

Efecto de partículas nanométricas sobre las propiedades de suspensiones

Effect of nano particles on properties of suspensions

Celis, María-Teresa^{1,3*}; O'Callaghan, Janor¹; Forgiarini, Ana^{1,3}; Rosenzweig Levy, Patricia⁴; García-Rubio, Luis H.²

¹Laboratory of Polymers and Colloids (POLYCOL), Chemical Engineering Department, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

² College of Marine Science, University of South Florida, St. Petersburg- Florida, USA

³ Laboratory FIRP, Chemical Engineering Department, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

⁴Department of Physics, Faculty of Science, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela
celismt@ula.ve

Resumen

Una suspensión es un sistema en donde un sólido es dispersado finamente en un líquido, al sólido se denomina fase dispersa y al líquido fase continua. Cuando la fase dispersa está compuesta por partículas de tamaño inferior a los 100 nm se trata de una suspensión coloidal conocida también como sol. Debido a su gran área superficial se emplean en una variedad de aplicaciones tales como: pinturas, polímeros, cerámicas, recubrimientos, papel, biosensores, colorantes, electrónicas, cosméticas, farmacéuticas, entre otras. La ayuda de este estudio se basa en la caracterización de suspensiones de sílica nanométrica en función de las variables de formulación. En todos los sistemas se estudió la estabilidad, el tamaño de partícula y en algunos casos el potencial zeta, como una función de las variables de formulación, tales como tipo y concentración de surfactante, concentración de sal y pH. Se utilizaron los surfactantes cetiltrimetil amonio bromuro (CTAB), dodecil benceno sulfonato de sodio (DBSS), tween 80 (T80) y mezclas, a concentraciones por encima de la CMC. Resultados indican que las suspensiones a pH 7 son más estables que a pH 2 debido a la presencia de mayor carga negativa en la superficie de las partículas. A pH 7, los surfactantes T80, DBSS y DBSS-T80 actúan como agentes estabilizantes, mientras que el CTAB y CTAB-T80 actúan como agentes floculantes. A pH 2 el surfactante DBSS es el único agente estabilizante, el resto de los surfactantes actúan como agentes floculantes. La fuerza iónica provoca una diversidad de comportamientos de acuerdo al sistema estudiado. La técnica espectroscópica empleada para la determinación del diámetro de partícula, es aplicada en el rango de 300-900 nm de longitud de onda y por primera vez en este tipo de sistemas dispersos, dando lugar a medidas confiables y precisas. El análisis de estabilidad por turbiscan arroja mejores resultados que el de prueba de botella, porque éste es un método de dispersión de luz múltiple que analiza con mayor exactitud el comportamiento de partículas nanométricas en suspensión.

Palabras clave: Suspensión, sílica nanométrica, surfactantes, estabilidad, floculación, tamaño de partícula

Abstract

A suspension is a system in which a solid is finely dispersed in a liquid, the solid is called disperses phase and the liquid is named continuous phase. When the disperse phase consists of particles smaller than 100 nm is named colloidal suspension also referred to a sol. Due to their extremely high surface area, that makes them ideal for a wide variety of applications, such as, paints, polymers, coatings, ceramics, paper, biosensors, colorants, electronic, cosmetics, and pharmaceutical. The aim of this study is on the characterization of silica nano-suspensions as a function of formulation variables. In all systems stability, particle size and in some cases the zeta potential was studied as a function of formulation variables such as type and concentration of surfactant, pH and salt concentration. The surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), sodium dodecyl benzene sulfonate (DBSS), Tween 80 (T80) and mixtures thereof, at concentrations above the CMC was used. Results indicate that the suspensions at pH 7 are more stable than that of pH 2 because of the presence of greater negative charge on the particle surface. T80, DBSS, and DBSS-T80 act as stabilizing agents, while CTAB y CTAB-T80 mixture acts as flocculating agents. At pH 7 DBSS emulsifier is the only stabilizing agent, while the other ones act as flocculating agents. The ionic strength causes a variety of behaviors according to the studied system. The spectroscopic technique used for de-

termining the particle diameter, is applied in the range of 300-900 nm wavelength and used for the first time in this type of study resulting in reliable and accurate measurements. The stability analysis by Turbiscan yields better results than that of test bottle, because this is a multiple scattering method that analyzes more accurately the behavior of nanoparticles in suspensions

Key words: Suspension, silica nano-suspensions, surfactants, stability, flocculation, particle size.

1 Introducción

Por más de treinta años, el valor de las partículas y la química coloidal se ha incrementado debido a su enorme área superficial, lo que las hace ideales para la fabricación de productos con mayor homogeneidad, solubilidad, fuerza y calidad (Stenger y col., 2004). Debido a estas características se les emplea en diversas industrias tales como pinturas, polímeros, cerámicas, recubrimientos, papel, biosensores, colorantes, materiales compuestos, electrónicas, cosméticas, farmacéuticas, entre otras (So y col., 2004, Yoon y col., 2006). En algunos casos, las partículas nanométricas son incorporadas o utilizadas en forma de suspensión líquida, por lo que se requiere que tales suspensiones sean estables durante su almacenamiento (Stenger y col., 2004, So y col., 2001). En otros casos la desestabilización de partículas es el objetivo fundamental, la agregación coloidal es actualmente reconocida como un proceso de gran tecnología e interés científico para una diversidad de aplicaciones (Schanstz y col., 2006).

Existen dos tipos de fuerzas entre las partículas coloidales suspendidas y el medio dieléctrico, las primeras son fuerzas electrostáticas, debidas a la presencia de carga en la superficie de las partículas y las segundas son fuerzas de atracción de van der Waals, las cuales son universales en la naturaleza. La estabilidad coloidal de suspensiones de óxidos metálicos, tales como sílica o alúmina, se puede entender por la combinación de éstas dos fuerzas (Paik y col., 2005) Para mejorar la estabilidad de estas suspensiones se puede utilizar aditivos tales como surfactantes iónicos y no iónicos, polímeros, polielectrolitos o mezcla de ellos (Paria y col., 2004), a la concentración óptima, de lo contrario pueden actuar como agentes desestabilizantes causando la floculación del sistema.

La agregación de las partículas de sílica coloidal, está determinada por la altura de la barrera de potencial, la cual resulta de la doble capa eléctrica producida en la interface partícula-agua; en estos casos la fuerza de repulsión depende tanto del pH, como de la naturaleza y concentración del electrolito (Manjula y col., 2005) El mayor reto de trabajar con sílica coloidal es la caracterización de las propiedades de la suspensión las cuales están fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides y podrán ser modificadas al comprender las interacciones de un coloide individual con el otro. De tal manera, el control de suspensiones se puede lograr mediante una buena interpretación de las coloidales bajo diferentes ambientes fisicoquímicos.

La presente investigación, está enfocada a la caracteri-

zación de suspensiones acuosas diluidas de sílica nanométrica, basada en el efecto del ambiente fisicoquímico sobre las propiedades coloidales tales como estabilidad, tamaño de partícula, potencial zeta, y su relación con los fenómenos interfaciales (Manjula y col., 2005).

2 Experimental

2.1. Materiales

Se utilizó sílica de 15 nm proveniente de Aldrich Chemical Company con una pureza de 99.5%. Los surfactantes empleados fueron Dodecil benceno sulfonato de sodio obtenido en Aldrich Chemical Company, Cetil trimetil amonio bromuro (CTAB) de Aldrich Chemical Company y Tween 80 de IQE. Los barridos de salinidad se hicieron con cloruro de sodio proveniente de J.T. Baker. Las soluciones ácidas y básicas se prepararon con Ácido clorhídrico de IQE e Hidróxido de sodio de J. T. Baker. Todas las pruebas se realizaron con agua Milli-Q. Para la medición del potencial Z se usó Zetámetro marca Coulter modelo Delsa 440SX. y para la estimación de la estabilidad se usó el Turbiscan Classic MA 2000. Para la obtención de espectros de transmisión y posterior determinación de tamaño de partícula, se utilizó un espectrofotómetro (Hp8453) equipado con un control de temperatura Peltier.

2.2. Métodos

2.2.1 Determinación del punto isoeléctrico

Se prepararon soluciones de NaOH 0.1N y HCl 1N en balones aforados de 100 y 500 ml respectivamente. Con estas soluciones de NaOH y HCl se prepararon soluciones de diferentes pH (desde 1.8 hasta 7) en vasos de precipitado de 250 ml. Se colocó 100 ml de cada una de estas soluciones en vasos de precipitado de 250 ml y se añadió 0.25 g de sílica a cada una. Las muestras se agitaron durante 10 minutos con el agitador magnético y se dejaron en reposo por 24 horas. Posteriormente se realizaron las mediciones del potencial zeta.

2.2.2. Preparación de las suspensiones

Con la solución previamente preparada de HCl 1N (ó NaOH 0.1N), se prepararon aproximadamente 700 ml de solución ácida de pH: 2 (ó neutra de pH: 7). A su vez se prepararon 100 ml de solución madre de surfactante al 0.2%

p/p. Se pesaron las cantidades correspondientes de solución ácida o neutra, sílica y sal. En un vaso de precipitado de 250 ml se colocó la solución, la sal y el volumen determinado de surfactante, se agitó con el agitador magnético por 5 minutos. Se añadió la sílica y se agitó con el agitador magnético por 10 minutos y luego con el agitador eléctrico por 10 minutos, a una velocidad de 385 rpm. La composición de las sustancias utilizadas en la preparación de las suspensiones se muestra en la tabla 1. Las suspensiones se prepararon con una masa total de 120 g cada una. En el caso de las mezclas, los surfactantes se utilizaron en relación 1:1 y se adicionaron simultáneamente.

Tabla 1. Composición en peso de las sustancias empleadas.

Componente	Porcentaje en peso (%)
Sílica	0.25
Surfactante	0.2
NaCl	0 a 0.2
Solución ácida o neutra	100 -%Sílica -%Surf. -%NaCl

2.2.3. Medición de estabilidad

La medición de estabilidad se realizó por dos métodos, el primero fue por prueba de botella (observación visual) y el segundo fue por dispersión de luz múltiple (MLS), utilizando el Turbiscan Classic MA 2000. La medición de estabilidad por prueba de botella consistió en introducir la suspensión recién preparada en un tubo de ensayo de 30 ml. Se tomó el tiempo inicial, el volumen inicial y la variación del volumen clarificado a través del tiempo, hasta que se clarificara un tercio del volumen total ($V/V_{\infty}=1/3$).

La medición de estabilidad con el turbiscan consistió en introducir la suspensión recién preparada en un tubo de ensayo, con la finalidad de realizar un barrido de transmitancia en función de la longitud del tubo, para diferentes tiempos de observación. Con las gráficas obtenidas y fijando los parámetros de un tercio de la altura clarificada ($H/H_{\infty}=1/3$) para una transmitancia del 85% se obtuvieron los valores correspondientes para realizar los análisis.

2.2.4 Medición del potencial zeta

Se tomó una pequeña muestra (aproximadamente 2 ml) de la suspensión a analizar y con una inyectora se introdujo en el capilar del Zetámetro. Se conectó con los electrodos, dando origen a una diferencia de potencial para hacer las correspondientes mediciones electroforéticas.

2.2.5 Medición del tamaño de partícula

Este proceso se realizó con la técnica espectroscópica (Celis 2004, 2007, 2008a, 2008b, 2009) Se tomó una muestra de la suspensión recién preparada y se diluyó con la solución ácida o neutra a la respectiva concentración de NaCl

de la muestra de estudio, en un balón de 25 ml a una razón de 1/25. Esta muestra diluida se colocó en la celda del espectrofotómetro para obtener los espectros de transmisión en el rango (190-810 nm) de longitud de onda. Los análisis de tamaño de partícula fueron hechos en el rango espectral de 300-900 nm.

3 Resultados y discusión

4.3.1. Punto isoeléctrico de la sílica

La figura 1 muestra los valores de potencial zeta en función del pH. Se observa que a medida que aumenta el pH se incrementa el valor negativo del potencial zeta, lo que indica que la partícula va adquiriendo mayor carga negativa y por ende aumenta la densidad de carga en la superficie, debido a la desorción de protones (Papirer y col., 2000, Bergna y col., 2006).

El punto isoeléctrico (Pie) de la sílica resultó ser de aproximadamente 1.85, concordando con los datos bibliográficos dentro del rango esperado (Iler y col., 1979, Broze y col., 1999, Bergna y col., 2006). A partir de estos valores se decidió trabajar a pH 2 y 7, es decir, suspensiones ácidas y neutras, para estudiar el efecto de la densidad de carga sobre la estabilidad de las mismas; siendo el valor del potencial zeta de -2.95 mv para pH 2 y de -29.5 mv para pH 7

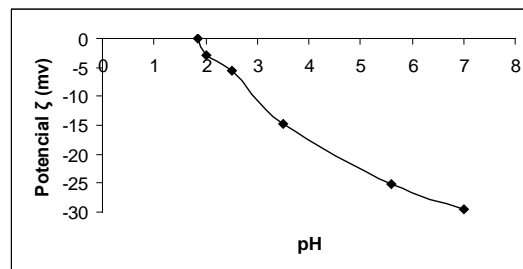


Fig.1. Potencial zeta en función del Ph

3.2 Comportamiento de las suspensiones

3.2.1. Suspensiones en ausencia de surfactante

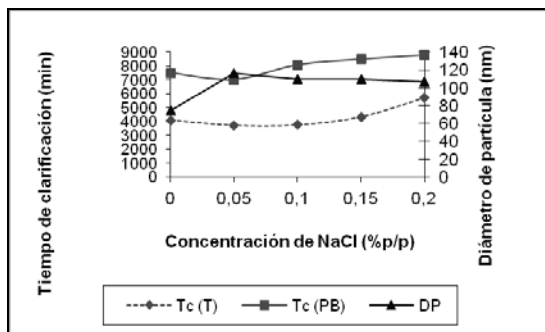
El estudio de estabilidad tanto por prueba de botella como por turbiscan se presenta en las figuras 2a y 2b.

En la figura 2 se muestra la variación del tiempo de clarificación y diámetro de partícula con la concentración de NaCl para suspensiones preparadas a pH: 7 (a) y a pH: 2 (b). Como se puede apreciar, las suspensiones de sílica en ausencia de surfactante son más estables a pH 7, ya que presentan mayores tiempos de clarificación que las suspensiones preparadas a pH 2. Esto se debe a que a mayor pH las partículas tienen mayor densidad de carga y duran más tiempo suspendidas por repulsión electrostática (Iler y col., 1979).

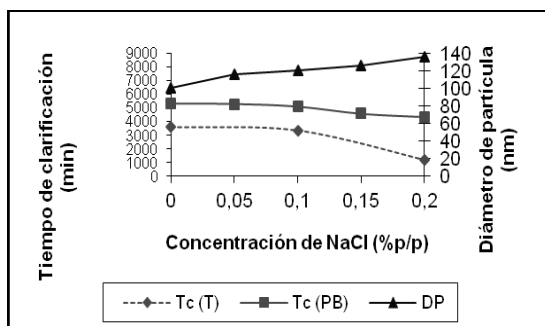
También se observa que los tiempos de clarificación obtenidos por prueba de botella, para ambos pH, son mayores que los obtenidos por el turbiscan. Esto podría deberse a que el primero se considera un método más impreciso, ya que el ojo humano no capta con la misma exactitud como lo hace un haz de luz. Sin embargo, las tendencias se mantienen para ambos métodos y para la mayoría de las experiencias realizadas.

Los resultados muestran que la estabilidad de las suspensiones a pH 2 disminuye a medida que se incrementa la concentración de NaCl. Esto es debido a la reducción del espesor de la doble capa eléctrica, lo cual reduce la distancia interpartícula y promueve la formación de coágulos que sedimentan rápidamente por gravedad (Salager 1993, 1995).

A pH 7 se observa un comportamiento diferente, la estabilidad disminuye hasta 0.05% p/p de NaCl (siendo ésta la concentración crítica de coagulación, ccc) y luego se incrementa a medida que aumenta la fuerza iónica en el sistema; posiblemente esto se debe a que cuando disminuye el espesor de la doble capa, ocurre una mayor adsorción de iones hidroxilos (OH-) sobre la superficie de las partículas de sílica (Iler y col., 1979), formando grupos silanol (SiOH) que al disociarse incrementan la densidad de carga negativa (SiO-) sobre la superficie (Papirer y col., 2000, Bergna y col., 2006), de esta manera las fuerzas de repulsión superan las fuerzas de atracción de van der Waals.



(a) pH=7



(b) pH=2

Fig. 2. Variación del tiempo de clarificación y diámetro de partícula con la concentración de NaCl para suspensiones de sílica en ausencia de surfactante. a) pH: 7, b) pH: 2. Tc: Tiempo de clarificación; DP: diámetro de partícula. (T):Turbiscan, prueba de botella (PB).

Se ha demostrado que la sílica es un sistema complejo y la estabilidad no sigue un patrón único, en algunas ocasiones suele contradecir la teoría DLVO (Iler y col., 1979, Papirer y col., 2000, Xu y col., 2003, Kobayashi y col., 2005, Bergna y col., 2006). Algunos investigadores sugieren que este fenómeno está directamente relacionado con el tipo de sílica (Kobayashi y col., 2005), también lo atribuyen a la capa de solvatación que rodea las partículas, cuando estas capas se superponen, aparece una fuerza de repulsión no eléctrica que permite que la suspensión sea más estable (Broze y col., 1999, Ren y col., 2001, Xu y col., 2003, Kobayashi y col., 2005).

A pH 2 el diámetro de partícula se incrementa con la fuerza iónica, debido a que el sistema se inestabiliza por la formación de coágulos a medida que aumenta la concentración de electrolito. A pH 7 se observa un ligero incremento del diámetro de partícula hasta 0.05% p/p de NaCl, debido a la compresión de la doble capa eléctrica que permite la formación de agregados. Posteriormente se observa un descenso del diámetro de partícula, debido al aumento de la estabilidad del sistema con la fuerza iónica. Similares relaciones fueron encontradas con suspensiones acuosas de partículas micrométricas de bentonita (Bustamante 2005).

En la figura 3 se presenta la variación del potencial zeta como función de la concentración de sal y pH para las suspensiones. A pH 2, se observa que el potencial disminuye levemente con la fuerza iónica (Salager 1993) lo cual se debe a que la suspensión se hace más inestable. También se observa que a pH 7 hay un ligero descenso del potencial hasta 0.05% p/p de NaCl, posteriormente un incremento hasta 0.2% p/p de NaCl, debido a la estabilización del sistema, lo cual concuerda con el comportamiento observado en las figuras 2a y 2b. También se observan valores mayores de potencial a pH 7, debido a la mayor densidad de carga presente en la superficie de las partículas de sílica.

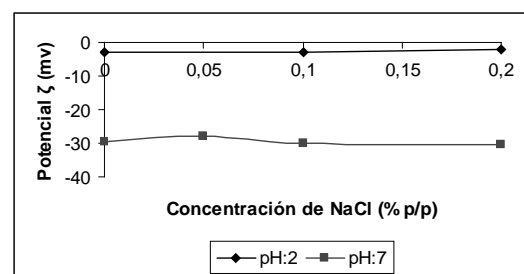
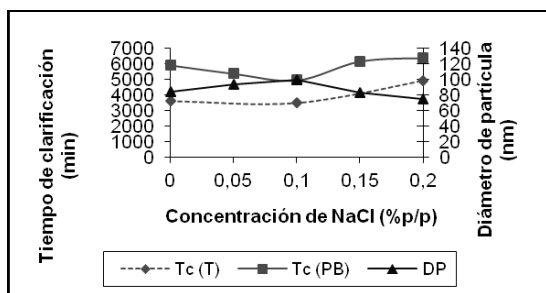


Fig.3. Potencial zeta como función de la concentración de NaCl para suspensiones en ausencia de surfactante a diferentes pH.

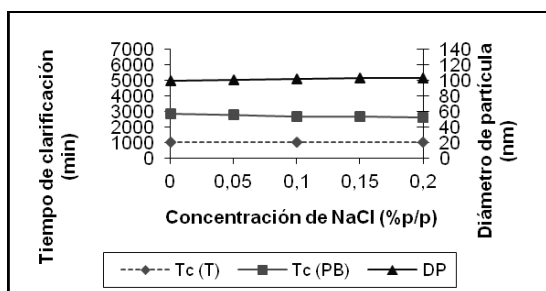
3.2.2. Suspensiones con surfactante catiónico

El estudio de estabilidad con CTAB al 0.2% p/p tanto por prueba de botella como por turbiscan se muestra en las figuras 4a y 4b. En la figura 4 se muestra la variación del tiempo de clarificación y diámetro de partícula con la concentración de NaCl para suspensiones preparadas a pH: 7

(a) y a pH: 2 (b)., en presencia de surfactante (CTAB).



(a) pH= 7



(b) pH=2

Fig. 4. Variación del tiempo de clarificación y diámetro de partícula con la concentración de NaCl para suspensiones de silica en presencia de 0.2 % p/p de CTAB. a) pH: 7, b) pH: 2. Tc: Tiempo de clarificación; DP: diámetro de partícula.

Se observa que las suspensiones de silica son más estables a pH 7 (figura 4a), ya que presentan mayores tiempos de clarificación que las suspensiones a pH 2 (figura 4b). Este comportamiento ocurre porque a pH 7 las partículas tienen más densidad de carga, por lo que hay una mayor atracción electrostática del surfactante que conlleva a una mayor adsorción del mismo formando una monocapa, con las cadenas hidrocarbonadas orientadas hacia la superficie. Como el surfactante se encuentra a una concentración mayor que la concentración micelar crítica ($CMC=10^{-3}$ M), el exceso de surfactante tiende a formar bicapas con las cabezas orientadas hacia la solución; de esta manera las partículas adquieren carga positiva (ocurre la inversión de carga) y el sistema tiende a estabilizarse por repulsión electrostática (Shaw y col., 1977, Iler y col., 1979, Esumi y col., 1998, Broze y col., 1999, Esumi y col., 2001, Deliormanli 2007).

La estabilidad de las suspensiones a pH 7 tiende a disminuir hasta 0.1% p/p de NaCl, debido a la compresión de la doble capa eléctrica, posteriormente aumenta con la concentración de NaCl, porque al comprimirse la doble capa eléctrica, ocurre la adsorción de iones hidroxilo sobre la superficie, lo que a su vez promueve una mayor adsorción de CTAB (Iler y col., 1979). Al haber mayor cantidad de surfactante adsorbido el sistema tiende a estabilizarse.

A pH 2, la adsorción de CTAB es menor, ya que la

densidad de carga es baja y la superficie consta de grupos silanol neutros, que no permiten la formación de una monocapa, por lo tanto el surfactante actúa como un agente floculante (Iler y col., 1979, Deliormanli y col., 2007). La estabilidad tiende a disminuir un poco con el incremento de la concentración de NaCl, debido a la compresión de la doble capa eléctrica, lo que permite el acercamiento de las partículas. Para ambos pH se cumple, que cuando el sistema se inestabiliza, el diámetro de partícula se incrementa, mientras que cuando se estabiliza el diámetro de partícula disminuye.

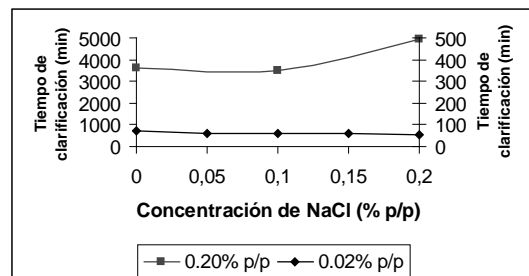


Fig.5. Variación del tiempo de clarificación con la concentración de NaCl (% p/p) como función de la concentración de CTAB a pH: 7 utilizando la prueba de botella.

La figura 5 muestra el análisis de estabilidad de suspensiones en función de la concentración de NaCl y de CTAB a pH 7 utilizando la prueba de botella. Se observa que cuando el surfactante está a baja concentración (0.02% p/p), por debajo de la CMC (0.036% p/p), actúa como agente floculante, ya que cuando se adsorbe con las cadenas hidrocarbonadas hacia la solución, la superficie de la silica se hace hidrófoba y las partículas se atraen unas a otras formando flóculos (Kobayashi y col., 2005). Por otro lado, cuando el surfactante está a alta concentración (0.2% p/p) y por encima de la CMC, la estabilidad de la suspensión aumenta, por el efecto de la inversión de carga explicado anteriormente. Este fenómeno se conoce como "dispersión-floculación-redispersión" (Esumi 2001). Se observa que para baja concentración de CTAB el incremento de la fuerza iónica tiende a desestabilizar el sistema por el efecto de la compresión de la doble capa eléctrica, que conlleva a una rápida formación de flóculos que sedimentan por gravedad.

El fenómeno de la inversión de carga a pH 7 se comprobó mediante la medición del potencial zeta. Figura 6 muestra la variación del potencial zeta en función de la concentración de NaCl para suspensiones con 0.2% p/p CTAB a diferentes pH: 7 y pH: 2. Resultados muestran para pH: 7 valores positivos de potencial zeta que descienden a medida que aumenta la concentración de sal, debido a que la doble capa eléctrica se comprime (Salager 1993). A pH 2 también se tienen valores positivos del potencial zeta, debido a la presencia de micelas del surfactante que no se adsorben y se encuentran en solución (Iler y col., 1979), los cuales también descienden por la compresión de la doble

capa eléctrica. El potencial zeta es mayor para pH 7 debido a la mayor densidad de carga de la partícula.

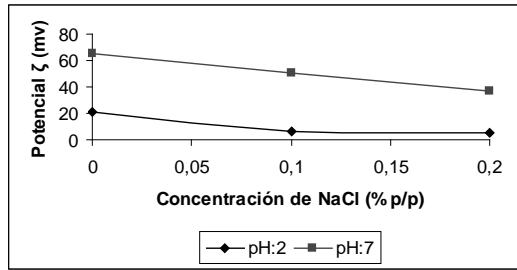
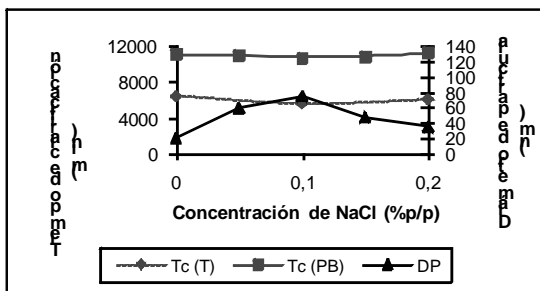


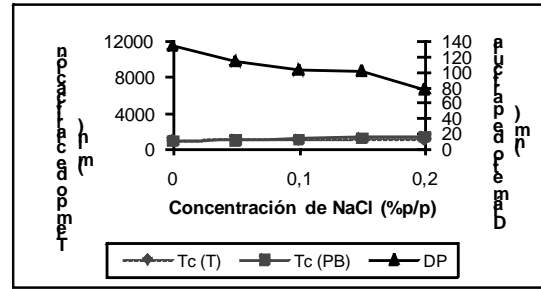
Fig. 6. Potencial zeta en función de la concentración de NaCl para suspensiones con 0.2% p/p CTAB a diferentes pH

3.2.3. Suspensiones con Surfactante no iónico

Para ambos métodos utilizados en el estudio de estabilidad (prueba de botella y turbiscan) con Tween 80 (T80) al 0.2% p/p, se observa que la mayor estabilidad se obtuvo a pH 7 (figura 7a) donde las partículas tienen mayor densidad de carga; en este caso ocurre la estabilización tanto por repulsión electrostática ejercida por las partículas de silica cargadas negativamente, así como por mecanismo de depleción ejercido por las micelas de surfactante, tal como lo hacen los polímeros en solución (Whitby y col., 2003, Delormanli y col., 2007). Esto es porque la concentración del T80 está por encima de la concentración micelar crítica (CMC=1.2*10⁻⁵ M), el surfactante se adsorbe poco porque los grupos silanol están cargados negativamente y casi no puede formar enlace de hidrógeno con ellos. Los tiempos de clarificación son menores a pH 2 porque el T80 está actuando como un agente floculante que se adsorbe en las partículas por enlace de hidrógeno con los grupos silanol, que en su mayoría son neutros, actúa como puente entre varias partículas, formando flocúlos y desestabilizando el sistema (Iler y col., 1979).



(a) pH=7



(b) pH=2

Fig. 7. Tiempo de clarificación y diámetro de partícula en función de la concentración de NaCl para suspensiones con 0.2% p/p Tween 80, analizadas por prueba de botella (PB) y turbiscan (T) a pH: 2 y pH:7.

A pH 2 hay un pequeño incremento de la estabilidad a medida que aumenta la concentración de NaCl. Esto se debe a que cuando se comprime la doble capa eléctrica ocurre una mayor adsorción de T80 por enlace de hidrógeno con los grupos silanol, aumentando así la repulsión estérica, coincidiendo con el descenso del diámetro de partícula (Iler 1979). A pH 7 se observa que la estabilidad disminuye levemente con la concentración de NaCl hasta 0.10% p/p, mientras que el diámetro se incrementa. Esto se debe a que cuando se comprime la doble capa eléctrica, las moléculas de surfactante se encuentran más cerca de la superficie y forman enlaces de hidrógeno con algunos grupos silanol neutros; de esta manera el surfactante actúa como puente uniendo varias partículas y flocula el sistema (Iler y col., 1979). A una concentración mayor de NaCl se incrementa la estabilidad y el diámetro de partícula disminuye, debido a la repulsión estérica generada por el surfactante, además de la repulsión por depleción, impartida por las micelas de surfactante presentes en solución.

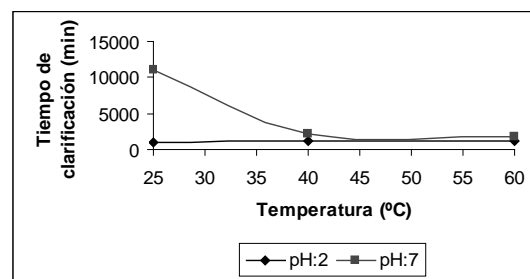


Fig. 8. Efecto de la temperatura sobre la estabilidad de suspensiones con 0.2% p/p T80 a diferentes pH

En la figura 8 se muestra el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de suspensiones con T80 en ausencia de sal. Se observa que la estabilidad a pH 7 disminuye considerablemente a medida que aumenta la temperatura, porque el surfactante se hace menos hidrofílico, las micelas aumentan de tamaño y se deshidratan hasta un punto donde son demasiado lipófilas y precipitan. En cambio a pH 2 se ob-

serva que la estabilidad aumenta levemente, ya que ocurre una mayor adsorción del T80 a medida que aumenta la temperatura (Paria y col., 2004), lo que ocasiona efectos de repulsión estéricos

El diámetro de partícula en función de la temperatura para suspensiones con 0.2% p/p T80 a diferentes pH se muestra en la figura 9. Resultados muestran que a pH 7 el diámetro se incrementa debido a la formación de flóculos en el sistema, mientras que a pH 2 el diámetro desciende, es decir, se forman agregados más pequeños, por lo que el sistema tiende a ser más estable. Además se observa que a 25°C la suspensión a pH 7 es la más estable, pero a partir de aproximadamente 37°C la suspensión más estable es la de pH 2, debido a la repulsión estérica impartida por el surfactante

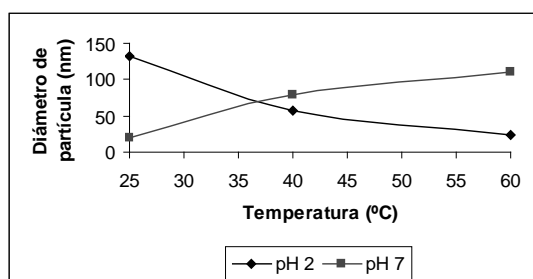
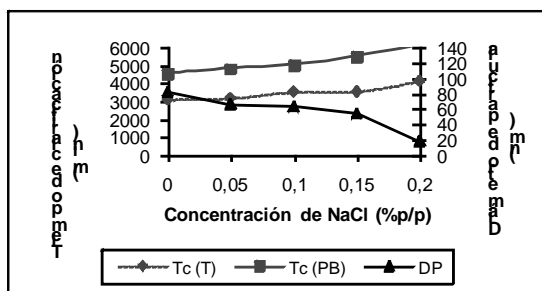


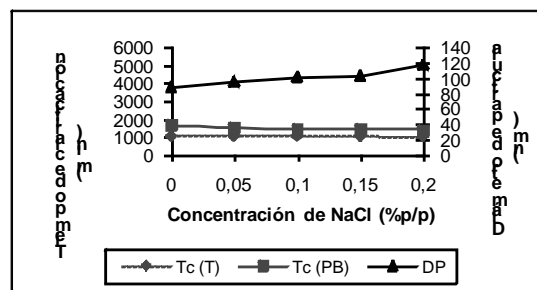
Fig. 9. Diámetro de partícula en función de la temperatura para suspensiones con 0.2% p/p T80 a diferentes pH

3.2.4 Suspensiones con mezcla: CTAB-T80 (1:1)

El efecto de la mezcla CTAB-T80 (1:1) al 0.4% p/p sobre la estabilidad de las suspensiones, se muestra en las figuras 10a y 10b. Nuevamente se observa que la mayor estabilidad se obtuvo a pH 7 donde las partículas tienen mayor densidad de carga; en este caso se presume que ocurre la adsorción predominante de CTAB por la presencia de carga en las partículas (efecto electrostático) y una leve adsorción de T80 por la poca presencia de grupos silanol neutros; esto no permite la formación de monocapa y bicapa de CTAB, lo que lleva a pensar que ambos surfactantes actúan como agentes floculantes.



(a) pH 7



(b) pH 2

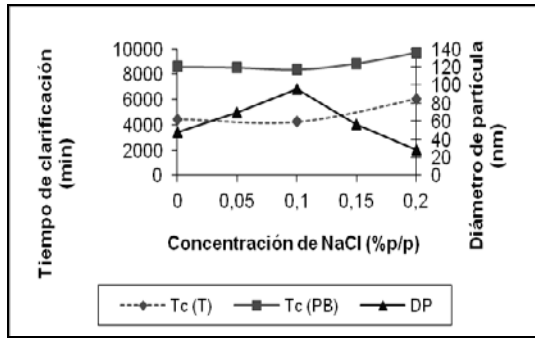
Fig. 10. Tiempo de clarificación y diámetro de partícula en función de la concentración de NaCl para suspensiones con 0.4% p/p CTAB-T80 (1:1), analizadas por prueba de botella (PB) y turbiscan (T) a pH: 2 y pH: 7.

Cuando se incrementa la concentración de NaCl a pH 7, se comprime la doble capa eléctrica permitiendo una mayor adsorción de iones hidroxilos, al haber mayor carga negativa sobre la superficie ocurre una mayor adsorción de CTAB, además las micelas de T80 presentes en solución ejercen un mecanismo de repulsión por depleción, aumentando la estabilidad del sistema. Lo que se comprueba con el descenso del diámetro de partícula.

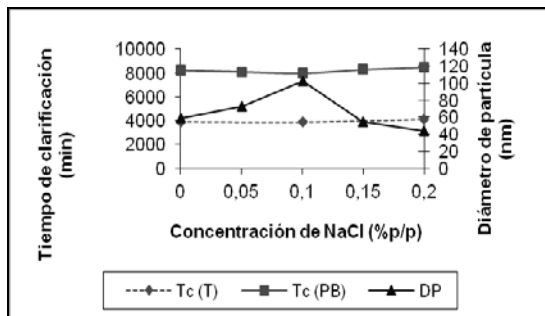
A pH 2 también ocurre la adsorción de ambos surfactantes, siendo predominante la de T80 por la presencia de grupos silanol neutros. Se presume que el CTAB se adsorbe en los pocos sitios cargados, de igual manera ocurre la formación de flóculos, ya que los surfactantes actúan como puentes que unen varias partículas. El aumento de la fuerza iónica tiende a desestabilizar el sistema, cuando se comprime la doble capa y ocurre la mayor adsorción de grupos hidroxilos, aumenta la adsorción de CTAB; sin embargo se cree que tanto el CTAB como el T80 adsorbidos continúan promoviendo la formación de flóculos, lo que queda comprobado con el incremento del diámetro de partícula.

3.2.5 Suspensiones con surfactante aniónico

Figuras 11a y 11b muestran el efecto del DBSS al 0.2% p/p y la concentración de NaCl sobre el tiempo de clarificación y diámetro de partícula de las suspensiones preparadas a pH: 2 y pH: 7. Se observa que los mayores tiempos de clarificación se presentan a pH 7, sin embargo la diferencia es pequeña con respecto a los tiempos obtenidos a pH 2.



(a) pH=7



(b) pH=2

Fig. 11. Tiempo de clarificación en función de la concentración de NaCl para suspensiones con 0.2% p/p DBSS, analizadas por prueba de botella (PB) y turbiscan (T) a pH: 2 y pH:7.

Se piensa que a mayor pH encontramos la presencia de micelas de carga negativa en solución, ya que se está trabajando por encima de la concentración micelar crítica ($CMC=4 \cdot 10^{-3}$ M), aumentando las fuerzas de repulsión electrostáticas. A pH 2 el surfactante aniónico tiende a no ionizarse, formando micelas no iónicas en solución, las cuales imparten repulsión por depleción, estabilizando la suspensión.

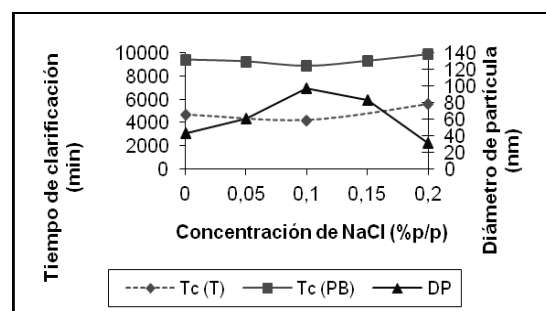
La estabilidad de las suspensiones tanto a pH 2 como a pH 7, tiende a disminuir hasta 0.1% p/p de NaCl, debido a que se va comprimiendo la doble capa eléctrica lo que permite la formación de flóculos. Posteriormente a mayor cantidad de NaCl la estabilidad de la suspensión se incrementa por la mayor adsorción de iones hidroxilos en la superficie (Iler y col., 1979); de esta manera ocurre repulsión electrostática tanto por la densidad de carga presente en la superficie de las partículas como por la carga negativa del (DBSS). A ambos pH se observa que los diámetros siguen la misma tendencia, es decir, el diámetro aumenta hasta 0.1% p/p de NaCl por la formación de flóculos y luego disminuye por la repulsión electrostática; sin embargo a pH 2 los diámetros son un poco mayores puesto que las suspensiones son más inestables.

3.2.6. Suspensiones con mezcla: DBSS-T80 (1:1)

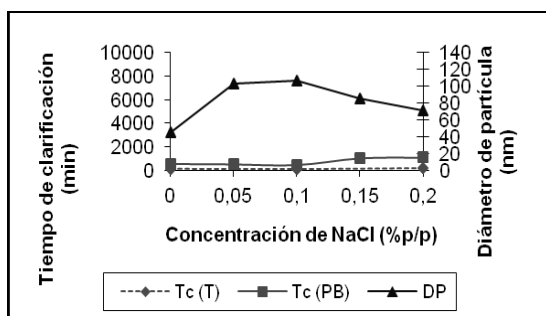
El efecto de la mezcla de DBSS-T80 (1:1) al 0.2% p/p en la estabilidad de las suspensiones se muestra en las figuras 12a y 12b. Para ambos métodos utilizados la mayor estabilidad se obtuvo a pH 7 donde las partículas tienen mayor densidad de carga y ocurre la estabilización tanto por depleción como por repulsión electrostática entre las partículas y el DBSS.

A pH 2 se observa que los tiempos de clarificación son muy bajos, debido a la adsorción del T80 por enlace de hidrógeno a las partículas de sílica, sirviendo como puente entre ellas y permitiendo así la floculación de las mismas. Posiblemente esto sucede porque el T80 se encuentra a una concentración baja (0.1% p/p) y las colas orientadas hacia la solución, alejan las micelas del DBSS por lo que no hay fuerzas de repulsión, desestabilizando el sistema. A pH 2 se observa que la estabilidad disminuye ligeramente con la fuerza iónica hasta 0.10% p/p de NaCl, por la compresión de la doble capa eléctrica, luego la estabilidad se va incrementando con la concentración de NaCl. Esto se debe a que cuando se comprime la doble capa eléctrica se va adsorbiendo mayor cantidad de T80 por enlace de hidrógeno con los grupos silanol, aumentando así la repulsión estérica (Iler y col., 1979).

A pH 7 se observa que la estabilidad tiende a disminuir hasta 0.1% p/p de NaCl, lo cual posiblemente se deba a que cuando se comprime la doble capa eléctrica, las moléculas de surfactantes se encuentran más cerca de la superficie para formar enlaces de hidrógeno con algunos grupos silanol neutros; de esta manera el surfactante puede adsorberse sobre las partículas, flocularlas por la formación de puentes y desestabilizar el sistema (Iler 1979). Al aumentar la concentración de NaCl se incrementa la estabilidad, puesto que hay mayor cantidad de surfactante adsorbido que genera repulsión estérica, además de la repulsión electrostática que provocan las cargas negativas del DBSS. Para ambos pH se observa que el diámetro de partícula se incrementa por la floculación y luego decrece por la repulsión tanto estérica y como electrostática generada



(a) pH=7



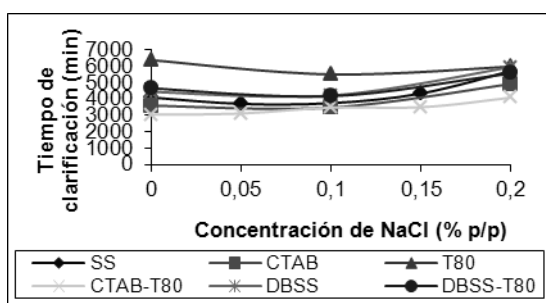
(b) pH=2

Fig. 12. Tiempo de clarificación en función de la concentración de NaCl para suspensiones con 0.2% p/p DBSS-T80 (1:1), analizadas por prueba de botella (PB) y turbiscan (T) a pH: 2 y pH:7.

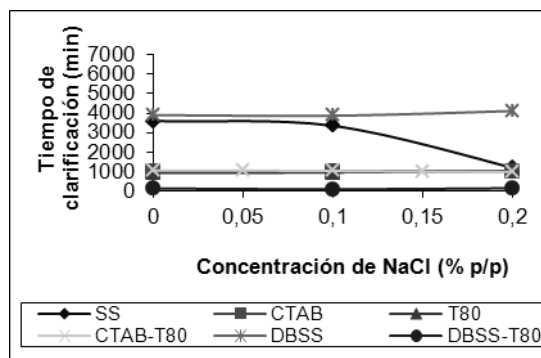
3.3 Comparación de los surfactantes

En las figuras 13a y 13b se muestra el efecto del surfactante sobre la estabilidad del sistema medida por turbiscan.

Tomando la curva de suspensiones en ausencia de surfactante como referencia, se observa que a pH 7 (Figura 13a) los surfactantes que actúan como agente estabilizantes son: T80, mezcla DBSS-T80 y DBSS. La mayor estabilidad la proporciona el T80, debido al efecto estérico y por depleción. Seguidamente se encuentra la mezcla DBSS-T80 cuya estabilidad se debe al efecto estérico por parte del T80 y a la repulsión electrostática por parte del DBSS. Finalmente el DBSS actúa como agente estabilizante por mecanismo de repulsión electrostática.



(a) pH 7



(b) pH 2

Fig.13. Efecto del tipo de surfactante sobre la estabilidad de las suspensiones medida por turbiscan a pH: 2 y pH: 7. (SS representa el sistema en ausencia de surfactante).

Los surfactantes que actúan como agentes floclantes son el CTAB y la mezcla CTAB-T80. A pesar de que ocurre la formación de bicapas y la inversión de carga con el CTAB, la estabilidad por repulsión electrostática no es suficiente como para que las partículas permanezcan más tiempo suspendidas; posiblemente este comportamiento se debe a que se trata de un sistema muy diluido, ya que en sistemas concentrados se cumple que cuando el CTAB está por encima de la CMC actúa como agente estabilizante (Shaw y col., 1977, Iler y col., 1979, Esumi y col., 1998, Broze y col., 1999, Esumi y col., 2001, Deliormanli y col., 2007). También se puede atribuir a la presencia de impurezas en el surfactante. La mezcla CTAB-T80 proporciona suspensiones más inestables, ya que los dos surfactantes se adsorben tanto por efecto electrostático como por enlace de hidrógeno, promoviendo la formación de flóculos.

En la figura 13b se observa que el surfactante que proporciona suspensiones más estables a pH 2 es el DBSS, debido a la compensación de carga negativa lo que promueve un mecanismo de estabilidad por repulsión electrostática. Los surfactantes que actúan como floclantes son según orden de inestabilidad: mezcla DBSS-T80, T80, mezcla CTAB-T80 y CTAB.

4 Conclusiones

Caracterización de suspensiones de silica basadas en diámetro de partícula y estabilidad han sido obtenidas como función de concentración de NaCl, tipos de surfactante y temperatura a pH 2 y pH 7. La técnica espectroscópica arroja resultados confiables siendo este el primer trabajo sobre suspensiones en donde se usa esta técnica y será la base para nuevas investigaciones sobre suspensiones y suspoemulsiones. El método de análisis de estabilidad por turbiscan arroja mejores resultados que el de prueba de botella, debido a que es un método de dispersión de luz múltiple que analiza con mayor exactitud el comportamiento de partículas nanométricas en suspensión.

Las suspensiones a pH 7 son más estables que a pH 2, ya que presentan mayores tiempos de clarificación y menores diámetros de partícula, debido a la mayor densidad de carga sobre la superficie, lo que produce un efecto de repulsión electrostática.

Para el sistema estudiado a pH 7 los surfactantes que actúan como agentes estabilizantes son: T80 por mecanismo de repulsión estérica y depleción, mezcla DBSS-T80 por repulsión estérica y electrostática y DBSS por repulsión electrostática; mientras que los que actúan como agentes desestabilizantes son el CTAB y mezcla CTAB-T80 por promover la formación de flóculos.

Para el sistema estudiado a pH 2 el surfactante que actúa como agente estabilizante es el DBSS por repulsión por depleción; mientras que los agentes desestabilizantes son mezcla DBSS-T80, T80, CTAB y mezcla CTAB-T80 por promover la formación de flóculos.

La adición de electrolito a las suspensiones con CTAB, T80, DBSS, mezcla DBSS-T80 y sin surfactante a pH 7, provoca inicialmente la disminución de la estabilidad hasta la concentración crítica de coagulación o floculación, posteriormente la estabilidad se incrementa debido a la mayor adsorción de iones hidroxilos en la superficie, lo que aumenta la adsorción de surfactante que promueve repulsión electrostática o estérica. Para la mezcla CTAB-T80 la estabilidad se incrementa para todas las concentraciones de sal utilizadas.

La adición de electrolito a las suspensiones de pH 2 provoca diversos comportamientos. En el caso de CTAB, mezcla CTAB-T80 y sin surfactante la estabilidad disminuye con la fuerza iónica por la formación de flóculos. Para el T80 la estabilidad aumenta por repulsión estérica. Para el DBSS y mezcla DBSS-T80 la estabilidad disminuye por presencia de flóculos y luego aumenta por repulsión electrostática.

Las suspensiones de CTAB a pH 7 con 0.02% p/p son muy inestables por la rápida formación de flóculos, mientras que a 0.2% p/p son más estables por la formación de bicapas que imparten efecto de repulsión electrostática.

A medida que aumenta la temperatura, la estabilidad de las suspensiones con T80 a pH 2 se incrementa, debido a una mayor adsorción de surfactante que imparte efecto estérico; mientras que a pH 7 la estabilidad decrece porque el surfactante se vuelve menos hidrofílico y precipita.

Referencias

- Bergna H, Roberts W, 2006, Colloidal Silica. Fundamentals and Applications, Surfactant Science Series, Vol 131, Taylor & Francis, New York.
- Broze G, 1999, Handbook of Detergents-Part A: Properties, Surfactant Science Series, Vol. 82, Chapter 3, Marcel Dekker, Inc, New York, pp 47-97.
- Bustamante F, 2005, Caracterización de Suspensiones de Bentonita (Tesis de Grado). Universidad de Los Andes, Mérida Venezuela.
- Celis M-T, Garcia-Rubio L.H, 2002, Continuous Spectroscopy Characterization of Emulsions, Journal of Dispersion Science and Technology, 23, (1-3), pp.293-299.
- Celis M-T, Garcia-Rubio L.H, 2004, Stability of Emulsions from Multiwavelength Transmission Measurements, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research, 43(9), pp. 2067-2072.
- Celis M-T, Garcia-Rubio L.H, 2007, Spectroscopy as a tool for Characterization of monomer emulsions, Journal of Dispersion Science and Technology, 28(2) , pp.271-278.
- Celis M-T, Garcia-Rubio L.H, 2008a, Spectroscopy Study for Emulsion Characterization, Journal of Dispersion Science and Technology, 29(1-3) , pp.20-26.
- Celis M-T, García -Rubio LH, Interpretación Espectral de Dispersiones Líquido-Líquido usando Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis), 2008b, Revista Ciencia e Ingeniería- Facultad de Ingeniería-Universidad de Los Andes-Mérida Venezuela , 29 (1), pp.27-34.
- Celis M-T, Gil A, Forgiarini A, Garcia-Rubio L.H, 2009, Characterization of monomer emulsions in terms of droplet size and stability: Effect of emulsifier concentration" Journal of Dispersion Science and Technology, 30, pp.1384-1389.
- Deliormanli A, 2007, Synergistic effect of polymer-surfactant mixtures on the stability of aqueous silica suspensions. Journal of the European Ceramic Society, 27, pp. 611-618
- Esumi K., Iitaca M, Koide Y, 1998, Simultaneous Adsorption of Poly(ethylene oxide) and Cationic Surfactant at the Silica/Water Interface. Journal of Colloid and Interface Science, 208, pp. 178-182.
- Esumi K, 2001, Interactions between surfactants and particles: dispersion, surface modification and adsorption, Journal of Colloid and Interface Science, 241, pp.1-17.
- Iler RK, 1979, The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, John Wiley & Sons, Inc New York.
- Kobayashi M, Skarba M, Galletto P, Cakara D, Borkovec M, 2005, Effects of heat treatment on the aggregation and charging of Stöber-type silica, Journal of Colloid and Interface Science, 292, pp.139-147.
- Manjula S, Mahesh K, Madhu G, Zures R, Lourdu M, 2005, A Sedimentation Study to Optimize the Dispersion of Alumina Nanoparticles in Water, Cerámica, 51, pp.121-127.
- Ren J, Song S, Lopez A, Shen J, Lu S, 2001, Dispersion of Silica in Water-Etanol Suspensions, Journal of Colloid and Interface Science, 238, pp.279-284.
- Salager J.L, 1995, Teorías Relativas a la Estabilidad de Coloides Liofóbicos, Cuaderno FIRP 614, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Salager JL, 1993, Doble Capa Eléctrica Interfacial. Cuaderno FIRP 61, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Schanstz A, Martinelli A, Matic A, Bergenholtz J, 2006

Concentration Effects on Irreversible Colloid Cluster Aggregation and Gellation of Silica Dispersions *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1), pp.137-144.

Shaw DJ, 1977, *Introducción a la química de superficies y coloides*, Editorial Alhambra, Madrid.

So J, Bae S, Yang S, Kim D, 2001, Preparations of Silica Slurry for Wafer Polishing Via Controlled Growth of Commercial Silica Seeds, *Korean Journal Chemical Engineering*, 18(4), pp.547-554.

So J, Oh W, Yang S, 2004, Microstructure and Phase Behavior of Concentrated Silica Particle, *Korean Journal Chemical Engineering*, 21, pp.921-928.

Stenger F, Mende S, Schewedes J, Peukert W, 2005, Nanomilling in Stirred Media Mills, *Chemical Engineering Science*, 60 (16), pp.4557-4565.

Paik U, Kim J, Hackley V, 2005, Rheological and Electrokinetic Behavior Associated with Concentrated Nanosize Silica Hydrosols, *Materials Chemistry and Physics*, 91(1), pp. 205-211.

Papirer E, 2000, *Adsorption on Silica Surface. Surfactant Science Series*, Vol.90, Marcel Dekker, Inc, New York.

Paria S, Khilar K, 2004, A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-Water Interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, pp.75-95.

Whitby C, Scales P, Grieser F, Healy T, Kirby G, Lewis J, Zukoski C, 2003, PAA/PEO comb polymer effects on rheological properties and interparticle forces in aqueous silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262(1), pp.274-281.

Xu G, Zhang J, Song G, 2003, Effect of Complexation on the Zeta Potential of Silica Powder, *Powder Technology*, 134(1), pp.218-222.

Yoo Y, Lueptow R, 2006, Concentration of Colloidal Silica Suspensions Using Fluorescent Spectroscopy, *Journal of Colloids and Surface A*, 277(1-3), pp. 107-110.

Recibido: 17 de febrero de 2014

Revisado: 27 de octubre de 2014

Celis, María-Teresa: Ingeniero Química Universidad de Los Andes (ULA), Mérida, Venezuela-1981; Master en Ingeniería Química, 1997, University of South Florida (USF), USA; Ph.D. en Ingeniería Química 2000, USF, USA; Post. Doc. (*Water-based, Natural Polymer Surfactants: Implications for Deep-water Horizon Oil Spill Dispersions and Cleanup Operations*), 2012, USF, USA; Directora Laboratorio de Polímeros y Coloides, Facultad de Ingeniería (ULA); Profesora Titular, Departamento de Calculo, Escuela Básica, Facultad de Ingeniería ULA

O' Callaghan, Janor: Magister Scientiae en Ingeniería Química (2008) Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. Ingeniero Químico (2002) Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. Profesora Departamento de Ciencias Aplicadas y Humanísticas-Escuela Básica de la Facultad de Ingeniería -Mérida Venezuela. Correo electrónico: janorocp@ula.ve

Forgiarini, Ana: Profesora de la Universidad de Los Andes y Directora Adjunta del Laboratorio FIRP, investigadora y experta en el área de nano-emulsiones. Correo electrónico: anafor@ula.ve.

Rosenzweig Levy Patricia: 1975: Licenciada en Física, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela. 1982: Magister of Science, The University of Toledo, Department of Physics y Astronomy, Toledo, Ohio, USA. 1987: Philosophical Doctor in Physics (PhD), The University of Toledo, Department of Physics y Astronomy, Toledo, Ohio, USA. 2010 hasta el 2017: Miembro del Comité Científico Internacional de REDALYC. Profesora Titular del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: patricia@ula.ve

García-Rubio, Luis H.: Professor College of Marine Science (2002-2015), Chair, Chemical Engineering Department (1997-2000), Professor of Chemical Engineering (1984-2002), Xerox Corporation (1980-1983), PhD. McMaster University (1981), Chemical. Eng. U.N.A.M., Founder Claro Scientific LLC. (2006), Founder Ocean Optics. Inc. (1984). Correo electrónico: garcia@marine.usf.edu

