

que es una expresión completa del modelo de la doble capa de Stern, con la cual, si bien aparecen cantidades desconocidas, se puede obtener información, pues se pueden obtener los valores de estas cantidades a partir de otras fuentes.

### 3 Fenómenos electrocinéticos

Se llaman, en general, fenómenos electrocinéticos los fenómenos que se producen cuando se corta el sistema formado por la partícula y el medio de dispersión, entre la parte fija y la parte móvil de la doble capa que rodea una superficie, esto es, cuando un campo eléctrico aplicado produce transporte de la fase dispersa o del medio de dispersión o cuando surge un campo eléctrico como resultado del transporte de una fase respecto de la otra. Se conocen cuatro tipos de fenómenos electrocinéticos, que pueden clasificarse como en la tabla 14.

TABLA 14  
Fenómenos electrocinéticos

Nombre	Fenómeno	Causa
Electroósmosis	Movimiento del líquido respecto de las partículas fijas en un diafragma poroso; movimiento en un tubo capilar	f.e.m. aplicada
Electroforesis	Movimiento de las partículas del sol respecto del líquido	f.e.m. aplicada
Potencial cinético (inverso de electroósmosis)	f.e.m. producida	Movimiento del líquido respecto de las partículas fijas en un diafragma poroso; movimiento en un tubo capilar
Potencial de sedimentación (inverso de electroforesis)	f.e.m. producida	Movimiento de las partículas respecto del líquido

La explicación de estos fenómenos se basa en las ideas de Quincke (1861) [157], quien con Wiedemann (1852) [158] investigó la electroósmosis descubierta por Reuss (1809) [159].

Como se demostró en investigaciones posteriores, los fenómenos electrocinéticos son fenómenos en superficies cargadas y su interpretación está basada en la estructura de la doble capa eléctrica. La teoría elemental de estos fenómenos siguiendo las ideas de Quincke se puede resumir como sigue.

Según vemos en la figura 120 a, si el líquido adyacente a las paredes de un capilar tiene carga en exceso, compensada por un exceso correspondiente de la carga opuesta en la pared, al aplicar a lo largo del capilar un campo eléctrico, surgirá una fuerza que tenderá a desplazar las cargas del líquido (y con ellas el propio líquido) dentro del capilar respecto de sus paredes, con el consiguiente efecto de *electroósmosis*. En cambio, si obligamos al

líquido a fluir por el capilar, por aplicación de una diferencia de presión entre los dos extremos del mismo, las cargas del líquido serán desplazadas a lo largo del capilar y darán origen al fenómeno inverso, *potencial cinético*. La existencia de carga en la superficie de las partículas coloidales respecto de la fase líquida, hará que, al aplicar un campo eléctrico, estas partículas emigren a su polo respectivo y se produce el fenómeno de *electroforesis*.

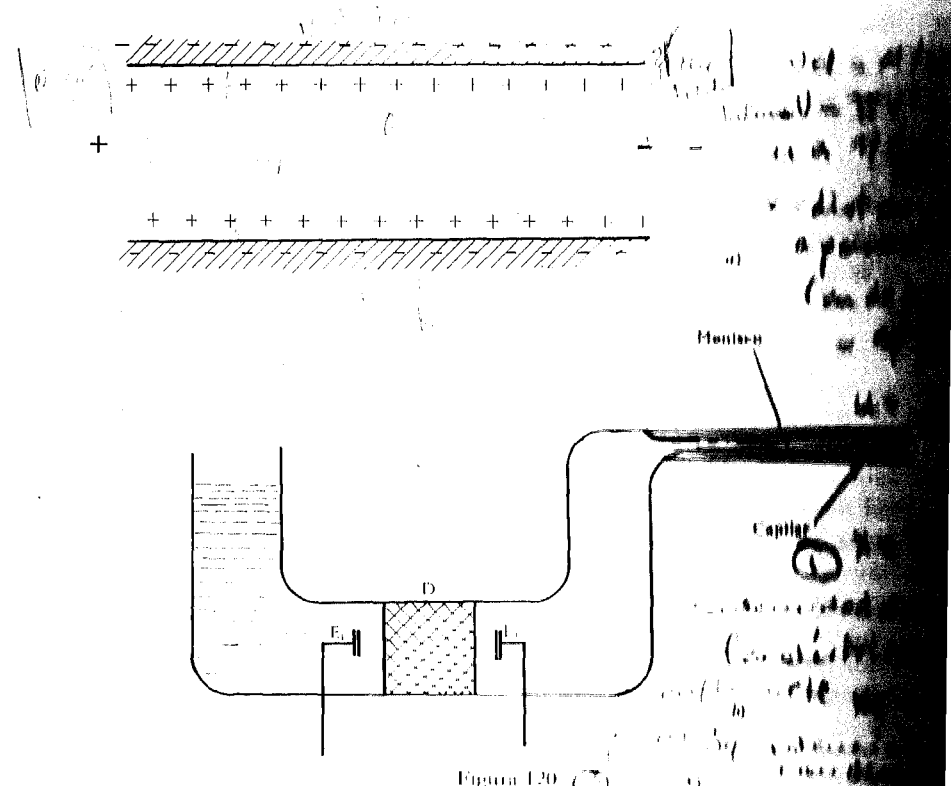


Figura 120

a) Doble capa eléctrica en las paredes de un capilar, b) aparato para estudio de la electroósmosis.

Y si sedimentan las partículas cargadas, esta sedimentación irá acompañada de transporte de su carga en la dirección de sedimentación, lo que origina una corriente de sedimentación de convección y al campo eléctrico correspondiente, el llamado *potencial de sedimentación*.

Tomando como base las ideas de Quincke, Helmholtz (1870) desarrolló una teoría cuantitativa de los fenómenos electrocinéticos de la primera clase (electroósmosis y electroforesis) y Smoluchowski adaptó esta teoría a los fenómenos de la segunda clase (potencial cinético y potencial de sedimentación). Aunque Helmholtz tuvo en cuenta en sus cálculos la existencia de la doble capa, sus resultados finales se simplifican al suponer que la

capa es muy delgada y, tomando esta simplificación desde el principio, Perrin (1904) [160] estableció un método de cálculo muy sencillo con el cual llegó a los mismos resultados. La adaptación de Smoluchowski [161] da más información acerca de estos fenómenos.

### Electroósmosis

Supongamos que la carga de la superficie ( $-e \cdot \text{cm}^2$ ) está compensada por la carga del líquido ( $+e \cdot \text{cm}^2$ ) a una distancia muy corta,  $\delta$ . De este modo, tenemos la equivalencia con un condensador de carga  $e$ , distancia entre las placas  $\delta$ , y con un potencial que vendrá dado por:

$$\zeta = \frac{4\pi\delta e}{D} \quad (8.7)$$

donde  $D$  es la constante dieléctrica del medio en el condensador.

Si se aplica un campo eléctrico  $E$  (en  $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) paralelo a la intercara, sobre cada centímetro cuadrado de la superficie del líquido actuará una fuerza

$$f_1 = Ee \quad (8.8)$$

que obligará al líquido a moverse respecto de la pared (fig. 120 b). Cuando la fuerza  $f_1$  causante de esta migración se haga igual a  $f_2$ , fuerza de fricción por centímetro cuadrado entre el líquido y la pared, se establecerá una velocidad de migración constante, esto es, el líquido se moverá por el capilar con velocidad constante. La fuerza de fricción,  $f_2$ , viene dada por la ley de Newton:

$$f_2 = \eta \frac{u}{\delta} \quad (8.9)$$

Cuando obtenemos un flujo estacionario,  $f_1 = f_2$  y de (8.8) y (8.9) tenemos:

$$Ee = \eta \frac{u}{\delta} \quad (8.10)$$

y, sustituyendo  $e$  por su valor en la (8.7), tendremos, para velocidad de flujo:

$$u = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} E \quad (8.11)$$

La cantidad de líquido que pasará por un capilar de radio  $r$  durante un segundo será:

$$v = u\pi r^2 \quad (8.12)$$

y por sustitución del valor de  $u$  [de la ecuación (8.11)],

$$v = \frac{D\zeta e}{4\eta} E \quad (8.13)$$

Hay que considerar que  $\zeta = \frac{4\pi\delta e}{D}$

$$v = \frac{Q E \delta}{4\pi\eta l} \quad (6)$$

y volviendo a sustituir  $e$  por su valor en la (8.7),

$$v = \frac{D\zeta r^2}{4\eta} E \quad (8.14)$$

Si en vez de un solo capilar tenemos un tapón poroso (o un diafragma) con un haz de capilares de sección transversal  $Q$  y de longitud  $l$ , el flujo por el tapón poroso será mucho mayor (con  $Q = \Sigma\pi r^2$ ). En un material poroso no conductor, la sección transversal total se determina fácilmente a partir de la resistencia eléctrica,  $R$ . Si la solución que llena los capilares tiene una conductividad específica,  $\lambda$ :

$$R = \frac{l}{\lambda} \frac{1}{\Sigma\pi r^2} \quad (8.15)$$

Y, por la ley de Ohm,  $R = El/i$ , siendo  $El$  la diferencia de potencial entre los dos lados del diafragma e  $i$  la intensidad de la corriente. De aquí,

$$E = IR = \frac{El}{Q\lambda} \quad \Sigma\pi r^2 = \frac{i}{\lambda E} \quad (8.16)$$

y por sustitución de  $\pi r^2$  por  $\Sigma\pi r^2$  en las ecuaciones (8.13) y (8.14), se obtiene la forma:

$$v = \frac{D\zeta}{\eta\lambda} i = \frac{D\zeta}{4\pi\eta\lambda} i \quad (8.17)$$

En la aplicación práctica de esta ecuación hay que tener en cuenta que  $D$ ,  $\eta$  y  $\lambda$  no son necesariamente las mismas en este caso que en el de una masa grande de líquido, pues la conductividad cerca de las paredes, aunque sólo sea por la presencia de los contraiones en exceso (iones determinantes del potencial) es diferente de  $\lambda_\infty$  en el seno de la solución. Con la introducción del concepto de conductividad de superficie,  $\lambda_s$ , Smoluchowski [161] propuso la siguiente fórmula para capilares no exageradamente estrechos:

$$\lambda = \lambda_\infty + \frac{S}{Q} \lambda_s \quad (8.18)$$

donde  $S$  es el perímetro de la sección transversal, y  $Q$  el área de dicha sección del capilar. Para un capilar cilíndrico,  $S/Q = 2\pi r/\pi r^2 = 2/r$ , por lo que a medida que  $r$  disminuye, la corrección por la conductividad de superficie se va haciendo más pequeña.

La ecuación (8.17) nos permite ver que el volumen de líquido transportado a través de un diafragma poroso en un tiempo dado es directamente proporcional a la intensidad de la corriente eléctrica aplicada e independiente de la longitud de los capilares y de la sección transversal del diafragma ( $l$  y  $Q$ ).

Esta relación había sido hallada ya experimentalmente por Wiedemann y se conoce como la *primera ley de Wiedemann*.

Se presenta un caso especial de electroósmosis, llamado *presión electroosmótica*, cuando los capilares, a diferencia del capilar de la figura 120, no son horizontales sino inclinados o verticales, pues en este caso el nivel del líquido en el capilar varía durante la electroósmosis y se produce presión hidrostática que contrarresta el flujo electroosmótico. Finalmente, el menisco queda en cierta posición constante que corresponde a caída constante de la presión hidrostática, que es la llamada *presión electroosmótica*,  $AP$ .

Podría parecer que se ha establecido un equilibrio, como en una celda osmótica, pero no se trata en absoluto de un equilibrio sino de un estado constante, esto es, no hay igualdad entre las presiones electroosmótica e hidrostática, sino igualdad de las cantidades de líquido transportadas respectivamente durante un segundo por electroósmosis, de acuerdo con la ecuación (8.14), y por presión hidrostática, de acuerdo con la ley de Poiseuille  $AP_0 r^4 / 8\eta l$ . Por ello, la presión electroosmótica (con  $\delta \ll r$ ) viene dada por

$$AP_0 r^4 / 8\eta l = r^2 \zeta DE / 4\eta \tag{8.19}$$

$$AP = \frac{2\zeta DE l}{\pi r^2} \tag{8.20}$$

La proporcionalidad entre  $AP$  y  $E/lr^2$  fue establecida por Wiedemann y Quincke y se conoce como la *segunda ley de Wiedemann*.

Las dos ecuaciones que expresan las leyes de Wiedemann demuestran la estrecha relación que existe entre la electroósmosis y la estructura de la superficie de la partícula o la pared (superficie de fase) caracterizadas por los parámetros eléctricos  $e\delta$  ( $\sigma\delta$ ) o  $D\zeta/4\pi$ .

*Electroforesis*

La velocidad de migración electroforética puede calcularse a base de las ecuaciones obtenidas para la electroósmosis. El mecanismo de la electroforesis es análogo al de la electroósmosis, pero en el caso de la electroforesis podemos suponer que la fase sólida (el diafragma poroso) se ha roto en partículas diminutas, del tamaño comprendido en el intervalo del tamaño coloidal y que la fase líquida ha quedado estacionaria, mientras las partículas, a causa de su pequeño tamaño y gran movilidad, son las que se desplazan bajo la acción del campo eléctrico. La velocidad de su migración puede hallarse a partir de la ecuación 8.11, en la cual

$$u = \frac{ED}{4\pi\eta}$$

Si se divide la velocidad electroforética de la partícula por el gradiente de potencial,  $E$  ( $V \cdot cm^{-1}$ ) se obtiene la magnitud

$$u_E = \frac{u}{E} = \frac{\zeta D}{4\pi\eta} \tag{8.21}$$

Como  $u_E = u$  ( $cm \cdot s^{-1}$ ) / ( $V \cdot cm^{-1}$ ), sus dimensiones son  $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$ . La magnitud  $u_E$  se llama la *movilidad electroforética* y caracteriza la movilidad de una partícula coloidal durante la electroforesis.

La ecuación (8.21) no es completamente exacta. Huckel, Smoluchowski y Henry estudiaron más a fondo el fenómeno de electroforesis y tuvieron en cuenta la forma de la doble capa, que puede ser descrita por la magnitud adimensional « $\kappa a$ », siendo  $\kappa$  la inversa del espesor de la doble capa y  $a$  la razón entre el radio de curvatura y el espesor de la doble capa. Cuando  $\kappa a$  es pequeña, la partícula cargada puede considerarse como una carga puntiforme; cuando es grande, la doble capa es prácticamente plana y puede tratarse como tal.

*La ecuación de Hückel ( $\kappa a$  pequeña)*

Si se considera que  $\kappa a$  es lo bastante pequeña como para poder considerar la partícula cargada como una carga puntiforme, pero lo suficientemente grande para poder aplicar la ley de Stokes, podemos igualar (para movimiento constante de la partícula) la fuerza eléctrica sobre la partícula con la resistencia de fricción que el medio opone a su movimiento. Así, si designamos por  $Q_E$  la carga neta sobre la partícula,  $E$  al campo eléctrico,  $\eta$  la viscosidad del medio,  $a$  el radio de la partícula,  $u$  la velocidad electroforética y  $u_E$  la movilidad electroforética, tendremos:

$$Q_E E = 6\pi\eta a u \tag{8.22}$$

$$u_E = \frac{u}{E} = \frac{Q_E}{6\pi\eta a} \tag{8.23}$$

Como el potencial zeta,  $\zeta$ , es el potencial que se produce en la superficie de corte a causa de las cargas  $+Q_E$  en la superficie de la parte fija de la doble capa y  $-Q_E$  en la parte móvil de la misma, podemos expresarlo como

$$\zeta = \frac{Q_E}{4\pi Da} - \frac{Q_E}{4\pi D \left( a + \frac{l}{\kappa} \right)} = \frac{Q_E}{4\pi Da \left( 1 + \frac{l}{\kappa a} \right)} \tag{8.24}$$

Por ello, si se desprecia  $\kappa a$  por ser  $\ll 1$ ,

$$u_E = \frac{\zeta D}{1,5 \eta} \tag{8.25}$$

Esta ecuación de Hückel no puede aplicarse a electroforesis de partículas en medio acuoso, pues se necesitarían concentraciones de electrólitos extraordinariamente pequeñas para obtener valores de  $\kappa a$  suficientemente pequeños.

*Ecuación de Smoluchowski ( $\kappa a$  grande)*

Cuando el valor de  $\kappa a$  es grande, se puede considerar que la doble capa es plana. Smoluchowski obtuvo su ecuación electroforética a base de esta hipótesis. Al aplicar un campo eléctrico  $E$  paralelo a una superficie plana no conductora, cada capa de líquido en la parte difusa de la doble capa alcanzará rápidamente una velocidad relativa uniforme y paralela a la superficie, con equilibrio entre la fuerza eléctrica y la fuerza viscosa. Si igualamos estas fuerzas sobre una capa de líquido de área unidad, espesor  $dx$ , a una distancia  $x$  de la superficie y con densidad de carga espacial  $\rho$ , tenemos:

$$E \rho dx = \left( \eta \frac{du}{dx} \right)_{x+dx} - \left( \eta \frac{du}{dx} \right)_x = \frac{d}{dx} \left( \eta \frac{du}{dx} \right) dx \quad (8.26)$$

Combinado con la ecuación de Poisson nos da:

$$\left[ \rho = - \frac{d}{dx} \left( D \frac{d\psi}{dx} \right) \right]$$

que da:

$$E \frac{d}{dx} \left( D \frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left( \eta \frac{du}{dx} \right) \quad (8.27)$$

que, por integración:

$$ED \frac{d\psi}{dx} = \eta \frac{du}{dx} + \text{conste.} \quad (8.28)$$

La constante de integración es 0, pues con  $x = \infty$ ,  $d\psi/dx = 0$  y  $du/dx = 0$ . Por nueva integración, suponiendo que  $\eta$  y  $D$  son constantes para toda la parte móvil de la doble capa,

$$ED\psi = \eta u + \text{conste.} \quad (8.29)$$

En el caso de la electroforesis, las condiciones límites en la superficie de corte son:  $\psi = 0$ ,  $u = 0$  para  $x = \infty$ , y  $\psi = \xi$ ,  $u = u$  (velocidad electroforética), donde  $u$  es la velocidad de migración de la superficie respecto al líquido estacionario. Por tanto, la (8.29) queda:

$$ED\xi = \eta u \quad (8.30)$$

$$u = \frac{ED\xi}{\eta} \quad (8.31)$$

De esta expresión se deduce que la movilidad electroforética de una partícula no conductora, cuyo valor de  $\kappa a$  es grande, será independiente de su forma y de su tamaño si el potencial zeta se mantiene constante.

*La ecuación de Henry*

En 1931, Henry [162] efectuó un análisis más a fondo del fenómeno electroforético usando las ideas de la teoría de Debye-Hückel acerca de las atmósferas iónicas y su efecto sobre las movilidades iónicas y encontró que la ecuación general para partículas, conductoras o no conductoras, toma la forma:

$$u_E = \frac{\xi D}{1,5 \eta} [1 + \lambda f(\kappa a)] \quad (8.32)$$

donde  $f(\kappa a)$  depende del espesor de la atmósfera iónica que rodea la partícula y de su radio, y varía entre cero para valores pequeños de  $\kappa a$  y 1,0 para valores grandes de  $\kappa a$ . En partículas cilíndricas cuyo eje coincide con la dirección del campo,  $f = 1/4$  que coincide con el coeficiente de la ecuación (8.21). Si el eje de las partículas cilíndricas no conductoras es perpendicular al campo,  $f = 1/3$  para valores pequeños de  $\kappa a$  y  $f = 1/4$  para valores grandes de  $\kappa a$ . En cuanto al efecto de  $\lambda^1$ , si  $\kappa a$  es pequeño, el efecto es despreciable y, si  $\kappa a$  es grande, la ecuación de Henry predice que  $\lambda$  ha de tender a  $-1$  y la movilidad electroforética tenderá a cero, a medida que aumenta la conductividad de la partícula. Para partículas no conductoras y esféricas,  $f = 1/6$  con  $\kappa a$  pequeño y  $f = 1/4$  con  $\kappa a$  mayor.

En resumen, según esta teoría, a diferencia de la que resulta en las anteriores de Hückel y Smoluchowski, la movilidad de las partículas coloidales depende, por medio de la función  $f$ , de sus dimensiones.

La ecuación de Henry tiene en cuenta el efecto de la atmósfera iónica que rodea la partícula, y se supone que  $D$  y  $\eta$  son constantes para toda la parte móvil de la doble capa. Se supone también que el campo eléctrico aplicado y el campo eléctrico de la doble capa están simplemente superpuestos. La mutua distorsión de estos campos podría afectar la movilidad electroforética por conductividad anormal (*conductividad de superficie*), en la vecindad de la superficie cargada, y por pérdida de la simetría de la doble capa (*efecto de relajación*), debida al hecho de que los iones en la parte móvil de la doble capa se mueven en dirección opuesta al movimiento de la partícula bajo la acción del campo eléctrico aplicado, y ello crea un movimiento local de líquido que se opone al movimiento de la partícula, fenómeno que se llama *retardo electroforético*. El movimiento de la partícula distorsiona la doble capa porque se requiere tiempo (*tiempo de relajación*)

<sup>1</sup>  $\lambda = (\lambda_0 - \lambda_1)/(2\lambda_0 + \lambda_1)$ , siendo  $\lambda_0$  la conductividad de la solución del electrólito en el seno del líquido, y  $\lambda_1$  la conductividad de las partículas.

para que se restablezca la simetría original por difusión y conducción y, a su vez, la misma asimetría creada en la doble capa ejerce efecto de retardo sobre la partícula, efecto que no se tiene en cuenta en la ecuación de Henry. Este efecto de relajación puede desprejiciarse en el caso de  $\kappa a$  pequeño, pero es significativo para valores intermedios de  $\kappa a$ , en especial si los potenciales zeta son altos y los contraiones tienen alto número de carga y baja movilidad.

Sin embargo, el efecto del radio de la partícula sobre la movilidad (efecto de relajación de la atmósfera iónica) no puede aceptarse como confirmado experimentalmente. Así, por ejemplo, Freundlich y Abramson [163], en su estudio electroforético de suspensiones de partículas de cuarzo y de otras sustancias revestidas de ovoalbúmina, demostraron que la movilidad electroforética de estas partículas no dependía de sus dimensiones. Como las partículas estudiadas eran grandes (más de  $1\mu$ ) y el espesor de la doble capa en ellas era pequeño ( $1/\kappa < 10^{-6}$  cm) se cumplía la condición de  $\kappa a \gg 1$  y ello explicaba la independencia de  $u_E$  respecto del radio. Sin embargo, Overbeek [161] encontró que la movilidad de moléculas de ovoalbúmina ( $a \approx 2 \cdot 10^{-6}$  cm) es igual a la de partículas grandes revestidas de ovoalbúmina, y esto está en contradicción con lo que predice la teoría. En cambio, Mooney [165] demostró que la movilidad electroforética de gotitas de aceite depende de su tamaño.

Overbeek y Booth [166, 167] obtuvieron ecuaciones para partículas esféricas, en las que se tienen en cuenta los efectos de retardo, relajación y

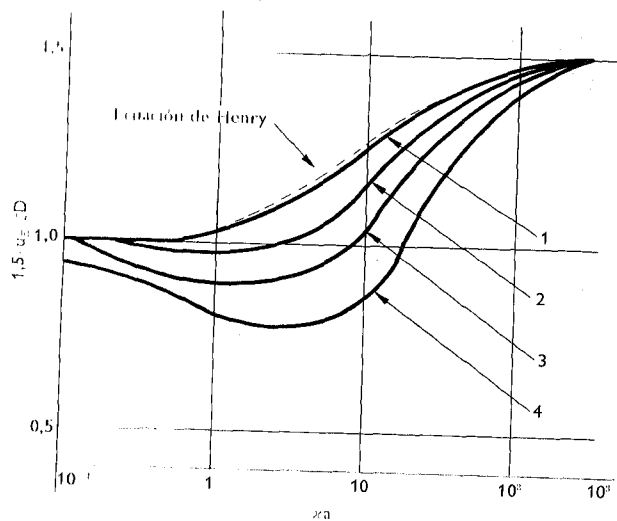


Figura 121

Movilidad electroforética y potencial zeta de partículas coloidales esféricas en soluciones de electrolitos 1-1. Las curvas corresponden a valores de  $e\zeta/kT = 1, 2, 3$  y  $4$  (o sea,  $\zeta = 25,6, 51,2, 76,8$  y  $102,4$  mV a  $25^\circ\text{C}$ ).

conductividad de superficie y que expresan la movilidad electroforética en términos de una serie de potencias de  $e\zeta/kT$ . Estas ecuaciones, por su dificultad matemática, sólo han sido resueltas para unos pocos casos y sobrestiman el efecto de relajación con potenciales altos.

Hoy, todos estos tratamientos han sido superados en cuanto a validez y comodidad por el de Wiersema, Loeb y Overbeek [168], con el que se pudieron resolver ecuaciones diferenciales apropiadas mediante el uso de computadores electrónicos. En las figuras 121 y 122, se dan ejemplos de estos cálculos por computación electrónica.

Como hasta ahora, ninguna teoría ha sido confirmada totalmente por la experimentación, no es posible llegar a conclusiones definitivas en cuanto a la validez de los potenciales zeta, calculados a partir de movilidades electroforéticas, pero, dada su sencillez como medio de identificación y separación, la electroforesis es una herramienta enormemente valiosa, en particular para sistemas biológicos, como veremos al hablar de sus aplicaciones. Ello justifica la descripción de los métodos de determinación de la movilidad electroforética y de separación de partículas, aprovechando sus distintas movilidades.

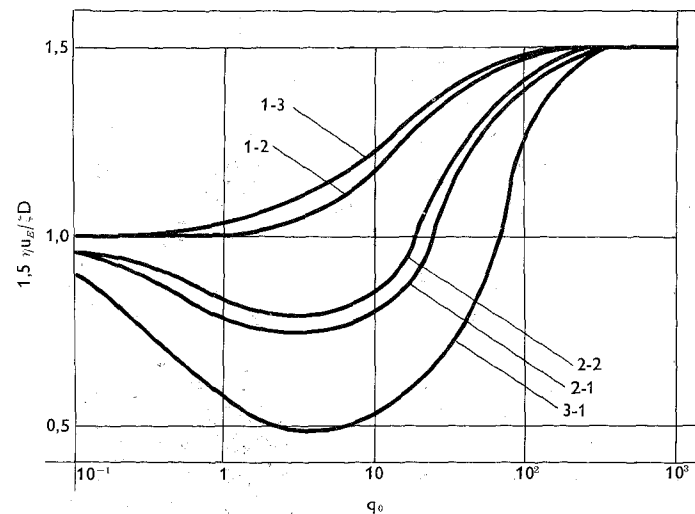


Figura 122

Movilidad electroforética y potencial zeta de partículas esféricas en soluciones de electrolitos con iones polivalentes. El tipo de electrolito se numera con la carga del contraión en primer lugar:  $e\zeta/kT = 2$  en cada caso,  $q_0 = (2e^2 N_A c z^2 / DkT)^{1/2} a$ , donde  $c$  es la concentración del electrolito y  $z$  el número de carga del contraión.

#### Determinación experimental de velocidades y movilidades electroforéticas

La electroforesis tiene aplicación: a) para determinar analíticamente la concentración de componentes coloidales en mezclas, así como para deter-