

LUIS A. ROMO S.

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

ENERGETICA DE ATRACCION Y REPULSION DE MICROPARTICULAS EN SUSPENSION

Se ha observado una tendencia a la disminución de la matrícula en la Facultad de Ciencias Exactas, en parte de forma por la falta de interés de los estudiantes en esta carrera por lo que se debe de tomar en cuenta la situación de la Facultad.

Por lo tanto se recomienda que se realice un estudio de campo para determinar la situación actual de la Facultad de Ciencias Exactas.

Se recomienda que se realice un estudio de campo para determinar la situación actual de la Facultad de Ciencias Exactas.

Se recomienda que se realice un estudio de campo para determinar la situación actual de la Facultad de Ciencias Exactas.



ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

ENERGÉTICA DE ATRACCIÓN Y
REPULSIÓN DE MICROPARTÍCULAS
EN SUSPENSIÓN

La investigación de la estabilidad de las suspensiones de micropartículas ($< 1 \mu$) en medio acuoso y no acuoso es un problema complejo que está directamente relacionado a las interacciones entre las micropartículas y la de éstas con el medio en el que se encuentran suspendidas.

Frecuentemente, se observa que a medida que transcurre el tiempo las partículas que forman una suspensión estable se aglomeran para en el proceso de sedimentación separarse del medio de dispersión dando origen a un sistema en el que se distinguen fácilmente las fases líquida y sólida.

Macroscópicamente, los fenómenos de dispersión y sedimentación, se deben evidentemente relacionar a la interacción de las fuerzas de repulsión y atracción entre partículas que varían en relación a las propiedades físicas de las mismas y del fluido en el que se encuentran suspendidas.

La investigación de la naturaleza de las fuerzas y consecuentemente energías de atracción y repulsión de micropartículas en suspensión es un problema de la más alta complejidad, tanto de orden teórico como experimental.

1. ENERGIA DE ATRACCION

1. —Teoría de London y Hamaker.

La aglomeración de partículas en suspensión, se debe según Kallmann y Willstaetter [1] al concurso de las fuerzas de van der Waals que producen atracción entre las partículas.

La Energía de interacción, E_A de van der Waals entre átomos o moléculas a distancias mayores que su diámetro, según London [2] viene dada en el caso más simple por la fórmula:

$$E_A = - \frac{3}{4} \frac{h\nu_0 \alpha^2}{H_0} \quad (1)$$

Donde $h\nu_0$ es la energía característica, siendo $\nu_0 = c/\lambda_0$ donde λ_0 es la longitud de onda de la banda de absorción principal del sólido y α es el coeficiente de polarizabilidad de las moléculas. Obviamente, si la energía de atracción es inversamente proporcional a H^0 , se deduce que la correspondiente fuerza de atracción es inversamente proporcional a H^7 .

La extensión de la Teoría de London para explicar la atracción entre partículas sin considerar las interacciones atómico-moleculares es aproximada porque se asume que las fuerzas son aditivas.

La teoría para establecer la magnitud de las fuerzas de atracción de van der Waals entre partículas en suspensión fue propuesta por Bradley [3] y perfeccionada posteriormente por Hamaker [4], Casimir y Polder [5] y Deryaguin y colaboradores [6].

La Teoría de London y Hamaker parte de la suposición de que las fuerzas que ejercen los átomos y moléculas son estrictamente aditivas, ignorando las modificaciones a las que pueden estar sujetas por efecto del medio en el que se encuentran suspendidas.

Si se considera dos partículas que contienen p átomos cm^{-3} , se establece que la energía de interacción es

$$E_A = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{p^2 L_0}{d^6} \quad (2)$$

Donde dv_1 y dv_2 representan elementos infinitesimales de volumen de las partículas cuyos volúmenes son V_1 y V_2 que se encuentran separadas por la distancia H . El símbolo L_0 representa la constante de London y van der Waals.

La singular contribución de Hamaker consiste en la evaluación de la integral (2) en función del radio y de la distancia de separación de las partículas. Dadas 2 partículas con radios r_1 y r_2 que se encuentran a una distancia R de centro a centro, se tiene:

$$D = r_1 + r_2; \quad R = r_1 + r_2 + H$$

Además,

$$x = \frac{H}{2r_1} = \frac{H}{D_1} \quad (3) \quad y = \frac{D_2}{D_1} = \frac{r_2}{r_1}$$

siendo la ecuación de Hamaker

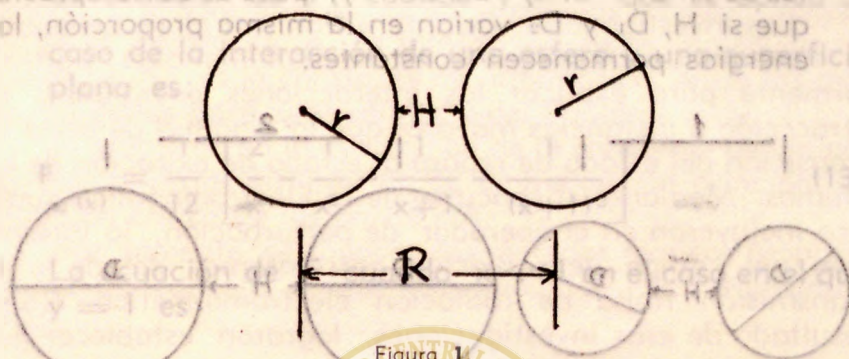


Figura 1.

$$E = -\frac{A}{12} \left[\frac{x}{x^2 + xy + y} + \frac{y}{x^2 + xy + y} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right] \quad (4)$$

El símbolo **A** representa la constante de Hamaker que según la teoría cuántica es propia de la naturaleza de las partículas y del medio de suspensión.

En la aplicación de la ecuación (4), pueden presentarse varios casos:

- 1) Si el diámetro de las partículas es igual: $D_1 = D_2$, se tendrá que $y = 1$. En tal caso:

$$E_{(x)} = \frac{1}{12} \left[\frac{1}{x^2 + 2x} + \frac{1}{x^2 + 2x + 1} + 2 \ln \frac{x^2 + 2x}{x^2 + 2x + 1} \right] \quad (5)$$

- 2) Si el diámetro de las partículas es tal que $D_1 \ll D_2$, $y = \infty$, se tendrá:

$$E_{\infty(x)} = \frac{1}{12} \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{x + 1} + 2 \ln \frac{x}{x + 1} \right] \quad (6)$$

- 3) Si $x \ll 1$ en los casos que $y = 1$ y $y = \infty$, partiendo de las ecuaciones (5) y (6) se establece que

$$E_{(x)} = \frac{1}{24 x} \quad (7) \quad \text{y} \quad E_{\infty(x)} = \frac{1}{12 x} \quad (8)$$

Todas estas ecuaciones demuestran que el valor de la energía de atracción depende únicamente de los cocientes de $H/D_1 = x$ y $D_2/D_1 = y$; pues es obvio apreciar que si H , D_1 y D_2 varían en la misma proporción, las energías permanecen constantes.

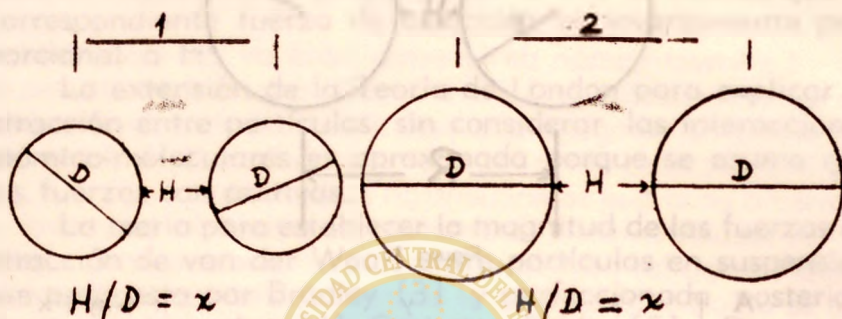


Figura 2.

4) En caso de dos superficies planas:

$$E = - \int_d^{\infty} \frac{\pi p h}{6 H^3} p dr A \quad (9)$$

$$E = - \frac{\pi p^2 h}{12 H^2} = - \frac{A}{12 \pi H^2} \quad (10)$$

Por conveniencia, a veces se explican las interacciones entre partículas en relación a las fuerzas en lugar de las energías.

Si se considera que $E = F x d$, se tiene $dF = \partial E / \partial d$, o sea

$$\frac{\partial}{\partial d} = \frac{\partial E}{\partial d} \frac{\partial}{\partial E} = \frac{1}{D_1} \frac{\partial}{\partial E} \quad (11)$$

Aplicando esta ecuación, se obtienen las ecuaciones de las fuerzas de atracción correspondientes a las ecuaciones de energía ya dadas.

- 1) La ecuación de la fuerza de atracción correspondiente a la ecuación (5) es:

$$F_{(x)} = -\frac{1}{6} \left[\frac{2(x+1)}{x^2+2x} - \frac{x+1}{(x^2+2x)^2} - \frac{2}{x+1} - \frac{1}{(x+1)^3} \right] \quad (12)$$

- 2) La ecuación de $F_{(x)}$ cuando $y = \infty$ que se aplica al caso de la interacción de una esfera y una superficie plana es:

$$F_{\infty(x)} = \frac{1}{12} \left[\frac{2}{x} - \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x+1} - \frac{1}{(x+1)^2} \right] \quad (13)$$

- 3) La ecuación de $F_{(x)}$ cuando $x \ll 1$ en el caso en el que $y = 1$ es:

$$F_{(x)} = -\frac{1}{24x^2} \quad (14)$$

y cuando $y = \infty$ que representa el caso de la interacción de una esfera y una superficie plana es:

$$F_{\infty(x)} = \frac{1}{12x^2} \quad (15)$$

- 4) La fuerza de atracción de las superficies planas, según la ecuación (10) es:

$$F_{(x)} = -\frac{A}{6\pi H^3} \quad (16)$$

La forma de la ecuación de Hamaker que más interesa es la dada por la ecuación (5) que expresada directamente en relación a la distancia R de separación de centro a centro y al radio r de las partículas es:

$$\frac{E}{A} = -\frac{1}{6} \left[\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2} \right] \quad (17)$$

En esta ecuación, $s=R/r$. Si la distancia de separación entre las partículas es $H \ll r$, la energía de atracción es:

$$E_A = - \frac{A}{12} \left[\frac{1}{s-2} \right] \quad (18)$$

LA CORRECCION DE RETARDACION

Los investigadores, Casimir y Polder [7] reconocieron la insuficiencia de la Teoría de London-Hamaker, particularmente para explicar las interacciones energéticas de atracción a distancias mayores que la longitud de onda de transición del estado de reposo al estado de excitación de los átomos. Mediante el concurso de la Electrodinámica cuántica incluyeron en el operador de perturbación, la interacción del campo de radiación entre átomos debido a la transmisión finita de radiación electromagnética. Como resultado de esas investigaciones, lograron establecer que

$$E_A = - \frac{23}{4\pi} \frac{h c \pi^2}{2\pi H^7} \quad (19)$$

Esta ecuación afirma que la energía de atracción es inversamente proporcional a la séptima potencia de la distancia de separación de centro a centro de las partículas en lugar de la sexta potencia, propuesta por la teoría de London-Hamaker.

DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

EVALUACION DE LA CONSTANTE DE HAMAKER

En la aplicación de las ecuaciones de London-Hamaker la mayor dificultad reside en la evaluación de la constante **A** que se realiza teóricamente partiendo de los siguientes argumentos:

Según la Teoría de London-Hamaker, la constante **A** viene dada por

$$A = \pi^2 p^2 L_0 \quad (20)$$

Donde p es el número de moléculas cm^{-3} del material del que están constituidas las partículas y L_0 es la constante de London.

En el caso que nos ocupa interesa evaluar la constante **A** de las partículas suspendidas en un medio líquido. En tal

situación, la constante de Hamaker de las partículas de un sólido suspendidas en un líquido es un parámetro aditivo de la forma:

$$A = A_{ss} + A_{ll} - 2A_{sl} = (\sqrt{A_{ss}} - \sqrt{A_{ll}})^2 \quad (21)$$

siendo A_{ss} la constante A de las partículas en medio vacuo; A_{ll} es la constante A de interacción entre moléculas de líquido y A_{sl} es la constante de interacción entre las moléculas de las partículas sólidas y del líquido.

El problema en la evaluación de la constante de Hamaker está en la determinación de la frecuencia principal de absorción óptica de las partículas.

Actualmente, se conocen los métodos teóricos propuestos por London [8], Slater-Kirkwood [9], y Neugebauer [10].

a) **Ecuación de London.**—Según este investigador:

$$L_n = \frac{3}{4} \alpha^2 h \nu_n \quad (22)$$

donde α es el coeficiente de polarización, h es la constante de Planck y ν_n es la frecuencia característica de absorción de las partículas.

La frecuencia ν_n se puede calcular partiendo del índice de refracción mediante la fórmula:

$$n^2 = 1 + \frac{B \nu_n^2}{\nu_n^2 - \nu^2} \quad (23)$$

y la polarización α_n se calcula mediante la fórmula:

$$L_n = \frac{3M}{4\pi N\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{\nu_n^2}{\nu_n^2 - \nu^2} \quad (24)$$

b) **Ecuación de Slater-Kirkwood.**—En conformidad con esta teoría, L_n es proporcional al número de electrones de la valencia y a la polarización y viene dada por la ecuación:

$$L_{SK} = 11,25 \times 10^{-24} n^{1/2} \alpha^2 \nu_n^2 \quad (25)$$

en la que n es el número de electrones de la valencia y α_n es el coeficiente de la polarización.

- c) **Ecuación de Neugebauer.**—Este investigador propone que L_N es directamente proporcional a los coeficientes de polarización y a la susceptibilidad magnética.

$$L_N = -1,62 \times 10^{-5} \alpha_n \chi \quad (26)$$

El símbolo χ representa la susceptibilidad magnética.

En el caso de partículas de polystireno suspendidas en aguas [11], se estableció que:

$$v_0 = 2,156 \times 10^{15} \text{ seg}^{-1}$$

$$n_0 = 2,0857$$

$$\alpha_n = 2,06 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-2}$$

$$L_N = 4,55 \times 10^{-37} \text{ erg. cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

Siendo la constante, $A_{ii} = 1,68 \times 10^{12}$ ergios.

Además, los valores de A_{ii} calculados mediante las fórmulas de London, Neugebauer y Slater-Kirkwood son:

London: $A_{ii} = 3,66 \times 10^{13}$ ergios

Neugebauer: $A_{ii} = 5,95 \times 10^{13}$ "

Slater-Kirkwood: $A_{ii} = 5,61 \times 10^{13}$ "

En vista de que $A = (\sqrt{\epsilon_{ss}} - \sqrt{\epsilon_{ii}})^2$, se tiene:

$$A_L = 4,78 \times 10^{13} \text{ ergios}$$

$$A_{SK} = 2,75 \times 10^{13} \text{ "}$$

$$A_N = 2,99 \times 10^{13} \text{ "}$$

Por consiguiente, el promedio es:

$$A = 3,51 \times 10^{13} \text{ ergios.}$$

Un método interesante que consiste en calcular la contribución de la energía de dispersión de cada una de las fases a la energía de superficie de la interfase fue propuesto por Fowkes [12].

La energía de la interfase γ_{AB} es:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} \quad (27)$$

donde γ_A y γ_B son las energías de superficie de las fases A y B y γ_A^d y γ_B^d son las energías de dispersión de las mismas.

La aplicación de la ecuación (27) para determinar γ_A^d del agua en sistemas interfaciales con hidrocarburos conduce al valor medio, $\gamma_{H_2O}^d = 21,8 \pm 0,7$ ergios cm^2 .

La ecuación que establece el nexo entre γ_A^d y γ_B^d y la constante de Hamaker es:

$$A_{12} = 6\pi r_{AA}^2 \left(\sqrt{\gamma_A^d} - \sqrt{\gamma_B^d} \right)^2 \quad (28)$$

Para el agua y otras moléculas de tamaño similar, el término $6\pi r_{AA}^2 = 1,44 \times 10^{14} \text{ cm}^2$. Los valores de γ_B^d y A_{12} de varias sustancias en contacto con agua calculados mediante las ecuaciones (27) y (28) se dan en la Tabla que sigue:

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

TABLA 1

SUBSTANCIA	γ_B^d , ergios cm^2	A_{12} , ergios
Polihexafluoropropileno—	18	2×10^{15}
Polietileno—	35	2×10^{14}
Oxido férrico—	107	$4,5 \times 10^{13}$
Rutilo—	143	$8,0 \times 10^{13}$
Mercurio—	200	$1,3 \times 10^{12}$

Las ecuaciones de Fowkes nos conducen a resultados intrigantes no obstante de que se fundamentan en el principio de aditividad de las fuerzas de dispersión de átomos y moléculas.

2.—Teoría de Lifshitz.

Es evidente que la Teoría de London y Hamaker es una extensión de la Teoría de London para explicar la atracción de partículas macroscópicas; pues para alcanzar este objetivo se ha asumido que las fuerzas de van der Waals son aditivas, cosa que hasta esta fecha nadie ha podido demostrar que sea cierto para cuerpos macroscópicos reales.

Según Lifshitz [13] la interacción energética entre cuerpos macroscópicos tiene lugar a través del campo electromagnético fluctuante que se encuentra presente en el interior del medio absorbente y que se extiende fuera de sus límites en forma de radiación electromagnética. Además, se afirma que el campo no se reduce a cero aun cuando la temperatura llegue al cero absoluto y se identifica con el punto cero de vibraciones del campo de radiación.

Lifshitz cita como ejemplo de esta clase de campo, la radiación térmica de un cuerpo, reconociendo que el campo de esta radiación no consume la totalidad del campo electromagnético fuera del cuerpo. Se aprecia esto particularmente en el hecho de que existen fluctuaciones electromagnéticas al cero absoluto de temperatura cuando la radiación térmica se ha reducido a cero.

Si se considera que dos cuerpos planos están separados por una distancia paralela H , se puede calcular el intercambio de radiación electromagnética entre objetos para determinar el campo electromagnético en el espaciamento H , procediendo luego a calcular la fuerza que actúa en cada una de las 2 superficies partiendo de los componentes de tensor Maxwelliano correspondiente.

La Teoría de Lifshitz es perfectamente general porque se aplica para explicar y determinar la interacción energética entre 2 objetos macroscópicos independientes de su constitución molecular a cualquier temperatura. Además, en las soluciones a las que se llegan, la corrección de retardo de Casimir y Polder se incluye lógicamente en la Teoría.

La ecuación general que define la fuerza de atracción entre objetos macroscópicos de la misma composición es:

$$F = -\frac{\hbar}{4\pi^3 c^3} \int_0^\infty \int_1^\infty \left\{ \left[\left(\frac{s+p}{s-p} \right)^2 - \frac{(2p \xi \hbar/c)}{e} - 1 \right] \right\}$$

$$+ \left[\left(\frac{s + \xi p}{s - \xi p} \right)^2 e^{(2p \xi h/c)} - 1 \right] \left\{ p^2 \xi dp d\xi \right\} \quad (29)$$

Donde $\xi =$ permeabilidad dieléctrica ($\sqrt{\xi} = n + ik$);
 $s = \sqrt{\xi - 1 + p^2}$. Los símbolos p y ξ son las variables reales de integración.

Se simplifica la ecuación general de Lifshitz en los siguientes casos:

- 1) Cuando $H < \lambda_0$, la ecuación (29) se reduce a:

$$F = \frac{h}{16\pi^3 H^3} \int_0^\infty \left(\frac{\xi + 1}{\xi - 1} \right)^2 d\xi \quad (30)$$

que tiene solución siempre y cuando se conozca la función ξ que decrece monótonicamente de ξ_0 cuando $\xi = 0$ a $\xi = 1$ cuando $\xi = \infty$.

- 2) Cuando $H \gg \lambda_0$, la ecuación (29) después de realizar los correspondientes cálculos numéricos, se reduce a:

$$F = \frac{h c}{2\pi H^3} \frac{\pi^2}{240} \left(\frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right) \Phi(\xi_0) \quad (31)$$

Donde: $\Phi(\xi_0) = 1 - \frac{1,11}{\sqrt{\xi_0}} \ln \frac{\xi_0}{7,6}$

Además, cuando $(\xi_0) \rightarrow 1$; $\Phi(\xi_0) \rightarrow 0,35$
 $(\xi_0) \rightarrow \infty$; $\Phi(\xi_0) \rightarrow 1,00$

En la derivación de esta fórmula, se ignora el efecto de la temperatura ya que se aplicaría estrictamente para el caso en el que $T = 0$ que se justifica ya que se satisface la condición de que $kT < hc/\lambda_0$.

A medida que H se vuelve mayor que λ_0 , el efecto de la temperatura es insignificante, siendo la ecuación de la fuerza de atracción.

$$F = \frac{kT}{8\pi H^3} \left(\frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right)^2 \quad (32)$$

Debe anotarse que según esta ecuación cuando las distancias exceden λ_0 , la fuerza de atracción es inversamente proporcional a H^3 y directamente proporcional a la temperatura.

Según esta Teoría si se asume que los objetos macroscópicos representan gases en los que la polarización dieléctrica es la unidad, se derivan las siguientes ecuaciones:

- a) Para el caso en el que $H < \lambda_0$, la ecuación cuántica de London es:

$$E_A = - \frac{3 \hbar}{8\pi^4 H^3 n^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega_1) \epsilon_2(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2 \quad (33)$$

que Lifshitz la obtuvo aplicando la Teoría de perturbación a las interacciones dipolares entre átomos.

- b) Para el caso en el $H > \lambda_0$, la ecuación cuántica de London-Casimir y Polder es:

$$E_A = - \frac{23 \hbar c}{4\pi H^7} \alpha_1 \alpha_2 \quad (34)$$

El mayor problema en la aplicación de la Teoría de Lifshitz aparte de lo ya expuesto, está en que se desconoce el valor de λ_0 de las macropartículas que interaccionan. En el caso de cuarzo que absorbe en las regiones ultravioletas e infrarroja, la distancia $H = 0,4 \mu$ coincide con la zona de transparencia usando en la ecuación los valores de la polarización dieléctrica en la región de transparencia óptica.

3.—Evidencia de la Existencia de Fuerzas de Atracción.

La evidencia experimental que confirma la existencia de las fuerzas de van der Waals es indirecta y directa

A.—Evidencia indirecta.—La evidencia empírica indirecta que afirma la existencia de fuerzas de dispersión proviene de distintas fuentes:

- a) El comportamiento de los líquidos en capilares, tal como se observa por el notable aumento de la presión del vapor, probablemente por efecto de las superficies [14].

- b) El fenómeno de adsorción en capas mono y polimoleculares [15].
- c) Las alteraciones estructurales de capas de lubricantes adsorbidos en superficies metálicas hasta espesores de 100 capas monomoleculares [16].
- d) La fuerza de adhesión de dos placas metálicas separadas por una capa de líquido es generalmente la media de las fuerzas de adhesión de las dos placas. Si las superficies actuaran independientemente, la fuerza de adhesión sería igual a la superficie que contribuye la menor fuerza de adhesión [17].

B.—**Evidencia directa.**—Todos los datos antedichos son circunstanciales porque si bien no se deben completamente a interacciones polares, pueden deberse a perturbaciones moleculares. Por consiguiente, se vuelve esencial establecer la existencia de las fuerzas de van der Waals mediante experimentos especialmente planeados para satisfacer este fin.

a) **Experimento de Deryaguin y Abrikosova.**

Este célebre experimento [18] se efectuó con el fin de determinar la magnitud de las fuerzas de atracción entre partículas en función de la distancia que les separa.

Las fuerzas de atracción se midieron entre una placa de cuarzo de 4 mm x 7 mm. y lentes esféricos de cuarzo con radios de curvatura de 10 y 26 cm., respectivamente en el intervalo de separación de 10^{-4} a 10^{-5} cm. Se usaron alternativamente los dos lentes con el fin de investigar la dependencia de las fuerzas de los radios de curvatura.

En conformidad con la Teoría de Lifshitz:

$$F_{(H)} = 2\pi \rho E_{(H)} \quad (35)$$

En esta ecuación $F_{(H)}$ es la fuerza de atracción entre superficie esférica y la placa y $E_{(H)}$ es la energía de interacción cm^2 entre dos placas infinitas de la misma constitución en el mismo medio y ρ es el radio de cur-

vatura. De esta manera, se hace factible distinguir las fuerzas de van der Waals que son proporcionales al radio de curvatura, de fuerzas espurias, tales como las que tienen relación con las cargas eléctricas contaminantes de las superficies.

La mayor dificultad experimental está en que tan pronto como las fuerzas de van der Waals se vuelven perceptibles, a medida que disminuye la distancia entre la placa y el lente, aumentan enormemente de tal manera que $dF/d(H)$ tiene un valor alto y negativo. Esta peculiaridad del fenómeno exige el uso de una balanza con un alto momento de restauración y altísima sensibilidad provista de un implemento eléctrico que funcione basado en el principio de retroalimentación. El otro problema de igual dificultad está en regular y mantener estable la distancia H de separación entre la placa y el lente, para hacer factible su determinación mediante interferometría.

Las dificultades experimentales son de primer orden y hacen indispensable el concurso de técnicas altamente depuradas. Basta con mencionar las siguientes dificultades:

- 1.—Eliminación de la vibración.
- 2.—Depuración de las contaminaciones de las superficies durante la investigación.
- 3.—Electrificación de las superficies durante la operación de limpieza.

Una vez superadas estas dificultades, se realizaron las medidas de las fuerzas de atracción en el intervalo de separación de $0,01 < H_{\mu} < 0,8$, con errores de inferiores a $0,05 \mu$ entre el lente esférico y la placa. Los errores de las fuerzas fueron $\leq 10^{-2}$ dinas.

Los resultados así obtenidos se presentan en la Tabla 2. El análisis de estos datos fundado en la Teoría de London-Hamaker nos conduce a un valor de $A = 10^{-11}$ ergios para el cuarzo que es aproximadamente 20 veces menor que el dato estimado por otros métodos.

En cambio, para analizarlos a base de la Teoría de Lifshitz, se vuelve indispensable un conocimiento de las características ópticas de la substancia en las zonas de absorción. En el caso del cuarzo, se puede realizar

TABLA 2

$p = 10 \text{ cm.}$		$p = 26 \text{ cm.}$	
$H (\mu)$	$F (\text{dinas}) \times 10^4$	$H (\mu)$	$F (\text{dinas}) \times 10^4$
0,9	1,50	0,13	3,14
0,13	0,80	0,14	2,49
0,14	0,70	0,17	1,57
0,16	0,65	0,18	1,57
0,17	0,56	0,20	1,31
0,19	0,37	0,22	1,05
0,32	0,19	0,25	0,66
0,59	0,0	0,28	0,46
0,64	0,0	0,31	0,26
0,82	0,0	0,42	0,0
		0,62	0,0

estimaciones ya que absorbe en la región ultravioleta por encima de $0,15 \mu$ y en el infrarrojo se inicia a $2,0 \mu$. En este intervalo, el cuarzo es transparente. Los experimentos se realizaron precisamente en el intervalo de separación que está comprendido en la zona transparente.

La contribución de la zona de absorción ultravioleta a la fuerza se estima partiendo de la fórmula (31) y la participación de la zona infrarroja que es por supuesto ínfima viene dada por la ecuación (30).

Para comparar los datos experimentales con la Teoría, se integra la ecuación (31) para F obteniendo una ecuación que define la energía de atracción cm^2 entre 2 placas.

$$E_{(H)} = \frac{h c}{6\pi H^3} \frac{\pi^2}{240} \left(\frac{\xi_n - 1}{\xi_n + 1} \right)^2 \Phi(\xi_n) \quad (36)$$

En esta ecuación, $\xi_n = n^2$ en la zona transparente del cuarzo.

La comparación de los datos experimentales con la Teoría, tal como demuestran los datos ya tabulados confirma la Teoría de Lifshitz que afirma la existencia de las fuerzas de atracción de van der Waals y coincide con

los resultados obtenidos mediante la Teoría de Retardación de Casimir y Polder.

b) **Experimento de Overbeek y Sparnaay.**

Contemporáneamente con las investigaciones de Deryaguin y Abrikosova, en Holanda los arriba mencionados investigadores [19] realizaron experimentos para establecer la naturaleza de las fuerzas de atracción de van der Waals. Con este fin usaron dos placas de cuarzo fundido.

Las fuerzas de atracción se midieron mediante un dinamómetro en el que se determinan los desplazamientos mediante las variaciones de la capacitancia. El espaciamiento entre las placas, se estableció mediante los colores de interferencia de un paso estrecho de luz.

Admitidamente, aun cuando los resultados de este experimento son cualitativos, a causa de la presencia de cargas eléctricas espúreas, lo esencial es que permitieron establecer de modo definitivo la existencia de las fuerzas de atracción de van der Waals. Pues, los resultados del análisis de la relación $F_{(H)} = f(H)$ conducen a

a un valor de $A = 3,8 \times 10^{-11}$ ergios. Los cálculos de $F_{(H)}$ para una distancia de 1200 \AA de separación entre

dos placas de cuarzo conducen según Overbeek y Sparnaay a un valor para $F_{(H)} \approx 1 \text{ dina cm}^{-2}$. En cambio,

mediante la aplicación de la Teoría de Lifshitz la fuerza de atracción es igual a $2 \times 10^{-4} \text{ dinas cm}^{-2}$ lo que demuestra que los datos experimentales de Overbeek y Sparnaay difieren de la Teoría por un factor de 10^4 ! Los datos experimentales obtenidos posteriormente por otros investigadores [20] confirman plenamente los resultados de las investigaciones de Deryaguin y Abrikosova.

II. ENERGIA DE REPULSION

1. --El Potencial de Superficie.

La energía de repulsión se origina en la superimposición de las capas dobles eléctricas que se forman por la adsorción de los iones en las superficies de las partículas.

Fue Gouy [21] quien propuso la teoría sobre la capa doble eléctrica difusa que asume (a) que la superficie saturada de cargas es impenetrable (b) que las cargas se hallan distribuidas uniformemente y (c) que los iones de la carga opuesta se comportan como puntos de carga. Basado en estas hipótesis, Gouy resolvió la ecuación de Boltzmann para definir la distribución de cationes y aniones en función del potencial.

$$C_{\infty} (-) = C_{\infty} e^{-Fz\psi/kT} \quad (37)$$

$$C_{\infty} (+) = C_{\infty} e^{-Fz\psi/kT} \quad (37a)$$

En estas ecuaciones, C_{∞} es la concentración del electrolito en la solución y $Fz\psi$ representa la energía requerida para transferir un mol de iones de la solución, donde $\psi=0$ a un punto en el que el potencial es ψ .

La contribución singular de Gouy y Chapman [22] está en su reconocimiento del hecho de que el exceso de iones con la misma carga no puede concentrarse en la interfase, pero que están bajo la influencia de la energía térmica que tiende a dispersarlos, creándose una competencia entre la energía térmica y la del campo eléctrico que determina la concentración de los iones en la superficie. El potencial varía de ψ_0 en la superficie a cero en la solución.

Esquemáticamente, según Gouy, la capa eléctrica doble estaría representada conforme se indica en la figura 3. Ade-

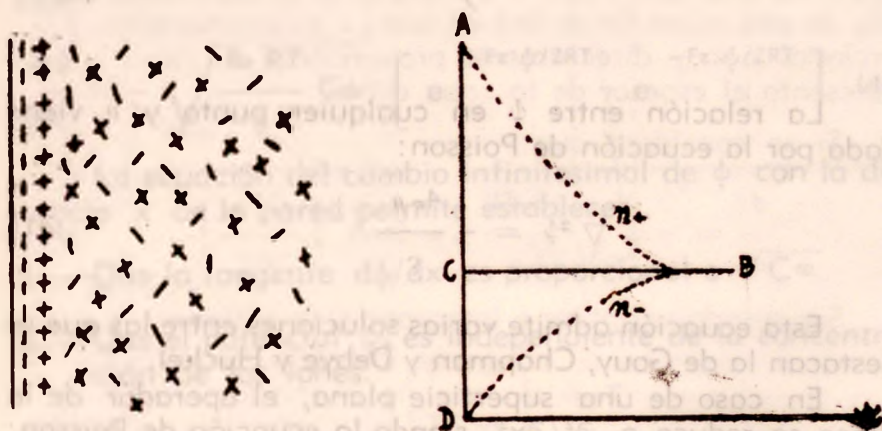


Figura 3.

más, si se considera que el potencial de superficie es constante, se puede calcular la distribución de iones en función

de la distancia a partir de la superficie. Según la Figura 3, B C representa la concentración de cationes a una apreciable distancia de la superficie, A B representa la concentración local media de los iones de carga positiva y B D la concentración local media de iones de carga negativa, siendo la concentración total de iones opuesta a la de la superficie proporcional al área A B C y la deficiencia total de iones del mismo signo que la superficie B C D.

Finalmente, el área A B D representa la carga eléctrica de la capa doble difusa que en magnitud es igual a la carga de la superficie.

La densidad de cargas eléctricas viene dada por:

$$\rho = \sum F_i C_i z_i \quad (38)$$

Donde F es un Faraday, C_i representa la concentración de los iones de la i-ésima especie en moles cm^{-3} y z_i es la valencia de los iones. En la solución por ser neutra, se tiene obviamente que:

$$\rho = 0 \quad (39)$$

siendo la densidad de carga en la superficie:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \rho \, dx \quad (40)$$

La relación entre ψ en cualquier punto y ρ viene dada por la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi \rho}{\epsilon} \quad (41)$$

Esta ecuación admite varias soluciones entre las que se destacan la de Gouy, Chapman y Debye y Huckel.

En caso de una superficie plana, el operador de Laplace se reduce a $\partial^2 / \partial x^2$, siendo la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \frac{4\pi \rho}{\epsilon} \quad (42)$$

Para resolver esta ecuación, si se considera que los límites son:

$$\begin{aligned} x=0; \quad \psi &= \psi_0 \quad \text{y que} \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_0 \\ x=\infty; \quad \psi &= 0 \quad \text{y que} \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0 \end{aligned} \quad (43)$$

en el caso de un electrolito binario en el que:

$$|z_1| = |z_2| = z$$

se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{8\pi Fz}{\epsilon} C_\infty \sinh \left(\frac{Fz \psi}{RT} \right) \quad (44)$$

Efectuando las substituciones apropiadas, se establece que:

$$\frac{d\psi}{dx} d \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{8\pi RT}{\epsilon} C_\infty \sinh \left(\frac{Fz \psi}{RT} \right) d \left(\frac{Fz \psi}{RT} \right) \quad (45)$$

Realizando la primera integración y considerando que cuando $x = \infty$ $\psi = 0$ y $d\psi/dx = 0$, se obtiene la ecuación:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = - \sqrt{\frac{8\pi RT}{\epsilon} C_\infty} \left[e^{+Fz\psi/2RT} - e^{-Fz\psi/2RT} \right] \quad (46)$$

La ecuación del cambio infinitesimal de ψ con la distancia x de la pared permite establecer:

- 1.—Que la tangente $d\psi/dx$ es proporcional a $\sqrt{C_\infty}$.
- 2.—Que el potencial ψ_0 es independiente de la concentración de los iones.
- 3.—Cuando la concentración de los iones es mayor en un caso que en otro, la curva de ψ en función de x desciende más rápidamente que en el caso contrario.

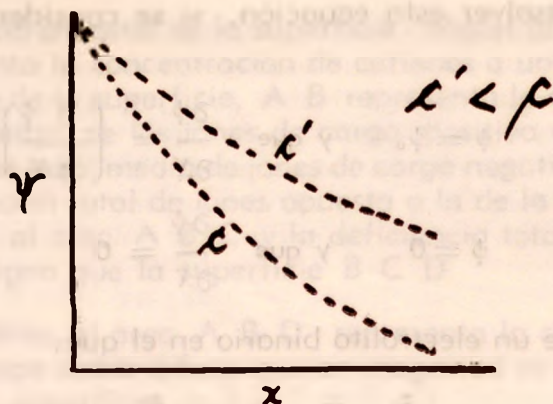


Figura 4.

Partiendo de la ecuación (46) es también posible establecer que la carga de la fase complementaria cuando ψ tiene valores moderados nos da:

$$\sigma = \frac{\epsilon}{4\pi} \sqrt{\frac{8\pi z^2 F^2 C}{\epsilon RT}} \psi_0 \quad (47)$$

Donde

$$\sqrt{\frac{8\pi z^2 F^2 C}{\epsilon RT}} = \kappa$$

que representa la función de Debye y Huckel [23].

La ecuación (47) indica que la carga eléctrica de la superficie es proporcional al potencial de la superficie. Además, de esta ecuación se deduce que ψ_0 es inversamente proporcional a κ y directamente proporcional a $1/\kappa = \lambda$ que representa el espesor de la capa doble.

Si se considera que:

$$\frac{d\psi}{dx} = -2 \sqrt{\frac{8\pi TR}{\epsilon}} C_\infty \text{Senh} \left[\frac{z F \psi}{2RT} \right] \quad (48)$$

Separando variables e integrando, se obtiene:

$$\frac{\text{Tanh} \left[\frac{z F \psi}{4\pi RT} \right]}{\text{Tanh} \left[\frac{z F \psi_0}{4\pi RT} \right]} = e^{-\kappa x} \quad (49)$$

Para valores relativamente pequeños de ψ_0 , las tangentes hiperbólicas pueden expandirse en serie:

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \approx x \quad (50)$$

Por consiguiente,

$$\psi = \psi_0 e^{-x/\delta} \quad (51)$$

Así se establece que la expresión $1/x = \delta$ es la distancia a la cual el potencial ψ alcanza un valor igual a $1/e\psi_0$ que representa el espesor de la capa doble difusa.

Pues, dependiendo de la carga de los iones que se adsorben en las superficies, se pueden presentar 2 casos extremos:

- 1) Cuando los iones adsorbidos son del mismo signo de la carga de la fase, a cierta distancia de la superficie, ψ decrece en relación a ψ_0 .



Figura 5.

- 2) Cuando los iones del adsorbato tienen carga opuesta a la de la superficie, el potencial ψ tiene signo opuesto a ψ_0 .

Consistente con la Teoría de Stern [24], las cargas por unidad de área, para satisfacer la condición de electro-neutralidad en el sistema, vienen dadas por:

$$\sigma = -(\sigma_s + \sigma_c) \quad (52)$$

Donde σ_s es la carga de la capa de adsorbato; σ_c es la carga de la capa difusa y σ_l es la carga de la fase líquida solindante.

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2\pi}} C_\infty \left[e^{\frac{zF\psi}{2RT}} - e^{-\frac{zF\psi}{2RT}} \right] \quad (53)$$

Para calcular la carga de la capa compacta formada por adsorción, se tiene aproximadamente:

$$\sigma_s = \frac{\epsilon'}{4\pi\delta} \left[\psi_0 - \psi_s \right] \quad (54)$$

Donde ϵ' es la constante dieléctrica del líquido en la capa asorbida.

2. —Potencial electrocinético.

Consideraciones hidrodinámicas indican que el flujo del líquido en la superficie es cero y que a medida que aumenta la distancia de la superficie el flujo aumenta y que el fenómeno electrocinético se origina por el desplazamiento del líquido con respecto a la superficie. Si se asume que el desplazamiento se produce a la distancia X_0 de la superficie que señala el límite entre la capa inmovilizada y el libre flujo del líquido, se define el potencial electrocinético ξ , estableciendo lo siguiente:

- Que el potencial $\xi < \psi_0$.
- Que el potencial electrocinético decrece a medida que aumenta la concentración del electrólito y
- Que $\lim_{c \rightarrow \infty} \xi = 0$.
- Que los límites de ξ son por consiguiente: $0 < \xi < \psi_0$.
- El signo de ξ según estos argumentos es siempre el de ψ_0 .

Formalmente, el potencial ξ está relacionado a ψ mediante la ecuación:

$$\xi = \frac{\eta_0}{\xi_0} \left(\frac{\xi d \psi}{n} \right) \quad (55)$$

Donde η_0 y ξ_0 son la viscosidad y la constante dieléctrica del líquido en un campo eléctrico nulo.

Conocida es la variación de la viscosidad de los líquidos con el cambio de intensidad del campo eléctrico. Pues, con una intensidad del campo de 5000 u. e. cm^{-1} que se alcanza a $\approx 2 \text{ \AA}$ del plano de la capa inmóvil, la viscosidad del agua alcanza un valor de 100 centipoises. En cambio, la constante dieléctrica disminuye a medida que aumenta la intensidad del campo; pues, a 5000 u.e. cm^{-1} , la constante dieléctrica del agua es ≈ 40 .

Evaluaciones de carácter experimental de ξ y ψ_0 indican el cociente ξ/ψ_0 varía dentro de los límites de:

$$0,3 < \xi/\psi_0 < 0,8$$

Existen métodos experimentales perfectamente bien establecidos para determinar el potencial electrocinético de partículas en suspensión [25,26].

3. — Potencial de Repulsión

Se asume que el potencial ψ_0 es constante cuando se mantiene equilibrio entre las concentraciones de los iones en las superficies y la solución. El equilibrio depende de la concentración iónica de la solución. Si se considera que el proceso de difusión de los iones en la superficie es más rápido que el movimiento de translación de las partículas, se deduce que es plausible afirmar que ψ_0 es constante. En caso contrario, en el que el equilibrio de cargas no se efectúa rápidamente y la capa es compacta e inmóvil, debe ser más razonable asumir que la densidad de cargas σ es constante, siendo en tal caso, $\psi_0 = 0$ cuando $x \rightarrow \infty$ y $\psi_0 = \infty$ cuando $x = 0$.

Para determinar la naturaleza de la interacción energética de las partículas en relación a la interpenetración de las capas dobles en función de la distancia que las separa existen varios caminos, entre los que se citan la determinación del cambio de potencial químico en la región de las

capas dobles interpenetrantes que están bajo la influencia de las fuerzas electrostáticas y el cálculo de la fuerza que actúa entre las superficies de contacto de las partículas y de la distribución de fuerzas mediante integración en función de la distancia de la superficie.

El método más plausible se funda en un simple modelo consistente de una interfase constituida por capas simétricas con un valor idéntico de ψ en el que se incluye capas eléctricas dobles idénticas. Existen soluciones exactas que incluyen correcciones para la simetría en la distribución de cargas en las capas eléctricas dobles superpuestas [27,28].

El potencial químico de la interfase depende de las variaciones de las cargas de la superficie, σ que a su vez dependen del signo de las cargas externas y de las variaciones en la concentración del electrolito. Por tanto, el potencial químico, $\Delta \mu$ varía en función de los componentes electrostático y osmótico.

La compresión de las capas dobles por aumento de concentración del electrolito ocasiona la disminución de la carga eléctrica. En este simple modelo ψ_0 es constante siendo el cambio de presión producido en la interfase por deformación electrostática de las capas dobles.

$$\pi = \frac{\epsilon}{2\pi} \left(\frac{\sigma_{\infty}^2}{2} - \sigma^2 \right) \quad (56)$$

Donde π es la fuerza cm^2 , σ_{∞} es la carga de la capa doble difusa y σ_0 es la carga de la capa de espesor δ . Las cargas de superficie son:

$$\sigma_{\infty} = \int_0^{\infty} \rho \, dx \quad (57) \quad \text{y} \quad \sigma_0 = \int_0^{\delta} \rho \, dx \quad (58)$$

Integrando, en conformidad con la ecuación de Poisson, se tiene:

$$\sigma_{\infty} = \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{\infty} \quad (59) \quad \text{y} \quad \sigma_0 = \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \quad (60)$$

En concordancia con la Teoría de Gouy y Chapman partiendo de la ecuación (44), se tiene:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} = \frac{8\pi Fz}{\epsilon} \sinh \left(\frac{Fz\psi}{RT} \right) \quad (61)$$

Integrando dentro de los límites de $x = 0$ a $x = \infty$ y de $x=0$ a $x = \frac{\delta}{2}$, tendremos:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{0, \delta/2}^2 = \frac{16\pi c RT}{\epsilon} \left[\cosh \left(\frac{Fz_0}{RT} \right) - 1 \right] \quad (62)$$

y

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{0, \infty}^2 = \frac{16\pi c RT}{\epsilon} \left[\cosh \left(\frac{Fz\psi_0}{RT} \right) - \cosh \left(\frac{Fz\psi_{\delta/2}}{RT} \right) \right] \quad (63)$$

Reemplazando estas expresiones en la ecuación (56), la ecuación resultante es:

$$\pi = 2 c RT \left[\cosh \left(\frac{Fz\psi_{\delta/2}}{RT} \right) - 1 \right] \quad (64)$$

El potencial $\psi_{\delta/2}$ viene dado por:

$$\psi_{\delta/2} = \frac{2 RT}{z F} 4 \gamma e^{-\gamma \delta/2} \quad (65)$$

donde:

$$\gamma = \frac{e^z F \psi / 2RT - 1}{e^z F \psi / 2RT + 1} \quad (66)$$

Expandiendo la expresión $\cosh Fz\psi_{\delta/2}/RT$ en serie, la fuerza cm^{-2} es:

$$\pi = c RT \left(\frac{Fz\psi_{\delta/2}}{RT} \right)^2 \quad (67)$$

Substituyendo en esta ecuación, la expresión que define $\delta/2$, se establece que:

$$\pi = 64 c RT \gamma^2 e^{-\gamma^2} \quad (68)$$

siendo el cambio de potencial químico de una capa ínfima de electrolito cuyo volumen es v_1 :

$$\Delta\mu = 64 c RT \gamma^2 e^{-\kappa z} v_1 \quad (69)$$

Para obtener la energía de repulsión, se integra la ecuación (68) llegando a establecer que:

$$E_r = - \int_{\infty}^x \frac{64 c RT \gamma^2}{z} e^{-\kappa z} dz \quad (70)$$

Esta ecuación muestra que la energía de repulsión decrece exponencialmente con la distancia de separación entre las partículas.

La ecuación (70) es general y define la energía de repulsión de partículas planas separadas por una solución de electrolito 1:1 con capas dobles deformadas de espesor:

$$\lambda = \frac{\epsilon RT}{8\pi z^2 F^2 c} \quad (71)$$

La energía de repulsión entre partículas esféricas toma varias formas dependiendo de la magnitud de $1/\lambda$.

Cuando $\kappa r < 5$, según Verwey y Overbeek [29], la ecuación es:

$$E_r = \frac{\psi_0^2 \epsilon r}{R} e^{-\kappa(R-2r)} \quad (72)$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica del medio, r es el radio de las partículas, R es la distancia de centro a centro de las partículas y κ es la función de Debye y Huckel.

La ecuación (72) más convenientemente expresada en función de $s = R/\lambda$ y $\tau = r/\lambda$, se vuelve:

$$E_r = \psi_0^2 \epsilon r \frac{e^{-\tau(s-1)}}{s} \quad (73)$$

En aquellos casos en los que $\lambda > 1$ micrón, el término exponencial tiende hacia la unidad, siendo en tal caso posible simplificar la ecuación (73) a:

$$E_R = \frac{\psi_0^2 \epsilon r}{R} \quad (73a)$$

En cambio, cuando $\alpha r > 5$, la ecuación del potencial de repulsión toma la forma:

$$E_R = \frac{\psi_0^2 \epsilon r}{2} \ln \left[1 + e^{-\tau(s-2)} \right] \quad (74)$$

En caso de que se establezca contacto entre partículas $s=2$ y $e^{-\tau}=1$; por consiguiente, la ecuación (75) se simplifica:

$$E_R = 0,35 \psi_0^2 \epsilon r \quad (74a)$$

III. EL POTENCIAL DE ESTABILIZACION

El potencial de estabilización, o potencial neto de repulsión electrostático, E_{II} representa la suma de los potenciales de atracción y repulsión de las partículas en suspensión.

AREA HISTORICA
DEL CENTRO DE INFORMACION INTEGRAL

$$E_{II} = -E_A + E_R \quad (75)$$

El potencial E_{II} es positivo cuando predomina el potencial de repulsión, y la suspensión es estable cuando el valor de E_{II} está por encima de ciertos valores críticos que dependen del radio de las partículas, la distancia que las separa y del espesor de las capas eléctricas dobles [30,31]. Esta última característica depende de la constante dieléctrica del medio de dispersión. En medio no acuoso con constantes dieléctricas $\epsilon \leq 20$ en el que el número de cargas eléctricas (iones) por unidad de volumen es ínfimo, la capacitancia es alta y consecuentemente el espesor de las capas dobles excede a 1μ .

Para establecer el potencial de estabilización de una suspensión de partículas sólidas ($r \approx 0,1 \mu$) en medio no acuoso, se calculan los valores de los potenciales de atracción y repulsión en función de la distancia relativa R/r

mediante las ecuaciones (17) y (72). Al respecto conviene hacer las siguientes observaciones:

- Mientras el potencial de repulsión es significativo a distancias de separación apreciables entre partículas, el potencial de atracción es ínfimo, volviéndose siempre predominante a distancias de separación ínfimas. Por esta peculiaridad, variaciones apreciables en el valor de la constante de Hamaker A incluyen ínfimamente en el valor del potencial de estabilización E_{st} .
- En suspensiones de partículas con $r \leq 0,1 \mu$ en medio no acuoso ($\epsilon \leq 20$), el cociente $\tau = r/\delta \ll 1$. Bajo estas condiciones, el potencial de repulsión decae lentamente en función de la distancia, R/r , justificándose el uso del potencial electrocinético ξ en lugar del potencial de superficie ψ_0 .

En la Figura 6 se muestra una curva del potencial de repulsión trazada partiendo de valores E^k calculada en base a $\epsilon = 18$; $\xi = 50$ m.v. y $r = 10^{-3}$ cm. y dos curvas del potencial de atracción trazadas partiendo de valores de E^k calculada en base a $\epsilon = 18$; $\xi = 50$ m.v. y $r = 10^{-3}$ cm. y dos curvas del potencial de atracción trazadas partiendo de valores de E^k calculadas usando valores de la constante

de Hamaker, $A = 1 \times 10^{-12}$ ergios y $A = 5 \times 10^{-12}$ ergios [42].

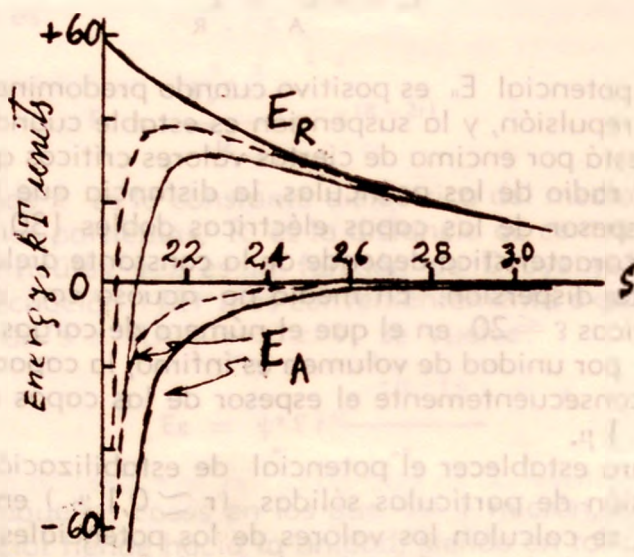


Figura 6.

Las curvas resultantes muestran la variación del potencial de estabilización en función de R/r y los valores máximos que se identifican con los potenciales netos de estabilización. Se observa que en el primer caso, $E_{11} = 38 \text{ kT}$ y en el segundo, el potencial $E_{11} = 32 \text{ kT}$ a 25° C .

El valor crítico de E_{11} se identifica con el potencial de repulsión neto que deben vencer las partículas para colisionar y aglomerarse. Según la Teoría propuesta por Fuchs [33], el número de colisiones en un medio de difusión dentro de un campo de fuerza, se reduce por el factor W que se denomina el factor de estabilidad. El nexo entre el factor de estabilidad W y el potencial neto de repulsión E_{11} , se establece mediante la ecuación:

$$W = 2 \int_0^\infty \frac{e^{E_{11}/kT}}{s^2} ds \quad (76)$$

La razón de floculación dN/dt viene dada por:

$$-\frac{dN}{dt} = kN^2 \quad (77)$$

donde, N es el número de partículas suspendidas por cm^3 de suspensión en el instante t y k es una constante de proporcionalidad.

$$k = k_{11} e^{-E/kT} \quad (78)$$

La constante $k_{11} = 8\pi DR$, donde D es el coeficiente de difusión y R es la distancia de centro a centro entre partículas. Cuando el proceso de floculación es lento, el factor de estabilidad $W = e^{E/kT}$ y $k = k_{11}/W$. En tal caso, la ecuación (77) una vez integrada es:

$$\frac{1}{N_t} = \frac{1}{N_{11}} + \frac{k_{11}t}{W} \quad (79)$$

Donde, N_{11} es el número de partículas cm^{-3} suspensión al tiempo $t = 0$ y N_t es el número de partículas cm^{-3} al tiempo t .

La ecuación (79) es útil porque permite la evaluación de W partiendo del gráfico de $1/N_t$ y t siempre que se

conozca el valor de k_{11} . Para evaluar k_{11} , se asume generalmente que $W = 1$ cuando el proceso de sedimentación es rápido. En esta forma se ha establecido que k_{11} varía entre los límites de:

$$(1 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}) < k_{11} < (\times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1})$$

Según la Teoría de Fuchs, el estado de rápida floculación corresponde a un potencial neto de $E_{11} = 0$ ignorando que a ciertas distancias entre las partículas predominan siempre las fuerzas de atracción. Con esta limitación, se consideran típicos valores de $W = 10^1$ para suspensiones diluídas y $W = 10^3$ para suspensiones concentradas, siendo los potenciales de estabilización de suspensiones a 25°C . 15 kT y 25 kT, respectivamente.

Consideraciones fundamentadas en un análisis de la cinética de floculación relativa a la variación del potencial de estabilización de suspensiones a 25°C . 15 kT y 25 kT, respectivamente.

Consideraciones fundamentadas en un análisis de la cinética de floculación relativa a la variación del potencial de estabilización han conducido a Deryaguin [34] a formular una serie de criterios de estabilización. Si el potencial $E_{11} = 15 \text{ kT}$ es suficiente para estabilizar una suspensión, partiendo de la ecuación (76) se establece que:

$$\psi_s^2 \geq \frac{45 \text{ kT}}{\epsilon \cdot r} \quad (80)$$

Por ejemplo en una suspensión acuosa con partículas, $r = 10^{-3} \text{ cm}$. y $\epsilon = 80$ el potencial $\psi_s \geq 14 \text{ m.V}$.

En sistemas no acuosos con constante dieléctrica infinita el criterio de estabilidad viene dado por:

$$\psi_s^2 \geq \frac{A \cdot z}{2\epsilon} \quad (81)$$

Considerando una suspensión de partículas de rutilo en alcoholes, a base de los datos: $A = 10^{12}$ ergios; $z = 10^1 \text{ cm}^{-1}$ y $\epsilon \approx 15$, se tendría que el potencial de superficie sería $\psi_s \geq 7,5 \text{ m.V}$. Datos experimentales que confirman esta aseveración se muestran en las Tablas 3 y 4 [35,36].

TABLA 3

ESTABILIDAD DE SUSPENSIONES DE α Al₂O₃ EN TOLUENO CON AGENTES TENSOACTIVOS*

S. Tensoactivo	ξ , m.V.	E _{II} , Unidades, kT
Arlacel 20	43,8	19
Span 40	40,0	15
Tween 80	30,4	7

* Ref.: ROMO, L.A.: IV Congreso Internacional de Actividad de Superficies, Bruselas, 1964.

TABLA 4

POTENCIALES NETOS RE REPULSION, (UNIDADES kT a 20° C) DE SUSPENSIONES DE α Al₂O₃ EN ALCOHOL^{**}

Alcohol	Adición de Agua		Lambdas/ 100 mg.	
	0	20	40	80
n-propanal	40	27	18	6
Iso-propanal	43	30	20	8
n-butanol	38	26	16	3*
Iso-butanol	39	26	21	4*
n-pentanol	35	22	15	5*
Iso-pentanol	37	25	16	4*

* Suspensiones inestables.

** Ref.: ROMO, L.A.: Faraday Discussions, 1966.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] KALLMANN, L. y WILLSTAETTER, R.: Naturwiss **20**, 952 (1932).
- [2] LONDON, F.Z.: Physik **63**, 245 (1930).
- [3] BRADLEY, R.: Phil. Mag. **13**, 853 (1932).
- [4] HAMAKER, H.C.: Physica **4**, 1058 (1937).
- [5] CASIMIR, H.B.G. y POLDER, D.: Phys. Review **73**, 360 (1948).
- [6] DERYAGUIN, B.V., ABRIKOSOVA, L. y LIFSHITZ, E.M.J., USPEKHI: Fiz Nauk **64**, 493 (1958).
- [7] CASIMIR, H.B.G. y POLDER, D.: Ibid., ref. [5].
- [8] LONDON, F.: Trans. Faraday Soc. **33**, 8 (1937).
- [9] SLATER, J.C. y KIRKWOOD, J.G.: Phys. Rev. **37**, 682 (1931).
- [10] NEUGEBAUER, N.Z.: Physik, **107**, 785 (1937).
- [11] OTTEWILL, R.H. y SHAW, J.N.: Discuss. Faraday Society **42**, (1966).
- [12] FOWKES, F.M.: Ind. Eng. Chem. **56**, 40 (1964).

- [113] LINFSHITZ, E.M.J.: Exp. Theoret. Phys., USSR **29**, 94-110 (1955).
[114] FOLMAN, M. y SHERESHEFSKY, J.L.: J. Phys. Chem. **59** 607 (1955).
[115] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. and TELLER, E.: J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
[116] HENNIKER, J.C.: Revs. Mod. Phys. **21**, 322 (1949).
[117] HARDY, W. y NOTTAGE, M.: Proc. Roy. Soc., London, A **112**, 62 (1926).
[118] ABRIKOSOVA, L. y DERYAGUIN, B.V.: Dokl. Kad. Nauk., USSR **90**, 1055 (1953).
[119] OVERBEEK, J.T.G. y SPARNAAY, M.J.: Discuss. Faraday Society **18** (1954).
[120] KITCHENER, J.A. y PROSSE, A.P.: Proc. Roy. Soc. (London) A-**240**, 403 (1958).
[121] GOUY, J.: Ann. Physique **7** (9), 129 (1917).
[122] CHAPMAN, D.L.: Philosophical Magazine **25**, 457 (1913).
[123] DEBYE, P. y HUCKEL, E.: Physik. Z. **24**, 185 (1923).
[124] STERN, O.: Z. Elektrochemie **30**, 508 (1924).
[125] ABRAMSON, L.: J. Gen. Physiol. **12**, 469 (1929).
[126] ROMO, LUIS A.: Investigaciones Inéditas (1957).
[127] KRUYT, R.R.: Colloid Science, Elsevier, Amsterdam (1952).
[128] LEVINE, S. y BELL, G.M.: J. Phys. Chem. **67**, 1408 (1963).
[129] VERWEY, E.J.W. y OVERBEEK, J.T.G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam (1948).
[130] VERWEY, E.J. y OVERBEEK, J.T.G.: Ibid.; ref. [29].
[131] DERYAGUIN, B.V. y LONON, L.: Acta Physicochim. **14**, 633 (1941).
[132] ROMO, LUIS A.: J. Phys. Chem. **67**, 386 (1963).
[133] FUCHS, N.: Z. Phys. Chem. A-**171**, 199 (1934).
[134] DERYAGUIN, B.V.: Trans. Faraday Society **36**, 203 y 730 (1940).
[135] ROMO, LUIS A.: Proc. IV Int. Congress of Surface Activity, Brussels, Belgium (1964).
[136] ROMO, LUIS A.: Discussions of the Faraday Society, Nottingham, England (1966).

ÁREA HISTÓRICA

DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL