

COLOIDOQUIMICA

FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS

**Curso Fundamental de FISICOQUIMICA DE LAS
INTERFASES**

COLOIDOQUIMICA

- Se lo propone como el cuarto estado de la materia pero en realidad es una situación límite de estado de fases diferentes.
- Es una disolución muy especial pues cumple propiedades macroscópicas del soluto y por otro lado microscópicas del solvente.
- Las moléculas del sólido se distribuyen en el líquido, sin llegar a disolverse: se mantienen en **SUSPENSIÓN coloidal**.
- El coloide consta:
 1. **FASE DISPERSA**: o de partículas
 2. **FASE DISPERSANTE**: Un medio (agua)

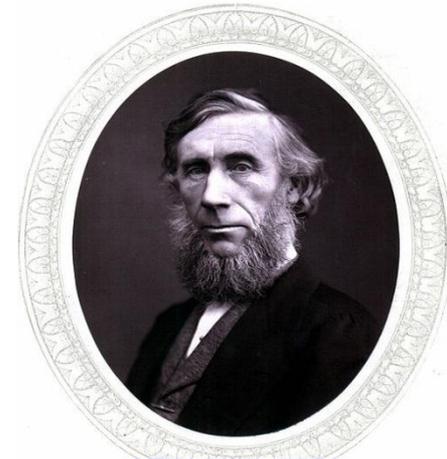
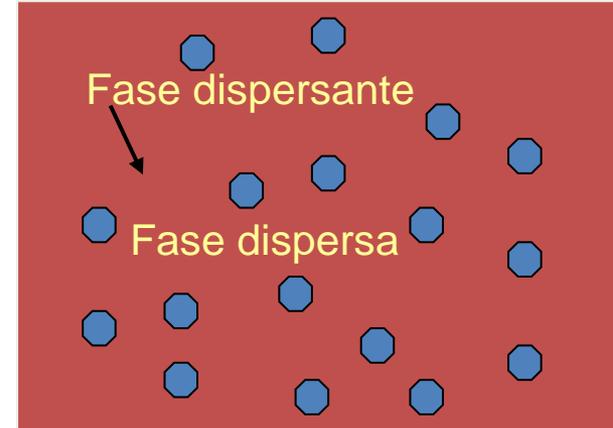
COLOIDES Partículas grandes

(de 10 nm a 1-10 mm) Interacciones atractivas fuertes

Efecto Tyndall

Cuando un haz de luz relativamente angosto “atraviesa” un “*coloide*” como son las partículas de polvo que están en el aire, éstas desvían la luz y aparecen en el haz como pequeñas y brillantes manchitas de luz. Mas que una “*disolución*” por su apariencia diferente es una “*suspensión*”.

La desviación de la luz en un coloide ocurre porque las grandes partículas que están en él reflejan la luz produciendo un haz *visible* que se observa fácilmente. Por lo tanto, un haz de luz que atraviesa una solución es *invisible*.

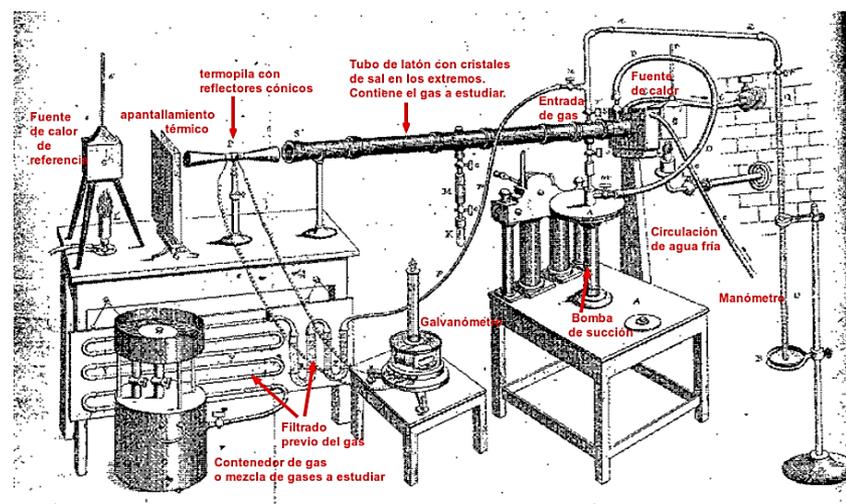


John Tyndall

2 de agosto de 1820-

4 de diciembre de 1893

Efecto Tyndall



CARACTERÍSTICAS DE LOS COLOIDES

Descripción

• **Capacidad de presentarse:** En forma de **sol** (estado líquido) o de **gel** (estado semisólido).

Tixotropía.

• **Elevada viscosidad:** resistencia interna que presenta un líquido al movimiento relativo de sus moléculas.

• **Efecto Tyndall:** se observa cierta opalescencia al iluminar lateralmente las dispersiones coloidales sobre un fondo oscuro.

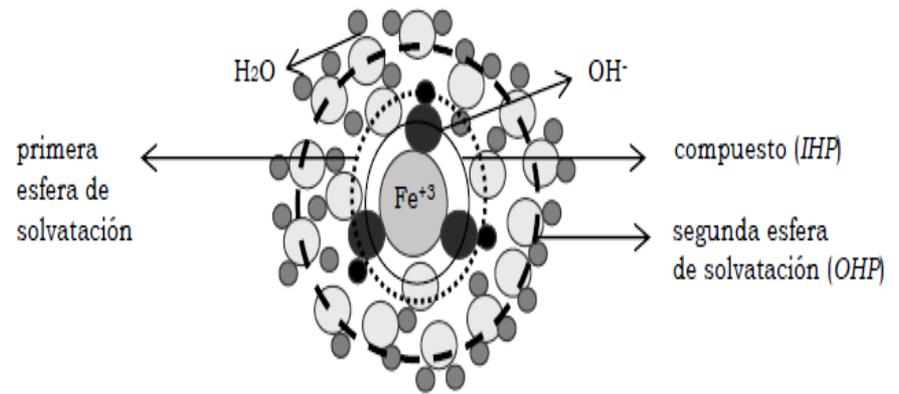
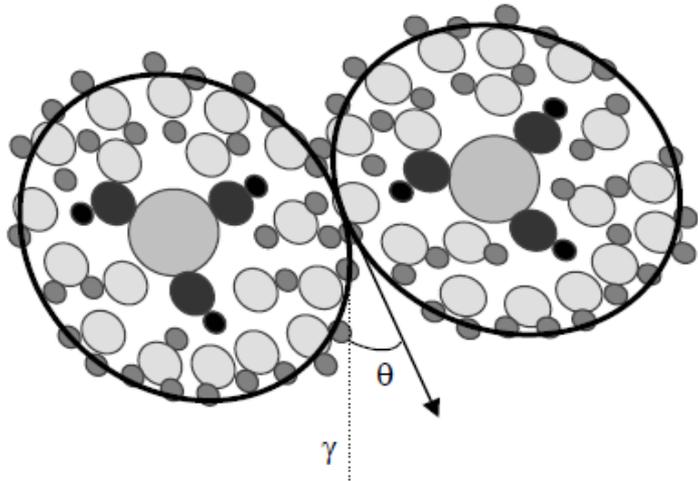
• **Sedimentación:** si se someten a fuertes campos gravitatorios o eléctricos sedimentan sus partículas (**potencial de sedimentación**).

Electrocinética

• **Diálisis y Electrodiálisis:** separación de coloides de las suspensiones gracias a una **membrana semipermeable** que sólo permite pasar a las moléculas pequeñas como el solvente.

• **Electroforesis:** transporte de partículas coloidales a través de un gel debido a la acción de un campo eléctrico.

SOLUCIONES COLOIDALES



Se parte de la Ecuación de **Gibbs-Duhem** con una de interacción entre el coloide y la fase dispersante la podemos encontrar estudiando la **tensión superficial** originada entre ellos. **Gibbs** y **Donnan** interpretaron la situación con el modelo propuesto por **Langmuir** para la adsorción más simple.

$$0 = -Vdp + SdT + Ad\gamma + \sum_i n_i d\mu_i$$

a presión y temperatura constantes

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Generalmente las especies coloidales son cargadas, por lo que los **potenciales** químicos son en realidad **electroquímicos**.

donde **S** es la entropía del sistema (coloide y solvente), **A** es el área de contacto del coloide con el líquido, **h** es la longitud del segmento de recta de contacto, Γ_i es el exceso superficial del coloide o el solvente generados en el líquido, y μ_i el potencial químico del coloide o el solvente en el mismo líquido.

$$Ad\gamma + \sum_i n_i d\bar{\mu}_i = 0$$

Se desarrolla el potencial electroquímico de la especie coloidal y se considera para el medio líquido ausencia de componente eléctrica neta

ESTABILIDAD DE SOLUCIONES COLOIDALES

$$d\gamma = -\frac{q_{\text{coloide}}}{A} d\zeta - \Gamma_{\text{solvente}} d\mu_{\text{solvente}}$$

donde q_{col} es la carga neta en exceso del coloide, y ζ es el potencial entre el *OHP* y la solución conocido como *potencial zeta* o *de la capa difusa*.

Simbolizando a la relación carga/área de la sección del coloide como σ_{col} (densidad superficial de carga), tendremos la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\text{coloide}} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \zeta} \right)_{P, T, \mu_{\text{solvente}}}$$

a presión, potencial químico de solvente y temperatura constantes

El estudio de las variaciones de carga en el coloide (de valores fraccionarios o enteros) surge de la dependencia de la *tensión superficial* con el *potencial zeta*. Este potencial es el de la capa difusa, el cual se encuentra sumamente influenciado por las condiciones experimentales de trabajo y las características intrínsecas del coloide.

Si se estudia la dependencia de γ con ζ veremos que el comportamiento es cuasi-parabólico y asimétrico con un máximo similar al de las *curvas electrocapilares*.

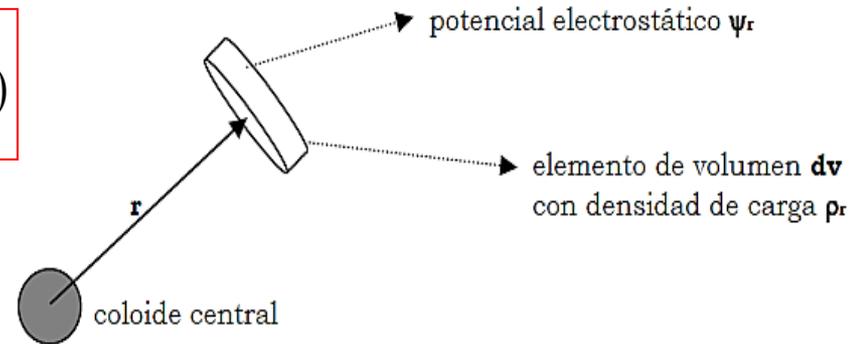
El máximo de la curva es el valor de potencial en el que la densidad de carga en el coloide es nula. A este potencial se lo conoce también como *potencial electroforético* y es una propiedad característica del coloide en el líquido.

El mismo depende de la naturaleza de la solución (disolvente, soluto, etc.), concentración del coloide, temperatura y presión.

ESTABILIDAD DE SOLUCIONES COLOIDALES

$$\Psi_r = \frac{Z_i e}{\epsilon \epsilon_0 r} \exp(-\kappa r)$$

$$\rho_r = -\frac{Z_i e \kappa^2}{4 \pi r} \exp(-\kappa r)$$



Para poder mantener la electroneutralidad de la solución coloidal debemos cumplir con la relación:

$$\sum_i e Z_i n_i^0 = e Z_{\text{coloide}} n_{\text{coloide}}^0 + e Z_{\text{nube}} n_{\text{nube}}^0 = 0$$

Podemos calcular la variación de la carga de la nube con la distancia al centro del coloide, la cual se puede demostrar que adquiere su valor máximo cuando se alcanza la carga que contrarresta la del propio coloide.

$$q_{\text{nube}} = -e Z_{\text{coloide}}$$

Esto significa que a cierta distancia la **carga neta de la capa difusa** será igual a la que tiene el **coloide** central. Esta condición se alcanza para $r = \kappa^{-1}$

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{4 \pi \sum_i e^2 Z_i^2 n_i^0}}$$

donde k es la constante de Boltzman (R/N_A), T es la temperatura absoluta, n_j^0 es el número volumétrico de partículas j de carga Z_j lejos del coloide central i .

Depende inversamente de la **fuerza iónica**

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

La doble capa en un coloide se contrae a medida que aumenta la fuerza iónica

CONCEPTO DE COLOIDE

Según **Graham** en 1861 son disoluciones viscosas, lentamente difusibles, que no atraviesan membranas semipermeables.

PROPIEDADES CLÁSICAS

- No se ven fases diferentes al microscopio óptico común
- Presentan efecto Tyndall
- Poseen carga eléctrica

INCLUYEN

- Emulsiones, suspensiones y Dispersiones
- Agregados moleculares (**micelas**)
- Soluciones de macromoléculas
- Sistemas biológicos

Una **suspensión** es una mezcla heterogénea formada por un sólido (polvo, coloide) o por partículas no solubles (f. dispersa) desagregadas en un medio líquido (f. dispersante).

Una **emulsión** es una mezcla de dos líquidos inmiscibles hasta lograr la homogeneidad. Se dispersa un líquido de menor proporción (f. dispersa) en otro de mayor proporción (f. dispersante).

Una **dispersión** es una solución de emulsiones. No es una solución verdadera pero tampoco es una suspensión.

Los agregados en las *suspensiones coloidales* de jabones se conocen comúnmente como **micelas**

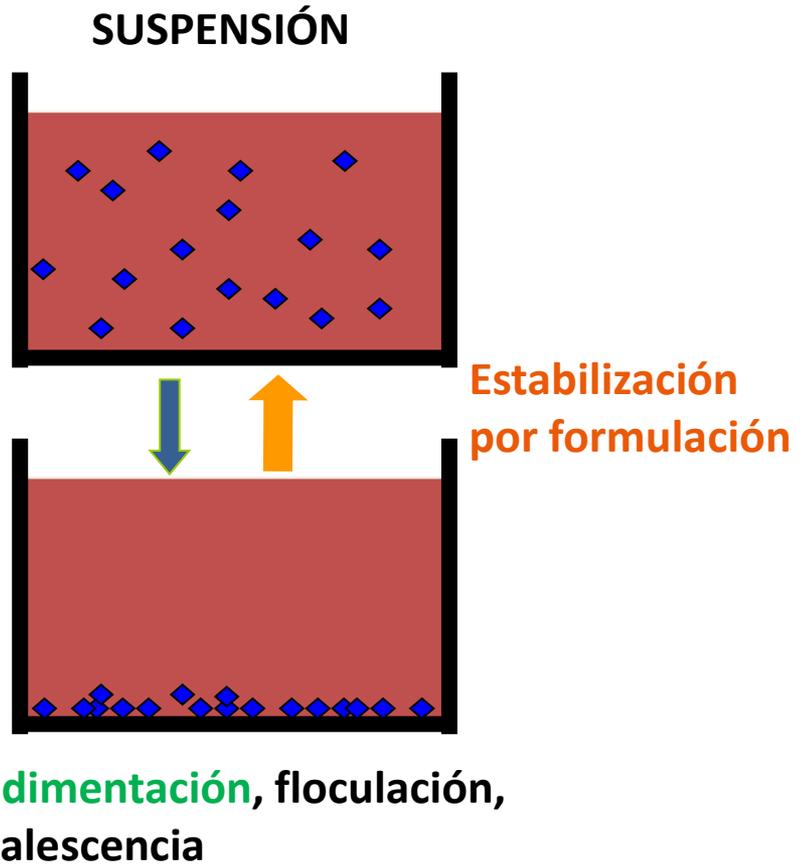
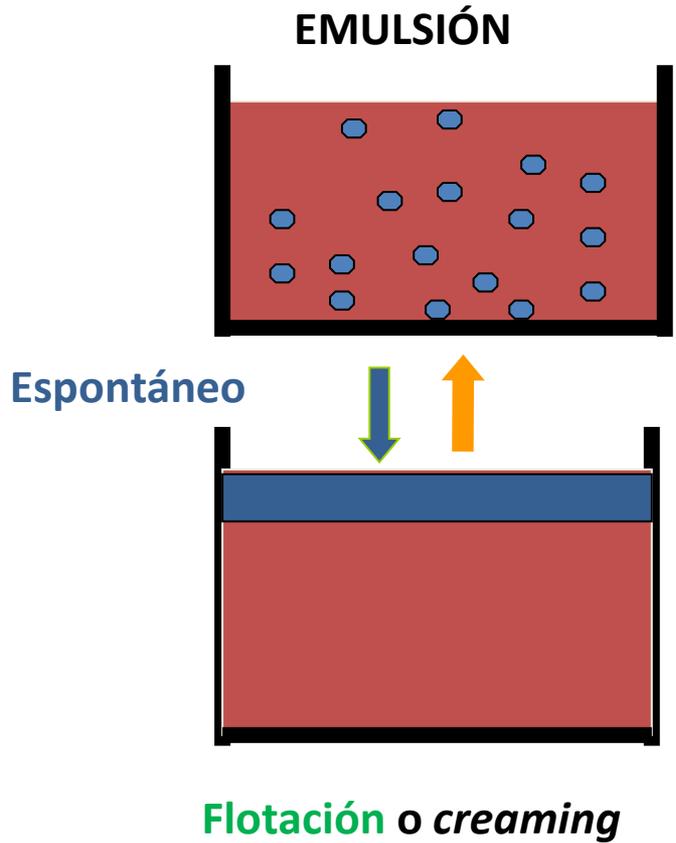
ESTABILIDAD DE COLOIDES LIÓFOBOS/HIDRÓFOBOS

Relación Superficie/Volumen grande (↑ A/V)

Tendencia de las partículas a asociarse para reducir su área superficial ($\Delta G = \gamma \Delta A$) o sea que γ debe ser pequeña porque las áreas expuestas son grandes.

LIÓFOBOS/HIDRÓFOBOS: Termodinámicamente inestables

LIÓFILOS/HIDRÓFILOS: Termodinámicamente estables



ESTABILIDAD DE COLOIDES LIÓFOBOS

Movimiento de partículas



encuentros (núcleos)



creaming o sedimentación

La velocidad de *creaming* o sedimentación, v , puede aproximarse a la de una disolución altamente viscosa usando la **Ley de Stokes**.

Ley de Stokes

$$v = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\mu}$$

r = radio de la partícula

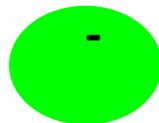
$(\rho_1 - \rho_2)$ = diferencia de densidad entre las dos fases

μ = viscosidad de la fase dispersante

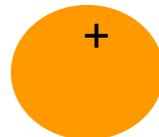
ENERGÍA DE INTERACCIÓN TOTAL (V o E_{int})

$$V = E_{\text{interacción}} = E_{\text{atracción}} + E_{\text{repulsión}}$$

Componente de atracción

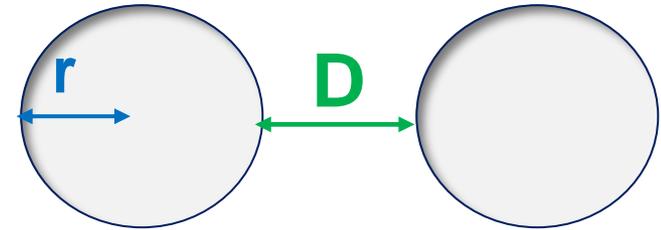


Componente de repulsión



ENERGÍA DE ATRACCIÓN

Cuando se tienen 2 partículas del mismo tipo no cargadas operan las **fuerzas de van der Waals** atractivas.



$$E_{atrac} = \frac{-A \cdot r}{12 D}$$

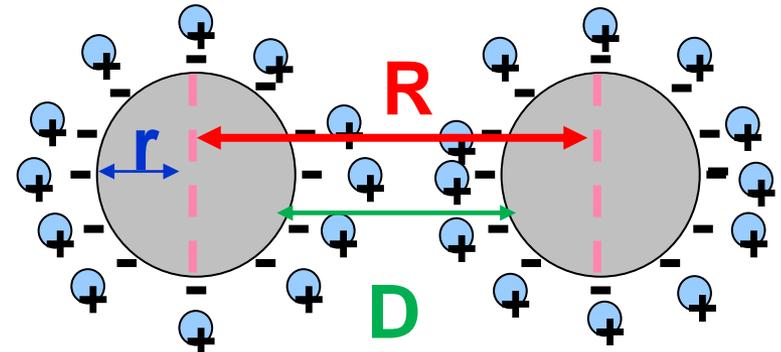
A = constante de **Hamaker**

D/r pequeña (partículas grandes y cercanas) = **atracción fuerte**

D/r grande (distancias mayores a 5-10 veces el r) = **atracción débil**

ENERGÍA DE REPULSIÓN

Si las partículas están igualmente cargadas operan las **fuerzas electrostáticas** repulsivas.



La carga se obtiene por:

- ionización
- adsorción (tensoactivos)
- fricciones

$$E_{rep} = \frac{cte \cdot r^2 \zeta^2}{R} \exp\left(-\frac{D}{\kappa^{-1}}\right)$$

κ^{-1} es el espesor de la nube iónica alrededor del coloide.

ζ potencial zeta.

UTILIZAR CONCEPTOS DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA

ESPESOR DE LA DOBLE CAPA

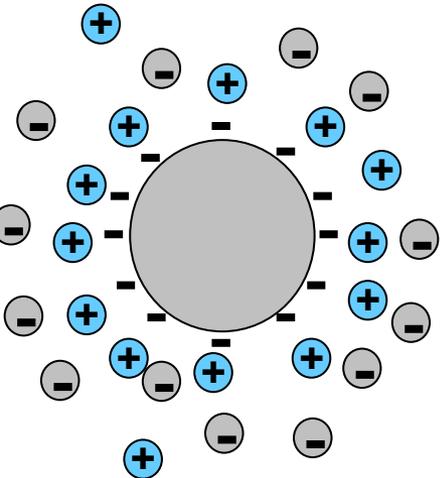
La doble capa se contrae al aumentar la fuerza iónica

Modelo de Gouy-Chapman con capa difusa

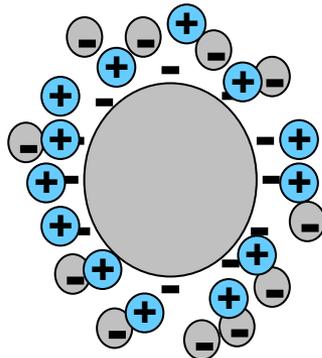
| Electrolito (M) | Espesor (nm) |
|-----------------|--------------|
| 0.00001 | 100 |
| 0.001 | 10 |
| 0.1 | 1 |

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

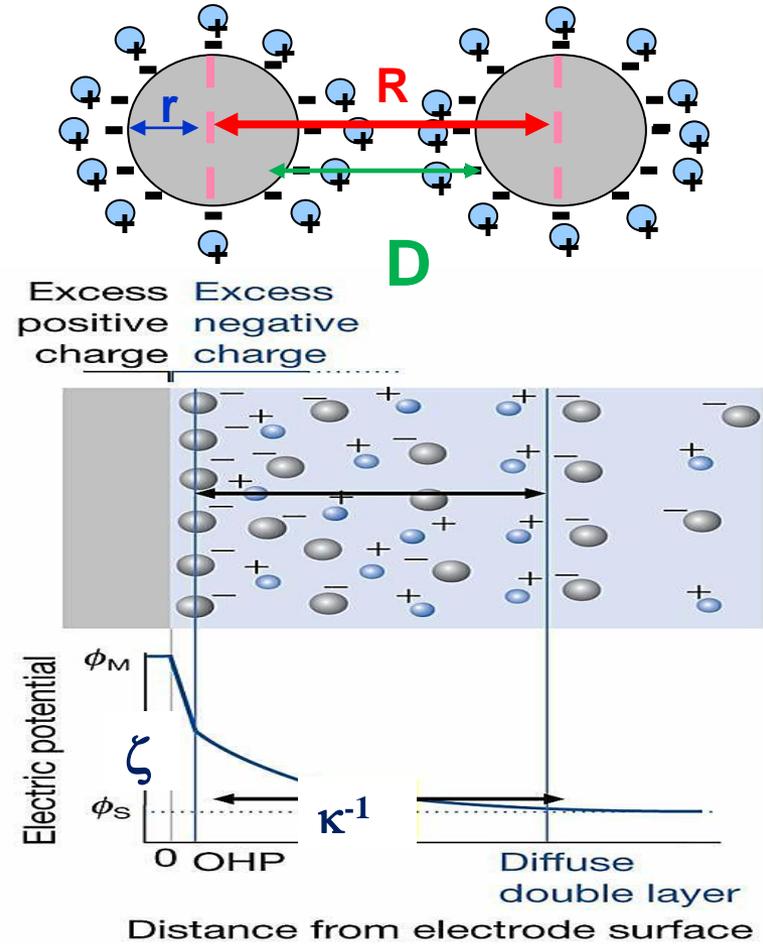
$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{4\pi \sum_i e^2 Z_i^2 n_i^0}}$$



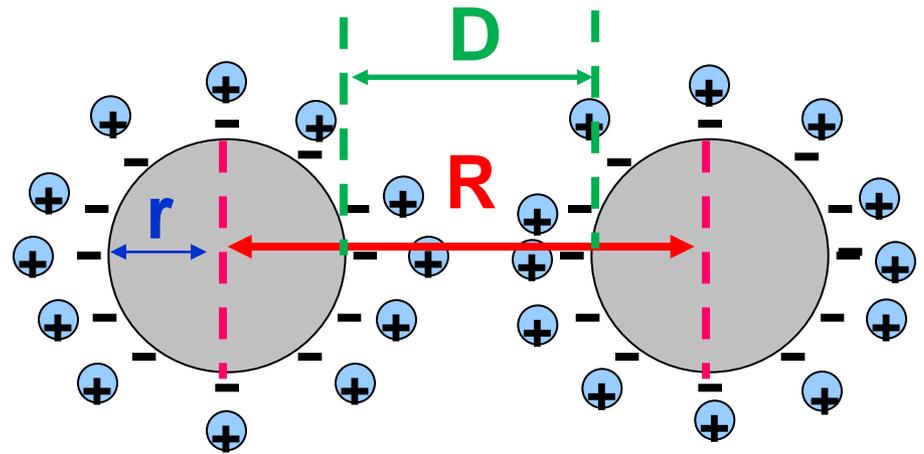
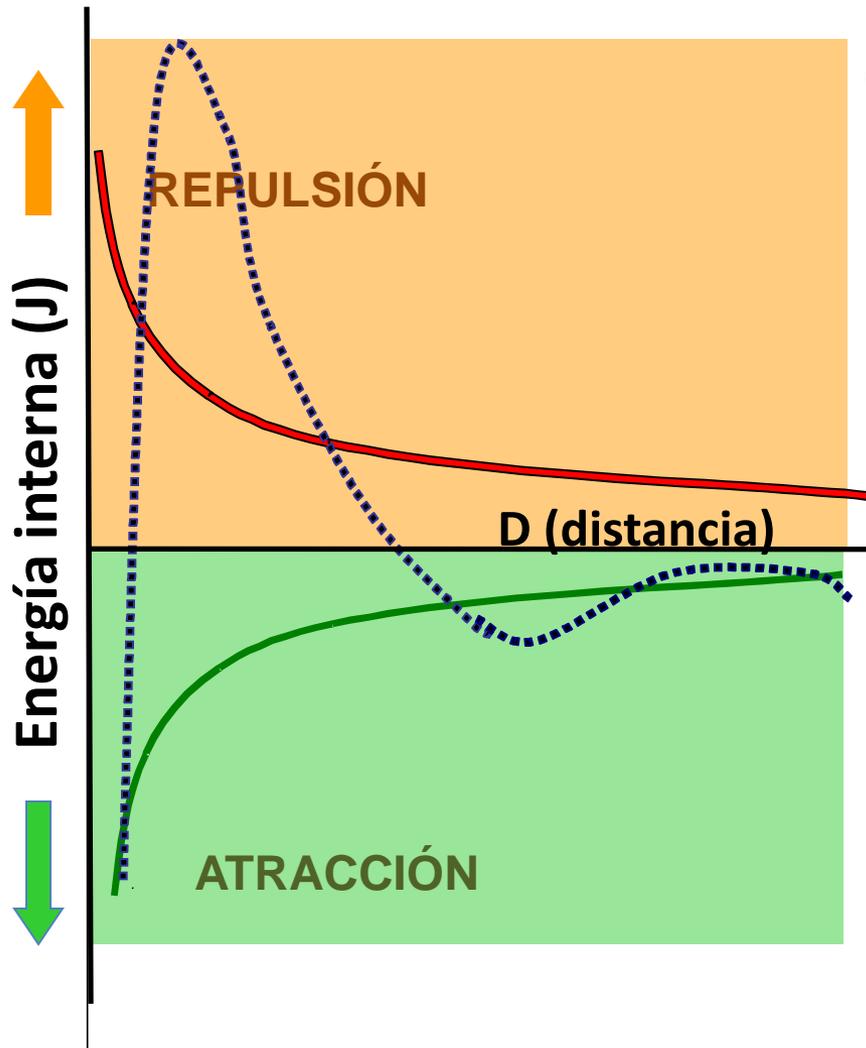
Baja I , κ^{-1} grande



Alta I , κ^{-1} pequeño



ENERGÍAS DE INTERACCIÓN



$$V = E_{\text{int}} = E_{\text{atr}} + E_{\text{rep}}$$

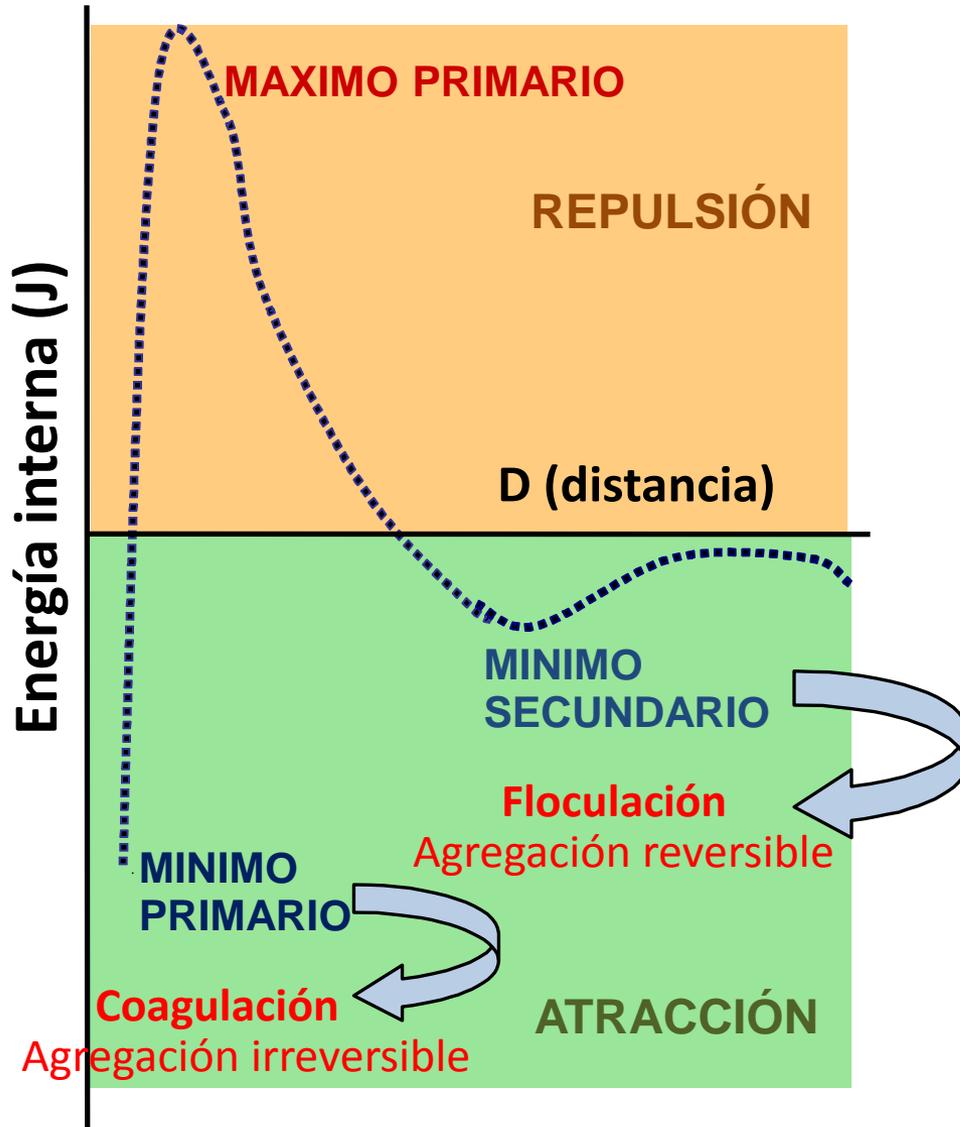
Componente de atracción

Componente de repulsión



$$E_{\text{int}} = \frac{-A \cdot r}{12 D} + \frac{\text{cte} \cdot r^2 \zeta^2 \exp(-D / \kappa^{-1})}{R}$$

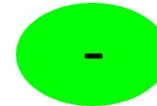
ENERGÍAS DE INTERACCIÓN



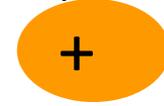
$$V = E_{\text{int}} = E_{\text{atr}} + E_{\text{rep}}$$



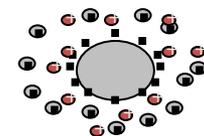
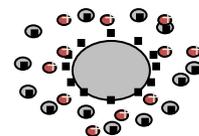
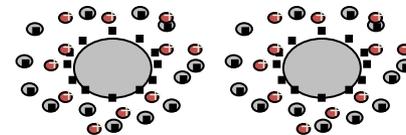
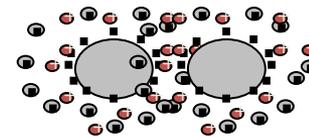
Componente de atracción



Componente de repulsión



$$E_{\text{int}} = \frac{-A \cdot r}{12 D} + \frac{cte \cdot r^2 \zeta^2 e^{\left(\frac{-D}{\kappa^{-1}}\right)}}{R}$$

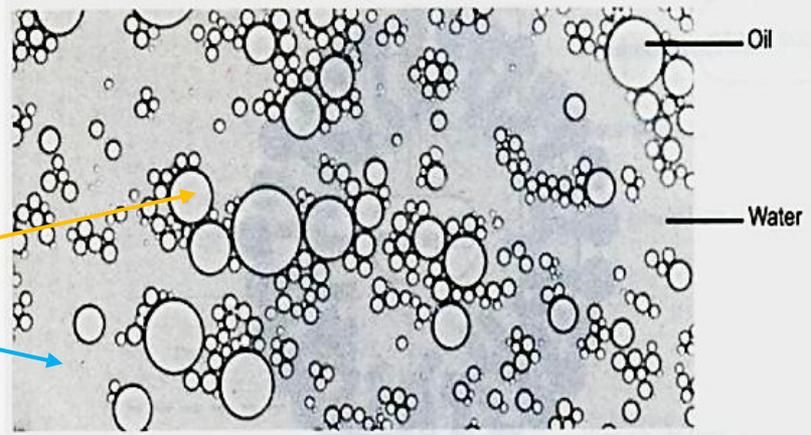


EMULSIONES

Una *emulsión* es una mezcla de dos líquidos inmiscibles hasta lograr la homogeneidad.

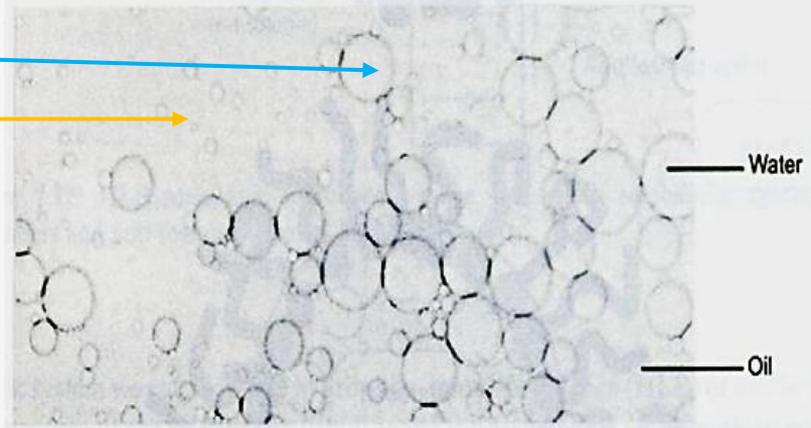
Emulsión: o/w

Fase dispersa: Aceite
Fase dispersante: Agua



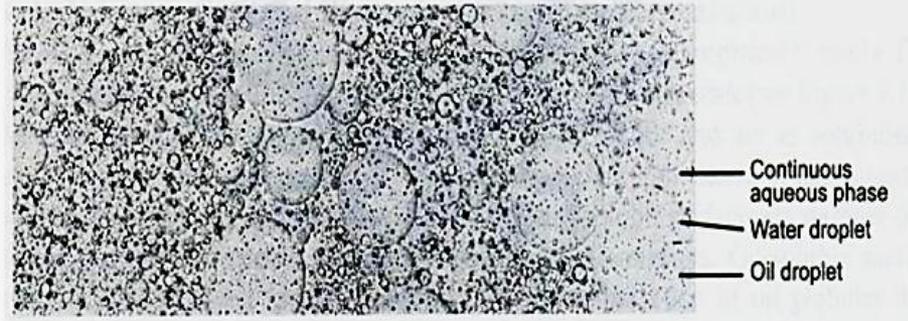
Emulsión: w/o

Fase dispersa: Agua
Fase dispersante: Aceite



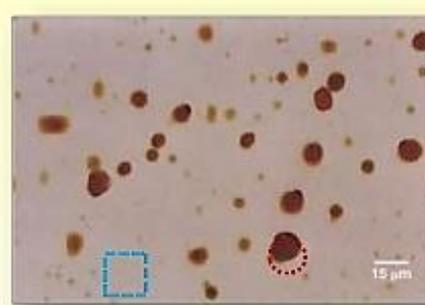
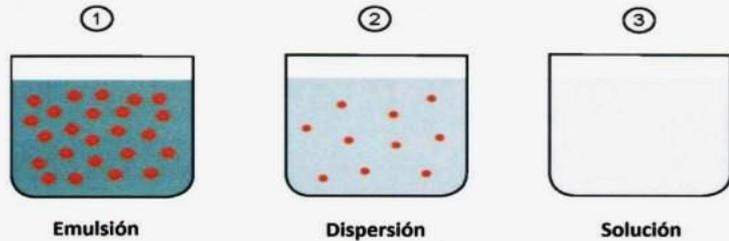
Emulsiones múltiples w/o/w ; o/w/o

Microemulsiones



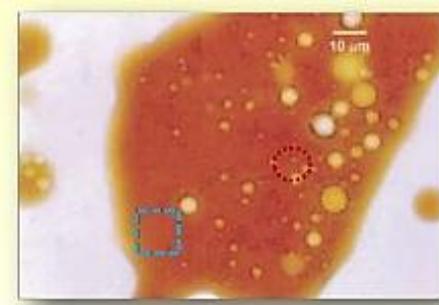
Tensoactivos

Comparación Emulsión / Dispersión / Solución



Emulsión Aceite en Agua

Fase Continua



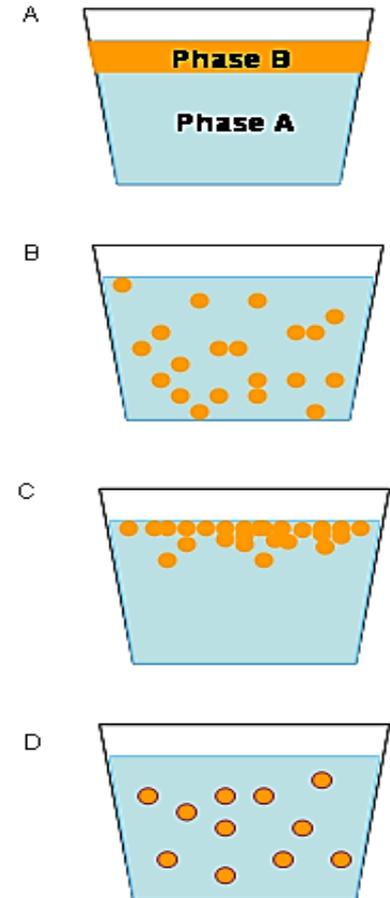
Emulsión Agua en Aceite

Fase dispersa

• Un **emulsionante**, **emulsificante** o **emulgente** es una sustancia que ayuda en la mezcla de dos sustancias que normalmente son poco miscibles o difíciles de mezclar. Así al añadirlo se consigue formar y estabilizar una emulsión

• Los **tensoactivos** (también llamados **surfactantes**) son sustancias que influyen cambiando la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (p.ej., dos líquidos insolubles uno en otro).

• Entre los **tensoactivos** se encuentran las sustancias sintéticas que se utilizan regularmente en el lavado, como detergentes para lavar, líquidos para vajillas, productos para eliminar el polvo de superficies, champús, etc. Ellos han suplantado ampliamente al **jabón** común y también los hay de origen natural como **poliglucósidos**.



Tensoactivos

Clasificación de los tensoactivos

Las propiedades de los **tensoactivos** se obtienen a través de su **estructura molecular**. Los tensoactivos se componen de una parte hidrófoba y un resto hidrófilo soluble en agua. Se dice que son **moléculas anfifílicas** (por ej. ácidos grasos y fosfolípidos).

Estas especies pueden adherirse a una superficie o a una partícula coloidal que al contacto con el agua las moléculas individuales se orientan de tal modo que la parte hidrofóbica sobresale del nivel del agua, mientras que la parte hidrofílica queda sumergida. En función de ello empiezan a formar **burbujas**, las partes hidrófobas quedan en el centro, y los restos solubles en agua quedan entonces en la periferia disueltos en el agua. Estas estructuras se denominan **micelas**.

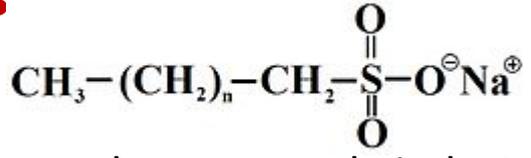
La clasificación es estructural pero también se correlaciona con el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito. Pueden ser: **iónicos** o **no-iónicos**; y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: **aniónicos**, **catiónicos** y **anfóteros**.

Los **iónicos**, con fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos del agua, pueden arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos, por ejemplo el ácido palmítico, prácticamente no ionizable es insoluble, mientras que el palmitato sódico es soluble completamente ionizado.

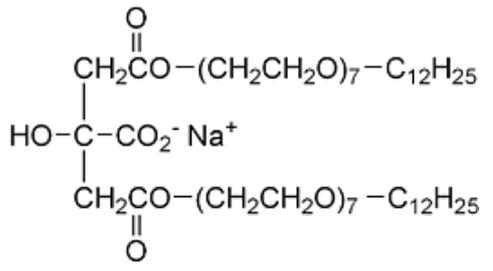
Clasificación de los tensoactivos

• Tensoactivos aniónicos

Estos tipos aniónicos son los que más se producen a escala industrial en cuanto a volumen. En cuanto a relación efectividad/precio son los mejores en general. Por definición, la parte hidrofílica de la molécula del tensoactivo posee una carga negativa. Ésta suele tratarse de un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato.

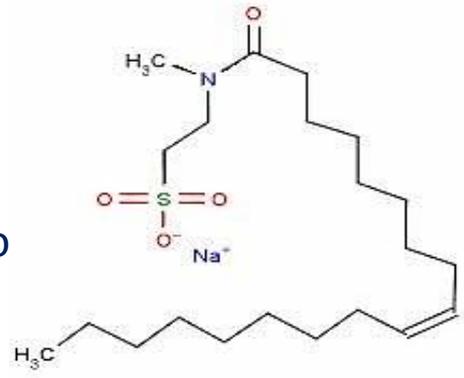


Sulfonato primario alquílico



Dilaurato-7 citrato de sodio: tensoactivo aniónico derivado del ácido cítrico

N,N-metil oleoil taurato de sodio



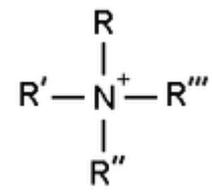
• Tensoactivos catiónicos

La parte hidrofílica de estos tensoactivos posee carga positiva y tienen una alta adherencia en diferentes sustratos y una alta "persistencia" en esa adhesión. Un hecho experimental que caracteriza a estos compuestos es que cambia las propiedades superficiales y convierte una superficie hidrofílica en hidrofóbica y viceversa.

La mayoría de los tensoactivos catiónicos son

compuestos de amonio cuaternario.

Sólo difieren en las cadenas alifáticas (grupo alquilo).



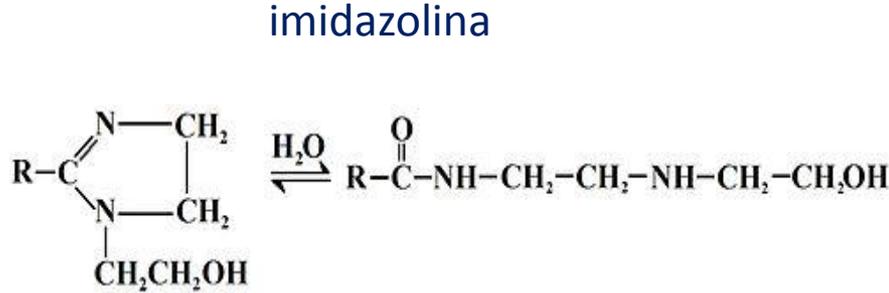
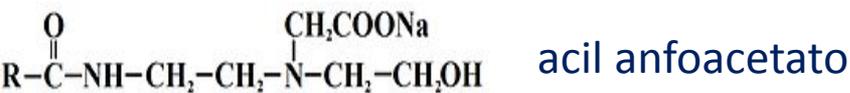
R(1-4): Grupo alquilo (estearil-, palmitil-, metil-, bencil-, butil-)
X: Contraión, halogenuros.

Clasificación de los tensoactivos

• Tensoactivos anfóteros

Son compuestos que tienen un grupo catiónico como un grupo aniónico. El anfoterismo de estos compuestos sobreviene porque la carga de la molécula debe cambiar con el pH, mostrando una estructura **zwitteriónica** a un pH en el cual la molécula no posea carga o sea neutra (**punto isoeléctrico**).

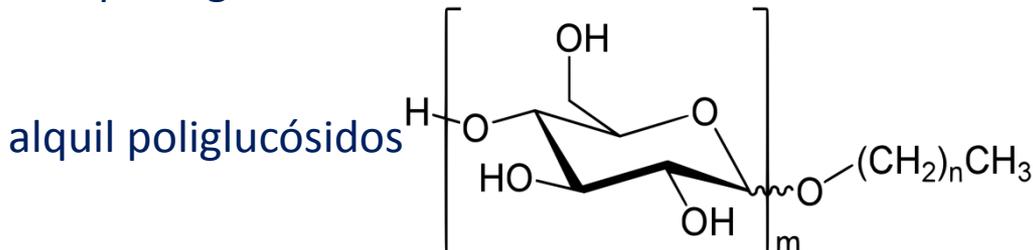
Ejemplos: Betaínas, sultaínas, Acil etilenodiaminas



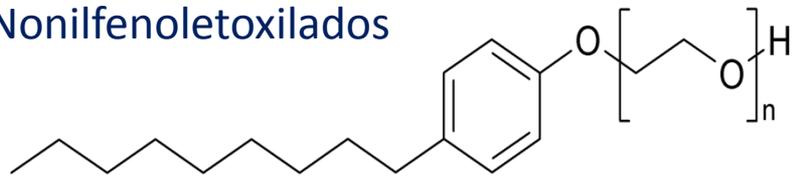
• Tensoactivos no iónicos

Son especies que no contienen grupos funcionales disociables (ionizables) y, por lo tanto, no se disocian en el agua en iones. Como todo tensoactivo, se compone de una parte no-polar y una parte polar. Como una parte no polar es principalmente una cadena alifática (entre C12-C18), aunque hay tensoactivos no iónicos no alifáticos. Los grupos polares suelen ser un grupo alcohol o éter, pudiendo ser etoxilados como el polietilenglicol y polisorbatos.

polialquilenglicoléteres



Nonilfenoletoxilados



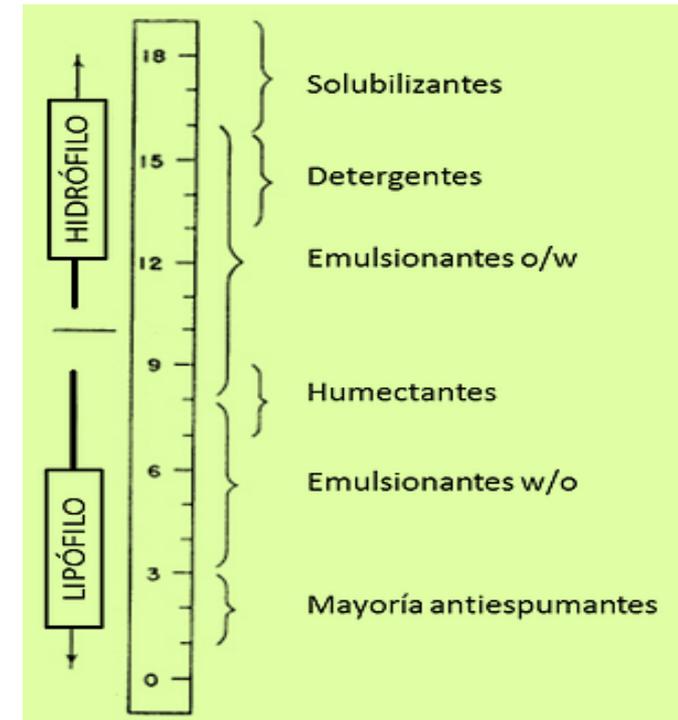
SISTEMA HLB

Balance hidrofílico-lipofílico de un surfactante que sirve para estabilizar o desestabilizar la emulsión.

El **balance o equilibrio hidrófilo-lipofílico (HLB)** de un tensoactivo es una medida del grado de existencia (contribución) hidrófila o lipófila determinado mediante el cálculo de los valores para las diferentes regiones de la molécula. Esto fue descrito por **Griffin** en 1949 y 1954. Se han sugerido otros métodos, en particular en 1957 por **Davies**.

Griffin ideó una escala arbitraria de valores de 0 a 20 para clasificar a los tensoactivos entre lipófilos, con valores de **HLB** bajos (de 1-8), e hidrófilos, con valores de **HLB** altos (9-18).

Dentro de estos grupos se encuentran otros subgrupos debido a sus propiedades humectantes, dispersantes, defloculantes, detergentes, emulsificantes, suspensores y solubilizantes en algún grado, pero siempre una de ellas prepondera sobre las demás, lo cual restringe el uso de cada tensoactivo para una determinada aplicación.



- La **escala HLB** es una medida relativa de la contribución de cada región de la molécula
- Se mide en una escala arbitraria de 0 a 20
- A valor más alto es un compuesto más hidrofílico y a valor más bajo es un compuesto más lipofílico

SISTEMA HLB

- Los **detergentes** son tensoactivos que se emplean para separar la suciedad de una superficie.
- Un **humectante** es un tensoactivo con **HLB** medio que cuando se disuelve en agua, hace disminuir el ángulo de contacto, mojando o humectando una mayor proporción de superficie.
- Los **jabones** son diferentes según sean para **tocador** o lavar. Los primeros son **suaves** por llevar glicerina pero se fabrican con **álcalis**. Los jabones duros se realizan con soda mientras que los blandos con potasa. Sin embargo la dureza depende de la cantidad de agua que se deje al producto final y del tipo de grasa empleada en la **saponificación**. Una molécula de jabón tiene un extremo polar o iónico, mientras que el resto es no polar siendo en general una cadena hidrocarbonada de doce a dieciocho átomos de carbono.

Formas de cálculo - Griffin y Davies

$$HLB = 20 \left[1 - \frac{S}{A} \right]$$

S = índice de saponificación del éster
A = índice de acidez del ácido liberado

$$HLB = \frac{(E + P)}{5}$$

E = Porcentaje en peso de grupos óxido de etileno
P = Porcentaje en peso de polioles

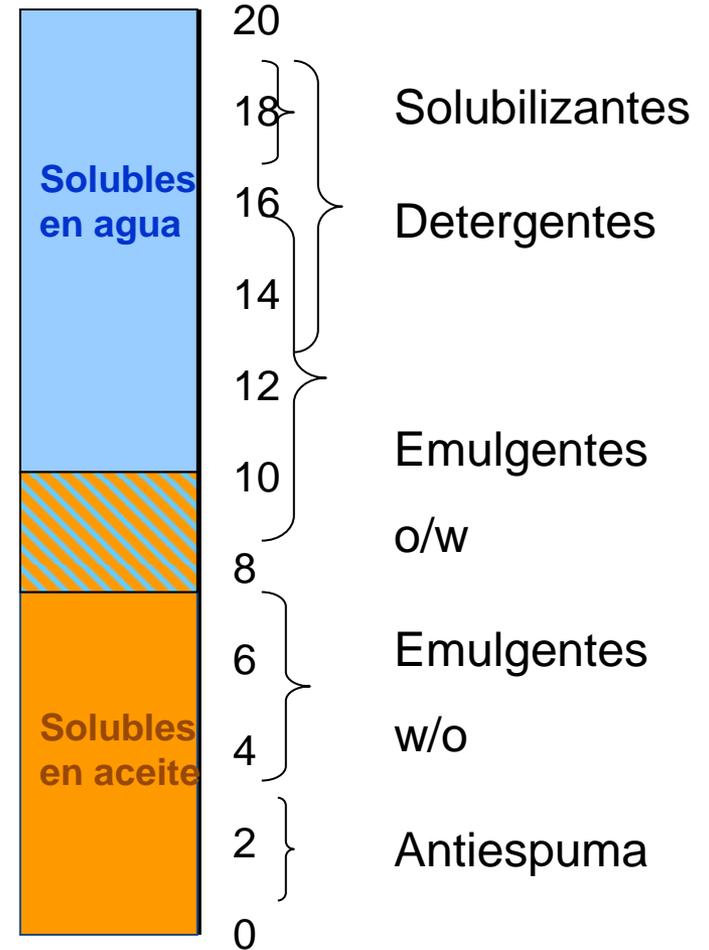
$$HLB = \Sigma \text{ números de grupos hidrofílicos} - \Sigma \text{ números de grupos lipofílicos} + 7$$

SISTEMA HLB

Balance hidrofílico-lipofílico de un surfactante

Compuesto HLB

| | |
|--|------|
| Oleato de potasio (referencia, tensoactivo iónico) | 20 |
| Monoestearato de sorbitán polihidroxietilénico | 14.9 |
| Éter esteárico de polioxietilenglicol | 12.4 |
| Monolaureato de sorbitán | 8.6 |
| Monolaureato de propilenglicol | 6.7 |
| Monopalmitato de sorbitán | 4.5 |
| Estearato de propilenglicol | 3.4 |
| Triestearato de sorbitán | 2.1 |
| Alcohol etílico (referencia, PM < 100) | 1.0 |
| Tetraestearato de sorbitán | 0.5 |



DETERGENCIA

Eliminación de la suciedad

a) Sales sódicas de Ácidos grasos de cadena larga (Jabones)

Precipitan en medio ácido los ácidos grasos

Precipitan sales insolubles con cationes Ca^{2+} y Mg^{2+}

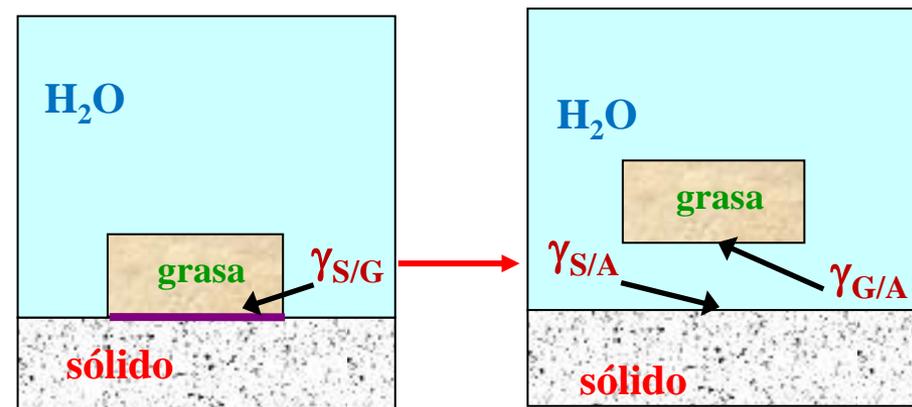
b) Sintéticos

Sulfatos de alquilo; sulfonatos de alquilo, derivados de óxidos polietilénicos

Agregado de aditivos

MECANISMOS DE DETERGENCIA

- Buenas características de mojado (C12-C14)
- Capacidad para separar la suciedad de una superficie o ayudar a pasarla al seno del líquido
- Capacidad para solubilizar o dispersar la suciedad separada y que se vuelvan a dispersar



Ecuación de Dupré

$$\Delta G = (\gamma_{G/A} + \gamma_{S/A} - \gamma_{S/G}) \Delta A$$

El detergente disminuye $\gamma_{G/A}$ y $\gamma_{S/A}$

$$\gamma_{G/S} > \gamma_{G/A} + \gamma_{S/A} \Rightarrow \Delta G < 0$$