

CINÉTICA DE AGREGACIÓN EN SISTEMAS COLOIDALES

Tesis que presenta

Donato Vásquez Juárez

para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Marzo del 2001

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

INDICE GENERAL

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO I GENERALIDADES	3
I-1 Propiedades de los sistemas coloidales.	3
I-2 Estructuras de agregados coloidales	5
I-3 Estabilidad de los sistemas coloidales	7
I-4 Fuerzas atractivas.	8
I-4-1 Energía intermolecular de Debye	8
I-4-2 Energía intermolecular de Keesom	11
I-4-3 Interacción dipolo inducido - dipolo inducido (Interacción dispersión)	12
1-4-4 Escalamiento de las interacciones de Van der Waals.	14
I-4-5 Atracción entre cuerpos macroscópicos	16
I-5 Potenciales repulsivos	17
I-5-1 Modelo de Debye - Huckel.	21

I-5-2	Modelo de Gouy - Chapman	22
I-6	Fuerzas de repulsión	24
I-7	Energía total de interacción	28
I-8	Fractales	33
I-8-1	Tipos de fractales	34
CAPITULO II	CINETICA DE AGREGACION COLOIDAL	38
II-1	Balance de poblaciones (Ecuación de Smoluchowski)	39
II-2	Tipos de kernel	49
II-3	Propiedades de la ecuación de Smoluchowski	55
II-4	Solución de la ecuación de Smoluchowski	62
II-4-1	Solución de Smoluchowski.	62
II-4-2	Solución para los kernel producto y kernel suma.	65
II-4-3	Solución de Dongen y Ernst	69
CAPITULO III	TAMAÑO PROMEDIO	72
III-1	Radio promedio	73
III-2	Tiempo promedio de formación de dobletes	80
III-3	El coeficiente S	82
CAPITULO 1V	DESARROLLO EXPERIMENTAL	87
IV-1	Material	87

IV-2	Preparación de las muestras	90
IV-3	Medición por dispersión de luz	92
CAPITULO V RESULTADOS Y DISCUSIONES		94
V-1	Resultados de trabajos de la literatura	94
V-2	Resultados del proceso de agregación	98
CAPITULO VI CONCLUSIONES		109
APENDICE I		112
AI-1	Propiedades de los momentos $M_0(t)$ y $M_2(t)$.	112
AI-2	Momentos para el Kernel constante.	113
AI-3	Momentos para el Kernel suma	117
AI-4	Momentos para el Kernel producto.	120
AI-5	Momentos para el Kernel $K_{ij}=A+S(i+j)$	121
APENDICE II		125
AII-1	Solución correspondiente al kernel suma	126
AII-2	Solución para el kernel producto.	135
REFERENCIAS		146

INTRODUCCION

Los procesos de crecimiento de agregados coloidales es un tema de considerable atención por su aplicación a sistemas físicos, químicos y biológicos. La crema, la mantequilla, el queso y los refrescos, entre otros sistemas son ejemplos de sistemas coloidales que forman parte de nuestros alimentos, otros coloides son: las pinturas, los cosméticos, el aire y los medicamentos. Para una amplia variedad de sistemas experimentales se ha observado que los agregados coloidales muestran estructuras fractales. Este interesante descubrimiento ha motivado el desarrollo de experimentos de simulación por computadora, experimentos en laboratorios y teorías de agregación coloidal. Estos estudios muestran la existencia de dos regiones extremas en los procesos de agregación, la agregación coloidal limitada por difusión (ACLD) y la agregación coloidal limitada por reacción (ACLR) cada una presentando características muy particulares. La ACLD produce agregados con estructuras porosas, los tiempos de agregación son pequeños y el tamaño de estos agregados obedecen una ley de potencia en el tiempo, es decir: $R \propto t^{1/d_f}$ siendo, R , el radio del conglomerado, d_f , la dimensión fractal y t , el tiempo de agregación, por otra parte, en los procesos de ACLR las estructuras formadas son compactas, los tiempos grandes y el radio de los conglomerados crecen en forma exponencial $R \propto \exp(\beta t)$. Experimentalmente [1] se sabe que la dimensión fractal es aproximadamente de 1.7 para el régimen de ACLD y de 2.2 para la ACLR.

Los dos aspectos más importantes de los agregados coloidales son la cinética de agregación y la morfología del agregado, la primera es descrita utilizando la ecuación de floculación de Smoluchowski [4 y 5] y la última se aplica la teoría de fractales [13, 44 y 45]

En este trabajo se propone un modelo cinético del tamaño promedio de los agregados basado en la ecuación de Smoluchowski, modelo que se considera una aportación al estudio de la dinámica de agregación de los sistemas coloidales.

Los aspectos más generales de los sistemas coloidales se discuten en el Capítulo I, esencialmente se discuten las propiedades de área específica, los potenciales repulsivos y atractivos, y el concepto de dimensión fractal.

La ecuación de agregación Smoluchowski y sus soluciones es estudiada en el Capítulo II, las soluciones que se encuentran corresponden a kernels que son homogéneos y que las ecuaciones de orden n están relacionadas con las soluciones de las ecuaciones de orden menor a n . Los kernel para los que se encuentra solución son: kernel constante, suma y producto. La condición inicial que se emplea en la solución de estas ecuaciones es la de "sistemas monodispersos".

El modelo es estudiado en el Capítulo III, para este modelo se usa la definición de masa promedio numérica y los dos primeros momentos M_0 y M_1 de la distribución de poblaciones, momentos que fueron calculados previamente en el Capítulo II, Este modelo considera la probabilidad de que se forme una unión entre dos partículas cuando se consideran la probabilidad de que se aproximen entre si dos partículas, probabilidad que depende del potencial de interacción entre las partículas, y los posibles sitios de unión entre las partículas.

En el capítulo IV se discuten los sistemas experimentales de estudio. En el Capítulo V se presentan los resultados experimentales que se obtuvieron y las conclusiones se presentan en el Capítulo VI.

El álgebra empleada para calcular los momentos de la distribución y las soluciones de la ecuación de Smoluchowski se presenta en los Apéndices I y II.

Capítulo I

Generalidades

I-1 Propiedades de los Sistemas Coloidales.

En una **solución**, tal como azúcar en agua, se sabe que las partículas de soluto distribuidas en el disolvente son de tamaño molecular. Por otra parte, una **suspensión** o emulsión contiene partículas suficientemente grandes para ser visibles a simple vista o por lo menos al microscopio, distribuidas en un medio continuo. En la zona comprendida entre estos dos extremos se encuentran las **dispersiones coloidales**; la característica esencial de sistemas coloidales es la existencia de partículas que son mayores que moléculas pero no suficientemente grandes para ser visibles al microscopio óptico. Evidentemente es imposible trazar una línea diferencial entre suspensiones coloidales y soluciones, y por otro lado entre suspensiones coloidales y suspensiones; no obstante, los sistemas coloidales presentan ciertas propiedades que los coloca en una categoría diferente a los otros sistemas mencionados.

El límite superior del tamaño de las partículas coloidales generalmente se toma como el mínimo de visibilidad microscópica, a saber un 1 μm , mientras que el límite inferior se toma como 1 nm que corresponde aproximadamente al diámetro de ciertas moléculas complejas, p. ej., proteínas.

Pueden prepararse dispersiones coloidales de toda clase de sustancias en varios medios, formando dos fases. Las dos fases que forman los sistemas coloidales se distinguen por los términos de **fase dispersa**, para la fase que forman las partículas, y **fase continua** al medio en el cual se encuentran distribuidas. En términos más técnicos, un coloide es una dispersión de partículas muy finas de un sistema en el seno de otro. La fase continua puede ser sólida, líquida o gaseosa; similarmente la fase dispersa puede ser sólida, líquida o gaseosa, conduciendo a una serie

de posibles sistemas dispersos. Los humos de una chimenea, de un cigarro y los polvos, por ejemplo, consisten de partículas sólidas dispersas en un medio gaseoso, el aire. Mientras que en la niebla, la llovizna y las nubes son sistemas formados por pequeñísimas gotas de agua que representan la fase dispersa líquida suspendidas en un gas; tales sistemas se denominan aerosoles. Estos y otros sistemas forman parte de un gran mundo al que nos referimos como el estado coloidal. Un resumen de este estado se muestra en la Tabla I-1.

Fase Continua	Fase Dispersa		
	Gas	Líquido	Sólido
Gas	-----	Nieblas, nubes	Humos
Líquido	Espumas	Emulsiones	Latex
Sólido	Espuma sólida (hule espuma, piedra poma)	Gel, gelatinas	Compositos

Tabla I-1. Diferentes tipos de dispersiones coloidales.

Las dispersiones de sólidos en líquidos pueden subdividirse en **liofílicos** y **liofóbicos**; los primeros se caracterizan por tener una gran afinidad con el solvente de tal manera que forman una sola fase, por este motivo se les conoce como soluciones. Por otra parte los liofóbicos no presentan afinidad con el solvente y esto ocasiona que tiendan a formar fases segregadas. Una de las propiedades más importantes de los sistemas coloidales es la capacidad que tienen para dispersar la luz; si se deja pasar un rayo de luz a través de una suspensión coloidal, como lo demostró M. Faraday (1857), se podrá observar el camino del rayo, este fenómeno es producido por la dispersión de la luz de partículas coloidales indicando así la presencia de partículas mayores que las moléculas del disolvente, estrictamente son partículas con tamaño cercano a la longitud de onda de la luz.

Una propiedad muy importante de los sistemas coloidales es el área que existe entre las partículas y el medio en el que se encuentran suspendidas. En una solución el sistema consiste sólo de una fase y no hay una verdadera superficie de separación entre las partículas del soluto y el solvente. Por el contrario, una suspensión coloidal es un sistema bifásico y cada partícula presenta una superficie de separación entre ella y el medio líquido. En esta interfase se hacen evidentes propiedades superficiales características, tales como adsorción y modificación del potencial de

superficie. Cuando en la suspensión están presentes partículas grandes el área total es relativamente pequeña y la influencia de estas propiedades no es notoria, pero en suspensiones coloidales las partículas son muy pequeñas y el área interfacial es tan grande que los efectos de adsorción y de potencial representan una característica fundamental en el estudio de los sistemas coloidales.

El cociente de la superficie que esta expuesta al medio continuo y la masa total de la partícula se conoce como área específica " A_{sp} ". Esta área presenta la particularidad de ser inversamente proporcional al tamaño de las partículas. Por ejemplo, en una partícula cúbica con aristas de longitud " L " y densidad " ρ " el área específica resulta ser

$$A_{sp} = \frac{6 * L^2}{\rho * L^3} \propto \frac{1}{L}.$$

Por otra parte, cuando las aristas de este cubo son subdivididas por un factor " n ", la cantidad de nuevas partículas " N " es igual el volumen de la partícula inicial dividida por el volumen de una nueva partícula, esto es

$$N = \frac{L^3}{(L / n)^3} = n^3$$

En este caso la superficie total y la masa total de todas las nuevas partículas son:

$$A_{total} = N * 6(L / n)^2$$

y

$$m_{total} = N * \rho(L / n)^3$$

de aquí que el área específica de este nuevo conjunto de partículas es igual a:

$$A_{sp} = \frac{A_{total}}{m_{total}} \propto \frac{1}{L / n} \quad (I-1)$$

por lo tanto, el área específica aumenta al disminuir el tamaño de las partículas.

I-2 Estructuras de agregados coloidales.

Cuando en los sistemas coloidales se agrega algún electrolito, que llamaremos floculante, la estabilidad disminuye conforme se adiciona el electrolito provocando que las partículas se aproximen unas a otras formando uniones entre ellas, a la unión de las partículas se le da el nombre de **floculación**. Dependiendo del tipo y de la cantidad de floculante por unidad de volumen que se le agregue al sistema, se producirán distintos tipos de agregados. Estos agregados presentan un aumento en su tamaño como función del tiempo siguiendo una ley de potencias del tipo [1]:

$$R \propto t^{\alpha} \quad (\text{I-2})$$

cuando la concentración de floculante es baja.

Para grandes concentraciones de floculante el tamaño de los agregados siguen una ley de crecimiento del tipo exponencial.

$$R \propto e^{\beta t} \quad (\text{I-3})$$

Los exponentes α y β están relacionados entre otros casos con la geometría del agregado. Estos patrones de crecimiento se indican en las Figuras I-1 y I-2

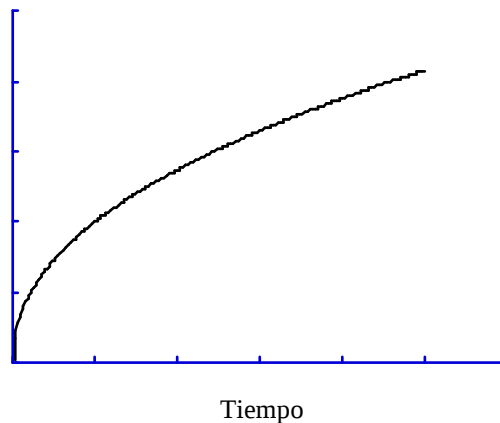


Figura I-1: Típico crecimiento del radio de agregados que siguen una ley de potencias

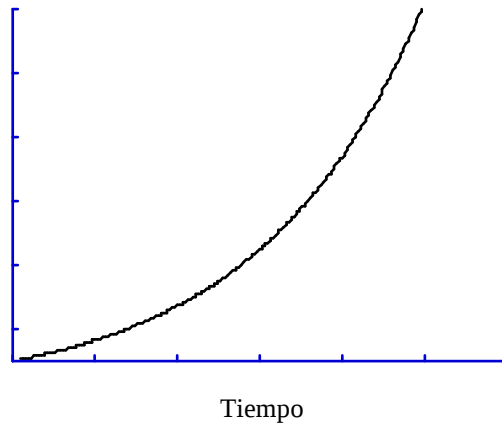


Figura I-2: Variación temporal del radio de agregados que sigue una ley exponencial.

Weitz et. al.[1] mencionan que los dos tipos de crecimiento de los agregados corresponden a diferentes regímenes de agregación cinética, donde cada régimen presenta una diferente dinámica de agregación y una variada distribución característica de los agregados. También se ha visto que la estructura de los agregados, por su invarianza ante transformaciones de escala, se pueden describir como estructuras fractales [2 y 3], por lo que se les asocia una dimensión fractal d_f . Esta y las propiedades indicadas anteriormente permiten que se pueda realizar una clasificación de los agregados.

La función de distribución de agregados $c_i(t)$ representa el número de agregados de masa m_i , que se forman en la muestra al tiempo t , después de que la agregación ha sido iniciada. Esta función es estudiada empleando la ecuación de Smoluchowski [4, 5 y 6] para crecimiento irreversible y con simulación por computadora [7 y 8].

Dependiendo del tipo de agregación que se presente, ésta se puede clasificar como Agregación Coloidal Limitada por Difusión (ACLD), o bien como Agregación Coloidal Limitada por Reacción (ACLR). La ACLD se caracteriza por presentar un crecimiento rápido, una dimensión fractal " d_f " de aproximadamente 1.75 y esta caracterizada por que el tamaño de los agregados crece siguiendo una ley de potencias. Por su parte en la ACLR el crecimiento es más lento, estos agregados tienen una dimensión fractal del orden de 2.2 y el crecimiento de los agregados es una función del tiempo que sigue una ley exponencial.

I-3 Estabilidad de los sistemas coloidales

Aunque la suspensiones coloidales pueden ser estables durante largos periodos de tiempo, a veces años, tienden a asentarse lentamente por acción de la gravedad, la estabilidad de estos

sistemas esta íntimamente relacionada con el área interfacial, ya que en ésta se presentan fenómenos de adsorción de cargas eléctricas. Estas cargas eléctricas en la superficie de las partículas producen fuerzas repulsivas entre ellas, trayendo como consecuencia que difícilmente las partículas se aproximen entre si. Es decir las cargas eléctricas en la superficie favorecen la estabilidad de los sistemas coloidales.

El que se presente la floculación es evidencia de la existencia de fuerzas atractivas, estas fuerzas son producidas por interacciones de tipo Van der Waals. Por consiguiente, cuando las fuerzas eléctricas predominan sobre las de Van der Waals se favorece la estabilidad, y en caso contrario el sistema es inestable produciendo la floculación

I-4 Fuerzas atractivas.

Como se mencionó anteriormente, los procesos de floculación son producidos por fuerzas atractivas. Básicamente estas fuerzas provienen de interacciones dipolares, donde los dipolos pueden ser permanentes o inducidos. Dependiendo del tipo de dipolos que están interactuando, se pueden presentar las siguientes interacciones. En los párrafos siguientes indicaremos los mecanismos de interacción para estos dipolos.

- Interacción dipolo permanente - dipolo inducido.
- Interacción dipolo permanente - dipolo permanente
- Interacción dipolo inducido - dipolo inducido.

Estas se conocen como interacción de Debye, Keesom y London, respectivamente y forman parte de las fuerzas de atracción de Van der Waals.

La diferencia fundamental que existe entre las interacciones de Debye y Keesom por un lado y la de London por otro, es que las primeras pueden entenderse con la física clásica mientras que la interacción de London es un efecto completamente cuántico.

I-4-1 Energía intermolecular de Debye

Cuando dos moléculas, que pertenecen a partículas distintas, una con un momento dipolar permanente p_1 y la otra con polarizabilidad α_2 , interactúan, la energía de interacción es igual al producto del campo eléctrico E_1 por el momento dipolar inducido p_2 . Para tener una distinción entre las moléculas usamos el subíndice 1 para la partícula que presenta el momento dipolar permanente y 2 en aquella que tiene una polarizabilidad α_2 .

En el sistema internacional de unidades el potencial eléctrico de un dipolo a una distancia r de su centro, mayor que el tamaño del dipolo, es [9]:

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_r}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3}$$

Si entre el vector del momento dipolar y el punto en que se esta evaluando el potencial hay un ángulo θ , el potencial se puede expresar como

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p \cos \theta}{r^2}$$

Los campos eléctricos producidos por el dipolo $\mathbf{p}_1$ en la dirección paralela al vector $\mathbf{r}$ y perpendicular a ésta son

$$E_{\parallel} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_1 \cos \theta}{r^3} ; \quad E_{\perp} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1 \sin \theta}{r^3}$$

y el campo eléctrico total viene dado por:

$$E_1 = -\frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} (1 + 3 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{I-4})$$

Este campo induce un momento dipolar $\mathbf{p}_2$ en alguna molécula que no tiene momento dipolar permanente, de la partícula 2. Este nuevo dipolo estará orientado en la dirección del campo $\mathbf{E}_1$ y es proporcional a la polarizabilidad de la molécula, esto es

$$\mathbf{p}_2 = \alpha_2 \mathbf{E}_1. \quad (\text{I-5})$$

Por otra parte, la energía potencial de interacción entre el campo $\mathbf{E}_1$ y el dipolo inducido esta dado por:

$$U_2 = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1, \quad (\text{I-6})$$

pero, como el dipolo se induce en la dirección del campo eléctrico, tenemos

$$U_2 = -\alpha_2 E_1^2. \quad (\text{I-7})$$

Sin embargo, de la energía que produce el dipolo permanente una parte se consume en la formación del dipolo inducido, y otra parte corresponde a la energía de interacción, la energía de

interacción está dada por la ecuación (I-7). El trabajo que se requiere para producir una pequeña separación dx_2 entre las cargas $+q$ y $-q$ de la molécula con polarizabilidad α_2 , es:

$$dW_2 = F \cdot dx_2 = qE_1 \cdot dx_2.$$

el trabajo total para producir una separación x_2 entre las cargas viene dado por:

$$W_2 = \int_0^{x_2} \frac{q^2}{\alpha_2} x_2' dx_2' = \frac{q^2 x_2^2}{2\alpha_2} = \frac{p_2^2}{2\alpha_2}$$

O bien al utilizar el momento dipolar dado en (I-5)

$$W_2 = \frac{1}{2} \alpha_2 E_1^2 \quad (I-8)$$

Este trabajo es igual a la energía que se requiere para la formación del dipolo. Por lo tanto la energía total del dipolo inducido es igual:

$$U_2 = -\alpha_2 E_1^2 + \frac{1}{2} \alpha_2 E_1^2 = -\frac{1}{2} \alpha_2 E_1^2. \quad (I-9)$$

Al sustituir en esta expresión el campo eléctrico de (I-4) se obtiene

$$U_2 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_2 p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta)$$

Como la partícula 2 se puede encontrar en cualquier orientación con respecto al dipolo permanente p_1 , la ecuación anterior debe promediarse sobre todas las orientaciones posibles. Al promediar resulta

$$U_2 = -\frac{\alpha_2 p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

El dipolo inducido p_2 produce a su vez un campo eléctrico que interacciona con el dipolo p_1 dando una contribución similar a la obtenida para U_2 pero con los índices intercambiados. Por lo tanto la energía potencial de interacción entre una molécula con momento dipolar permanente p_1 y otra polarizable pero sin momento dipolar permanente es:

$$U_D = -\frac{\alpha_2 p_1^2 + \alpha_1 p_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (\text{I-10})$$

Esta es llamada la energía de Debye (por lo que se usó el subíndice D).

I-4-2 Energía intermolecular de Keesom

Cuando las partículas 1 y 2 tienen un momento dipolar permanente $\mathbf{p}_1$ y $\mathbf{p}_2$ respectivamente, el campo eléctrico producido por un dipolo en la región en que se encuentra una molécula con dipolo permanente produce dos efectos; uno es la inducción de un nuevo dipolo y el otro es la orientación de las moléculas que tienen un momento dipolar permanente. La inducción de un dipolo ya fue considerada por lo que en este momento nos enfocaremos a la orientación de los dipolos. La orientación no es completa debido a efectos térmicos, ya que estos tienden a modificar la alineación de los dipolos.

Considerando que una molécula está formada por varias partículas dipolares, la distribución de los dipolos en equilibrio térmico en presencia de un campo de fuerzas, de acuerdo con la mecánica estadística, es proporcional a $\exp(-U/kT)$, donde U es la energía de interacción de la partícula con el campo de fuerzas, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

La energía de interacción entre el campo eléctrico y un dipolo, de acuerdo con la ecuación (I-6), cuando hay un ángulo θ entre ellos es $-\mathbf{p}_2 \bullet \mathbf{E}_1 = -p_2 E_1 \cos \theta$. Por lo tanto, la función de distribución esta dada por:

$$f(\theta) = \text{cte} e^{p_2 E_1 \cos \theta / kT}.$$

La función $f(\theta)$ da la probabilidad de encontrar a la partícula dipolar orientada a un ángulo θ con respecto al campo eléctrico, la constante de proporcionalidad se obtiene a partir de la condición de normalización para $f(\theta)$. Para campos eléctricos pequeños es posible desarrollar la función exponencial en serie de potencias y truncarla en el termino lineal, esto es posible en virtud de que los términos cuadráticos y superiores son despreciables, este desarrollo permite escribir la función $f(\theta)$ en la forma

$$f(\theta) = \text{cte} (1 + p_2 E_1 \cos \theta / kT)$$

Esta ecuación indica que hay más dipolos paralelos al campo que en sentido contrario. Al normalizar la ecuación anterior obtenemos que la constante esta dada por $c = 1 / 4 \pi$

El momento dipolar promedio $\langle p_2 \rangle$ de los dipolos permanentes en la dirección del campo, producido por la molécula de la partícula 1, viene dado por:

$$\langle p_2 \rangle = \int p_2 \cos \theta f(\theta) d\Omega = \frac{p_2^2 E_1}{3kT}$$

De aquí tenemos que la energía de interacción entre el promedio del momento dipolar $\langle p_2 \rangle$ y el campo eléctrico producido por el dipolo p_1 es:

$$U_2 = -\langle p_2 \rangle E_1 = -\frac{p_2^2 E_1^2}{3kT}$$

pero el campo E_1 a grandes distancias es aproximadamente igual a $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1}{r^3}$, por lo que

$$U_2 = -\frac{1}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}$$

Por otra parte la energía U_1 , que es la energía de interacción entre el dipolo $\langle p_1 \rangle$ y el campo eléctrico E_2 , se obtiene simplemente al intercambiar los índices 1 y 2 en las expresiones anteriores, pero como son simétricas en los índices, se obtiene el mismo resultado para la energía potencial, por lo tanto la energía potencial neta resulta ser:

$$U_K = -\frac{2}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6} \quad (I-11)$$

esta contribución a la energía se conoce como energía de Keesom.

I-4-3 Interacción dipolo inducido - dipolo inducido (Interacción de London o de Dispersión)

Las fuerzas analizadas hasta este momento sólo ocurren cuando las moléculas tienen momento dipolar permanente. Sin embargo, existen fuerzas de atracción inclusive entre moléculas

neutras que tengan momentos dipolares iguales a cero. Estas fuerzas reciben el nombre de **fuerzas de London o de dispersión**, teoría que fue propuesta por London en base a la mecánica cuántica.

El origen de las fuerzas de dispersión es el siguiente: supóngase que dos átomos o moléculas totalmente no polares se encuentran muy cercanos. En promedio las nubes electrónicas de cada átomo o molécula están ordenadas de manera simétrica, pero en un instante dado la distribución electrónica de una de las moléculas puede ser asimétrica. De esta forma, momentáneamente se transforma en un dipolo e induce otro en la molécula vecina. En ese instante ambas moléculas son dipolos, y la orientación de los dipolos es tal que se produce una atracción. Como las nubes electrónicas se mueven con una gran velocidad, hay una rápida fluctuación de dipolos, pero en cualquier instante el dipolo de cada molécula induce un dipolo en la otra y como consecuencia se produce una atracción.

London demostró que la energía de interacción de estos dipolos es:

$$U_L = -\frac{3}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha^2 h\nu}{r^6}, \quad (I-12)$$

una deducción detallada de esta ecuación puede encontrarse en [46]. En esta expresión α es la polarizabilidad, h la constante de Plank y ν es la frecuencia de oscilación de los dipolos cuando lo hacen libremente, esto es sin la influencia de otra molécula.

Cuando las moléculas que están interaccionando poseen un momento dipolar y una polarizabilidad, las tres interacciones se presentan; sin embargo, si las moléculas no tienen un momento dipolar permanente, únicamente contribuye la interacción de London, ya que todas las moléculas en mayor o menor medida son polarizables. Por consiguiente la energía total de atracción entre moléculas idénticas, que tienen un momento dipolar permanente, esta dada por la suma de las contribuciones de Debye, Keesom y London, esto es

$$U_A = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left[2\alpha p^2 + \frac{2p^4}{3kT} + \frac{3}{4} h\nu\alpha^2 \right]$$

donde el subíndice A se utiliza para indicar atracción, definiendo:

$$\beta = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left[2\alpha p^2 + \frac{2p^4}{3kT} + \frac{3}{4} h\nu\alpha^2 \right] \quad (I-13)$$

la energía de atracción viene siendo

$$U_A = -\frac{\beta}{r^6} \quad (I-14)$$

en donde el coeficiente β contiene los parámetros moleculares que describen las tres principales interacciones atractivas. A este conjunto de interacciones es lo que se conoce como atracción de Van der Waals.

En la mayoría de las situaciones, la interacción de London es la más importante de la interacción de Van der Waals. Solo para moléculas muy polares como el agua, la interacción dipolo permanente - dipolo permanente es de mayor intensidad que la de London. La magnitud de la interacción de Debye es la más pequeña de las tres interacciones analizadas. En la Tabla I-2 se muestran las contribuciones porcentuales de las tres interacciones de Van der Waals para diferentes sistemas.

Compuesto	% de Keesom	% de Debye	% de London
He	0	0	100
Xe	0	0	100
CCl ₄	0	0	100
CO	0.005	0.085	99.910
Etanol	42.6	9.7	47.6
Tiofenol	0.3	1.3	98.5
t-Butanol	23.1	9.7	67.2
Etil Eter	10.2	7.1	82.7
Benceno	0	0	100
Clorobenceno	13.3	8.6	78.1
H ₂ O	85	4.5	10.5

Tabla I-2 Contribuciones porcentuales de las tres principales contribuciones a la fuerza atractiva.

1-4-4 Escalamiento de las interacciones de Van der Waals.

La dependencia r^{-6} en las interacciones de Van der Waals permite que estas sean reescalables. Es decir que se aplican tanto a moléculas como a partículas de mayor tamaño, como son los coloides.

Para mostrar esto, considérese por un lado dos partículas idénticas de radio R_a y separadas una distancia r_a , y por otro, dos partículas del mismo material que las anteriores con radio R_b y con una distancia entre ellas de r_b con la particularidad de que R_b es f veces el radio R_a y de manera similar la distancia r_b es f veces r_a , es decir

$$R_b = f R_a \quad \text{y} \quad r_b = f r_a \quad (\text{I-15})$$

Por otra parte, supongamos que las esferas las podemos sub-dividir en pequeños elementos de volumen dV . Si el número de moléculas por unidad de volumen es ρ , entonces en un elemento de volumen hay ρdV moléculas. El número total de parejas de moléculas que se pueden tener de elementos de volumen de dos esferas es $\frac{1}{2} \rho^2 dV_1 dV_2$. En consecuencia la energía de atracción entre las partículas de radio R_a es:

$$U_a = -\frac{\beta}{2} \int \int \frac{\rho^2 dV_{1a} dV_{2a}}{r_a^6}$$

Similarmente, para las partículas de radio R_b , tenemos

$$U_b = -\frac{\beta}{2} \int \int \frac{\rho^2 dV_{1b} dV_{2b}}{r_b^6}$$

al sustituir en esta ecuación, las identidades (I-15) se obtiene

$$U_b = -\frac{\beta}{2} \int \int \frac{\rho^2 (f^3 dV_{1a}) (f^3 dV_{2a})}{f^6 r_a^6} = U_a$$

o sea que en ambos casos la energía potencial de atracción es idéntica ; esto significa que la energía de atracción entre átomos de radio 0.1 nm con una separación de 1 nm es igual que la energía atractiva entre coloides de 10 nm separados 100 nm. Lo anterior indica que las fuerzas responsables de la asociación de moléculas en un gas para formar un líquido, operan de la misma forma entre partículas coloidales y son las responsables de la floculación de éstas.

I-4-5 Atracción Entre Cuerpos Microscópicos

El escalamiento de la atracción de Van der Waals a cuerpos macroscópicos requiere que todas las contribuciones por pares de atracción intermolecular entre dos cuerpos se sumen. Este cálculo fue hecho por H. C. Hamaker para diferentes geometrías; un resumen de estos resultados se encuentran en P.C. Hiemens [10]. Las interacciones para cuerpos con diferentes geometrías son mostrados en la Tabla I-3. Es importante mencionar que las expresiones para el potencial atractivo son más complicadas en situaciones geométricas más complejas, pero para esferas donde la distancia de separación entre sus superficies es menor que el radio, y para placas de igual espesor dichas ecuaciones son sencillas. También debe notarse que en todas las expresiones asociadas a esferas, la magnitud de la interacción permanece inalterada cuando los radios y la distancia de separación se reescalan por un mismo factor.

Partículas	U_A	Definiciones/limitaciones
Dos esferas	$-\frac{A}{6} \left[\frac{2R_1R_2}{H_0^2 + 2R_1H_0 + 2R_2H_0} + \frac{2R_1R_2}{H_0^2 + 2R_1H_0 + 2R_2H_0 + 4R_1R_2} + \ln \left(\frac{H_0^2 + 2R_1H_0 + 2R_2H_0}{H_0^2 + 2R_1H_0 + 2R_2H_0 + 4R_1R_2} \right) \right]$	$R_1 \neq R_2$
Dos esferas	$-\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{H_0^2 + 4RH_0} + \frac{2R^2}{H_0^2 + 4RH_0 + 4R^2} + \ln \left(\frac{H_0^2 + 2RH_0}{H_0^2 + 4RH_0 + 4R^2} \right) \right]$	$R_1 = R_2 = R$
Dos esferas	$-\frac{A}{6} \frac{R_1R_2}{H_0(R_1 + R_2)}$	$R_1 \gg H_0$ y $R_2 \gg H_0$
Dos esferas	$-\frac{AR}{12H_0}$	$R_1 = R_2 = R \gg H_0$
Placas paralelas	$-\frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{d^2} + \frac{1}{(d+2\delta)^2} - \frac{2}{(d+\delta)^2} \right)$	δ = espesor de las placas
Bloques	$-\frac{A}{12\pi d^2}$	$\delta \rightarrow \infty$

Tabla I-3 Energía potencial de atracción entre dos cuerpos con igual geometría. Siendo d y δ la separación y el espesor de las placas. En las esferas los radios se representan por R_1 y R_2 , y la separación de las superficies sobre la línea de centros por H_0 , y A es la constante de Hamaker

I-5 Potenciales Repulsivos

Anteriormente se comentó que la existencia de partículas coloidales en equilibrio, se debe a la existencia de fuerzas repulsivas que pueden ser eléctricas o estéricas.

Las fuerzas de repulsión eléctricas son ocasionadas por una distribución superficial de carga eléctrica en la partícula que produce un potencial eléctrico Ψ_0 en la interfase partícula solvente. Debido a la neutralidad del sistema coloidal hay una carga igual y opuesta a la adsorbida, la cual se encuentra en la fase continua y cerca de la interfase. Estas dos porciones de carga en la región interfacial forman la llamada doble capa eléctrica. El potencial eléctrico en la interfase está dado en función de la concentración de iones mediante la ecuación Nernst:

$$\Psi_0 = \frac{kT}{q_e} \ln(c / c_0),$$

en donde c es la concentración de iones en la superficie y c_0 se conoce como la concentración de punto cero y es aquella para la cual el potencial en la interfase se hace igual a cero. Notamos que para valores de c mayores que la concentración de punto cero el potencial Ψ_0 es positivo mientras que para valores de $c < c_0$ el potencial es negativo.

El comportamiento del potencial en la fase continua está controlado por la distribución de los contra-iones, iones que son de carga contraria a los que se encuentran en la superficie de la partícula coloidal, que se encuentran en esta fase. Para determinar este potencial se han desarrollado varios modelos; uno de estos consiste en suponer que en la superficie de la partícula coloidal hay una carga eléctrica absorbida y por cuestiones de neutralidad del sistema se supone que existe una capa fija de contra-iones en el medio continuo que se encuentran en las vecindades de la partícula coloidal, tal como se muestra en la Figura I-3. Este modelo fue propuesto por Helmholtz (1879) y aun cuando es muy simplificado, presenta un panorama apropiado de la doble capa. Como puede verse este modelo esencialmente es similar a un condensador esférico.

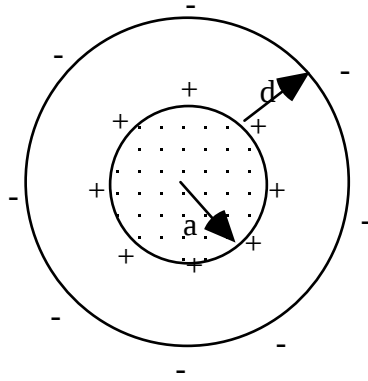


Figura I-3 Representación de una partícula coloidal con carga positiva y una distribución de contraiones a una distancia d de la superficie de la partícula

De la teoría electrostática sabemos que el campo eléctrico en el interior de un capacitor esférico es:

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad a \leq r \leq a + d,$$

siendo "a" el radio de la partícula y "a+d" el radio de la superficie imaginaria, en donde se considera que se encuentran los contraiones. El potencial eléctrico entre estas superficies esta dado por:

$$\Psi = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$$

De aquí que la diferencia de potencial entre las esferas del capacitor es:

$$\Delta\Psi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a+d} \right) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{a+d-a}{a(a+d)} \right)$$

en el limite de "d" mucho menor que el radio de la partícula, tenemos

$$\Delta\Psi \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{d}{a^2} = \frac{qd}{A\epsilon_0}$$

o bien

$$\Psi = \frac{\sigma d}{\epsilon_0}$$

potencial que corresponde a un capacitor de placas paralelas.

En realidad el potencial para el modelo del capacitor esférico esta muy simplificado ya que los contra-iones en realidad no permanecen fijos en una región alrededor de las partículas coloidales. Para eliminar esta restricción G. Gouy (1909) propuso que las cargas de signo opuesto forman una doble capa difusa. Esto es debido a la agitación térmica que permite el movimiento de los iones, pero la distribución positiva y negativa no es uniforme ya que el campo electrostático producido por los iones que se encuentran en la superficie de la partícula provocará una atracción preferente de los iones de signo opuesto, resultando en una caída gradual del potencial en la fase continua. Más recientemente O. Stern (1924) propuso que ni la teoría de la capa definida ni la teoría de la doble capa son adecuadas por si solas y desarrollo un modelo que combina los caracteres esenciales de ambas. Stern distingue dos regiones de carga, en primer lugar hay una región prácticamente inmóvil de iones estrechamente unidos a la superficie de la partícula coloidal que puede incluir moléculas de agua (si es este el medio). Por tanto, en esta región hay una caída de potencial que corresponde a la de un capacitor de placas paralelas. La segunda región se extiende alguna distancia en el interior de la fase continua y es difusa, tal como se muestra en la Figura I-4, en la cual se indican dos regiones asociadas con la magnitud del potencial eléctrico. Ya que estos dos últimos modelos tienen en común el concepto de capa difusa, obliga a estudiar el potencial eléctrico dentro de la zona difusa.

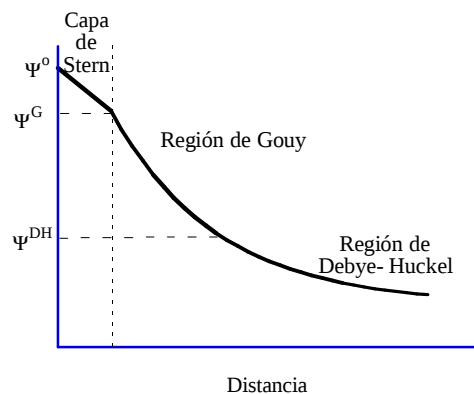


Figura I-4. Representación del potencial eléctrico en las vecindades de la superficie cargada. Se muestra el potencial en la superficie Ψ_0 ; el potencial de Gouy Ψ_G el cual es menor que Ψ_0 ; y el potencial de Debye-Huckel Ψ_{DH} , el cual es correcto para la expresión linealizada de Poisson - Boltzman

La distribución de los iones da lugar a una densidad de carga y a un potencial eléctrico relacionados por medio de la ecuación de Poisson, esto es:

$$\nabla^2 \Psi(r) = - \frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (I-17)$$

donde $\rho(r)$ es la densidad volumétrica de carga de los iones que están en el medio continuo y $\Psi(r)$ el potencial eléctrico en ese punto. Para encontrar una solución a esta ecuación, previamente se requiere expresar la densidad de carga en función del potencial eléctrico.

De acuerdo con la mecánica estadística, los iones en equilibrio térmico en un campo de fuerzas están distribuidos de tal modo que el número de iones en la posición r están dados por la ecuación de Boltzman.

$$n(r) = n_0 e^{-\frac{U(r)}{kT}}, \quad (I-18)$$

siendo n_0 la concentración de contra – iones por unidad de volumen kT la energía térmica y $U(r)$ la energía potencial. Si a una distancia r de la superficie de la partícula el potencial eléctrico es $\Psi(r)$ un ion en ese punto tendrá una energía potencial

$$U(r) = z_i q_e \Psi(r), \quad (I-19)$$

donde q_e es la carga del electrón y z_i es la valencia de los iones de la especie "i", por lo tanto el número n_i de iones del tipo i por unidad de volumen que se encuentran en el punto r vienen dados por:

$$n_i(r) = n_{0i} e^{-\frac{z_i q_e \Psi(r)}{kT}}, \quad (I-20)$$

con n_{0i} la concentración de iones del tipo i lejos de la superficie o sea es la concentración de bulto. La densidad de carga $\rho(r)$ está dada, por la siguiente expresión:

$$\rho(r) = \sum_i z_i q_e n_i = \sum_i z_i q_e n_{0i} e^{-\frac{z_i q_e \Psi(r)}{kT}}. \quad (I-21)$$

Sustituyendo esta en la ecuación de Poisson, se obtiene

$$\nabla^2 \Psi(r) = -\frac{q_e}{\epsilon_0} \sum_i z_i n_{0i} e^{-\frac{z_i q_e \Psi(r)}{kT}} \quad (I-22)$$

Por su origen a esta ecuación se le conoce como ecuación de **Poisson-Boltzman**. Es importante señalar que esta ecuación presenta inconsistencias fundamentales; por una parte la ecuación de Poisson implica que los potenciales asociados con las diferentes cargas son directamente proporcionales y por otra parte la ecuación de Boltzman involucra una relación no lineal entre las cargas y el potencial. Sin embargo, esta ecuación presenta resultados favorables y no existe otra ecuación similar en la literatura.

I-5-1 Modelo de Debye - Huckel.

La ecuación de Poisson-Boltzman no tiene una solución general. Sin embargo, para ciertos casos límite se puede resolver en forma analítica. Una de estos casos es aquel donde el potencial Ψ es pequeño de forma tal que al desarrollar la exponencial hasta primer orden en Ψ la ecuación (I-22) toma la forma:

$$\nabla^2 \Psi(r) = \frac{q_e^2 \Psi(r)}{\epsilon_0 kT} \sum_i z_i^2 n_{0i} \quad (I-23)$$

donde el término constante de una exponencial se elimina con el correspondiente término de la exponencial asociada con la carga contraria. A este caso particular de la ecuación de Poisson-Boltzman se conoce como ecuación de **Debye-Huckel**.

A fin de simplificar cálculos mostramos únicamente el comportamiento del potencial eléctrico en el seno del medio continuo producido por una carga que se encuentra en una partícula con geometría plana, esta elección de superficie corresponde a una pequeña porción de una esfera muy grande en la escala atómica. Seleccionando esta superficie tal que se encuentre en el plano y-z de forma tal que la única variación del potencial sea en la dirección x positiva, la ecuación de (I-23) se reduce a la expresión

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = \frac{q_e^2 \Psi(x)}{\epsilon_0 kT} \sum_i z_i^2 n_{0i} \quad (I-24)$$

La solución de esta ecuación con los límites de frontera $\Psi \rightarrow \Psi_0$ para $x \rightarrow 0$ y $\Psi \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow \infty$ es:

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-\kappa x} \quad (I-25)$$

siendo

$$\kappa = \left(\frac{q_e^2}{\epsilon_0 kT} \sum_i z_i^2 n_{0i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (I-26)$$

donde κ^{-1} tiene unidades de longitud y se conoce como longitud de Debye la cual se denota por el símbolo l_D , Esta longitud da información del espesor efectivo de la doble capa que es la cantidad más importante de este modelo y aparece en cualquier discusión que involucre a la doble capa eléctrica.

I-5-2 Modelo de Gouy-Chapman

En este modelo de la doble capa se utiliza la restricción de un electrólito simétrico, es decir que los cationes y los aniones tienen la misma valencia. Entonces, la ecuación de Poisson-Boltzman para un electrólito simétrico se reduce a la expresión.

$$\nabla^2 \Psi(r) = -\frac{q_e n_0 z}{\epsilon_0} \left(e^{-\frac{z q_e \Psi(r)}{kT}} - e^{+\frac{z q_e \Psi(r)}{kT}} \right). \quad (I-27)$$

Para el potencial producido por una superficie plana la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -\frac{q_e n_0 z}{\epsilon_0} \left(e^{-\frac{z q_e \Psi(x)}{kT}} - e^{+\frac{z q_e \Psi(x)}{kT}} \right) \quad (I-28)$$

Multiplicando ambos miembros por $2 \frac{d\Psi}{dx}$ se obtiene

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = \frac{2n_0 kT}{\epsilon_0} \frac{d}{dx} \left(e^{-\frac{zq_e \Psi}{kT}} + e^{\frac{zq_e \Psi}{kT}} \right)$$

donde se esta omitiendo la dependencia en "x" del potencial eléctrico; se toma esta determinación con la finalidad de simplificar la notación. Integrando la ecuación anterior resulta

$$\left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = \frac{2n_0 kT}{\epsilon_0} \left(e^{-\frac{zq_e \Psi}{kT}} + e^{\frac{zq_e \Psi}{kT}} \right) + cte$$

considerando que para puntos muy lejanos a la superficie el potencial Ψ y la derivada de éste se anulan, es posible evaluar la constante de la ecuación anterior, obteniendo

$$\left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = \frac{2n_0 kT}{\epsilon_0} \left(e^{-\frac{zq_e \Psi}{kT}} + e^{\frac{zq_e \Psi}{kT}} - 2 \right).$$

El término entre paréntesis del miembro izquierdo es un cuadrado perfecto, por lo que la expresión se puede reescribir en la forma

$$\frac{d\Psi}{dx} = \left(\frac{2n_0 kT}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \left(e^{\frac{zq_e \Psi}{2kT}} - e^{-\frac{zq_e \Psi}{2kT}} \right)$$

Al resolver esta ecuación con la condición de frontera $\Psi = \Psi_0$ para $x = 0$, se obtiene

$$\frac{e^{\frac{zq_e \Psi}{2kT}} - 1}{e^{\frac{zq_e \Psi}{2kT}} + 1} = \frac{e^{\frac{zq_e \Psi_0}{2kT}} - 1}{e^{\frac{zq_e \Psi_0}{2kT}} + 1} \exp(-\kappa x) \quad (I-29)$$

al igual que en el modelo anterior, tomamos

$$\kappa = \left(\frac{2q_e^2 z^2 n_0}{\epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (\text{I-30})$$

La expresión (I-29), conocida como ecuación de Gouy-Chapman, describe la variación del potencial como función de la distancia a la superficie cargada. Esta ecuación aun cuando es valida para todo potencial esta restringida a electrolitos simétricos, es decir para iones con la misma valencia. Definiendo

$$\gamma = \frac{e^{\frac{zq_e \Psi}{2kT}} - 1}{e^{\frac{zq_e \Psi}{2kT}} + 1} \quad (\text{I-31})$$

la ecuación (I-29) se puede reescribir

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\kappa x} \quad (\text{I-32})$$

Para potenciales pequeños podemos desarrollar las exponenciales que aparecen en la función γ en serie de potencias obteniendo

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-\kappa x}$$

ecuación que corresponde a la expresión de Debye-Huckel. Otro límite interesante de la ecuación (I-32) se da a grandes distancias de la superficie cargada ya que en este caso el potencial es pequeño independientemente de su valor en la superficie. En este caso tenemos

$$\Psi = \frac{4kT\gamma_0}{zq_e} e^{-\kappa x} \quad (\text{I-33})$$

Por otra parte si el potencial en la superficie cargada es grande entonces se cumple que $\gamma_0 = 1$ y por lo tanto

$$\Psi = \frac{4kT}{zq_e} e^{-\kappa x} \quad (\text{I-34})$$

Esta ecuación muestra que el potencial eléctrico para una capa difusa a grandes distancias de la pared es independiente del potencial en la superficie Ψ_0 .

I-6 Fuerzas de Repulsión

La energía potencial de repulsión entre coloides, que resulta por el traslape de las capas difusas de dos partículas cargadas cuando éstas se aproximan una a otra se puede obtener a través del cálculo del potencial eléctrico en la zona comprendida entre las partículas. Este potencial está fuertemente ligado a la geometría de las partículas y al potencial en sus superficies. Para ejemplificar consideremos dos placas planas y paralelas separadas una distancia "d" sumergidas en un electrólito simétrico con concentración n_0 y con un potencial en su superficie de Ψ_0 , situación que se muestra en la Figura I-5, problema que es analizado ampliamente por Verwey y Overbeek [11]. Cuando las placas se aproximan una a otra las capas difusas que se encuentran en las partes externas no interactúan y por consiguiente el potencial eléctrico permanece casi inalterado, por otra parte en la zona interior entre las placas los potenciales se refuerzan dando lugar a un potencial como el mostrado por la línea gruesa en la Figura I-5.

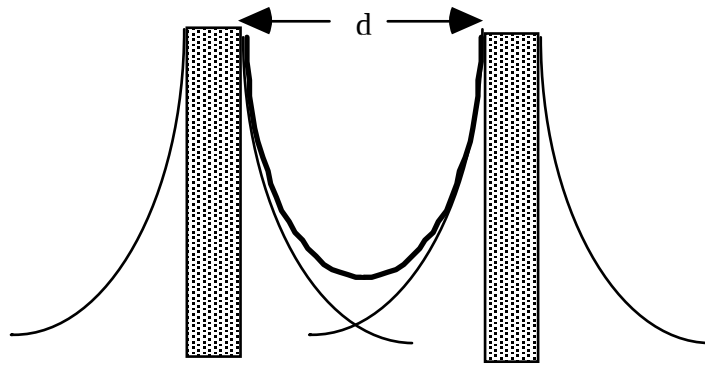


Figura I-5. Potencial de interacción para dos partículas planas y paralelas

El equilibrio del sistema exige que todas las fuerzas de un elemento de volumen en la solución se encuentren balanceadas. Dos tipos de fuerza aparecen en este elemento de volumen que son; la fuerza electrostática $F_{el} = \rho \frac{d\Psi}{dx}$ y la componente, en la misma dirección, de la fuerza por unidad de volumen debida a la presión hidrostática $F_h = \frac{dP}{dx}$, aplicando la condición de equilibrio se tiene:

$$\frac{dP}{dx} + \rho \frac{d\Psi}{dx} = 0, \quad (I-35)$$

o bien,

$$dP = -\rho d\Psi$$

La densidad de carga en función del potencial esta dada por la ecuación (I-21), y en el caso particular de un electrólito simétrico resulta ser:

$$\rho = zn_0q_e \left(e^{\frac{zq_e\Psi}{kT}} - e^{-\frac{zq_e\Psi}{kT}} \right)$$

que al sustituir en la ecuación anterior resulta

$$dP = 2zn_0q_e \sinh\left(\frac{zq_e\Psi}{kT}\right) d\Psi.$$

Cuando la distancia entre las placas tiende a infinito la presión se aproxima a la presión del medio sin perturbar y el potencial eléctrico se aproxima a cero. Por otra parte, cuando las partículas se encuentran separadas una distancia $d/2$ la presión y el potencial eléctrico se denotan por: $P_{d/2}$ y $\Psi_{d/2}$ respectivamente. Al integrar la ecuación anterior en los límites

$$P = P_0 \quad \text{para} \quad \Psi = 0 \quad \text{en} \quad x \rightarrow \infty$$

y

$$P = P_{d/2} \quad \text{para} \quad \Psi = \Psi_{d/2} \quad \text{en} \quad x = d/2$$

resulta:

$$P_{d/2} - P_0 = 2kTn_0 \left[\cosh\left(\frac{zq_e\Psi_{d/2}}{kT}\right) - 1 \right]$$

Esta ecuación nos da el exceso de presión en el punto medio, es decir nos da la fuerza repulsiva por unidad de área F_R con que se repelen las partículas. Si suponemos que las placas están muy separadas, es posible desarrollar el $\cosh\left(\frac{zq_e\Psi_{d/2}}{kT}\right)$ en serie de potencias y truncarla hasta términos cuadráticos en el argumento, esto es posible ya que para grandes distancias el potencial es muy pequeño, resultando que la fuerza repulsiva por unidad de área esta dada por:

$$F_R = P_{d/2} - P_0 = kTn_0 \left(\frac{zq_e \Psi_{d/2}}{kT} \right)^2$$

Como estamos considerando un electrolito simétrico y evaluando el potencial a grandes distancias de la superficie, el potencial que podemos usar corresponde al que se tiene en la ecuación (I-33), el potencial en el punto medio es igual a la suma de la contribución de las dos placa, esto es:

$$\Psi_{d/2} = \Psi_1(d/2) + \Psi_2(d/2) = 2 \frac{4kT}{zq_e} e^{-\kappa d/2}.$$

Al sustituirla en la expresión para la fuerza repulsiva, obtenemos:

$$F_R = 64n_0kT\gamma_0^2 e^{-\kappa d}$$

La energía potencial de repulsión debida al campo eléctrico, la podemos obtener de la ecuación anterior al recordar que $F_R = -\text{grad}(U_R)$, dando como resultado:

$$U_R = \frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa} e^{-\kappa d} \quad (\text{I-36})$$

Por la forma en que se obtiene esta expresión, resulta ser apropiada para placas paralelas y grandes distancias de separación entre las partículas teniendo éstas grandes potenciales en su superficie, y sumergidas en un electrolito simétrico. Aun cuando el modelo analizado esta sobre simplificado, la información que proporciona es adecuada, ya que cuando dos partículas coloidales se aproximan una a otra, son las porciones más exteriores de sus dobles capas las que primero interaccionan.

De la ecuación (I-26) notamos que κ es proporcional a $(n_0)^{1/2}$, y por consiguiente la energía potencia repulsiva se puede expresar como:

$$U_R \approx (n_0)^{1/2} e^{-n_0^{1/2}}. \quad (\text{I-37})$$

como la exponencial varía más rápidamente que el termino $(n_0)^{1/2}$, se concluye que la energía repulsiva disminuye exponencialmente con la raíz cuadrada de la concentración de electrolito

Esta energía potencial se extiende a distancias apreciablemente grandes de la superficie, o sea que tiene un alcance comparable con la energía atractiva de Van der Waals, pero su alcance se ve fuertemente alterado cuando se modifica la concentración de electrolito (por ejemplo cuando se

incrementa la concentración de iones el alcance se reduce), dependencia que no presentan la interacciones atractivas.

El potencial de interacción para placas planas paralelas y cada una con diferente potencial en su superficie fue calculado por Hogg [12] en (1966); éste y otros potenciales para diversas geometrías y potenciales eléctricos se encuentran resumidos en la Tabla I-4

Partículas	Ψ_{01} y Ψ_{02}	U_R	Referencia
P.P.P. (11)	Grandes e iguales	$\frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa} \exp(-\kappa d)$	
P.P.P.	Pequeños e iguales	$\frac{2n_0z^2q_e^2\Psi_0^2}{kT\kappa} (1 - \tanh \kappa d)$	(11)
P.P.P.	Pequeños y diferentes	$\epsilon\kappa[(\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2)(1 - \coth \kappa d) + \Psi_{01}\Psi_{02} \operatorname{cosech} \kappa d]$	(12)
Esferas (10)	Grandes e iguales	$\frac{64\pi R n_0 k T \gamma_0^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa H_0)$	
Esferas	Pequeños e iguales	$2\pi\epsilon R \Psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H_0)]$	$\kappa R \ll 1$ (11)
Esferas	Pequeños e iguales	$\frac{\epsilon R^2 \Psi_0^2}{H_0 + 2R} \exp(-\kappa H_0)$	$\kappa R \gg 1$ (11)
Esferas	Pequeños y diferentes	$\frac{\epsilon R_1 R_2 (\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2)}{4(R_1 + R_2)} \left[\frac{2\Psi_{01}\Psi_{02}}{\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2} \ln\left(\frac{1 + e^{-\kappa H_0}}{1 - e^{-\kappa H_0}}\right) + \ln(1 + e^{-2\kappa H_0}) \right]$	(12)

Tabla I-4: Energía potencial de repulsión entre dos cuerpos con las geometrías y los potenciales electrostáticos indicados. Donde P.P.P. Indica placas planas paralelas, 2d es la separación entre las placas, H_0 indica la distancia entre las superficies de dos esferas a través de la línea que une sus centros, R el radio de las esferas, Ψ_0 el potencial en la superficie y κ el inverso del espesor de la doble capa.

I-8 Energía total de interacción

La energía potencial total U de interacción entre dos partículas coloidales esta dada por la suma de la energía potencial atractiva debida a las fuerzas de Van der Waals más la energía potencial repulsiva. Consecuentemente,

$$U = U_A + U_R \quad (I-38)$$

El potencial repulsivo puede ser producido por la interacción de las dobles capas difusas o bien por efectos estéricos. Mediante el uso de la energía potencial total es posible analizar el fenómeno de estabilidad y floculación de coloides. La teoría de estabilidad electrostática para la floculación es llamada Teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek).

Para ejemplificar la estabilidad producida por la doble capa difusa analicemos la interacción entre dos placas planas paralelas separadas una distancia " d ", en este caso el potencial de atracción es:

$$U_A = -\frac{A}{12\pi d^2}$$

y el repulsivo esta dado por:

$$U_R = \frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa} e^{-\kappa d}$$

al sustituir estos dos potenciales en la ecuación (I-38), obtenemos

$$U = \frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa} \exp(-\kappa d) - \frac{A}{12\pi d^2}. \quad (I-39)$$

Una curva típica de este potencial se presenta en la Figura I-6, en esta podemos apreciar que cerca de la superficie hay un mínimo profundo en la energía potencial, producido por la energía atractiva de Van der Waals. Por otra parte, a mayores distancias esta un máximo producido por la interacción de la doble capa de cada partícula y a mayores distancias aparece un mínimo secundario pero este es menos profundo en comparación con el primario.

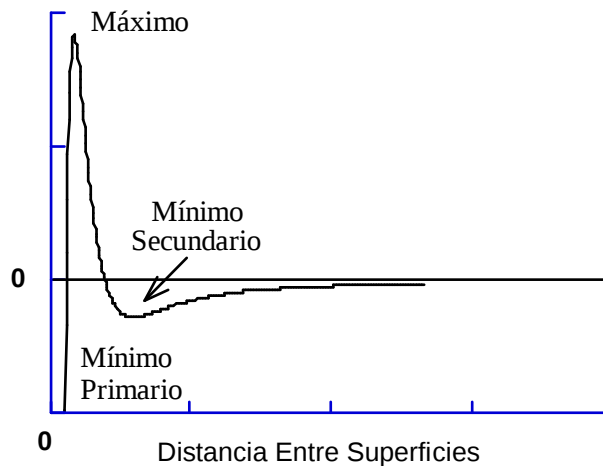


Figura I-6: Esquema de la energía potencial en función de la distancia entre las superficies.

Aun cuando el potencial anterior presenta demasiadas restricciones, permite tener una idea de la interacción entre partículas frente a parámetros como son: la constante de Hamaker, el potencial eléctrico en su superficie y la concentración de electrólitos. Como puede verse de la ecuación anterior, al variar la cantidad de electrólito en el medio se altera únicamente el potencial repulsivo, fenómeno que no se presenta con el potencial atractivo ya que la constante de Hamaker "A" (A es proporcional al parámetro β de la ecuación I-13) depende únicamente del material de las partículas.

- 1.- La constante de Hamaker A depende de la naturaleza química de las partículas dispersas y del medio continuo. Mientras más pequeña sea A, dominara más la parte repulsiva, o sea la altura de la barrera se reduce si A se incrementa, tal como se indica en la Figura I-7.
- 2.- La dependencia con Ψ_0 es a través de γ_0 ; si el potencial en la superficie de la partícula cargada es grande, entonces de acuerdo con la ecuación (I-31) $\gamma_0 \rightarrow 1$, por tanto si Ψ_0 disminuye la altura de la barrera repulsiva también disminuye y si Ψ_0 aumenta la barrera aumenta, ver la Figura I-8.
- 3.- La concentración de electrólito n_0 afecta la magnitud de la doble capa y puede ajustarse con relativa facilidad. Si n_0 se incrementa entonces de acuerdo con (I-25) κ también se incrementa y por lo tanto la barrera de potencial se reduce hasta que finalmente desaparece permitiendo que el sistema flocule. En la Figura I-9 es posible ver como cambia la curva de energía

potencial total para diferentes valores de κ . Si n_0 es pequeña existe una gran barrera de potencial que estabiliza la dispersión, pero si el valor de n_0 aumenta de tal manera que exceda cierto valor crítico, entonces la barrera se reduce substancialmente y el sistema se desestabiliza produciendo la floculación.

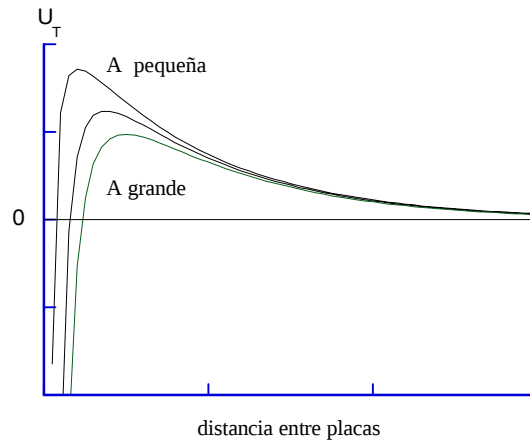


Figura I-7: Potencial de interacción entre placas paralelas para distintos valores de la constante de Hamaker.

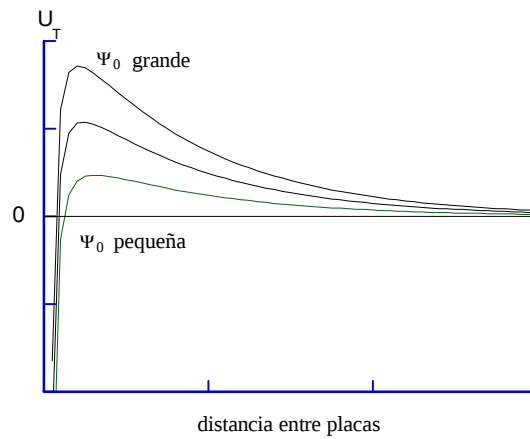


Figura I-8: Variación del potencial de interacción para diferentes valores del potencial eléctrico Ψ_0 en la superficie de la partícula.

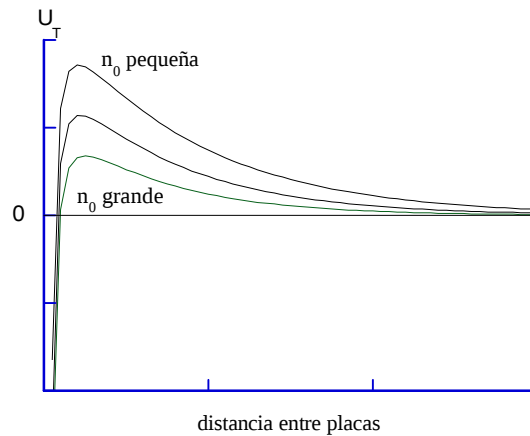


Figura I-9: Comportamiento del potencial de interacción para dos partículas para diferentes valores de la concentración de electrolito n_0

I-8 Fractales.

Todos los fenómenos observados por el hombre son muy complejos, por lo menos a primera vista, y estos pueden ser las formas de los ríos, las colinas, las nubes, o bien las formas y colores de las mariposas, las hojas y ramas de los árboles, las flores, los patrones de la piel. Tales fenómenos tienen la característica de que no pueden ser descritos por la geometría euclidiana.

Para aclarar estas ideas recordemos que la geometría de Euclides enseña que un punto tiene dimensión cero, una línea y un plano dimensión 1 y 2 respectivamente y tres para un cubo. Y además que el área "A" de un círculo o el volumen "V" de un cubo, están relacionados con una longitud característica. Sea "L" esta longitud, de tal manera que el área y el volumen son proporcionales al cuadrado y al cubo respectivamente de dicha longitud, es decir

$$A \propto L^2$$

para el área y

$$V \propto L^3$$

para el volumen, donde la proporcionalidad depende de la geometría del cuerpo que se este considerando, por ejemplo, en el caso del círculo la constante de proporcionalidad entre el área y la longitud característica es π , mientras que en el caso de un cuadrado la constante es la unidad. Por otra parte, el volumen de una esfera y de un cubo se relacionan con L siendo las constantes

$4\pi/3$ y uno respectivamente, donde L representa el radio para círculo y la esfera, y la longitud de uno de los lados en el cuadrado o del cubo. Para cuerpos de formas irregulares, como el caso de una roca no se puede hablar de una longitud característica.

En el régimen euclidiano se puede hablar de una relación entre el área y el cuadrado del perímetro "P" o bien entre el área a la tercera potencia y el cuadrado del volumen. Por ejemplo, consideremos el caso de un círculo, en este caso el perímetro es:

$$P_{\text{círculo}} = 2\pi L,$$

siendo L el radio. El área que encierra el perímetro esta dada por:

$$A_{\text{círculo}} = \pi L^2.$$

Como puede verse estas dos cantidades presentan la siguiente relación:

$$A_{\text{círculo}} = \frac{1}{4\pi} (P_{\text{círculo}})^2.$$

Similarmente, entre el perímetro y el área de un cuadrado se tiene,

$$A_{\text{cuadrado}} = \frac{1}{16} (P_{\text{cuadrado}})^2$$

O bien, generalizando para cuerpos regulares podemos escribir:

$$\text{Area} \propto (\text{Perímetro})^2 \tag{I-40}$$

donde la constante de proporcionalidad depende del tipo de geometría que se este considerando.

Por otra parte el área de una esfera es:

$$A_{\text{esfera}} = 4\pi L^2$$

y el volumen delimitado por esta área esta dado por:

$$V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3} \pi L^3$$

donde nuevamente L es el radio; al elevar el área a la tercera potencia y el volumen a la segunda se puede escribir la siguiente relación entre estas dos cantidades.

$$(V_{\text{esfera}})^2 = \frac{1}{36\pi} (A_{\text{esfera}})^3$$

En general, podemos escribir

$$(\text{Volumen})^2 \propto (\text{Area})^3 \quad (\text{I-41})$$

donde, nuevamente la constante de proporcionalidad depende del tipo de figura euclidiana, que se considere. La importancia de los cuerpos regulares como círculos, cuadrados, triángulos, polígonos regulares, elipses, esferas, cubos, prismas, cilindros, conos, etc. , es que sus áreas son proporcionales a la segunda potencia de su perímetro o bien que el cuadrado del volumen es proporcional al cubo del área. Sin embargo para cuerpos donde el área está limitada por una línea irregular o bien cuando el volumen está contenido por una área poco definida como puede ser una hoja o el tronco de un árbol las relaciones (I-40) y (I-41) no se cumplen y en este caso se habla de estructuras fractales.

I-8-1 Tipos de fractales

Los fractales se pueden clasificar en Deterministas y Aleatorios, para notar la diferencia entre estos realizaremos la construcción de un fractal determinista y otro aleatorio.

Una de las formas más simples de construcciones de fractales deterministas, consiste en partir de un objeto y subdividirlo en n partes iguales donde cada nueva parte es similar al original, y eliminar un número determinado de partes. En el siguiente paso cada parte que no fue eliminada, recibe un tratamiento similar. Al aplicar el mismo procedimiento un número infinito de veces se obtiene un fractal determinista. Para aclarar más este tipo de construcción consideremos un cuadrado de magnitud L , al subdividir este cuadrado en 9 partes iguales y posteriormente eliminar las partes que se encuentran a la mitad de cada lado, se obtiene la estructura mostrada en la Figura I-9 con $n=1$. En el paso $n=2$ cada uno de los cinco cuadrados es subdividido 9 veces y se eliminan los cuadrados que están en la parte media de cada lado, obteniendo el arreglo mostrado en la Figura I-9 con $n=2$. Este procedimiento puede continuarse indefinidamente, al menos de forma matemática. Como puede notarse cada una de las nuevas construcciones es similar a su precedente, a esta propiedad se le designa como Auto-similaridad

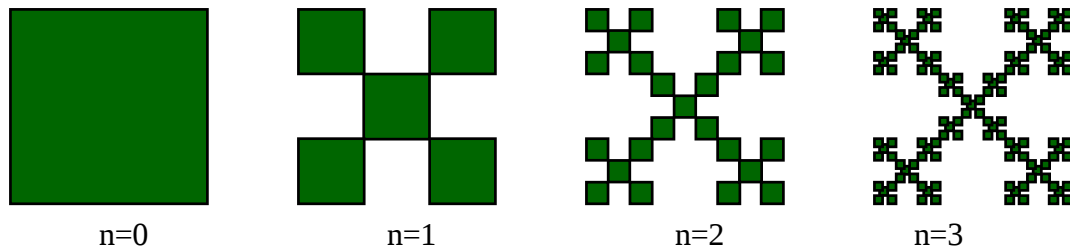


Figura I-9. Ejemplo de la construcción de un fractal determinista, se presentan los tres primeros pasos.

Otra alternativa de construcción de fractales deterministas consiste en partir del objeto semilla e ir agregando objetos del mismo tipo en determinadas posiciones. Por ejemplo, la construcción $n=1$ de la Figura I-9 se podría pensar que el cuerpo semilla es el central y los que se encuentran en los vértices se agregaron posteriormente. La construcción indicada con $n=2$, se trata de un cuerpo formado al colocar en los cuatro vértices de la construcción $n=1$ la misma construcción $n=1$, obviamente en la representación $n=2$ no se está respetando la escala anterior. En este tipo de construcciones fractales el tamaño se acostumbra indicar por [13]:

$$R_N = R_0 N^{1/df}, \quad (I-42)$$

donde

R_0 es el tamaño del primer objeto,

N es el número de objetos de tamaño R_0 ,

df la dimensión fractal.

La ecuación (I-42) se puede obtener a través del siguiente argumento: considere dos cuerpos esféricos cada uno con radio R_0 , volumen V_0 y masa m_0 . Supongamos que al unirse estos forman un nuevo cuerpo geoméricamente similar al primero pero con un volumen y una masa igual a la suma aritmética de los volúmenes y las masas respectivos de los cuerpos originales.

El radio del nuevo cuerpo lo podemos obtener al tener en cuenta que el volumen final V_f es: $V_f = 2 V_0$ o bien

$$\frac{4\pi}{3} R_f^3 = 2 \frac{4\pi}{3} R_0^3$$

de aquí se tiene

$$R_f = 2^{1/3} R_0.$$

De manera similar cuando se unen N cuerpos iguales se cumple

$$R_f = N^{1/3} R_0$$

donde el exponente $1/3$ es heredado de la dimensión euclidiana de las esferas. De aquí que si la nueva partícula no conserva la forma geométrica de sus predecesoras se puede suponer que el radio esta dado por:

$$R_N = R_0 N^{1/df},$$

que corresponde a la ecuación (I-42), donde la dimensión fractal df en general es menor que la dimensión euclidiana en que se encuentra sumergido el cuerpo.

Por otra parte el volumen de un agregado que conserva la forma geométrica es proporcional al radio de este elevado al cubo, es decir

$$V_N \approx R_N^3, \quad (I-43)$$

donde nuevamente el exponente 3 es característico de la dimensión euclidiana de los cuerpos iniciales. Sin embargo el volumen que ocupa en el espacio euclidiano un cuerpo que no conserva la forma geométrica es mayor que el correspondiente al caso anterior, esto es:

$$V_N \approx R_N^{2E-df}, \quad (I-44)$$

con E la dimensión del espacio euclidiano. Se puede ver que en el caso particular de que el espacio euclidiano sea igual a tres y $df=3$ la expresión anterior se reduce a la ecuación (I-43)

Por otra parte la masa de una partícula sólida es proporcional al cubo de su tamaño característico $m \approx R^3$, sin embargo para estructuras no homogéneas esta relación no se cumple, siendo sustituida en la literatura por una relación de la forma:

$$m \approx R^{df}. \quad (I-45)$$

Un caso interesante lo constituye la teoría de polimerización de Flory [14], en esta teoría se concluye que la masa contenida en una molécula de polímero de radio R es proporcional a este radio al exponente $5/3$, es decir:

$$m \approx R^{5/3}$$

La construcción de fractales estocásticos es análoga a la descrita anteriormente. Tomemos el ejemplo usado en el caso anterior, pero en este caso la elección de los cuatro cuadrados a eliminar se realiza en forma aleatoria, el mismo procedimiento se realiza en los siguientes pasos. Los tres primeros pasos se muestran en la Figura I-10.

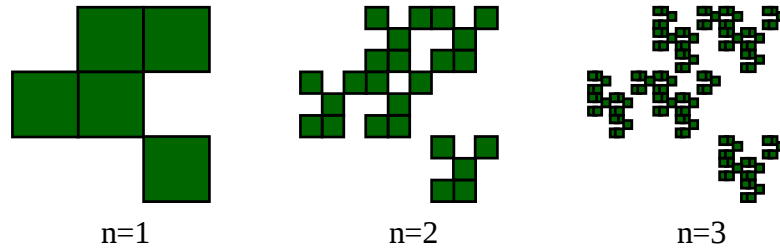


Figura I-10. Construcción de un fractal aleatorio, nuevamente se indican las tres primeras iteraciones.

Comparando las Figuras I-9 y I-10, vemos que son absolutamente diferentes, sin embargo, su dimensión fractal es idéntica puesto que se necesita el mismo número de cuadros en cada iteración

Esta construcción representa únicamente una versión simple de posibles fractales aleatorios. Por ejemplo, además de la posición de los cuadros a eliminar, el parámetro de reducción puede fluctuar alrededor de un valor promedio. En general, para la dimensión fractal de fractales aleatorios, una versión explícita análoga a la ecuación (I-42) no existe y esta tiene que ser determinada usando técnicas teóricas y de simulación por computadora [13].

Capítulo II

Cinética de Agregación Coloidal

Los procesos de agregación coloidal, como se indicó en el Capítulo I, se presentan en el momento en que la barrera de la energía potencial entre las partículas es del orden o menor que la energía cinética de éstas, ya que en este caso es posible que las partículas se aproximen a distancias donde la energía atractiva de van der Waals predomina sobre la repulsiva, tal como se indica en la Figura I-6; este acercamiento ocasiona que las partículas entren en el mínimo primario del potencial produciendo la unión de las partículas y formando agregados irreversibles. Sin embargo si a los agregados se les adiciona una mayor energía - como puede ser una agitación mecánica- las partículas pueden superar la barrera del potencial y romper el agregado.

La magnitud de la barrera repulsiva esta fuertemente influenciada por la cantidad de floculante, que se adiciona al sistema coloidal. De acuerdo con la teoría DLVO [11], la magnitud de la doble capa y la altura de la barrera de potencial son inversamente proporcionales a la concentración del floculante, de aquí que conforme se incrementa la concentración de floculante disminuye la altura de la barrera repulsiva así como la magnitud de la doble capa trayendo como consecuencia la agregación de las partículas.

La dinámica de agregación se explica de la siguiente forma: cuando la energía cinética de la partícula coloidal es del orden o mayor que la barrera de energía repulsiva, una partícula puede

atravesar la barrera repulsiva de otra produciendo la formación de un doblete; esta nueva partícula también describirá un movimiento browniano pero su coeficiente de difusión será menor debido a que la nueva partícula tiene un mayor tamaño. El doblete puede interaccionar con otra partícula sencilla o doble formando una partícula triple o cuádruple. La continuación de este proceso llevará eventualmente a la floculación total de las partículas coloidales.

Supongamos que inicialmente se tiene un sistema monodisperso, o sea partículas coloidales de un solo tamaño, a las que llamaremos partículas simples. Denotaremos por c_1 , c_2 , c_3 ,... la concentración por unidad de volumen de partículas simples, dobles, triples, etc. como función del tiempo. Las partículas formadas por 2, 3, ... etc. partículas simples les llamaremos agregados o conglomerados del tipo 2, del tipo 3, etc.

II-1 Balance de Poblaciones (Ecuación de Smoluchowski)

En el Capítulo I se mencionó que los procesos de agregación se clasifican dentro de dos categorías. El tipo de agregación depende, entre otros parámetros, de la energía potencial de interacción entre las partículas, la difusividad de éstas y el número de sitios activos

Si la energía repulsiva es menor o igual que la energía térmica kT , las partículas por su movimiento browniano, tienen suficiente energía cinética como para poder superar la barrera repulsiva de otra, de tal forma que en la colisión las partículas quedan unidas entre ellas. Este tipo de agregación esta limitada únicamente por el movimiento difusivo de las partículas coloidales, de aquí que se le designe como ACLD.

Por otra parte, cuando la energía repulsiva es mayor que kT pueden ocurrir varias colisiones entre las dos partículas antes de que entre ellas se forme una unión. En este caso la agregación esta limitada por la probabilidad de que una partícula atravesase la barrera repulsiva de otra, dando lugar a una cinética de agregación mucho más lenta; a este régimen se le conoce como ACLR.

El tiempo característico para la formación de un doblete el régimen de ACLD es inversamente proporcional a la concentración de partículas, concentración que generalmente está comprendida entre 10^{10} a 10^{12} partículas por cm^3 a estas concentraciones y para partículas que se encuentran suspendidas en agua los tiempos de formación de dobletes están comprendidos en el intervalo de tiempo de 0.001 s a 0.01 s. En ambos casos de agregación, la energía de la unión es mayor que la energía térmica, produciendo una agregación irreversible; cabe indicar que esta es una simplificación ya que no se consideran posibles enlaces químicos.

Los procesos de agregación se explican en base a la teoría de von Smoluchowski [4, 5, 6 y 10], de la cual daremos una breve explicación: consideremos un grupo de partículas coloidales monodispersas, partículas de un solo tamaño que llamaremos **partículas simples**, con una concentración igual a c . De este grupo nos fijamos en una la cual se encuentra en el origen de un sistema de coordenadas en base al cual se estudiara la agregación coloidal, en adelante a esta partícula la llamaremos partícula fija. El flujo de las partículas restantes hacia la primera está dado por la ecuación de difusión,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (\text{II-1})$$

donde $D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R}$ es el coeficiente de difusión, siendo kT la energía térmica, η_0 la viscosidad del medio y R el radio de las partículas. En los procesos de ALR, existe un potencial repulsivo entre la partícula fija y cualquiera de las restantes, por lo tanto, la ecuación de difusión anterior se debe generalizar agregando el término de interacción entre las partículas; una deducción de dicha ecuación se puede encontrar en [21]. La ecuación correspondiente es

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c - \frac{D}{kT} \nabla \cdot (cF) \quad (\text{II-2})$$

siendo $\mathbf{F}$ la fuerza repulsiva entre las partículas. Esta ecuación tiene dos contribuciones; la difusión debida al gradiente de concentraciones y el desplazamiento producido por la fuerza de interacción entre las partículas. Tomando en cuenta que el operador laplaciano es igual la divergencia del gradiente, resulta

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c - \frac{D}{kT} c \mathbf{F}). \quad (\text{II-3})$$

De esta ecuación y de la 1ª ley de Fick, tenemos que el flujo de partículas por unidad de área y por unidad de tiempo es

$$\mathbf{J} = D \nabla c - \frac{D}{kT} c \mathbf{F} \quad (\text{II-4})$$

De aquí vemos que el número de partículas que atraviesan el área "A" de la superficie de una esfera imaginaria arbitraria, con centro en la partícula fija, esta dado por

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{A} \cdot (D \nabla c - \frac{D}{kT} c \mathbf{F}) \quad (\text{II-5})$$

Esta relación nos da el número de partículas que por unidad de tiempo se mueven hacia la partícula fija, que es una medida de la **Rapidez de Agregación** "G", es decir

$$G = \mathbf{A} \cdot (D \nabla c - \frac{D}{kT} c \mathbf{F}) \quad (\text{II-6})$$

Considerando que la fuerza $\mathbf{F}$ es igual al gradiente del potencial de interacción U, y al recordar que las partículas atraviesan el área de una esfera de radio "r" resulta

$$G = 4\pi r^2 (D \frac{d}{dr} c + \frac{D}{kT} c \frac{d}{dr} U), \quad (\text{II-7})$$

o bien

$$\frac{d}{dr} c + \frac{c}{kT} \frac{d}{dr} U = \frac{G}{4\pi r^2 D} \quad (\text{II-8})$$

que es una ecuación diferencial para la concentración c ; ésta es una ecuación diferencial lineal no homogénea cuya solución más general consta de dos términos: la solución general de la ecuación homogénea y una solución particular de la parte inhomogénea. Para la ecuación homogénea,

$$\frac{dc}{c} = -\frac{1}{kT} dU,$$

tenemos como solución general

$$c_g = c_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (\text{II-9})$$

siendo c_0 la concentración inicial de partículas. Para la ecuación no homogénea proponemos una solución particular del tipo:

$$c_p(r) = g(r) \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) \quad (\text{II-10})$$

donde "g" es una función que depende de la posición; sus unidades, al igual que c_p , son número de partículas por unidad de volumen. Al sustituir (II-10) en (II-8), obtenemos

$$dg(r) = \frac{G}{4\pi D r^2} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr$$

integrando ambos miembros

$$\int dg(r') = \frac{G}{4\pi D} \int dr' \frac{\exp(\frac{U}{kT})}{r'^2} \quad (\text{II-11})$$

Los límites de esta ecuación los podemos obtener al considerar que la concentración disminuye conforme "r" crece. Es decir, a distancias bastante separadas de la superficie de la partícula fija, la concentración disminuye tendiendo a cero, por otra parte a distancias cercanas a la superficie la concentración se puede considerar que esta dada por g(r). Por consiguiente los límites de integración apropiados a la ecuación anterior son:

$$g(r') = g(r) \quad \text{para } r' = r$$

y

$$g(r') = 0 \quad \text{para } r' = \infty$$

que al realizar la integración, se obtiene

$$g(r) = \frac{G}{4\pi D} \int_{\infty}^r dr' \frac{\exp(\frac{U}{kT})}{r'^2}, \quad (\text{II-12})$$

por consiguiente la solución particular de (II-8) se obtiene al sustituir g(r) de la relación anterior en la ecuación (II-10), resultando

$$c_p(r) = \frac{G}{4\pi D} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \int_{\infty}^r dr' \frac{\exp(\frac{U}{kT})}{r'^2} \quad (\text{II-13})$$

Finalmente, la solución total a la ecuación diferencial (II-8) resulta al sumar las soluciones general y particular, dando como resultado

$$c(r) = c_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) + \frac{G}{4\pi D} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \int_{\infty}^r dr' \frac{\exp\left(\frac{U}{kT}\right)}{r'^2} \quad (\text{II-14})$$

La rapidez de agregación se obtiene al tomar en cuenta que los centros de las partículas de radio R a lo más se pueden aproximar una distancia $2R$; a esta distancia la magnitud de las fuerzas de van der Waals predominan sobre las fuerzas de interacción electrostática produciendo la unión de las partículas, éstas al unirse pierden su identidad como partículas simples dando como resultado la desaparición de éstas, por consiguiente la concentración volumétrica a una distancia de $2R$, del centro de la partícula fija, es nula. De aquí que la rapidez de agregación se puede obtener de la ecuación (II-14) al pedir que la concentración en la superficie de una esfera imaginaria de radio $2R$ sea nula, obteniendo:

$$G = 4\pi D c_0 \left[\int_{2R}^{\infty} dr' \frac{\exp\left(\frac{U}{kT}\right)}{r'^2} \right]^{-1} \quad (\text{II-15})$$

Sin embargo esta es la rapidez con la cual las partículas atraviesan una esfera de radio $2R$ centrada en el centro de la partícula fija que se encuentra en el origen de coordenadas, pero cualquiera de las c_0 partículas iniciales se puede tomar como la partícula fija, por consiguiente la razón total de partículas que se unen esta dada por:

$$G' = 4\pi D c_0^2 \left[\int_{2R}^{\infty} dr' \frac{\exp\left(\frac{U}{kT}\right)}{r'^2} \right]^{-1}, \quad (\text{II-16})$$

que es la rapidez con que, una partícula que describe un movimiento browniano, puede unirse a otra que se encuentra fija en el origen del sistema de coordenadas, cuando entre ellas existe un potencial de interacción U .

Para eliminar la restricción de tener una partícula fija, hay que considerar el movimiento difusivo de ambas partículas. El desplazamiento relativo entre dos partículas brownianas, también obedece la ley de movimiento browniano pero con un coeficiente de difusión dado por la suma de los coeficientes de difusión de cada una de las partículas individuales, esto es

$$G' = 8\pi D c_0^2 \left[\int_{2R}^{\infty} dr' \frac{\exp(\frac{U}{kT})}{r'^2} \right]^{-1} \quad (\text{II-17})$$

Más generalmente, si consideramos un sistema polidisperso: formado por partículas del tipo i , con una concentración c_i , radio R_i y coeficiente de difusión D_i aproximándose a partículas del tipo j con concentración c_j radio R_j y coeficiente de difusión D_j . En este caso la rapidez de agregación es una generalización de la ecuación (II-15), es decir:

$$G_{ij} = 4\pi D_{ij} c_i c_j \left[\int_{R_i+R_j}^{\infty} dr' \frac{\exp(\frac{U_{ij}}{kT})}{r'^2} \right]^{-1}. \quad (\text{I-18})$$

Siendo $R_i + R_j$ la distancia a la que se deben aproximar los centros de partículas de radios R_i y R_j para poderse producir la agregación, D_{ij} es la suma de los coeficientes de difusión de las partículas por separado, U_{ij} la energía potencial de interacción entre las partículas, G_{ij} nos da la rapidez con la cual se agregan las partículas de radio R_i con las de radio R_j o dicho de otra manera es la rapidez con que se forman las partículas del tipo $i + j$.

Usando la relación anterior se puede escribir la ecuación diferencial que gobierna la variación de las concentraciones C_k con respecto al tiempo, donde $k = 1, 2, 3, \dots$, esto es:

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} G_{ij} - \sum_{j=1}^{\infty} G_{kj} \quad k=1,2,\dots \quad (II-19)$$

El primer término del miembro derecho corresponde a la rapidez con que aparecen conglomerados de "k" partículas formados por la unión de un agregado del tipo "i" con otro del tipo "j" tal que $i+j = k$, y el segundo término da la rapidez con que los agregados de tamaño "k" desaparecen por la unión de estos con otros de cualquier tipo. El factor $\frac{1}{2}$ es debido a que los eventos ij y ji están contabilizados por separados en la sumatoria.

Identificando

$$K_{ij} = \frac{4\pi D_{ij}(R_i + R_j)}{W_{ij}} \quad (II-20)$$

que corresponde al kernel de agregación, donde W_{ij} se conoce como el **Factor de Estabilidad** y está definido en la forma:

$$W_{ij} = (R_i + R_j) \int_{R_i+R_j}^{\infty} dr' \frac{\exp\left(\frac{U_{ij}}{kT}\right)}{r'^2}, \quad (II-21)$$

con U_{ij} el potencial de interacción entre un agregado del tipo i -ésimo con un agregado del tipo j -ésimo. El factor de estabilidad da información de la probabilidad de que se puedan unir 2 partículas, la probabilidad vale uno cuando el potencial es cero y disminuye al aumentar el potencial. Usando la ecuación (II-21) en la expresión (II-18) resulta

$$G_{ij} = K_{ij}c_i c_j. \quad (\text{II-22})$$

Que al sustituirse en (II-19) se obtiene

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} c_j, \quad k=1,2,\dots \quad (\text{II-23})$$

El coeficiente K_{ij} es conocido como **Kernel o tasa de Agregación**. En este kernel se encuentra parte de la información correspondiente a la cinética de agregación; involucra entre otros efectos: el tamaño de los conglomerados, el coeficiente de difusión, el potencial de interacción entre las partículas y la temperatura del sistema.

En la literatura [15, 16, 17 y 18] a la ecuación (II-23) se le conoce como **Ecuación de Coagulación de Smoluchowski**, esta describe la evolución temporal de la distribución en la concentración de agregados de distintos tipos. En el caso particular en que la energía de interacción total sea nula $U = 0$ de las ecuaciones (II-21) y (II-20) tenemos

$$K_{ij} = 4\pi D_{ij} R_{ij} \quad (\text{II-24})$$

donde $R_{ij} = R_i + R_j$ y $D_{ij} = D_i + D_j$ que al sustituir en (II-23), resulta.

$$\frac{dc_k}{dt} = 4\pi \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} D_{ij} R_{ij} c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} D_{kj} R_{kj} c_j \right\} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{II-25})$$

Ecuación que corresponde a la propuesta en 1916 por Smoluchowski [5] para explicar los procesos de agregación coloidal. Cuando las partículas que interaccionan son del mismo tamaño $R_i = R_j = R$ y por consiguiente $D_i = D_j = D$, con esta restricción la ecuación (II-24) se reduce a la forma

$$K_r = 16\pi DR \quad (\text{II-26})$$

ecuación que en la literatura [10, 12, 19 y 20] se conoce como **constante de agregación rápida**.

Por otra parte, si la energía potencial es distinta de cero $U \neq 0$ el factor de estabilidad W_{ij} es distinto de la unidad y en este caso al sustituir (II-20) en (II-23) se obtiene

$$\frac{dc_k}{dt} = 4\pi \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \frac{D_{ij}R_{ij}}{W_{ij}} c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} \frac{D_{kj}R_{kj}}{W_{kj}} c_j \right\} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{II-27})$$

ecuación que en 1943 obtuvo Fuchs [21] para generalizar la propuesta por Smoluchowski.

Cuando la energía potencial es mayor que cero el factor de estabilidad siempre es mayor que la unidad y por consiguiente K_{ij} es menor comparativamente con K_r . Por analogía con (II-26) a la ecuación (II-20) se le conoce como **constante de agregación lenta**, que en el caso particular de partículas del mismo tamaño se reduce a la forma

$$K_l = \frac{K_r}{W} \quad (\text{II-28})$$

siendo

$$W = 2R \int_{2R}^{\infty} dr' \frac{\exp\left(\frac{U}{kT}\right)}{r'^2} \quad (\text{II-29})$$

el factor de estabilidad correspondiente a partículas de igual radio R cuando entre ellas existe una energía potencial de interacción U

II-2 Tipos de kernel.

Además del kernel para la ecuación de Smoluchowski dado por la ecuación (II-20), en la literatura se utilizan una gran variedad de kernels para explicar los diferentes procesos de agregación, dichos kernels dependen de la cinética de agregación y en algunos casos están relacionados con procesos de polimerización. Un resumen de los kernels más usados se encuentra se pueden encontrar en [31 y 32]. Resumen que presentamos en Tabla II-1

Tabla II-1. Modelos de kernels más usados en la literatura para explicar el fenómeno de coagulación, donde i y j indican el número de partículas simples que forman los agregados que están interaccionando, α y β están asociados con la geometría de las partículas

PROCESO	KERNEL
1. Coagulación Browniana en régimen continuo [4]	$(i^{1/3} + j^{1/3})(i^{-1/3} + j^{-1/3})$
2. Coagulación Browniana en flujo molecular libre [23]	$(i^{1/3} + j^{1/3})^2(i^{-1} + j^{-1})^{1/2}$
3. Coagulación por sedimentación gravitacional [24]	$(i^{1/3} + j^{1/3})^2 i^{1/3} - j^{1/3} $
4. Coagulación en flujo cortante [25 y 26]	$(i^{1/3} + j^{1/3})^3$
5. Modelo de polimerización lineal [17 y 22]	1
6. Modelo de polimerización con ramificación, uniones A-B [22, 27, 28 y 29]	$i + j$
7. Modelo de polimerización con ramificación, uniones A-A [22, 27, 28 y 29]	ij
8. Modelo matemático [16]	$(i + j)^\alpha$

Encontrar la solución analítica a la ecuación de Smoluchowski correspondiente al kernel indicado en la ecuación (II-20) así como para algunos de los kernels de la Tabla II-1 o bien para cualquier otro, es una tarea difícil de resolver. Sin embargo, los kernels correspondientes a los modelos 5, 6, 7 y combinaciones lineales de estos presentan solución analítica, modelos que son los únicos utilizados en el presente trabajo; por esta razón, en adelante a estos kernels los llamaremos: kernel constante, suma y producto respectivamente. El kernel constante y browniano presentan la propiedad de que se pueden deducir de la ecuación (II-24)

I) *kernel browniano*:

En este caso se considera que no existe interacción entre las partículas coloidales, es decir que el potencial de interacción entre ellas es nulo, de aquí que sea apropiado utilizar el kernel de la ecuación (II-24). Por otra parte, si consideramos partículas esféricas tal que el coeficiente de difusión para un agregado del tipo i esta dado por la ecuación de Stokes - Einstein.

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_i} \quad (\text{II-30})$$

siendo kT la energía térmica, R_i el radio del agregado del tipo i y η_0 la viscosidad del medio continuo. Usando la relación (II-30) en la expresión (II-24) resulta

$$K_{ij} = \frac{2kT}{3\eta_0} \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) (R_i + R_j) \quad (\text{II-31})$$

Los procesos donde la nueva partícula conserva la forma geométrica de las precedentes se conoce como un proceso de coalescencia; en este tipo de procesos el radio del agregado formado por N partículas simples esta dado por la ecuación (I-42), $R_N = N^{1/3}R_0$, usando esta relación en la ecuación anterior obtenemos:

$$K_{ij} = \frac{2kT}{3\eta_0} \left(\frac{1}{i^{1/3}} + \frac{1}{j^{1/3}} \right) (i^{1/3} + j^{1/3}) \quad (\text{II-32})$$

el cual es conocido como el kernel browniano (número uno de la Tabla II-1).

II) *kernel constante:*

Al suponer que en la formación de un nuevo conglomerado participan únicamente partículas, que se caracterizan por tener el mismo radio, esto es $R_i = R_j$, la ecuación (II-31) se simplifica resultando

$$K_{ij} = A \quad (\text{II-33})$$

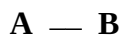
donde

$$A = \frac{8kT}{3\eta_0}. \quad (\text{II-34})$$

kernel que corresponde al número cinco de la Tabla II-1, éste es igual a la constante de agregación rápida, ecuación (II-26)

Lo esencial de este kernel es que para un sistema donde la temperatura y la viscosidad del medio continuo permanezcan inalterados, la dinámica de agregación permanece constante, es decir que la dinámica de agregación es la misma para esferas pequeñas que para grandes. Característica que es poco aceptable ya que las partículas pequeñas presentan un coeficiente de difusión mayor que el de las partículas grandes, propiedad que favorece el acercamiento entre partículas pequeñas.

Otra forma de obtener este tipo de kernel es considerar un sistema de partículas simples con la propiedad de presentar dos tipos distintos de sitios activos, sitios que denotaremos por **A** y **B**. Este tipo de partículas se pueden representar esquemáticamente de la siguiente forma:



en las cuales únicamente un grupo libre A se puede unir con un grupo libre B. En este modelo de agregación una partícula arbitraria presenta únicamente un sitio A libre y un sitio B libre. Una partícula del tipo i se puede unir de dos maneras distintas con otra que esta formada por j partículas simples, de aquí que la constante de agregación K_{ij} tenga un valor de 2 y sea independiente del tamaño de las partículas que se encuentran en interacción

$$K_{ij} = \text{cte.} \quad (\text{II-33a})$$

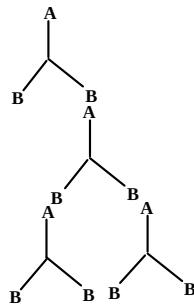
De las ecuaciones II-33 y II-33a, notamos que en un modelo de agregación independiente del tamaño de las partículas interactuantes existen dos posibles contribuciones; una que esta relacionada con la difusividad de estas y otra con la probabilidad estadística de la formación del eslabón. Autores como: Cohen y Benedek [34], y Hendriks et al [30] concluyen que la primer contribución es despreciable en comparación a la segunda,

III) *kernel suma:*

En este caso suponemos que las partículas simples están caracterizadas por tener un sitio libre A y dos o más sitios libres B, tal como se indica en el siguiente esquema



La representación esquemática de una partícula formada por 4 partículas simples, se puede representar en la forma



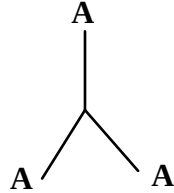
Para esta partícula notamos que existe un sitio libre A y 4+1 sitios libres B. Al suponer que en una partícula el sitio libre A tiene igual probabilidad de reaccionar con un sitio libre B de cualquier otra partícula que se encuentre en el sistema (todos los sitios libres son igualmente reactivos, propiedad conocida como principio de equi - reactividad), un i-mero con un sitio libre A e i+1 sitios libres B los cuales pueden combinarse con el sitio libre A de una partícula formada por j partículas simples en i+1 formas distintas y los j+1 sitios B pueden unirse con el sitio libre A del i-mero en j+1 formas distintas. Por lo tanto, el kernel de agregación es proporcional i+j+2, o bien, para i y j mayores que uno tenemos

$$K_{i,j} = S(i + j) \quad (\text{II-35})$$

siendo el coeficiente S una constante de proporcionalidad donde las unidades de éste son las mismas que presenta el coeficiente A del kernel constante.

IV) *kernel producto*:

En este modelo se consideran partículas simple con un solo tipo de sitio activo. Este tipo de partículas las representamos con el esquema



Las uniones entre este tipo de partículas es a través de los sitios A. Suponiendo que todos los sitios libres son igualmente reactivos, una partícula formada por i partículas simples tiene $i+2$ sitios libres que pueden unirse de $(i+2)(j+2)$ formas distintas con una que tenga j partículas simples, por consiguiente para partículas grandes tal que $i \gg 1$ y $j \gg 1$ la rapidez de agregación se puede aproximar al producto ij , esto es:

$$K_{i,j} = P(i * j) \quad (\text{II-36})$$

Con P una constante de proporcionalidad tal que sus unidades, al igual que el coeficiente S , presenta las mismas unidades que el coeficiente A del kernel constante. Los tres modelos de partículas anteriores fueron propuestos por Flory [14] para explicar modelos de polimerización

En general los kernels más utilizados en la literatura tienen la propiedad de ser funciones homogéneas de las variables i y j , es decir cumplen una relación del tipo

$$K_{ai,aj} = a^{\lambda} K_{ij} \quad (\text{II-37})$$

siendo λ la homogeneidad del kernel.

Por ejemplo los kernels mencionados anteriormente cumplen con esta relación, propiedad que puede corroborarse fácilmente al sustituir $i = a_i$ y $j = a_j$ en los kernels anteriores; los valores obtenidos para la homogeneidad son: cero para los kernel browniano y constante, uno y dos para los kernel suma y producto respectivamente.

II-3 Propiedades de la Ecuación de Smoluchowski

Antes de resolver la ecuación de Smoluchowski correspondiente a los kernels constante, suma y producto, presentaremos algunas relaciones que serán de utilidad para obtener la solución de dicha ecuación.

Algunas propiedades que presenta la ecuación dinámica de Smoluchowski se pueden deducir con ayuda de la ecuación de momentos $M_n(t)$ de la distribución de agregados c_k , tal como se muestra en la literatura [32, 34]. El momento n-ésimo de la distribución es:

$$M_n(t) = \sum_{k=1}^{\infty} k^n c_k(t); \quad n=0,1,2,\dots \quad (\text{II-38})$$

La variación temporal de los momentos, se obtiene a partir de la ecuación (II-23) al multiplicarla por k^n y sumar sobre k obteniendo:

$$\frac{d}{dt} M_n(t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} \{ (i+j)^n - i^n - j^n \} K_{i,j} c_i(t) c_j(t) \quad (\text{II-39})$$

De la relación (II-38) notamos que la concentración total de partículas en la suspensión a un tiempo dado esta relacionada, con el momento cero $M_0(t)$ de la distribución de Smoluchowski.

De las propiedades más importantes que podemos deducir a partir de $M_n(t)$ tenemos:

I) *Conservación de la Masa:*

De la ecuación (II-39) notamos que indistintamente del tipo de kernel que se utilice, la variación temporal del momento uno es cero, esto implica que,

$$M_1(t) = \sum_{k=1}^{\infty} k c_k(t) = \text{cte.} = c_0 \quad (\text{II-40})$$

donde la constante es idéntica al número inicial de partículas simples. Esta relación indica que la masa del sistema coloidal se conserva durante todo el proceso de agregación. Este resultado se puede visualizar al considerar el siguiente experimento hipotético: supongamos que se tiene un sistema coloidal tal que al tiempo $t=0$ toda la parte discreta del sistema esta formada por partículas simples, de un solo tamaño, a una concentración $c_1(t=0) = c_0$ en este caso el momento uno es igual a

$$M_1(t=0) = \sum_{k=1}^{\infty} k c_k(t) = c_1 = c_0,$$

mientras que a un tiempo posterior $t=t_1$ el sistema se encuentra constituido por agregados formados por dos partículas simples (o sea $c_1 = c_3 = c_4 = \dots = 0$), en este caso el número de conglomerados es un medio del número inicial de partículas, tal que,

$$M_1(t=t_1) = \sum_{k=2}^{\infty} k c_k(t_1) = 2c_2 = 2\left(\frac{c_0}{2}\right),$$

Análisis similares se pueden hacer para tiempos posteriores, concluyéndose de esta manera que para cualquier tiempo se cumple,

$$M_1(t) = \text{cte} = c_0 \quad (\text{II-41})$$

que corresponde a la concentración inicial de partículas.

II) Igualdad de Momentos:

De la ecuación (II-38) tenemos que para un sistema monodisperso en $t = 0$ el conjunto de momentos esta dado por:

$$M_n(t = 0) = 1^n c_1(t = 0)$$

De aquí que si al tiempo $t=0$ el sistema es monodisperso se cumple que todos los momentos coinciden con la concentración inicial c_0 y por consiguiente al momento M_1

$$M_1(t) = M_0(t = 0) = M_2(t = 0) = \dots = c_0 \quad (\text{II-42})$$

III) Propiedades asintóticas:

A partir de la función $\frac{d}{dt} M_n(t)$ se pueden obtener las dependencias temporales de los momentos $M_0(t)$ y $M_2(t)$ correspondientes a los kernels constante, suma, producto y combinaciones lineales de estos; algunas de estas propiedades se encuentran tabuladas en la Tabla II-2, y son obtenidas en el Apéndice I

Tabla II-2. Funciones de $M_0(t)$ y $M_2(t)$ para los kernel constante, suma y producto.

K_{ij}	$M_0(t)$	$M_2(t)$
A	$M_1 \left[1 + \frac{AM_1}{2} t \right]^{-1}$	$M_1 + AM_1^2 t$
$S(i + j)$	$M_1 \exp(-SM_1 t)$	$M_1 \exp(2SM_1 t)$
$P(i * j)$	$M_1 \left(1 - \frac{PM_1}{2} t \right)$	$\frac{M_1}{1 - PM_1 t}$
$A + S(i + j)$	$M_1 \left\{ \left(\frac{A}{2S} + 1 \right) \exp(SM_1 t) - \frac{A}{2S} \right\}^{-1}$	$M_1 \left\{ \left(\frac{A}{2S} + 1 \right) \exp(2SM_1 t) - \frac{A}{2S} \right\}$

Es importante señalar que estas funciones, $M_0(t)$ y $M_2(t)$, son válidas únicamente para una *distribución inicial monodispersa de partículas*. De la Tabla II-2 notamos que para los kernels constante y suma, el momento $M_0(t)$ evaluado en $t = 0$ es igual a la concentración inicial M_1 , y tiende a cero cuando el tiempo tiende a infinito, indicando que el número total de partículas se reduce a cero para tiempos demasiado grandes, comportamiento mostrado en la Figura II-1, mientras que para el kernel producto el valor cero se alcanza en el tiempo $t = \frac{2}{PM_1}$, y toma valores negativos a tiempos mayores que $\frac{2}{PM_1}$ tal como se indica en la Figura II-1. Para los kernels constante y suma $M_2(t)$ parte de M_1 y tiende a infinito conforme el tiempo aumenta ver Figura II-2, pero esta misma función para el kernel producto presenta un comportamiento monotonamente creciente en el intervalo $\left[0, \frac{1}{PM_1}\right]$, y para tiempos mayores que $\frac{1}{PM_1}$ la función M_2 crece de menos infinito a cero, tal como se indica en la Figura II-3.

Como se ha discutido previamente, el número de partículas a un tiempo t esta dado por $M_0(t)$, de aquí tenemos que físicamente este momento nunca puede ser negativo y por consiguiente el momento $M_0(t)$ correspondiente al kernel producto no tiene sentido físico para tiempos mayores que $\frac{2}{PM_1}$.

Una de las características que presentan los procesos de gelación, propiedad que no estudiaremos en este trabajo, es que a tiempos finitos es posible que se presentan agregados muy grandes y el número de estos es pequeño, y en algunas ocasiones se forma un solo agregado. Por tal motivo al kernel producto, entre otros, se le considera apropiado para explicar los fenómenos de gelación.

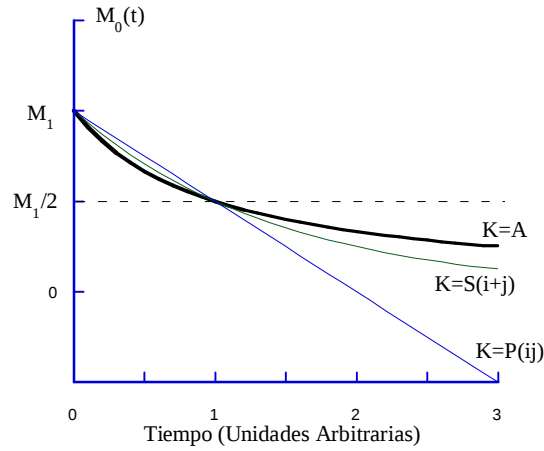


Figura II-1. Numero de agregados en función del tiempo para las tres dinámicas principales. Las gráficas se construyen para el mismo número inicial de partículas simples y con parámetros A, S y P tal que al tiempo $t=1$ se cumpla que el número de agregados sea igual a un medio de las partículas iniciales. las proporciones que se tomaron para estos parámetros son: $A/S= 2.3$ y $A/P=2$

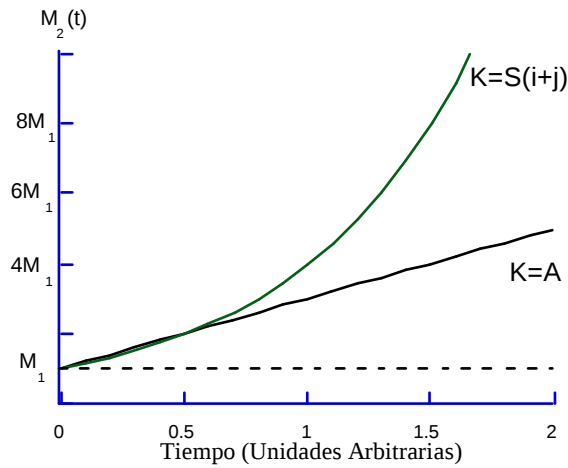


Figura II-2. Comportamiento de las funciones $M_2(t)$, para los kernels constante y suma, los valores de los parámetros A y S son los mismos que en la figura anterior

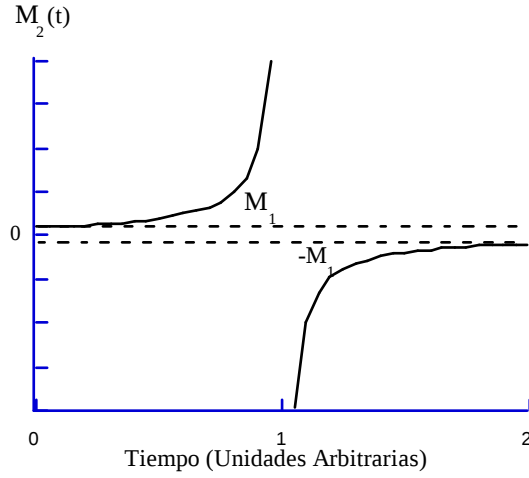


Figura II-3. Comportamiento de $M_2(t)$ correspondiente al kernel producto, el valor del parámetro P es el mismo que en el caso de la Figura II-1

IV) Invarianza de la Ecuación de Smoluchowski:

Cuando el tamaño promedio del agregado es mucho mayor que el radio de las partículas simples, el cambio en el radio del agregado cuando se le adhiere una partícula simple, es prácticamente despreciable. En estos límites, se puede considerar una versión continua de la ecuación de Smoluchowski (ecuación II-23)

$$\frac{d}{dt} c_k(t) = \frac{1}{2} \int_0^k dj K_{j,k-j} c_j(t) c_{k-j}(t) - c_k(t) \int_0^\infty dj K_{k,j} c_j(t) \quad (\text{II-43})$$

donde el kernel $K_{i,j}$ es una función homogénea que cumple una relación del tipo (II-37) y la distribución de tamaños $c_k(t)$ es considerada como una función continua de k . La importancia de la ecuación (II-43) es que presenta la propiedad de ser invariante ante una transformación del grupo:

$$\begin{aligned}
k &= gk^* \\
t &= g^{-\alpha}t^* \\
c_k(t) &= g^{-\theta}c_{k^*}^*(t^*)
\end{aligned} \tag{II-44}$$

donde los exponentes α y θ cumplen la relación

$$\lambda = \alpha + \theta - 1 \tag{II-45}$$

siendo g un factor de escala y λ la homogeneidad del kernel.

La propiedad de invarianza la podemos corroborar al sustituir las ecuaciones (II-44) en la expresión (II-43) obteniendo

$$\begin{aligned}
g^\alpha g^{-\theta} \frac{d}{dt^*} c_{k^*}^*(t) &= gg^{-2\theta} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^{k^*} dj^* K_{gj^*, g(k^*-j^*)} c_{j^*}^*(t) c_{k^*-j^*}^*(t) - \right. \\
&\quad \left. c_{k^*}^*(t) \int_0^\infty dj^* K_{k^*, j^*} c_{j^*}^*(t) \right\}
\end{aligned}$$

considerando la homogeneidad del kernel, ecuación (II-37), resulta

$$\begin{aligned}
g^\alpha g^\theta g^{-1} g^{-\lambda} \frac{d}{dt^*} c_{k^*}^*(t) &= \left\{ \frac{1}{2} \int_0^{k^*} dj^* K_{j^*, k^*-j^*} c_{j^*}^*(t) c_{k^*-j^*}^*(t) - \right. \\
&\quad \left. c_{k^*}^*(t) \int_0^\infty dj^* K_{k^*, j^*} c_{j^*}^*(t) \right\}
\end{aligned}$$

esta última expresión se reduce a la ecuación (II-43) cuando $\alpha + \theta - 1 - \lambda = 0$ relación que corresponde a la ecuación (II-45)

II-4 Solución de la Ecuación de Smoluchowski.

La ecuación de Smoluchowski para la evolución de poblaciones, ecuación (II-23), es un conjunto de ecuaciones diferenciales no homogéneas acopladas. Para la mayoría de los kernel de la Tabla II-1, la ecuación correspondiente a $k = n$ depende de las soluciones de las ecuaciones con $k < n$ y de las ecuaciones para $k > n$. Sin embargo, para los kernel constante, suma y producto la ecuación diferencial para $k = n$ depende únicamente de las soluciones de las ecuaciones asociadas a $k < n$, propiedad que permite obtener una solución analítica para dichos kernel y combinaciones lineales de éstos.

II-4-1 Solución de Smoluchowski.

Considerando que inicialmente la población de coloides esta formada por partículas del mismo tamaño y espacialmente homogéneo, esto es:

$$c_i(\mathbf{r}, 0) = c_i(0)$$

Smoluchowski [4, 5 y 6] resuelve la ecuación (II-23) usando el kernel constante, $K_{i,j} = A$. En este caso la ecuación de coagulación se reduce a la expresión

$$\frac{dc_k}{dt} = A \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} c_j \right\} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{II-46})$$

Sumando sobre k de uno a infinito, se obtiene

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{k=1}^{\infty} c_k \right) = -\frac{A}{2} \left(\sum_{k=1}^{\infty} c_k \right)^2 \quad (\text{II-47})$$

La sumatoria es igual a la concentración total de partículas, por consiguiente, la ecuación anterior es una ecuación diferencial asociada a la evolución temporal de la concentración total de partículas. Si al tiempo inicial la concentración total la denotamos por c_0 , es decir

$$\sum_{k=1}^{\infty} c_k = c_0 \quad \text{para} \quad t = 0,$$

al usar esta condición en la ecuación diferencial (II-47), se tiene la solución:

$$\sum_{k=1}^{\infty} c_k = \frac{c_0}{\left(1 + \frac{c_0 A}{2} t \right)}$$

el miembro izquierdo de esta expresión corresponde al número total de partículas, primer momento de la distribución, y recordando que la concentración inicial es equivalente al momento M_1 , la expresión anterior se puede reescribir en la forma:

$$M_0(t) = \frac{M_1}{\left(1 + \frac{M_1 A}{2} t \right)} \quad (\text{II-48})$$

Notamos que el número total de partículas decae siguiendo una ley del inverso del tiempo, propiedad que se muestra en la Figura II-4.

Para conocer la variación del número de partículas simples para una cinética controlada por el kernel constante procedemos de la siguiente manera: al hacer $k=1$ en la ecuación (II-46) tenemos

$$\frac{d}{dt} c_1(t) = -\frac{Ac_1(t)}{2} \sum_{j=1}^{\infty} c_j(t)$$

y al hacer uso de la definición de momentos, la relación anterior se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dt} c_1(t) = -\frac{Ac_1(t)}{2} M_0(t)$$

al sustituir en esta la ecuación (II-48), se obtiene:

$$\frac{d}{dt} c_1(t) = -\frac{AM_1}{2\left(1 + \frac{M_1A}{2}t\right)} c_1(t)$$

la solución de esta ecuación diferencial, sujeta a la condición de tener en un inicio un sistema monodisperso de partículas (partículas de un solo tamaño) $c_0 = c_1(t=0)$, esta dada por:

$$c_1(t) = \frac{M_1}{\left(1 + \frac{M_1A}{2}t\right)^2}.$$

Procediendo de igual forma para las ecuaciones asociadas con la evolución de dobletes, tripletes y partículas de orden superior se puede demostrar por inducción matemática que

$$c_k = M_1 \frac{(t/\tau)^{k-1}}{(1+t/\tau)^{k+1}} \quad k=1, 2, 3, \dots \quad (\text{II-49})$$

donde " τ " es un tiempo característico del sistema el cual esta dado por

$$\tau = \frac{2}{M_1 A} \quad (\text{II-50})$$

o bien usando el valor del coeficiente A dado por la ecuación (II-34) y recordando que $M_1 = c_0$, podemos escribir que

$$\tau = \frac{6\eta_0}{8kTc_0}. \quad (\text{II-50a})$$

Es importante observar que este tiempo característico depende únicamente de las propiedades del medio continuo y de la concentración de partículas presentes al inicio del proceso de agregación.

II-4-2 Solución para los kernel Producto y Suma.

La ecuación de Smoluchowski correspondiente al kernel suma $K_{i,j} = S(i+j)$, se obtiene al sustituir éste en la expresión (II-23), resultando

$$\frac{dc_k}{dt} = S\left\{\frac{1}{2} \sum_{i+j=k} (i+j)c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} (j+k)c_j\right\} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{II-51})$$

este conjunto de ecuaciones sujeto a la condición de tener un sistema espacialmente homogéneo y monodisperso al tiempo inicial

$$c_k = \begin{cases} c_0 & \text{para } k=1 \text{ en } t=0 \\ 0 & \text{para } k \neq 1 \text{ en } t=0 \end{cases} \quad (\text{II-52})$$

presenta solución explícita y esta dada por [34]

$$c_k(t) = \frac{c_0}{k!} e^{-Sc_0 t} e^{-k[1-\exp(-Sc_0 t)]} \left\{ k(1 - e^{-Sc_0 t}) \right\}^{k-1} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{II-53})$$

en forma similar tenemos que la ecuación de Smoluchowski para el kernel producto es

$$\frac{dc_k}{dt} = P \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} ij c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} kj c_j \right\} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{II-54})$$

y su conjunto de soluciones es [34, 42]

$$c_k(t) = \frac{(kPc_0 t)^{k-1}}{k * k!} c_0 \exp(-kPc_0 t) \quad k=1,2,\dots \quad (\text{II-55})$$

la forma detallada de obtener estas soluciones se presenta en el Apéndice II.

Un resumen de las soluciones para los kernel constante, suma y producto, se encuentran en la Tabla II-3; además se indica la existencia de un tiempo característico del proceso de agregación para cada uno de los tres kernels. Estos tiempos tienen la propiedad de depender inversamente con la concentración de partículas monodispersas c_0 que se encuentran al tiempo $t = 0$ y de los coeficientes de los kernels.

En la Figura II-4, de acuerdo con la ecuación (II-48), se muestra el comportamiento de las poblaciones de partículas simples, dobles, triples y cuádruples para una agregación controlada por el kernel constante, cuando al tiempo $t = 0$ se cuenta con una distribución monodispersa. Similarmente en las Figuras II-5, y II-6 se muestran las distribuciones para cinéticas controladas por los kernels suma y producto, respectivamente.

Tabla II-3. Distribución de población de agregados producidos por una cinética controlada por cualquiera de los kernel: constante, suma o producto.

Kernel	$c_k(t)$	τ
A	$c_0 \frac{(t/\tau)^{k-1}}{(1+t/\tau)^{k+1}}$	$\frac{2}{Ac_0}$
$S(i+j)$	$\frac{k^{k-1}}{k!} c_0 e^{-t/\tau} e^{-k(1-\exp(-t/\tau))} [1 - e^{-t/\tau}]^{k-1}$	$\frac{1}{Sc_0}$
$P(i*j)$	$\frac{c_0 (kt/\tau)^{k-1} e^{-kt/\tau}}{k * k!}$	$\frac{1}{Pc_0}$

Los kernels suma y producto tienen el inconveniente de que no se conocen explícitamente los coeficientes "S" y "P"; situación que no se presenta para el kernel constante "A" ya que en este caso sabemos, de acuerdo con la ecuación (II-40), que A está dado por $A = \frac{8kT}{3\eta_0}$. donde

notamos que este coeficiente depende únicamente de propiedades del medio continuo y no presenta alguna relación con la fase dispersa (o sea, con las partículas coloidales) ni con el potencial de interacción; esto es una limitante de la solución propuesta por Smoluchowski. Es importante hacer notar que los resultados de la Tabla II-3 se obtienen al considerar que al tiempo $t = 0$ el medio disperso está formado por partículas de un solo tamaño.

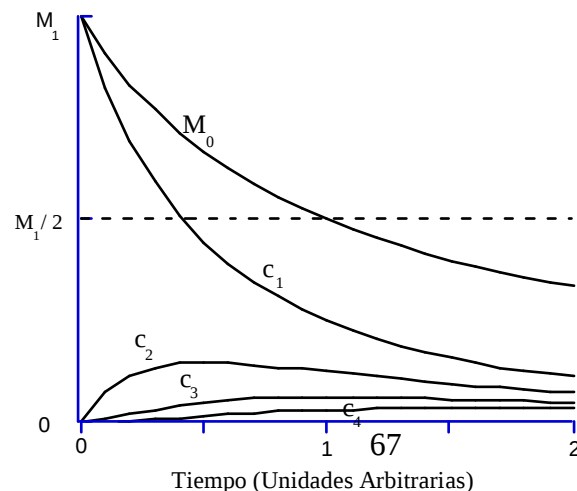


Figura II-4 Comportamiento de las cuatro primeras concentraciones de partículas y de la población total de partículas correspondientes a la cinética controlada por el kernel constante.

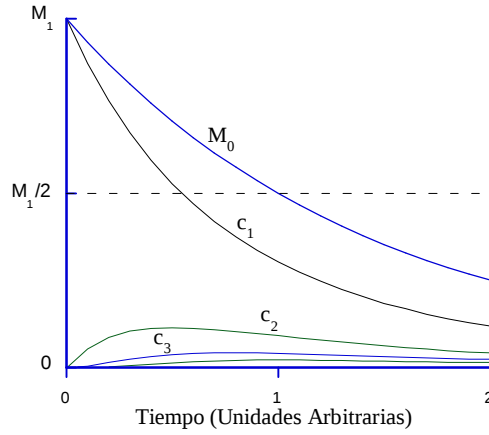


Figura II-5 Se presenta el comportamiento de las concentraciones de partículas para la cinética controlada por el kernel suma.

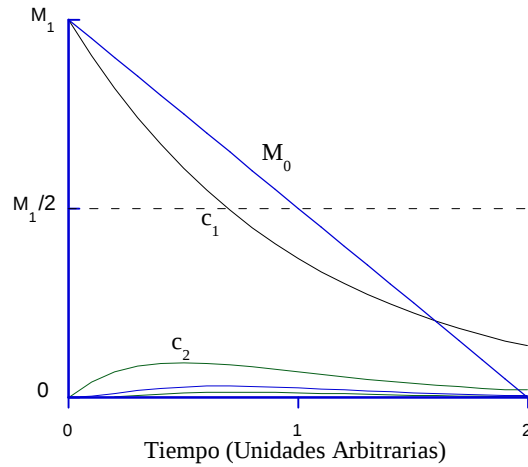


Figura II-6 Comportamiento temporal de las concentraciones de partículas para la cinética controlada por el kernel producto.

II-6-3 Solución de van Dongen y Ernst.

Varios investigadores han observado que para las soluciones exactas de la ecuación de Smoluchowski [42], para experimentos de coagulación [23] y para simulaciones por computadora [7] a tiempos largos y agregados grandes, la distribución de poblaciones de agregados tiene la forma:

$$c_k(t) \approx s(t)^{-2} \varphi\left(\frac{k}{s(t)}\right), \quad (\text{II-56})$$

donde $s(t)$ es una función relacionada con el tamaño promedio de los agregados (puede ser el promedio numeral, el promedio pesado o bien el promedio z) y $\varphi(x)$ es una función de escalamiento con $x = \frac{k}{s(t)}$. El punto esencial de esta observación es que la dependencia en "t" y en "k" de la función $c_k(t)$ está dada a través de una función universal de la variable simple $x = \frac{k}{s(t)}$, tal que esta función a tiempos y agregados grandes no depende de la distribución inicial.

La relación que presenta la función $c_k(t)$ con la función universal $\varphi(x)$ es usada por van Dongen et. al. [35 y 36] para encontrar una soluciones a la ecuación de Smoluchowski en su versión continua correspondientes a kernels que tienen la propiedad de ser funciones homogéneas en las variables i y j . Los kernels $K_{i,j}$ para los cuales van Dongen encuentra solución, se pueden caracterizar con dos exponentes μ y ν . Exponentes que están asociados a las variables i y j respectivamente

La dependencia en la homogeneidad del kernel en i y j para i y/o j grandes puede ser caracterizada por los exponentes ν y μ en la forma:

$$K_{ai,aj} = a^\lambda K_{i,j} \quad (\text{II-57})$$

$$K_{i,j} \propto i^\mu j^\nu \quad (j \gg i; \lambda = \mu + \nu). \quad (\text{II-58})$$

Donde la ecuación (II-57) define la homogeneidad del kernel, y el exponente μ divide los kernel en tres clases separadas: en la clase I $\mu > 0$; en la clase II $\mu = 0$; y en la clase III $\mu < 0$. Sin embargo se imponen las siguientes restricciones físicas: el exponente ν tiene que ser menor o igual a la unidad, $\nu \leq 1$, puesto que la razón de crecimiento, $K_{ij} \approx j$ de un agregado del tipo j no puede incrementarse más rápido que su volumen, y de forma similar la homogeneidad del kernel debe cumplir con la condición $\lambda \leq 2$ puesto que en caso contrario la razón de crecimiento sería mayor que j^2 , condición que se puede visualizar de la ecuación (II-57)

El exponente μ establece la razón a la cual un agregado grande se une con uno pequeño. Para $\mu < 0$ se favorecen las uniones entre agregados grandes con pequeños y cuando $\mu > 0$ predominan las interacciones entre agregados grandes.

Al proponer que la distribución de concentraciones para tiempos y conglomerados grandes siga la ecuación (II-56), podemos tomar a ésta como una posible solución de la ecuación Smoluchowski en su versión continua, que al sustituirla en (II-43) se obtiene:

$$\begin{aligned} & - \left(s^{-\lambda} \frac{d}{dt} s(t) \right) \left(\tau \varphi(x) + x \frac{d}{dx} \varphi(x) \right) \\ & = \frac{1}{2} \int_0^x dy K_{y,x-y} \varphi(y) \varphi(x-y) - \varphi(x) \int_0^\infty dy K_{y,x} \varphi(y) \end{aligned} \quad (\text{II-59})$$

de esta ecuación tenemos que el factor " $s^{-\lambda} \frac{d}{dt} s(t)$ " no depende de la variable x , por consiguiente es posible separar la ecuación (II-59) en la ecuación

$$\begin{aligned}
& -w \left(\tau \varphi(x) + x \frac{d}{dx} \varphi(x) \right) \\
& = \frac{1}{2} \int_0^x dy K_{y,x-y} \varphi(y) \varphi(x-y) - \varphi(x) \int_0^\infty dy K_{y,x} \varphi(y)
\end{aligned} \tag{II-60}$$

que depende de la variable x , y en la ecuación

$$w = s^{-\lambda} \frac{d}{dt} s(t) \tag{II-61}$$

siendo " w " la constante de separación para la dependencia en las variables x y t . De la ecuación anterior tenemos, para $\lambda \neq 1$

$$s(t) \approx [C + (\lambda - 1)wt]^{\frac{1}{\lambda-1}} \quad \text{con} \quad \lambda \neq 1 \tag{II-62}$$

con C una constante de integración. En el caso particular de $\lambda = 1$, van Dongen obtiene para el tamaño promedio de los agregados la función:

$$s(t) = s_0 \exp[2(wt)^{1/2}]$$

siendo s_0 el tamaño promedio de las partículas al tiempo $t=0$.

Capítulo III

Tamaño Promedio

Uno de los parámetros más importantes en los procesos de agregación coloidal es el radio promedio de éstos. Como se mencionó anteriormente existen dos límites de agregación, ACLD y ACLR. Estos límites se caracterizan por el tipo de crecimiento que presenta el radio de los agregados, el crecimiento del radio en los agregados sigue una ley de potencias para sistemas que están controlados por difusión y es del tipo exponencial en el límite de ACLR. Se ha observado experimentalmente [1, 37, 38, 39] que el tipo de agregación se puede controlar por la cantidad de floculante que se agrega al sistema coloidal: cuando la cantidad es baja el crecimiento es del tipo reactivo y para altas cantidades de floculante la cinética de crecimiento se encuentra en el límite difusivo.

El efecto que produce el floculante en las partículas es disminuir la densidad de carga que se encuentra en la superficie, ocasionando que la interacción electrostática entre las partículas disminuya, de aquí que para altas concentraciones de floculante disminuye la energía potencial de interacción a magnitudes menores que la energía térmica, teniendo como consecuencia que las partículas en su movimiento browniano se puedan aproximar, produciendo la unión de éstas. Sin embargo cuando la concentración de floculante es pequeña el potencial de interacción es grande y a las partículas les es difícil aproximarse, por este motivo los agregados en el límite reactivo se producen a tiempos largos.

III-1 Radio Promedio.

Existen varios modelos para el radio promedio "s" de un agregado, uno de estos modelos fue propuesto por van Dongen [35] el cual está dado en la ecuación (II-62),

$$s(t) \approx [c + (\lambda - 1)wt]^{1/(\lambda-1)}. \quad (\text{III-1})$$

Este modelo es válido para $\lambda \neq 1$, siendo la homogeneidad del kernel. En caso contrario, cuando $\lambda = 1$, propone el modelo

$$s(t) = s_0 \exp[2(wt)^{1/2}] \quad (\text{III-2})$$

siendo c y w constantes, donde c depende de las condiciones iniciales y w de la forma en que se define el radio promedio.

Otra expresión para el radio promedio fue deducida por Oliver y Sorensen [37]; la expresión que obtienen es:

$$s(t) = s_0 (1 + t/t_c)^{\frac{z}{d_f}} \quad (\text{III-3})$$

en este caso t_c es un tiempo de coagulación característico relacionado al tamaño de las partículas iniciales y a la homogeneidad del kernel, d_f es la dimensión fractal del agregado y el exponente z esta definido por:

$$z = \frac{1}{1 - \lambda}$$

Las expresiones para el radio promedio indicadas anteriormente tienen la desventaja, de que no consideran el potencial de interacción que existe entre las partículas coloidales ni la distancia entre las partículas, parámetros que evidentemente son determinantes para entender la cinética de agregación. Esta característica hace que dichas expresiones no sean confiables para describir la cinética de agregación coloidal. En este trabajo se pretende introducir los parámetros de distancia y potencial de interacción en un modelo para estudiar el crecimiento del tamaño de los agregados.

En el estudio de muestras polidispersas se usan diferentes métodos analíticos reportando diferentes tipos de promedio, entre los más importantes se encuentra el promedio numeral, el cual está definido como

$$\langle f \rangle_n = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} f_k c_k}{\sum_{k=1}^{\infty} c_k} \quad (\text{III-4})$$

siendo c_k el número de agregados formados por k partículas simples, f_k es alguna propiedad del agregado del tipo k , este tipo de promedio se presenta en el estudio del peso molecular usando mediciones de presión osmótica, donde el equilibrio a través de la membrana esta influenciado por la concentración de partículas. Por otro lado, el promedio pesado se define

$$\langle f \rangle_w = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} f_k^2 c_k}{\sum_{k=1}^{\infty} f_k c_k}, \quad (\text{III-5})$$

este tipo de promedio se presenta cuando la técnica de estudio es dispersión de luz o centrifugación, técnicas que dependen del peso de la macromolécula, reportando el peso molecular promedio pesado. El promedio zeta se define

$$\langle f \rangle_z = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} f_k^3 C_k}{\sum_{k=1}^{\infty} f_k^2 C_k}, \quad (\text{III-6})$$

La técnica de estudio que involucra este tipo de promedio es dispersión de luz, reportando el radio de giro de la partícula.

En la literatura [35, 36 y 37] para estudiar el radio promedio se usa el radio promedio pesado, sin embargo el promedio numeral esta involucrado con el momento cero de la distribución y el promedio pesado con el segundo momento, estos momentos son muy similares (como puede apreciarse en la Tabla II-3). Por esta característica entre los momentos, el promedio que usaremos en el presente trabajo es el promedio numeral

En base ala ecuación (III-4) el radio promedio numeral $s(t)$ es:

$$s(t) = \langle R(t) \rangle_n = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} R_k c_k(t)}{\sum_{k=1}^{\infty} c_k(t)}. \quad (\text{III-7})$$

Por similitud con trabajos que se encuentran en la literatura usamos $s(t)$ para denotar el radio promedio como función del tiempo de un conjunto de agregados. La distribución de agregados C_k , depende fuertemente del proceso de agregación, es decir del tipo de kernel de agregación, entonces para calcular el radio promedio hay que sustituir alguna de las funciones

$c_k(t)$ reportadas en la Tabla II-3, o cualquier otra función. Las dos principales desventajas que presenta la definición (III-7) son:

- I. no se conocen explícitamente los valores de los radios para los distintos conglomerados
- II. las sumatorias son infinitas, lo cual complica la evaluación de éstas.

Otra alternativa para calcular el radio promedio es a partir de la masa promedio del agregado y posteriormente usar la relación (I-45)

$$m \approx R^{d_f} \quad (\text{III-8})$$

siendo d_f el exponente fractal, entero o fraccionario, que relaciona al radio con la masa del agregado

La masa promedio numeral de un conjunto de agregados, de acuerdo con la definición (III-4) es:

$$\langle m \rangle_n(t) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} m_k c_k(t)}{\sum_{k=1}^{\infty} c_k(t)} \quad (\text{III-9})$$

al suponer que la masa durante el proceso de agregación se conserva se debe cumplir:

$$m_k = k m_0 \quad (\text{III-10})$$

siendo m_0 la masa de una partícula simple, al sustituir la expresión anterior en (III-9), se obtiene

$$\langle m \rangle_n(t) = m_0 \frac{\sum_{k=1}^{\infty} k c_k(t)}{\sum_{k=1}^{\infty} c_k(t)} \quad (\text{III-11})$$

El numerador y denominador de esta ecuación corresponden a los dos primeros momentos de la distribución; utilizando esta característica tenemos que la masa promedio numeral del conjunto de agregados, se puede expresar por la relación:

$$\langle m \rangle_n(t) = m_0 \frac{M_1}{M_0(t)}. \quad (\text{III-12})$$

El momento M_1 es una cantidad constante e igual al número inicial de partículas por unidad de volumen que se encuentran en el sistema coloidal, propiedad que se indicó en el Capítulo II. Por la forma en que se define la masa promedio numeral (ecuación (III-12)), ésta resulta ser apropiada para cualquier distribución de partículas, la restricción se presenta en el momento de elegir una función para el número total de partículas, $M_0(t)$. Para dicha función podemos utilizar cualquiera de las que se encuentran en la Tabla II-2, funciones que son validas para sistemas coloidales inicialmente monodispersos. Por ejemplo, si usamos el momento $M_0(t)$ correspondiente al kernel constante obtenemos

$$\langle m \rangle_n(t) = m_0 \left(1 + \frac{AM_1}{2} t \right) \quad (\text{III-13})$$

y usando la ecuación (III-8), tenemos que el radio es:

$$s(t) = R_0 \left(1 + \frac{AM_1}{2} t \right)^{1/df} \quad (\text{III-14})$$

con R_0 el radio de la partícula simple.

El modelo propuesto para el radio promedio por Oliver y Sorensen [37], para $\lambda = 0$ es similar a la expresión anterior, con la diferencia que en (III-14) el tiempo característico esta perfectamente definido, y es exclusivo para una cinética de agregación controlada por el kernel constante.

La masa promedio numeral correspondiente a una cinética controlada por el kernel suma, se obtiene al sustituir el momento $M_0(t)$ asociado a esta cinética en la ecuación (III-12), resultando

$$\langle m \rangle_n(t) = m_0 \exp(SM_1 t) \quad (III-15)$$

al usar la relación (III-8) se obtiene la expresión para el radio

$$s(t) = R_0 [\exp(SM_1 t)]^{1/df} \quad (III-16)$$

En esta ecuación, al igual que en la propuesta por van Dongen [35 y 36] correspondiente a $\lambda = 1$, vemos que el tamaño promedio de los agregados crece de forma exponencial con el tiempo. Este tipo de crecimiento esta asociado con la ACLR. De lo anterior, podemos proponer que una cinética de agregación controlada por el kernel $K_{ij} = A + S(i + j)$ puede ser apropiada para describir cinéticas que se encuentren en zonas intermedias a las cinéticas de ACLD y ACLR, tal que para valores del coeficiente S menores que A predominaría la dinámica típica de ACLD y la cinética de agregación limitada por reacción se presentaría para valores de $S > A$. Con este fin sustituimos la función del momento $M_0(t)$ correspondiente al kernel $K_{ij} = A + S(i + j)$ (ver Tabla II-2), en la ecuación (III-12) obteniendo para la masa promedio la función:

$$\langle m \rangle_n(t) = m_0 \left\{ \left(1 + \frac{A}{2S} \right) \exp(SM_1 t) - \frac{A}{2S} \right\} \quad (\text{III-17})$$

Para obtener el radio de los agregados que crecen siguiendo la cinética controlada por el kernel combinación lineal, usamos la ecuación (III-8) dando lugar a la expresión

$$s(t) = R_0 \left\{ \left(1 + \frac{A}{2S} \right) \exp(SM_1 t) - \frac{A}{2S} \right\}^{1/df} \quad (\text{III-18})$$

La masa promedio numeral asociada a la cinética controlada por el kernel $K_{ij} = A + S(i + j)$ presenta los siguientes límites:

- I. para tiempos menores que el tiempo característico $\tau = \frac{1}{SM_1}$ y $S < A$, tenemos

$$\langle m \rangle_n(t) \approx m_0 \left(1 + \frac{M_1 A}{2} t \right)$$

ecuación que corresponde a la obtenida para el kernel constante.

- II. para $S \geq A$ y tiempos mayores que $\frac{1}{SM_1}$ la ecuación (III-17) se reduce a la

expresión equivalente obtenida para el kernel suma, esto es

$$\langle m \rangle_n(t) \approx m_0 \exp(SM_1 t)$$

La desventaja que presentan las funciones (III-17) y (III-18) así como las correspondientes al kernel suma, es que no se tiene una relación del coeficiente S con parámetros que caractericen al sistema en estudio. Para eliminar esta restricción en los siguientes apartados proponemos una relación de S con parámetros característicos del sistema coloidal.

III-2 Tiempo Promedio de Formación de Dobletes.

Una variable importante en los procesos de agregación es el tiempo promedio requerido en la formación de agregados constituidos por dos partículas simples, tiempo que denotaremos por t_2 . Por ejemplo para procesos de agregación controlados por el kernel constante el tiempo que se requiere para la formación de un doblete lo podemos calcular de la relación (III-13), al pedir que al tiempo $t = t_2$ se tengan agregados con una masa promedio igual a dos veces la masa de una partícula simple, es decir

$$2 m_0 = m_0 \left(1 + \frac{AM_1}{2} t_2^A \right) \quad (\text{III-19})$$

despejando t_2^A , tenemos

$$t_2^A = \frac{2}{AM_1} \quad (\text{III-20})$$

donde estamos utilizando el superíndice "A" para indicar que este tiempo esta asociado al kernel constante, el tiempo t_2^A es igual que el tiempo característico de la Tabla II-3 para el correspondiente kernel constante. De la ecuación anterior notamos que la formación de dobletes será favorecida conforme se aumenta la concentración inicial de partículas.

El tiempo requerido en la formación de agregados formados por dos partículas simples cuando la dinámica esta gobernada por el kernel suma, se obtiene a partir de la ecuación (III-13), resultando

$$t_2^S = \frac{1}{SM_1} \ln(2) \quad (\text{III-21a})$$

en este caso, este tiempo no corresponde exactamente al tiempo característico de Tabla II-3, solo de forma aproximada

$$t_2^S \approx \frac{1}{SM_1} \quad (\text{III-21b})$$

nuevamente el superíndice "S" es para recordar que este tiempo corresponde a un proceso donde el kernel que controla la agregación es el kernel suma.

Para el kernel, $K_{i,j} = A + S(i + j)$, que es una combinación lineal de los kernel constante y suma, el tiempo para la formación de doblete es:

$$t_2 = \frac{1}{SM_1} \ln \left\{ 1 + \frac{1}{1 + A/2S} \right\}. \quad (\text{III-22})$$

Donde esta ecuación presenta los siguientes límites:

I. si $A \ll 2S$ entonces, el tiempo dado por la ecuación anterior se reduce a la expresión correspondiente al tiempo para formación de dobletes controlados por el kernel suma $t_2^S = \frac{1}{SM_1} \ln(2)$;

II. por otra parte, cuando $A \gg 2S$ la ecuación (III-22) se puede reescribir $t_2 = \frac{1}{SM_1} \ln \left\{ 1 + \frac{2S}{A} \right\}$,

o bien, tomando en cuenta que $\frac{2S}{A} \ll 1$, es posible desarrollar el logaritmo en serie de potencias para $\frac{2S}{A}$ y al cortar la serie en el termino lineal, tenemos

$$t_2 = \frac{2}{AM_1}$$

que corresponde al tiempo t_2^A , característico de los procesos de ALD.

III-3 El Coeficiente S

En el Capítulo anterior se indicó que el kernel constante depende únicamente de parámetros relacionados con la fase continua del sistema coloidal y omite parámetros como pueden ser el tamaño y la geometría de las partículas o bien del potencial de interacción entre ellas, parámetros que están relacionados con la fase dispersa. Además este kernel presenta dos contribuciones: una que esta relacionada con la probabilidad de que dos partículas del mismo tamaño se puedan aproximar una a otra cuando el potencial de interacción entre ellas es nulo y la otra con la probabilidad de que dos partículas puedan dar lugar a un agregado cuando el sitio activo **A** de una de ellas se une con el sitio activo **B** de la otra. Por consiguiente para que se de un agregado, que este controlado por una dinámica asociada a un kernel constante, se deben presentar dos eventos que son independientes, el evento de aproximación entre las partículas y el evento de unión del sitio activo **A** de una partícula con el sitio activo **B** de la otra. De aquí que la probabilidad de que se forme un agregado es proporcional al producto de las probabilidades, esto es:

$$\left[\begin{array}{l} \text{probabilidad de} \\ \text{formación de un} \\ \text{agregado entre} \\ \text{partículas iguales} \end{array} \right] \approx \left[\begin{array}{l} \text{probalilidad de} \\ \text{aproximarse una} \\ \text{a otra cuando } U = 0 \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{probabilidad} \\ \text{de formar una} \\ \text{union A - B entre} \\ \text{partículas lineales} \end{array} \right]$$

que es la probabilidad de que se forme un agregado entre dos partículas lineales del mismo tamaño que presentan un sitio libre A y uno B cuando entre ellas el potencial de interacción es nulo. Para este caso el kernel de agregación es de la forma:

$$K_{ij} = A_{\text{difusiva}} * A_{\text{geométrica}} \quad (\text{III-23})$$

que de acuerdo con las ecuaciones (II-33) y (II-33a) estas cantidades son constantes y por consiguiente el producto también es constante.

Sin embargo, cuando existe un potencial de interacción entre las partículas, la dinámica no esta controlada por el kernel constante, en este caso tenemos que recurrir a la constante de agregación lenta dada por la ecuación (II-28), es decir $K_l = \frac{K_r}{W}$ donde W es el factor de estabilidad que depende del potencial de interacción entre las partículas, y K_r es la constante de agregación rápida para partículas del mismo tamaño, que de acuerdo con el Capítulo II, es igual al kernel constante y depende exclusivamente del medio continuo. En este caso la probabilidad de que se forme un agregado entre partículas del mismo tamaño es proporcional al producto de la probabilidad de que se aproxime una partícula a otra cuando entre ellas existe un potencial de interacción, con la probabilidad de que se forme una unión entre un sitio activo A con un sitio activo B de partículas lineales, esto es

$$\left[\begin{array}{l} \text{probabilidad de} \\ \text{formación de un} \\ \text{agregado entre} \\ \text{partículas iguales} \end{array} \right] \approx \left[\begin{array}{l} \text{probabilidad de} \\ \text{aproximarse una} \\ \text{a otra cuando } U \neq 0 \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{probabilidad} \\ \text{de formar una} \\ \text{union A - B entre} \\ \text{partículas lineales} \end{array} \right]$$

El kernel que controla esta cinética esta dado por:

$$K_{ij} = (A_{\text{difusiva}} / W) * A_{\text{geométrica}} \quad (\text{III-24})$$

que es equivalente a la constante de agregación lenta.

Sin embargo, el kernel usado para obtener la masa promedio en la ecuación (III-18) es la combinación lineal entre el kernel constante y el kernel suma. Recordando que el kernel constante esta asociado con la unión de partículas que presentan un sitio libre A y un sitio libre B, y el kernel suma se asocia con partículas que presentan dos o mas sitios libres B con un sitio libre A. Por consiguiente, podemos generalizar el kernel anterior si suponemos que la estabilidad es igual para cualquier par de partículas, obteniendo.

$$K_{ij} = (1/W)(A_{\text{difusa}} * A_{\text{geométrica}} + S_{\text{difusa}} * S_{\text{geométrica}})$$

De acuerdo con las ecuaciones (II-33a) y (II-35) la parte geométrica del kernel constante es $A_{\text{geométrica}} = 2$, y $S_{\text{geométrica}} \approx i + j$; la correspondiente al kernel suma, Esto permite escribir el kernel anterior en la forma

$$K_{ij} = (1/W)(2A_{\text{difusa}} + S_{\text{difusa}}(i + j)) \quad (\text{III-25})$$

Anteriormente se indicó que la parte difusa del coeficiente S es desconocida. Para tener una expresión para este parámetro podemos suponer que dicho parámetro presenta una

dependencia funcional con la distancia entre las superficies de las partículas y con la sección transversal;. Además, de que sus unidades tienen que ser las mismas que las del coeficiente asociado con el kernel constante.

En el movimiento difusivo, el tiempo que le toma a una partícula recorrer la distancia que separa su superficie con la superficie de otra partícula H_0 es proporcional al cuadrado de la distancia $t \approx H_0^2$. Por otra parte, de acuerdo con la ecuación (III-21) el tiempo correspondiente para tener una población promedio formada por dos partículas simples es inversamente proporcional al coeficiente S , de aquí podemos suponer que dicho coeficiente es inversamente proporcional a la distancia entre las superficies de las partículas al cuadrado, es decir $S \approx 1/H_0^2$. Al exigir que tenga las mismas dimensiones que el coeficiente A y al considerar que la distancia característica de la partícula es el radio obtenemos que el coeficiente suma esta dado

$$[S] = \frac{R_0^2}{H_0^2} [A]$$

siendo el radio de la partícula, que es la distancia característica de la partícula relación que nos indica que las unidades de S son las mismas que las de A . En forma aproximada tenemos que el coeficiente S esta dado por

$$S = A \frac{R^2}{H_0^2} \quad (\text{III-26})$$

sustituyendo esta ecuación en (III-25) resulta

$$K_{ij} = (1/W) \left[2A_{\text{difusa}} + (R^2 / H_0^2) (A_{\text{difusa}})(i + j) \right] \quad (\text{III-27})$$

El kernel anterior es equivalente a al kernel $K_{ij} = A + S(i + j)$; usado para obtener la expresión del radio promedio (ecuación (III-18). Para obtener una ecuación equivalente para el kernel (III-27) basta con hacer las siguientes sustituciones en la expresión (III-18)

$$A = \frac{2A_{\text{difusa}}}{W} \quad y$$

$$S = \frac{R^2}{H_0^2} \frac{A_{\text{difusa}}}{W}$$

obteniendo

$$s(t) = R_0 \left\{ \left(1 + h^2 / 2 \right) \exp(A_{\text{difusa}} M_1 t / W h^2) - h^2 / 2 \right\}^{1/df} \quad (\text{III-31})$$

donde estamos definiendo $h = \frac{H_0}{R_0}$ y de acuerdo con el Capítulo II, la constante A esta dada por la ecuación $A_{\text{difusa}} = 16\pi DR$ o bien al hacer uso de la relación de Stokes - Einstein $A_{\text{difusa}} = \frac{8kT}{3\eta_0}$.

La ecuación (III-31) es función de los parámetros; distancia entre las partículas coloidales y del factor de estabilidad, donde éste ultimo se relaciona con el potencial de interacción que está presente entre dichas partículas, parámetros que no se encuentran en los modelos para el radio que son reportados en la literatura. Al conocer la viscosidad, la energía térmica, la concentración en numero de las partículas y su radio. Los parámetros libre de la ecuación (III-31) se reducen al factor de estabilidad y la dimensión fractal. Esta ecuación es el modelo matemático propuesto en este trabajo con el que se analizaran resultados experimentales en el Capítulo V.

Capítulo IV

Desarrollo Experimental

El modelo propuesto es usado para analizar dos conjuntos de experimentos; uno corresponde a experimentos que se encuentran en la literatura; particularmente interesante es el trabajo realizado por Z. Zhou y B. Chu [38], estos autores analizan la cinética de agregación de partículas de poliestireno inducida por cloruro de sodio NaCl. Para este sistema se reportan valores de la dimensión fractal y del potencial de Stern para cuatro diferentes concentraciones de NaCl.

Los datos que se utilizan en este trabajo para ser ajustados con el modelo propuesto son extraídos de las figuras 3, 4, 5 y 6 que corresponden a dinámicas de agregación inducidas por 0.75 mol/dm³, 0.50 mol/dm³, 0.40 mol/dm³ y 0.30 mol/dm³ de NaCl respectivamente y a una concentración en número de partículas de poliestireno de 1.53×10^{12} partículas/cm³ con un diámetro aproximado de 41 nm.

IV-1 Material

Las partículas usadas para estudiar la dinámica de agregación fueron preparadas usando la técnica de sol-gel como describen Pacheco y Rodríguez [40]. Los soles que obtienen son derivados de los

reactivos: Isopropoxido de Aluminio (AIP) y de Tetraetil Ortosilicato (TEOS) por lo que estos soles se conocen como soles AIP-TEOS. La solución obtenida presenta una concentración en masa de partículas sólidas de $1.4 \times 10^{-3} \text{ gr/cm}^3$ suspendidas en etanol; la concentración obtenida es cuasimonodispersa con un diámetro aproximado de 50 nm como puede apreciarse en la Figura IV-1 y con un pH de 9. Las muestras subsecuentes que se usaron fueron derivadas de esta al tomar diferentes cantidades de muestra y diluirlas en etanol (Baker, grado reactivo) La fluculación es inducida por la agregación de una solución de nitrato de cobre o solución de nitrato de cromo a una concentración de 1000 ppm.

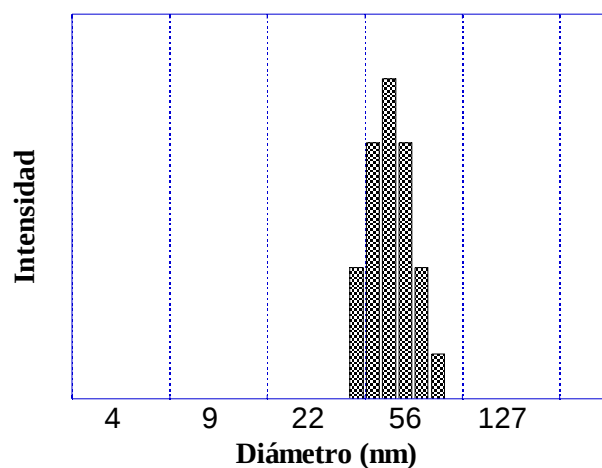


Figura IV-1. Intensidad de luz dispersada contra tamaño de partículas

La concentración en número de partículas es de 2.67×10^{13} partículas/cm³; esta cantidad se obtiene al considerar que las partículas coloidales presentan una densidad similar a la del medio continuo, es decir

$$\rho_f \approx \rho_p$$

donde: ρ_f := densidad del fluido o densidad del medio continuo

y

ρ_p := densidad de la partícula

al considerar que la densidad es igual al cociente entre la masa y el volumen ocupado, la masa de una partícula simple esta dada por la relación

$$m_0 \approx \rho_f V_0 \quad (\text{IV-1})$$

con m_0 la masa de la partícula y V_0 el volumen de la partícula. La concentración en número de partículas c_0 de un sistema coloidal monodisperso esta asociado con la concentración en masa ρ_m a través de la relación:

$$c_0 = \frac{\rho_m}{m_0} \quad (\text{IV-2})$$

al sustituir en esta la ecuación (IV-1) obtenemos

$$c_0 = \frac{\rho_m}{\rho_f V_0} \quad (\text{VI-3})$$

al considerar partículas esféricas se puede sustituir el volumen por la relación $V_0 = \frac{\pi}{6} D_0^3$, con D_0 el diámetro de la partícula, obteniendo

$$c_0 = \frac{6}{\pi D_0^3} \frac{\rho_m}{\rho_f} \quad (\text{IV-4})$$

Para el sistema de interés tenemos que la concentración en masa de partículas es igual a $\rho_m = 1.4 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, la densidad del medio continuo y el diámetro de las partículas son: $\rho_f = 0.87 \text{ g/cm}^3$ y $D_0 = 5.0 \times 10^{-6} \text{ cm}$ respectivamente. Al sustituir las cantidades anteriores en la ecuación (IV-4) obtenemos que la concentración en número es $c_0 = 2.45 \times 10^{13}$ partículas por centímetro cubico, cantidad que fue indicada anteriormente.

IV-2 Preparación de las muestras

El conjunto de sistemas en estudio se organizó en dos grupos; en uno la floculación fue inducida con una solución de nitrato de cobre y en el otro con una solución de nitrato de cromo, la concentración en ambas soluciones fue de 1000 ppm. El grupo correspondiente al nitrato de cobre se formó con diferentes cantidades de la muestra original de sol (2.5, 3.0, 3.5ml) diluidos en 10 ml de etanol, en cada una de las soluciones anteriores la floculación fue inducida usando diferentes cantidades de floculante. Por ejemplo, en el sistema formado por 2.5 ml de sol y 10 ml de etanol se usaron 370, 400 y 430 μl de nitrato de cobre, (esto implica que el sistema de 2.5 ml de sol con 10 ml de etanol se preparo tres veces) cantidades que se encuentran por abajo de la constante de floculación critica CFC, constante que fue medida previamente por Pacheco y Rodríguez [39]. El conjunto completo de nitrato de cobre se resume en la Tabla IV-1.

Para el conjunto de nitrato de cromo se usaron (1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 ml) de sol diluidos en 10 ml de etanol. Con el objetivo de variar la rapidez de agregación cada uno de los sistemas anteriores se preparó de cuatro a cinco veces y en cada uno de éstos se usaron diferentes cantidades de nitrato de cromo. Este conjunto se encuentra resumido en la Tabla IV-2.

Tabla IV-1. Sistemas para los cuales se estudió la cinética de agregación coloidal inducida por cobre. En la primer columna se muestran las cantidades de sol diluidas en los 10 ml de etanol, en la segunda se tienen CFC y en la tercer columna se muestran las cantidades de floculante utilizadas en cada sistema

AIP-TEOS (cm ³)	CFC (μl)	Concentraciones de nitrato de cobre (μl)
1.5	300	
2.0	400	
2.5	500	370, 400, 430
3.0	600	410, 440, 500, 530
3.5	700	390, 420, 450

Tabla IV-2. Sistemas preparados para estudiar la cinética de agregación inducida con cromo.

AIP-TEOS (cm ³)	CFC (μl)	Concentraciones de nitrato de cromo (μl)
1.5	300	200, 220, 240, 260
2.0	400	320, 370, 420, 450
2.5	500	400, 470, 500, 520, 550
3.0	600	480, 510, 540, 570, 630
3.5	700	350, 600, 630, 700, 750

IV-3 Medición por dispersión de luz

La formación y el crecimiento de los agregados fue monitoreado usando la técnica de dispersión de luz dinámica. La función de correlación temporal de la intensidad de luz dispersada fue obtenida con un correlador digital marca Brookhavent Instrumen, modelo BI-90. La fuente de luz utilizada fue un láser de argón operado a una longitud de onda de 488 nm, el fototubo detector se ajustó a un ángulo de 90° relativo al haz incidente.

El promedio temporal del producto de campos eléctrico dispersados evaluados a tiempos diferentes se conoce como función de correlación temporal del campo eléctrico dispersado. Esta función de correlación temporal obtenida de la dispersión de luz es ajustada a una función de cumulantes de segundo orden [43] para obtener el radio hidrodinámico promedio R_h de los agregados. Por otra parte, el radio hidrodinámico está asociado con el coeficiente de difusión D a través de la relación de Stokes-Einstein

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

donde η es la viscosidad del medio continuo, kT la energía térmica, y $D = \frac{\mu}{q^2}$, con D el coeficiente de difusión traslacional, μ el primer cumulante y q la magnitud del vector de transferencia de momento respectivamente, el cual está dado por la relación:

$$q = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|$$

siendo $\mathbf{k}_i$ el vector de onda del haz incidente y $\mathbf{k}_f$ el vector de onda del haz dispersado. La magnitud del vector de transferencia de momento puede calcularse en función del ángulo de

dispersión θ , siendo θ el ángulo entre el haz incidente y la dirección de observación del haz dispersado.

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2)$$

siendo n el índice de refracción del medio continuo, λ_0 la longitud de onda de la luz y θ el ángulo entre el haz incidente y el dispersado. Todos los experimento se realizaron a temperatura ambiente.

Capítulo V

Resultados y Discusiones

V-1 Resultados de Trabajos de la Literatura

Al ajustar los datos con la ecuación (III-31), obtenidos de los gráficos reportados por Z. Zhou y B. Chu se obtienen valores de la dimensión fractal d_f y el factor de estabilidad W , cantidades que se encuentran registrados en las Tablas V-1 y V-2. Para poder realizar los ajustes se requiere conocer previamente la concentración en número de partículas del medio disperso y el tamaño de las partículas simples, entre otras cantidades. En la Tabla V-1 además de la d_f obtenida del modelo se muestran los valores reportados por Z. Zhou y B. Chu; ellos reportan dos valores uno que proviene de ajustar sus resultados con la ecuación $R \approx t^{1/d_f}$ en este caso lo llaman aproximación cinética, el otro valor lo obtienen por dispersión de luz estática el valor obtenido por este método se conoce como: aproximación estructural. En la Tabla V-2 indicamos el factor de estabilidad obtenido por el modelo y el obtenido al integrar numéricamente las curvas de potencial reportadas en la Figura 9 del trabajo de Z. Zhou y B. Chu.

Tabla V-1 Dimensión fractal de agregados de poliestireno a diferentes concentraciones de NaCl. En la primer columna se tienen las diferentes concentraciones de floculante, en la segunda se indica la dimensión fractal que es obtenida al ajustar los datos con el modelo presentado en este trabajo y en la tercer y cuarta columna se reproducen los resultados reportados por Z. Zhou y B. Chu

NaCl (mol/ dm ³)	df Ec. (III-31)	df aproximación cinética	df aproximación estructural
0.30	2.29	*	2.15
0.40	2.09	1.27	2.14
0.50	2.09	1.52	2.05
0.75	1.93	1.89	1.92

Tabla V-2. Características de la agregación cinética. Se muestra en la segunda columna el factor de estabilidad obtenido con el modelo, en la tercer columna se tiene el factor de estabilidad obtenido de integrar numéricamente las curvas de potencial de la Figura 9 del trabajo de Z. Zhou y B. Chu

NaCl (mol/ dm ³)	W Ec (III-31)	W Reportado
0.30	9.27	19.89
0.40	7.09	
0.50	7.21	19.42
0.75	5.76	19.17

Tabla V-3. Características del factor de estabilidad normalizado

NaCl (mol/ dm ³)	W (normalizado) Ec (III-31)	W(Normalizado) Reportado
0.30	1.61	1.04
0.40	1.23	
0.50	1.25	1.01
0.75	1.00	1.00

De la Tabla V-1 notamos que la dimensión fractal obtenida a través del modelo está en buen acuerdo con la obtenida por dispersión de luz estática, según lo reportan Z. Zhou y B. Chu; este comportamiento se puede apreciar en la Figura V-1, comportamiento que es de esperarse ya que al aumentar el concentración de floculante se abate la magnitud de la doble capa y su máximo disminuye trayendo como consecuencia que las partículas se aproximen una a otra y se agreguen instantáneamente formando agregados con estructuras porosas y de baja dimensión fractal. En el caso contrario, cuando la concentración de NaCl es baja, el máximo del potencial de interacción es grande en comparación con la energía térmica y en este caso se requieren de varios acercamientos entre las partículas antes de producir la unión; en este caso los agregados presentan una estructura mas compacta y su dimensión fractal es grande.

El factor de estabilidad entre las partículas disminuye con el incremento en la concentración de NaCl, como se puede apreciar en la Tabla V-2. En esta Tabla se muestra la estabilidad obtenida por el modelo (segunda columna) y la correspondiente al integrar numéricamente las curvas de potencial que se reportan en trabajo Z. Zhou y B. Chu (tercer columna). Se observa que la estabilidad, obtenida por ambos métodos disminuye al aumentar la concentración de NaCl, pero la

correspondiente estabilidad obtenida por el modelo es menor que la obtenida por integración numérica de las curvas de potencial. Sin embargo, es posible normalizar ambos conjuntos de datos y poder realizar un análisis comparativo, normalización que se realiza en la Tabla V-3; y en la Figura V-2 se muestra el comportamiento del factor de estabilidad en función de la concentración de NaCl, en esta Figura se puede apreciar que la estabilidad producida por integración numérica presenta un cambio muy pequeño con el incremento de NaCl, mientras que la estabilidad obtenida del modelo es más sensible con la concentración de NaCl. El patrón de estabilidad obtenido por el modelo es similar al obtenido por otros investigadores [49]

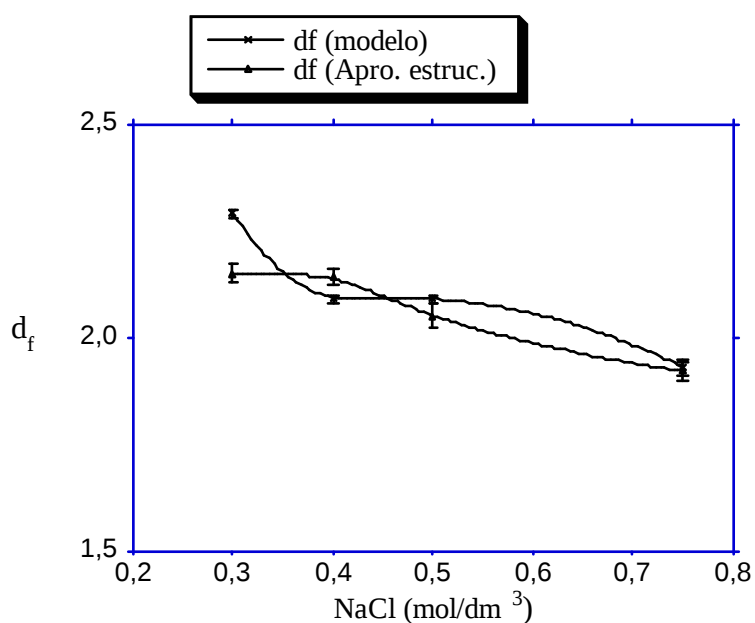


Figura V-1. Comportamiento de la dimensión fractal en función de la concentración de NaCl. Se presentan los resultados obtenidos con el modelo y los valores reportados por Z. Zhou y B. Chu.

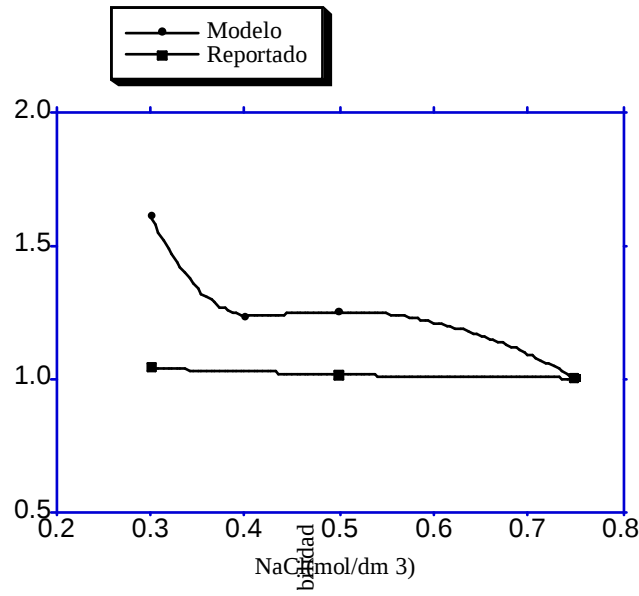


Figura V-2. Comportamiento del factor de estabilidad contra la concentración de cloruro de sodio. Se presentan resultados que son obtenidos del ajuste y los valores reportados en la figura 9 del trabajo de Z. Zhou y B. Chu.

V-2 Resultados del Proceso de Agregación

El efecto de la concentración de nitrato de cobre y de nitrato de cromo en el crecimiento de los agregados se muestra en las Figuras V-3 y V-4 donde el radio hidrodinámico de los agregados es analizado como una función del tiempo; el inicio del experimento se toma en el momento cuando se le agrega el floculante. En la Fig. V-3 la rapidez de agregación es controlada por la concentración de nitrato de cobre en la dispersión y en la Fig. V-4 por nitrato de cromo. Dependiendo de la concentración de floculante se tienen diferentes razones de crecimiento, en la Figura V-3 se presenta la cinética de agregación para el sistema formado por 2.5 ml de sol de AIP-TEOS en 10 ml de etanol para las cantidades de 370, 400 y 430 μl de nitrato de cobre, el perfil que se presenta es el típico de estos sistemas de agregación coloidal. Cuando la concentración de nitrato de cobre es de 370 μl se tiene una razón de crecimiento lenta ya que alcanza un radio cercano a los 0.8 μm en un tiempo aproximado de 20 min. Por otra parte, cuando se adicionan 430

μl de nitrato de cobre el tamaño de los agregados alcanza un radio de aproximadamente $1.2\ \mu\text{m}$ en un tiempo de tan solo 6 min, es decir que en un tiempo que es una tercera parte del caso anterior alcanza un tamaño que es al rededor de un 50% más grande. Finalmente cuando la concentración es de $400\ \mu\text{l}$ la dinámica que se presenta es una dinámica intermedia a las dos anteriores. La misma situación se presenta en la Fig. V-4, en donde se utilizó como floculante nitrato de cromo.

Cada una de los sistemas mostrados en las Figuras. V-3 y V-4, y los indicados en las Tablas IV-1 y IV-2 se ajustan con la ecuación (III-31). Para realizar el ajuste es necesario conocer, previamente, la concentración en número c_0 de cada uno de los sistemas al tiempo inicial, estas concentraciones se obtienen en base a la concentración del sistema original ya que los nuevos sistemas son obtenidos como diluciones de este, otra cantidad importante es el cociente:

$$h = \frac{H}{R_0}$$

siendo R_0 el radio de las partículas y H La distancia entre las superficies de dos partículas vecinas, cantidad que esta dada por la distancia entre sus centros, que es igual al inverso de la raíz cúbica de la concentración número, menos dos veces el radio de las partículas, esto es:

$$H = \frac{1}{\sqrt[3]{c_0}} - 2R_0$$

La concentración y la variable h están tabuladas en la Tabla V-4. Para indicar la concentración en número estamos haciendo uso del símbolo M_1 ; la razón de usar este es en base al estudio hecho en el Capítulo II correspondiente a los momentos de la distribución de partículas.

Tabla V-4.- Se muestran las concentraciones en número de partículas M_1 , para las diferentes disoluciones de sol, y se indica la separación entre partículas en veces el radio de la partícula simple R

Sol (cm ³)	$M_1 \times 10^{12}$ Partículas/cm ³	h
1.5	3.48	24.4
2.0	4.45	22.3
2.5	5.34	20.9
3.0	6.16	19.8
3.5	6.92	18.9

Al ajustar los datos experimentales con la ecuación (III-31) se dejan dos parámetros libres, estos son: la dimensión fractal d_f y el factor de estabilidad W entre dos partículas. Los resultados del conjunto de sistemas formados por 10 ml de etanol y 2.5 ml de sol de AIP-TEOS floculados con nitrato de cobre se encuentran resumidos en la Tabla V-5, y los parámetros d_f y W correspondientes al conjunto de sistemas de 10 ml de etanol con 2.0 ml de sol que son floculados con diferentes cantidades de nitrato de cromo se encuentra en la Tabla V-6

Tabla V-5. Valores obtenidos de los parámetros d_f y W al ajustar los sistemas experimentales de 10 ml de etanol con 2.5 ml del sol de AIP-TEOS floculados con nitrato de cobre. El ajuste se realiza con la ecuación (III-31)

Cobre (μ l)	Dimensión Fractal d_f	Factor de Estabilidad W
370	2.39	30.42
400	2.28	4.99
430	2.18	2.70

Tabla V-6. Valores obtenidos de los parámetros d_f y W al ajustar con la ecuación (III-31) el conjunto de sistemas formados por de 10 ml de etanol con 2.0 ml del sol de AIP-TEOS y floculados con nitrato de cromo.

Cobre (μ l)	Dimensión Fractal d_f	Factor de Estabilidad W
320	2.48	129.28
370	2.51	100.65
420	2.32	12.57
450	2.14	0.93

En la Figura V-5 se muestra el comportamiento de la dimensión fractal en función de la concentración de nitrato de cobre para el mismo sistema utilizado en la Figura V-3, mientras que la dimensión fractal correspondiente al conjunto de sistemas de la Figura V-4 se encuentran graficados en la Figura V-6.

El factor de estabilidad W obtenido de los ajustes para cada uno de los sistemas indicados en las Figuras V-3 y V-4. se encuentran graficados en las Figuras V-7 y V-8 respectivamente, en estas se observa que el factor de estabilidad disminuye al aumentar la concentración de floculante, comportamiento que es de esperarse ya que el sistema está estabilizado por cargas eléctricas, cargas que son neutralizadas con los contraiones del floculante.

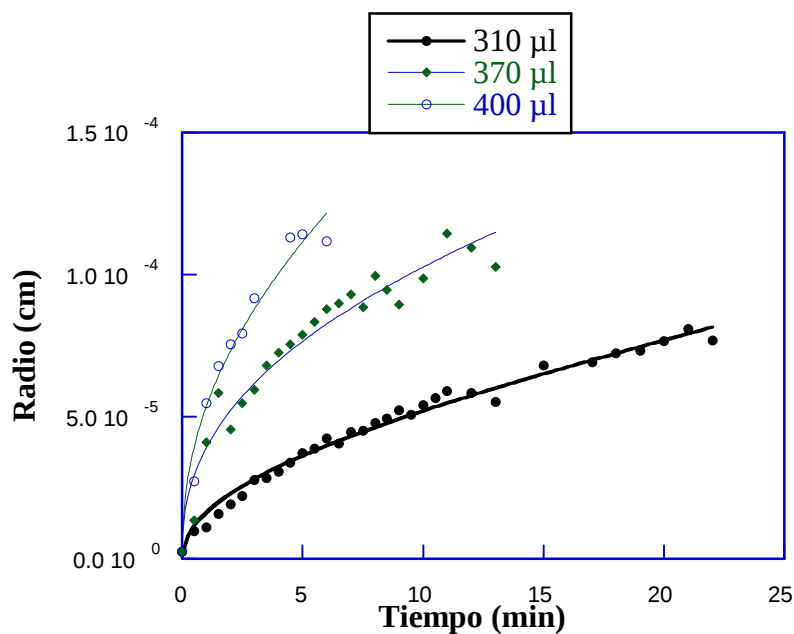


Figura V-3. Crecimiento del radio de los agregados coloidales en función del tiempo para el sistema formado por 10 ml de etanol y 2.5 ml de sol de la muestra original, las concentraciones de nitrato de cobre van de 370 a 430 µl.

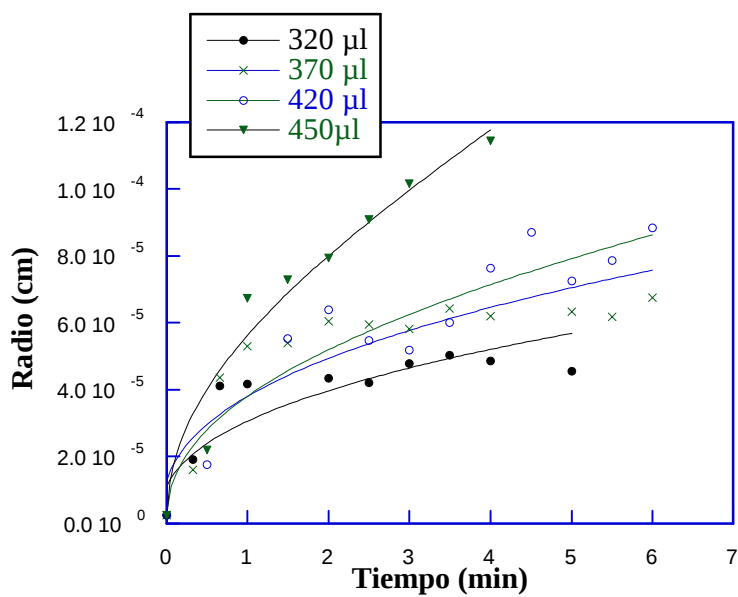


Figura V-4. Perfil de agregación para el sistema constituido por 2 ml de sol en 10 ml de etanol para las concentraciones de 320, 370, 420 y 450 µl de nitrato de cromo.

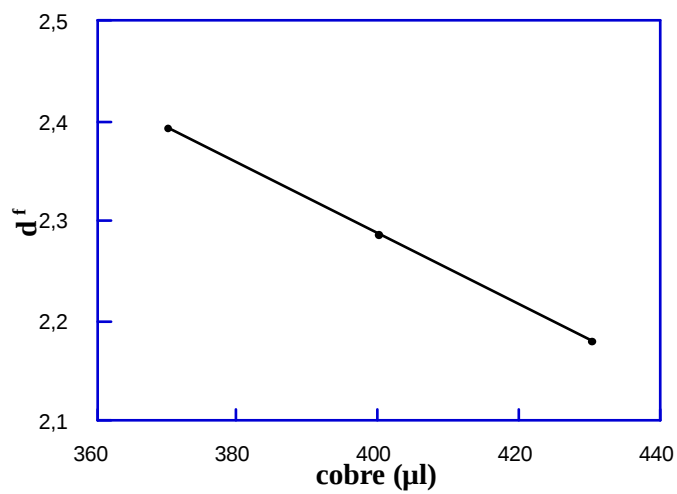


Figura V-5 Se muestra el comportamiento de la d_f en función de la concentración de nitrato de cobre para el sistema indicado en la Figura V-3.

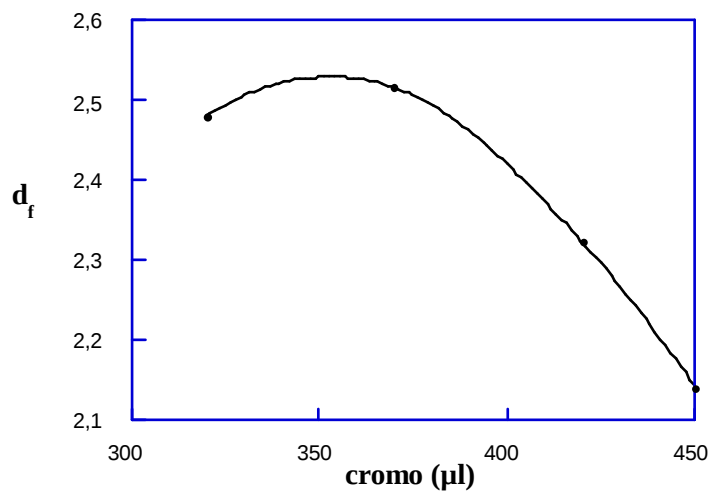


Figura V-6.- Se muestra el comportamiento de la d_f en función de la concentración de nitrato de cromo para el sistema mencionado en la Figura V-4.

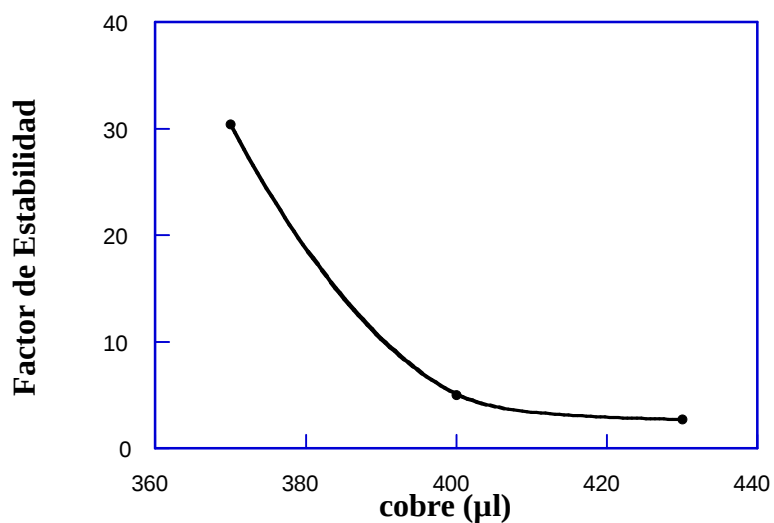


Figura V-7. Factor de estabilidad en función de la concentración de nitrato de cobre correspondiente al sistema discutido en la Figura V-3. Se observa que al factor de estabilidad tiende a cero conforme se aumenta la concentración de nitrato de cobre.

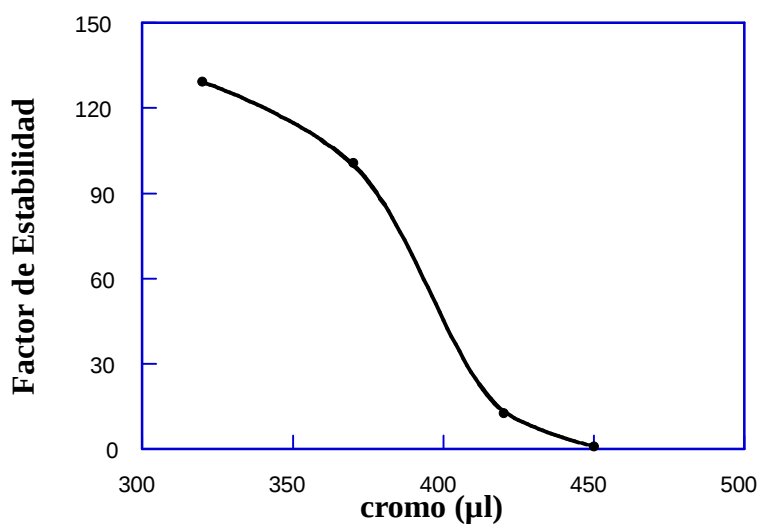


Figura V-8 Factor de estabilidad en función de la concentración de nitrato de cromo correspondiente al sistema discutido en la Figura V-4. Se observa que al factor de estabilidad tiende a cero conforme se aumenta la concentración de nitrato de cromo.

El comportamiento de la dimensión fractal para el conjunto de sistemas floculados con nitrato de cobre es mostrado en la Figura V-9, en esta podemos notar que independientemente de la concentración de partículas dispersas en el medio, la dimensión fractal presenta una tendencia a disminuir conforme se incrementa la concentración de floculante (nitrato de cobre). Por otra parte, la rapidez de cambio en d_f se reduce al aumentar la concentración de sol en el sistema; esta propiedad se muestra en la Figura V-11. El comportamiento de la dimensión fractal para el conjunto de sistemas donde la floculación es inducida con nitrato de cromo se muestran en la Figura V-10, aquí podemos observar que la dimensión fractal para todos los sistemas disminuye al incrementarse la concentración nitrato de cromo, comportamiento que es similar al presentado en el conjunto de floculación con nitrato de cobre. Aunque, a diferencia del conjunto anterior en este la rapidez de cambio en la dimensión fractal se incrementa con el incremento en la concentración de partículas sólidas en el medio, propiedad que se observa en la Figura V-12.

El factor de estabilidad para de floculación inducida con nitrato de cobre se muestra en las Figura V-13 y en la Figura V-14 para el sistema correspondiente a la floculación con nitrato de cromo; en ambos sistemas el perfil de factor de estabilidad en función de la concentración de floculante similar a los reportados en la literatura; en ambos sistemas el perfil de factor de estabilidad en función de la concentración de floculante es similar a los reportados en la literatura [49]

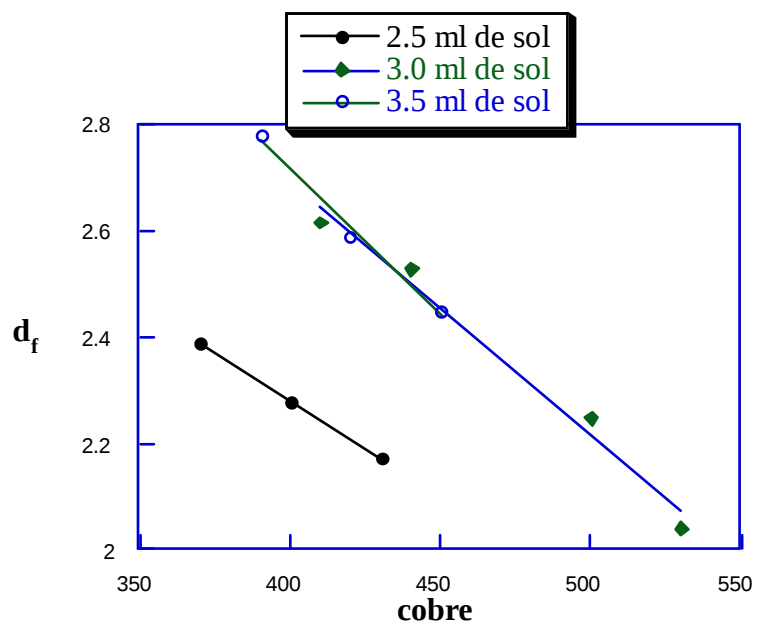


Figura V-9.- Se muestra el comportamiento de la dimensión fractal para los sistemas 2.5, 3.0, 3.5 ml de sol, en función de la concentración de nitrato de cobre.

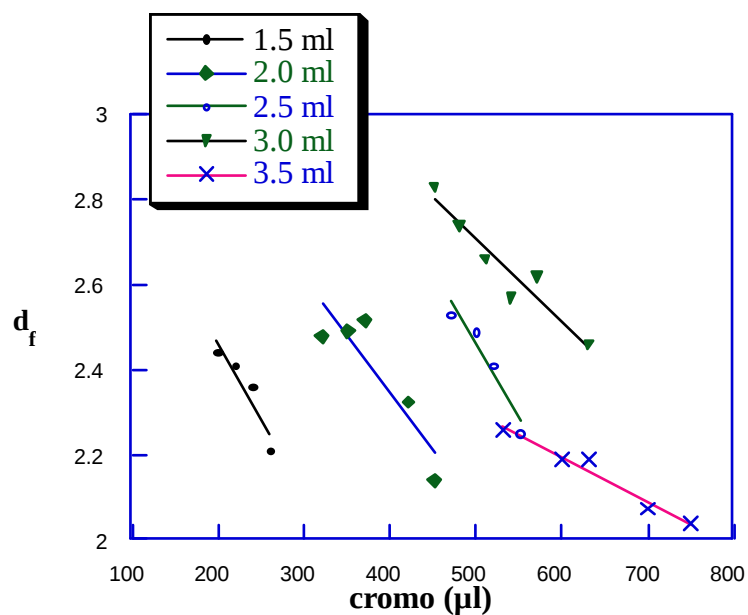


Figura V-10.- Se muestra el comportamiento de la dimensión fractal para los sistemas 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 ml de sol, en función de la concentración de cromo.

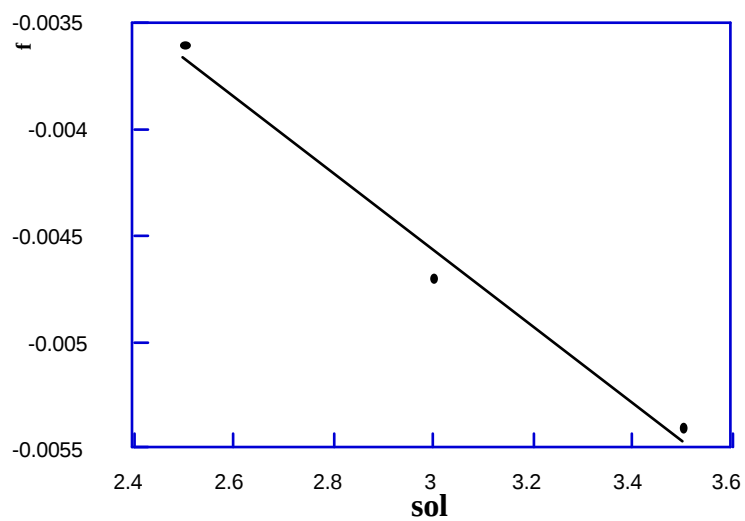


Figura V-11. Se nota la rapidez con la que cambia la pendiente de la dimensión fractal al variar las concentraciones de nitrato de cobre en función de la concentración de sol.

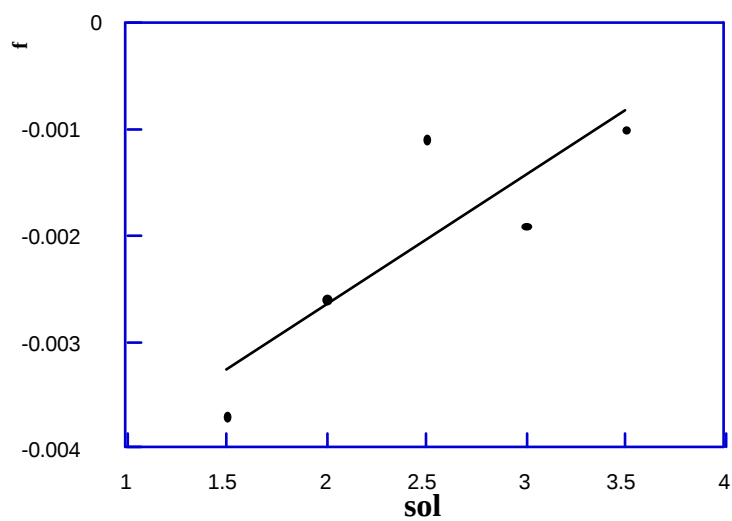


Figura V-12. Se nota la rapidez con la que cambia la pendiente de la dimensión fractal al variar las concentraciones de nitrato de cromo en función de la concentración de sol.

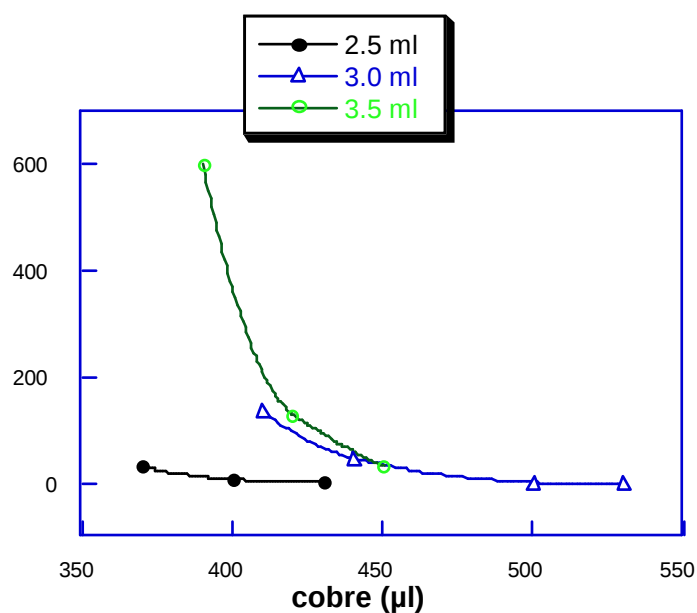


Figura V-13.- Se muestra el comportamiento del factor de estabilidad para los sistemas 2.5, 3.0, 3.5 ml de sol, en función de la concentración de cobre.

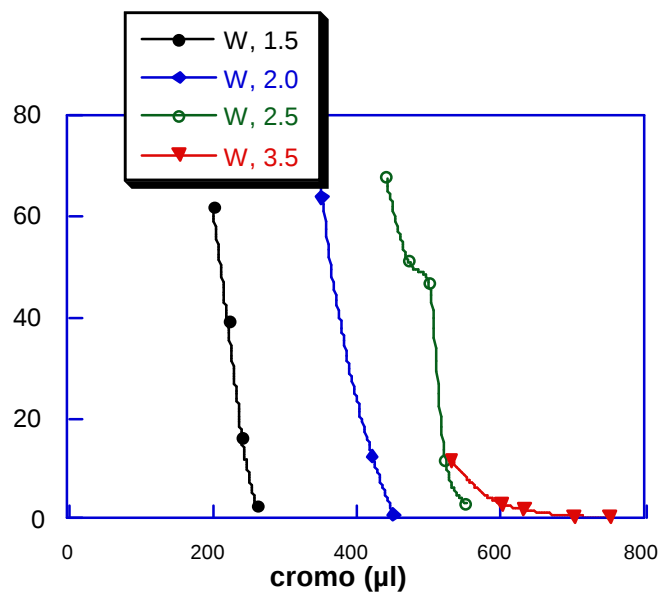


Figura V-14 Se muestra el comportamiento del factor de estabilidad para los sistemas 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 ml de sol, en función de la concentración de cromo.

Capítulo VI

CONCLUSIONES

Al usar la definición de momentos $M_n(t)$ de la ecuación de Smoluchowski permite obtener de manera sencilla las posibles soluciones de dicha ecuación. Se encuentra que esta ecuación tiene solución analítica exacta para los kernel constante, suma, producto y combinaciones lineales de estos kernel, propiedad que es conocida en la literatura [32, 40, 46] esto es posible ya que para estos kernel la ecuación correspondiente a agregados de orden n depende de las soluciones de las ecuaciones correspondientes a agregados de orden menor a n .

La forma funcional de la ecuación obtenida para el tamaño promedio de los agregados correspondiente al kernel constante es semejante a la ley de potencias que presenta el crecimiento de los agregados que se encuentran en el límite de agregación controlada por difusión. Por otra parte, la ecuación que se obtiene de la solución a la ecuación de Smoluchowski correspondiente al kernel suma presenta una forma funcional exponencial, comportamiento que es similar a la agregación que se encuentra en el límite reactivo.

Al considerar que cualquier otra agregación se encuentra dentro de los límites de Agregación Coloidal Limitada por Difusión (ACLD) y Agregación Coloidal Limitada por Reacción (ACLR) permitió aprovechar la solución de la ecuación de Smoluchowski correspondiente al kernel combinación lineal entre el kernel constante y kernel suma como posible modelo matemático para tratar cualquier otro tipo de agregación coloidal

Al reconocer que el kernel constante y suma están relacionados con el número de posibles sitios de unión entre los coloides nos obligó a considerar el factor de estabilidad de Fuchs

$$W_{ij} = (R_i + R_j) \int_{R_i+R_j}^{\infty} dr' \frac{\exp\left(\frac{U_{ij}}{kT}\right)}{r'^2} \text{ como posible vía para introducir el potencial de interacción}$$

entre las partículas, es decir que el nuevo kernel toma en cuenta dos aspectos: la forma en que se unen las partículas y la probabilidad que tienen para aproximarse una a otra, probabilidad que está relacionada con el potencial de interacción. sin embargo el encontrar solución analítica para este nuevo kernel es en extremo imposible, ya que los potenciales que se reportan en la literatura y que corresponden a cuerpos que tienen una geometría sencilla presentan formas exponenciales, a esto hay que anexar que los potenciales que nos interesan están relacionados con estructuras mas complejas que una esfera o una placa

De los ajustes experimentales que se realizaron fue posible obtener valores del factor de estabilidad entre las partículas y de la dimensión fractal, aun cuando estos valores son similares a los reportados por varios autores es importante realizar más experimentos de agregación para estudiar la dimensión fractal y del potencial Z para tener mayores elementos de evaluación del modelo.

La dimensión fractal disminuye con el incremento de la concentración de floculante, sin embargo en la Figura V-6 se observa que la dimensión fractal presenta un valor máximo.

Se plantea realizar experimentos de agregación coloidal usando las técnicas de dispersión de luz estática y del potencial Z para analizar el comportamiento de la dimensión fractal y del potencial en función de la valencia del floculante.

El modelo del tamaño promedio de los agregados se obtuvo con ayuda del concepto de momentos. En la definición de estos se emplean sumatorias donde el índice de la suma toma valores de uno a infinito este índice está relacionado con el número de partículas simples que forman el agregado. Sin embargo, al inicio de la agregación la población está constituida por agregados que tienen muy pocas partículas simples y en este caso no es muy apropiado usar el modelo

Se tiene programado modificar el modelo, para esto se podría usar el concepto de momentos parciales otra posible modificación es al considerar interacciones entre tres partículas. Además se planea estudiar la polidispersidad de la población de agregados.

Apéndice I

AI-1 Propiedades de los momentos $M_0(t)$ y $M_2(t)$.

Los momentos de la distribución de agregados coloidales presentan ciertas propiedades que son de gran apoyo durante el estudio del tamaño de los agregados. Las funciones asociadas a la variación temporal de los momentos $M_0(t)$ y $M_2(t)$ se obtienen a través de la ecuación (II-39).

Para $n=0$ se tiene

$$\frac{d}{dt} M_0(t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} \{(i+j)^0 - i^0 - j^0\} K_{ij} c_i(t) c_j(t)$$

o bien, al desarrollar el binomio resulta

$$\frac{d}{dt}M_0(t) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij}c_i(t)c_j(t) \quad (\text{AI-1})$$

y para $n=2$

$$\frac{d}{dt}M_2(t) = \sum_{i,j=1}^{\infty} ijK_{ij}c_i(t)c_j(t) \quad (\text{AI-2})$$

En la deducción de estas ecuaciones no se hace mención a algún kernel en particular, de aquí que estas ecuaciones sean validas para representar la rapidez de cambio de los momentos de la distribución de la población de agregados para cualquier sistema de agregación coloidal. Sin embargo al igual que la ecuación de Smoluchowski únicamente presentan solución analítica exacta para los kernel constante, suma, producto y combinaciones lineales de estos. A dichas soluciones está dedicado el presente Apéndice.

AI-2 Momentos para el Kernel Constante.

Al sustituir $K_{ij} = A$ en la ecuación (AI-1) se obtiene que la variación temporal del momento M_0 es:

$$\frac{d}{dt} M_0(t) = -\frac{A}{2} \sum_{i=1}^{\infty} c_i(t) \sum_{j=1}^{\infty} c_j(t) \quad (\text{AI-3})$$

En el Capítulo II se vio que los momentos de la distribución están representados por la relación:

$$M_n(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^n c_i(t), \quad (\text{AI-4})$$

al emplear está con $n = 0$ en la ecuación (AI-3) resulta:

$$\frac{d}{dt} M_0(t) = -\frac{A}{2} M_0^2(t). \quad (\text{AI-5})$$

Esta ecuación diferencial de primer orden se puede resolver fácilmente, para lo cual evocamos algunas de las propiedades que presentan los momentos. De la ecuación (II-42) tenemos que al tiempo inicial $t' = 0$ todos los momentos coinciden con el primer momento, de aquí que en un sistema inicialmente monodisperso la condición inicial apropiada a la expresión anterior es:

$$M_0(t') = M_1 \quad \text{para } t' = 0 \quad (\text{AI-5-a})$$

ya que M_1 es una constante e igual al numero de partículas iniciales que se encuentran en el sistema monodisperso. A un tiempo posterior $t' = t$ la distribución esta dada por

$$M_0(t') = M_0(t) \quad \text{para } t' = t \quad (\text{AI-5-b})$$

Al multiplicar por la diferencial del tiempo en ambos miembros de la ecuación (AI-5), se obtiene:

$$\frac{dM_0(t)}{M_0^2(t)} = -\frac{A}{2} dt$$

está es una ecuación del tipo de variables separables, por consiguiente al aplicar la operación de integración por ambos miembros resulta:

$$\int dM_0(t') \frac{1}{M_0^2(t')} = -\frac{A}{2} \int dt'$$

integrando esta ecuación sujeta a las condiciones (AI-5) se obtiene:

$$M_0(t) = \frac{M_1}{1 + \frac{1}{2} M_1 t} \quad (\text{AI-6})$$

función que nos da el número de agregados por unidad de volumen que se encuentran en el medio a un tiempo t .

Para obtener el segundo momento de la distribución correspondiente al kernel constante, sustituimos éste en la ecuación (AI-2) resultando,

$$\frac{d}{dt} M_2(t) = 2 \frac{A}{2} \sum_{i=1}^{\infty} i c_i(t) \sum_{j=1}^{\infty} j c_j(t)$$

nuevamente al hacer uso de la definición de la distribución de momentos, ecuación (AI-4), pero en este caso con $n=2$ se obtiene:

$$\frac{d}{dt} M_2(t) = A M_1^2$$

aquí el miembro derecho es una constante ya que tanto el coeficiente A y M_1 son constantes, propiedad que permite obtener una solución con relativa facilidad.

Al multiplicar esta expresión por la derivada temporal y aplicando la operación de integración en ambos lados de la igualdad resulta:

$$\int dM_2(t') = A M_1^2 \int dt' . \quad (AI-7)$$

Las condición inicial y de frontera correspondientes a la presente ecuación se obtienen al recordar que se trata de un sistema monodisperso y por consiguiente al tiempo inicial se debe cumplir que

el segundo momento de la distribución corresponde a la constante M_1 que es idéntica al número inicial de partículas que se encuentran en el sistema, esto es:

$$M_2(t') = M_1 \quad \text{para } t' = 0 \quad (\text{AI-8a})$$

y a un tiempo posterior es segundo momento estará dado por M_2 , es decir

$$M_2(t') = M_2(t) \quad \text{para } t' = t \quad (\text{AI-8b})$$

Al evaluar la ecuación (AI-7) en los límites anteriores se obtiene:

$$M_2(t) = M_1(1 + AM_1 t) \quad (\text{AI-9})$$

función que indica la variación del segundo momento en función del tiempo, correspondiente a una agregación gobernada por el kernel constante.

AI-3 Momentos para el Kernel Suma

Como se menciona anteriormente, las ecuaciones (AI-1) y (AI-2) presentan solución para el kernel suma. Al sustituir el kernel $K_{ij} = S(i+j)$ en la ecuación (AI-1), se obtiene:

$$\frac{d}{dt} M_0(t) = -\frac{S}{2} \sum_{i,j} (i+j) c_i(t) c_j(t)$$

al usar una vez más la ecuación de momentos resulta

$$\frac{d}{dt} M_0(t) = -SM_1 M_0(t) \quad (\text{AI-10})$$

Para encontrar la solución de esta ecuación diferencial podemos usar los límites utilizados para el caso del kernel constante ya que seguimos considerando un sistema compuesto por partículas de un solo tamaño.

Multiplicando la ecuación (AI-10) por la diferencial dt y dividiendo por $M_0(t)$, y aplicando la operación de integración en ambos lados de la igualdad, tenemos:

$$\int dM_0(t) \frac{1}{M_0(t)} = -SM_1 \int dt$$

Integrando esta ecuación sujeta a los límites (AI-5) se tiene la solución:

$$M_0(t) = M_1 \exp(-SM_1 t). \quad (\text{AI-11})$$

Ecuación que al igual que (AI-6) indica el número de partículas que se encuentran en el sistema disperso a un tiempo mayor que cero, pero en este caso corresponde a un sistema de agregación controlado por el kernel suma.

Para obtener el segundo momento asociado al kernel suma sustituimos éste en la ecuación (AI-2), con lo que se obtiene:

$$\frac{d}{dt} M_2(t) = S \sum_{i,j}^{i,j} ij(i+j) c_i(t) c_j(t)$$

al hacer uso de la ecuación (AI-4) se puede reescribir en la forma

$$\frac{d}{dt} M_2(t) = 2SM_1 M_2(t) \quad (\text{AI-12})$$

Una vez más al considerar que inicialmente se cuenta con un sistema monodisperso, se pueden usar las condiciones de frontera (AI-8) para resolver esta ecuación diferencial, obteniendo:

$$M_2(t) = M_1 \exp(2SM_1 t) \quad (\text{AI-13})$$

Expresión que indica la forma en que varia el segundo momento de la distribución en un sistema coloidal que obedece a una ley de agregación controlada por el kernel suma y que inicialmente es monodisperso.

AI-4 Momentos para el Kernel Producto.

Los momentos $M_0(t)$ y $M_2(t)$ correspondientes al kernel producto se obtienen a través de las ecuaciones (AI-1) y (AI-2) al sustituir en ellas el kernel $K_{ij}=P(ij)$, esto es:

$$\frac{d}{dt} M_0(t) = -\frac{P}{2} M_1^2$$

para el momento cero y

$$\frac{d}{dt} M_2(t) = -PM_2^2(t)$$

para el segundo momento de la distribución. Al resolver estas ecuaciones diferenciales sujetas a las condiciones (AI-5) y (AI-8) respectivamente, tenemos que el número de agregados para un sistema de agregación controlado por el kernel producto a un tiempo t posterior de iniciada la agregación, está representado por la función:

$$M_0(t) = M_1 \left(1 - \frac{P}{2} M_1 t\right) \quad (\text{AI-14})$$

y para el segundo momento se tiene:

$$M_2(t) = \frac{M_1}{1 - PM_1 t} \quad (\text{AI-15})$$

A diferencia de los sistemas controlados por los kernel constante y suma en este caso el numero de partículas de un sistema inicialmente monodisperso parte del numero inicial de partículas y tiende a cero conforme el tiempo aumenta, pero a tiempos mayores que $\frac{2}{PM_1}$ toma valores negativos. Inconsistencia que se menciona en el Capítulo II.

AI-5 Momentos para el Kernel $K_{ij}=A+S(i+j)$

Considerando que el momento $M_2(t)$ correspondiente al kernel producto presenta inconsistencias para tiempos mayores que $\frac{2}{PM_1}$ la única combinación de kernel que usaremos es:

$$K_{ij}=A+S(i+j),$$

kernel que nombramos como "kernel combinación lineal". Al sustituir este kernel en la expresión (AI-1) se tiene:

$$\frac{d}{dt} M_0(t) = -\frac{A}{2} M_0^2(t) - SM_1 M_0(t)$$

que como es de esperar corresponde a la suma de las ecuaciones correspondientes a la variación temporal del número de partículas de los kernel constante y suma. Al agrupar términos, la ecuación anterior se transforma en la forma

$$\frac{d}{dt} M_0(t) = -SM_1 M_0(t) \left\{ \frac{A}{2SM_1} M_0(t) + 1 \right\}$$

que al dividir por $M_0(t) \left\{ \frac{A}{2SM_1} M_0(t) + 1 \right\}$ y multiplicar por la derivada temporal en ambos miembros de la ecuación, se obtiene la siguiente ecuación en variables separables, esto es:

$$\frac{dM_0(t)}{M_0(t) \left\{ \frac{A}{2SM_1} M_0(t) + 1 \right\}} = -SM_1 dt$$

Al aplicar el operador de integración a esta ecuación y al igual que en los casos anteriores, considerando inicialmente un sistema coloidal formado inicialmente por partículas de un solo tamaño, se tiene que los límites de integración son los mismos a los utilizados en las ecuaciones correspondientes a los kernel constante y suma, de aquí que al usar los límites de integración (AI-5) y empleando la ecuación

$$\int \frac{dx}{x(ax+b)} = -\frac{1}{b} \ln \frac{ax+b}{x}$$

obtenemos

$$\frac{1}{M_0(t)} = \frac{1}{M_1} \left\{ \left(\frac{A}{2S} + 1 \right) \exp(SM_1 t) - \frac{A}{2S} \right\}$$

o bien tomando el inverso, se tiene que la evolución del número de partículas para un sistema que presenta una agregación fijada por el kernel combinación lineal, a un tiempo t esta dado por:

$$M_0(t) = \frac{M_1}{\left(\frac{A}{2S} + 1 \right) \exp(SM_1 t) - \frac{A}{2S}} \quad (\text{AI-16})$$

Para obtener el segundo momento de la distribución sustituimos $K_{ij}=A+S(i+j)$ en la ecuación (AI-2), con lo que se obtiene:

$$\frac{d}{dt} M_2(t) = 2SM_1 \left(M_2(t) + \frac{AM_1}{2S} \right)$$

ecuación que es igual a la suma de las ecuaciones correspondientes a los kernel constante y suma.

Nuevamente al multiplicar por la diferencial temporal y dividir por el termino $M_2(t) + \frac{AM_1}{2S}$ se

obtiene una ecuación en variables separables que al aplicar el operador de integración, resulta:

$$\int \frac{dM_2(t')}{M_2(t') + \frac{AM_1}{2S}} = 2SM_1 \int dt'.$$

Usando los límites de integración indicados en las ecuaciones (AI-8), tenemos que el segundo momento de la distribución está dado por:

$$M_2(t) = M_1 \left\{ \left(\frac{A}{2S} + 1 \right) \exp(2SM_1t) - \frac{A}{2S} \right\} \quad (\text{AI-18})$$

en donde se hizo uso de la integral:

$$\int \frac{dx}{ax + b} = \frac{1}{a} \ln(ax + b)$$

Apéndice II

La ecuación de evolución de la población de agregados coloidales, ecuación de coagulación de Smoluchowski, presenta solución analítica exacta únicamente para los kernel constante, suma y producto, así como combinaciones lineales de estos [47]. La solución correspondiente al kernel constante fue realizada por Smoluchowski [4 y 5] y esta se puede encontrar en trabajos más recientes como el de Chandrasekhar [6], la solución para el kernel suma se puede encontrar en el trabajo de Cohen y Benedek [34], y en Klett [47] y para el kernel producto en Scott [48] así como el trabajo de Cohen y Benedek [34].

El presente Apéndice esta dedicado a estas soluciones empleando la definición de momentos, ecuación (II-38). Las soluciones que se presentan; son en base a suponer que al tiempo inicial el conjunto de partículas que conforman la parte discreta del sistema coloidal esta

formado por partículas de un solo tamaño. Unicamente se dan las soluciones de la ecuación de Smoluchowski correspondientes a los kernel suma y producto.

AII-1 Solución Correspondiente al Kernel Suma

La ecuación de Smoluchowski deducida en el Capítulo II, es válida para cualquier kernel aunque únicamente presenta solución analítica para algunos cuantos kernel, uno de estos es el kernel suma. La versión de la ecuación cinética correspondiente al kernel suma se obtiene al sustituir dicho kernel en la ecuación (II-23), esto es:

$$\frac{dc_k}{dt} = S \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} (i+j)c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} (k+j)c_j \right\} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{AII-1})$$

sí en la primer sumatoria hacemos el siguiente cambio de variable $i=k-j$, resulta

$$\frac{dc_k}{dt} = S \left\{ \frac{k}{2} \sum_{j=1}^{k-1} c_{k-j} c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} (k+j)c_j \right\}, \quad k=1,2,\dots \quad (\text{AII-2})$$

esta es una expresión que forma un conjunto infinito de ecuaciones diferenciales acopladas, en donde la solución para la ecuación con $k=n$, depende de las soluciones correspondientes a $k < n$. La ecuación (AII-2) se puede simplificar con la ayuda de la ecuación de momentos, específicamente en el segundo término del miembro derecho, es decir:

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{kS}{2} \sum_{j=1}^{k-1} c_{k-j} c_j - S c_k \{k M_0 + M_1\} \quad k=1,2,\dots$$

De acuerdo con el apéndice I el momento correspondiente al kernel suma esta dado por:

$M_0 = M_1 \exp(-SM_1 t)$, que al sustituir en la expresión anterior resulta

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{kS}{2} \sum_{j=1}^{k-1} c_{k-j} c_j - SM_1 c_k \{k \exp(-SM_1 t + 1)\} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{AII-3})$$

La condición inicial para hallar las soluciones de este conjunto infinito de ecuaciones diferenciales ordinarias, se obtiene al considerar que al tiempo inicial se tienen partículas de un solo tamaño, esto es

$$c_k = \begin{cases} c_0 & \text{para } k = 1 \\ 0 & \text{para } k \neq 1 \end{cases} \quad (\text{AII-4})$$

Las soluciones del conjunto de ecuaciones (AII-3) sujetas a la condición (AII-4) se obtiene a través del siguiente procedimiento. La ecuación diferencial para $k=1$ es

$$\frac{dc_1}{dt} = -SM_1 c_1 \{1 + \exp(-SM_1 t)\} \quad (\text{AII-5})$$

que es una ecuación diferencial homogénea para c_1 , las correspondientes ecuaciones para $k=2$ y $k=3$ son

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{2S}{2} c_1^2 - SM_1 c_2 \{1 + 2 \exp(-SM_1 t)\} \quad (\text{AII-6})$$

y

$$\frac{dc_3}{dt} = \frac{3S}{2} (c_1 c_2 + c_2 c_1) - SM_1 c_3 \{1 + 3 \exp(-SM_1 t)\} \quad (\text{AII-7})$$

respectivamente. De aquí notamos, que tal como se indico anteriormente la ecuación diferencial correspondiente a c_2 depende de c_2 , y la ecuación diferencial asociada a la concentración c_3 depende de las soluciones correspondientes a las partículas simples y dobles.

La ecuación (AII-5) se puede reescribir en la forma:

$$\int \frac{dc_1}{c_1} = -SM_1 \int \{1 + \exp(-SM_1 t)\} dt$$

donde el termino SM_1 queda fuera de la integral, ya que como se indico en el Capítulo II M_1 es una constante y que tiene un valor igual al número inicial de partículas. Los limites de integración correspondientes a un sistema inicialmente monodisperso, son:

$$c'_1 = c_0 = M_1 \quad \text{para} \quad t'=0,$$

limite que corresponde a la condición indicada en (AII-4) y donde además se esta haciendo uso de la de igualdad de momentos discutida en el Capítulo I, y a un tiempo posterior la concentración de partículas simples esta dada por

$$c'_1(t') = c_1(t). \quad \text{para } t' = t$$

Realizando la integración con los limites anteriormente señalados se obtiene:

$$c_1(t) = M_1 e^{-SM_1 t} e^{-[1 - \exp(-SM_1 t)]} \quad (\text{AII-8})$$

La concentración de dobletes se puede obtener al resolver la ecuación (AII-6); para esto, primeramente sustituimos en dicha ecuación la solución correspondiente a la concentración de partículas simples, resultando:

$$\frac{dc_2}{dt} = SM_1^2 e^{-SM_1 t} e^{-2[1 - \exp(-SM_1 t)]} - SM_1 c_2 \{1 + 2e^{-SM_1 t}\}. \quad (\text{AII-9})$$

La solución total de esta ecuación tiene dos contribuciones; una que corresponde a la ecuación homogénea la cual se conoce como solución general, y otra solución particular asociada al termino no- homogéneo. La solución general $c_2^g(t)$ es similar a la solución correspondiente a la ecuación para partículas simples, ec. (AII-5), es decir:

$$c_2^g(t) = b_2 e^{-SM_1 t} e^{2 \exp(-SM_1 t)} \quad (\text{AII-10})$$

donde b_2 es una constante de integración. Para la solución particular $c_2^p(t)$ proponemos una solución de la forma:

$$c_2^p(t) = B_2(t) e^{-SM_1 t} e^{2 \exp(-SM_1 t)}$$

siendo $B_2(t)$ un coeficiente que depende del tiempo. Al sustituir la expresión anterior en (AII-9) y simplificando, resulta:

$$\frac{dB_2}{dt} = SM_1^2 e^{-SM_1 t} e^{-2}$$

que al integrar se obtiene:

$$B_2(t) = -M_1 e^{-SM_1 t} e^{-2}$$

Al sustituir este coeficiente en la solución particular propuesta se obtiene

$$c_2^p(t) = -M_1 e^{-2} e^{-2SM_1 t} e^{2 \exp(-SM_1 t)} \quad (\text{AII-11})$$

Finalmente la solución total a la ecuación correspondiente a las partículas dobles esta proporcionada por la adición de la solución general y particular, ecuaciones (AII-10) y (AII-11) respectivamente

$$c_2(t) = (b_2 - M_1 e^{-2} e^{-SM_1 t}) e^{-SM_1 t} e^{2 \exp(-SM_1 t)}$$

Aplicando la condición inicial (AII-5) a esta ecuación obtenemos que el coeficiente b_2 es igual a:

$$b_2 = M_1 e^{-2}$$

de aquí tenemos que

$$c_2(t) = M_1 e^{-SM_1 t} e^{-2(1 - \exp(-SM_1 t))} \{1 - e^{-SM_1 t}\}$$

Por razones que se verán más adelante es conveniente multiplicar y dividir la ecuación anterior por 2 resultando:

$$c_2(t) = \frac{M_1}{2} e^{-SM_1 t} e^{-2(1 - \exp(-SM_1 t))} \{2(1 - e^{-SM_1 t})\} \quad (\text{AII-12})$$

Ecuación que nos da el número de partículas dobles que forman parte de la fase discreta en el sistema coloidal, cuando al tiempo inicial el sistema esta constituido principalmente por partículas simples.

La ecuación que indica la concentración de conglomerados formados por tres partículas simples, se obtiene al resolver la ecuación (AII-7) cuando previamente se sustituye en esta las ecuaciones correspondientes a las concentraciones de partículas simples y conglomerados dobles, esto es:

$$\frac{dc_3}{dt} = 3SM_1^2 e^{-2SM_1 t} e^{-3[1-\exp(-SM_1 t)]} \{1 - e^{-SM_1 t}\} - c_3 SM_1 (1 + 3e^{-SM_1 t}) \quad (\text{AII-13})$$

Al igual que la ecuación (AII-9), esta presenta una solución total que esta formada por la suma de dos ecuaciones una general correspondiente a la ecuación homogénea y otra particular que corresponde a la ecuación no- homogénea. La solución general de la ecuación homogénea se obtiene siguiendo el mismo método que el empleado en la ecuación (AII-5), obteniendo:

$$c_3^g(t) = b_3 e^{-SM_1 t} e^{3\exp(-SM_1 t)} . \quad (\text{AII-14})$$

Nuevamente podemos suponer que la solución particular es de la forma:

$$c_3^p(t) = B_3(t) e^{-SM_1 t} e^{3\exp(-SM_1 t)}$$

que al sustituir en (AII-13), se tiene

$$\frac{dB_3(t)}{dt} = 3SM_1^2 e^{-3} \{e^{-SM_1 t} - e^{-2SM_1 t}\}$$

al integrar resulta

$$B_3(t) = 3M_1 e^{-3} \left\{ -e^{-SM_1 t} + \frac{1}{2} e^{-2SM_1 t} \right\}.$$

Por consiguiente la solución particular se obtiene al sustituir esta ecuación en (AII-14), resultando:

$$c_3^p(t) = 3M_1 \left\{ -e^{-2SM_1 t} + \frac{1}{2} e^{-3SM_1 t} \right\} e^{-3[1-\exp(-SM_1 t)]}. \quad (\text{AII-15})$$

Recordando que la solución total es igual a la suma de la solución general más particular, ecuaciones (AII-14) y (AII-15) respectivamente, se obtiene

$$c_3(t) = \left(b_3 + 3M_1 e^{-3} \left\{ -e^{-SM_1 t} + \frac{1}{2} e^{-2SM_1 t} \right\} \right) e^{-SM_1 t} e^{3\exp(-SM_1 t)},$$

tomando en cuenta la condición inicial (AII-4), podemos calcular el valor de la constante b_3 , resultando:

$$b_3 = \frac{3}{2} M_1 e^{-3}$$

al sustituir en la expresión anterior resulta

$$c_3(t) = \frac{3}{2} M_1 e^{-3} \{ 1 - 2e^{-SM_1 t} + e^{-2SM_1 t} \} e^{-SM_1 t} e^{3\exp(-SM_1 t)}$$

en esta ecuación el termino entre corchetes es un cuadrado perfecto por consiguiente es posible reescribirla en la forma

$$c_3(t) = \frac{3}{2} M_1 e^{-SM_1 t} e^{-3(1-\exp(-SM_1 t))} \{1 - e^{-SM_1 t}\}^2$$

o bien al multiplicar y dividir por 3, queda

$$c_3(t) = \frac{1}{3 \cdot 2} M_1 e^{-SM_1 t} e^{-3(1-\exp(-SM_1 t))} \{3(1 - e^{-SM_1 t})\}^2 \quad (\text{AII-16})$$

que es la ecuación correspondiente a la concentración de agregados formados por tres partículas simples.

De las soluciones (AII-8), (AII-12) y (AII-16) correspondientes a las ecuaciones diferenciales para las concentraciones $c_1(t)$, $c_2(t)$ y $c_3(t)$ respectivamente, podemos suponer que la solución para cualquier ecuación del conjunto de ecuaciones diferenciales (AII-3) esta dada por:

$$c_k(t) = \frac{M_1}{k!} e^{-SM_1 t} e^{-k(1-\exp(-SM_1 t))} \{k(1 - e^{-SM_1 t})\}^{k-1}. \quad k=1,2,\dots$$

Esta ecuación puede corroborarse por la técnica de inducción matemática.

Al recordar que la concentración de partículas iniciales es igual al primer momento de la distribución y al hacer la definición:

$$\tau = \frac{1}{Sc_0}$$

la ecuación anterior se puede reescribir en forma

$$c_k(t) = \frac{c_0 k^{k-1}}{k!} e^{t/\tau} e^{-k[1 - \exp(t/\tau)]} \{1 - e^{t/\tau}\}^{k-1} \quad k=1,2,\dots \quad (\text{AII-17})$$

siendo τ un tiempo característico de los procesos de agregación controlados por el kernel suma. La ecuación (AII-17) proporciona la información del crecimiento de agregados formados por k partículas simples.

AII-2 Solución para el Kernel Producto.

La ecuación de coagulación asociada al kernel producto esta dada por la ecuación

$$\frac{dc_k}{dt} = P \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} ij c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} ij c_j \right\} \quad k=1,2,\dots$$

o bien

$$\frac{dc_k}{dt} = P \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} j(k-j) c_j c_{k-j} - k c_k \sum_{j=1}^{\infty} j c_j \right\} \quad k=1,2,\dots$$

Al igual que en el caso del kernel suma, podemos hacer uso de la definición de momentos, obteniendo en este caso:

$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{P}{2} \sum_{j=1}^{k-1} j(k-j)c_j c_{k-j} - Pk c_k M_1 \quad k=1,2,\dots \quad (\text{AII-18})$$

Este conjunto de ecuaciones diferenciales no homogéneas que gobiernan la formación de agregados del tipo k , al igual que las correspondientes al kernel suma, es un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas. Estas ecuaciones las resolvemos con la condición de que al tiempo inicial el sistema este formado por partículas de un solo tamaño, que denominamos partículas simples, de aquí que la condición inicial apropiada para cada una de las ecuaciones son las mismas que las empleadas en la solución de las ecuaciones correspondientes al kernel suma, esto es:

$$c_k = \begin{cases} c_0 & \text{para } k=1 \\ 0 & \text{para } k \neq 1 \end{cases} \quad (\text{AII-19})$$

Del conjunto (AII-18), la ecuación correspondiente a $k=1$ es:

$$\frac{dc_1}{dt} = -PM_1 c_1(t)$$

que es la correspondiente a las partículas simples, integrando y tomando en cuenta que al tiempo $t=0$ la concentración de partículas es igual al momento M_1 , se tiene que:

$$c_1(t) = M_1 \exp(-PM_1 t) \quad (\text{AII-20})$$

por razones que se verán mas adelante es apropiado multiplicar esta expresión por $\frac{1^0}{1}(PM_1 t)^0$, resultando

$$c_1(t) = \frac{1^0}{1} (PM_1 t)^0 \exp(-PM_1 t) \quad (\text{AII-21})$$

el haber multiplicado la solución de la ecuación diferencial correspondiente a las partículas simples por $\frac{1^0}{1}(PM_1 t)^0$ no se altera dicha ecuación, ya que tal cantidad es igual a la unidad. La ecuación (AII-21) proporciona la información de la cantidad de partículas simples por unidad de volumen que se encuentran en el sistema a un tiempo t posterior de que se inicio el proceso de agregación de los coloides.

Las ecuaciones del conjunto (AII-18) son no homogéneas, a excepción de la correspondiente a $k=1$. El correspondiente conjunto de ecuaciones para la parte homogénea esta dado por:

$$\frac{d}{dt} c_k(t) = -kPM_1 c_k(t). \quad k=2,3,\dots \quad (\text{AII-22})$$

La solución general para cada una de estas ecuaciones es:

$$c_k^g(t) = b_k \exp(-kPM_1t) \quad k=2,3,\dots \quad (\text{AII-23})$$

siendo b_k una constante de integración independiente del tiempo. La solución particular para cada una de las ecuaciones del conjunto (AII-18) se obtienen por separado. Para $k=2$ tenemos que la ecuación correspondiente a la para de formación de dobletes es:

$$\frac{d}{dt} c_2(t) = \frac{P}{2} c_1^2(t) - 2PM_1 c_2(t) \quad (\text{AII-24})$$

En este caso, para poder resolver esta ecuación se requiere conocer la función correspondiente a $c_1(t)$, ecuación que fue calculada previamente. Sustituyendo en la última ecuación la función correspondiente a la concentración de partículas simples, ec. (AII-22), se tiene:

$$\frac{d}{dt} c_2(t) = \frac{P}{2} M_1^2 e^{-2PM_1t} - 2PM_1 c_2(t) \quad (\text{AII-25})$$

Del conjunto de ecuaciones (AII-23) vemos que podemos proponer como solución particular la ecuación

$$c_2^p(t) = B_2(t) \exp(-2PM_1t)$$

siendo $B_2(t)$ un coeficiente que depende del tiempo, Al sustituir esta posible solución en (AII-25), resulta:

$$\frac{d}{dt} B_2(t) = \frac{P}{2} M_1^2$$

y al integrar se obtiene

$$B_2(t) = \frac{P}{2} M_1^2 t.$$

al sustituir esta expresión del coeficiente $B(t)$ en (AII-25) se obtiene la solución particular para la ecuación que gobierna de formación de dobletes en el sistema coloidal

$$c_2^p(t) = \frac{P}{2} M_1^2 t \exp(-2PM_1 t)$$

La solución total esta dada por la suma de esta ecuación con la correspondiente solución general del conjunto (AII-23)

$$c_2^p(t) = \left(b_2 + \frac{P}{2} M_1^2 t \right) \exp(-2PM_1 t)$$

al pedir que se cumpla la condición indicada en la ecuación (AII-19) se deduce que el coeficiente b_2 tiene que ser nulo, de aquí resulta

$$c_2(t) = \frac{P}{2} M_1^2 t \exp(-2PM_1 t) \quad (\text{AII-26})$$

Multiplicando y dividiendo esta ecuación por 2^1 se obtiene

$$c_2(t) = M_1 \frac{2PM_1 t}{2 * 2} \exp(-2PM_1 t) \quad (\text{AII-27})$$

Ecuación que indica la variación en la concentración de agregados formados por dos partículas simples cuando al tiempo $t=0$ el sistema coloidal esta formado en su totalidad por partículas simples.

La ecuación que indica el crecimiento de la variación en la concentración de partículas del tipo tres se obtiene al resolver la ecuación del conjunto (AII-18) cuando $k=3$, dicha ecuación es:

$$\frac{d}{dt} c_3(t) = 2Pc_1(t)c_2(t) - 3PM_1 c_3(t)$$

esta ecuación al igual que (AII-24) depende de la concentración de partículas simples y además de la concentración de dobletes, por lo tanto al sustituir las ecuaciones (AII-20) y (AII-26), se obtiene:

$$\frac{d}{dt} c_3(t) = P^2 M_1^3 t e^{-3PM_1 t} - 3PM_1 c_3(t) \quad (\text{AII-28})$$

en este caso podemos proponer una solución particular del tipo

$$c_3^p(t) = B_3(t)e^{-3PM_1t},$$

que al sustituir en la ecuación correspondientes a la formación de tripletres resulta que el coeficiente $B_3(t)$ esta dado por la expresión:

$$B_3(t) = \frac{M_1}{2} (PM_1t)^2$$

de aquí que la solución particular a la ecuación (AII-28) sea:

$$c_3(t) = \frac{M_1}{2} (PM_1t)^2 \exp(-3PM_1t)$$

nuevamente la solución total es igual a la suma de la solución general más la solución particular, donde la solución particular corresponde a la ecuación con $k=3$ del conjunto (AII-23), resultando

$$c_3(t) = \left\{ b_3 + \frac{M_1}{2} (PM_1t)^2 \right\} \exp(-3PM_1t)$$

Como estamos considerando que el sistema al tiempo $t=0$ es monodisperso, tenemos que aplicar la condición inicial (AII-19). Condición que implica que el coeficiente b_3 tenga que ser igual a cero, de aquí tenemos que c_3 esta dada por:

$$c_3(t) = \frac{M_1}{2} (PM_1 t)^2 \exp(-3PM_1 t) \quad (\text{AII-29})$$

Al igual que en la ecuación correspondiente a c_2 que modificamos la presentación de la solución, en este caso al multiplicar y dividir por 3^2 , es posible expresar la ecuación anterior en la forma:

$$c_3(t) = \frac{M_1}{3 * 3!} (3PM_1 t)^2 \exp(-3PM_1 t) \quad (\text{AII-30})$$

Expresión que nos muestra la forma en que cambia la concentración de tripletes cuando el proceso de agregación esta gobernado por el kernel producto.

A continuación nos centramos en al calculo de la ecuación que indica el comportamiento de la población de agregados constituidos por cuatro partículas simples. En este caso partimos, al igual que en los casos anteriores, del conjunto (AII-18) pero en este caso con la ecuación correspondiente a $k=4$, tal ecuación es:

$$\frac{d}{dt} c_4(t) = P(3c_1(t)c_3(t) - 2c_2^2(t)) - 4PM_1 c_4(t) \quad (\text{AII-31})$$

en este caso, esta relación depende de las ecuaciones correspondientes a las concentraciones de partículas simples, dobles y triples, que están expresadas en las expresiones matemáticas (AII-20), (AII-26) y (AII-29) respectivamente, al sustituir estas en (AII-31) se tiene:

$$\frac{d}{dt} c_4(t) = 2PM_1^2 (PM_1t)^2 \exp(-4PM_1t) - 4PM_1c_4(t)$$

Resolviendo esta ecuación en forma similar a los casos anteriores, las soluciones que se obtienen son:

$$c_4^g(t) = b_4 \exp(-4PM_1t)$$

para la solución general, y

$$c_4^p(t) = \frac{2M_1}{3} (PM_1t)^3 \exp(-4PM_1t)$$

para la solución particular, nuevamente la solución total esta dada por la suma de estas dos ecuaciones, que al aplicar la condición inicial (AII-19)

$$c_4(t) = \frac{2M_1}{3} (PM_1t)^3 \exp(-4PM_1t) \quad (\text{AII-32})$$

que al multiplicar y dividir la expresión anterior por el factor 4^3 , esta última expresión la podemos representar de la siguiente manera:

$$c_4(t) = \frac{M_1}{4 * 4!} (4PM_1t)^3 \exp(-4PM_1t) \quad (\text{AII-33})$$

que indica la forma en que evoluciona la concentración de agregados formados de cuatro partículas simples cuando la agregación esta controlada por el kernel producto.

De las ecuaciones para las concentraciones de partículas simples y agregados de dos, tres y cuatro partículas simples, ecuaciones (AII-21), (AII-27), (AII-30) y (AII-33) respectivamente, podemos inferir que la solución para cualquier ecuación con $k = n$ del conjunto de ecuaciones de Smoluchowski correspondiente al kernel producto y sujeta a la condición inicial de tener un sistema coloidal monodisperso, está dada por la ecuación:

$$c_k(t) = \frac{M_1}{k * k!} (kPM_1t)^{k-1} \exp(-kPM_1t)$$

relación que se puede corroborar usando la técnica de Inducción Matemática.

La ecuación anterior se puede reescribir al realizar el cambio de variable

$$\tau = \frac{1}{PC_0}$$

resultando:

$$c_k(t) = \frac{M_1}{k * k!} (kt / \tau)^{k-1} \exp(-kt / \tau) \quad (\text{AII-34})$$

donde se aprovecho la equivalencia entre la concentración inicial de partículas c_0 con el primer momento de la distribución de agregados M_1 .

La última ecuación nos proporciona la concentración de agregados del tipo k -ésimo cuando la agregación está controlada por el kernel producto.

REFERENCIAS

1. D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung, Phys. Rev Lett. **54**, 1416 (1985)
2. P. Meakin, Phys. Rev Lett. **51**, 1119 (1983)
3. M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien, Phys. Rev. Lett **51**, 1123 (1983)
4. M. V. Smoluchowski, Z. Phys. Chem. **92**, 129 (1917)
5. M. V. Smoluchowski, Physik Z **17**, 585 (1916)
6. S. Chandrasekar, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1953)
7. T. Vicsek and F. Family, Phys. Rev Lett. **52**, 1669 (1984)
8. P. Meakin, T. Vicsek and F. Family, Phys. Rev B **31**, 564 (1985)
9. E. Braun, Física 2 electricidad y magnetismo, (México: Trillas, 1993)
10. P. C. Hiemenz, Principles of colloid and surface chemistry, (USA: Marcel Dekker Inc. 1986)
11. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, (New York: Elsevier Publishing company, 1948)
12. R. Hogg, T. W. Healy and D. W. Fuerstenau, Trans. Faraday Soc. **62** 1638 (1966)
13. K. S. Birdi, Fractals in Chemistry Geochemistry, and Biophysics, (New York: Plenum Press 1993)
14. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, (Cornell University Itaca, 1953)
15. A. A. Lusnikov, J. Colloid Interface Sci. **48**, 400 (1973)
16. P. G. J. van Dongen and M. H. Ernst, J. Phys. A: Math. Gen. **18**, 2779 (1985)

17. R. M. Ziff, J Stat. Phys. **23**, 241 (1979)
18. B.J. Oliver and C. M. Sorensen, Phys. Rev. A **41**, 2039 (1990)
19. G. H. Bogush and C.F. Zukoski IV, J. Colloid Interface Sci. **142**, 19 (1991)
20. C.L. Rice and R. Witehead, J. Colloid Interface Sci. **23**, 174 (1967)
21. N. Fuchs, Z. Physik **89**, 736 (1934)
22. H. Dostal and R. Raff, Z Phys. Chem. B **32**, 117 (1936)
23. S. K. Frieland, "Smoke, dust and haze" (New York: Wiley 1977)
24. S. K. Frieland, "Aerosols" (New York: Gordon & Breach 1965)
25. D. L. Swift and S. K. Frieland, J. Colloid Interface Sci. **19**, 621 (1964)
26. P. G. Saffman and J. S. Turner, J. Fluid Mech **1**, 16 (1965)
27. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1877 (1936)
28. W. H. Stokmayer, J Chem. Phys. **11**, 45 (1943)
29. W. H. Stokmayer, J Chem. Phys. **12**, 125 (1944)
30. E. M. Hendriks, M. H. Ernst and R. M. Ziff, J. Stat Phys **31**, 519 (1983)
31. W. H. White, J. Colloid Interface Sci. **87**, 204 (1982)
32. E. Salinas- Rodríguez, R. F. Rodríguez, Rev. Mex. Fís, **41** (1995) 431
33. E. Salinas- Rodríguez, Tesis Doctorado UAM-I (1991)
34. R. J. Cohen and G. B. Benedek, J. Phys. Chem. **86**, 3693 (1982)
35. P. G. J. van Dongen and M.H. Ernst, J. Stat. Phys **50**, 295 (1988)
36. P. G. J. van Dongen and M.H. Ernst, Phys. Rev. Lett **54**, 1396 (1985)
37. B. J. Oliver and C. M. Sorensen, Phys. Rev. A, **41**, 2093 (1990)
38. Z. Zhou and B Chu. J. Colloid Interface Sci. **143**, 356 (1991)
39. Z. Zhou and B Chu. J. Colloid Interface Sci. **146**, 541 (1991)
40. S. Pacheco and R. R Talavera. J. non-Crystalline solids **277**, 10 (2000)
41. S. Pacheco and R. R Talavera. J. Enviado para publicación en: Sol- Gel Sci. and Technology

- 42. R. L. Drake, in Topics Current Aerosol Research, Part 2, International Reviews in Aerosol Physics and Chemistry, Vol 3, edited by G. M. Hidy and J.R. Brock (Pergamon, New York, 1972)
- 43. R. Pecora, Dynamic Light Scattering, Applications of Photon Correlation Spectroscopy (Plenum Press, New York, 1985)
- 44. B. B. Mandelbrot, The Fractal Geometry of Nature, (W. H. Freeman and Company, 1977)
- 45. F. Fereydoon, V. Tamás (ed.), Dynamics of Fractal Surfaces, (World Scientific, 1991)
- 46. I. N. Levine, Quantum Chemistry, (Prentice Hall, 1991)
- 47. J.D. Klett, J. Atmospheric Sci. **32**, 380 (1975)
- 48. W.T. Scott, J. Atmospheric Sci. **25**, 54 (1968)
- 49. R. H. Ottewill, J. Colloid Interface Sci. **58**, 357 (1977)