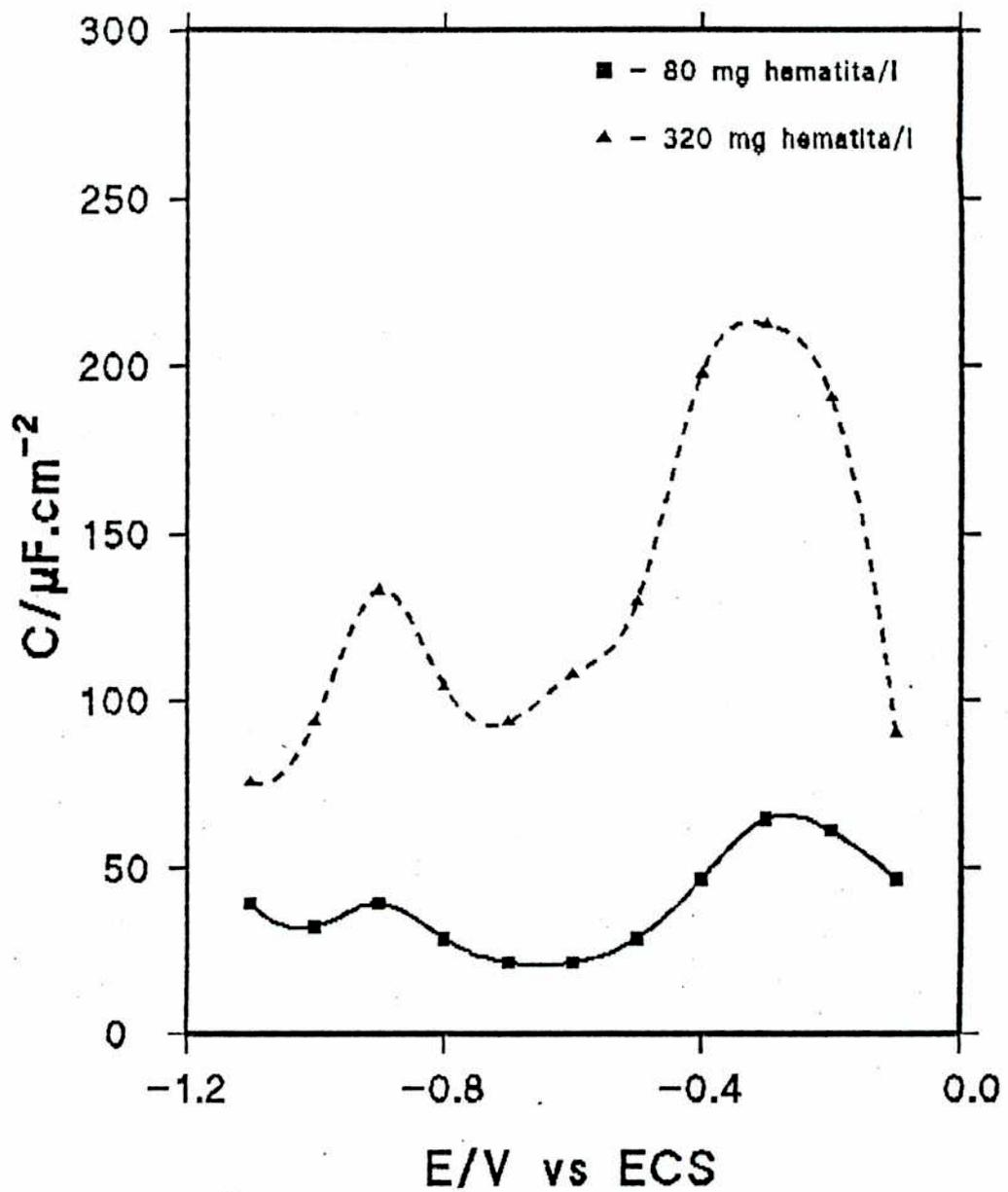


Figura IV.9 b. Capacidad versus potencial con coloide a pH = 3.0; las restantes condiciones son como en la fig. IV.9a

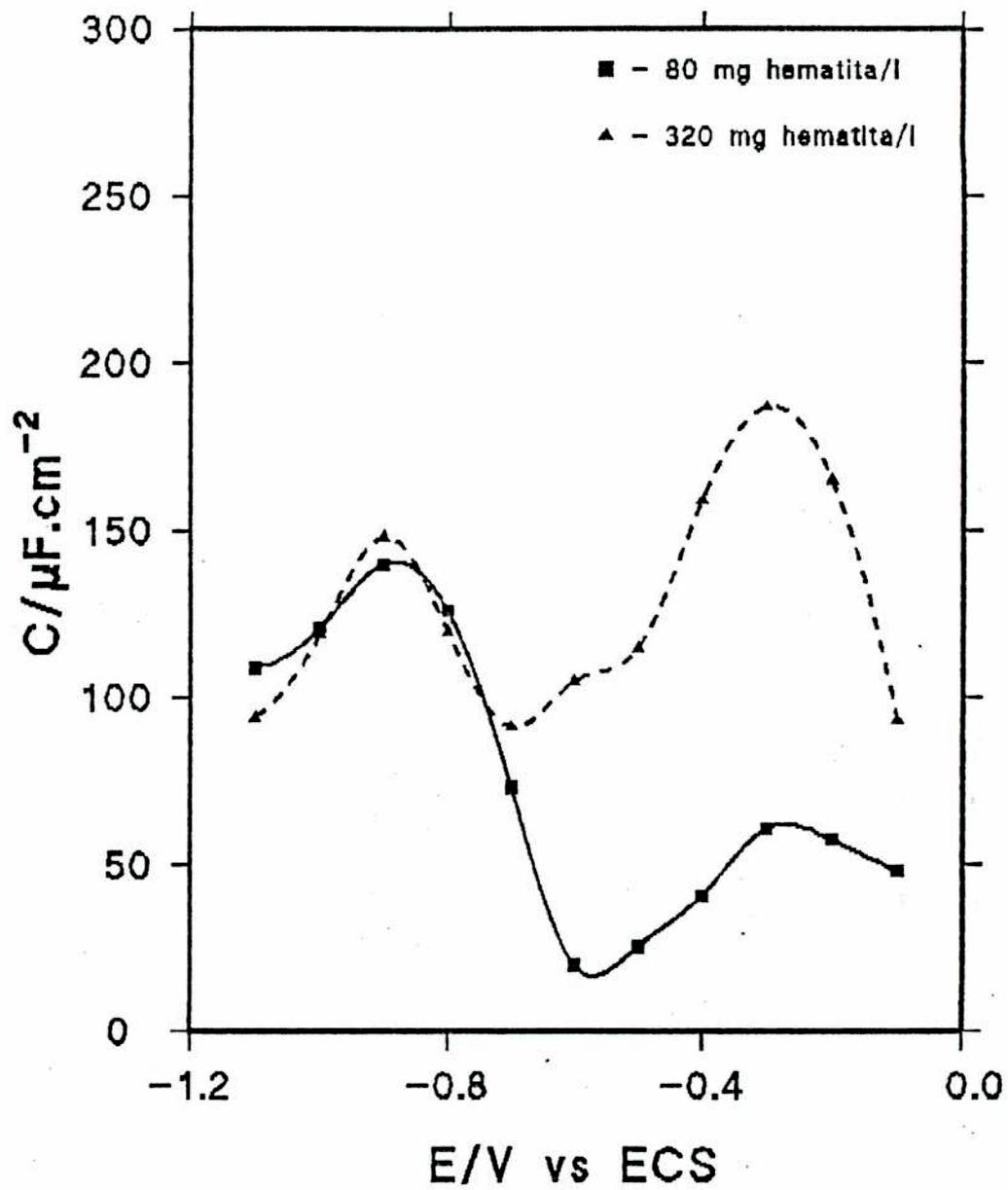


Figura IV.9 c. Capacidad versus potencial con coloide a pH = 4.0; las restantes condiciones son como en la fig. IV.9a

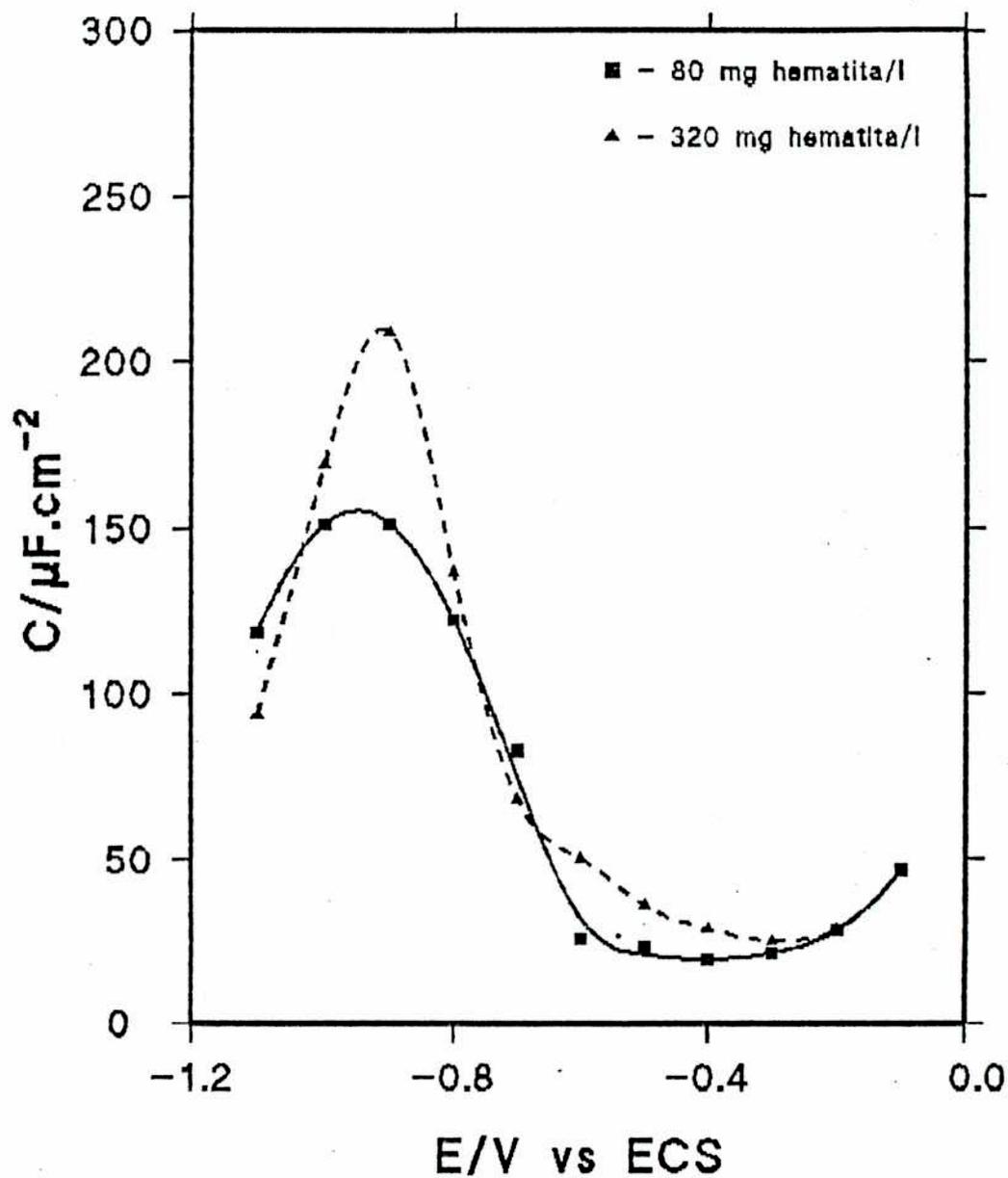


Figura IV.9 d. Capacidad versus potencial con coloide a pH = 5.0; las restantes condiciones son como en la fig. IV.9a

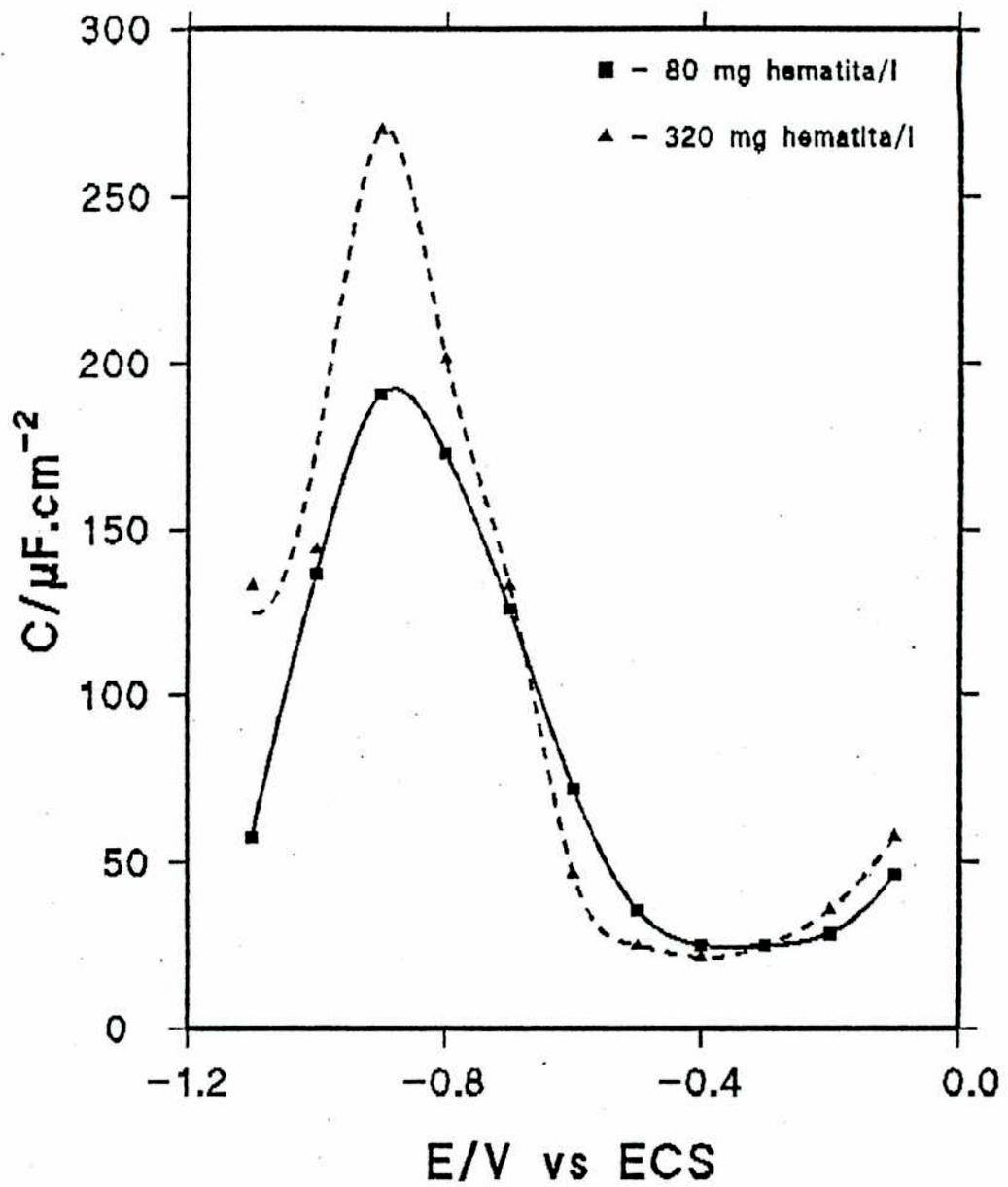


Figura IV.9 e. Capacidad versus potencial con coloide a pH = 8.0; las restantes condiciones son como en la fig. IV.9a.

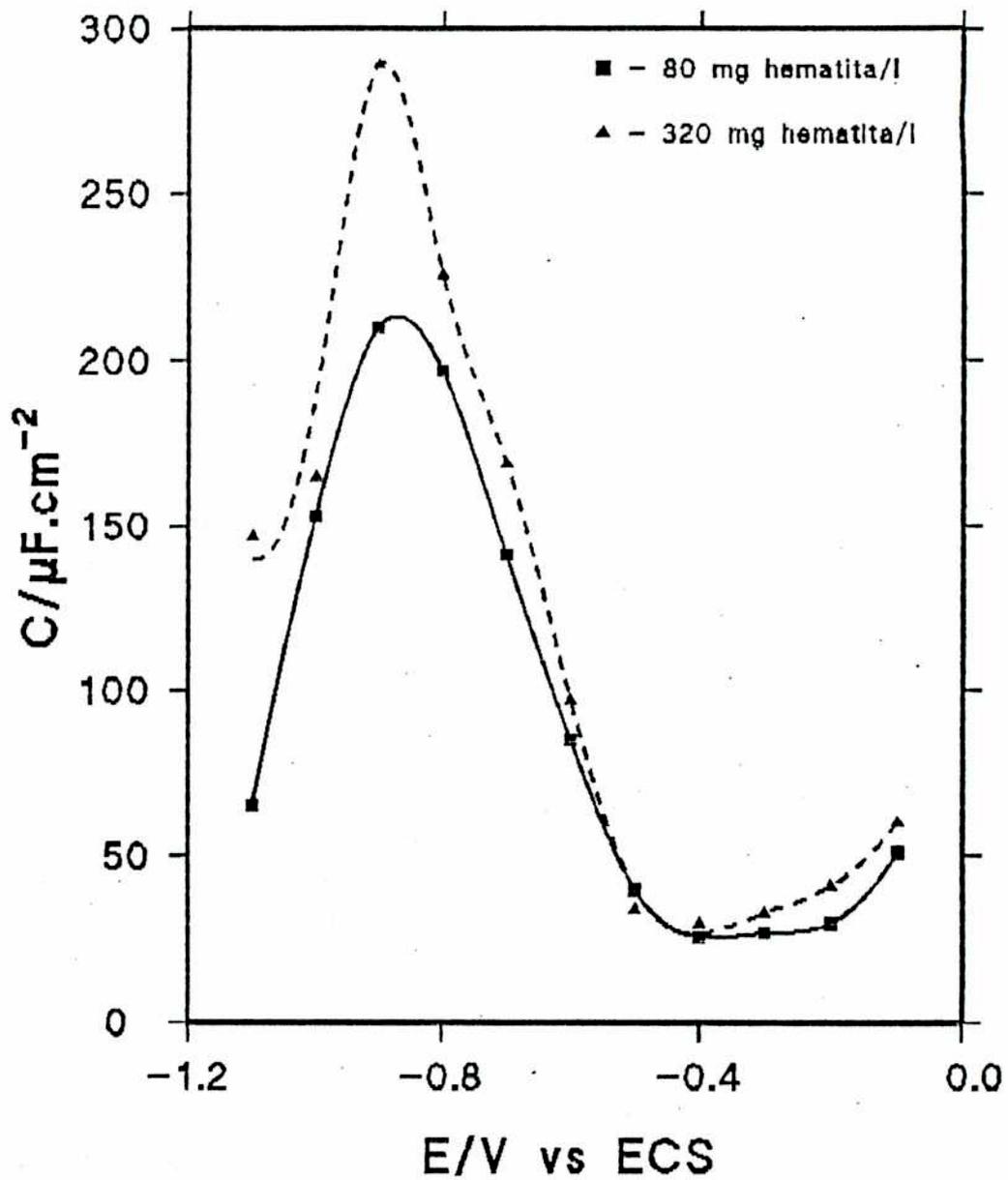


Figura IV.9 f. Capacidad versus potencial con coloide a pH =10.0; las restantes condiciones son como en la fig. IV.9a.

IV.4.2 Influencia de la fuerza iónica

Se midieron las curvas de capacidad a pH = 5,0 y 80 mg/l de coloide, con concentraciones de NaClO_4 de 0,002; 0,004; 0,008; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08 y 0,1 M.

Como se observa en la figura IV.10, el máximo capacitivo ubicado a -0,9 V aumenta con la fuerza iónica, indicando una mayor adherencia de coloide en acuerdo con la teoría de heterocoagulación.

IV.4.3 Influencia del anion

Con el objeto de observar la influencia de un anión que se adsorbe específicamente se reemplazó el NaClO_4 por KI 0,01 M. La figura IV.11 muestra la superposición de las curvas realizadas con NaClO_4 0,01 M y KI 0,01 M, ambas con 320 mg/l de hematita a 20 Hz, junto con la de KI 0,01 M sin hematita (Sosa, 1980). Resulta notable la similitud entre las dos curvas con KI, aunque en presencia de hematita es algo superior. Por otro lado, al usar perclorato, la forma es muy diferente a su base y la capacidad en la zona del máximo catódico es notablemente más alta.

El uso de NaNO_3 como electrolito soporte (el NO_3^- se adsorbe débilmente), figura IV.12, da resultados que difieren poco del caso del NaClO_4 .

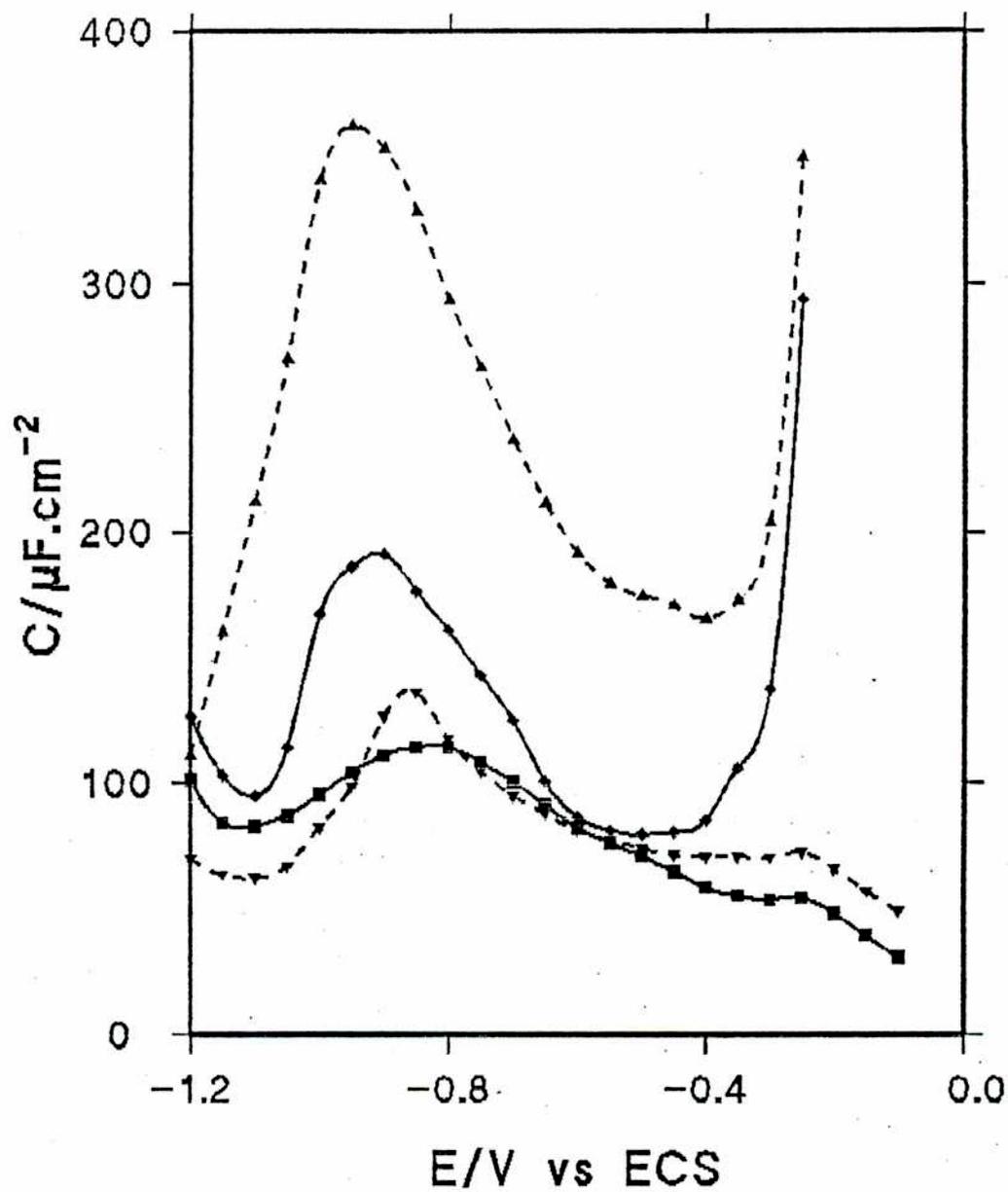


Figura IV.10 Influencia de la fuerza iónica en las medidas capacitivas en NaClO_4 : \blacksquare 0.002 M, \blacktriangledown 0.004 M, \bullet 0.02 M, \blacktriangle 0.08 M. 80 mg/l; $f = 20$ Hz; $\delta V = 10$ mV.

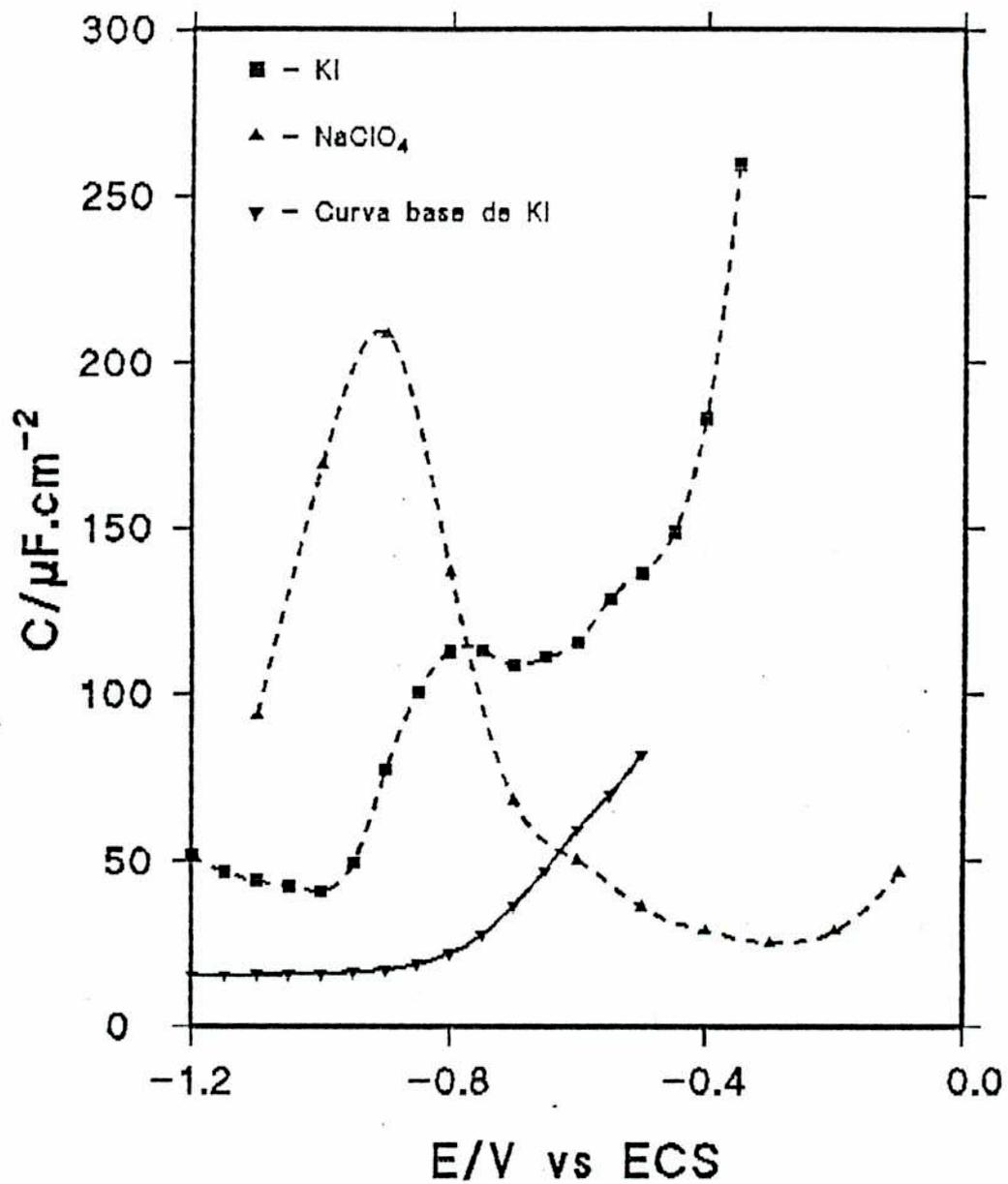


Figura IV.11 Comparación de curvas de capacidad con KI y NaClO₄.
 320 mg/l ; f = 20 Hz; δV = 10 mV.

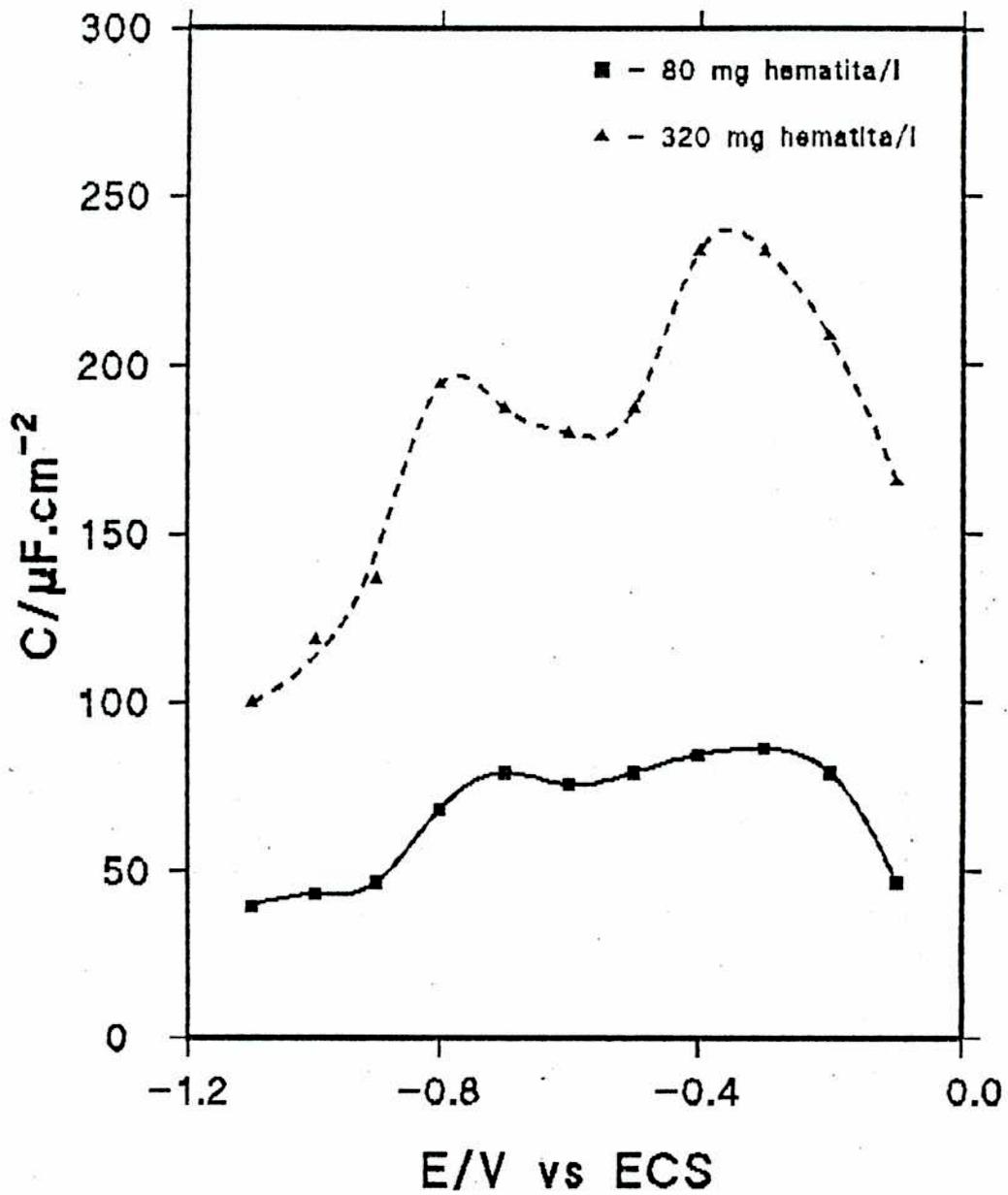


Figura IV.12 a. Capacidad versus potencial con coloide a pH = 3.0 en solución de NaNO_3 0.01 M. $f = 20$ Hz; $\delta V = 10$ mV.

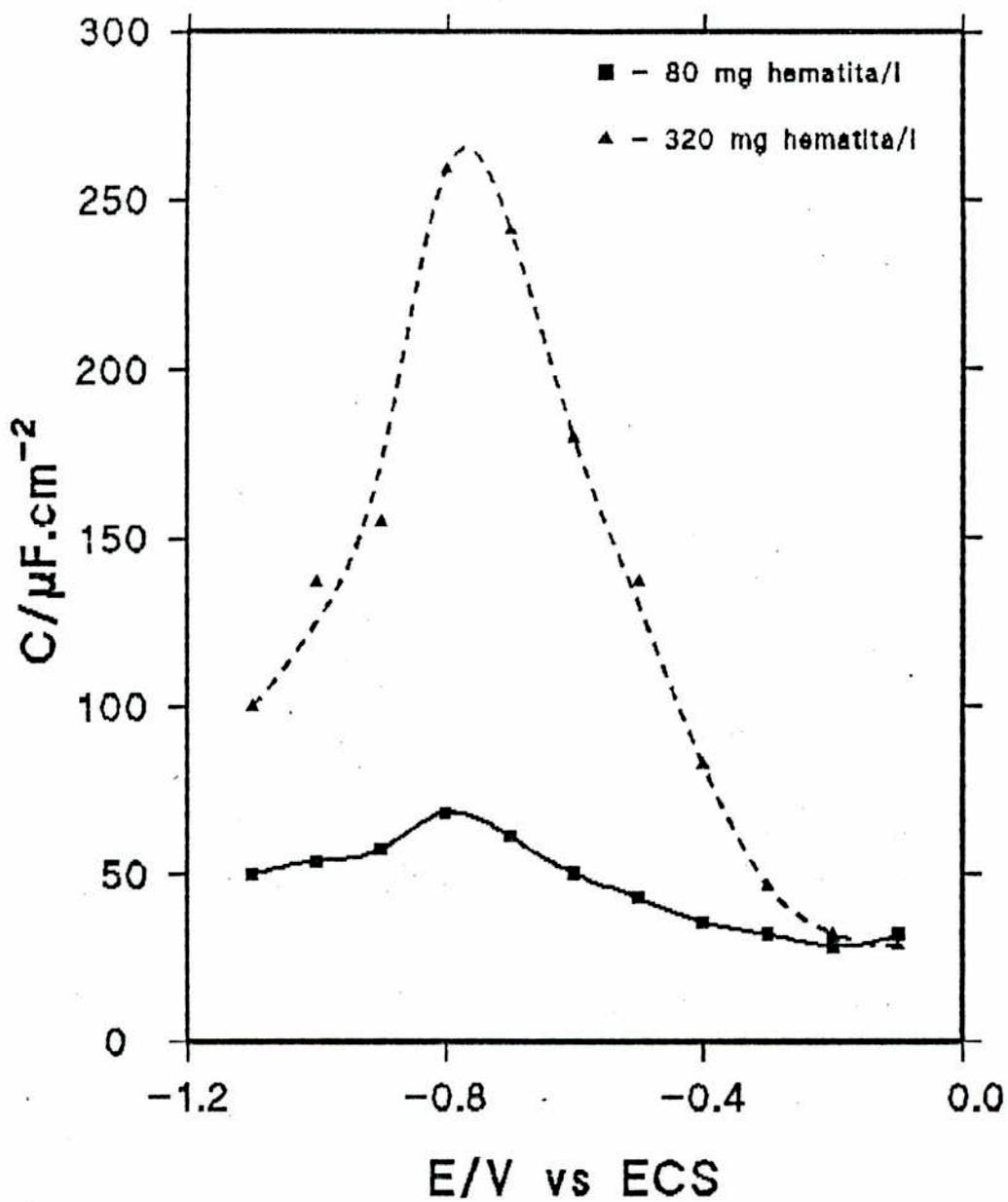


Figura IV.12 b Capacidad versus potencial con coloide a pH = 5.0
 en solución de NaNO_3 0.01 M. $f = 20$ Hz; $\delta V = 10$ mV.

IV.4.4 Influencia de la frecuencia

Con el objeto de buscar un circuito eléctrico equivalente que permita modelar la respuesta en corriente alterna, se realizaron experiencias para observar la influencia de la frecuencia; se trabajó con NaClO_4 0,01 M, 80 mg/l de hematita y las frecuencias de: 20, 80, 200, 400, 700, 1000, 2000, 5000, 10000 y 20000 Hz; a esta última frecuencia se midió también con 320 mg/l de hematita; la modulación fue de 10 mV eficaces. Como se observa en la figura IV.13, al aumentar la frecuencia, las curvas de capacidad disminuyen.

IV.4.5 Influencia de la concentración de hematita

Se estudió el comportamiento del sistema a $\text{pH} = 5,0$ en NaClO_4 0,01 M a las concentraciones de coloide de 80, 120, 200, 320, 500 y 800 mg/l. Los resultados (figura IV.14) muestran un aumento de la capacidad con la concentración (como ya se vió en IV.1) indicando un aumento en la adherencia.

IV.4.6 Medidas con el electrodo totalmente cubierto.

Por otro lado, e intentando buscar similitud entre la adherencia de coloides y la adsorción de sustancias orgánicas, se realizaron medidas capacitivas con el electrodo totalmente cubierto con hematita (figura IV.15) a 20 Hz en NaClO_4 0,01 M y a $\text{pH} = 5,0$. En este caso se cubrió el electrodo manualmente con una capa de hematita antes de poner la solución en la celda, para asegurar que estuviese totalmente cubierto. Los resultados resultaron ser levemente superiores a los obtenidos con la más alta concentración de hematita (800 mg/l).

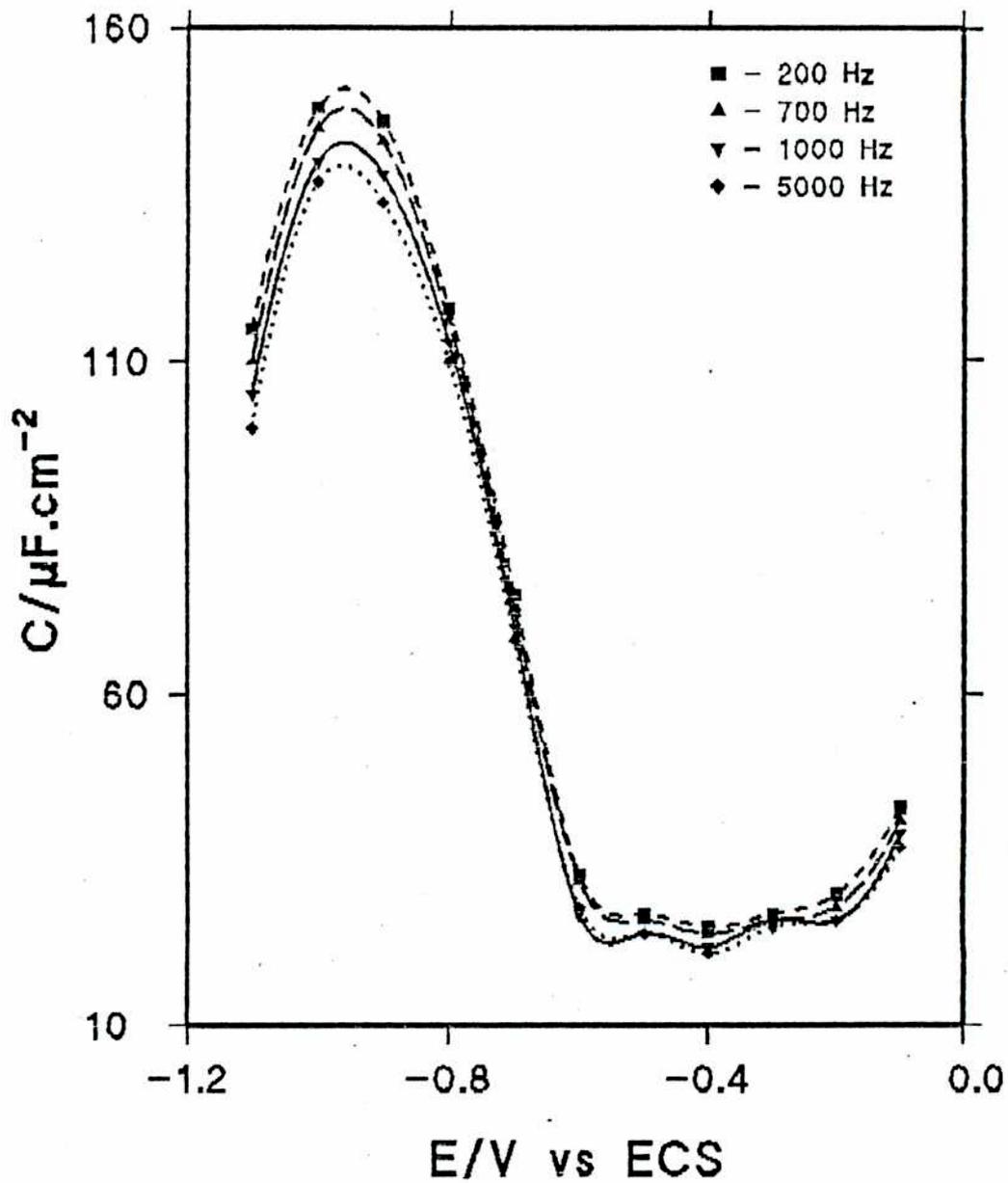


Figura IV.13 Variación de las medidas capacitivas con la frecuencia. 80 mg/l de hematita en NaClO_4 0,01 M

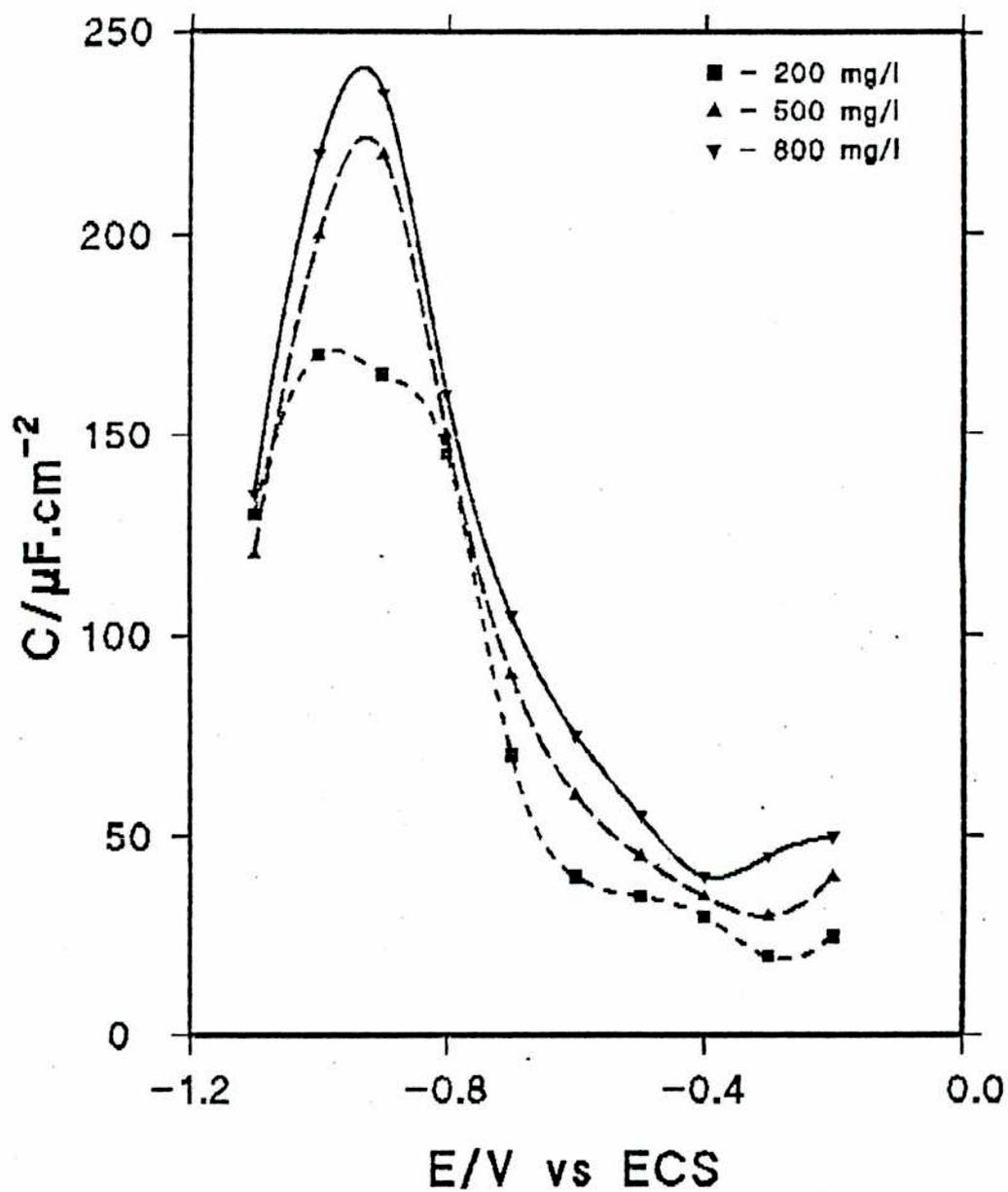


Figura IV.14 Variación de las medidas capacitivas con la concentración de hematita. NaClO_4 0,01 M; $f = 20$ Hz.

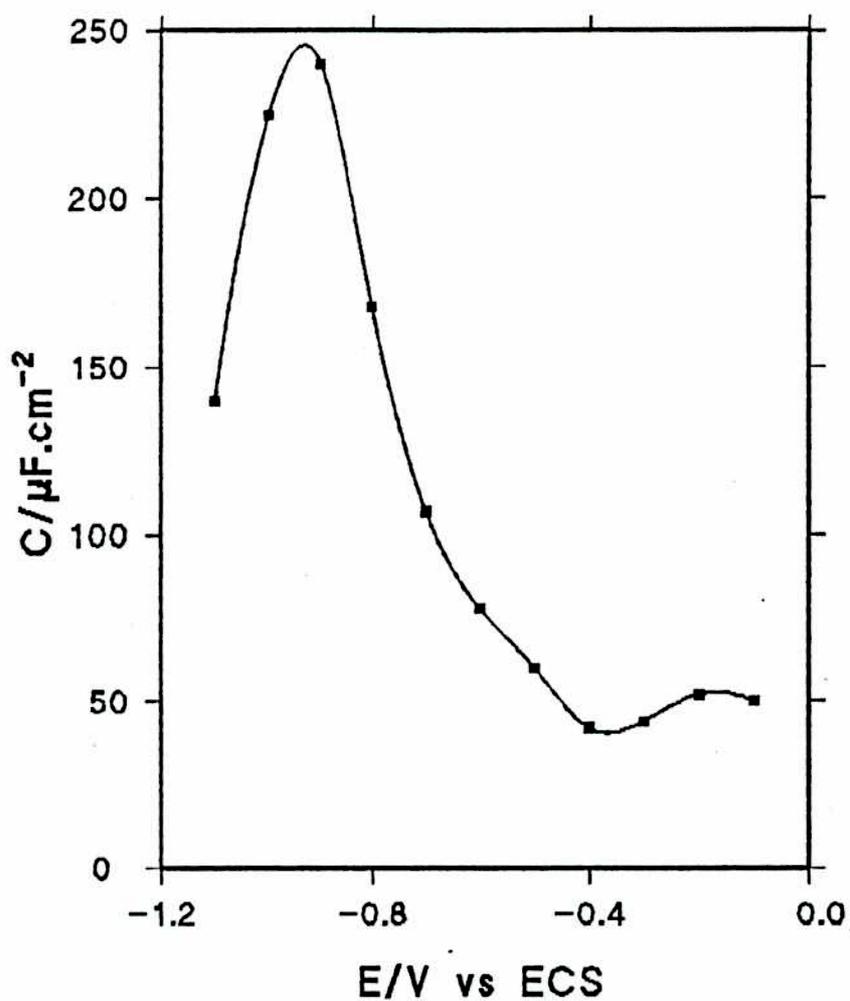


Figura IV.15 Medidas capacitivas con el electrodo totalmente cubierto. NaClO_4 0,01 M, $f = 20$ Hz, $\delta V = 10$ mV.
pH = 5

CAPITULO V

DISCUSION

De los resultados experimentales expuestos en los capítulos III y IV, surge que la interacción de la hematita con mercurio y plata es un fenómeno bastante complejo. A continuación se anallzan los resultados tratando de explicar las causas que originan el comportamiento observado.

V.1 INCREMENTO DE CAPACIDAD EN PRESENCIA DE HEMATITA

Como se dijo, tanto en plata como en mercurio (secciones III.2.2 y IV.4.1) la capacidad de la interfase en presencia de hematita adherida resultó notablemente mayor respecto de la medida en ausencia de coloide. Desde un punto de vista elemental, la capacidad de la interfase podría considerarse como un condensador plano:

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi h} \quad (V.1)$$

Dado que en este caso no hay razón para suponer que h disminuya cuando hay partículas adheridas, la explicación del fenómeno observado podría ser un aumento de la constante dieléctrica del medio. Por lo tanto, conviene comenzar por investigar el estado del conocimiento sobre el comportamiento dieléctrico de suspensiones coloidales. Desde hace ya tiempo es conocido el fenómeno de la conductancia superficial. Este es un aumento en la conductividad de una solución debido a la presencia de partículas coloidales. Este cambio es consecuencia del establecimiento de una doble capa alrededor de las

partículas coloidales. que causan un cambio en la concentración iónica en esa región. En soluciones de baja fuerza iónica, en las cuales los efectos de la doble capa difusa son más importantes, este fenómeno es lo suficientemente importante como para ser detectado experimentalmente (Bikerman, 1981). La constante dieléctrica ϵ de un medio conductor se describe en términos de sus componentes real e imaginaria :

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$$

donde ϵ'' está relacionada con la conductividad.

Por otro lado, también es sabido desde principios de siglo que la constante dieléctrica aparente de suspensiones es mayor que la del solvente puro. En particular este aumento es directamente proporcional a la fracción en volumen del coloide (Paul Becher, 1972). Este comportamiento fue explicado por un incremento de la corriente de pérdidas en el medio dieléctrico (Fricke y Curtis, 1937). Para ello se extendió a conductividades complejas el tratamiento de Maxwell - Wagner para la conductividad de una dispersión de esferas en un medio de distinta conductividad. Además de las contribuciones conocidas de polarización por orientación, electrónica y atómica (Anderson, 1964), en una dispersión opera, como ya se dijo, la acumulación de cargas en las regiones interfaciales, llamada también polarización interfacial (Hanai, 1960). Este mecanismo de polarización fue introducido en el modelo de Maxwell - Wagner considerando una región de constante dieléctrica diferente alrededor de las partículas coloidales (por supuesto que los parámetros deben ser determinados ajustando los resultados experimentales). Schawn y colaboradores (1962), luego de un análisis muy cuidadoso concluyen que el modelo de Maxwell - Wagner no alcanza a explicar las variaciones observadas en la

constante dieléctrica, sino que deben incluir una impedancia compleja dependiente de la frecuencia en la región interfacial alrededor de cada partícula.

Esta breve discusión sobre las propiedades dieléctricas de suspensiones pone de manifiesto que la doble capa de las partículas deben contribuir al comportamiento capacitivo de éstos aún cuando estén adheridas.

Por otro lado, los valores de capacidad diferencial mostrados en los capítulos anteriores están basados en la consideración de un circuito equivalente serie, con la capacidad de la doble capa en serie con la resistencia de la solución, tal como es costumbre utilizar para interfases idealmente polarizables (Grahame, 1947).

Teniendo en cuenta los resultados comentados para la constante dieléctrica de suspensiones, que incluyen sistemas de óxidos coloidales, es posible que el circuito equivalente requerido para interpretar nuestros resultados experimentales deba ser más complejo que un simple circuito en serie e incluir, entre otras cosas, la impedancia compleja superficial de la interfase coloide / solución. Por otro lado, de los resultados expuestos en los capítulos anteriores surgen evidencias que sugieren ciertas similitudes entre la interfase mercurio / hematita / solución y el comportamiento de la adsorción de compuestos orgánicos. Por este motivo postergaremos por el momento la consideración del circuito equivalente de la interfase y trataremos seguidamente este punto.

V.2 RELACION ENTRE CONTEOS Y MEDIDAS CAPACITIVAS EN HG

En la sección IV.1 pudo constatararse que existe una relación lineal entre el aumento de capacidad en presencia de coloide

adherido en la solución y el número de partículas adheridas sobre el metal (θ , lo que es equivalente, su cubrimiento θ). Esto es similar a lo que ocurre con la adsorción de compuestos orgánicos que se interpreta a través de un modelo de condensadores en paralelo, uno representando la fracción cubierta por el compuesto orgánico (aquí el coloide), y otro correspondiente a la fracción libre. Sencillas consideraciones electrostáticas (Damaskin, Petrii y Batrakov, 1971) conducen a una expresión que vincula la carga del electrodo, σ , a un dado cubrimiento, θ , con σ_1 , la carga del electrodo a cubrimiento nulo y σ_c , la carga del electrodo totalmente cubierto:

$$\sigma = \sigma_1(1 - \theta) + \sigma_c\theta = \sigma_1 + (\sigma_c - \sigma_1)\theta \quad (V.2)$$

Derivando respecto del potencial se encuentra la capacidad diferencial ($C = \partial\sigma/\partial E$):

$$C = C_1 + (C_c - C_1)\theta + (\sigma_c - \sigma_1)\frac{\partial\theta}{\partial E} \quad (V.3)$$

o sea que la variación de capacidad resulta:

$$\Delta C = C - C_1 = (C_c - C_1)\theta + (\sigma_c - \sigma_1)\frac{\partial\theta}{\partial E} \quad (V.4)$$

Esta expresión conduce a una relación lineal entre ΔC y θ dependiente de C_c y C_1 y ordenada al origen $(\sigma_c - \sigma_1).d\theta/dE$. La figura V.1 muestra que los valores de variación de capacidad siguen una relación como la V.4 con ordenada al origen negativa, aunque debe señalarse que la pendiente no depende apreciablemente del potencial ni del pH, razón por la cual se agruparon todos los datos experimentales para linealizar (en esta figura se repiten los datos de la IV.1, sin discriminar por pH ni potencial, y se agregan las medidas a 20 kHz).

Generalmente ocurre, en la adsorción de compuestos orgánicos, que el segundo término es despreciable en un rango de

potenciales relativamente amplio. En nuestro caso la ordenada al origen negativa podría atribuirse a que el efecto del segundo término en la ecuación V.4 no es despreciable. Sin embargo su análisis resulta complicado pues como puede verse en la figura IV.9 el signo de $\partial\theta/\partial E$ varía considerablemente al cambiar el potencial y por otra parte no es posible hacer predicciones acerca de σ_c . Cabe destacar que, como en nuestro caso, la capacidad para la adsorción de compuestos orgánicos depende de la frecuencia y el análisis correspondiente a las ecuaciones V.2 a V.4 es estrictamente válido para valores extrapolados a frecuencia cero. Los valores mostrados en la figura V.1 corresponden a frecuencias de 20 Hz y 20 kHz. Se puede concluir que este modelo no es del todo satisfactorio para explicar el comportamiento observado. De todas maneras, la relación lineal existe y por lo tanto se intentará hallar un circuito equivalente que pueda predecir tal relación.

V.3 CIRCUITO EQUIVALENTE DE LA INTERFASE EN PRESENCIA DE COLOIDE

Sobre la base de las consideraciones anteriores, es posible establecer ahora un modelo eléctrico para la interfase metal / solución en presencia de hematita adherida. El modelo está basado en tres elementos (figura V.2); el primero considera la capacidad del electrodo descubierto (C_1). Este está en paralelo con otro condensador C_c correspondiente al electrodo totalmente cubierto con hematita; esta contribución es similar a la del punto V.2¹. En paralelo con ambos se considera la contribución

¹ Al decir "electrodo totalmente cubierto con hematita" se hace referencia al metal cubierto por una capa uniforme sin solución de continuidad, y no por una capa completa de partículas coloidales.

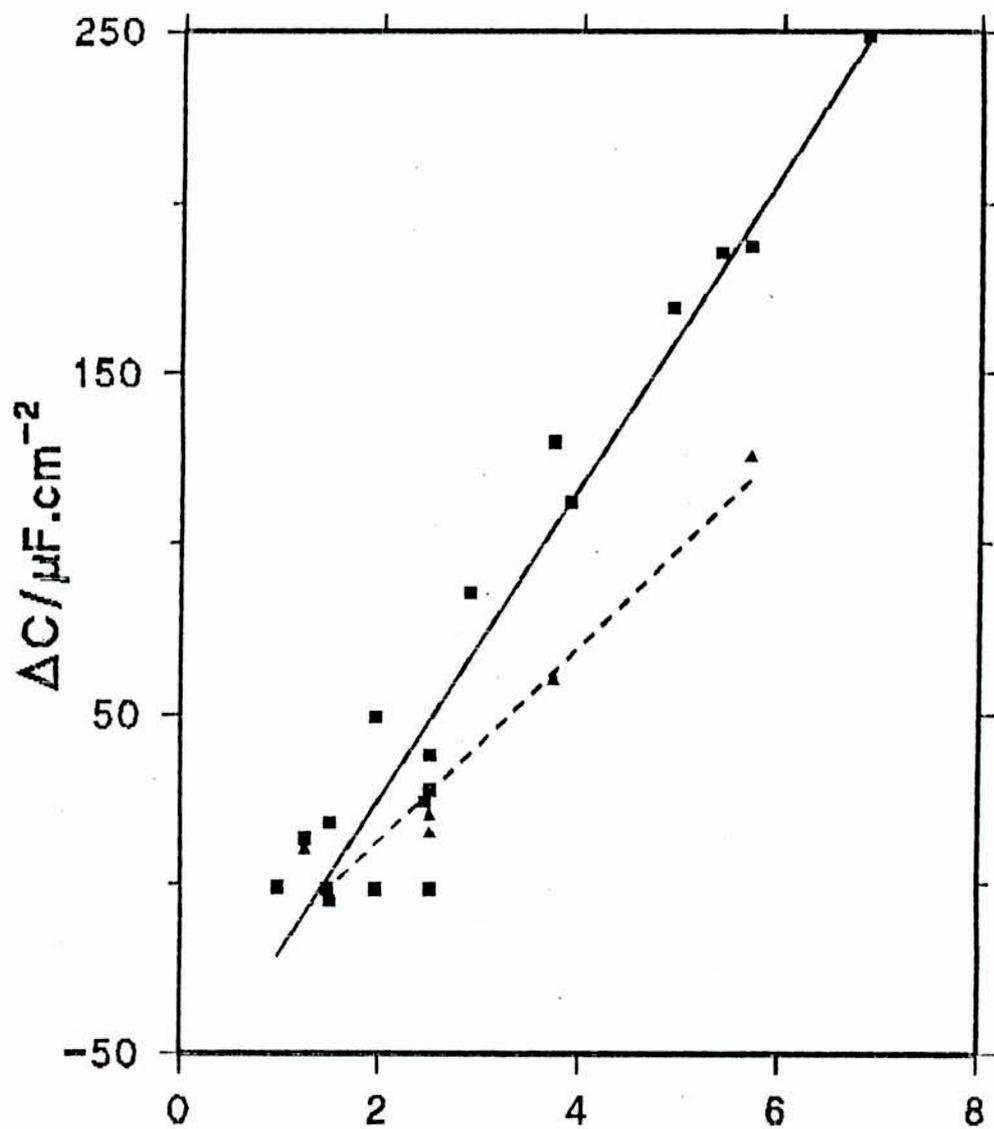


Figura V.1 Variación de capacidad versus número de partículas.
 (—) 20 Hz; (- -) 20kHz. 80 y 320 mg hematita/l; NaClO_4 0,01 M

de la impedancia a lo largo de la interfase hematita / solución. La introducción de este elemento surge de las consideraciones de Schwan y col. (1962) ya mencionadas acerca de la existencia de una impedancia superficial de las partículas coloidales; ésto lleva considerar la existencia de una resistencia R_x que es inversamente proporcional al cubrimiento θ , en razón de que las contribuciones individuales de las partículas adheridas aparecen

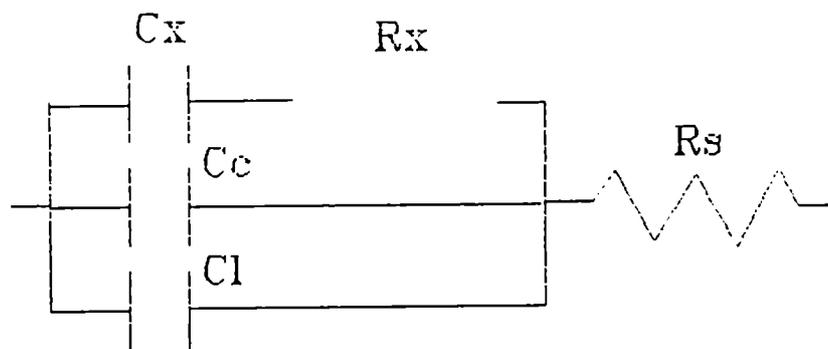


Figura V.2 Modelo de circuito equivalente para la interfase mercurio / hematita / solución.

como resistencias en paralelo, disminuyendo la resistencia total. En serie con la misma se incluye una capacidad C_x , ya que de lo contrario el circuito predeciría la existencia de una corriente continua (faradaica). Si bien los valores de estos elementos son difíciles de precisar y su introducción es un tanto arbitraria no hay dudas que estas contribuciones existen (Bikerman, 1981). Se considera, finalmente, que la solución contribuye con una resistencia óhmica R_s (figura V.2).

La impedancia total del circuito mostrado en V.2 es:

$$Z = R_s + Z_1 \quad (V.5)$$

donde Z es la impedancia total de la interfase y

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{X_C} + \frac{1}{R_x - j/\omega C_x} \quad (V.6)$$

con $X_C = -j/\omega(C_1 + C_c)$.

Recordando que los valores de capacidad fueron calculados suponiendo que $Z = R_{eq} - j/\omega C_{eq}$, se puede obtener C_{eq} (que es la capacidad representada en las figuras) en función de los componentes del modelo propuesto, llegándose finalmente a la siguiente expresión:

$$C_{eq} = \frac{a^2(1 + \omega^2\beta^2e^2) + \theta[2a(b + \beta + \omega^2\beta^2e^2b)] + \theta^2[(b + \beta)^2 + \omega^2\beta^2e^2b^2]}{a(1 + \omega^2\beta^2e^2) + \theta(b + \beta + \omega^2b\beta^2e^2)} \quad (V.7)$$

donde

$$\beta = C_x / \theta$$

$$e = R_x \theta$$

$$a = C_1$$

$$b = C_c - C_1$$

Si se estudia el comportamiento de la expresión V.7 en los límites de ω se llega a las siguientes expresiones:

a) Para $\omega \rightarrow 0$

$$C_{eq} = a + \theta(\beta + b) \quad (V.8)$$

b) Para $\omega \rightarrow \infty$

$$C_{eq} = a + \theta b \quad (V.9)$$

Como se mencionó en el capítulo IV, a 20 Hz se verificó linealidad entre C_{eq} y θ , lo que verificaría V.8; a 20 kHz también se observó linealidad (figura V.1), aunque con menor pendiente, lo cual está de acuerdo con la expresión V.9. Por otro lado, si en la zona de bajas frecuencias C_{eq} es

independiente de ω , se debe verificar que el logaritmo de la parte imaginaria de la impedancia, Z'' , de una recta en función del logaritmo de ω , ya que

$$Z'' = - 1/\omega C_{eq}$$

y

$$\log |Z''/\Omega| = -\log(\omega/\text{Hz}) - \log(C_{eq}/\text{F}) \quad (\text{V.10})$$

Como se muestra en la figura V.3 para una suspensión de hematita en NaClO_4 0,01 M, resulta una recta de pendiente aproximadamente igual a -1. Esto también se verifica para otro electrolito, KI 0,01 M (figura V.4). De los resultados señalados, se infiere que el modelo propuesto podría considerarse como una representación válida del comportamiento eléctrico de la interfase mercurio / hematita/ solución.

V.4 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL COLOIDE

Como puede observarse en la figura V.5, la capacidad aumenta con la concentración de coloide tendiendo en forma asintótica al valor obtenido con el electrodo totalmente cubierto de coloide. Esto indica una tendencia al valor de saturación en la capacidad, lo cual significa que, o bien la adherencia ocurre en monocapa o bien las medidas capacitivas son solamente sensibles a la primera capa de depósito. Dado que ΔC es proporcional a θ , esto implica la existencia de una isoterma; debe recalcar que las medidas se hicieron siempre a un tiempo tal que no se observaban variaciones apreciable de C con el tiempo. Esta isoterma debe ser compleja ya que los puntos experimentales no verifican ni Langmuir ni Frumkin.

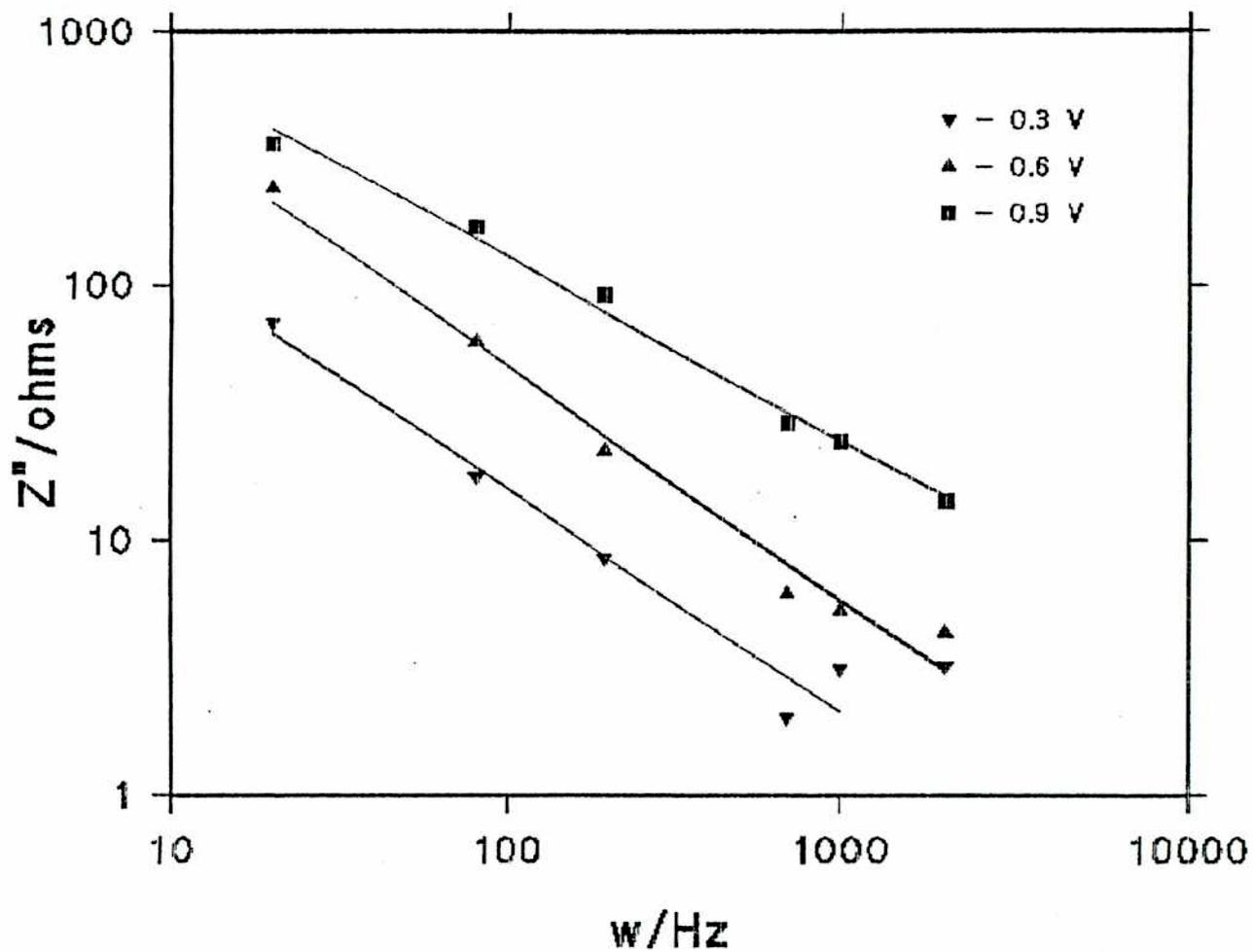


Figura V.3 Logaritmo de Z'' vs. logaritmo de ω para hematita en NaClO_4 0,01 M

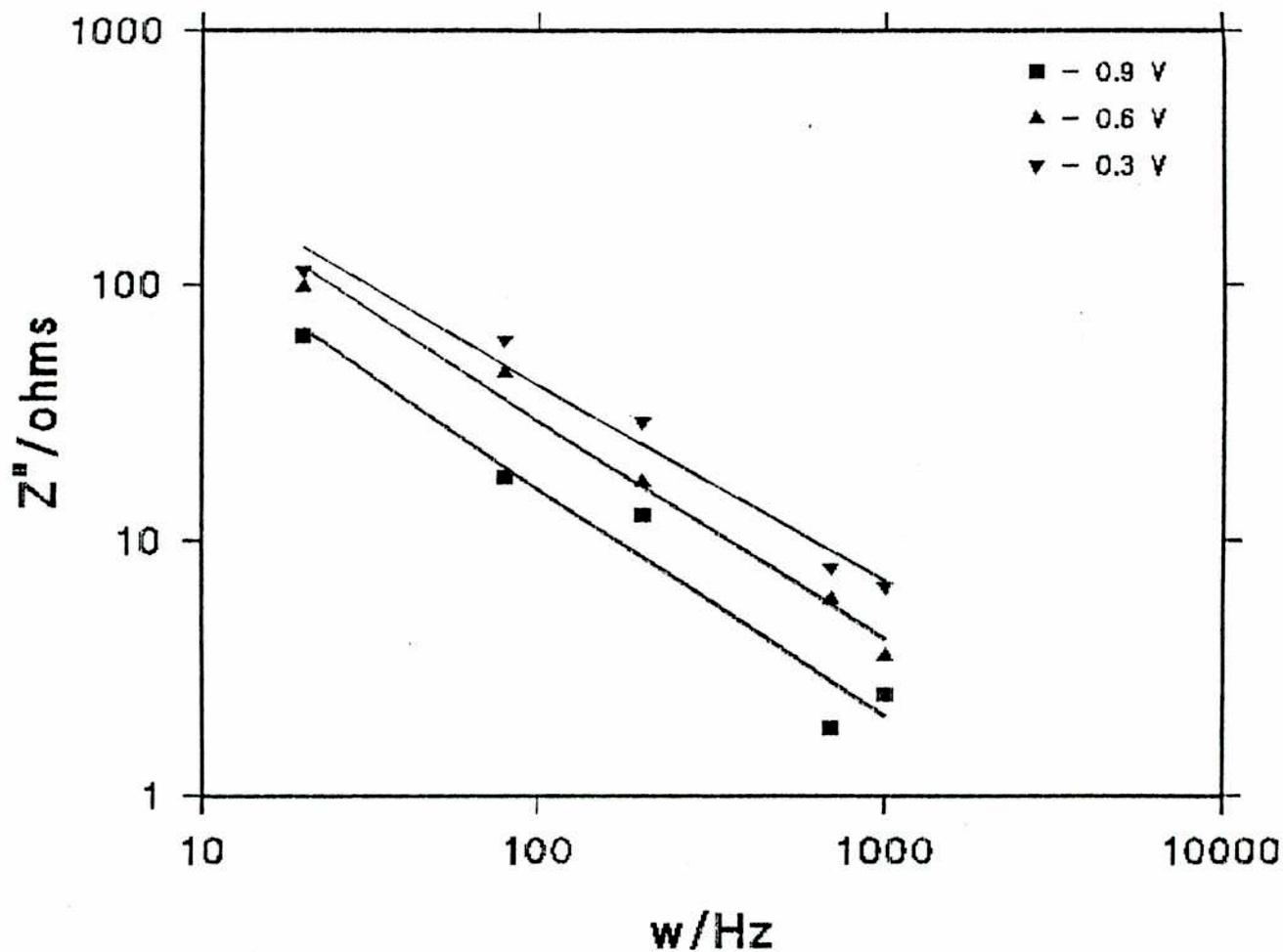


Figura V.4 Logaritmo de Z'' vs. logaritmo de ω para hematita en KI 0,01 M

V.5 INFLUENCIA DEL pH Y DEL POTENCIAL

Los valores de los conteos y de la capacidad diferencial indican que existe adherencia en todo el rango de potenciales estudiados. Existen dos zonas de potencial (- 0,3 y -0,9 V vs ECS) que presentan máximos de adherencia y sus magnitudes dependen fuertemente del pH. Considerando los potenciales de dichos máximos anódico y catódico (respecto del E_{zc}) y representando la capacidad (o bien el número de partículas adheridas) a dichos potenciales en función del pH, (figura V.6) se observa que hay una transición en el rango de pH de 3 a 5. Este rango resulta sorprendente teniendo en cuenta que el punto isoeléctrico (o potencial de carga neta cero) está alrededor de $pH = 7,0$.

Observando la figura IV.9, se aprecia que los resultados obtenidos no responden a lo que cabría esperar de acuerdo a la teoría de heterocoagulación (capítulo I) considerando las distintas combinaciones de signos de ambas superficies. Por otra parte, teniendo en cuenta los resultados de la sección IV.4.2 donde se ve que a medida que aumenta la fuerza iónica también aumenta la adherencia, puede inferirse que las fuerzas dispersivas son de carácter atractivo ($A > 0$).

La teoría de heterocoagulación desarrollada para potencial de ambas superficies constantes (sección I.2.4.b) predice que habría adhesión en la zona catódica (respecto del E_{zc} del metal²) a $pH < 7,0$ y que también la habría a $pH > 7,0$ en la zona anódica (siempre respecto del E_{zc}); podría también esperársela a $pH = 8,0$ en la parte catódica si se considera que el pH varía en

² El potencial de carga cero del mercurio es cercano a -0,6 V vs ECS en $NaClO_4$ 0,01 M.

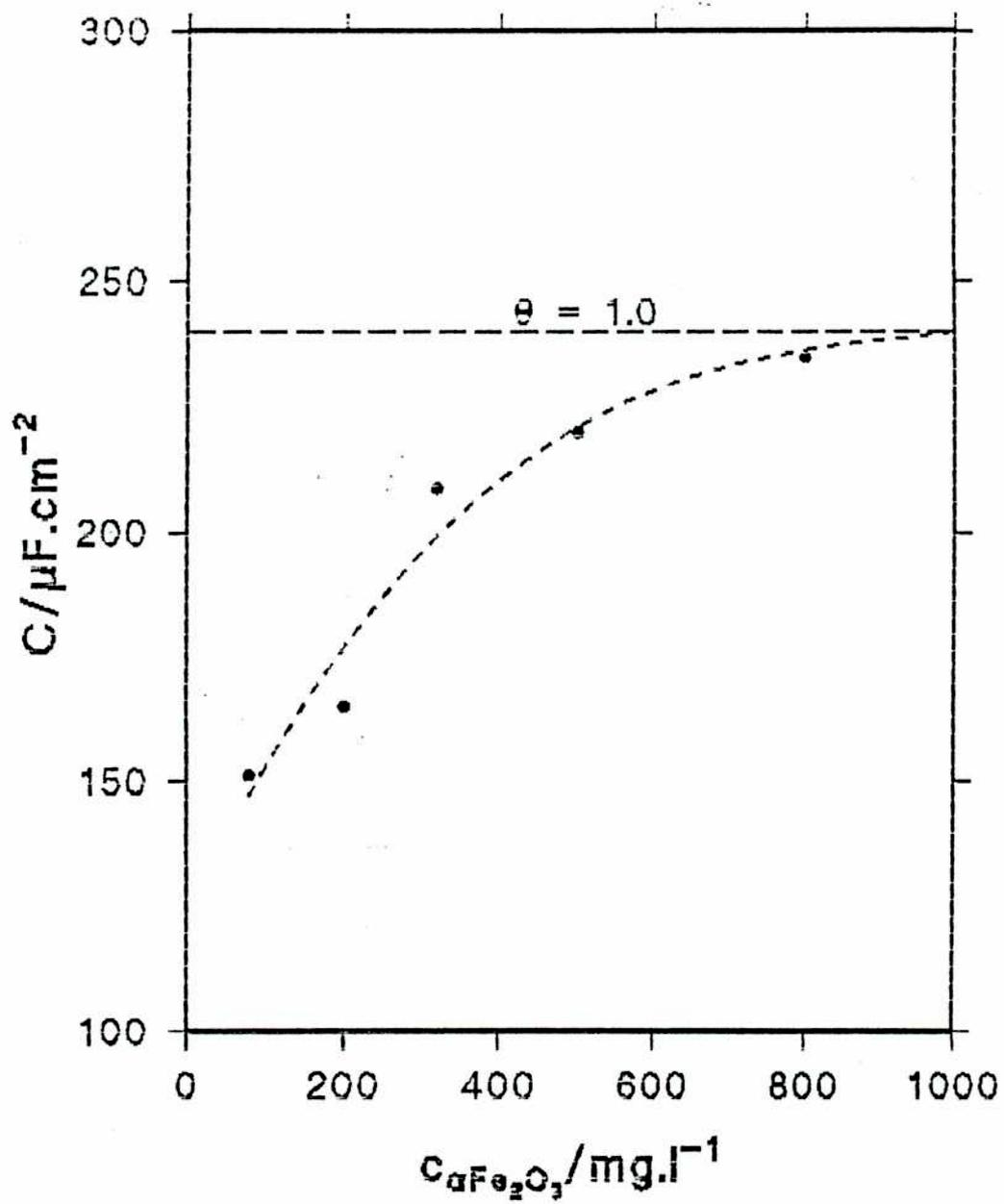


Figura V.5 Capacidad de la interfase en función de la concentración de hematita en solución

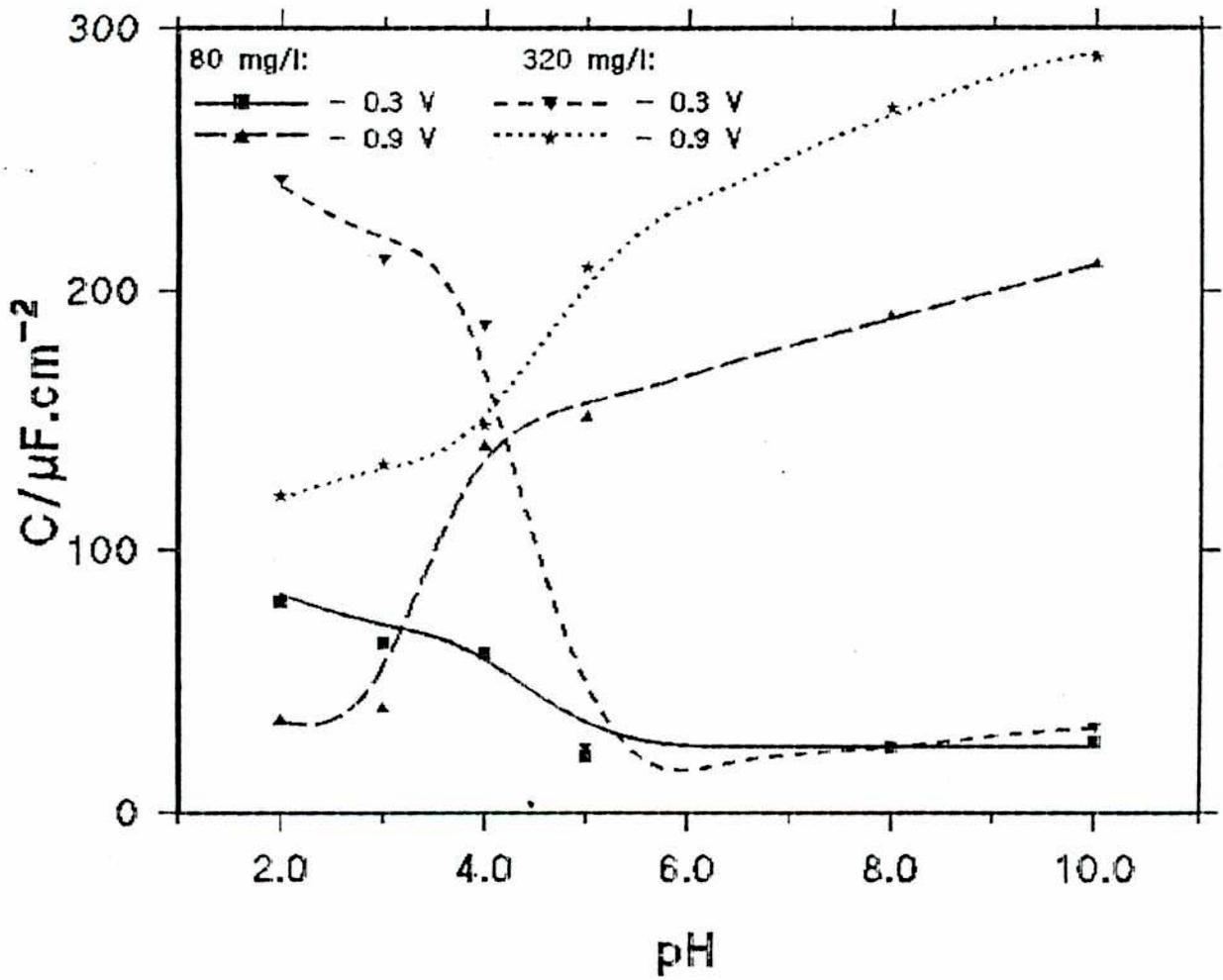


Figura V.6 Capacidad en función del pH a distintas concentraciones y potenciales.

las cercanías del metal de acuerdo con las variaciones del potencial. Los resultados experimentales muestran (figura IV.9) que en las zonas catódicas hay adherencia a todos los pHs estudiados, y en la anódica solamente a $\text{pH} \leq 4,0$. Además, en todos los casos se presentan picos de adhesión lo cual no es predicho por la teoría. Lo que cabría esperar es que hubiese un cierto potencial umbral a partir del cual tuviese lugar una adherencia creciente (o más rápida, pero midiendo a tiempos constantes de todas formas debería verse como un incremento constante en el número de partículas).

La teoría tomada a cargas superficiales constantes justificaría los descensos de los picos en los extremos catódicos ya que, como fuera señalado en el capítulo I, cuando los signos de las cargas superficiales son diferentes y éstas difieren en módulo, ocurre repulsión a distancias cortas. Es interesante observar que cuando una de las cargas tiende a cero, siempre la energía de interacción electrostática es repulsiva, lo que está de acuerdo con el sistemático descenso en las cercanías del punto de carga cero del metal. De todas maneras, el máximo anódico a $\text{pH} \leq 4,0$ y la ausencia del mismo a $\text{pH} > 7,0$ siguen sin poder ser explicados a la luz de esta teoría. El examen de los resultados considerando carga constante en una superficie y potencial constante en la otra lleva a discrepancias similares.

Debe concluirse que el comportamiento observado no puede explicarse en base a consideraciones electrostáticas, que son las que dominan las teorías consideradas hasta aquí. Además, tal como señalan Urrutia y col. (1983) y Kallay y col. (1987), a igualdad de signos de las cargas superficiales, al aumentar la fuerza iónica disminuye la repulsión electrostática (como ya se

comentó en el capítulo I); también, para distintos signos de las cargas, al incrementar la fuerza iónica puede disminuir la atracción electrostática tal como lo señala Alince (1989) al referirse a la adherencia de arcilla y TiO_2 sobre pulpa de papel. Dado que en la mayoría de las experiencias realizadas en este trabajo se usó una fuerza iónica de 10^{-2} M, que es una concentración suficientemente alta como para atenuar la interacción electrostática (Urrutia y col., 1983), es muy factible que ésta juegue aquí un papel relativo.

Durante el acercamiento de la partícula a la pared es posible que cambien el potencial y la carga de la misma. Esta situación en la cual la carga de la pared se considera regulada por el potencial y la concentración del ión determinante (esta última a su vez también es función del potencial) en la región entre la pared y las partículas, se conoce como mecanismo de regulación de carga y fue postulado por Ninham y Parsegian (1971) y analizado por varios autores (Chan, Perram, White, y Healy, 1975; Hall, 1977; Dunning, Mingings, Pethica y Richmond, 1978).

Esencialmente consiste en plantear una expresión para la carga de la partícula teniendo en cuenta el equilibrio de protonación (disociación) de los sitios (Chan y col, 1975), suponiendo ausencia de adsorción específica y sin tener en cuenta la estructura de la capa compacta de la partícula. El resto de las suposiciones son las usuales para estos sistemas y se detallan en los trabajos mencionados. Las reacciones en la superficie son:





donde AH_2^+ , AH y A^- representan los distintos tipos de sitios superficiales cuyas concentraciones están determinadas por la concentración superficial de protones, H_S :

$$[AH] H_S = [AH_2^+] K_+ \quad (V.11)$$

$$[A^-] H_S = [AH] K_- \quad (V.12)$$

donde K_+ y K_- son las constantes efectivas de desprotonación de los sitios AH_2^+ y AH respectivamente.

La carga superficial, σ_o , resulta ser:

$$\sigma_o = N_S e \frac{(H/K_+) \exp(-e\psi_o/kT) - (K_-/H) \exp(+e\psi_o/kT)}{1 + (H/K_+) \exp(-e\psi_o/kT) + (K_-/H) \exp(+e\psi_o/kT)} \quad (V.13)$$

donde N_S es el número de sitios de protonación por unidad de área; se aprecia que σ_o depende de K_+ y de K_- , de la concentración de H^+ en el seno de la solución, H , y del potencial ψ_o en la superficie de la partícula.

Dado que la solución de este problema conduce a un sistema de ecuaciones trascendentes, el potencial electrostático y la presión pueden calcularse únicamente en forma numérica. Este análisis no ha sido realizado, en nuestro conocimiento, en el caso de heterocoagulación.

Si bien en general este modelo preve una disminución de la fuerza repulsiva, no es posible explicar el hecho observado en nuestro caso que la adherencia es mayor cuando las superficies tienen cargas del mismo signo.

Dado que las teorías de interacción entre capas difusas permiten explicar una variedad de fenómenos de adherencia y coagulación observados en partículas coloidales, en general óxidos y polímeros, cabe preguntarse cuál es la diferencia que

surge de considerar la interacción entre un metal y una partícula de un óxido metálico.

Previamente, sería necesario investigar cual es la distribución de la carga iónica entre ambas paredes, la cual viene dada por:

$$\sigma_{\pm}^d = c_o \int_0^{2d} \left[\exp\left(\mp \frac{F\psi(x)}{RT}\right) - 1 \right] dx \quad (V.14)$$

donde c_o es la concentración de la sal en el seno de la solución (se ha supuesto un electrolito 1-1); el signo superior corresponde al catión y el inferior al anión. Se ve fácilmente que cuando las cargas de las paredes son del mismo signo toda la carga en el espacio entre ambas es de signo contrario (ya que ψ tiene el mismo signo en todo punto). Esto no tiene consecuencias demasiado importantes si las constantes dieléctricas a frecuencia cero de las paredes son bajas como en el caso de óxidos y polímeros. Sin embargo en el caso de metales (constante dieléctrica tendiendo a infinito), surge la posibilidad del establecimiento de cargas imagen en el mismo. Estas cargas generarán una energía adicional que deberá sumarse al V_{el} calculado en el capítulo I. En la situación arriba mencionada, es decir, cargas de mismo signo, esta energía será atractiva y alcanzará su valor máximo cuando sean iguales en módulo (puede comprobarse que esto corresponde a la densidad de carga de la capa difusa, σ_d , con valor máximo); de esta manera aparecerá una contribución atractiva adicional para cargas del mismo signo. Si por el contrario las cargas son iguales y de signo opuesto, la contribución de las cargas imagen a V_{el} es nula.

Queda por explicar el efecto de la variación con el pH observada entre pHs 3 y 5. Esto sería posible si la hematita

tuviese una carga superficial intrínseca independiente de la carga protónica, en cuyo caso existiría un punto isoelectrico diferente del punto de carga protónica nula (Spósito 1984); pero en el caso del $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ no se han encontrado evidencias del tal carga intrínseca, por lo que esta explicación aparece como poco probable. Una interpretación en el marco del mecanismo de regulación de carga comentado más arriba requiere una investigación teórica más profunda que excede el marco de este trabajo.

V.6 INFLUENCIA DEL ANION

Como se señaló en IV.4.3 reemplazando perclorato por yoduro, la adherencia disminuye. Esto puede atribuirse al hecho de que el yoduro presenta una fuerte adsorción específica tanto sobre el metal como el coloide. Esto aumentaría la repulsión eléctrica entre las dos superficies, originando por lo tanto una menor adherencia.

En el caso del nitrato, como la adsorción específica de este ión sobre ambas superficies es más débil, es razonable esperar que el comportamiento sea (como se observa en los resultados) bastante similar al del perclorato.

V.7 CASO DE LA PLATA Y SU COMPARACION CON MERCURIO

Como en el caso de la plata también se observaron picos de capacidad, que a $\text{pH} = 5,0$ se verificó que corresponde con los conteos realizados, es de esperar que en este caso influyan factores análogos a los mencionados en el caso del mercurio. En esta etapa de la investigación, la adherencia sobre este metal ha sido menos estudiada.

Como se ve en los capítulos III y IV para todo potencial el

número de partículas adheridas sobre plata es menor que para mercurio. Devereux y De Bruyn (1964) plantean la contribución, G_1 , de la capacidad de la capa interna del metal, C_1 , a la energía libre de la interfase electrodo/suspensión acuosa de hematita:

$$G_1 = - C_1 \psi^u{}^2 \quad (V.15)$$

Como $\psi^u = \sigma^M / C_1$, con ψ^u = caída de potencial en la capa interna, se obtiene

$$G_1 = - C_1 \sigma^M{}^2 / C_1{}^2 = - \sigma^M{}^2 / C_1 \quad (V.16)$$

Como ya se sabe (Bard,1980), para cualquier valor de σ^M siempre se cumple que C_1 para Ag es mayor que C_1 para Hg, y por lo tanto, $G_{1(Ag)}$ es menos favorable (por ser menos negativo) que $G_{1(Hg)}$. Esto de alguna manera justifica la mayor adherencia observada en mercurio.

CONCLUSIONES

Dos aspectos son claramente diferenciables en este trabajo: aquellos que hacen a la metodología de la investigación de estos sistemas y los relacionados con los aspectos fenomenológicos y teóricos sobre adherencia de partículas.

Dentro de los aspectos metodológicos cabe hacer una referencia al conteo microscópico de partículas. Este es un método seguro pero prácticamente inviable a menos que se disponga de un sistema digitalizador de imágenes en conjunción con programas analizadores de las mismas.

En este trabajo, se ha desarrollado la medida de capacidad diferencial como método indirecto para el estudio de estos sistemas, habiéndose establecido una relación lineal entre el grado de cubrimiento (número de partículas) y la variación de capacidad respecto del electrodo limpio. En particular, esta linealidad ha permitido establecer una serie de características de los mismos que se mencionan más adelante. Asimismo, existen otros métodos, tal como la microbalanza de cuarzo, que se han explorado y comenzado a implementar durante la realización de este trabajo si bien no se incluyeron en esta tesis.

Las principales conclusiones de este trabajo en los aspectos fenomenológicos y teóricos son:

- El número de partículas adheridas sobre una superficie metálica depende del potencial del metal, el pH y la concentración y la naturaleza del electrolito presente.

Asimismo, depende también de la naturaleza del metal.

- El aumento de capacidad con la concentración del coloide en solución indica que la carga de la interfase metal / coloide / solución aumenta en presencia del coloide en la superficie.

- La variación lineal de la capacidad diferencial de la interfase con el número de partículas adheridas, y su dependencia con la frecuencia, puede interpretarse (para cubrimientos intermedios) de acuerdo con un modelo de condensadores en paralelo con inclusión del efecto de la conductancia superficial.

- Si bien la adherencia de las partículas sobre los metales estudiados (medida a través de las acciones químicas y físicas necesarias para removerlas de la superficie) es fuerte, por otro lado el efecto del potencial sobre la capacidad es reversible en escalas de tiempo relativamente pequeñas, del orden de 100 segundos.

- El estudio de la adherencia en función de la fuerza iónica muestra que, como predice la teoría de heterocoagulación, ésta depende de la concentración del electrolito. Además se infiere que las fuerzas de dispersión coloide-mercurio son atractivas.

- El estudio de la adherencia en función de la concentración de coloide muestra una tendencia a la saturación en las medidas de capacidad.

- Las partículas de hematita se adhieren sobre el metal cuando las cargas de ambos, medidas separadamente, son opuestas; pero también lo hacen cuando sus cargas separadas, son de igual signo. El pH de la solución tiene un efecto muy importante sobre este fenómeno.

- El comportamiento de la adherencia con el potencial y el pH no es explicable completamente por la teoría de

heterocoagulación, y parece estar influida por mecanismos de regulación de carga y el establecimiento de cargas imagen en el metal. Para dilucidar estas cuestiones, será necesario profundizar los estudios sobre la interacción metal / coloide.

- La presencia de aniones que se adsorben específicamente sobre ambos, disminuye la adherencia, lo que puede atribuirse interacciones eléctricas repulsivas.

- Se encontró que la adherencia sobre mercurio es mucho mayor que sobre plata, lo que en principio puede justificarse en base a las diferentes caídas de potencial en la capa interna de uno y otro metal.

REFERENCIAS

- Adamson A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", Wiley, New York, (1976).
- Adamczyk Z., Dabros T., Czarnecki J., Van de Ven T., *Advances in Colloid and Interface Science*, **19**, 183, (1983).
- Adamczyk Z. y Van de Ven T. , *J. Colloid Interf. Sci.*, **97**, 68, (1984).
- Adamczyk Z., Dabros F., Czarnecki J.y Van de Ven T., *J. Colloid Interf. Sci.*, **97**, 91, (1984).
- Adamson A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", Interscience Publishers, New York, (1960).
- Ahmed S, en "Oxides and oxide films", V.I, John W.Diggle ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1972.
- Alinec B., *Colloids and Surfaces*, **34**, 39, (1989).
- Anderson J., "Dielectrics", Reinholds Publishing Corp., (1964).
- Bard, Allen J., "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, (1980).
- Barouch E., Matijevic E., Ring, Finlan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **67**, 1, (1978).
- Barouch E., Wright T., Matijevic E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **108**, 473, (1987).
- Becher P., "Emulsiones, Teoría y Práctica", Ed. Blume, (1972).
- Bikerman J., en " Chemistry in two dimensions : Surfaces ", G. Somerjai ed., Cornell Univ. Press., (1981).
- Bockris J. and Reddy A., "Modern Electrochemistry", Plenum Press, (1978).
- Bowling R.A., en "Particles and Surfaces", K.L.Mittal ed.,

Plenum Press,(1988).

Cohen H., Soffer A., Oren Y., J. Colloid. Interf. Sci., **120**, 272, (1987).

Chan D., Perram J., White L., Healy T., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **71**(5), 1046, (1975).

Chapman P.L., Phil. Mag., **25**, 475, (1913).

Damaskin B., Petrii O., Batrakov V., "Adsorption of organic compounds on electrodes ", Plenum Press, (1971).

De Blanco E., Blesa M. y Liberman S., Reactivity of Solids, **1**, 189, (1986).

Delahay P., "Double layer and electrode kinetics", Interscience Publishers, (1965).

Derjaguin B., Disc. Faraday Soc., **18**, 85, (1954).

Derjaguin B., Voropayeva T. y Kabanov B., J. Colloid Interf. Sci., **19**, 113, (1964).

Devereux G.y De Bruyn P., J. Colloid. Sci., **19**, 302, (1964).

Dexter S., Wood R.y Mihen J., Reunión de trabajo argentino - estadounidense sobre biodeterioro de materiales, INIFTA, La Plata, abril de 1985.

Dunning A., Mingings J., Pethica B., Richmond P., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **74**(11), 2617, (1978).

Durham K., J. Appl. Chem., **6**, 153, (1956).

Eyring H., Glasstone S., Laidler K., "Theory of rate processes', Mac Graw, (1941).

Fricke H. y Curtis H., J. Phys. Chem., **41**, 729, (1937).

Fuchs N.A., "The Mechanics of Aerosols", Pergamon Press, New York,(1964).

Fuchs N.A., Z.Physik, **89**, 736, (1934).

Gorodetskaya A. y Frumkin A., Zh. Fiz. Khim, **21**, 675, (1947).

Gouy G., J. Phys. (Paris) , **9**, 457, (1910).

Grahame D. C., Chem. Rev., **44**, 441, (1947).

Hall D., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 , **73**(1), 101, (1977).

Hamaker H. , Physica, **4**, 1058, (1937).

Hanal T., Kolloid - Z., **171**, 23, (1960).

Hartley A., Hubert A.y Cox J., J. Electroanal. Chem., **17**, 81, (1965).

Hiemenz, Paul, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", M. Dekker, (1977).

Hills G.e Ives D., en "Reference Electrodes, Theory and Practice", Ives y Janz Eds., Academic Press, (1961).

Hogg R., Healy T. and Fuerstenau D., Trans. Far. Soc., **62**, 1638, (1966).

Honig y Mull, J. Colloid Interf. Sci., **36**, 258, (1971).

Hull M.y Kitchener J., Trans. Far. Soc., **65**, 3093, (1969).

Hunter R.y Alexander A., J. Colloid Interf. Sci., **18**, 846, (1963).

Israelachvili J., "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, (1985).

Ives K. Gregory J., Proc. Soc. Water Treat. Exam., **15**, 93, (1966).

Kallay N., Barouch E.y Matijevic E., Adv. Colloid Interf. Sci., **27**, 1, (1987).

Khilnani A., en "Particles on Surfaces", Vol. I, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, (1988).

Kling W.y Lange H., Kolloid Z., **127**, 19, (1952).

Koelmans H.y Overbeek J., Disc. Faraday Soc., **18**, 52, (1954).

Kruyt H., "Colloid Science", V. I, Elsevier Pub. Comp., (1952).

Kuo , Matijevic, J. Colloid Interf. Sci., **78**, 407, (1980).

Marshall J.y Kitchener J., J. Colloid Interf. Sci., **22**, 342 (1966).

- Matijevic E.y Scheiner P., J. Colloid Interf. Sci., **63**, 509, (1978).
- Moelwyn Hughes E.A., "Physical Chemistry", Pergamon, Oxford, (1961).
- Mohilner, en "Electroanalytical Chemistry", Vol I, A.Bard ed., Marcel Dekker, (1966).
- Norde W., Lyklema J., Colloids and Surfaces, **38**, 1, (1989).
- O'Melia C.y Stumm W., J. Am. Water Works Ass., **59**, 1393, (1967)
- Osborne-Lee I.W.,en "Particles on Surfaces",K.L.Mittal, Plenum Press,(1988).
- Overbeek J., en "Colloid Science", Vol I, Cap. VI, H. R. Kruyt, ed., Elsevier, 1952(a).
- Overbeek J., idem, Cap. VIII, 1952(b).
- Pourbaix M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, (1966).
- Regazzoni A., Alberto, Tesis, Universidad de Tucumán, (1984).
- Schwan H., Schwarz G., Maczuk J., Pauly H., J. Phys. Chem., **66**, 2626, (1962).
- Sevastyanov E., Ter-Akopyan M.y Chubarova V., Soviet Electrochem., **16**, 368, (1980).
- Sevastyanov E., Chubarova V.y Ter-Akopyan M., Soviet Electrochem., **22**, 1265, (1986).
- Sosa M. I., Tesis, Universidad Nacional de La Plata, (1980).
- Sposito G., "The surface chemistry of soils", Oxford University Press, (1984).
- Urrutia G., Passaggio S., Maroto A.y Blesa M., Nucl. Sci. and Eng., **84**, 120, (1983).
- Usui S.y Yamasaki T., J. Colloid Interf. Sci., **29**, 629, (1969).
- Usui S., J. Phys. Chem., **71**, 3195, (1967).
- Usui S.,Progress in Surface and membrane Science,

Ed.J.F.Danielli, 5, 223, (1972).

Valette, Georges, Tesis, Université de Paris VI (Pierre et Marie Curie), (1977).

Verwey E. y Overbeek J., "Theory of the stability of lyophobic colloids", Amsterdam, (1948).

Visser J., J. Colloid Interf. Sci., 34, 26, (1970).

Watanabe A.y Gotoh R., Kolloid Z., 191, 36, (1963).

Wilkinson M., Chem Rev., 72, 575, (1972).

Zimon A., Derjaguin B., Colloid J. USSR, 25, 135, (1963).

MANUALES DE EQUIPOS UTILIZADOS

Model 273 Potenciostat/Galvanostat Instruction Manual, E G & G PAR,

Model 126 Lock-in Amplifier Operating and Service Manual, E G & G PAR,

Model SR530 Lock-in Amplifier, Stanford Research Systems,
Operating Instructions and Manual for the Particle
Microelectroforesis. Apparatus Mark II Rank Brothers.

INDICE

CAPITULO I : INTRODUCCION Y ANTECEDENTES	1
I.1 ADHERENCIA Y COLOIDES	1
I.2 ASPECTOS TEORICOS	5
I.2.1 Termodinámica de interfases	5
I.2.2 Fuerzas de London Van der Waals	6
I.2.3 Fuerzas Electroestáticas Imagen	8
I.2.4 Fuerzas Electroestáticas de Doble Capa	8
I.2.4.a Modelo de la doble capa	9
I.2.4.b Interacciones entre dobles capas difusas	12
I.2.4.b.i Tratamiento de Derjaguin	12
I.2.4.b.ii Tratamiento DLVO	17
I.2.4.b.iii Tratamiento de Hogg, Healy, Fuerstenau	17
I.2.5 Interacción total	24
I.2.6 Comentarios sobre las teorías	26
I.2.7 Otros estudios teóricos	27
I.3 MECANISMOS DE ADHERENCIA Y DESPRENDIMIENTO	28
I.3.1 Adherencia de las partículas	28
I.3.2 Desprendimiento de las partículas	31
I.4 ANTECEDENTES EXPERIMENTALES	32
CAPITULO II : PARTE EXPERIMENTAL	43
II.1 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LA HEMATITA	43
II.1.1 Síntesis	43
II.1.2 Carga superficial en función del pH	45
II.1.3 Estabilidad termodinámica	46
II.2 PREPARACION DE SOLUCIONES Y SUSPENSIONES	46
II.3 CELDAS	52
II.4 ELECTRODOS	55

CAPITULO V : DISCUSION	101
V.1 INCREMENTO DE LA CAPACIDAD EN PRESENCIA DE HEMATITA	101
V.2 RELACION ENTRE CONTEOS Y MEDIDAS CAPACITIVAS EN MERCURIO	103
V.3 CIRCUITO EQUIVALENTE DE LA INTERFASE EN PRESENCIA DE COLOIDE	105
V.4 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL COLOIDE	109
V.5 INFLUENCIA DEL pH Y DEL POTENCIAL	112
V.6 INFLUENCIA DEL ANION	119
V.7 CASO DE LA PLATA Y SU COMPARACION CON MERCURIO	119
CONCLUSIONES	121
REFERENCIAS	124