

# Adsorción de polielectrolitos de baja densidad de carga sobre superficies sólidas y fuerzas de interacción superficial

## Adsorption of Low-Charge-Density Polyelectrolytes on Solid Surfaces and Interaction Forces

Orlando J. Rojas<sup>(1)</sup>, Per M. Claesson<sup>(2)</sup> y Ronald D. Neuman<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

<sup>(2)</sup> Department of Chemistry, Physical Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

<sup>(3)</sup> Department of Chemical Engineering, Auburn University, Auburn, Alabama 36849, U.S.A.

### Resumen

*Los fenómenos de adsorción de polímeros en suspensión acuosa y las fuerzas de interacción que ocurren en estos sistemas son altamente relevantes en aplicaciones industriales donde participan procesos de agregación, floculación, coagulación o dispersión de partículas coloidales. En esta investigación se emplea espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y elipsometría para estudiar la adsorción de polielectrolitos catiónicos de baja densidad de carga sobre superficies negativas (mica y sílica). Adicionalmente se emplea el aparato interferométrico de fuerzas superficiales para evaluar las fuerzas de interacción entre superficies recubiertas con el polímero. En el caso de polielectrolitos de alto peso molecular y baja densidad de carga se demuestra que el mecanismo de adsorción es limitado por factores estéricos siendo secundario el efecto de la carga o potencial del sustrato. Adicionalmente se establece que el incremento de la fuerza iónica del medio produce la desorción del polielectrolito acompañada por un incremento en el espesor de la capa adsorbida. El aumento del espesor de capa adsorbida se suele atribuir a una mayor masa en la interfase, sin embargo, la ocurrencia del fenómeno opuesto en el presente caso se explica por la reducción de la afinidad entre el polielectrolito y la superficie y el hinchamiento del polielectrolito en la frontera sólido/líquido. Finalmente, se discute la conformación del polímero adsorbido y su implicación en el desarrollo de fuerzas inter-partícula.*

**Palabras claves:** adsorción, polielectrolitos, fuerzas de interacción, repulsión, efectos estéricos, poliácridamida sfa, elipsometría, xps.

### Abstract

*Polymer adsorption in aqueous media and related interactions forces play an important role in many industrial applications that involve aggregation, flocculation, coagulation or colloidal particles dispersion phenomena. In this study X-Ray photoelectron spectroscopy and ellipsometry are employed to investigate the adsorption of low-charge-density cationic polyelectrolytes on negatively-charged surfaces (mica and silica). Additionally, the interferometric surface force apparatus is used to evaluate the interaction forces between polyelectrolyte-covered surfaces. It is demonstrated that in the case of polyelectrolytes of high molecular weight and low charge density, the adsorption mechanism is limited by steric factors with the effect of surface charge (or surface potential) being secondary. Additionally, it is established that an increase of the ionic strength of the medium produces desorption of the polyelectrolyte with a simultaneous increase in the thickness of the adsorbed layer. This latter effect is frequently explained by the increase of the adsorbed amount. However, the occurrence of this phenomenon in the present case is explained by the reduction of polyelectrolyte-surface affinity and the fact that the adsorbed polyelectrolyte swells at the solid/liquid interface. Finally, the conformation of the adsorbed polyelectrolyte is discussed as well as its effect in the development of interparticle forces.*

**Keywords:** adsorption, polyelectrolytes, interaction forces, repulsion, steric effects, polyacrylamide SFA, ellipsometry

## 1 Introducción

El comportamiento de polielectrolitos adsorbidos en la interfase sólido/líquido juega un papel muy importante en muchos procesos industriales, tales como tratamiento de agua, fabricación de papel, extracción y procesamiento de petróleo y minerales así como en diferentes aplicaciones biotecnológicas. A pesar de que este tópico ha sido considerado en numerosos estudios teóricos y experimentales, el conocimiento acumulado es todavía muy limitado.

El fenómeno de adsorción es favorecido cuando el polielectrolito y la superficie sólida poseen carga opuesta. En estos casos, pequeñas cantidades de polímero adsorbido, debajo o cerca de la cantidad requerida para obtener la neutralización de carga, promueve una acción coagulante efectiva debido a la reducción de la carga superficial y las fuerzas de la doble capa eléctrica entre las superficies, así como también por el desarrollo de fuerzas atractivas tipo puente (1). La adición de polielectrolitos también puede inducir la estabilidad de partículas si las condiciones son propicias para la generación de fuerzas repulsivas de largo alcance (fuerzas estéricas), por ejemplo, cuando se adsorbe una gran cantidad de polielectrolito y la capa adsorbida se extiende distancias relativamente grandes (2). La adsorción de polielectrolitos sobre partículas de carga opuesta se puede controlar mediante la variación de la ionicidad de la macromolécula, lo cual a su vez, modifica las interacciones polímero-superficie y polímero-polímero. Otra manera de "modular" estas interacciones es mediante la variación de la fuerza iónica del medio por adición de electrolitos inertes (3).

El efecto de la fuerza iónica sobre el fenómeno de adsorción de polielectrolitos ha sido estudiado por varios investigadores (4-17). Es interesante notar que el efecto de la fuerza iónica o la dilución del sistema sobre la conformación y comportamiento del polielectrolito durante el proceso de adsorción se ha descrito como "dramático" (o con adjetivos equivalentes) (4,5,18). También se ha reconocido que mientras el polielectrolito tenga un número mínimo de unidades catiónicas (baja densidad de carga) para su adsorción, el efecto como floculante es efectivo (19), con el beneficio adicional de un bajo costo comparado con polielectrolitos de alta densidad de carga. Es por tanto interesante explorar la importancia de la fuerza iónica en el balance de fuerzas en sistemas con polielectrolitos de baja densidad de carga.

## 2 Materiales y métodos

El polielectrolito usado en esta investigación fue un copolímero de acrilamida (AM) (Fig. 1, izquierda) y cloruro de [3-(2-metilpropionamido)propil]trimetilamonio (MAPTAC) (Fig. 1, derecha). El primero de los monómeros no posee carga mientras que el segundo posee la carga positiva del grupo amonio cuaternario. La cationicidad (o densidad de carga expresada como porcentaje de monómeros catiónicos,  $\tau$ ) es 0.98%, y el peso molecular (a partir de medidas

de viscosidad intrínseca) es de 900000 g/mol. Para simplificar su descripción, el polielectrolito se denotará como "AM-MAPTAC-1".

Mica muscovita (Reliance, NY y S&J Trading, NY) fue empleada como sustrato en los estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y de fuerzas de interacción con el aparato de fuerzas superficiales. Bromuro de potasio (pro-analysis, Merck) fue horneado por 24 h a 500°C antes de ser usado a los fines de remover cualquier contaminante orgánico.

El agua usada en todos los experimentos fue primero purificada mediante una unidad de osmosis reversa (Milli-RO 10 Plus), la cual incluye filtración, adsorción con carbón y decalcinación. Una unidad Milli-Q Plus 185 fue también usada para tratar el agua con luz UV y con una unidad Q-PAK que consiste en una columna de carbón activado, un intercambiador de iones y un cartucho Organex con una filtración final Millipack 40 de 0.22  $\mu\text{m}$ .

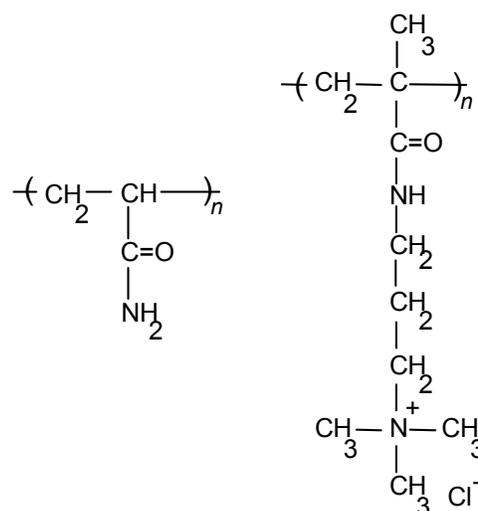


Fig. 1. Copolímeros de acrilamida y cloruro de trimetilamonio

## 3 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

La cantidad de polielectrolito adsorbido sobre superficies planas de mica fue determinada mediante un espectrometro de fotoelectrones de rayos X (Kratos Analytical, AXIS-HS) el cual consiste de una fuente monocromática de rayos X  $\text{AlK}\alpha$  (1486.6 eV) con un analizador hemisférico (ver Refs. 20 y 21 para detalles sobre la técnica de XPS). En todos los casos se realizaron barridos de sondeo para identificación de picos y barridos de detalle para cuantificar las señales de C 1s, O 1s, K 2p, Si 2p y N 1s.

La cantidad de polielectrolito adsorbido se computó mediante la intensidad de las señales XPS de N 1s y K 2p (22-24). En este método el número de iones intercambiables de potasio (90-95%) y sodio (5-10%), localizados en el

plano basal del mineral (mica), se emplea como referencia interna.

#### 4 Evaluación de las Fuerzas Superficiales

Las fuerzas que actúan entre dos superficies (en aire o medio acuoso) fueron evaluadas en forma directa con el aparato interferométrico de fuerzas superficiales Mark IV (25,26). En este instrumento la resolución en términos de la distancia de separación entre las superficies es de ca. 0.2 nm y la resolución en términos de las fuerzas de interacción es del orden de  $10^{-7}$  N. La distancia entre las superficies se controla mediante cilindros posicionadores o bien por un cristal piezoeléctrico que se contrae o expande 1nm por voltio aplicado axialmente sobre su pared cilíndrica. La fuerza de interacción se obtiene mediante la expansión o contracción del cristal piezoeléctrico en una distancia conocida y por medición, mediante interferometría óptica, de la distancia efectiva de separación entre las superficies.

Dependiendo del experimento, las superficies de mica se colocan dentro de la cámara del aparato de fuerzas superficiales y se inyecta la solución de polielectrolito. El sistema se deja en equilibración para luego realizar las mediciones pertinentes. En algunos casos se reemplazó la solución de polielectrolito por agua pura o solución salina (NaCl a diferentes concentraciones) para estudiar el efecto de la fuerza iónica sobre las fuerzas de interacción. La descripción de la técnica empleada esta documentada en la Ref. (27).

#### 5 Elipsometría

La técnica empleada para la medición de la cantidad y espesor de capa adsorbida es la denominada elipsometría *in situ* en medios múltiples y esta descrita en forma detallada en las Ref. (28,29). Las mediciones se realizaron con un elipsómetro de capa fina (Rudolph, Modelo 436) controlado mediante una PC y usando como fuente de luz una lámpara de arco de Xenon filtrada a una longitud de onda de 401.5 nm. La cantidad adsorbida fue calculada de acuerdo a la ecuación de Feijter (30) usando elipsometría nula de una zona y asumiendo un incremento del índice de refracción con la concentración de polielectrolito ( $dn/dc$ ) de 0.15. Para la evaluación del índice de refracción promedio ( $n_f$ ) y del espesor de la capa adsorbida ( $\delta_f$ ) se empleó elipsometría nula de cuatro zonas.

El sustrato empleado en los experimentos de elipsometría consistió de láminas de sílica los cuales se prepararon a partir de wafers de sílice pulido (tipo p, dopado con boro, Okmetic, Finlandia) y los cuales fueron oxidados térmicamente por un tiempo de 1 h en oxígeno puro a 920°C, seguido de enfriamiento con argón para producir así una capa de óxido de 30 nm de espesor. Las láminas oxidadas fueron luego cortadas y lavadas en mezclas de 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a 80°C por 5 min.

## 6 Resultados

### 6.1 Isotermas de Adsorción

La adsorción de AM-MAPTAC-1 en superficies de mica y sílica fue estudiada mediante XPS y elipsometría, respectivamente. En el primer caso se escogió usar superficies de mica, no solo en razón de la conveniencia de los cálculos dado que el número de iones intercambiables en el plano basal es conocido, sino que al separar las láminas de mica estas presentan una superficie con una lisura molecular y por tanto se minimizan los problemas relacionados con superficies rugosas. El uso de mica en estudios elipsométricos, por otra parte, es impedido por el hecho de que este mineral presenta birefringencia óptica.

La Fig. 2 muestra la isoterma de adsorción ( $\Gamma$  vs concentración) de AM-MAPTAC-1 en mica (en suspensión acuosa con 0.1 mM KBr) tal como se determina a partir de medidas con XPS. Es evidente que la isoterma de adsorción es de alta afinidad y por lo tanto la saturación se logra a muy bajas concentraciones de polielectrolito (ca. 50 ppm). El *plateau* de adsorción ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) es alrededor de 2.5  $\text{mg}/\text{m}^2$ .

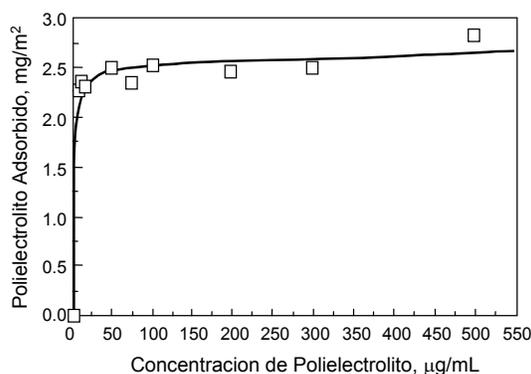


Fig. 2. Isoterma de adsorción ( $\Gamma$  vs concentración)

La dinámica de adsorción del polielectrolito sobre superficies (negativas) de sílica se exploró mediante elipsometría nula de una zona (ver Fig. 3). Cerca de un 80% de la masa total se adsorbe durante los primeros 5 min. El proceso inicial de adsorción tiene lugar muy rápido, sin embargo, la adsorción completa del polielectrolito puede tomar un tiempo muy largo debido a rearrreglos configuracionales e intercambio de moléculas de polímero de diferentes pesos moleculares y diferentes densidades de carga. Es interesante observar que el valor de  $\Gamma_{\text{max}}$  obtenido por XPS (adsorción sobre mica) y por elipsometría (adsorción sobre sílica) es muy similar.

El índice de refracción promedio de la capa adsorbida de polielectrolito sobre sílica (en solución acuosa con 0.1 mM de KBr) fue de 1.375, lo cual indica una baja concentra

ción de polímero en la capa adsorbida. Adicionalmente, el espesor de capa elipsométrica fue de 10 nm. Debido a que el monómero neutro (AM) no se adsorbe sobre superficies de sílica, se puede argumentar que para el polielectrolito en cuestión (con  $\tau = 1\%$ ) gran parte de los segmentos en la interfase forman “colas” y “lazos” de gran tamaño, situación esta que se confirma mediante mediciones de fuerzas superficiales en sistemas similares, como se explica en la próxima sección.

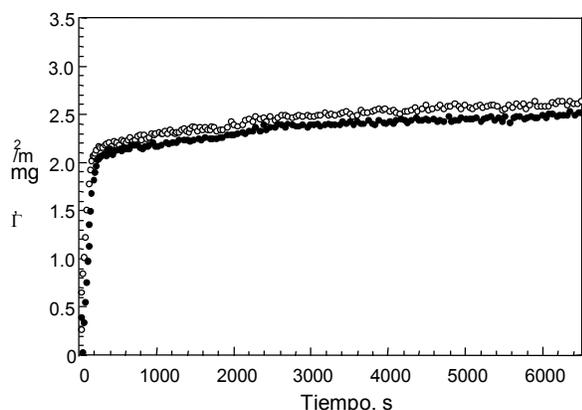


Fig.3. Elipsometría Nula De Una Zona

### 6.2 Fuerzas de Interacción

Se comprobó que las interacciones entre dos superficies de mica (sin polímero adsorbido), en solución acuosa con KBr 0.1 mM, es dominada a largas distancias por fuerzas de repulsión electrostáticas de doble capa y fuerzas atractivas de van der Waals a separaciones pequeñas. Después de la introducción de AM-MAPTAC-1, se observó el desarrollo de perfiles de fuerza de tipo no-electrostáticos (ver Fig. 4).

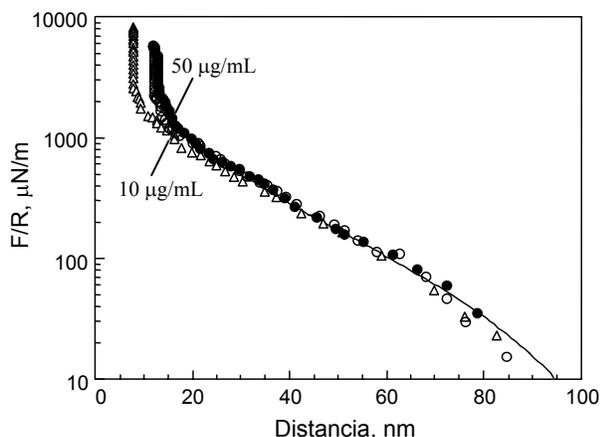


Fig.4. Desarrollo De Perfiles De Fuerza De Tipo No-Electrostáticos

La curva correspondiente a 50  $\mu\text{g/mL}$  de polielectrolito muestra una mayor fuerza repulsiva y espesor de capa comprimida (distancia de separación a fuerza máxima) que la correspondiente a 10  $\mu\text{g/mL}$ . Esta observación es consistente con los resultados de XPS los cuales indican un pequeño incremento en la cantidad adsorbida al equilibrio desde ca. 2.3  $\text{mg/m}^2$  (a 10  $\mu\text{g/mL}$ ) hasta ca. 2.5  $\text{mg/m}^2$  (a 50  $\mu\text{g/mL}$ ) (ver Fig. 2). Las curvas de fuerza para concentraciones mayores (100 y 200  $\mu\text{g/mL}$ ) no presentaron una diferencia apreciable con la reportada para 50  $\mu\text{g/mL}$ , lo cual implica que el *plateau* de adsorción ha sido alcanzado cerca de esta última concentración, en concordancia con los resultados espectroscópicos presentados anteriormente.

De los perfiles de fuerzas de interacción se deduce que el espesor estérico de la capa adsorbida ( $\delta_s$ ) es aproximadamente 50 nm, y el espesor de la capa comprimida es 5–7.5 nm por capa. No se observaron fuerzas atractivas o adhesivas.

### 6.3 Desorción de Polielectrolito por Aumento de la Fuerza Iónica

La Fig. 5 muestra la cantidad adsorbida, determinada por XPS, después de sumergir láminas de mica con AM-MAPTAC-1 preadsorbido (a partir de experimentos de adsorción usando una concentración de polímero en el seno de la solución de 50  $\mu\text{g/mL}$  y 0.1 mM en KBr) en soluciones acuosas de NaCl a diferentes concentraciones. Es evidente la desorción del polímero al aumentar la fuerza

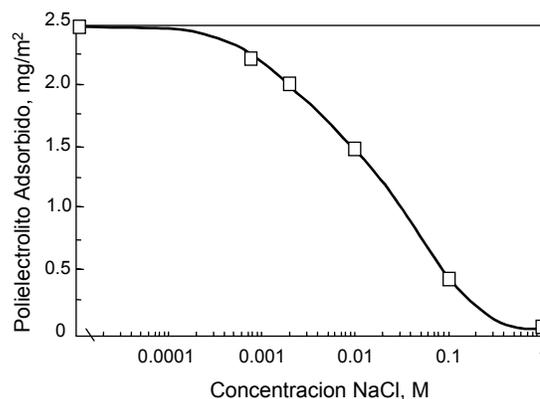


Fig. 5 Cantidad adsorbida, determinada por xps

iónica de la solución salina. Este fenómeno comienza a una concentración baja de NaCl (ca. 0.1 mM NaCl) y casi todo el polielectrolito se desorbe completamente en soluciones con 1 M de NaCl.

Las fuerzas de interacción entre capas adsorbidas de polielectrolito a través de soluciones de NaCl a varias concentraciones fueron también evaluadas (ver Fig. 6).

En primer lugar el sistema se diluyó con agua y seguidamente se introdujo NaCl hasta alcanzar las concentraciones

nes respectivas. La dilución del sistema con agua tiene un efecto dramático en las fuerzas de interacción. Similarmen- te, la adición de sal produce un cambio notable en el rango de las fuerzas de interacción. Las fuerzas repulsivas se incremantan en la medida que aumenta la fuerza iónica de la solución. Se puede explicar que este aumento en el rango de fuerzas es debido a la existencia de “colas” de polímeros que se extienden hacia el seno de la solución.

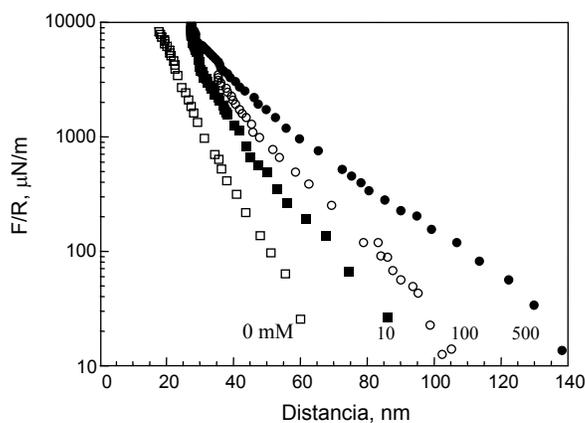


Fig.6. Las Fuerzas De Interacción Entre Capas Adsorbidas De Polielectrolito A Través De Soluciones De NaCl

Se realizaron experimentos complementarios usando elipsometría mediante la adsorción inicial del polielectrolito sobre sílica usando una concentración de 50  $\mu\text{g/mL}$  y 0.1 mM de KBr. La evolución de la masa de polielectrolito adsorbida sobre la superficie con el tiempo se ilustra en la Fig. 7. La Figuras 8 muestra, así mismo, el espesor promedio de la capa adsorbida.

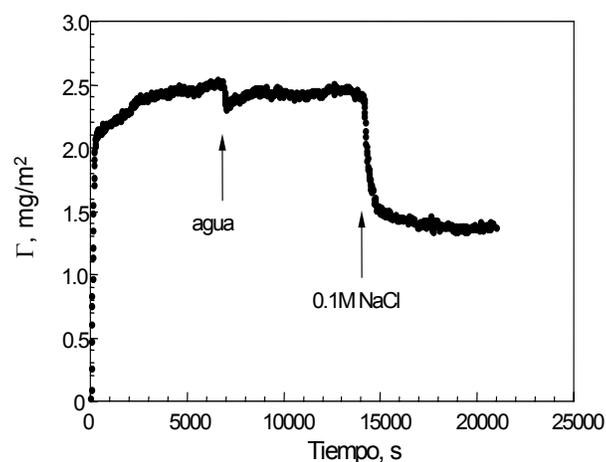


Fig.7. La Evolución De La Masa De Polielectrolito Adsorbida Sobre La Superficie Con El Tiempo

La adición de electrolitos produce una importante reducción de la cantidad adsorbida de polímero, hecho este

que se confirma con los resultados espectrofotométricos. Por otra parte, se demuestra convincentemente (empleando elipsometría) que la adición de sal produce un incremento en el espesor de capa adsorbida (hasta casi el doble del espesor) una vez que el polielectrolito se desorbe por aumento de la fuerza iónica de la solución. El mismo fenómeno fue observado en los experimentos con el aparato de fuerzas superficiales donde se demostró que el rango de las fuerzas estéricas se incrementa con la adición del electrolito. Es por tanto plausible que el aumento de la fuerza iónica tiene como efecto el hinchamiento de la capa de polielectrolito adsorbida lo cual resulta en una configuración mas “suelta”, menos densa y unida menos fuertemente a la superficie. Los valores del índice de refracción medidos sobre la capa adsorbida soporta estas observaciones.

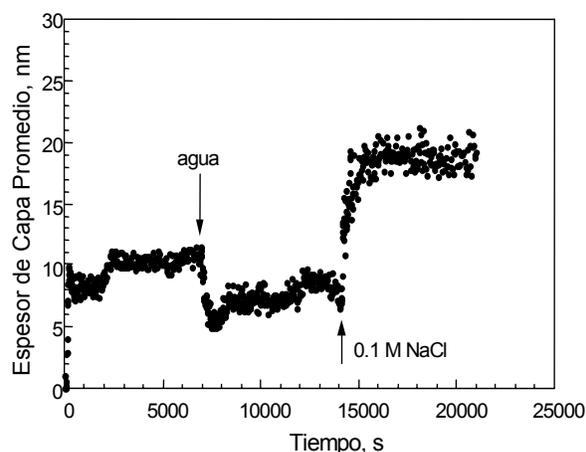


Fig.8. Espesor promedio de la capa adsorbida.

## 7 Discusión

A pesar de las diferencias en cuanto a densidad de carga superficial y naturaleza de los substratos estudiados (sílica y mica), la concentración de polielectrolito adsorbida es similar en ambos casos (Figs. 2 y 3). La carga negativa de la mica es debida a la substitución isomórfica de silicio por aluminio lo cual produce una carga de latice ( $\sigma_0$ ) de  $-0.34 \text{ C/m}^2$  (o  $2.1 \times 10^{18}$  cargas negativas por  $\text{m}^2$ ). En solución acuosa esta carga superficial es esencialmente neutralizada por cationes adsorbidos (principalmente protones) en la capa de Stern (22,31), mientras que los iones de la capa difusa solo compensan una pequeña fracción de la carga total del latice. Mediciones de fuerzas de interacción en soluciones de electrolitos monovalentes de la misma fuerza iónica (0.1 mM) (22,31) muestran que la carga de la capa difusa es típicamente de sólo  $0.009 \text{ C/m}^2$ . Por tanto, la condición de electroneutralidad requiere que  $\sigma_s$  (capa de Stern) sea de  $0.331 \text{ C/m}^2$ .

Las moléculas de polielectrolitos que se adsorben traen

consigo las respectivas cargas positivas hacia la superficie lo cual afecta el número de iones pequeños adsorbidos a través de un mecanismo de intercambio iónico. La cantidad de iones pequeños presentes en la cercanía de la superficie se puede calcular mediante un balance de carga simple. El polielectrolito adsorbido contribuye con una carga ( $\sigma_p$ ) a la capa adsorbida la cual se puede calcular a partir del número promedio de cargas por moléculas ( $Z_p$ ) y el número de moléculas adsorbidas de polielectrolito por área unitaria (obtenida, por ejemplo, a partir de medidas espectroscópicas):

Usando los resultados espectroscópicos el valor de  $\sigma_p$  (en la región de plateau) resulta ser de  $0.033 \text{ C/m}^2$  (equivalente a una densidad de  $2.07 \times 10^{17}$  cargas negativas por  $\text{m}^2$ ). La contribución a la carga por parte de los iones pequeños en la capa compacta ( $\sigma_s$ ) puede, por tanto, calcularse fácilmente a partir de la condición de electroneutralidad:  $\sigma_0 + \sigma_s + \sigma_p + \sigma_d = 0$  i.e.  $\sigma_s = 0.298 \text{ C/m}^2$ . Claramente se demuestra que la adsorción sobre mica de moléculas de AM-MAPTAC-1 es acompañada por una desorción de iones pequeños cargados positivamente. También se evidencia que las cargas suministradas por las moléculas adsorbidas de polielectrolito no son suficientes para neutralizar la carga del látice de la mica ya que se requeriría c.a.  $25.3 \text{ mg/m}^2$  de AM-MAPTAC-1 para lograr la compensación total de la carga superficial. Como la cantidad adsorbida de polielectrolito es de sólo ca.  $2.5 \text{ mg/m}^2$ , se concluye que sólo un 10% de los iones pequeños inicialmente adsorbidos son desplazados.

A diferencia del caso de superficies de mica, en las superficies de sílica la carga superficial es debida a la ionización de grupos monofuncionales silanol (SOH) y la adsorción específica de iones y moléculas de polielectrolitos según un equilibrio electroquímico que ocurre en la interfase. Sin embargo, se puede anticipar, tal como sucedió en el caso de mica, que la adsorción de polielectrolito sólo contribuye en una pequeña fracción a la neutralización de la carga superficial.

El hecho de que el valor de plateau en la adsorción de AM-MAPTAC-1 es comparable en el caso de mica y sílica (así como para otros minerales) indica que la adsorción de este polielectrolito de baja densidad de carga esta limitada por restricciones estéricas más que por la carga o potencial de la superficie sólida. Entre los factores que limitan la cantidad de polielectrolito que es capaz de adsorberse sobre la superficie se puede incluir las interacciones laterales no favorables (efectos de volumen excluido) entre las moléculas de polielectrolito en la capa adsorbida, la entropía de mezclado en la capa y el hecho que no todas las cargas del polielectrolito, debido a la conformación de la macromolécula, son capaces de acercarse a la superficie (tal como lo pueden hacer iones pequeños). Se cree, sin embargo, que los efectos de volumen excluido son los factores determinantes.

Los fenómenos antes explicados se reflejan en los perfiles de fuerzas de interacción para superficies de mica recubiertas con AM-MAPTAC-1 (Fig. 4) donde se evidencia la naturaleza estérica de las interacciones involucradas. El

espesor de la capa adsorbida, así como el rango de fuerzas determinados en este estudio indican una configuración mas extendida para el polímero adsorbido si se las compara con otros estudios realizados con polielectrolitos de mayor densidad de carga (19). Por lo tanto, en el presente caso la fracción de moléculas fuertemente adsorbidas muy cerca de la interfase (los llamados “trenes”) es muy pequeño o despreciable.

La discusión anterior justifica el rango de fuerzas de interacción observado para moléculas adsorbidas de AM-MAPTAC-1. Las fuerzas repulsivas son el resultado de una configuración del polielectrolito donde “colas” y “lazos” se extienden desde la superficie hacia el seno de la solución. La mayoría de los segmentos cargados del polielectrolito se ubican cerca de la superficie anclando así al polímero sobre el substrato. Los segmentos sin carga del polímero, por otro lado, conforman la fracción de “colas” y “lazos” (debido a razones entrópicas esta fracción pudiera contener algunos segmentos con carga pero en una proporción significativamente menor al 1% del total de los segmentos).

Las mediciones espectroscópicas y elipsométricas (Fig. 5 y 7) demuestran que la desorción de AM-MAPTAC-1 (preadsorbido sobre mica y sílica) ocurre con el aumento de la fuerza iónica del medio. Sin embargo, en contraste con los hallazgos de Dahlgren *et al.* (7), los perfiles de fuerza (Fig. 6) muestran que con el incremento en la concentración de NaCl ocurre un aumento en el rango de las fuerzas repulsivas (fuerzas estéricas) o un desplazamiento hacia mayores distancias del rango de las fuerzas de interacción.

El efecto distintivo de la fuerza iónica sobre la cantidad adsorbida, como el evidenciado en este estudio, se explica por el balance de cuatro factores que acompañan la atenuación de fuerzas electrostáticas cuando se adicionan electrolitos al sistema: (i) reducción de la atracción superficie-electrolito, (ii) incremento de la competición por sitios de adsorción entre polielectrolitos y cationes monovalentes, (iii) reducción del costo de energía al crear interfases cargadas y (iv) reducción de repulsiones intra- e intercadena. El factor (iv) promueve un incremento en la adsorción (9), mientras que los factores (i) y (ii) promueven una reducción de la adsorción. Una regla simple es que  $\Gamma$  disminuye con la adición de electrolitos (efecto pantalla), cuando la distancia entre las cargas sobre la superficie es mucho mas pequeña que la distancia entre cargas en la cadena del polielectrolito o, en otras palabras, la relación de la carga superficial a la cationicidad del polielectrolito es suficientemente grande.

Como el espesor de la capa adsorbida ( $\delta$ ) usualmente se incrementa al aumentar  $\Gamma$ , se esperaría una reducción en  $\delta$  al ocurrir el fenómeno de desorción. En el sistema considerado, sin embargo, cationes pequeños compiten con los segmentos cargados del polielectrolito para adsorberse en la superficie y por tanto el número de uniones o “anclajes” de la macromolécula sobre la superficie se reduce al aumentar la fuerza iónica y como consecuencia  $\delta$  aumenta. Este fenómeno es acompañado por el desarrollo de “colas” y “lazos” del polielectrolito adsorbido que se extienden a

mayores distancias en la solución y por el “hinchamiento” o incorporación de agua en la capa adsorbida, lo cual explica el incremento en el rango de fuerzas de repulsión con la fuerza iónica.

## 8 Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante el empleo de técnicas espectroscópicas, elipsométricas y de fuerzas superficiales evidencian que la adsorción de polielectrolitos de baja cationicidad sobre superficies de carga opuesta esta limitada por factores estéricos. Estos polielectrolitos se adsorben sobre la superficie sólida con una conformación extendida que es dominada por la presencia de “colas” y “lazos” los cuales inducen fuerzas de repulsión estéricas de largo alcance entre capas adsorbidas.

La configuración del polielectrolito en la capa adsorbida es afectada dramáticamente por la presencia de electrolitos en solución acuosa. El incremento de la fuerza iónica modifica notablemente la cantidad adsorbida, las fuerzas de interacción, el espesor promedio de la capa adsorbida y su índice de refracción. Este fenómeno es consistente con la atenuación de la atracción electrostática entre segmentos del polielectrolito y la superficie sólida el cual promueve el desplazamiento de las macromoléculas adsorbidas hacia el seno de la solución. La desorción del polielectrolito es por tanto acompañada por un incremento en el espesor de la capa adsorbida y del rango de fuerzas de interacción así como también por la incorporación de agua en la capa adsorbida.

## Referencias

- Afshar-Rad, T., Bailey, A.I., Luckham, P.F., Macnaughtan, V. and Chapman, D. 1987, *Colloids Surf.*, 25, 263
- Berg, J.M., Claesson, P.M. and Neuman, R.D. 1993, *J. Colloid Interface Sci.*, 161, 161
- Black, A.P., Birkner, F.B. and Morgan, 1966, J.J., *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 626 .
- Briggs, D. and Seah, M.P. 1983, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Wiley, Chichester
- Claesson, P.M. 1980, Herder, P.C., Eriksson, J.C., Stenius, P. and Pashley, R.M. 1986, *J. Colloid Interface Sci.*, 109, 31.
- Claesson, P.C., Paulson, O.E.H., Blomberg, E. and Burns, Dahlgren, M.A.G., Waltermo, Å., Blomberg, E., Claesson, P.M., Sjöström, L., Åkesson, T. and Jönsson, B. 1993., *J. Phys. Chem.*, 97, 11769
- Claesson, P.M., Dedinaite, A., Blomberg, E. and Sergejev, V.G. 1996, *Ber. Bunsen,ges. Phys. Chem.*, 100, 1008
- Dahlgren, M.A.G., Claesson, P.M. and Audebert, R. 1993, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 8, 62
- Dahlgren, M.A.G. and Claesson, P.M. 1993., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 93, 206
- Dahlgren, M.A.G., *Langmuir*, 10, 1580 1994.
- Dahlgren, M.A.G. and Leermakers, F.A.M. 1995, *Langmuir*, 11, 2996
- Dahlgren, M.A.G., Hollenberg, H.C.M. and Claesson, P.M. 1995, *Langmuir*, 11, 4480
- Dahlgren, M.A.G., *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 181, 654.
- Durand, G., Lafuma, F. and Audebert, R 1988, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 76, 278
- Herder, P.C., Claesson, P.M. and Herder, C.E. 1987, *J. Colloid Interface Sci.*, 119, 155
- Israelachvili, J.N. and Adams, G.E. 1978, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 74, 975
- Kjellin, U.R.M., Claesson, P.M. and Audebert, R., 1997, *J. Colloid Interface Sci.*, 190, 476
- Landgren, M. and Jönsson, B. 1993, *J. Phys. Chem.*, 97, 1656
- Luckham, P.F. and Klein, J. 1984, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80, 865
- Marra, J. and Hair, M.L. 1988., *J. Phys. Chem.*, 92, 6044
- N.L., 1997, *Colloids and Surfaces A*, 123, 341
- Napper, D.H. , 1983, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. Academic Press, London
- Norde, W. and Lyklema, J. 1978, *J. Colloid Interface Sci.*, 66, 277
- Seah, M.P., *Surface Interface Anal.*, 2, 222).
- Shubin, V. and Linse, P., 1995, *J. Phys. Chem.*, 99, 1285
- Wang, T.K. and Audebert, R. 1988, *J. Colloid Interface Sci.*, 121, 32
- Parker, J.L., Christenson, H.K. and Ninham, B.W. 1989, *Rev. Sci. Instrum.*, 60, 3135
- Rojas, O.J., Claesson, P.M., Muller, D. and Neuman, R.D. 1998, *J. Colloid Interface Sci.*, 205, 77
- Rojas, O.J., Claesson, P.M., Ernesston, M. and Neuman, R.D., enviado para publicación.
- Tiberg, F. and Landgren, M. 1993, *Langmuir*, 9, 927.
- de Feijter, J.A., Benjamins, J. and Veer, F.A. 1978., *Biopolymers*, 17, 1759