

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA



COMPORTAMIENTO ELECTROKINÉTICO
DE LOS MINERALES DE ARCILLA



HORACIO ENRIQUE BERGNA

LA PLATA
NO DEL LIBERTADOR GENERAL SAN MARTÍN
1950

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Química y Farmacia

COMPORTAMIENTO ELECTROKINETICO DE LOS
MINERALES DE ARCILLA

Tesis presentada por
Horacio Enrique Bergna
para optar al grado de
Doctor en Química.

1950

Padrino de tesis:
Dr. Pedro J. Carriquiriborde

AGRADECIMIENTOS

A los señores Pedro J. Carriquiribordo, Dr. Quím., y Celestino L. Ruiz, Dr. Quím., director y asesor técnico, respectivamente, del LEMIT y al señor Antonio Arena, Ing. Agr., director del Instituto de Suelos y Agrotecnia de la Nación, que hicieron posible la realización de este trabajo.

A mis amigos, los señores Antonio Garbosky, Ing. Agr., y Pierino F. Langhi, Quím., y al señor Raúl Namelo, Dr. Quím., que me brindaron su valioso aliento.

Al señor C.E. Marshall, Ph. Dr., profesor de Suelos de la Universidad de Missouri y autoridad mundial en la materia y a Academic Press Inc., por haberme permitido usar sus fotografías de modelos de minerales.

ADVERTENCIA

Este trabajo fué realizado al lado del señor Mar-
cos Tschapek, Dr. Quím., investigador extranjero con-
tratado por el Instituto de Suelos de la Nación, a
quien hago llegar mi agradecimiento y respeto por el
interés con que siguió o guió mi labor.

El trabajo de tesis está precedido por una breve
monografía sobre Electrocínética, introducida en la
Parte General y destinada a actualizar conceptos in-
prescindibles a la ubicación del tema.

COMPORTAMIENTO ELECTROKINETICO DE LOS MINERALES DE ARCILLA.

I. Introducción.

II. Parte general.

A. Electrocinética.

1. Definiciones.

2. Fenómenos electrocinéticos.

- a. Electroforesis.
- b. Electrósmosis.
- c. Potencial de flujo.
- d. Potencial de sedimentación.

3. Teorías de la doble capa.

- a. Teoría de la doble capa rígida de Helmholtz.
- b. Teoría de la doble capa difusa de Gouy.
- c. Teoría de Stern.

4. Potencial electrocinético.

- a. Definición.
- b. Explicación gráfica.
- c. Discusión.
- d. Significado en fisicoquímica coloidal.

5. Aplicaciones de los fenómenos electrocinéticos.

B. Estructura cristalina de las arcillas.

1. Estructura de los silicatos.

2. Estructura de las arcillas.

- a. Las unidades fundamentales.
- b. Las láminas silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno.
- c. La estructura de las arcillas.
- d. La estructura cristalográfica de las arcillas y la propiedad de cambio de cationes.
- e. Origen de la doble capa eléctrica en los minerales de arcilla.

III. Parte experimental.

1. Métodos generales.

2. Método microelectroforético.

- Efecto electrosmótico.
- Efecto de la gravedad.
- Efecto de la temperatura.
- Determinación del gradiente de potencial.

3. Técnica experimental.

- a. Aparatos.
- b. Material de estudio
- c. Operaciones.

4. Cálculos.

- a. Fórmula utilizada para el cálculo del potencial zeta.
- b. Discusión de los factores que intervienen en las ecuaciones electrocinéticas.
 - Constante dieléctrica.
 - Coeficiente de viscosidad.
 - Conductibilidad específica.
 - Espesor de la doble capa.
 - Conclusión.
- c. Cálculo de la densidad de carga.

IV. Resultados.

- 1. Valores del potencial zeta en función de pH para los distintos minerales.
- 2. Valor de la densidad superficial de carga para los distintos minerales.

V. Conclusiones.

- Zona homogénea.
- Zona heterogénea.
- Cálculo aproximado de σ con datos experimentales.
- Cálculo aproximado de σ a partir de la capacidad de cambio.
 - .Caolinita.
 - .Montmorillonita.

VI. Sumario.

VII. Referencias bibliográficas.

INTRODUCCION

El estudio y la experimentación previa a la investigación orgánica de la estabilización y drenaje eléctrico de suelos, realizados en el LEMIT durante el período 1947-48 con el asesoramiento del señor Celestino L. Ruiz, Dr. en Qca., y basados en trabajos similares de Rzhanitzie en Rusia y Casagrande y otros en Alemania y Gran Bretaña, demostraron la necesidad de fundamentar los ensayos en una sólida experiencia y cuidadoso conocimiento de la estructura eléctrica y comportamiento electrocinético de la fracción coloidal del suelo, la más importante para el problema en estudio.

Por sus propiedades particulares, la fracción arcillosa concentró entonces, toda la atención en cuanto a la aplicación electrocinética. Si bien en la literatura científica se encontraron abundantes datos de la variación del potencial electrocinético de las arcillas con la naturaleza del ión adsorbido, no se encontraron valores comparados del potencial electrocinético de los distintos minerales de arcilla. Radicada la discusión en el campo de la especulación científica, el autor planteó la posibilidad de que los distintos minerales de arcilla diesen valores diferenciales y aún distintivos de potencial zeta. Esta hipótesis se basaba desde el punto de vista práctico en la estabilidad eléctrica distinta de los minerales en suspensión, aún teniendo en cuenta su granulometría particular. Desde el punto de vista teórico se asociaron más tarde las razones que determinan las diferentes capacidades de cambio de las arcillas como determinantes del origen de la doble capa en la superficie de los minerales de arcilla.

Planteada la hipótesis al señor Antonio Arena, Ing. Agr., y al señor Marcos Tschapek, Dr. Qca., el primero facilitó las muestras tipo sobre las cuales se experimentó, y alentó con clara intuición a la realización del trabajo. El segundo orientó y dirigió en la teoría y práctica electrocinética y fué una continua fuente de consulta y de concepciones novedosas. Su dirección fué vital en el esclarecimiento de la hipótesis planteada por el autor sobre el comportamiento electrocinético de los minerales de arcilla.

Durante todo el proceso de especulación teórica y práctica el autor contó con el aliento firme y apoyo benévolo del señor Pedro J. Carrquiriborde, Dr. Qca., Director del LEMIT, como también con la crítica

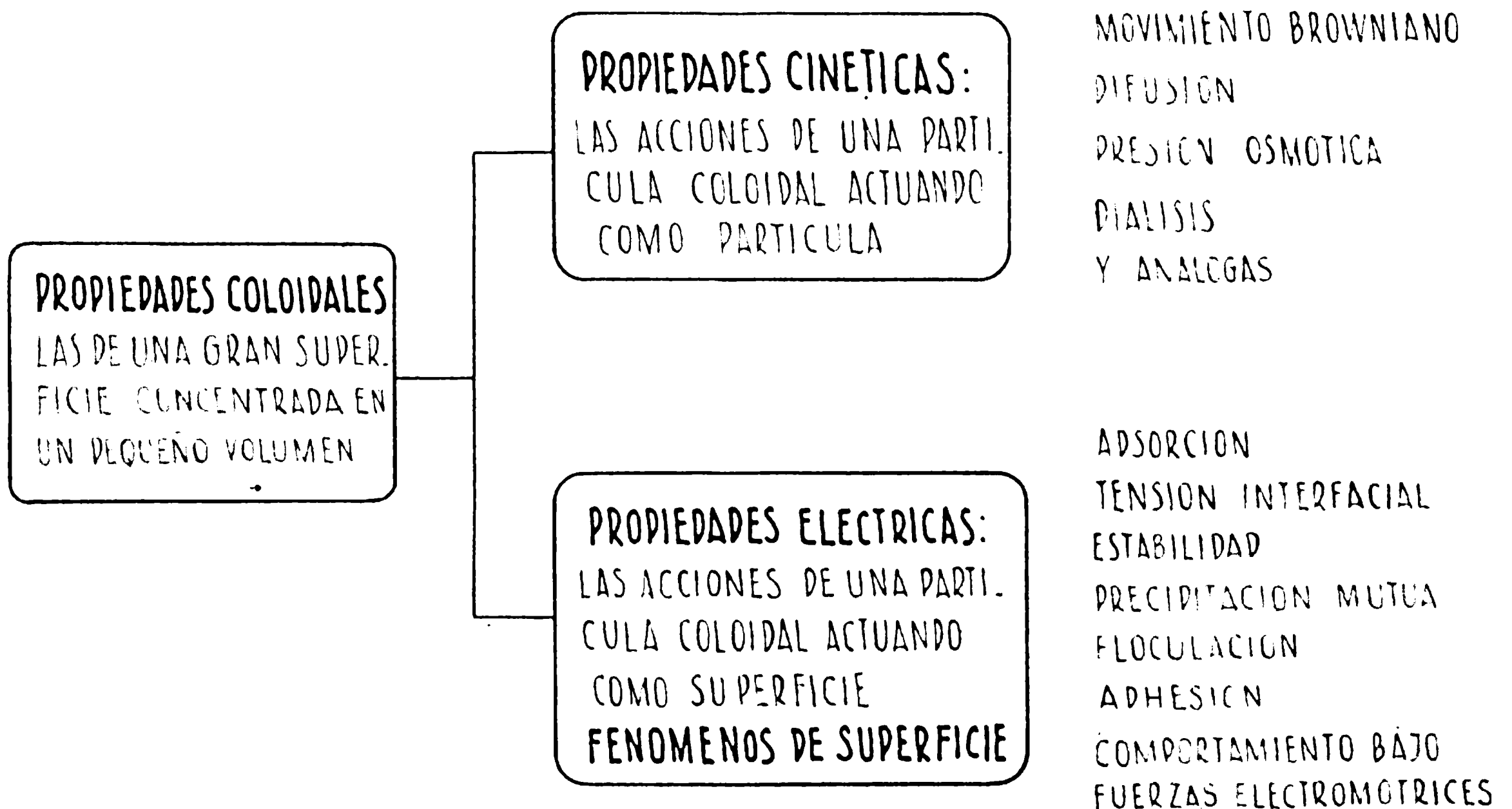
aguda y el punto de vista siempre original del señor Celestino L.Ruiz.

PARTE GENERALA. Electrocinética.1.- Definiciones.

Se puede decir con Horwitz (67) que a la química coloidal le interesa el estudio de la materia en un estado de subdivisión mayor que el molecular pero menor que el de las partículas en fina suspensión (X).

Las propiedades coloidales son las de una superficie muy grande concentrada en un pequeño volumen. Las fuerzas que juegan el rol más importante en este dominio son esencialmente cinéticas y eléctricas en naturaleza. Horwitz agrega: las acciones de una partícula coloidal como partícula son cinéticas; sus acciones como superficie son eléctricas.

Las propiedades cinéticas de los coloides son el movimiento browniano, la difusión, la presión osmótica, diálisis etc. Las propiedades eléctricas incluyen en esencia, la adsorción, tensión interfacial, estabilidad, precipitación mutua, floculación, adhesión y el comportamiento de sistemas coloidales bajo la influencia de fuerzas electromotrices.



(X) "Como resultado de la localización intermedia del estado coloidal entre las dispersiones macro y microscópicas y los sistemas analítica-

(Continuación de la nota (X) de la página 3)

mente dispersos (electrolitos), encontramos dos escuelas en los primeros tiempos del estudio de los fenómenos coloidales. C. Barus y E. A. Schneider, G. Bredig, etc. que consideraban los coloides como suspensiones de materia extremadamente triturada, trataron de explicar los fenómenos coloidales trasponiendo simplemente las propiedades físicas de las suspensiones gruesas a los coloides. Por otro lado, los exponentes de la teoría química, como J. Duclaux y Wo. Pauli, aplicaron las leyes de los electrolitos analíticamente dispersos a los sistemas coloidales. Ello consideraron a la partícula coloidal capaz, ya sea de disociarse y actuar como un verdadero electrolito o bien de no disociarse.

La posición intermedia de las soluciones coloidales entre las dispersiones gruesas y las analíticas, si se la mira desde el punto de vista general de Wo. Ostwald, necesita que el observador se sobreponga a las peculiaridades salientes de los dos estados previamente mencionados al estudiar la escala coloidal. Sin embargo es fácil explicarse así por qué es posible un conocimiento satisfactorio de la electrocinética de los sistemas coloidales sólo mediante una adecuada combinación de los dos conceptos". E. A. Hauser, *Colloidal Phen.*, la. Edición, 1939, pág. 91.

Freundlich (50) llama fenómenos electro-capilares a todos aquellos en que los cambios eléctricos están asociados con cambios en la extensión y tensión de una superficie de separación entre dos fases. Las condiciones eléctricas en una superficie de separación son en muchos casos, especialmente para sólidos en contacto con líquidos, de naturaleza tal que las influencias capilares no tienen importancia. Esto se cumple por ejemplo, para los procesos de electrodos incluidos en la teoría de Harnst. Hay, en cambio, otros procesos en los cuales las influencias capilares como adsorción, etc., juegan un papel evidente. A estos procesos los denominó Freundlich fenómenos electrocinéticos.

FENOMENOS ELECTRO-CAPILARES
 CAMBIOS ELECTRICOS ASOCIADOS
 CON CAMBIOS EN LA EXTENSION
 O TENSION DE UNA SUPERFICIE DE
 SEPARACION DE DOS FASES

CONDICIONES ELECTRICAS EN LA SUPERFICIE
 DE SEPARACION TALES QUE LAS INFLUENCIAS
 CAPILARES NO TIENEN IMPORTANCIA
 EJEMPLO: PROCESOS ELECTRODICOS
 POTENCIAL ELECTROTERMO DINAMICO

PROCESOS EN LOS CUALES LAS INFLUEN-
 CIAS CAPILARES (ADSORCION, ETC)
 JUEGAN UN PAPEL EVIDENTE
 EJEMPLO: FENOMENOS ELECTROKINETICOS
 POTENCIAL ELECTROKINETICO

Los fenómenos electrocinéticos se caracterizan por el desplazamiento mecánico de una fase a lo largo de otra, acompañado por una fuerza electromotriz simultánea. Una fase debe ser líquida, la otra es generalmente sólida.

Freundlich, loc. cit., muestra con el siguiente esquema los procesos posibles de este tipo.

FENOMENOS ELECTROKINETICOS. CORRIENTE ELECTRICA ASOCIADA CON MOVIMIENTO DE UNA FASE RESPECTO A OTRA A LO LARGO DEL LIMITE DE SEPARACION

I) UNA F.E.M. PRODUCE MOVIMIENTO

1) DEL LIQUIDO CONTRA LA SUPERFICIE DEL SOLIDO ELECTROSMOSIS

2) DE PARTICULAS SOLIDAS CONTRA UN LIQUIDO ELECTROFORESIS

II) UN MOVIMIENTO CAUSADO EXTERNAMENTE PRODUCE UNA F.E.M.

1) EL LIQUIDO SE MUEVE RESPECTO A LA SUPERFICIE SOLIDA: POTENCIAL DE FLUJO

2) LAS PARTICULAS SOLIDAS SE MUEVEN RESPECTO AL LIQUIDO: POTENCIAL DE SEDIMENTACION

2.- Fenómenos electrocinéticos.

a) Electroforesis. Es el fenómeno de migración de partículas coloidales a través del medio de dispersión, debido a una fuerza electromotriz aplicada. Queda esquematizado en la fig.1.

Sin embargo es preciso hacer notar que las partículas móviles no poseen en realidad carga eléctrica libre: son por sí mismas eléctricamente neutras, puesto que las cargas de la capa positiva y negativa de la doble capa que se forma rodeándolas, son iguales. El desplazamiento de las partículas en el interior del campo de fuerzas creado por la diferencia de potencial exterior obedece a las propiedades específicas de las dos capas, una interna y adherida, y la otra externa, de signo opuesto y móvil. Como la capa externa es móvil se establece un estado análogo al de la figura citada. La capa interna, que es negativa, se desplaza hacia el polo positivo y reproduce su estado inicial por la distribución a que induce a los iones de las zonas sucesivas que atraviesa. Mientras tanto, la atmósfera iónica dejada atrás se redistribuye en forma homogénea en la solución.

b) Electrosmosis. Se llama así al pasaje de líquido a través de un capilar o una red de capilares de una masa coloidal bajo la acción de una fuerza electromotriz aplicada. La fig. 2 es un esquema del fenómeno en un capilar.

La capa positivamente cargada que se desplaza a lo largo de la capa rígida negativa, arrastra al resto del líquido dentro del seno del capilar por las fuerzas de fricción. La línea punteada indica la separación entre la capa rígida, interior, y la capa difusa, exterior.

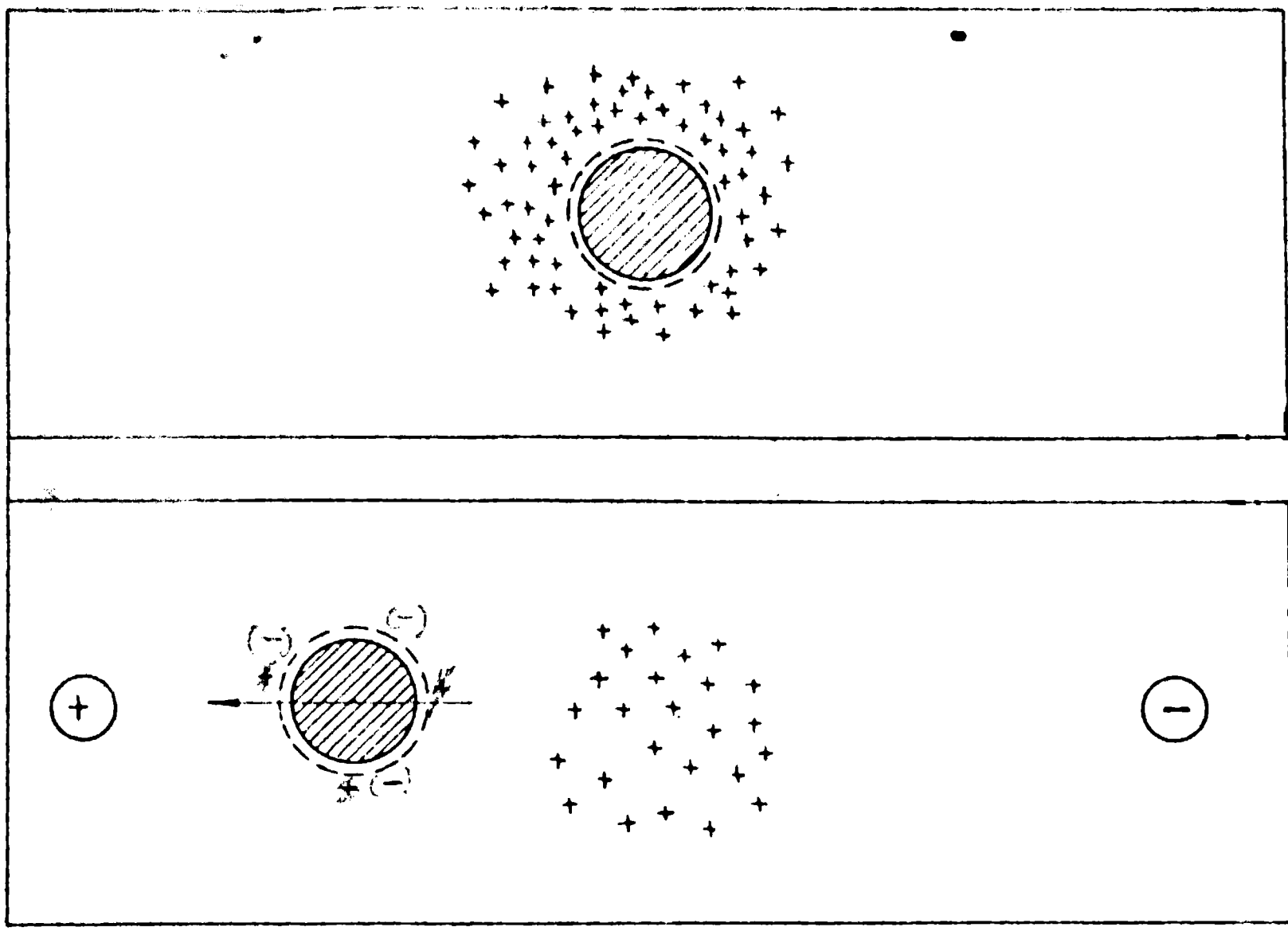


Fig.1. El esquema muestra una partícula coloidal cargada, suspendida en un medio dispersante. Arriba está rodeada de una nube iónica. Abajo aparece desplazada respecto a la nube iónica por acción de una f.e.m. impuesta. Los círculos con signos representan los polos.

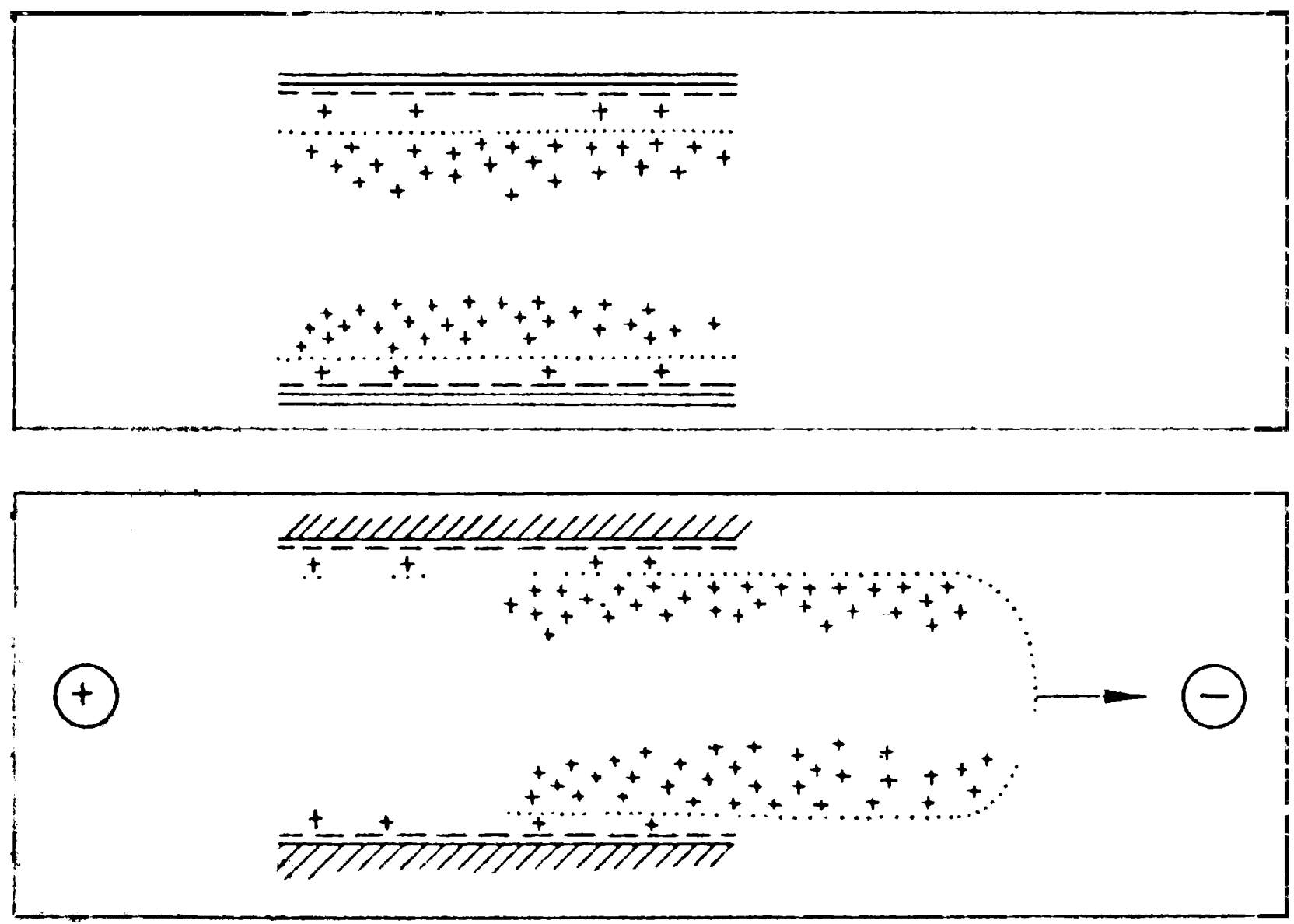


Fig.2. El esquema muestra el fenómeno que se produce en el líquido de un capilar por acción de una f.e.m.

c) Potencial de flujo. Forzando un líquido a través de un capilar o red de capilares se produce una caída de potencial entre los extremos de los capilares. La fuerza electromotriz así inducida se llama potencial de flujo.

El mecanismo del potencial de flujo lo explica Abramson (6) de la siguiente manera: el flujo de líquido altera la atmósfera iónica adherida a la pared y tiende a trasladar los iones alejándolos tangencialmente de sus cargas opuestas de la pared. Esto origina una distribución asimétrica de carga, y por ello se establece un potencial en la dirección que tiende a compensar el desequilibrio eléctrico.

d) Potencial de sedimentación. Se llama así a la fuerza electromotriz que se establece cuando se dejan caer partículas coloidales a través de un líquido. Este fenómeno se conoce también con el nombre de efecto Dorn.

Corolario. La observación de estos fenómenos indica claramente la estrecha relación que los une. En la electroforesis una f.e.m. aplicada provoca la migración de partículas. En el efecto Dorn la migración de partículas establece una f.e.m.

En la electrósmosis una f.e.m. aplicada provoca un desplazamiento de líquido. En el potencial de flujo un desplazamiento de líquido establece una fuerza electromotriz.

En la electroforesis la f.e.m. aplicada produce el desplazamiento de la fase sólida con respecto a la fase líquida. En la electrósmosis la f.e.m. aplicada produce el desplazamiento de la fase líquida con respecto a la fase sólida. En un fenómeno se desplaza la capa rígida con respecto a la capa difusa, en el otro ocurre a la inversa.

En el efecto Dorn el movimiento de la fase sólida engendra una fuerza electromotriz. En el potencial de flujo es el movimiento de la fase líquida el que establece la f.e.m.

Estas observaciones bastan para inducir a estudiar estos fenómenos en conjunto y atribuir su origen a una causa común.

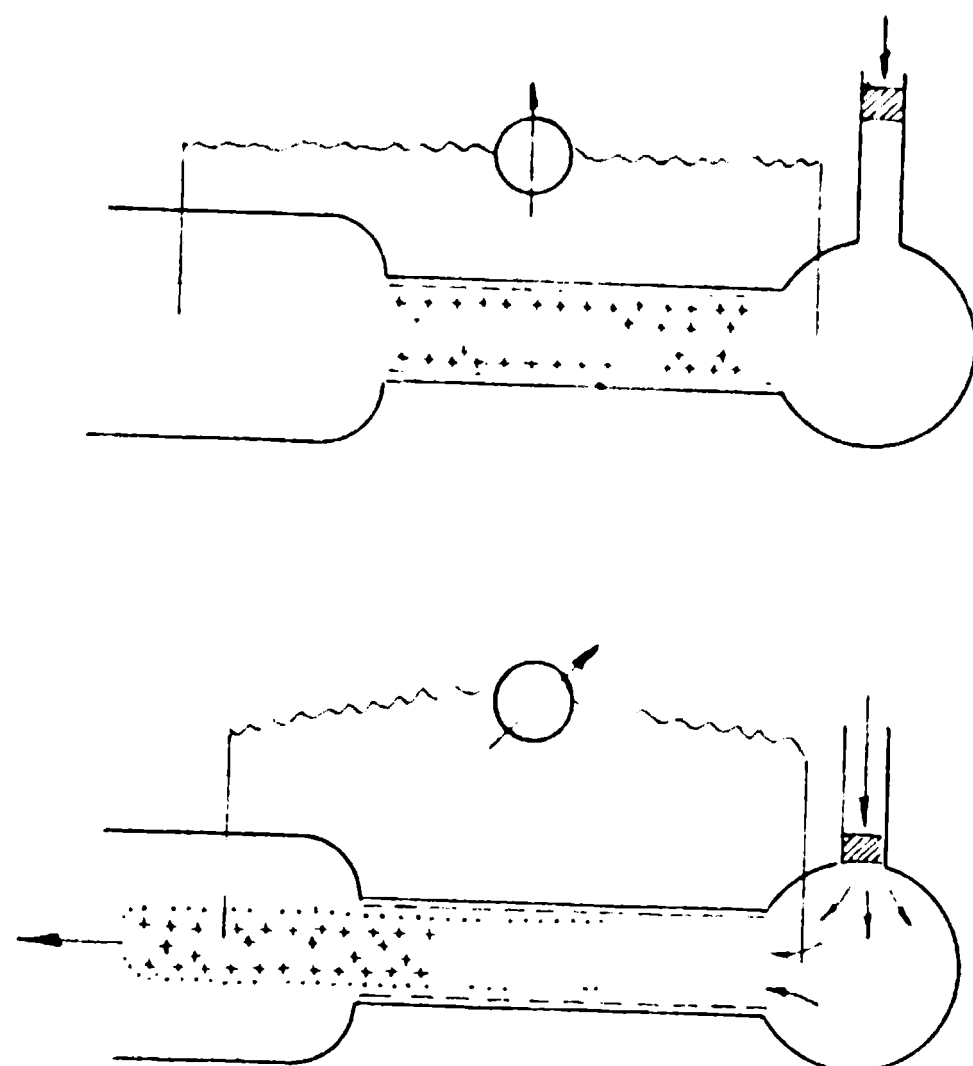


Fig.3. Representación esquemática del fenómeno de potencial de flujo.

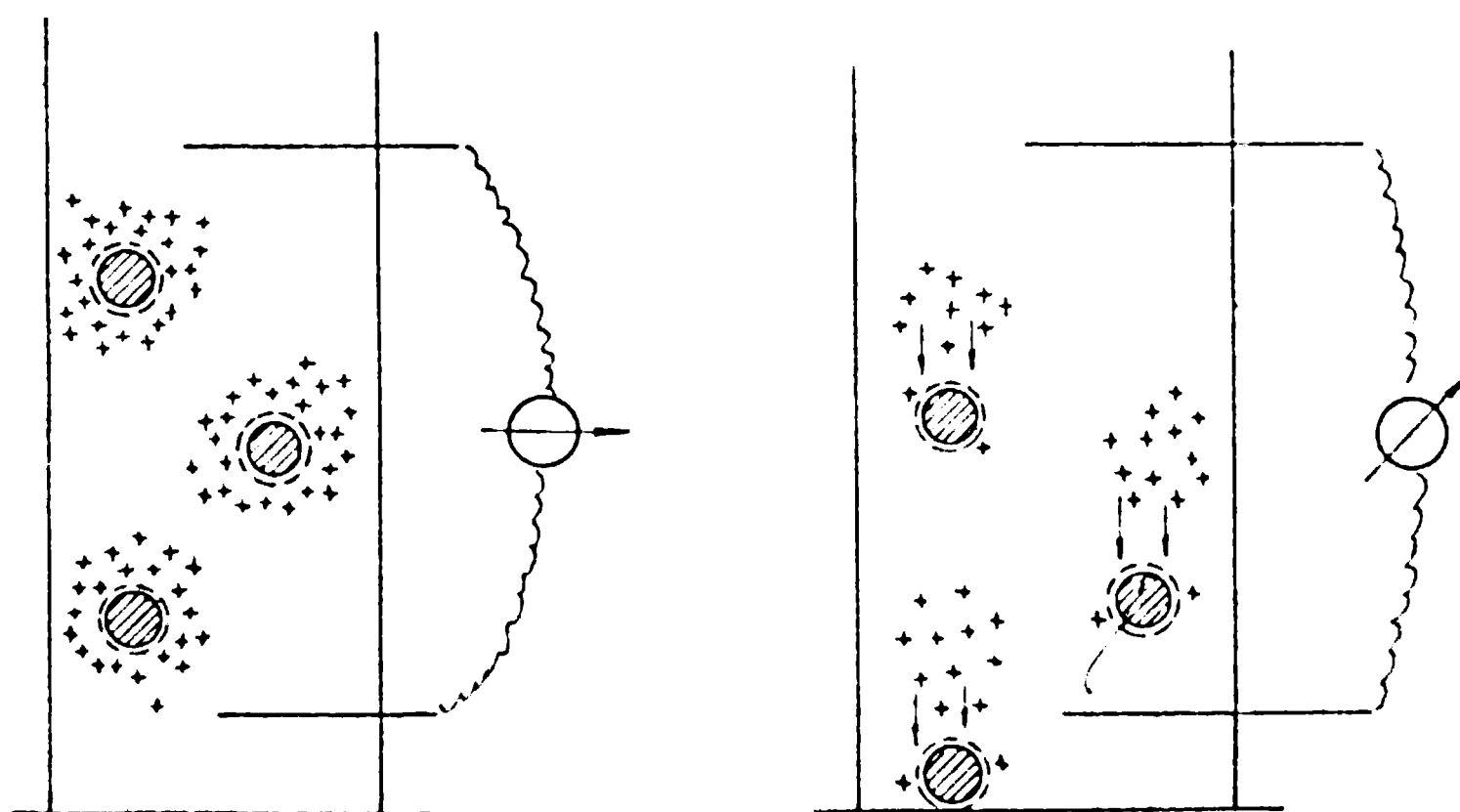


Fig.4. Representación esquemática del fenómeno de potencial de sedimentación en una probeta.

3.- Teorías de la doble capa.

La teoría de los fenómenos electrocinéticos fué surgiendo como explicación de ciertos hechos experimentales observados que fueron vinculados por distintos investigadores. El desenvolvimiento histórico de esta labor experimental se puede encontrar en el trabajo de Hortwitz, loc. cit., o en la obra de Gortner (55) y queda resumido en el cuadro I. Abramson ha desarrollado en detalle tanto el aspecto histórico como el de la deducción de las ecuaciones matemáticas y el de la aplicación de la técnica electrocinética a una gran variedad de problemas (5).

CUADRO I. Desarrollo histórico de las observaciones experimentales que condujeron a la elaboración de la teoría electrocinética.

1808 - REUSS: primera electrósmosis con cuarzo y agua en un tubo U con una pila rudimentaria. Primera electroforesis con arcilla y agua. Las experiencias se realizaron con el deseo de repetir o modificar los experimentos de Nicholson y Carlisle, 1800, sobre descomposición del agua por la corriente eléctrica.

1816 - PORRET: estudió el fenómeno usando también membranas animales.

1830 - BECQUEREL: observó transporte de partículas de arcillas en un campo eléctrico.

ARMSTRONG - DANIEL - FARADAY - DUBOIS - REYMOND - HEIDENHAIN - JORGENSEN: realizaron distintas observaciones electroforéticas.

1846 - NAPIER: demostró que los ácidos y las sales disminuyen el transporte de agua por electrósmosis.

1852 - WIEDEMANN: primera experimentación cuantitativa. Probó que la cantidad de líquido transportado a través de un diafragma poroso era proporcional a la corriente pero independiente del área o espesor de la lámina.

1859 - QUINCKE: primera observación del potencial de flujo. Quincke extendió las observaciones de Wiedemann a este fenómeno.

1878 - DORN: primera observación del potencial de sedimentación dejando caer libremente bolitas de vidrio y arena entre electrodos de platino.

Los cuatro fenómenos electrocinéticos descriptos muestran que los sistemas coloidales se comportan como si las capas límites o las superficies interfaciales poseyesen una carga eléctrica, o, en otras palabras, como si existiese un potencial eléctrico en la interfase.

Aparentemente fué Quincke (109) quién sugirió por vez primera la idea de una doble capa eléctrica. Para explicar los fenómenos elec-

trocínóticos que él observó, desarrolló una teoría que admitía la existencia de una carga de un signo en la pared del capilar y otra de carga opuesta en el líquido que baña la pared del capilar.

a. Teoría de la doble capa rígida de Helmholtz.

Pero fué Helmholtz (63) el primero que trató las propiedades de la doble capa de Quincke desde un punto de vista matemático combinando las leyes de la hidrostática con las de la electrostática. Helmholtz desarrolló la teoría de la doble capa basándose en la de los condensadores.

En su desarrollo, Helmholtz fundamentó ciertas suposiciones, habiendo que hacer notar que tanto las ideas de éste como las de Quincke aparecieron antes que la teoría de disociación de Arrhenius. Las suposiciones en que se basa la teoría de la doble capa rígida son resumidas por Horwitz de la manera siguiente:

1. El líquido está opuestamente cargado a la pared rígida, formando a lo largo de la misma, una doble capa eléctrica.

2. El espesor de la doble capa es extremadamente pequeño pero no despreciable, de dimensiones moleculares.

3. La capa de moléculas de agua en contacto con la pared no es movible denominándose la capa rígida. Está fijada a la pared indiferente a la fuerza mecánica impresa: no sufre deslizamientos. El resto de las moléculas en el seno del líquido, cerca de la pared y en la doble capa, la capa fuertemente adsorbida, es movible y está sujeta a las leyes ordinarias de fricción de los líquidos normales.

4. Sólo puede haber flujo laminar en el líquido.

5. La diferencia de potencial externa se sobrepone simplemente a la diferencia de potencial en la doble capa.

6. La pared es un aislante y el líquido un conductor electrolítico.

Según Hauser (58), este concepto de una carga compensante localizada en el líquido inmediatamente en contacto con la partícula, explica por qué un sol coloidal como un todo, no es un sistema eléctricamente cargado y por qué la partícula individual no se puede considerar como estando estáticamente cargada. "La cataforesis se puede explicar (en la teoría de Helmholtz) como un despojo de la parte movible de la doble capa. De tal modo la partícula pierde su neutralidad eléctrica y

comienza a migrar a uno de los polos". Sin embargo según Tschapek (133), si la doble capa eléctrica estuviera comprimida en el sentido de Helmholtz, el potencial ζ (vide infra) no aparecería porque la capa del agua se deslizaría fuera de la capa exterior de los iones.

El desarrollo matemático de Helmholtz conduce, teniendo en cuenta suposiciones que él no contempló, al siguiente valor para el potencial eléctrico a través de la doble capa:

$$\psi = \frac{4 \sigma \delta}{D}$$

donde:

- ψ = potencial eléctrico a través de la doble capa.
- δ = espesor medio de la doble capa
- σ = densidad superficial de carga de la parte sólida.
- D = constante dieléctrica del medio existente entre las dos capas.

Como se verá más adelante, Debye y Hückel; Henry, Abramson y Michaelis, Mooney y Mc Taggart discutieron esta ecuación introduciendo modificaciones para determinados casos.

Según Glasstone (53), el desarrollo matemático original de Helmholtz, es algo complicado. Lamb (78), von Smoluchowski (117), Perrin (103) y otros lo modificaron sin cambiar seriamente los resultados finales. El razonamiento de Smoluchowski se puede consultar en la obra de Abramson, Moyer y Gorin (6) y el de Perrin en el tratado de Freundlich (50).

Un esquema de la doble capa según Helmholtz se puede ver en la fig.6.

b. Teoría de la doble capa difusa de Gouy.

La idea de una doble capa de mayor espesor se debe a Billiter (13), quién habló de una disociación de la doble capa. Pero fué Gouy (57) y más tarde Chapman (39) quienes desarrollaron ampliamente la teoría de una doble capa difusa basados en las ideas modernas de Debye y Hückel sobre electrolitos. Debye y Hückel (40) dieron una deducción más sencilla de las ecuaciones que fundamentan esta teoría. Las más importantes contribuciones experimentales se deben a H.Freundlich, por lo que se conoce a esta teoría como teoría de Gouy, o de Gouy-Chapman o de Gouy-Freundlich.

Gouy consideró que los iones de la doble capa están sujetos a dos clases de fuerzas: las fuerzas electrostáticas que emanan de la superficie del adsorbente y tienden a acumularlos en la interfase, y la del movimiento cinético que tienden a restablecer la condición original de distribución uniforme de los iones positivos y negativos. La tendencia a la difusión tiene poco efecto sobre la parte rígida de la doble capa puesto que las fuerzas eléctricas de adsorción son muy grandes. Pero su efecto es apreciable en el resto de la doble capa originando una distribución de los cationes de acuerdo a la función de Boltzmann, de una manera análoga a la distribución de las moléculas de aire en la atmósfera, donde se oponen las fuerzas de difusión y las de gravitación (67). El resultado de estas acciones en la interfase es una atmósfera de iones de intensidad decreciente a la que se llama doble capa difusa o atmósfera iónica. El esquema de la doble capa según Gouy se puede ver en la fig.6.

Verwey y Overbeek (139) explican el razonamiento de Debye y Hückel aclarando que el cálculo de la distribución media de cargas y el correspondiente potencial eléctrico se ha hecho en base a un número de suposiciones simplistas, una de las cuales es que los iones son puntos cargados de dimensiones despreciables.

Las ecuaciones fundamentales de la teoría de Gouy se obtienen a partir de la ecuación de Poisson y el teorema de Boltzmann. En cada punto de la capa difusa:

$$\nabla \psi = - \frac{4 \pi \rho}{D}$$

donde:

$$\nabla = \text{operador de Laplace} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

ρ = densidad de carga en volumen

ψ = potencial eléctrico

D = constante dieléctrica del medio.

En el caso de una carga superficial negativa, la capa difusa está formada por un exceso de iones positivos, que son los atraídos por la pared de la partícula, mientras que los negativos son repelidos por la misma.

El efecto de estas fuerzas eléctricas está balanceado por el mo-

vimiento cinético de los iones que da a la capa líquida su extensión espacial (capa difusa). En el razonamiento de Debye y Hückel, se hace la suposición de que la concentración media de estos iones en un punto dado se puede calcular a partir del valor medio del potencial eléctrico en el mismo punto con la ayuda del teorema de Boltzmann:

$$n_- = n_0 e^{-\frac{v^- e \psi}{kT}}$$

$$n_+ = n_0 e^{-\frac{v^+ e \psi}{kT}}$$

donde:

n = número de iones por cm^3 lejos de la superficie, donde $\psi = 0$.

n_- y n_+ = concentración media de iones negativos y positivos en un punto dado.

e = carga elemental.

v^+ y v^- = valencias de los iones positivo y negativo.

k = constante de Boltzmann.

T = temperatura absoluta.

En base a la ecuación de Poisson y el teorema de Boltzmann se llega a la expresión

$$(3) \quad \nabla^2 \psi = \frac{8 \pi n v e}{D} \text{Senh} \frac{v e \psi}{kT}$$

Para valores pequeños de esta ecuación se simplifica a:

$$\nabla^2 \psi = \frac{8 \pi n v^2 e^2}{D k T} \psi = \kappa^2 \psi$$

donde:

$$\kappa^2 = \frac{8 \pi n e^2 v^2}{D k T}$$

Las ecuaciones 3 y 4 constituyen el punto de partida en la teoría de Debye y Hückel para electrolitos fuertes. Dan el potencial eléctrico en cualquier punto de la atmósfera iónica que rodea a un ión. Sobre la ecuación (3) fundamentan Verwey y Overbeek la explicación de la teoría de la doble capa de Gouy para partículas de superficie lisa y obtienen la ecuación fundamental:

$$e^{y/2} = \frac{e^{z/2} + 1 + (e^{z/2} - 1) e^{-\xi}}{e^{z/2} + 1 - (e^{z/2} - 1) e^{\xi}}$$

donde:

$$y = \frac{v_0 \psi}{kT}$$

$$z = \frac{v_0 \psi_0}{kT}$$

ψ_0 = potencial eléctrico en la superficie de la partícula sólida.

$$\xi = \kappa \cdot x$$

La ecuación (5) da el potencial eléctrico en la solución como función de la distancia desde la superficie plana. Aunque parece complicada, tiene una forma exponencial simple, cayendo el potencial desde $\psi = \psi_0$, en la superficie, a $\psi = 0$ para $x = \infty$.

Esta ecuación admite simplificaciones para casos simples de los cuales se citará el caso en que $Z \ll 1$. A temperatura ambiente, en solución acuosa, es el caso idéntico a $v_0 \psi_0 < 25$ milivoltios.

En este caso

$$y = z \cdot e^{-\xi}$$

es decir:

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-\kappa \cdot x}$$

Expresión que indica que el potencial en la doble capa cae exponencialmente y que ha caído a $1/e$ de su valor original en el límite rígido de la doble capa, para valores tan bajos de z .

La obra de Verwey y Overbeek, loc.cit., contiene dos gráficos muy interesantes. En el primero (fig.1, pág.28) se da la influencia de la valencia y de la concentración de electrolitos sobre el potencial eléctrico de la capa difusa de una doble capa electroquímica de acuerdo a la teoría de Gouy-Chapman. En el segundo (fig.2, pág.31) se aclara la cuestión de la distribución de las cargas, dando el potencial eléctrico y las concentraciones locales de iones positivos y negativos en la vecindad de una superficie cargada positivamente, para un dado potencial de la doble capa.

En cuanto a la carga total de la doble capa, es decir la carga de la superficie de la partícula por cm^2 o bien la carga de un cm^2 de capa difusa con signo opuesto, se puede obtener directamente de la función potencial. Con este fin se hace uso de la expresión general:

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \epsilon \cdot dx = \frac{D}{4\pi} \int_0^{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} \cdot dx = - \frac{D}{4\pi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}$$

llegándose a la ecuación:

$$(6) \quad \sigma = \sqrt{\frac{2 D n k T}{\pi}} \cdot \text{Senh} \frac{v e \psi_0}{k T}$$

que para pequeños valores de $\frac{v e \psi_0}{k T}$ se simplifica a:

$$\sigma = \sqrt{\frac{n D}{2 k T}} \cdot v e \psi_0$$

Por último queda por recalcar que sobre la base de esta teoría, la distancia entre las capas de Helmholtz opuestamente cargadas es la distancia entre la capa rígida y el centro eléctrico de gravedad de la capa difusa externa. Esta es la distancia a la cual se debe colocar una capa infinitamente delgada de iones que tienen una carga total igual a la de la capa externa de Helmholtz, para que ejerzan la misma fuerza eléctrica que con la distribución real. Gouy dedujo la fórmula siguiente para esta distancia que sirve como índice de la distribución de la capa externa:

$$\delta = \sqrt{\frac{D k T}{4 \pi N e^2 (v_1 + v_2) c_1 v_1}}$$

donde:

v_1 y v_2 = valencia del anión y del catión.

c_1 y c_2 = concentración iónica del anión y del catión en moles por cm^3 .

Para un electrolito univalente a 18° C, Gouy calculó la relación entre la concentración y δ :

Conc.molar	δ en $m\mu$
0,1	0,96
0,001	9,6
agua pura	1010,0

Esto muestra que un aumento en la concentración electrolítica, disminuye el espesor de la capa difusa. Con agua pura se extiende en el seno del líquido a una considerable distancia. A medida que la concentración del electrolito se aumenta, la capa difusa es prensada contra la otra capa, reduciendo el potencial electrocinético (vide infra) sin que sea necesario que cambie el potencial electrotermodinámico. Esto puede ocurrir en un grado tal que se puede llegar a una doble capa del tipo de la de Helmholtz o sea que la doble capa se aplasta completamente.

c. Teoría de Stern.

La teoría de Gouy falla al tratar de interpretar la variación del potencial electrocinético con cambios de la concentración de electrolitos, lo que se puede ver en las conocidas curvas potencial electrocinético-concentración de electrolitos (ζ -c) debidas a Freundlich. Esta teoría no predice la relación que existe entre la distancia a través de la doble capa y la concentración de electrolitos de distinta valencia. No menciona además la facultad de adsorción de iones, que es de la mayor importancia para el fenómeno de floculación, y da un valor mucho más alto que el real para la capacidad de la doble capa (67).

Es para explicar estos hechos que Stern (121) combinó la doble capa de Helmholtz con la capa difusa de Gouy como se verá más abajo.

El defecto de la teoría de Gouy es principalmente una consecuencia del desprecio de las dimensiones finitas de los iones. En soluciones diluidas, donde la extensión de la capa difusa es considerable, se puede despreciar aquel valor en cierto grado, pero en soluciones más concentradas en electrolitos la concepción debida a las ecua-

ciones de Gouy se hace incorrecta en detalles esenciales. Verwey y Overbeek, loc.cit., dan este ejemplo: si el potencial de la doble capa tiene un valor alto, como 300 mV, resulta claro que para una solución 10^{-3} N ($v = 1$) existirían dificultades. De acuerdo a la ecuación (2), se encontraría, en este caso que la concentración de contra-iones ("gegenionen") cerca de la superficie estaría dada por $c_- = c_+ e^{v\psi_0/kT} = 10^{-3} \cdot e^{12} = 160$ normal, que resulta evidentemente una concentración absurdamente alta en vista de las dimensiones finitas de los iones.

La dificultad se origina, como es obvio, de la suposición de que los iones son puntos cargados y se pueden aproximar a la carga superficial sin ningún límite. La teoría se hará, por lo tanto, insuficiente, tan pronto como una considerable parte de la carga difusa esté dentro de una distancia de $5 \cdot 10^{-8}$ cm, más o menos, de la superficie.

Por estas razones Stern alteró el modelo derivado de la teoría de la doble capa para una pared sólida dividiendo la carga del líquido en dos partes. Una parte se la considera constituida por una capa de iones adsorbida a la pared, y está representada en la teoría por una carga superficial concentrada en un plano a una distancia pequeña δ desde la carga superficial de la pared. Esta distancia δ se la supone del orden de varias veces 10^{-8} cm. La segunda parte de la carga del líquido se considera difusa como en la anterior teoría, extendiéndose desde el plano $x = \delta$ al infinito. El descenso del potencial eléctrico en una doble capa de acuerdo a este modelo fué representado por Stern en un esquema como el de la figura 5. Entre $x = 0$ (carga de la superficie de la pared) y $x = \delta$ (capa adsorbida), el potencial eléctrico decrece linealmente, como en el dieléctrico de un condensador plano. De acuerdo a Verwey y Overbeek ζ tal vez no sea idéntico a ψ_δ (ver figura 5), pero naturalmente se acerca mucho más a ψ_δ que a ψ_0 . ζ sería idéntico a ψ_δ si el plano de corte en los fenómenos electrocinéticos coincidiese exactamente con la primera capa de iones adsorbidos.

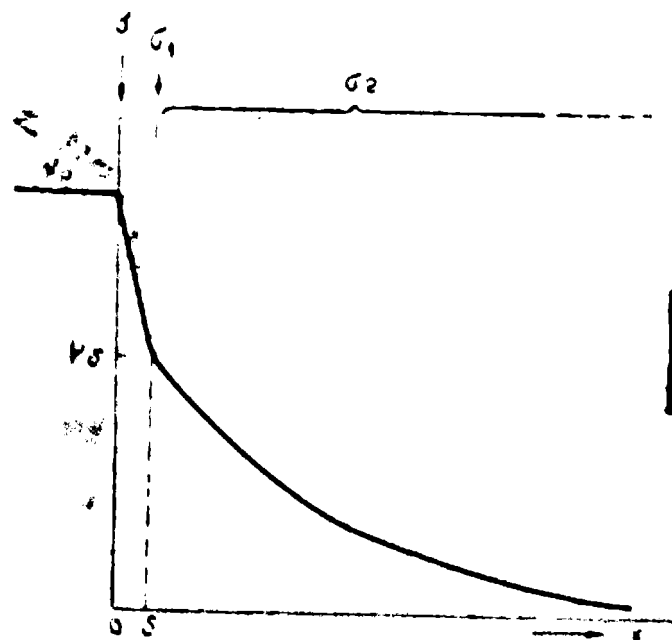


Fig. 5

Suponiendo que una doble capa como la de Stern existiese a la temperatura del cero absoluto, la carga del líquido se encontraría enteramente en la capa adsorbida. En este caso sería correcta la teoría de Helmholtz: todos los iones negativos, por ejemplo, estarían ordenados en oposición a todos los iones positivos, y la caída de potencial se produciría enteramente dentro de la doble capa simple. A temperaturas mayores una parte considerable de los contra-iones adsorbidos se "evaporarían" de la pared como consecuencia del movimiento térmico, y formarían una capa difusa en la solución. Los iones que permaneciesen en la interfase quedarían ordenados como en la doble capa de Helmholtz, pero, en vez de ser eléctricamente neutra, esta doble capa tendría un exceso de cargas positivas para el ejemplo apuntado, que serían neutralizadas por la parte difusa de la capa externa.

Para explicar la electroneutralidad de la solución coloidal la suma de las cargas de la pared del sólido debe igualar la suma del exceso de cargas del signo opuesto de la capa líquida. Si σ es la densidad superficial de carga, se tiene:

$$\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_0 = 0$$

donde:

σ_0 = densidad de carga de la capa sólida.

σ_1 = densidad de carga de la capa iónica adsorbida.

σ_2 = densidad de carga de la capa difusa.

La parte fija de la doble capa está representada por las cargas $\sigma_0 + \sigma_1$, mientras que las cargas de la parte móvil de la doble capa están representadas por σ_2 . Stern supone que sólo actúan fuerzas electrostáticas y térmicas sobre las cargas de la parte móvil de la doble capa, pero sobre la parte fija actúan también fuerzas de adsorción específica.

Para σ_1 , Stern obtuvo un valor

$$\sigma_1 = FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{-F\psi_0}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{+F\psi_0}{RT}}} \right)$$

donde:

F = Faraday.

Z = número máximo de iones que pueden ser adsorbidos en un cm² de superficie.

ψ_{\pm} = potencial de adsorción química específica por mol, de los iones adsorbidos a la pared.

c = fracción molar del electrolito.

R = constante general.

T = temperatura absoluta.

Para σ_2 , Stern dió:

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{D \cdot R \cdot T \cdot c}{2 \cdot \pi \cdot 18}} \left(e^{\frac{F \psi_0}{2RT}} - e^{-\frac{F \psi_0}{2RT}} \right)$$

que es del mismo tipo que la ecuación de Gouy para la capa difusa.

La carga superficial de la pared es:

$$\sigma_0 = \frac{D^{\dagger}}{4} (\psi_0 - \psi_0)$$

donde:

D^{\dagger} = constante dieléctrica en el medio del condensador de dimensiones atómicas entre la pared y la capa adsorbida, probablemente diferente de la constante dieléctrica D del solvente.

La capacidad del condensador molecular, $K = \frac{D^{\dagger}}{4 \pi \delta} \sim 10^7$ cm, se puede calcular como lo hizo Gouy por medio de curvas electrocapilares.

En lo demás, dado ψ_0 se puede calcular σ_0 , σ_1 , σ_2 , y ψ_0 combinando las ecuaciones anteriores.

Stern, por una adecuada sustitución, une las cuatro ecuaciones en:

$$k_D(\psi - \psi_0) = FZ \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{F\psi_0}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{F\psi_0}{RT}}} + \sqrt{\frac{DRT}{2 \cdot 18}} \left(e^{\frac{F\psi}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi}{2RT}} \right)$$

Según Horwitz, loc.cit., esta ecuación relaciona la curva electrocapilar y la curva potencial electrocinético-concentración.

En soluciones diluidas (sobre 10^{-3} moles por litro), $\psi_0 = \zeta$; a diluciones infinitas, $\psi_0 = \psi_0$. Aunque Urban y White (137) objetan esta afirmación, Horwitz anota que, en muchas medidas, las partes difusas son despreciables, por lo que:

$$k_0(\psi_0 - \psi_\delta) = FZ \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\psi_0 - F\psi_\delta/RT}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\psi_0 + F\psi_\delta/RT}} \right)$$

Esta ecuación es cuadrática en ζ y tiene los máximos y mínimos realmente observados en las curvas $\zeta - c$. Este punto es uno de los valores más grandes de la teoría de Stern.

Horwitz loc.cit., indica algunos métodos para verificar esta teoría.

Verwey y Overbeek, loc.cit., dan un gráfico con los correspondientes valores de $\frac{\sigma_\lambda}{\sigma}$, ψ_δ y n para diferentes valores del potencial de adsorción, de acuerdo a la teoría de Stern, para electrolitos 1-1 en agua para un potencial $\psi_0 = 200$ mV.

Estos autores consideran la teoría de Stern un progreso sobre la de Gouy en dos aspectos. En primer lugar, la nueva teoría explica por qué para grandes concentraciones de electrolitos la capacidad de la doble capa no se eleva sobre valores de $10 \mu F/cm^2$; de acuerdo a las ecuaciones de Gouy ascendería indefinidamente a valores mayores a diez veces los experimentales.

En segundo lugar, distingue entre el potencial total de la doble capa ψ_0 y el potencial de Gouy ψ_δ .

Por último, resulta interesante hacer saber que ambas cantidades son accesibles experimentalmente, como mostraron Verwey y Kruyt (133), combinando medidas analíticas y electroquímicas, aunque no han sido resueltas todas las dificultades, especialmente con respecto a la determinación de ψ_δ . Hasta ahora los datos obtenidos son insuficientes para un ensayo cuantitativo de la teoría. Sin embargo muestran que ψ_0 tendrá a menudo valores de varios cientos de milivoltios, para los cuales la teoría de Gouy ocasionaría dificultades. En sales negativos de AgI, por ejemplo, tiene generalmente valores de -250 a -300 mV. Como una consecuencia de la presencia de la capa de Stern, el potencial en la capa de Gouy raramente excederá a 100 ó 150 mV; los valores encontrados experimentalmente son del mismo orden.

En resumen, la teoría de Helmholtz da σ_0 como una función lineal de ψ_0 a todos los potenciales. La teoría de Gouy lo da como una función exponencial a todos los potenciales. La teoría de Stern da σ_0 como una función exponencial de ψ_0 cuando ψ_0 y c son pequeños y como una función lineal de ψ_0 cuando aquellas funciones son grandes.

La figura 6 contiene la concepción esquemática de la doble capa según Helmholtz, Gouy y Stern.

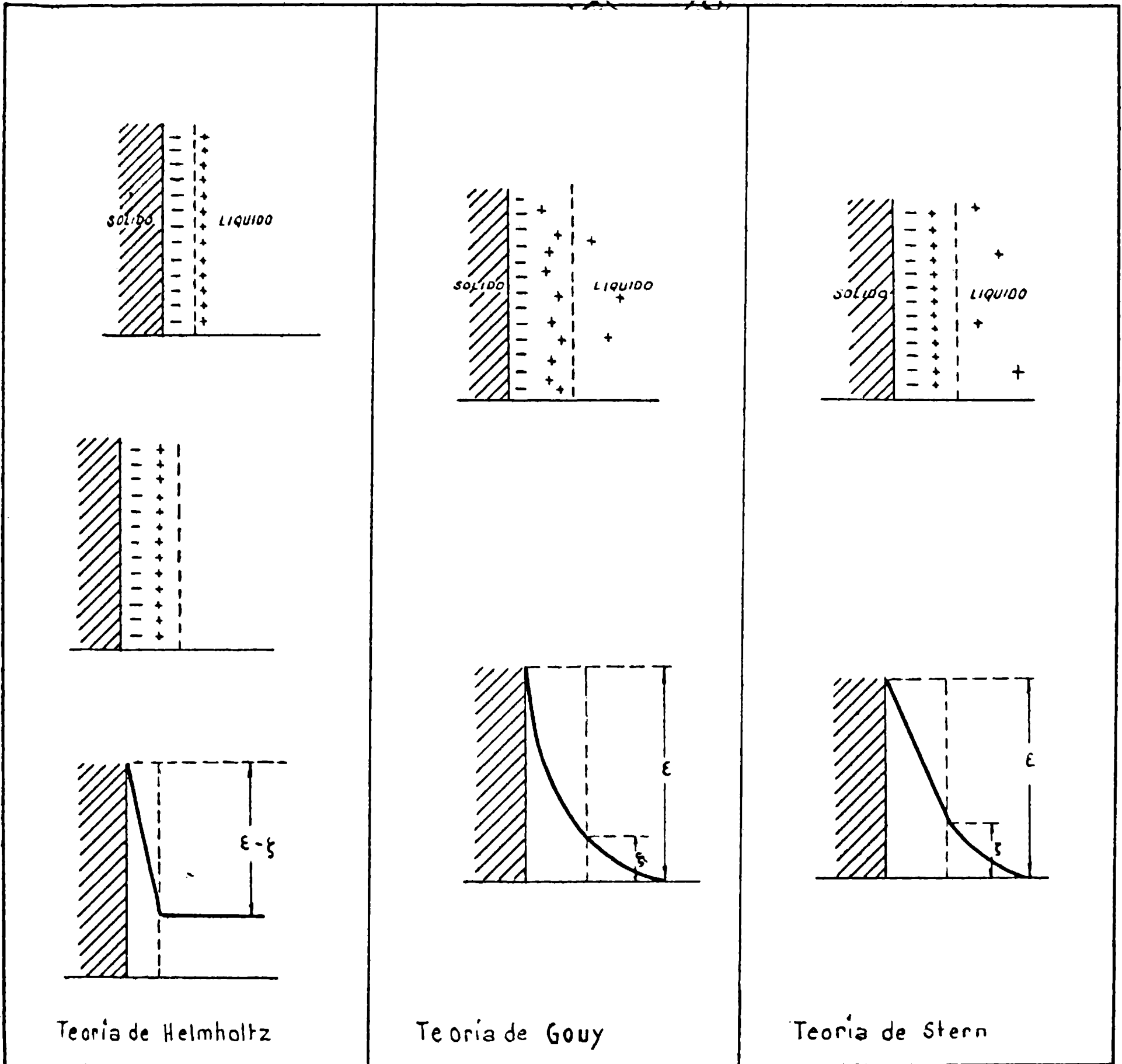


Fig.6

4. Potencial electrocinético o potencial zeta (ζ).

Definición. El potencial electrocinético o potencial ζ es la diferencia de potencial que existe entre la capa inmóvil de líquido adherido a la superficie de la fase sólida y la capa líquida móvil inmediatamente adyacente a la fase líquida, es decir, es la diferencia de potencial entre la doble capa difusa que se supone que existe en el límite de dos fases de las cuales una es líquida, de acuerdo a las teorías enunciadas más arriba.

La interfase que origina al potencial zeta es la que existe entre la película inmóvil de líquido adherido a la superficie de un gel, por ejemplo, y el seno del líquido. No se debe confundir con el límite de fases que origina al potencial electrotermodinámico ϵ , que es la interfase gel-líquido.

El potencial electrotermodinámico ϵ y el potencial electrocinético son evidentemente distintos. El potencial ζ es una parte del potencial ϵ . Estos conceptos han sido probados experimentalmente y explicados con ingeniosos gráficos por Freundlich y difundidos ampliamente en la literatura electroquímica, por lo que no se insiste aquí sobre hechos tan bien conocidos. Baste enfocar esta distinción ^{entre} ϵ y ζ , desde un punto de vista poco tenido en cuenta en la explicación de este tema. Es el punto de vista energético, desde el cual se puede decir que mientras el potencial electrotermodinámico representa el trabajo que se necesita para que una partícula cambie de fase además del trabajo eléctrico necesario para vencer la doble capa sólido-líquido, el potencial electrocinético representa solamente el trabajo eléctrico necesario para vencer una parte de la doble capa sólido-líquido. El límite de fases que origina al potencial ζ es el lugar donde se produce el corte tangencial de desplazamiento en la doble capa durante los denominados fenómenos electrocinéticos.

Explicación gráfica.

Abramson (6) da una visualización del potencial ζ que aclara cualquier duda con respecto a su sentido físico.

"La figura 7 muestra una partícula esférica en estado coloidal en un medio conteniendo iones. Las cargas negativas pertenecientes a la partícula se representan yaciendo justo dentro de sus límites. En

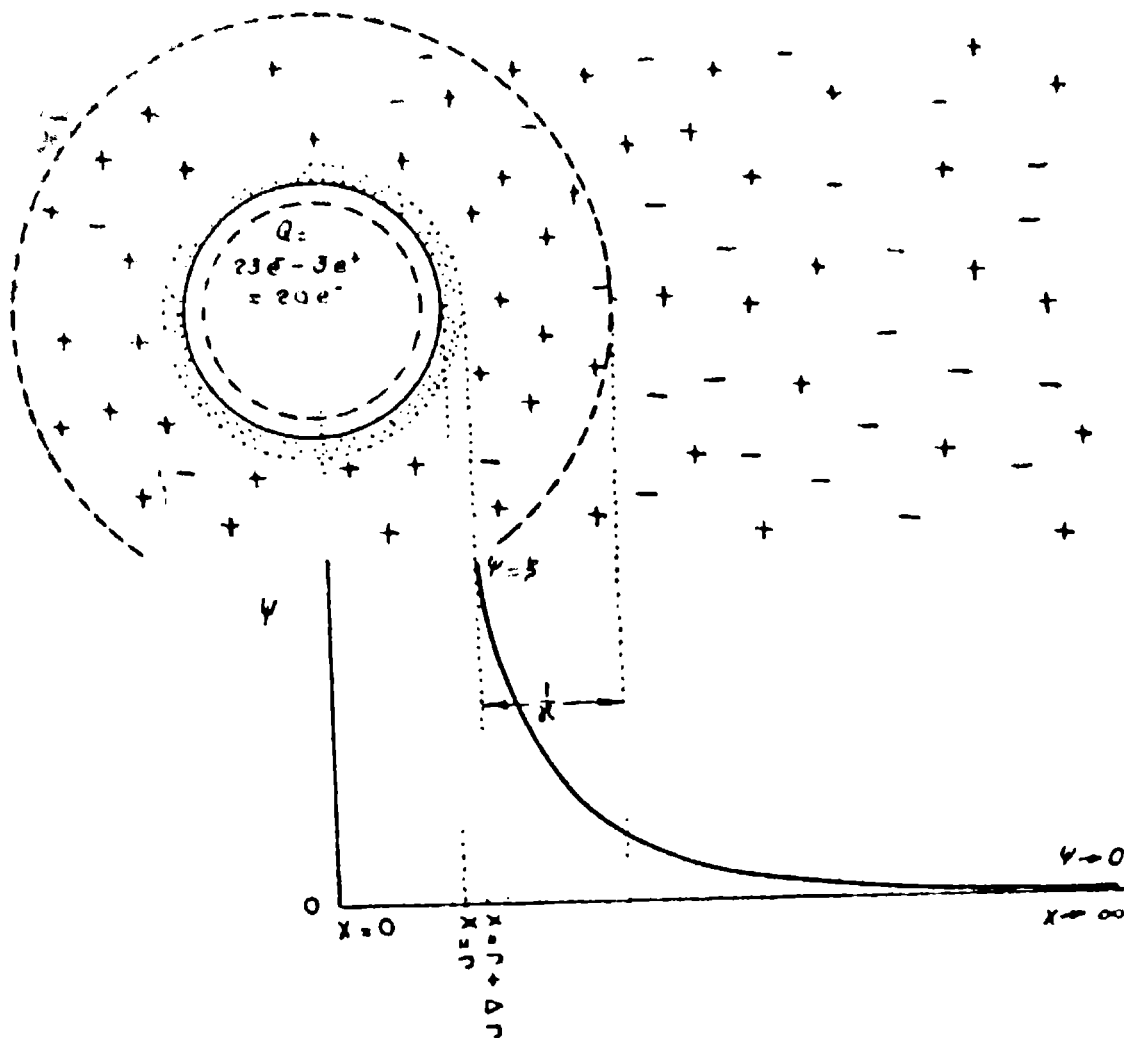


Fig.7

el medio cercano a la superficie de la partícula, están en exceso las cargas positivas, pero a medida que aumenta la distancia, el número de iones positivos y negativos en un pequeño elemento de volumen se hace igual en un promedio de tiempo. El área punteada marca una región en la cual las moléculas de solvente están unidas tan firmemente a la superficie que se mueven junto con ella al atravesar la partícula al líquido. Debido a esta acumulación de solvente en la superficie, pocos iones pueden entrar a esta región de la superficie. El espesor de esta región puede fluctuar con el tiempo, pero su límite exterior representa un promedio estadístico, que llamaremos superficie de corte. Todos los iones dentro de la superficie de corte contribuyen a la carga superficial neta de la partícula y todos los iones de afuera son parte de la atmósfera iónica. El espesor de la doble capa hidratada dentro del límite de corte no es probablemente más grande que el de una corteza molecular de solvente, excepto en condiciones excepcionales. Esta afirmación no implica que las fuerzas en la superficie no tengan influencia sobre las moléculas de solvente fuera de esta estrecha corteza hidratada. Significa más bien que las fuerzas, que decrecen rápida-

mente con la distancia, no son suficientemente grandes para ligar más de una corteza de agua. Las moléculas de solvente, sin embargo, pueden ser afectadas a distancias mucho mayores, con la posibilidad de cambios en la densidad del solvente, que ocurriría en esta región sin inmovilización real de moléculas de solvente. Este efecto en la densidad del solvente se llama electrostricción. Debido a que tanto la unión de moléculas a la superficie y la electrostricción pueden aumentar la densidad del solvente, es imposible determinar la posición del límite de corte mediante estudios de densidad.

El potencial en cualquier punto del solvente fuera del límite de corte, debido a la carga superficial y los iones de la atmósfera iónica, se designará con la letra ψ . Para una partícula esférica de radio r , el potencial ψ debido a esta partícula depende de la distancia x del centro. La figura 7 muestra la disminución de ψ con el aumento de x . En la superficie de corte, $x = r + \Delta r$, donde Δr , es el espesor de la capa hidratada y ψ se convierte en potencial zeta (ζ). El valor de ψ decrece rápidamente a medida que aumenta, hasta que $x \rightarrow \infty$, $\psi \rightarrow 0$.

En la atmósfera o nube iónica, en un promedio de tiempo, hay igual número de cargas positivas netas que de cargas negativas en la partícula y en la capa líquida. La distribución de cargas positivas en la solución depende grandemente de la concentración salina. Supongamos que sustituimos la nube iónica difusa por una corteza concéntrica hipotética que yace fuera de la partícula y en la cual están localizadas todas las cargas positivas en exceso de la nube. La corteza constituiría un "centro de gravedad eléctrico" de la nube iónica (Gouy). Para una fuerza iónica cero, la posición de esta corteza está infinitamente distante de la superficie de la partícula. A medida que aumenta la fuerza iónica de la corteza se desplaza hacia la partícula. La posición de esta corteza está indicada en la figura por un círculo de línea cortada. La distancia desde la corteza (centro de gravedad eléctrico) a la superficie de corte (límite de corte) se llama espesor de la doble capa eléctrica. Este espesor es independiente del tamaño de partícula, depende simplemente de la concentración salina del medio de dispersión. Es así que para una fuerza iónica $\mu = 0,005$, mide alrede-

dor de 43 Å, mientras que para $\mu = 0,02$, es 21,5 Å y para $\mu = 0,5$, es 4,3 Å. Todos estos cálculos están hechos suponiendo que los iones de la atmósfera iónica son puntos cargados, es decir que no tienen dimensiones. Sin embargo, como ya se ha visto, hay que hacer una corrección para las dimensiones finitas de los iones del electrolito, corrección que es mayor a medida que aumenta la fuerza iónica".

Esta clarísima explicación del potencial electrocinético constituye al mismo tiempo una magnífica descripción de la doble capa difusa de Gouy.

Discusiones sobre el potencial zeta. Estando la determinación experimental del potencial ζ sujeta a ciertas suposiciones (vide infra), ha sido sometida a críticas por muchos autores que recomiendan la expresión de resultados en movilidad electroforética, simplemente.

Aún la concepción del potencial ζ ha sido criticada y no se lo considera idéntico al potencial ψ_0 de la capa difusa de Stern.

La opinión de Verwey y Overbeek, que han dedicado un volumen al enunciado de una nueva teoría de floculación de coloides liófilos sin hacer uso del concepto de potencial zeta, es particularmente interesante: "Las investigaciones de los últimos años dejan en claro que la determinación del potencial ζ mediante fenómenos electrocinéticos presenta más dificultades de las que se suponía originalmente. No hay prácticamente casos que resistan la prueba de aún una moderada crítica, en las cuales las determinaciones de ζ para un sistema con diferentes métodos, den resultados concordantes. Esto se puede explicar en parte por las dificultades para obtener superficies realmente comparables para las diferentes técnicas, y en parte por las dificultades de interpretación de los fenómenos electrocinéticos. Además, en todas las interpretaciones electrocinéticas siempre nos queda la dificultad fundamental de que si se pudiese calcular ζ exactamente, el lugar del plano de deslizamiento no es evidente, de manera que las conclusiones a que se llegase después quedarían expuestas a dudas.

No hay exageración en afirmar que en este momento, prácticamente en ninguno de los valores del potencial ζ , como se encuentran en la literatura, se puede confiar para dar una información fundamental sobre la doble capa".

Sin embargo Verway y Overboek citan trabajos de De Fust (42) y de Wijga (143) sobre potencial de flujo y electroósmosis de vidrio en los cuales ambos métodos dan idénticos valores dignos de confianza para el potencial ζ .

Las dificultades apuntadas, más la complicación que significa el uso de la fórmula de Helmholtz y Smoluchowski para el cálculo experimental del potencial zeta $\zeta = \frac{4 \pi \eta V}{HD}$, han inducido a distintos autores al uso de la movilidad electroforética para la expresión de sus resultados. En efecto, como se verá más adelante, se tropieza con dificultades al pretender atribuir valores a η , D y H que pueden no ser los adecuados. Incluso el factor 4 ha sido discutido por Debye y Hückel y en la determinación del potencial electrocinético algunos autores usan el valor 4 y otros 6.

Pese a estas críticas y aunque se pretenda que el potencial zeta no da una visión o información fundamental sobre la doble capa, ~~esta~~ queda como una expresión de las acciones electrocinéticas que es capaz de desarrollar un sistema coloidal de concentración determinada en un medio de una dada concentración electrolítica y viscosidad a una temperatura determinada. Con esto se piensa que el potencial electrocinético completa su propia definición y alcanza su máximo sentido físico.

Significado del potencial electrocinético en fisicoquímica coloidal.

El potencial electrocinético y en general los fenómenos electrocinéticos están estrechamente vinculados a muchas propiedades fisicoquímicas de los sistemas coloidales. El conocimiento de las propiedades de cambio de cationes y adsorción, tensión interfacial, precipitación mutua, floculación, estabilidad coloidal, comportamiento de sistemas coloidales bajo la influencia de corrientes eléctricas, etc. muestran su dependencia y relación con los fenómenos electrocinéticos. Esto solo anunciado basta para demostrar la importancia extrema de la electrocinética dentro de la fisicoquímica coloidal.

5. Aplicaciones de los fenómenos electrocinéticos.

La aplicación de los fenómenos electrocinéticos está muy difundida en la industria, así como en biología y medicina. Hay además fenómenos

de la naturaleza vinculados a la electrocinética.

Es bien conocida la purificación de aguas, es decir la floculación y separación de las materias coloidales, mediante la adición de electrolitos polivalentes altamente floculantes. Mattson (90) ha estudiado la eliminación de impurezas en suspensión coloidal en procesos industriales como la purificación de agua con alumbre y la eliminación de material coloidal del azúcar bruto y melazas.

El mismo autor estudia aplicaciones de electrocinética en procesos que necesitan un alto grado de dispersión, como la preparación de emulsiones y precipitados a usarse en pigmentos.

También Mattson discute el mejoramiento de suelos alcalinos con compuestos de aluminio.

Otra aplicación interesantísima en suelos es la de la electrólisis en problemas prácticos de fundaciones y terraplenes, donde se consiguen drenajes en casos inalcanzables por los métodos clásicos. Casagrande (34) relata las experiencias y trabajos realizados en este sentido en Alemania e Inglaterra. Geuze, de Bruyn y Joustra (52) han realizado también estudios.

En cierto modo debe considerarse una aplicación de electrocinética las experiencias relatadas por Sokoloff (119) acerca de estabilizados y mejorados eléctricos de suelos para caminos y fundaciones realizados en la U.R.S.S.

Lo mismo se puede decir de las impermeabilizaciones de estanques y diques para agua o lagos artificiales descritos por Winterkorn (15) y Tschapek y Riggi (134), así como el mejorado de suelos inundados por el agua del mar en Holanda, relatado por Verwey y Overbeek (139).

Crowther y Haines (33) usaron el principio electrosmótico en un intento de reducir la tracción en el arado de suelos pesados. Sin embargo el flujo electrosmótico no es apreciable en la reja del arado para suelos con menos de 15 % de humedad y aún con suelos más húmedos el método no resulta económicamente aconsejable.

Wilson (144) cita algunas aplicaciones de la electroforesis en la purificación de arcillas. Por ejemplo Kleininger (14) separó con una máquina eléctrica de anaforesis materiales como feldespatos, caolín y "fire-clay" impura, de sus suspensiones acuosas y en un grado menor de las impurezas minerales férricas positivamente cargadas. Concluye que

el uso de este sistema se justifica si la separación con corriente eléctrica continua puede reemplazar al filtro prensa. A conclusiones parecidas llega Hind (66). En Alemania funcionaba una planta de purificación anaforética de ^{caolín}aceolín comercial. Una descripción detallada de la deshidratación electroforética de arcillas se puede encontrar en la obra de Thompson (128).

El mismo Thompson detalla la deshidratación electrosmótica de turba ensayada por distintos autores así como el curtido electroforético. El agente tanante es un coloide cargado negativamente y las pieles actúan como diafragmas positivamente cargados. Una corriente eléctrica causa la penetración de los agentes tanantes más rápidamente de lo que ocurriría por difusión. Para evitar la oxidación o reducción del agente tanante, los ánodos y cátodos están encerrados en diafragmas. Las pieles están suspendidas como electrodos intermediarios.

Thompson describe también la deposición electroforética de goma tanto en el ánodo como en el cátodo usada en distintas aplicaciones industriales en Hungría, Estados Unidos y Alemania. En Java se usó la coagulación eléctrica de latex en lugar de la coagulación ácida.

Finalmente el mismo autor cita la lubricación electrosmótica de hilos usada para el corte de ladrillos de arcilla con eficiencia similar a la lubricación con aceite o vapor.

En la industria petrolífera se puede aplicar el fenómeno electrosmótico para la deshidratación de crudos.

Quizá la más grande aplicación industrial de la electroforesis es el proceso de Cottrell para la eliminación de nieblas o humos, que es bien conocido.

Aplicaciones electrocinéticas al proceso de flotación han sido realizados por Bull (23) y Bull, Ellefson y Taylor (26).

Una larga lista de patentes referentes a aplicaciones técnicas de la electroforesis y electrósmosis ha sido compilado por Prausnitz y Reitstötter (106).

En biología y medicina la electroforesis encuentra un amplio campo de aplicación como por ejemplo la identificación y separación de fracciones proteicas. Moyer (96) ha estudiado la movilidad electroforética de colesteroles preparados por varios métodos. También ha identificado varios grupos en veintidós especies de Euphorbia por la forma de

la curva electroforética de sus partículas de latex (97). Martín (86) usó la técnica del potencial de flujo para identificar varias fracciones proteicas de harina de trigo y encontró que el método proporciona información que no se puede obtener por las técnicas comunes de los químicos agrícolas.

Abramson, Moyer y Gorin (6) han dedicado un volumen al estudio de la electroforesis de las proteínas y sus aplicaciones. Entre éstas no se deben descartar las referentes a inmunidad, aglutinación y fertilidad.

Por último, resulta interesante hacer notar la intervención que tienen los fenómenos electrocinéticos en distintos procesos en la naturaleza o en organismos vivientes.

Por ejemplo Abramson (1) ha discutido el significado biológico de la electroforesis de células sanguíneas, y señala que la emigración de leucocitos poliformes a través de la estructura gelatinosa del capilar sanguíneo a zonas dañadas, es probablemente una migración electroforética producida por una diferencia de f.e.m. entre tejidos sanos y enfermos.

Gortner (55) explica la formación de deltas en la desembocadura de los ríos por floculación de las partículas en suspensión en las corrientes fluviales, debido a la acción de los electrolitos del agua de mar. Un caso análogo es el del fango de la bahía de Samborombón.

También sugiere que los efectos eléctricos en las tormentas de tierra, donde en ocasiones caen rayos de un ciclo claro, se deben al efecto Dorn.

Lenard (80) por su parte ha demostrado que la diferencia de potencial entre la parte superior e inferior de una cascada puede alcanzar muchos voltios.

Por último, Tschapek (133) sugiere la intervención del potencial electrocinético como un factor en la permeabilidad de los suelos. Esto se basa en el flujo electrosmótico que se produce por la filtración de líquidos por un suelo, ya que en este caso se origina una f.e.m. debida al fenómeno de potencial de flujo.

B. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS ARCILLAS.

Siendo el conocimiento de la estructura cristalina de las arcillas indispensable para la comprensión del tema discutido en este trabajo, es necesario describir cuidadosamente las ideas que actualmente se tienen sobre la estructura de estos minerales. Para comprenderlas mejor es preferible ubicar las arcillas dentro del grupo general a que pertenecen, los silicatos, antes de emprender su descripción detallada.

1.- Estructura de los silicatos.

La unidad fundamental de los silicatos es el grupo SiO_4 representado en la figura 8. El silicio tiene un átomo pequeño (radio = 0.39 Å), el oxígeno tiene un átomo grande (radio = 1.32 Å). Las cuatro electrovalencias del silicio son saturadas por cuatro átomos de oxígeno, por lo tanto la unidad SiO_4 tiene cuatro cargas negativas y es un tetraedro constituido por un átomo de silicio encerrado por cuatro átomos de oxígeno. Debido al tamaño de los átomos que entran en juego en el arreglo tetraédrico, los oxígenos no se tocan entre sí.

Modernamente los silicatos se clasifican de acuerdo a la manera en que se neutralizan las cargas de la unidad fundamental.

En los ortosilicatos (olivina, zirconio, etc.) las cargas de la unidad $(\text{SiO}_4)^{4-}$ están neutralizadas por cationes. Los silicatos más complejos se originan por repetición del grupo SiO_4 , compartiendo uno o más átomos de oxígeno. En los disilicatos la repetición se produce una sola vez: se comparte un átomo de oxígeno (figura 9). En los trisilicatos (benitoíta) la repetición de la unidad fundamental se produce tres veces, compartiéndose tres oxígenos en anillos cerrados (figura 10).

La serie se hace todavía más compleja cuando el encadenamiento descrito se extiende indefinidamente en una, dos o tres dimensiones. Los tetraedros con dos oxígenos compartidos originan las estructuras en cadenas alargadas $(\text{SiO}_3)_n$ (figura 11), como los piroxenos, o dobles cadenas $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}_n$ (figura 12), como los anfíboles. Los tetraedros con tres oxígenos compartidos originan las estructuras laminares, $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}_n$ (figura 13), como las micas y arcillas. Por último cuando los tetraedros están ordenados de manera de compartir los cuatro oxígenos, originan las estructuras de entramado tridimensional $(\text{SiO}_2)_n$ (figura 14), como los

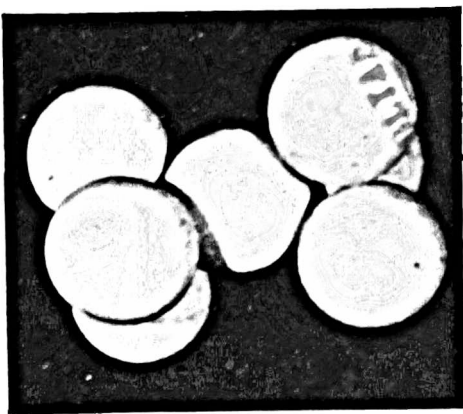


Figura 9. Modelo de disilicatos.
 $O_3Si-O-SiO_3$
 (Cortosía de C.E.Marshall).

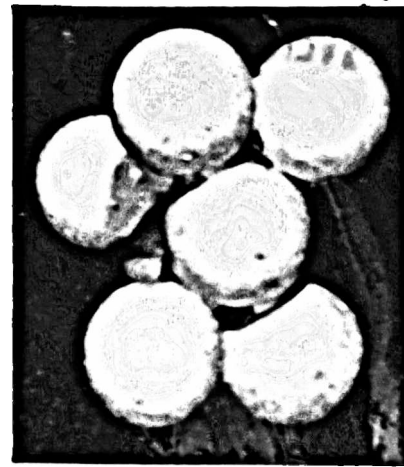
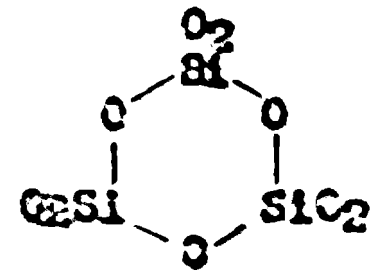


Figura 10. Modelo de trisilicatos.



(Marshall)

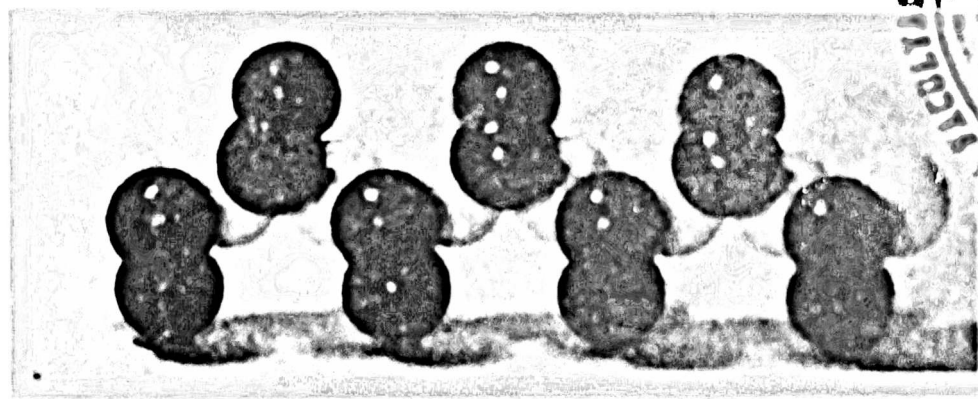


Figura 11a. Estructura en cadena alargada(Hausser).

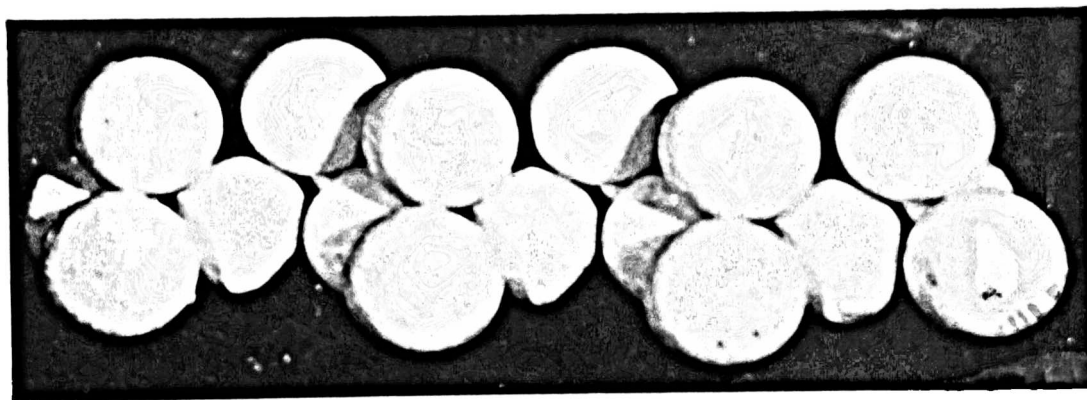


Figura 11b. Estructura en cadena alargada(Marshall).

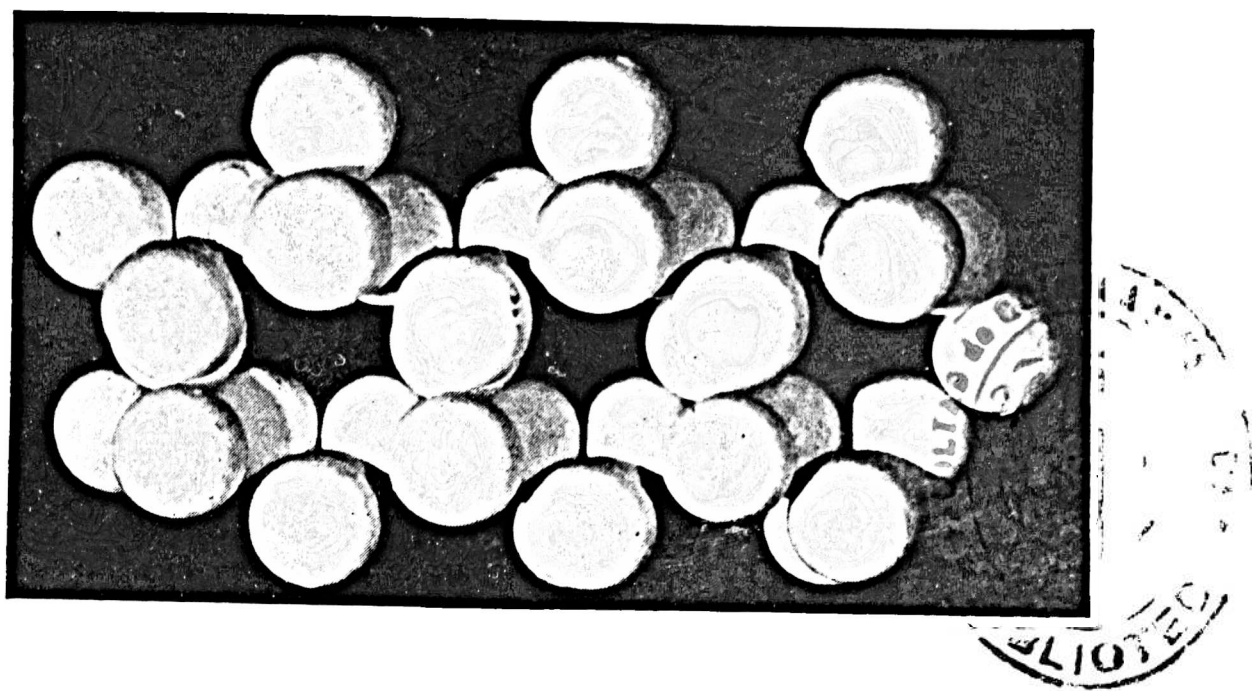


Figura 12. Estructura en doble cadena (Marshall).

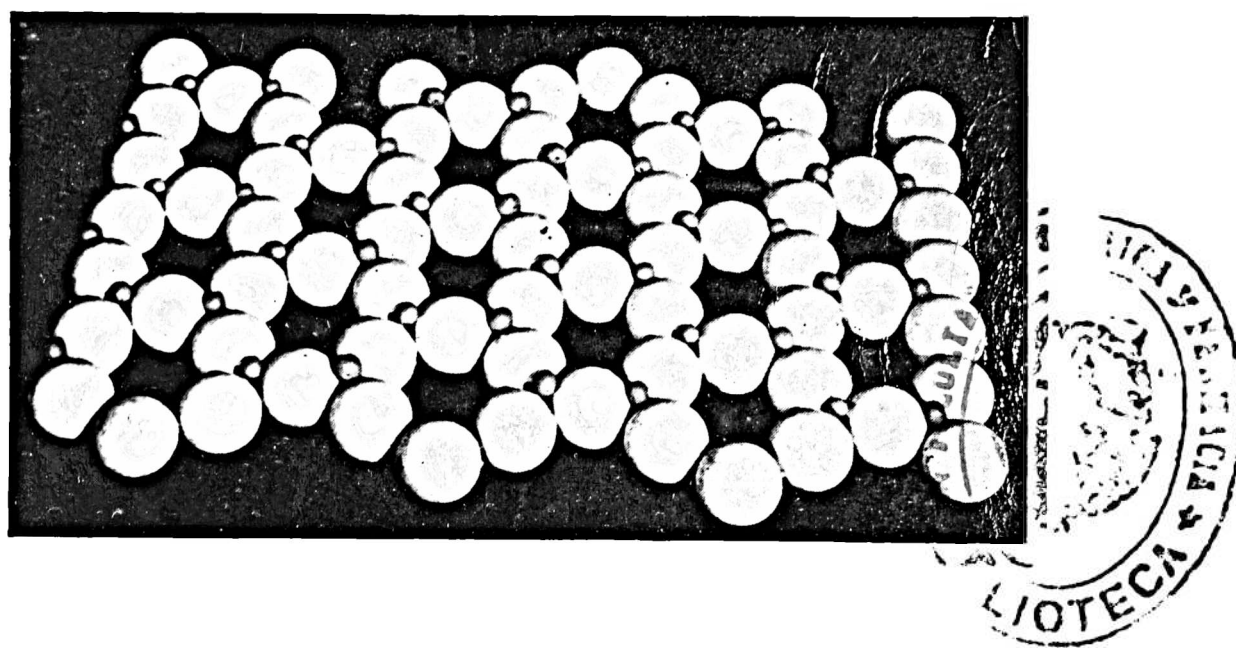


Figura 13. Estructura laminar mostrando la formación de tetraedros en anillos hexagonales. Falta el cuarto oxígeno (Marshall).

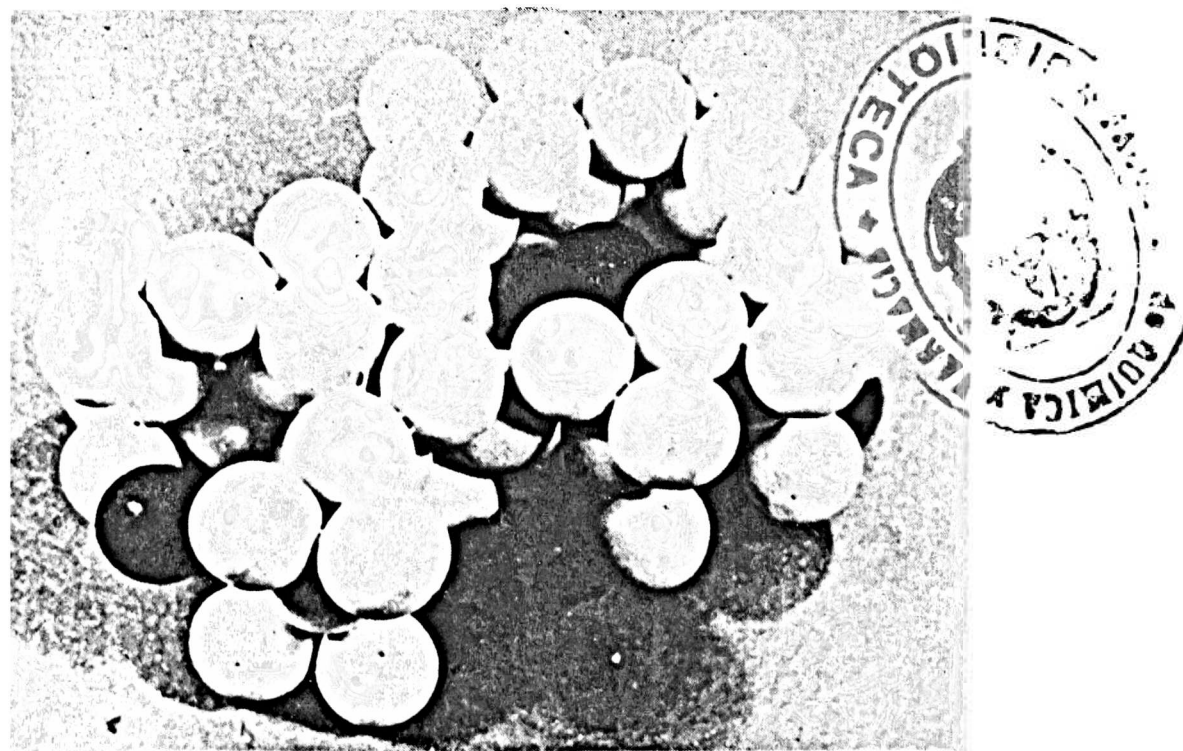


Figura 14. Estructura de entranado tridimensional (Marshall).

feldespatos, feldespatoides, ultramarinos, zeolitas y cuarzo.

Para completar esta breve revista de los silicatos basta agregar que las cargas de la unidad fundamental SiO_4 pueden ser neutralizadas también por una gran variedad de cationes, actuando ya sea independientemente o bien conjuntamente con repeticiones del grupo SiO_4 . La incorporación de estos cationes tiene importantes limitaciones debidas al tamaño, valencia y número de coordinación. Estos factores están comprendidos en la importante generalización denominada Regla de Pauling.

Por último es necesario llamar la atención sobre cierta peculiaridad de la estructura de los silicatos que resultará de la mayor importancia en apreciaciones posteriores. Kelley llama isomorfismo a la sustitución de un ión por otro en los cristales (71). Más riguroso es decir que la sustitución de un ión por otro en los cristales es un caso de isomorfismo. Marshall (85) recalca que se habla de sustitución isomórfica de un átomo por otro en un cristal cuando los dos átomos referidos son de tamaño y coordinación comparables y de la misma valencia. Siendo así, en el grupo de los alumbres, átomos trivalentes pueden sustituir al aluminio y varios monovalentes al potasio. En los silicatos, sin embargo, el tamaño y la coordinación tienen prioridad sobre la valencia. De este modo el aluminio puede sustituir al silicio en el centro del tetraedro de átomos de oxígeno, no obstante la diferencia de valencias. El grupo tetraédrico adquiere por esto una carga negativa. Esta debe ser neutralizada por cationes adecuados para los cuales se debe encontrar espacio en la estructura final.

2. Estructura de las arcillas.

a. Las unidades fundamentales. Las unidades fundamentales en la arquitectura de las arcillas son el tetraedro silicio-oxígeno, ya descrito, y los octaedros aluminio-oxígeno y magnesio-oxígeno. Estos consisten en un átomo de aluminio, por ejemplo, combinado con seis oxígenos; los oxígenos encierran completamente al átomo de aluminio. Este puede ser reemplazado por magnesio, pero siendo el magnesio un átomo de mayor tamaño ($\text{Al} = 0,57$ de radio. $\text{Mg} = 0,73$), no encaja exactamente en la cavidad y causa una leve deformación en la estructura.

Los átomos componentes de cada unidad se vinculan por uniones covalentes. Puesto que cada átomo de silicio puede compartir cuatro de sus electrones exteriores, mientras que cada átomo de oxígeno necesita dos e-

lectrones para su saturación, un tetraedro silicio-oxígeno como los descritos resulta insaturado, faltándole cuatro electrones. Ya se ha visto que cuando los tetraedros comparten tres de los oxígenos insaturados se originan las estructuras laminares. La condensación de las cadenas de tetraedros silicio-oxígeno en un plano engendra, pues, las láminas silicio-oxígeno. Esta formación puede estar orientada de manera tal que seis átomos de silicio formen un anillo hexagonal simétrico compartiendo oxígenos entre ellos (fig.15), obteniéndose así una estructura típicamente cristalina como es el caso de las arcillas. Puede ocurrir también que el anillo formado por los tetraedros silicio-oxígeno sea asimétrico tanto en número como en configuración (fig.16), como es el caso del vidrio de sílice.

Si se considera una lámina formada por moléculas de ácido silícico, es decir tetraedros saturados por cuatro átomos de hidrógeno, cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio excepto los oxígenos colocados en los bordes de la lámina, que permanecen insaturados. Los oxígenos en la posición vértice del tetraedro están saturados por un hidrógeno. Esta estructura está prácticamente saturada y se conoce como lámina de sílice hidratada. Pero si se unen tetraedros de sílice no hidrogenados para formar una lámina, se nota que todos los oxígenos quedan saturados excepto los de los vértices, bordes y rincones de la lámina. Por consiguiente una insaturación debida a los bordes o a los rincones de los átomos será despreciable comparada con una insaturación de la superficie debida a una estructura como la descrita en último término.

La segunda mitad fundamental, el octaedro de aluminio o magnesio, es capaz de formar láminas similares. Suponiendo que todos los oxígenos están saturados por H, habrá dos capas de grupos de oxidrilos en configuración hexagonal cada una, cementadas por átomos de magnesio, de manera tal que seis grupos oxidrilos comparten tres magnesios. Excepto en los bordes y rincones una lámina tal está saturada y neutra. Algunas de estas capas compuestas pueden mantenerse unidas entre sí por fuerzas secundarias como las de Van der Waals, según Hauser (60).

Si el aluminio reemplaza al magnesio en las láminas de octaedros, hay que cambiar la concepción para mantener una lámina neutra. El aluminio puede compartir tres electrones, el magnesio sólo dos. En consecuencia, deben quedar vacantes un tercio de los lugares primariamente

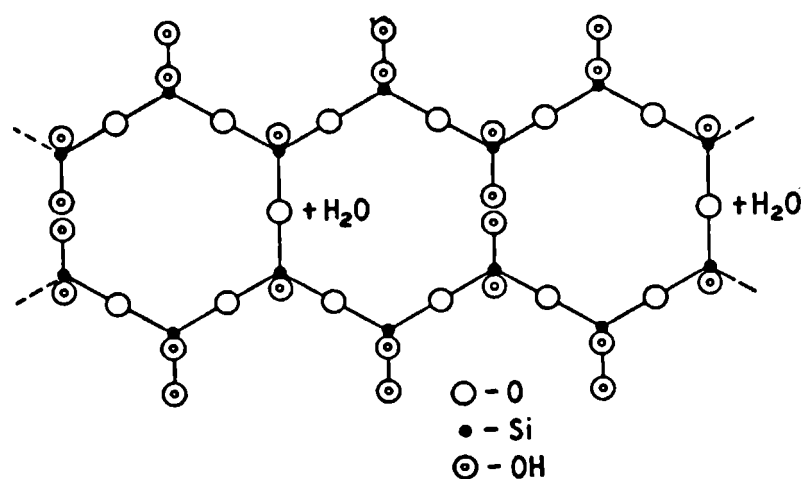


Figura 15. Lámina formada por anillos hexagonales simétricos compuestos de tetraedros SiO_4 : arcillas y micas (Hauser).

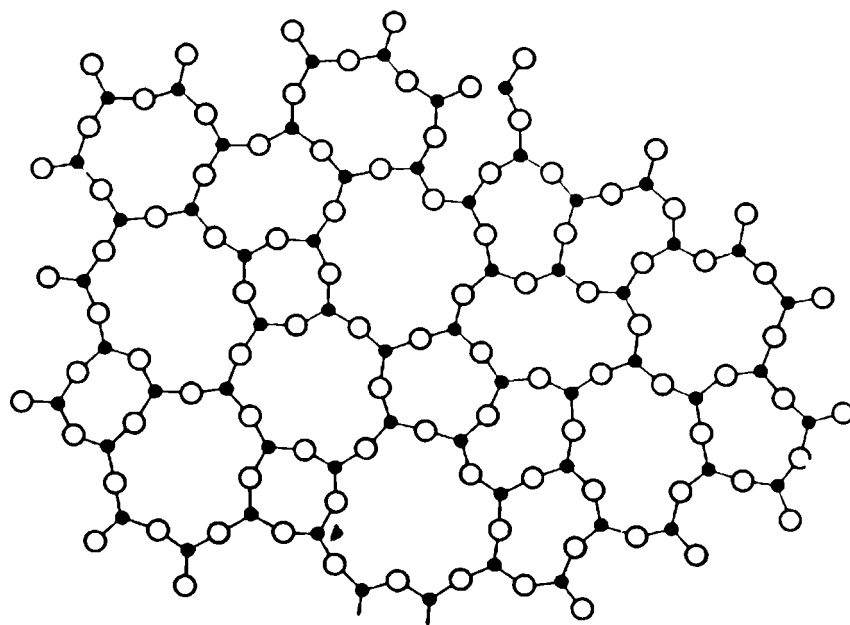


Figura 15. Lámina formada por anillos asimétricos: vidrio de sílice (Hauser).

ocupados por magnesio. Por lo tanto las láminas de octaedros de Al no tendrán una estructura tan densamente empaquetada como la de las láminas de octaedros de Mg.

Pues bien, así como hay minerales formados por láminas simples como las descritas, los minerales de las arcillas están formados por uniones de estas láminas entre sí. Cada uno se distingue por la clase y cantidad de láminas que entra en la composición de su célula unitaria.

En resumen, se podría esquematizar:

Tetraedros silicio-oxígeno	→	Láminas silicio-oxig.	} → Minera- les de arcilla
Octaedros aluminio (ó Mg)-oxígeno	→	Láminas aluminio-ox.	

b. Las láminas silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno. Para completar este desarrollo hay que agregar que debido a las distintas configuraciones que pueden adoptar los tetraedros al unirse para formar láminas, a las sustituciones isomórficas del Si y del Al, etc. las láminas descritas pueden adoptar otras estructuras. Estas estructuras se encuentran en minerales cercanos en cuanto a clasificación a las arcillas. Su descripción se puede hallar en la obra de Marshall, loc. cit.

Pauling fué el primero que estableció que la estrecha correspondencia en el tamaño de la célula unitaria de la lámina silícica y la doble lámina aluminica o magnésica es responsable de que la estructura de las arcillas sean tan común entre los alúmino silicatos.

Falta hacer notar que el aluminio además de ocupar su situación en los octaedros puede aparecer en los alúminosilicatos reemplazando al silicio en los espacios tetraédricos.

c. La estructura de las arcillas. La estructura cristalina de las arcillas fué revelada después de una larga experimentación y especulación científica, en la que intervinieron numerosos investigadores (85), (71), (60). Su estudio interesa a la mineralogía tanto como a la fisicoquímica coloidal, a la cerámica, a la agronomía, a la geología, a la ciencia del suelo, a la ingeniería, etc.

La descripción que se da a continuación de los minerales de arcilla pertenece a Hauser y Le Beau (60) y se considera perfectamente comprensible en base a los conceptos ya enunciados.

Caolinita. Analizando la estructura de la caolinita se encuentra que una lámina de tetraedros silícicos está cubierta por una lámina

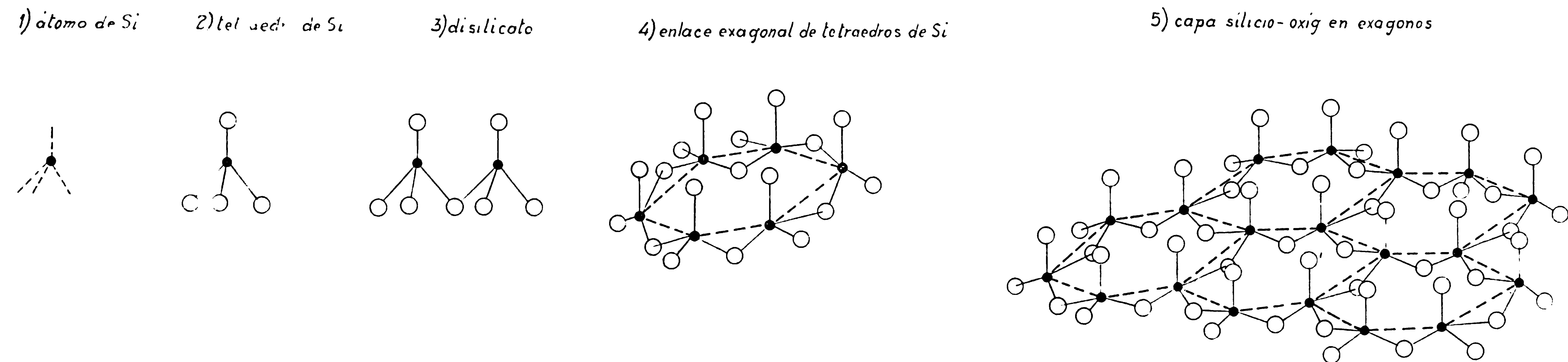
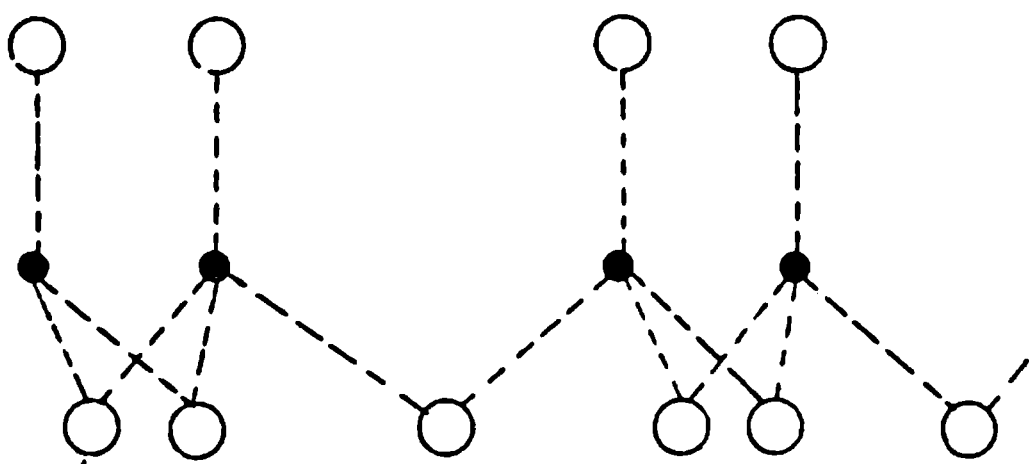
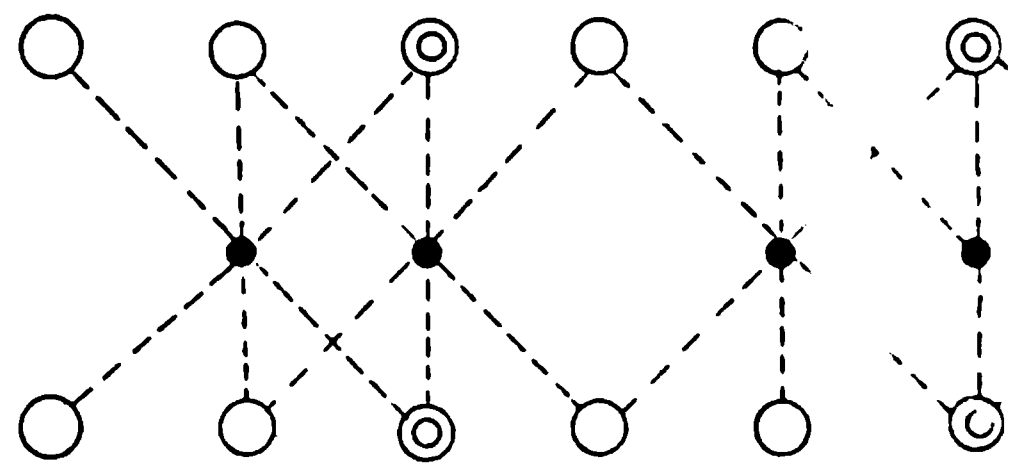


Fig.17. Este esquema explica la constitución de las arcillas. De izquierda a derecha se representa un átomo de silicio con la 3 valencia 3 libres. La saturación de éstas con átomos de oxígeno origina la unidad fundamental de los silicatos: el tetraedro silicio-oxígeno. Uno de los átomos de oxígeno puede ser compartido por dos tetraedros. Cuando seis tetraedros comparten tres átomos de oxígeno adoptan comúnmente una ordenación hexagonal en un plano. La repetición de estos hexágonos en el mismo plano originan las estructuras laminares silíceas. De manera análoga se puede explicar la constitución de las láminas de octaedros aluminicos.



*capa de tetraedros Si
(vista Lateral)*



*capa de octaedros Al
(vista lateral)*

Fig.13. En este esquema se muestra la vista lateral de las láminas de tetraedros silicio-oxígeno y de octaedros aluminio-oxígeno explicados mediante el esquema de la figura 17. Todos los dibujos esquemáticos de las unidades cristalinas de los minerales de arcilla se valen de este tipo de representación (ver figuras siguientes).

de gibsita (octaedros aluminio-oxidrilos), habiéndose unido ambos por condensación y separación de agua de los grupos oxidrilos en las posiciones vértice (figura 19). De este modo, queda un oxígeno, que es compartido por las dos capas, formando una unión por valencia primaria entre ambas. Naturalmente, sólo se condensan los grupos oxidrílicos que se oponen. La capa de gibsita contiene más oxidrilos que la lámina de tetraedros silícicos. Los oxidrilos que no se oponen quedan ocupando lugares dentro de los anillos hexagonales formados por los vértices de los tetraedros silicio-oxígeno, y como no tienen oportunidad de condensarse permanecen allí. Las células unitarias de las dos capas están perfectamente equilibradas con respecto a su distribución electrónica y son por lo tanto eléctricamente neutras. Algunas de estas células pueden mantenerse unidas, según Hauser y Le Beau, por las fuerzas secundarias relativamente fuertes que actúan entre los oxidrilos de la capa de gibsita y los oxígenos básicos de la capa de tetraedros silícicos de la unidad siguiente. También se debe tener en consideración la posibilidad de una unión de hidrógeno ($:\ddot{O}:H:\ddot{O}:$) que uniese dos unidades.

Halloysita. La halloysita se puede definir como una caolinita incompletamente formada. Posee exactamente la misma estructura de capas que la caolinita, pero no ha habido condensación todavía entre la capa de gibsita y la capa tetraédrica (figura 20). Según Hauser y Le Beau, este interesante caso sería el de un mineral cuya célula unitaria se mantiene unida solamente por fuerzas secundarias. Sin embargo este concepto ha sido muy discutido y últimamente modificado.

Montmorillonita. Aunque las unidades fundamentales que forman la montmorillonita son las mismas que la caolinita, su estructura es más completa. La célula unitaria de la montmorillonita está formada por tres capas: una lámina de gibsita encerrada entre dos láminas silícicas con sus vértices apuntándose mutuamente. Como en la caolinita, estas capas están unidas por fuerzas de valencias primarias debidas a que se comparten dos átomos de O en la posición vértices (figura 21). También aquí aquellos grupos oxidrílicos de la lámina de gibsita que no encuentra oxidrilos opuestos de las láminas silícicas superior e inferior permanecen situados en los exágonos formados por los oxígenos en la posición vértice de la lámina tetraédrica. Débiles fuerzas secundarias (uniones O-O ó bien OH-OH) actúan entre estas unidades. Es muy importante hacer notar que de a-

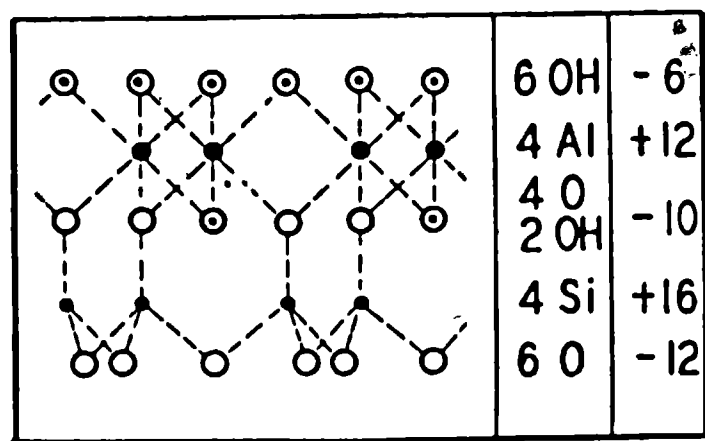


Figura 19. CAOLINITA. El esquema de la primera columna representa la estructura de la unidad cristalina o célula unitaria del enrejado cristalino. Todos los átomos están representados en proyección sobre un plano. La segunda columna da el número y tipo de átomos o grupo de átomos en cada plano del enrejado. La tercera columna expresa la cantidad de cargas puestas en juego en cada lámina. Si las cargas (+) y las (-) de esta columna se compensan, el cristal es eléctricamente neutro. Si no, el enrejado está cargado positiva o negativamente. Hauser (232).

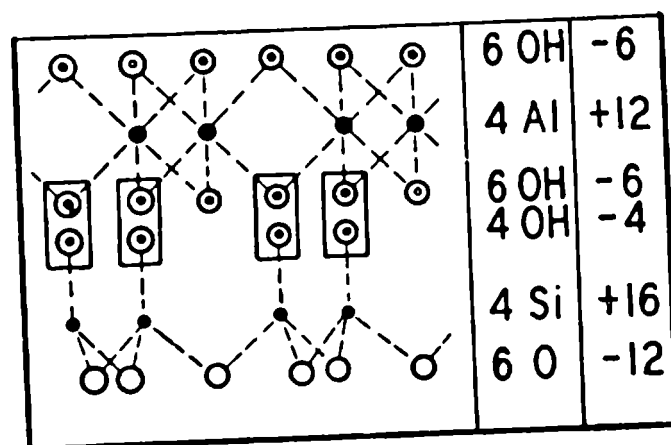


Figura 20. HALLOYSITA.

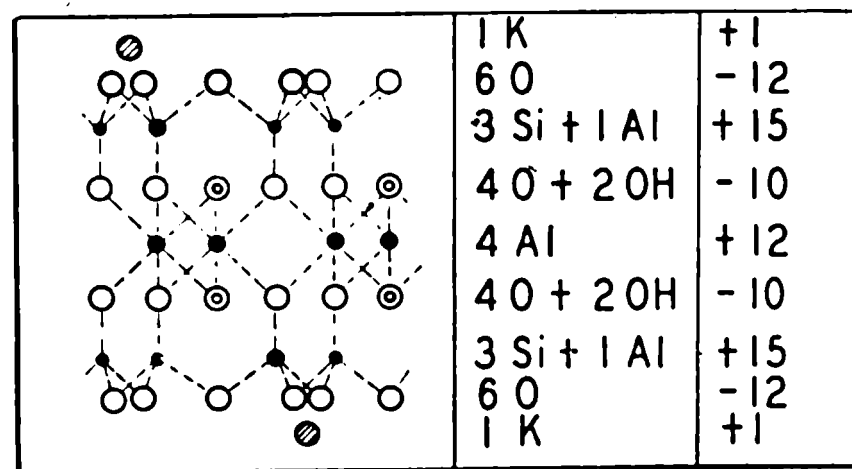


Figura 21. NONTRONILLONITA

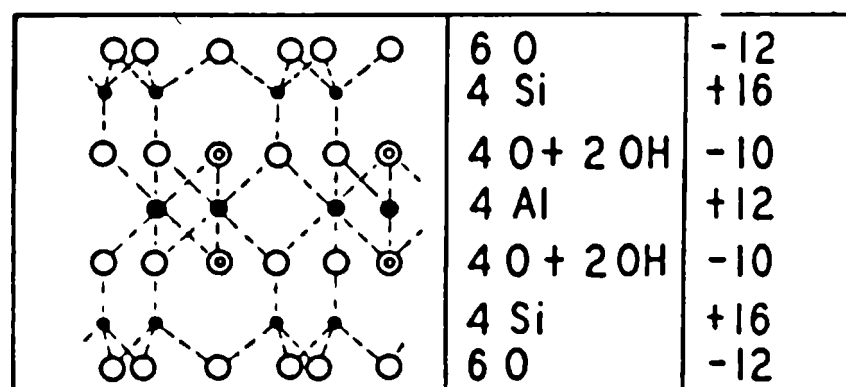


Figura 22. ILLITA

cuerdo a la estructura teórica, la célula unitaria montmorillonítica es neutra desde el punto de vista de la distribución de los electrones excepto en las posiciones insaturadas de los bordes y rincones. Pero esta afirmación se cumple, como se demuestra más abajo, sólo para la estructura teórica de la montmorillonita, y no para la sustituida isomórficamente.

Una característica importantísima del cristal de montmorillonita es la variación del eje C con el contenido de agua. Las moléculas de alto momento dipolar pueden penetrar entre las unidades cristalinas produciendo este fenómeno. Marshall fué el primero que ajustó las composiciones químicas de los diferentes miembros del grupo de minerales montmorilloníticos con esta estructura, colocando los cationes cambiables junto con moléculas de agua en los espacios variables entre las unidades de alúmino silicatos.

d. La estructura cristalográfica de las arcillas y la propiedad de cambio de iones.

Cuando por distintos caminos se logró aclarar la estructura cristalina de los minerales de arcilla, Hofmann, Endell y Wilm (68), Marshall (83), Ross y Hendricks (111-112) y otros, extendieron este conocimiento relacionándolo con el cambio iónico.

La estructura cristalina y el isomorfismo son, según Kelley (71), las llaves para la comprensión del material de cambio.

Como dicen Hauser y Le Beau (60), es evidente que las variadas propiedades exhibidas por los diferentes minerales de arcilla no se pueden atribuir simplemente a diferencias de composición química o de estructura, sino que sólo pueden ser explicadas por una completa interpretación de su estructura y del comportamiento de la misma frente al medio iónico en que está suspendida. Un ejemplo específico lo brinda la comparación de una partícula de caolinita y otra de montmorillonita. La primera se debe considerar eléctricamente neutra. La única posibilidad que presenta de desarrollar cargas eléctricas, reside en fracturas a lo largo del eje x, es decir bordes o esquinas de láminas individuales. Estas áreas son necesariamente pequeñas comparadas a la superficie de las caras de las láminas. En cambio las partículas de montmorillonita están cargadas negativamente debido principalmente a las sustituciones que generalmente existen en la red cristalina. Estas cargas localizadas en las caras de las láminas cristalinas eclipsan cualquier otra debida a la in-

saturación de bordes o de esquinas.

Es decir que la facultad de los minerales de arcilla de adsorber cationes es el resultado de sus redes cristalinas desequilibradas. Los cationes son entonces atraídos y fijados por fuerzas electrostáticas a la partícula de arcilla cargada negativamente. Estos conceptos sostenidos con fundamento por numerosos autores, son, sin embargo, todavía discutidos. Pero, por el hecho de representar por el momento la más satisfactoria explicación del fenómeno relatado, a nuestro juicio se debe basar en ellos todo razonamiento en torno a este problema. Nuevas especulaciones o experimentaciones mejorarán o acercarán en el futuro nuestro pensamiento a la realidad. Como dice Kelley (71) "no hay razón valedera por el momento para abandonar la idea de que los cationes cambiables son atraídos al cristal por las cargas negativas engendradas por el desequilibrio entre componentes electronegativos y electropositivos de la estructura".

Para explicar someramente las causas que provocan la facultad del intercambio de cationes en las arcillas, se puede seguir la explicación de Kelley, loc.cit., quién se basa principalmente en la interpretación de análisis químicos efectuada por Marshall en 1935.

Para comparar la estructura de los minerales de arcilla, Kelley parte de la pirofilita, un alúmino silicato de composición $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. El ordenamiento cristalino de sus láminas, sería:

	Cargas	
Tetraedros Si	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ O}^= \\ 4 \text{ Si}^{++++} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} -12 \\ -16 \end{array} \right\}$
Octaedros Al	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ O}^=, 2 \text{ OH}^- \\ 4 \text{ Al}^{+++} \\ 4 \text{ O}^= 2 \text{ OH}^- \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} -10 \\ -12 \\ -10 \end{array} \right\} \begin{array}{l} -44 \\ +44 \end{array}$
Tetraedros Si	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Si}^{++++} \\ 6 \text{ O}^= \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} -16 \\ -12 \end{array} \right\}$

Como se ve, la red cristalina de la pirofilita pura es eléctricamente neutra y por lo tanto incapaz de atraer iones salvo por fuerzas de Van der Waals. Como consecuencia tiene muy pequeño poder de intercambio de cationes.

La muscovita tiene la composición $\text{Si}_3\text{Al Al}_2 \text{K O}_{10} (\text{OH},\text{F})_2$. Es como la pirofilita y los minerales de arcilla, un cristal de entramado laminar:

		<u>Cargas</u>	
K ⁺ interlaminar		+ 1	
Tetraedro Si	{	6 O ⁼	-12
		3 Si ⁺⁺⁺⁺ , 1 Al ⁺⁺⁺	+15
Octaedros Al	{	4 O ⁼ , 2 (OH,F) ⁻	-10
		4 Al ⁺⁺⁺	+12
		4 O ⁼ , 2 (OH,F) ⁻	-10
Tetraedros Si	{	3 Si ⁺⁺⁺⁺ , 1 Al ⁺⁺⁺	+15
		6 O ⁼	-12
K ⁺ interlaminar		+ 1	

-44

+42

El desequilibrio en -2 cargas de la red cristalina está neutralizado por iones K interlaminares. Los iones K interlaminares comparten sus cargas entre capas adyacentes, manteniéndolas unidas. La unión es suficientemente fuerte para prevenir la entrada de moléculas de agua en el enrejado del cristal. El cristal, por lo tanto, no se expande en agua.

Aunque la unidad cristalina de la muscovita no es eléctricamente neutra, los iones K neutralizantes mantienen las capas tan fuertemente unidas que evitan entrar en intercambio con los iones de las soluciones. Por lo tanto la muscovita tampoco tiene pronunciado poder de intercambio de cationes. Los cationes K neutralizantes son esenciales para la integridad del cristal, por lo que se les debe considerar parte del cristal.

El análisis con rayos X demuestra que, estructuralmente, la montmorillonita es similar a la pirofilita y muscovita. Difiere de estos minerales particularmente en:

a) Los espacios (001) de montmorillonita son función del contenido de agua de la mezcla. Esto se ha interpretado admitiendo que el agua es capaz de introducirse entre las láminas cristalinas causando una expansión en el cristal por aumento de la separación entre láminas.

b) La montmorillonita tiene un pronunciado poder de intercambio de cationes.

c) Los cristales de montmorillonita son láminas extremadamente pequeñas y delgadas y generalmente irregulares en contorno.

La similitud entre la montmorillonita y la muscovita sugirió a Marshall (83) que sería la sustitución isomórfica la que explicaría las variaciones de composición química y la propiedad de intercambio de catio-

nes de la montmorillonita. Propuso entonces un método mediante el cual se puede calcular la distribución de los iones en la red cristalina con la ayuda del análisis químico. Este método se explica detalladamente en la reciente obra de Marshall (85).

Es posible, pues, correlacionar la capacidad de cambio con la composición de la red cristalina y mostrar que los cationes cambiables son atraídos al cristal por el exceso de cargas negativas derivadas de la sustitución isomórfica, pero no es posible expresar el exceso de carga por una fórmula simple. La fórmula hipotética de Ross y Hendricks denota que este exceso es 0.33 por cada 12 átomos de oxígeno. Pero no hay razones para suponer que esta cantidad caracterice a las montmorillonitas de distinto origen. Hay evidencias de que la variación en la composición del enrejado cristalino es una característica de cada montmorillonita proveniente de diferentes partes de un mismo depósito de bentonita. El isomorfismo de la montmorillonita es muy complejo. Entre los minerales investigados el exceso de carga negativa varía lo menos al doble, pero probablemente no iguala nunca a un poco más de la mitad de la muscovita, que es de una carga por cada 12 átomos de oxígeno.

Siguiendo siempre el razonamiento de Kelley, se puede usar la fórmula de Ross y Hendricks para ilustrar las relaciones entre montmorillonita y otros minerales estructuralmente relacionados. Esta fórmula multiplicada por tres se hace $Si_{12} Al_5 Mg Na O_{30} (OH)_6$, que corresponde a $1\frac{1}{2}$ unidades cristalográficas, como revela el análisis con rayos X.

		<u>Cargas</u>			
Tetraedros Si	{	9 O ⁻	-18	}	
		6 Si ⁺⁺⁺⁺	+24		
Octaedros Al, Mg	{	6 O ⁻ .3 OH ⁻	-15		-66
		5 Al ⁺⁺⁺ . 1 Mg ⁺⁺	+17		-
		6 O ⁻ .3 OH ⁻	-15		+65
Tetraedros Si	{	6 Si ⁺⁺⁺⁺	+24		}
		9 O ⁻	-18		
Na ⁺ interlaminar		+ 1			

Se muestra que el desequilibrio eléctrico de la red cristalina está compensado por iones Na, o cantidades equivalentes de algún otro catión situado en la superficie de la cara laminar del enrejado, de la mig

ma manera que el ión K equilibra las cargas de la red de la mica. Pero, como se dijo antes, el desequilibrio eléctrico de la lámina es cuantitativamente mucho menor que en las micas. En oposición a la muscovita con una carga negativa en exceso, aproximadamente, por cada 12 átomos de oxígeno, el exceso en la montmorillonita puede variar desde aproximadamente 0.25 hasta más o menos 0.50 por cada 12 átomos de oxígeno.

Suponiendo que el exceso de carga negativa sea de 0.33 por cada 12 átomos de oxígeno, Ross y Hendricks calcularon un gran número de muestras provenientes de distintas fuentes. Excepto una muestra, los resultados mostraron una cantidad limitada de Al en coordinación tetraédrica. Con muchas muestras la cantidad de aluminio tetraédrico era menor de un ión cada cinco cristales unitarios. Es muy probable que la propiedad de intercambio de cationes de este mineral se deba en su mayor parte a cargas negativas ocasionadas por deficiencias de cargas positivas en la capa octaédrica de la red cristalina.

Illita. La illita es decididamente un mineral de estructura laminar, pero, a diferencia de la montmorillonita no se hincha en proporción importante en agua. Las láminas cristalinas adyacentes parecen estar unidas fuertemente como en las micas. Los cationes cambiables se encuentran probablemente en los bordes de las láminas y en proporción considerable en las superficies laminares externas de los cristales.

Caolinita y halloysita. La estructura cristalina de la caolinita se puede representar:

		<u>Cargas</u>	
Tetraedros Si	{	6 O ⁼	-12
		4 Si ⁺⁺⁺	+16
			-28
Octaedros Al	{	4 O ⁼ . 2 OH ⁻	-10
		4 Al ⁺⁺⁺	+12
		6 OH ⁻	- 6
			+28

Estando las cargas de la red equilibradas internamente, el cristal es incapaz de atraer iones externos, excepto por las cargas negativas de los iones O en los bordes del entramado. Estas fuerzas son pocas en número por unidad de peso, pero probablemente suficientemente numerosas para explicar la baja capacidad de cambio de cationes de la caolinita.

Estructuralmente la halloysita es similar a la caolinita pero en vez de presentarse en hojas pseudo hexagonales como la caolinita, Shaw y

Humbert (85) mostraron que los cristales tienen forma de agujas. La capacidad de cambio de la halloysita parece ser un poco mayor que la de la caolinita. Es posible que los cationes cambiabiles estén unidos a los iones oxígeno expuestos en los bordes terminales del enrejado cristalino, como en la caolinita.

e. Origen de la doble capa eléctrica en los minerales de arcilla

Aceptando los conceptos expuestos hasta ahora es fácil explicarse el origen de la doble capa de Helmholtz-Gouy-Stern en los minerales de arcilla. En efecto, se puede considerar, de acuerdo a Marshall (84), que la doble capa eléctrica que rodea las partículas elementales de arcilla se origina por dos mecanismos:

- a) por disociación de la superficie plana de la lámina cristalina.
- b) por insaturación proveniente de la rotura de uniones de valencia en los bordes de las láminas.

Marshall (85) divide a las estructuras de las arcillas en: estructuras con carga inherente y estructuras con carga accidental. Ambas estructuras engendran superficies disociables o polares. Las más importantes son las producidas por las estructuras con carga inherente. Por ejemplo, cuando el Al + K reemplazan al Si, el átomo de K yace afuera completamente del tetraedro de oxígeno. En contacto con agua hay una tendencia del K a alcanzar un cierto grado de independencia del enrejado cristalino silicio-oxígeno. El alcance del fenómeno dependerá de las propiedades del solvente, las del catión, la distribución de las cargas en la red y las dimensiones de los poros.

El segundo mecanismo de producción de una superficie cargada es más accidental que inherente. Donde termina una lámina cristalina, las valencias de los átomos constituyentes quedan insaturadas. Se puede hablar de valencias libres insatisfechas o de uniones rotas, las cuales, por supuesto, no permanecen así, sino que producen ionización al reaccionar con un solvente. El número de estas cargas accidentales depende del grado y naturaleza de la subdivisión.

Este fenómeno se representa claramente en la caolinita. Las superficies lisas de este mineral se suponen químicamente inertes, pues no tienen cargas inherentes o accidentales. Ellas no contribuyen a la ionización. Los bordes de las laminillas, no obstante, contienen uniones de valencia rotas en las cuales se localizan cargas por reacción con solven

tes ionizables. Es por esto que Marshall dice que la electroquímica de la caolinita es, principalmente, la de sus bordes expuestos.

La illita, además de retener cationes por las valencias insatisfechas en los bordes de los cristales, es capaz de retenerlos fuertemente sobre las superficies planas expuestas debido a la sustitución del Si por Al en las láminas de tetraedros silíceos. Esta sustitución origina cargas inherentes.

En los minerales del grupo de la montmorillonita, la ionización se produce también en las superficies laminares internas de los cristales.



PORTE EXPERIMENTAL

1.- Métodos Generales.

Los métodos que se han propuesto para la determinación del potencial ζ se basan en los fenómenos electrocinéticos y se pueden clasificar en:

- a) Electroforesis.
- b) Electrósmosis.
- c) Potencial de flujo.
- d) Potencial de caída o de sedimentación.

Los métodos por electroforesis se basan en la medida de la velocidad de migración de las partículas coloidales en el medio en suspensión, la cual es proporcional al potencial ζ . Para esta medida se siguen dos técnicas generales: la de desplazamientos de superficies límite ("moving boundaries methods"), que se efectúa en tubos, en U y la microscópica, que se realiza generalmente en células o microcélulas adecuadas. Diversos autores han desarrollado métodos electroforéticos entre los cuales se cita a Burton (28) (29) (30), Coehn (35), Kruyt y van Arkel (75), Svedberg y Jette (124), Scott y Svedberg (115), Kruyt (74), Svedberg y Tiselius (125), Engel y Pauli (45), Tiselius (129) (130), Theorell (127), Longsworth y Mc Innes (82), Longsworth, Cannan y Mc Innes (81), con macrocélulas y Ellis (43), Mc Taggart (92), Powis (104), Svedberg y Anderson (123), Northrop (99), Mattson (88) (91), Szent Györgyi (126), Kunitz (77), Alty (9), Northrop y Kunitz (100), Blüh (15), von Buzágh (33), Abramson (2), Pugh y Swartz (108), Hazel y Ayres (62) con una célula de Mattson, Abramson y Grossman (4), Abramson et al. (3), Moyer (98), Enslin, Lindau y Rhodius (46), Bull (24), Abramson, Moyer y Voet (7), Brown y Broom (22), Buswell y Larson (32), Smith y Lisse (116), Henry (65), Stern (120), Briggs (21) y Tschapek y Ruhstaller (135), con microcélulas. Recientemente Wiedeman (142) describió el método de macroelectroforesis para proteínas. La microelectroforesis fué específicamente aplicada a la investigación de arcillas y suelos por Mattson (88) (89) (91), Bradfield (16), Tuorila (136), Baver (11), Reifenberg (110), Albareda (8), Jenny y Reitemeier (69), Hazel (61) y Coughanour y Utter (37).

Los métodos por electrósmosis se basan en la medida del líquido que fluye por acción de la corriente eléctrica a través de la red capil-

que fluye por acción de la corriente eléctrica a través de la red capilar de la masa coloidal. Basados en esta técnica han realizados trabajos Cohn y Raydt (36), von Elissaffoff (44), Briggs (18), Strickler y Matthews (122), Fairbrother con Mastin (48), con Varley (49) y con Balkin (47) y Freundlich (50). Pero las deficiencias graves que ofrece la técnica electrosmótica (133) (55) ha limitado sus servicios a la determinación del signo del potencial. En el caso particular de los suelos, Gortikow (54), Andrianov (10) y otros han propuesto métodos.

Los métodos por potencial de flujo se basan en la medida de la diferencia de potencial eléctrico que se produce entre los extremos de un capilar o una red de capilares de una masa coloidal cuando se hace fluir un líquido a través de los mismos a una presión hidrostática determinada. Se pueden encontrar métodos basados en esta técnica en los trabajos de Kruyt (73), Freundlich y Rona (51), Kruyt y Willigen (76), Briggs (19), Martin y Gortner (87), Bull y Gortner (27) usando el aparato diseñado por Martin, Bull (25), Lauffer (79). También el aparato usado por Tschapek (131) para la investigación del efecto de filtración se puede adaptar a la determinación cuantitativa del potencial ξ . Los métodos basados en el potencial de flujo son particularmente recomendados por Gortner (56), quien los ha usado y estudiado cuidadosamente junto con sus alumnos y colaboradores en la Universidad de Minnesota.

Los métodos por potencial de sedimentación o efecto Dorn se basan en la medida de la fuerza electromotriz originada por la sedimentación ó caída de partículas en el seno de un líquido. La medida del potencial por estos métodos es sumamente dificultosa (23) (26). Burton y Currie (31) y Procopiu (107) han realizado investigaciones usando esta técnica.

La comparación entre las distintas técnicas electrocinéticas ha sido realizada por Briggs (20), Bull (24), White, Monaghan y Urban (140) (141), Rutgers y colaboradores (113) (114) en potencial de flujo y electrosmosis, Overbeek en electroforesis (102) y mucho más recientemente por De Smet (42) y Wijga (143).

Abramson (3) señala las siguientes ventajas del método microelectroforético: durante el período de observación la partícula de medida no deja de ser perceptible; las movilidades eléctricas de las partículas se pueden comparar observándolas moverse simultáneamente, es decir que se pueden detectar pequeñas diferencias entre las partículas que no se distinguen a simple vista; el gran aumento que se puede emplear de una

gran sensibilidad; se observa directamente el tamaño, la forma y la orientación de las partículas bajo medida; las medidas de movilidad eléctrica se pueden hacer no sólo en soluciones salinas bastantes concentradas (sobre $M/5$) sino también en soluciones muy diluidas; una sola determinación se puede hacer en pocos minutos; no hay dificultad en calcular la movilidad eléctrica real de la partícula a pesar del flujo electrosmótico contrario del líquido junto a las paredes (vide infra).

A estas ventajas se pueden agregar la simplicidad del método, el bajo costo de los aparatos, la gran disponibilidad en un laboratorio común de los elementos que lo forman y la facilidad de la construcción de la microcélula y del armado del circuito eléctrico, pudiéndose recalcar todavía el escaso tiempo que lleva realizar una serie de determinaciones una vez que se ha adquirido la suficiente familiaridad en el manejo.

Abramson (6) hace notar que los métodos microscópicos y macroscópicos se complementan. El método microscópico ha sido ideado para el estudio de partículas, mientras que el método macroscópico ha sido esencialmente concebido para material formando una suspensión concentrada.

2.- Método microelectroforético.

Como se vió, el método microelectroforético para la determinación del potencial⁵ se funda en la determinación microscópica de la velocidad de migración de partículas-individuales del material en estudio, bajo la acción de la corriente eléctrica continua. Esta medida se realiza en pequeñas cámaras llamadas microcélulas o cámaras microelectroforéticas que se colocan en el campo de un microscopio adecuado.

Efecto electrosmótico. Los resultados de las medidas por métodos microscópicos muestran que la movilidad electroforética de las partículas varía con la distancia desde la pared de la célula: las partículas que están cerca de la pared se mueven en dirección opuesta a la que migran las del centro. Los resultados dicen que hay un aumento de velocidad desde las paredes al centro de la célula tal como se representa en las figuras 23 y 24 basadas en una curva experimental de Abramson, Moyer y Voet (7) y en un esquema clásico reproducido por Gortner (56). La influencia de las paredes se puede despreciar solamente para cámaras de profundidad mayor de 2 mm en cuyo caso las observaciones para la parte media de la capa dan valores exactos (133).

La causa de la variación de la movilidad de las partículas con

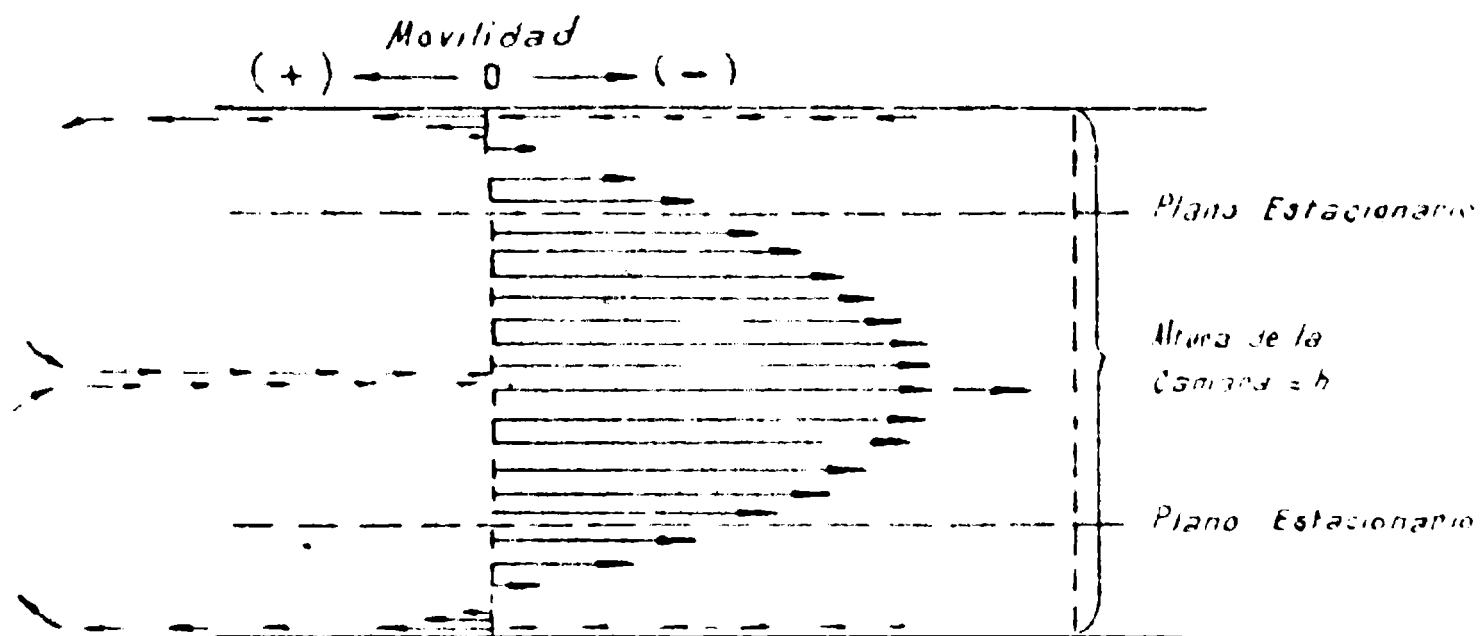


Fig.23. El esquema muestra la acción del efecto electrosmótico en una cámara microelectroforética. Las flechas representan el flujo electrosmótico. Los vectores, la velocidad electroforética a diferentes profundidades.

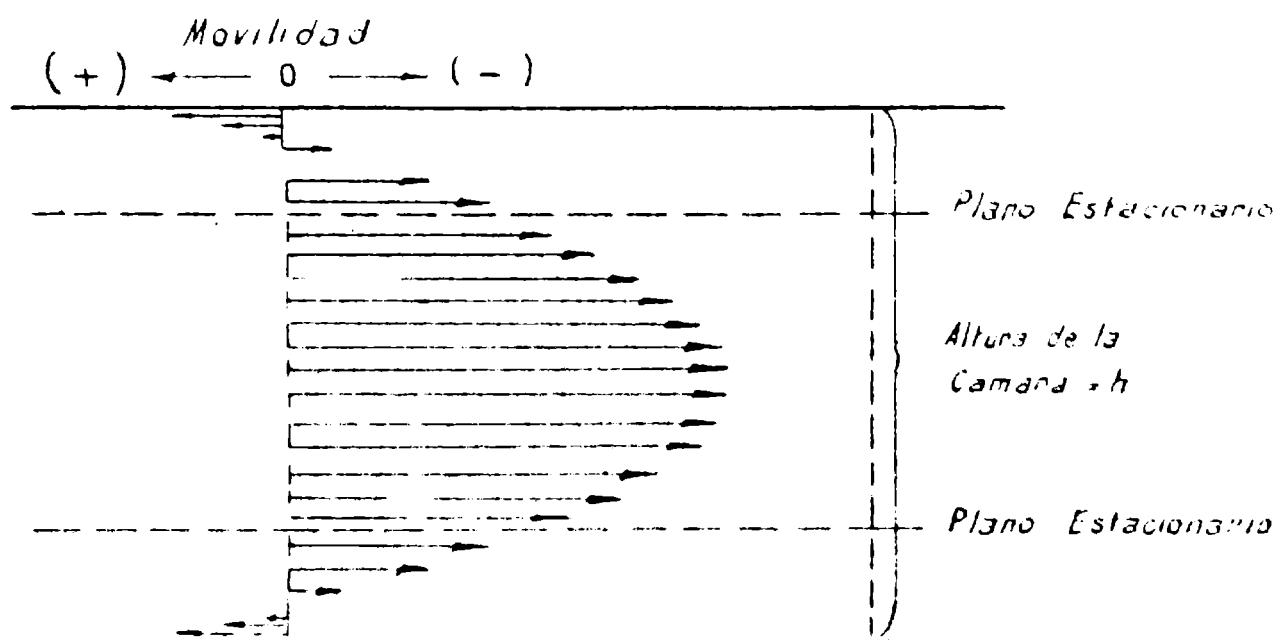


Fig.24. El esquema demuestra claramente la variación de la velocidad electroforética con la profundidad en una cámara plana.

la profundidad de la célula, estudiada por Ellis (43), se encuentra en el movimiento electrosmótico del agua a lo largo de las paredes de la cámara, que es de sentido contrario al de migración de las partículas retardando su desplazamiento electroforético y aún arrastrándolas en dirección opuesta como ocurre junto a las paredes. Pero siendo la célula cerrada, la corriente vuelve por el centro aumentando la movilidad real de las partículas, quedando como es evidente solamente dos planos estacionarios donde no hay corrientes de agua. Hay cuatro métodos principales para eliminar en la medida de movilidades los errores debidos al fenómeno apuntado, basándose dos de ellos en el cálculo de las profundidades a las cuales se hallan las capas o planos estacionarios y realizando las lecturas a esas profundidades.

a) Como se deduce de la explicación anterior la velocidad electroforética observada $\underline{v_{ob}}$ en las partículas no es la real $\underline{v_v}$ sino que corresponde a la suma algebraica entre ésta y la velocidad originada por el líquido en movimiento $\underline{v_L}$:

$$(1) \quad \underline{v_{ob}} = \underline{v_v} + \underline{v_L}$$

$$\text{o sea que: } \underline{v_v} = \underline{v_{ob}} - \underline{v_L}$$

Multiplicando los dos miembros de la igualdad por dx e integrando para toda la profundidad, Tschapek (133) obtiene:

$$\underline{v_v} \int_0^h dx = \int_0^h \underline{v_{ob}} dx - \int_0^h \underline{v_L} \cdot dx$$

donde x representa distintas fracciones de la profundidad h de la célula: $x = \frac{1}{2} h; \frac{1}{4} h; \frac{1}{6} h; \text{etc.}$

Como la cámara es cerrada el líquido queda dentro de ella, siendo entonces la segunda integral igual a 0, por lo que queda:

$$\underline{v_v} = \frac{1}{h} \int_0^h \underline{v_{ob}} \cdot dx.$$

Para un número suficiente de determinaciones a distintas profundidades se puede calcular $\underline{v_v}$ con mucha precisión por integración analítica o gráfica. El método gráfico es más simple y suficientemente exacto (6).

b) Otro método para eliminar el error debido al efecto electros-

mótico, ha sido desarrollado por Smoluchowski (117) para células cuyo ancho es grande comparado con el espesor. De las leyes de la fluencia laminar de líquidos viscosos en paredes paralelas se deduce que la velocidad del líquido v_L es, a una profundidad h_1 del total h :

$$(2) v_L = v_0 \left[1 - 6 \left\{ \frac{h_1}{h} - \left(\frac{h_1}{h} \right)^2 \right\} \right]$$

donde:

v_0 = velocidad electrosmótica del agua junto a la pared.

v_L = velocidad electrosmótica del agua a una profundidad h_1 .

h = profundidad total

De (1) se deduce que:

$$v_L = v_{ob} - v_v$$

Reemplazando entonces en (2) el nuevo valor obtenido para v_L se obtiene:

$$(3) v_v = v_{ob} - v_0 \left[1 - 6 \left\{ \frac{h_1}{h} - \left(\frac{h_1}{h} \right)^2 \right\} \right]$$

es decir que

$$v_v = v_{ob}$$

cuando

$$v_0 \left[1 - 6 \left\{ \frac{h_1}{h} - \left(\frac{h_1}{h} \right)^2 \right\} \right] = 0$$

Si la lectura de la velocidad se hace en el centro de la cámara, $\frac{h_1}{h} = 0,5$, se tendrá de acuerdo a (2) y (1):

$$v_0 = 2 v_L = 2 (v_{ob} - v_v)$$

Se puede resolver (2) directamente para $v_L = 0$, en cuyo caso se obtiene:

$$h_1 = \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right) h = \begin{cases} 0,2113 h \\ 0,7887 h \end{cases}$$

Es decir que haciendo la lectura de la velocidad electroforética a la profundidad 0,21 ó 0,79 de la cámara, se obtiene el valor verdadero.

Este método de determinar la profundidad en que se hacen las lecturas, que resulta clásico en la investigación microelectroforética es el que se usó en la parte experimental de este trabajo.

c) La teoría de Komagata (72) predice la posición de capas estacionarias para células angostas, es decir donde la relación ancho/espesor no es muy grande. En términos de fracción de altura, $\frac{h_1}{h}$, la profundidad medida desde la cara superior hasta la posición de la capa estacionaria es:

$$\frac{h_1}{h} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{12} + \frac{32}{11^5 k}}$$

donde: $k = \text{ancho/espesor}$

Si la sección de la cámara no es rectangular no se pueden utilizar las ecuaciones de Smoluchowsky o Komagata. En cambio, se pueden introducir correcciones cuando la parábola v_{ob} /profundidad no es simétrica debido a las distintas clases de vidrio conque están construídas las paredes de la célula. A pesar de estar en el último caso, la cámara usada en este trabajo, las correcciones no fueron necesarias pues las velocidades electroforéticas a 0,21 y 0,79 eran prácticamente las mismas. En los cálculos se tomaba un término medio entre las dos cuando diferían.

d) Otro método, explicado por Tschapek (133), se basa en la determinación de v_{ob} para dos profundidades y en el cálculo matemático de v_v .

El desarrollo de Tschapek parte de la ecuación

$$v_v = v_{ob} - v_L$$

Denominando x_1, x_2 , etc. a las distintas fracciones $\frac{h_1}{h}, \frac{h_2}{h}$, etc., de la profundidad total h a la cual se puede determinar v_{ob} , tenemos de acuerdo a la ecuación (3):

$$\begin{aligned} v_v - v_{obx_1} &= -v_o \left[1-6 (x_1 - x_1^2) \right] \\ v_v - v_{obx_2} &= -v_o \left[1-6 (x_2 - x_2^2) \right] \\ \frac{v_v - v_{obx_1}}{v_v - v_{obx_2}} &= \frac{-v_o \left[1-6 (x_1 - x_1^2) \right]}{-v_o \left[1-6 (x_2 - x_2^2) \right]} = \frac{-k_1}{-k_2} \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned} k_1 &= v_o \left[1-6 (x_1 - x_1^2) \right] \\ k_2 &= v_o \left[1-6 (x_2 - x_2^2) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -k_2 (v_v - v_{obx_1}) &= -k_1 (v_v - v_{obx_2}) \\ k_2 v_{obx_1} - k_2 v_v &= k_1 v_{obx_2} - k_1 v_v \end{aligned}$$

$$k_2 v_{obx1} - k_1 v_{obx2} = k_2 v_v - k_1 v_v = (k_2 - k_1) v_v$$

$$v_v = \frac{k_2 v_{obx1} - k_1 v_{obx2}}{k_2 - k_1}$$

Para $x_1 = \frac{1}{6}$

$x_2 = \frac{1}{2}$, resulta

$$v_v = \frac{3}{4} v_{ob\frac{1}{6}} - \frac{1}{4} v_{ob\frac{1}{2}}$$

Para otros valores de x_1 y x_2 :

$$v_v = 0,43 \cdot v_{ob\frac{1}{6}} - 0,57 \cdot v_{ob\frac{1}{4}}$$

Efecto de la gravedad. La sedimentación de las partículas microscópicas en observación puede complicar la medida de la movilidad eléctrica. Abramson, Moyer y Voet (7) han descrito una célula microelectroforética vertical con electrodos no polarizables para resolver esta complicación. Esta cuestión ha sido discutida detalladamente por Abramson, Moyer y Gorin (6).

Efecto de la temperatura. Cuando las determinaciones se realizan a distintas temperaturas es necesario tener en cuenta el efecto de la viscosidad, es decir, calcular la fórmula que da la movilidad eléctrica de la partícula con el coeficiente de viscosidad que corresponde a la temperatura de determinación (vide infra).

Determinación del gradiente de potencial. El cálculo del gradiente de potencial de la célula se puede hacer mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{E}{l}$$

E = f.e.m. aplicada

l = longitud de la célula (distancia entre electrodos).

Algunos autores (93) (2) sostienen que no es suficiente medir la f.e.m. aplicada pues han encontrado variaciones en la fuerza del campo cuando se trabaja con electrolitos de distinta fuerza iónica o cuando se producen pequeños cambios en los electrodos, variaciones que no quedan reflejadas por cambios correspondientes en la tensión aplicada. Postulan por lo tan-

to el uso de la fuerza del campo obtenida aplicando la ley de Ohm para el centro de la cámara:

$$X = \frac{I}{q \cdot k_s}$$

X = fuerza del campo.

I = intensidad de la corriente eléctrica.

q = área del corte transversal de la cámara.

k_s = conductibilidad específica de la suspensión.

3.- Técnica experimental.

De acuerdo con las ventajas anotadas, se eligió para la parte experimental de este trabajo el método microelectroforético clásico usado por Tschapek y Garbosky (132), ajustando el circuito eléctrico y reemplazando la microcélula por otra perfeccionada, diseñada y construída en el LEMIT para este trabajo.

a) Aparatos. El sistema eléctrico (fig.25) consta de una pila de 22 voltios introducida en un circuito potenciométrico de donde se saca la tensión requerida para la alimentación de la microcélula. Un voltímetro sirve de control. Hay una llave inversora que permite cambiar el sentido de la corriente dentro de la microcélula. Los aparatos eléctricos se pueden montar en una caja conectada a la llave inversora de donde salen los terminales para la microcélula (fig.26). Se ha tenido especial cuidado en el diseño de la cámara, pues esta se apoya sobre la platina metálica de un microscopio biológico común donde se realiza la observación (fig.27).

La cámara microelectroforética (fig.28) se construyó ablandando en un baño de agua una lámina de lucita (material plástico suministrado por Duperial Argentina) y prensándola con un molde adecuado. Quedó estampada así la excavación o cámara propiamente dicha además de las ranuras para los electrodos. La cámara se pulió convenientemente cuidando de obtener un fondo perfectamente liso. En los bordes de la lámina se cavaron dos agujeros donde se insertaron piezas de metal destinadas a recibir los enchufes. Las piezas se unieron por medio de soldaduras metálicas a los electrodos, constituidos por alambres de platino. Las dimensiones de la célula están indicadas en la figura citada.

Las mediciones de pH se realizaron con un aparato de Leeds-Northup, modelo nº Catal.7662.

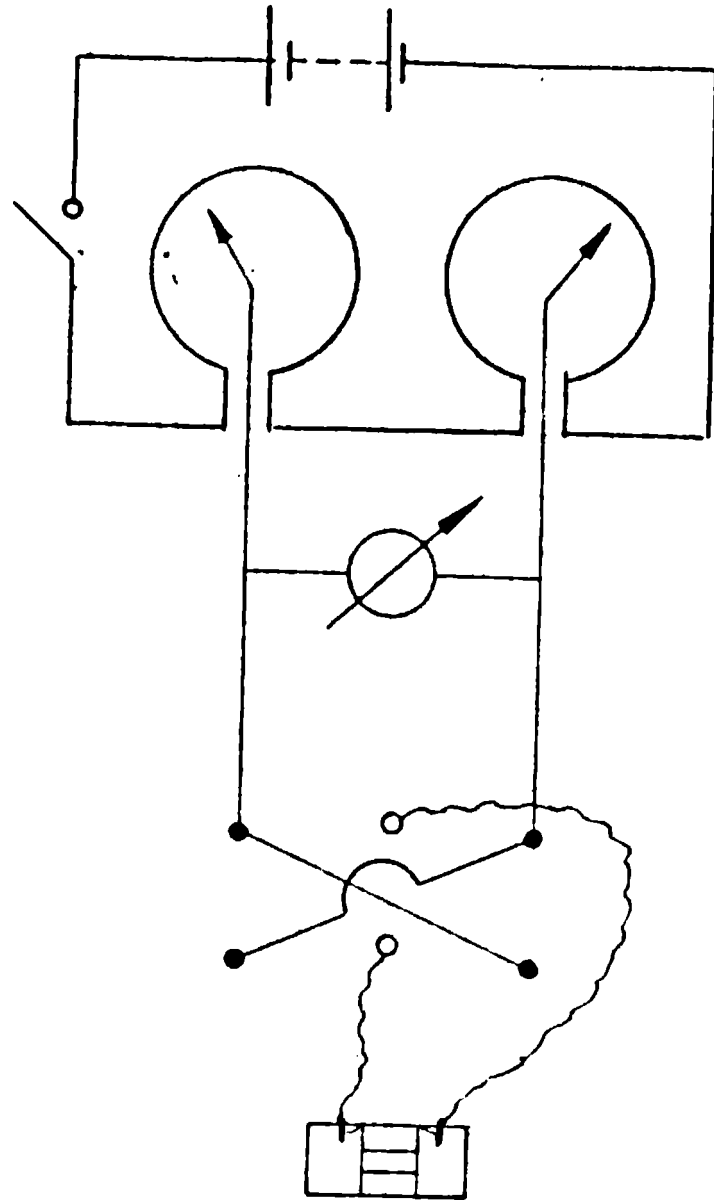


Fig.25

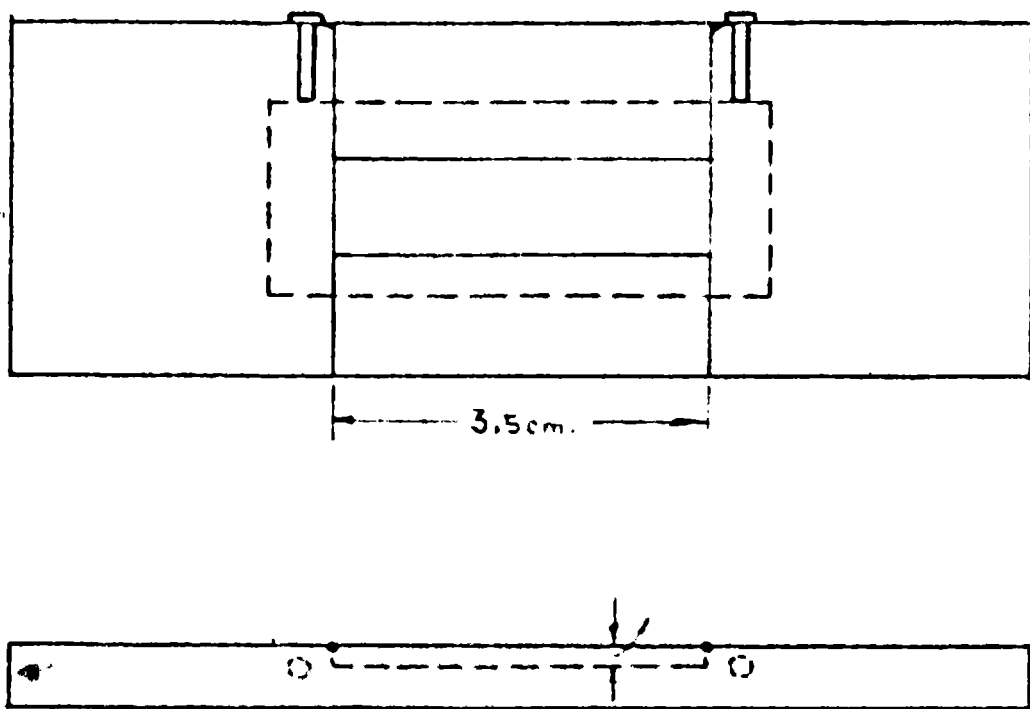


Fig.28



FIGURA 26

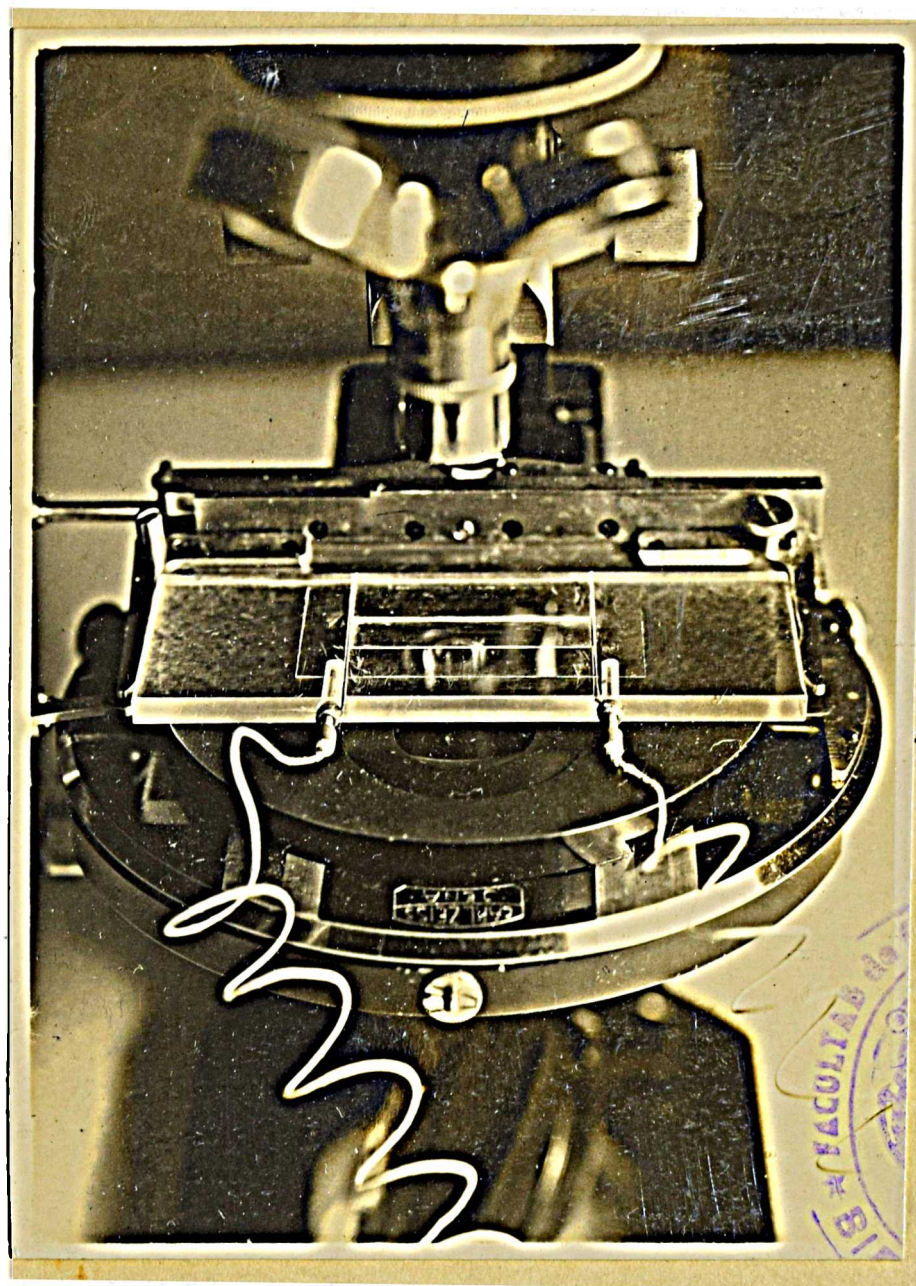


Figura 23

La somera descripción dada y la fotografía de la mesa de trabajo (fig.29) dan una idea clara del escaso espacio ocupado por la totalidad de los aparatos y de la simplicidad del método adoptado.

b) Material de estudio. Las arcillas tipo utilizadas en este trabajo fueron cedidas por el señor Antonio Arena, Ing.Agr., Director del Instituto de Suelos y Agrotecnia de la Nación, y proceden del Illinois State Geological Survey de Estados Unidos, de donde fueron remitidas por el señor R.E.Grim, PhD. Están identificadas por números y su composición es:

865. Caolinita: caolinita.

867. Halloysita: halloysita y halloysita hidratada, gibsita 10 %.

868. Montmorillonita: montmorillonita y cuarzo 10 %.

870. Illita: illita (variedad rica en hierro) cuarzo 15 %, trazas de pirita, limonita, caolinita.

Estas muestras fueron homoionizadas con H^+ mediante sucesivas suspensiones del material en ácido clorhídrico 2 N eliminando cada vez el líquido por centrifugación. Se dió por terminada la operación cuando el material en suspensión tenía el mismo o menor pH que la solución de ácido clorhídrico original. Entnces se eliminó el exceso de ácido clorhídrico por sucesivos lavados con agua destilada hasta que daba negativa la reacción para cloruros. Las muestras se secaron a estufa a 80° C y se reservaron para su uso.

c) Operaciones. Una pizca del material en estudio se suspendía en agua destilada en un pesafiltros de 25 ml. Con gotas de HCl ó NaOH de concentración adecuada se ajustaba la suspensión, que era muy diluída, hasta el pH deseado. Se agitaba con una varilla de vidrio esperando que la suspensión se estabilizase y se medía el pH. Algunas veces se requería repetir esta operación para obtener el pH buscado. Una vez obtenido, se extraía la suspensión con una pipeta y se enjuagaba la cámara de la microcélula. Se llenaba después y se cubría y ajustaba con un cubreobjetos que tenía en la cara inferior una marca de lápiz dermatográfico similar a otra de distinto color señalada en el fondo de la cámara. Tomada la temperatura del ambiente y efectuados los contactos, se procedía a medir la profundidad de la célula enfocando con el microscopio las marca superior e inferior de lápiz dermatográfico. Se enfocaba entonces la profundidad a la cual se quería hacer la determinación y con un cronómetro se tomaba el tiempo que tardaba una partícula en alcanzar distintas posiciones en el campo óptico bajo la acción de la corriente eléctrica. El campo estaba

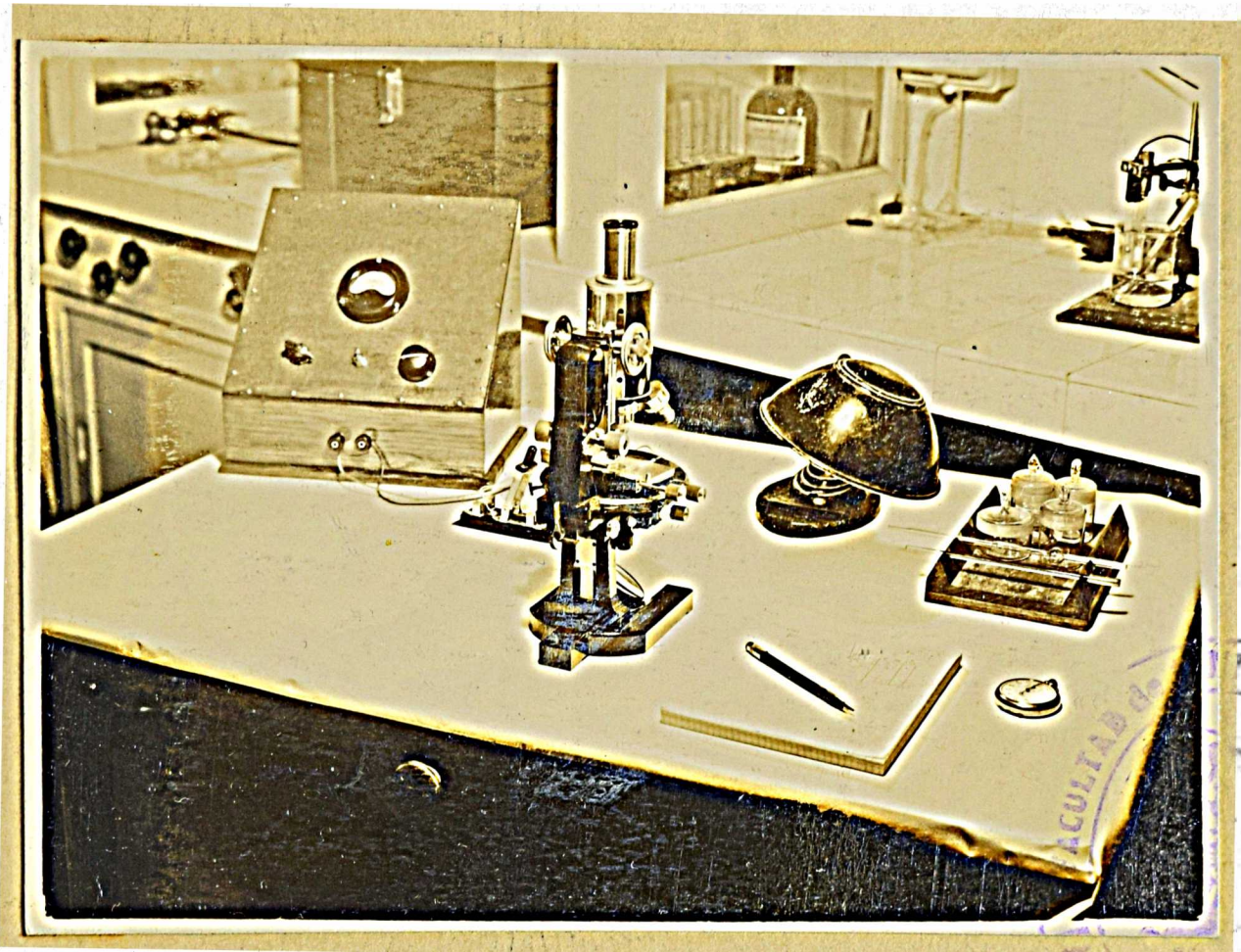


Figura 29.

constituido por un retículo que permitía controlar fácilmente el espacio recorrido por las partículas. Las determinaciones se repetían veinte veces a cada profundidad observando distintas partículas y cambiando cada vez el sentido de la migración..

Dado el corto tiempo que dura cada lectura la corriente eléctrica fluye durante un estrecho lapso por lo que no afecta a la determinación (90). Si se producía electrólisis se suspendía la operación y se hacía una nueva preparación. Por otro lado, el potencial de polarización estaba reducido al 1 % del potencial de electrodo por la distancia entre los electrodos que permitía el uso de un potencial alto (90).

Dos o tres preparaciones similares confirmaban o corregían los datos obtenidos. Al final de la operación se controlaba nuevamente el pH de la suspensión en el pesafiltros. Al no variar se consideraba que tampoco había variado la usada en la célula.

Hay que hacer notar que dada la gran dilución del material en la solución, el efecto de suspensión era prácticamente despreciable en todos los casos. Por lo tanto se puede aceptar que el pH del medio era igual al de la dispersión.

Los datos se anotaban durante la operación en planillas como la adjunta (fig.30).

4.- Cálculos.

a) Fórmula utilizada para el cálculo del potencial zeta.

Para calcular el potencial zeta a partir de los fenómenos electrocinéticos se han desarrollado distintas expresiones. Antes de discutir una en particular conviene fijar varias definiciones.

Se define el gradiente de potencial H como la caída de potencial eléctrico por unidad de longitud, es decir, para una célula electroforética simple como la descrita:

$$H = \frac{E}{l}$$

donde:

H = gradiente de potencial

E = diferencia de potencial entre los electrodos

l = longitud de la cámara entre los electrodos

La velocidad electroforética v es la que se obtiene experimentalmente midiendo el tiempo en que una partícula bajo observación microscópi-

MATERIAL - *Basanita*

PH = 4

T = 21°C

$\eta = 0.98$

	t	V	V _m	μ_m	Σ (mv)					
0.79	10	40	10	10	9.5	10"	5.32	5.23		
	10.5	10.5	10	10	9.5					
0.21	10.5	10.5	10	10	10.5	10"	5.15			232mV
	10.5	10	10	10	10.5					

CÁMARA = 3,9 cm de long.

AUMENTO = 28 x 20

LONGITUD DEL RETÍCULO = 53.2 μ

TENSIÓN = 12 V

Fig. 30

ca recorre una longitud dada bajo la acción de la corriente eléctrica. La velocidad es:

$$v = \frac{e}{t}$$

donde: v = velocidad electroforética.

e = longitud recorrida por la partícula.

t = tiempo que tarda la partícula en su desplazamiento.

La movilidad electroforética u es la velocidad electroforética por unidad de gradiente de potencial:

$$u = \frac{v}{H} = \frac{v \cdot l}{E} = \frac{l \cdot e}{t \cdot E}$$

Siguiendo el razonamiento de Abramson (6) se puede calcular la fuerza ejercida sobre una partícula cargada por un gradiente de potencial. En primer término se ve que, para el caso restringido en que no hay sales presentes, la fuerza eléctrica resultante F_1 que actúa sobre una partícula cargada es igual a:

$$F_1 = Q \cdot H.$$

donde:

Q = carga transportada por la partícula.

H = gradiente de potencial.

Pero cuando una partícula se mueve bajo la influencia de una fuerza constante en un medio viscoso lo hace a una velocidad constante. Esto exige que actúe una fuerza viscosa retardante de manera tal que la fuerza de oposición aumente linealmente con la velocidad de la partícula. De otra manera la partícula sería acelerada.

Las fuerzas de viscosidad se pueden calcular a partir de la ley de Stokes si la partícula es grande comparada con las moléculas de solvente. Esta ley se deduce en base a consideraciones hidrodinámicas suponiendo que el líquido es un fluido continuo, uniforme.

La fuerza friccional F_2 debida a la viscosidad del líquido depende del tamaño y de la forma de la partícula. Para una partícula esférica es:

$$F_2 = 6\pi\eta r \cdot v$$

donde:

η = coeficiente de viscosidad.

r = radio de la partícula.

v = velocidad de la partícula.

Sin embargo es más general y también más simple, referir F_2 a la constante de difusión de la partícula o molécula, pues la expresión no depende entonces de la forma de la partícula ni se restringe al caso de partículas grandes comparadas con las moléculas del solvente. Se tiene así:

$$F_2 = \frac{kT}{d} \cdot v$$

donde:

k = constante de Boltzmann.

T = temperatura absoluta.

d = constante de difusión.

Al usar esta ecuación se debe recordar que no se puede medir la constante de difusión de una partícula cargada, independientemente de los iones adsorbidos.

En el equilibrio se tiene:

$$F_1 = F_2$$

$$Q \cdot H = 6 \pi \eta r v$$

de donde:

$$v = \frac{Q H}{6 \pi \eta r}$$

es decir:

$$u = \frac{v}{h} = \frac{Q}{6 \pi \eta r}$$

y razonando de la misma manera para el caso más general:

$$(1) \quad u = \frac{Qd}{kT}$$

Pero las ecuaciones deducidas hasta ahora se cumplen sólo en el caso de una partícula cargada aislada en un volumen infinito de fluido que no contiene otras partículas cargadas. En presencia de otras partículas cargadas, de las cuales son las más importantes los iones en solución, la movilidad observada es siempre menor que la dada por la ecuación (1). Este decrecimiento en la movilidad eléctrica debido a la presencia de sales está causado por la distribución asimétrica de cargas en el líquido por acción de las fuerzas electrostáticas. Así la capa de

solvente cercana a la superficie de la partícula cargada está en realidad cargada, siendo el signo de la carga opuesto al de la partícula. En un campo eléctrico resultan, por lo tanto, dos movimientos: uno es el de la partícula con una velocidad dada por la ecuación (1) y el otro es el de la capa de líquido cargada junto a la superficie, moviéndose en dirección opuesta con una movilidad u' . Se puede escribir:

$$u_v = u - u' = \frac{Qd}{kT} - u'$$

donde:

u_v = movilidad real de la partícula cargada.

Para operar con esta ecuación es necesario deducir expresiones para la función u' . Esta función incluye no sólo el retraso debido al flujo de la doble capa en dirección opuesta al de la partícula sino también otros efectos de atraso debidos a la presencia de otras cargas en la vecindad de la partícula en migración. Se debe anotar que u' no es realmente una movilidad en el sentido simple, sino que expresa el retardo del movimiento de la partícula por su propia atmósfera iónica.

Las ecuaciones electrocinéticas han sido resueltas por distintos autores de maneras diferentes. Partiendo de la expresión ya citada

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma\delta}{D}$$

se llega para el caso de la electroforesis a ecuaciones como:

$$u = \frac{v}{H} = \frac{\zeta D}{4\pi\eta} \quad \text{y} \quad u = \frac{v}{H} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta}$$

Para una discusión sobre la validez de estas expresiones se puede consultar la obra de Abramson (5) y el trabajo de Mooney (95). Helmholtz y más tarde Smoluchowski, dedujeron las ecuaciones electrocinéticas combinando expresiones hidrodinámicas con la ecuación de Poisson. Perrin (103) se basó en las definiciones de fuerza eléctrica y viscosidad. Bikerman (12) fundamentó su razonamiento en la teoría de la doble capa difusa. La deducción de Porter (104) es independiente de la distribución de cargas en la doble capa. Es muy importante la solución dada por Debye y Hückel como asimismo el aporte de Henry (64) a este problema.

Sin entrar a discutir un problema ajeno a este trabajo, se eli-

gió la ecuación que incluye el factor $\frac{1}{4}$, que ha sido usada generalmente en trabajos análogos. Además de las razones que fundamentan la validez de esta ecuación y que se encontrarán en las publicaciones citadas, los resultados son así comparables con los de otros autores que trabajaron con arcillas.

Como se adelantó, la ecuación electrocinética a que se llega para el caso de la electrósmosis, es, en términos de velocidad lineal:

$$v = \frac{\zeta D H}{4 \pi \eta}$$

y en términos de movilidad:

$$u = \frac{\zeta \cdot D}{4 \pi \eta}$$

El caso de la electroforesis sólo se diferencia en que el seno del líquido se mantiene estacionario, en tanto que las partículas migran. La ecuación se puede aplicar entonces, también a este caso y se tiene:

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta u}{D}$$

donde: ζ = potencial electrocinético en u.e.e.c.g.s.

D = constante dieléctrica del agua = 81.

η = coeficiente de viscosidad del agua en poises ($\text{g.cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)

u = movilidad electroforética

Como

$$u = v \frac{l}{E} = \frac{V \cdot l}{H} \quad (\text{cm}^2/\text{seg. usecgs})$$

donde: v = velocidad de migración en $\text{cm. seg}^{-1} = e/t$

e = espacio o distancia recorrida por la partícula (cm).

t = tiempo (seg).

H = gradiente de potencial en (usecgs/cm).

E = f.e.m. aplicada en (usecgs.)

l = longitud de la cámara en (cm).

Se tiene:

$$\zeta = \frac{4 \cdot 3,14}{81} \frac{V \cdot l}{E} \eta \quad (\text{usecgs.})$$

Para obtener ζ en milivoltios y dar el dato de E en voltios:

$$\zeta = \frac{4 \cdot 3,14}{81} \cdot 9 \cdot 10^3 \cdot 10^4 \cdot \frac{V \cdot l}{E} \eta \quad (\text{mV})$$

Es decir:

$$\zeta = 1,4 \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{E} \cdot v \cdot \eta$$

Por ejemplo para una cámara de 3,9 cm de longitud, aplicando una f.e.m. de 12 voltios se tiene $H = \frac{12}{3,9} = 3,1$

$$\zeta = \frac{1,4}{3,1} \cdot 10^7 \cdot v \cdot \eta$$

$$\zeta = 0,451 \cdot 10^7 \cdot v \cdot \eta \quad (\text{mV})$$

$$v = (\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1})$$

$$\eta \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ (poises)} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1})$$

El dato experimental es v ; η se saca de tablas para la temperatura a la cual se hace la determinación.

La figura 30 representa una planilla similar a la que se recomienda durante el trabajo para la consignación de datos y cálculo de resultados.

b) Discusión de los factores que intervienen en las ecuaciones electrocinéticas.

Constante dieléctrica. Según Horwitz (67) es el valor de la constante dieléctrica el menos conocido de los factores que intervienen en las ecuaciones electrocinéticas. Como ya se hizo notar, Helmholtz tomó como valor 1, pero aceptando la moderna teoría de la doble capa difusa este valor no se puede tener en cuenta. En la mayor parte de las investigaciones se usa la constante dieléctrica del solvente, siendo en este caso el agua. La constante dieléctrica del agua, sin embargo, puede variar desde valores muy bajos hasta 81 bajo campos eléctricos de gran intensidad. Como la doble capa establece un gran campo eléctrico en su vecindad inmediata se debe esperar que la constante dieléctrica varie.

Bull y Gortner (27) sugieren tres razones por las cuales la constante dieléctrica de la doble capa sería diferente de la del seno del líquido:

1a. En una superficie hay una gran tendencia de las moléculas a orientarse. El potencial que aporta esta orientación tiene un efecto muy grande sobre la constante dieléctrica y tiende a aumentarla en la doble capa con respecto al valor en el seno del líquido.

2a. Se sabe que hay una tendencia del material de alta constante dieléctrica a desplazarse de la interfase a otro de menor constante dieléctrica. Esto es especialmente importante en el caso de líquidos orgánicos con constantes dieléctricas relativamente bajas debido a que se adsorberían trazas de agua sobre la superficie subiendo la constante dieléctrica y produciendo efectos desproporcionados en relación a la cantidad de agua presente.

Con soluciones salinas la constante dieléctrica baja para pequeñas concentraciones, pero aumenta a valores mayores que el del agua pura para grandes concentraciones.

3a. Cerca de los iones de una solución salina hay efectos de saturación que se hacen más apreciables a medida que los iones se aproximan. Cuanto más concentrada es la solución salina se hace más importante este efecto, puesto que decrece el espesor de la doble capa acercando a los iones que la constituyen. Este factor tiende a disminuir la constante dieléctrica.

Son estas razones las que han llevado a dichos autores a desechar el uso de la constante dieléctrica y expresar los resultados obtenidos mediante el método del potencial de flujo, en momento eléctrico. Llamamos momento eléctrico a la carga por unidad de superficie de la doble capa multiplicada por su espesor. Otros autores expresan los resultados obtenidos por medio de la técnica microelectroforética directamente en movilidad electroforética, lo cual a nuestro juicio tiene la desventaja de no establecer una corrección por la temperatura a la cual se hace la determinación, pues ésta influye sobre la viscosidad del líquido variando la velocidad electroforética.

Por otra parte las medidas que Kallmann y Lorsch (70) hicieron de la constante dieléctrica de películas muy finas, cerca de $1,2 \mu$, de agua, éter, benceno, tolueno, xileno, etc. muestran una desviación máxima de los valores normales, de 0,5 %.

Es evidente que el problema planteado no está totalmente aclarado y su resolución demanda ulteriores investigaciones.

Coefficiente de viscosidad. En las ecuaciones electrocinéticas se supone que la viscosidad del seno de la solución es la misma que la de las partes móvil e inmóvil de la doble capa, lo cual es probable pues el líquido está compuesto de iones altamente solvatados tanto en el seno co-

mo en la doble capa. Sin embargo hace notar Horwitz (67) que hay iones de una solución salina adsorbidos en la interfase, aumentando la concentración en esta región, y cambiando por lo tanto la viscosidad. Según hace resaltar el mismo autor hay evidencias de que las moléculas adsorbidas soportan una tremenda presión que cambia con seguridad la forma de esas moléculas con un cambio consiguiente en la viscosidad.

Conductibilidad específica. Las suposiciones que se hacen con respecto a este factor tienen importancia en las determinaciones realizadas con el método del potencial de flujo y han sido discutidas por los autores que desarrollaron este método.

Espesor de la doble capa. En el razonamiento que realizó Helmholtz para deducir las ecuaciones electrocinéticas se suponía que el espesor de la doble capa era constante, lo cual quedó invalidado desde que se aceptaron las ideas de Gouy. Sin embargo, como hacer notar Abramson (6), la forma exacta de la doble capa no tiene mayor significación en los resultados obtenidos en las ecuaciones electrocinéticas. También la deducción de Porter (104) es independiente de la forma de distribución de cargas en la doble capa.

Conclusión. En base a las consideraciones efectuadas y a la amplia experiencia anterior de los autores consultados, se aceptó la suposición de que la constante dieléctrica y el coeficiente de viscosidad de la suspensión en estudio era la del agua a la misma temperatura.

c) Cálculo de la densidad de carga.

Para el cálculo de la densidad de carga en la superficie de las partículas coloidales se han propuesto dos ecuaciones. La primera es aproximada y surge del razonamiento de Debye y Hückel (40):

$$(1) \quad \sigma = \frac{D}{4 \pi \delta} \zeta$$

donde:

σ = densidad superficial de cargas de la partícula coloidal.

δ = espesor de la doble capa eléctrica $\approx 10^{-8}$ (cm).

El razonamiento de Hevesy y Nikolsky se puede encontrar en la obra de Tschapek ya citada (133).

Abramson (6) ha resuelto otra ecuación más exacta para el caso de partículas de superficies planas y electrolitos de un solo tipo de valencia v :

$$(2) \quad \sigma = 2 \frac{NDkT}{2000} \cdot c \cdot \sinh \frac{\zeta v e}{2kT}$$

donde:

N = número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$

k = constante de Boltzmann =
= $1,37 \cdot 10^{-16}$ erg/grado

T = temperatura absoluta

c = concentración de electrolito en la solución en moles por litro

v = valencia del electrolito

e = carga elemental

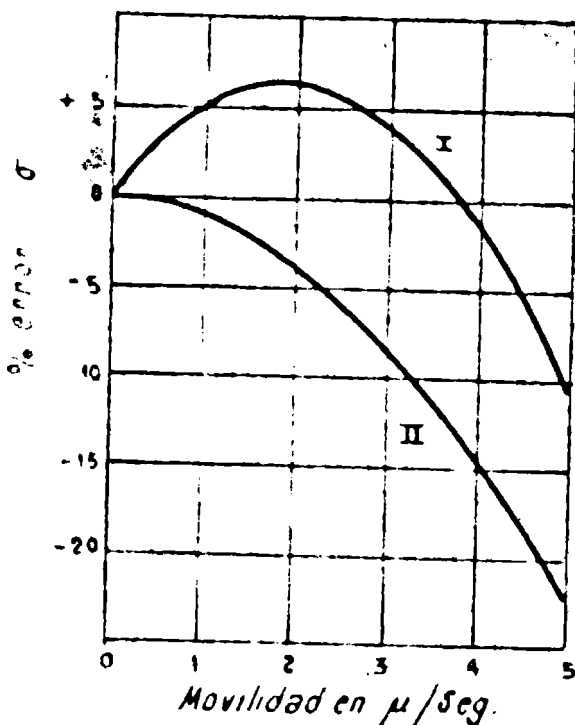


Fig. 31

Abramson hace notar el error que se comete utilizando la fórmula (1) para electrolitos simétricos o asimétricos, así como otro error adicional para electrolitos asimétricos. La figura 31 los pone bien en evidencia y destaca que para electrolitos simétricos la desviación es tal que la densidad de carga calculada es siempre menor que el valor real.

Para electrolitos asimétricos el error es de signo contrario para bajas movilidades y alcanza un máximo de 2μ por segundo. A medida que

la movilidad aumenta, el error cambia de signo y se acerca al del caso de electrolitos simétricos.

De la figura 31 surge que el error que se comete al usar la ecuación (1) será función sólo de la movilidad para un tipo dado de electrolito. Para movilidades máximas de 3μ /seg el error no pasa del 10%.

En este trabajo se utilizó la ecuación (1) obteniéndose los valores de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{D \zeta}{4 \eta \delta}$$

$$\zeta = (\text{uee.cgs.})$$

$$\delta = (\text{cm})$$

$$\sigma = \frac{\text{uee.cgs}}{\text{cm}^2}$$

Para un dato experimental $\zeta = 50$ mV y admitiendo $\delta = 10^{-8}$ cm, se tiene:

$$\sigma = \frac{50 \cdot 10^{-3} \cdot 81}{3 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-8}} = 1,065 \cdot 10^{+5} \frac{\text{uee.cgs}}{\text{cm}^2}$$

Por ser la carga del electrón igual a $4,8 \cdot 10^{-10}$ uee.cgs. el número de los iones monovalentes en 1 cm² será igual a:

$$\sigma = \frac{1,065 \cdot 10^{+5}}{4,8 \cdot 10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{14} / (\text{iones monov.cm}^{-2})$$

RESULTADOS

1. Valores del potencial ζ en función del pH para los distintos minerales.

Las tablas I, II, III y IV contienen los valores del potencial electrocinético obtenidos a distintos pH para la caolinita, halloysita, illita y montomorillonita. En las mismas se indica también la temperatura a la cual fué hecha la determinación.

En las figuras 32, 33, 34 y 35 quedan establecidos los mismos datos en forma gráfica. Los gráficos de las figuras 36, 37 y 38 sirven para comparar los resultados obtenidos.

<u>Caolinita</u> Tabla I			<u>Halloysita</u> Tabla II		
pH	ζ (mV)	T°C	pH	ζ (mV)	T°C
4	23.	21	5.3	30	24
5	28.7	14.5	6.6	31.3	24
5.2	29.2	17	6.8	38.2	24
6.2	35.1	14	7.3	41.5	24
6.4	35.1	14	9.	45.	24
7.2	39.6	14.5	10.2	47.3	22
7.7	41.	16	10.8	46.	22
9.	46.	16			
9.6	48.5	16			
10.2	50.	22			
10.8	52.	22			
11.	47.	18			
12.	44.8	18			

<u>Illita</u> Tabla III			<u>Montmorillonita</u> Tabla IV		
pH	ζ (mV)	T ^o C	pH	ζ (mV)	T ^o C
4.	30	25	5.	40.	13
5.5	36	25	6.	45.15	17
6.	35	20	6.7	48	17
6.5	37	20	7.3	51.5	14
7.	44	18	7.3	50	15
7.8	50	18	7.4	50	20
8.8	60	25	8.5	53	20
8.9	58	18	8.5	50	20
9.35	56.7	18	9.	53.5	20
9.6	55.	24	9.75	50.3	24
9.7	56.	20	9.8	50	20
10.5	50.	20	10.2	43	23.5
11.	46.	20	10.8	33	23.5
11.5	44.	20	11.	23	23.5

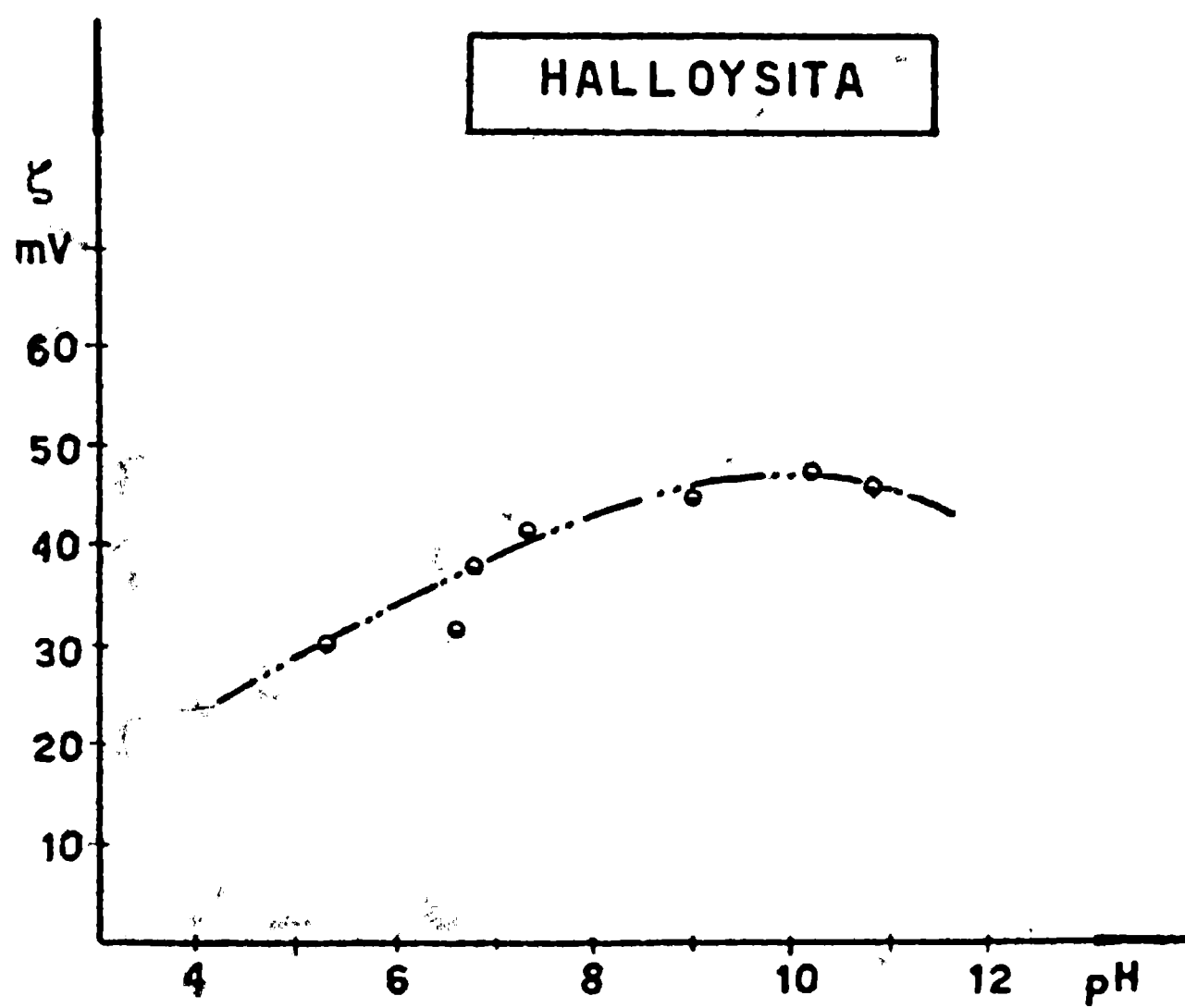
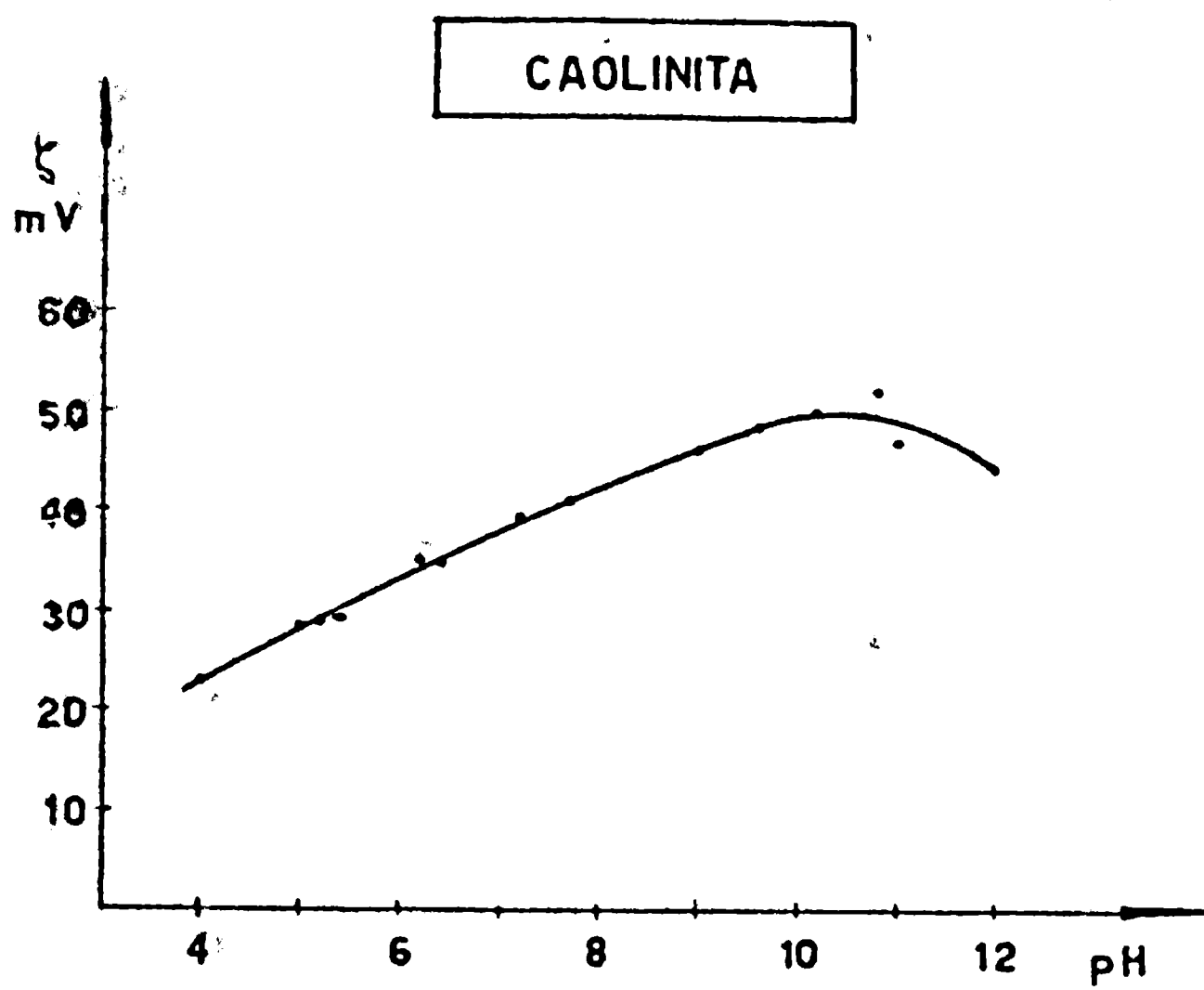


Fig. 33

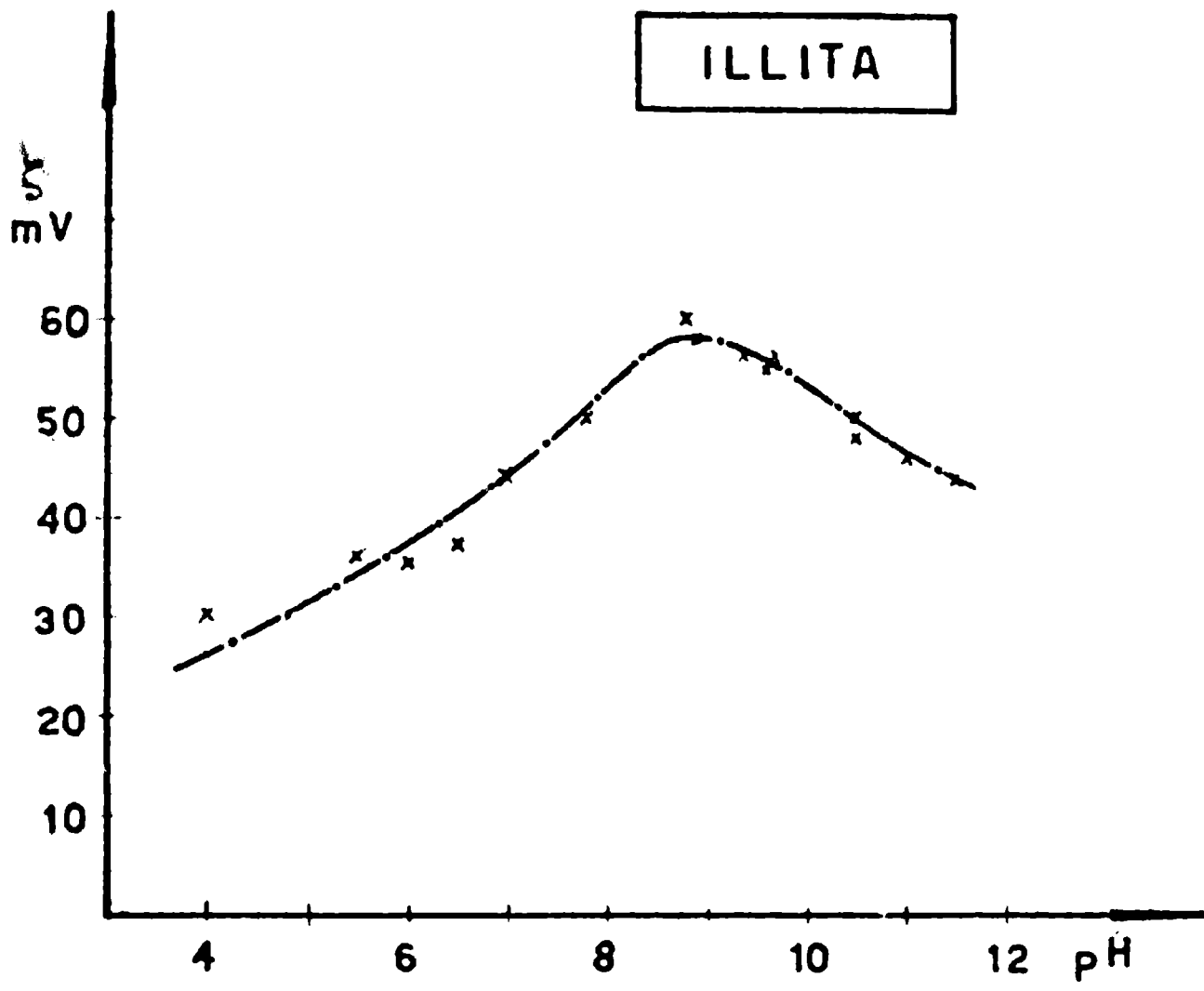


Fig.34

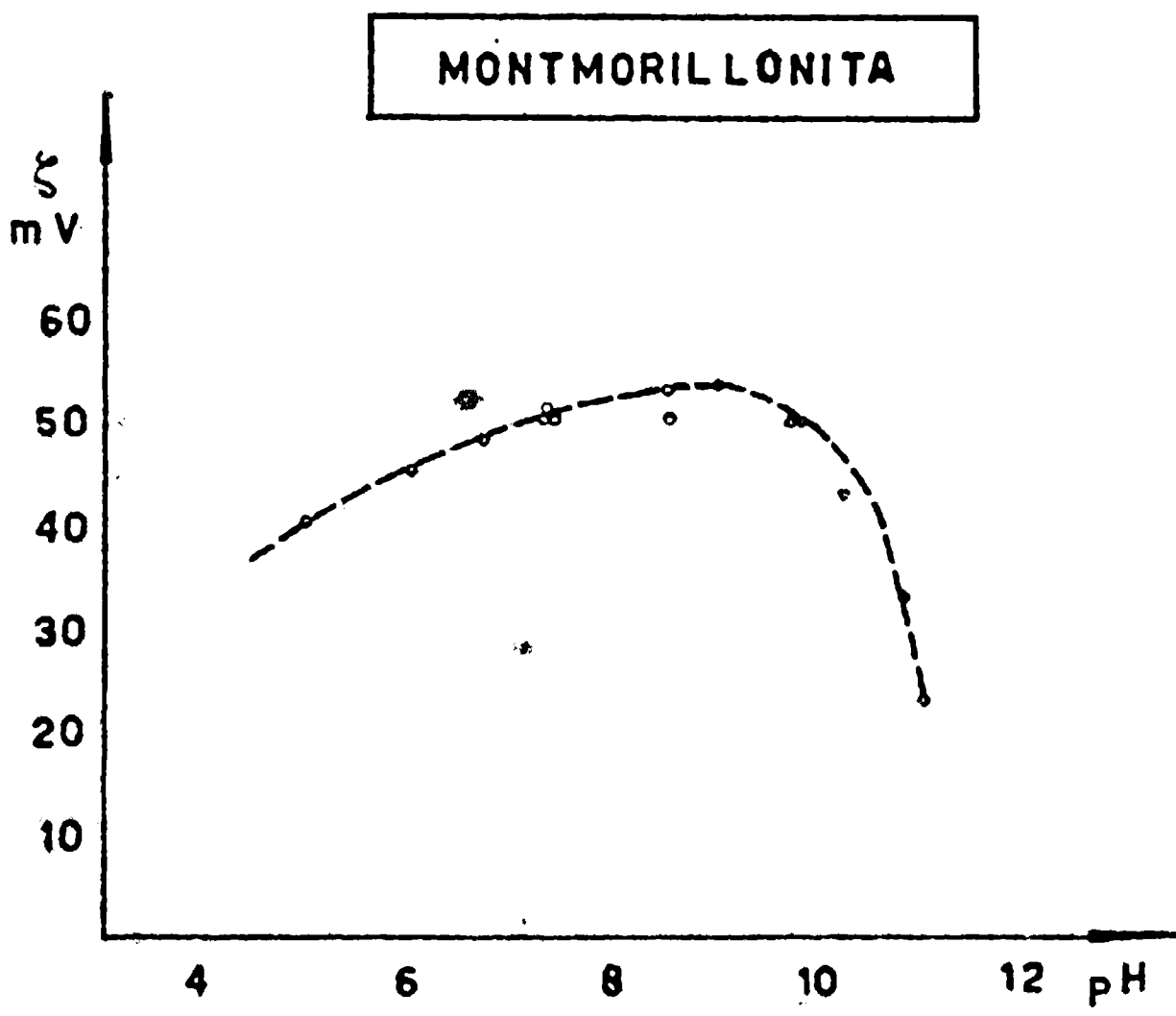


Fig.35

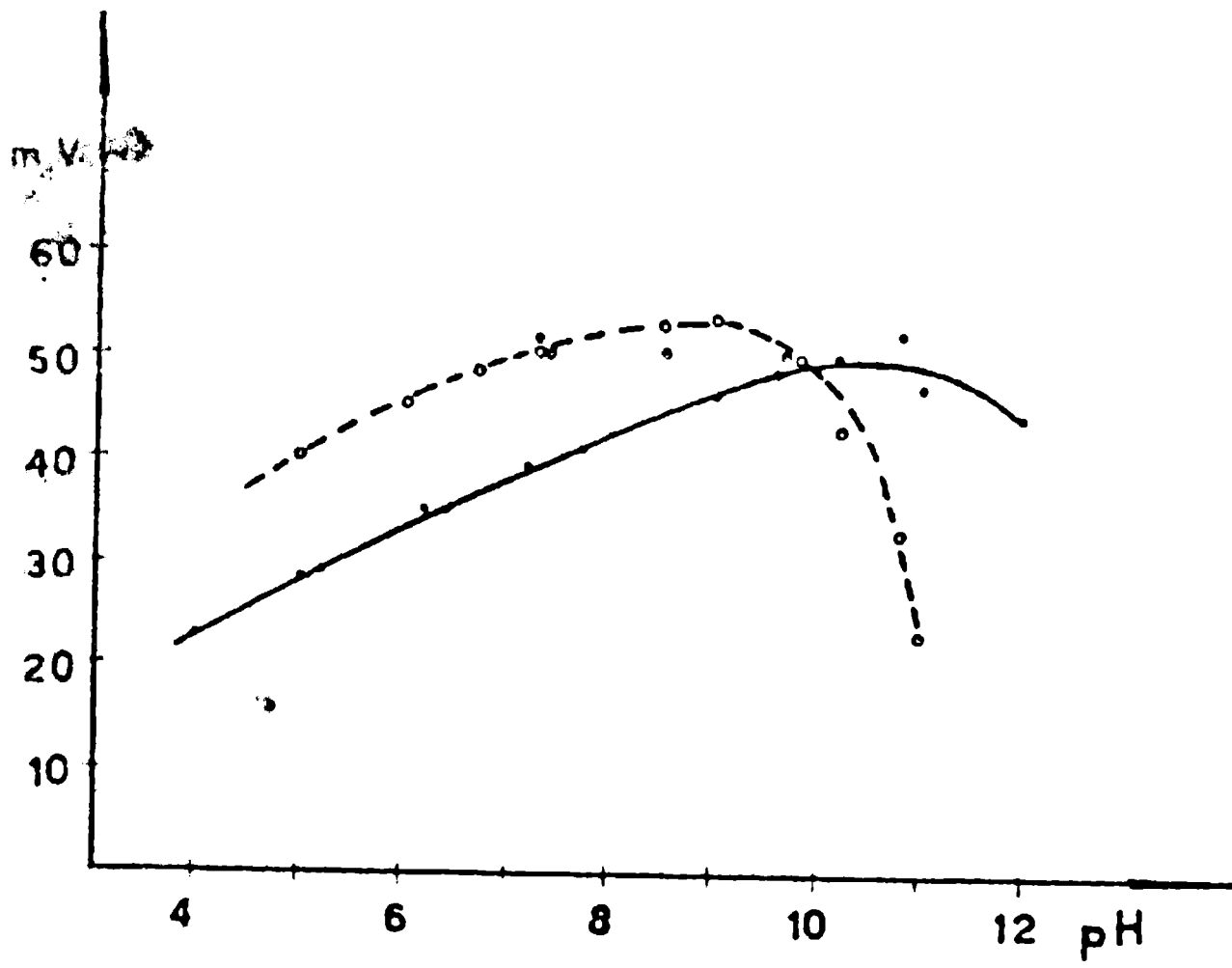


Fig. 36. —●—●—●—●—●— Caolinita - - - - - Montmorill.

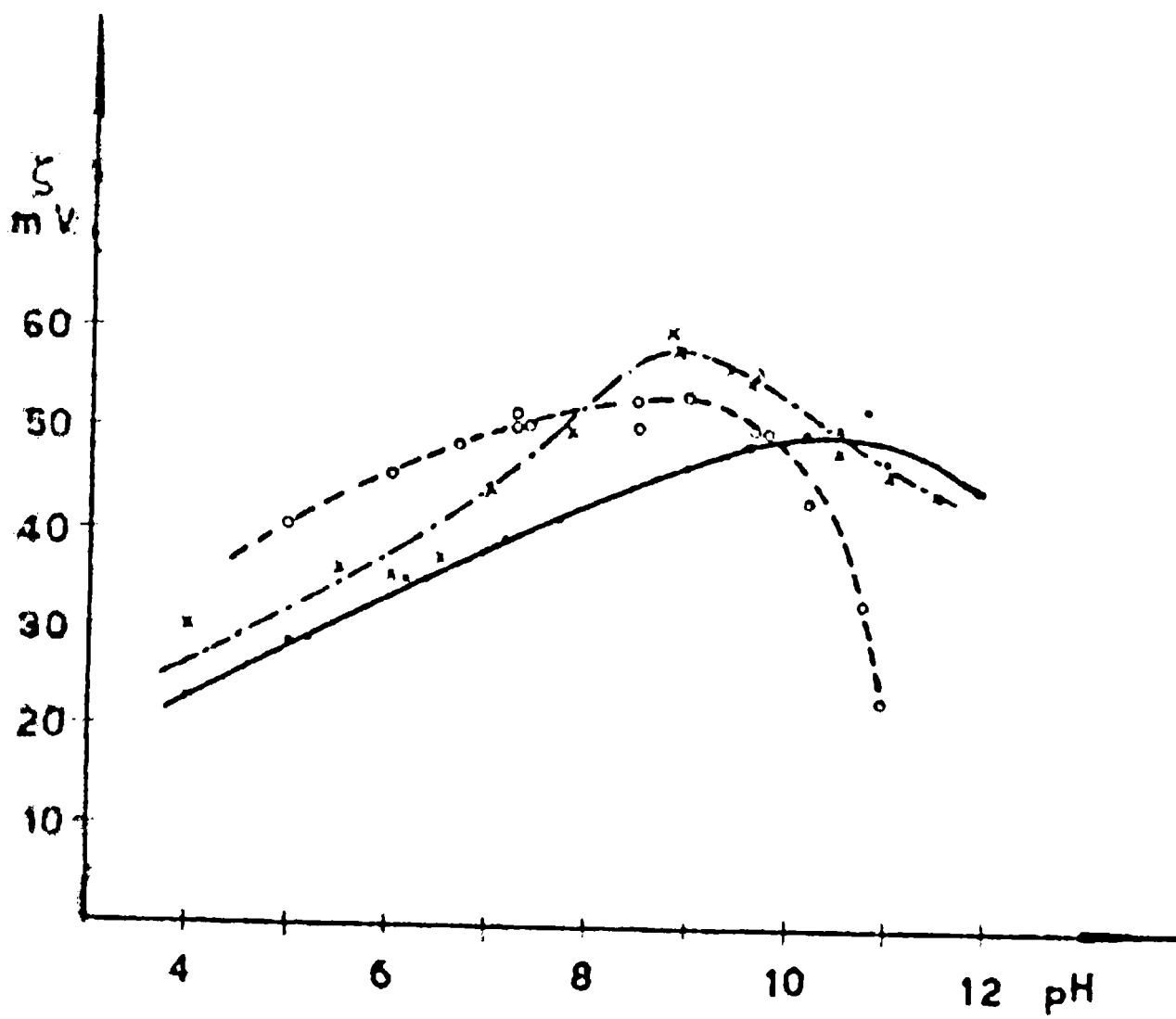


Fig. 37. —●—●—●—●—●— Caolinita - - - x - - - Illita - - - o - - - Montmorill.

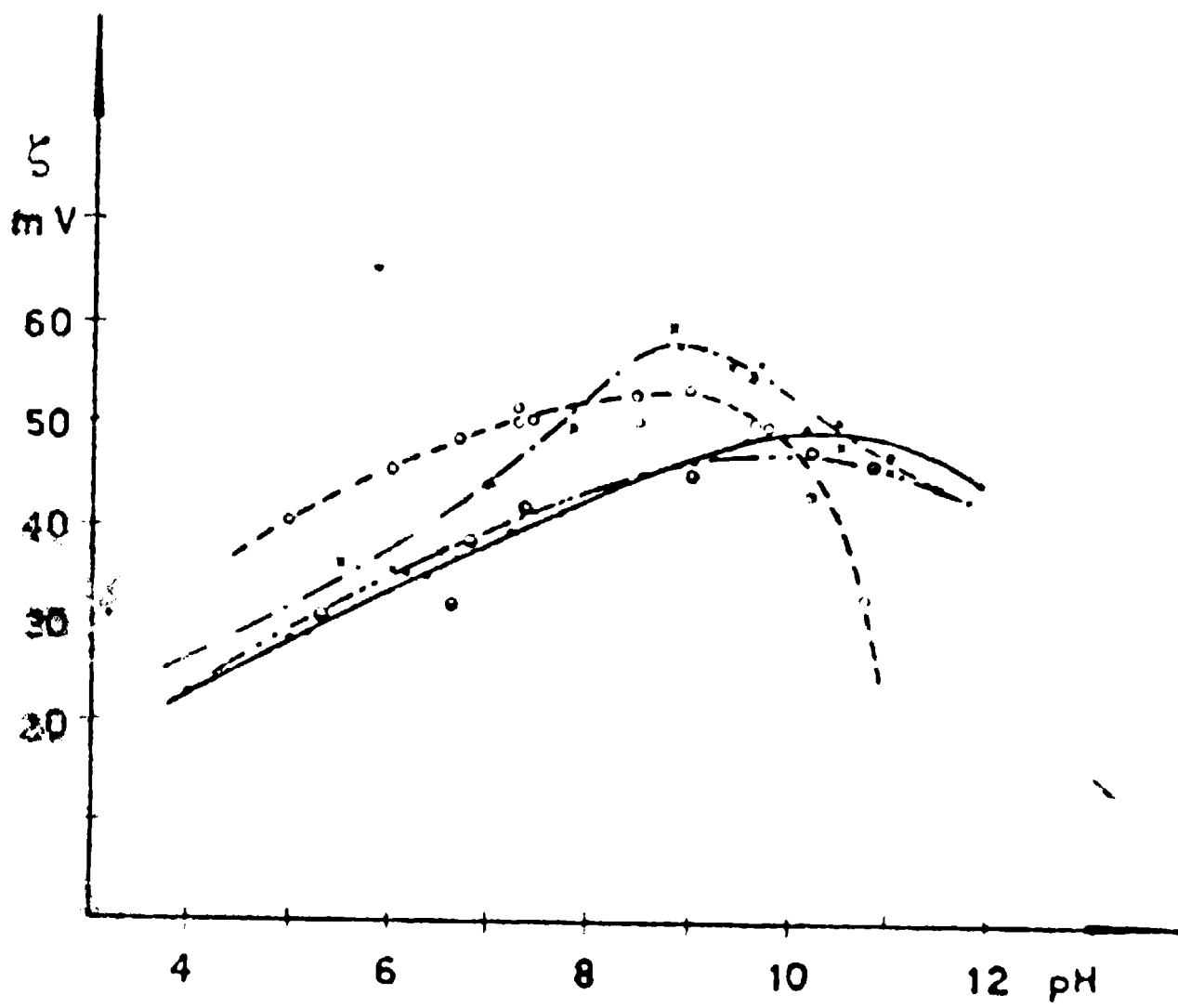


Fig.38. —●—●—●— Caolinita - - - - - ● - - - - - ● - Halloysita
 x - - - - - x - - - - - Illita o - - - - - o - - - - - o - Montmorillonita

2. Valor de σ , densidad superficial de carga, para los distintos minerales.

En base al valor experimental ζ obtenido a pH = 7 para la caolinita y la montmorillonita y utilizando la ecuación aproximada de Debye y Hückel, se calcularon los valores de σ que quedan consignados en la tabla V.

Caolinita. A pH = 7 : $\zeta = 38$ mV

$$\sigma = 38 \cdot 2,15 \cdot 10^3 = 0,82 \cdot 10^5 \text{ u.e.e./cm}^2$$

$$\sigma = \frac{0,82 \cdot 10^5}{4,8 \cdot 10^{-10}} = 0,17 \cdot 10^{15} = 1,7 \cdot 10^{14} \frac{\text{iones mon.}}{\text{cm}^2}$$

Montmorillonita. A pH = 7 , $\zeta = 50$ mV

$$\sigma = 50 \cdot 2,15 \cdot 10^3 = 106,5 \cdot 10^3 = 1,065 \cdot 10^5 \text{ u.e.e./cm}^2$$

$$\sigma = \frac{1,065 \cdot 10^5}{4,8 \cdot 10^{-10}} = 0,22 \cdot 10^{10} \cdot 10^5 = 2,2 \cdot 10^{14} \frac{\text{iones monov.}}{\text{cm}^2}$$

CONCLUSIONES

El estudio del gráfico ζ -pH nos permite separar el comportamiento electrocinético de los distintos minerales de arcilla en dos zonas: la primera hasta pH = 7-8 y la segunda, desde ese pH. En la primera zona, el comportamiento de los minerales estudiados es similar. Su única diferencia reside en la carga original que es, en general, distinta para cada uno. En la segunda zona, la montmorillonita tiene un comportamiento muy distinto a los demás, que, en general, se asemejan entre sí.

Con el objeto de simplificar la discusión, se la puede desdoblar, tratando separadamente la primera zona, más homogénea, y la segunda.

Zona homogénea. En la zona homogénea se nota que la pendiente de las curvas $\zeta = f(\text{pH})$ es casi igual para cada grupo de minerales, si bien es distinta la ordenada en el origen de cada uno en particular. Esto nos demuestra que toda la discusión debe centralizarse en la razón o causa del establecimiento de una carga original distinta en cada mineral, pues la razón del aumento del potencial electrocinético con el pH debe atribuirse a una causa común para todos, por ejemplo el incremento uniforme del espesor de la doble capa originalmente distinta.

Queda entonces circunscripta la discusión al origen de la carga original y del potencial electrocinético en cada mineral, es decir al origen de la doble capa. Si consideramos el potencial, a través de la doble capa, proporcional a la tendencia a la disociación, la cual a su turno depende de la naturaleza del sólido y de la fase líquida, como en los distintos casos trabajamos con la misma fase líquida, la diferencia de potencial ζ observada en los minerales de arcilla debe atribuirse lógicamente a la naturaleza del sólido. Esta diferencia en naturaleza puede residir en la composición química, o en la estructura cristalina.

El estudio de Mattson (89), aunque limitado a pH muy bajos, pareciera atribuir la diferencia de ζ exclusivamente a la distinta composición química de los coloides de suelo. Sin embargo se debe tener en cuenta el escaso conocimiento que se tenía sobre la estructura crista-

lina de las arcillas en el año que fué publicado ese trabajo:

De una manera más general, podemos admitir con Marshall (84) y con Hauser y Le Beau (60) que la doble capa eléctrica que rodea las partículas de arcilla debe considerarse originada de dos maneras distintas:

a) Por disociación en la superficie plana de la lámina cristalina:

b) Por la insaturación producida por la rotura de uniones en los bordes de las láminas.

Es decir que la diferencia del valor del potencial electrocinético en las distintas arcillas debe atribuirse más específicamente a la estructura cristalina, que no es la misma para ^{Todos} cada grupo. Es de hacer notar, sin embargo, que la diferencia de estructura va acompañada en este caso de diferencias en composición química. La relación $\text{SiO}_2/\text{sesquióxidos}$ aumenta desde un valor 2 para el grupo de la caolinita, a 4 en el de la montmorillonita. La illita tiene un valor medio. Además, la composición química tiene importancia en cuanto se atribuye la disociación en la superficie plana de la lámina cristalina a la sustitución isomórfica del Si y del Al.

Si se aceptan las ideas de Marshall respecto al origen de la doble capa y de las fuerzas que promueven el intercambio iónico en las arcillas, quedan explicadas las distintas cargas y consecuentemente la diferencia en estabilidad y en las demás propiedades coloidales dependientes del potencial electrocinético, de la densidad de carga o de la estructura de la doble capa, en los minerales estudiados. Un cálculo, todavía no riguroso pero de todas maneras interesante, que abona la idea sostenida, es la aproximación que se obtiene hallando la densidad de cargas y la densidad de iones adsorbidos en las partículas de arcillas en base a la granulometría aproximada del mineral, el volumen, número y superficie de las partículas que lo constituyen, y la cantidad de cargas libres que quedan en sus caras y o bordes de acuerdo a su composición química y estructura cristalina. Los datos aproximados, obtenidos de esta manera, están dentro del orden de los obtenidos en base a resultados experimentales. Más abajo se dan las tablas del cálculo referido y su explicación.

Con respecto a la comparación entre los valores de ζ ,

densidad superficial de carga, obtenidos por vía experimental y los obtenidos especulativamente, hay que hacer notar que para ambos casos se han obtenido valores máximos. En efecto, en la ecuación utilizada para aplicar los datos experimentales, el valor de δ , espesor de la doble capa, que se ha tomado es el mínimo; por lo tanto se obtiene un valor máximo de σ . En la solución especulativa del cálculo de σ se ha supuesto, en cada caso, que todas las valencias teóricamente libres en los bordes o caras de las partículas de arcilla podían ser saturadas con iones monovalentes. Es obvio que también en este caso el valor de σ resulta máximo.

Zona heterogénea. La segunda zona en que se han desdoblado las curvas ζ -pH de los minerales de arcilla la llamamos heterogénea teniendo en cuenta solamente la diferencia de comportamiento que acusan, a estos valores de pH, los distintos minerales.

El descenso en el valor del potencial electrocinético sería una manifestación de la creciente floculación que sufren las arcillas a medida que aumenta el pH desde los valores 8 a 9, por acción del hidróxido de sodio. Esta idea no es muy aceptable por cuanto en este caso el valor de ζ disminuiría progresivamente en la misma proporción en todos los minerales, así como aumenta homogéneamente en la zona denominada regular. No obstante, el ataque que sufren las arcillas por acción de las soluciones de NaOH nos permite sugerir que el potencial ζ descienda por la acción del aluminio liberado, sobre la doble capa. Las curvas ζ -c de Freundlich demuestran que la presencia de iones de Al en una solución, aún en concentraciones inferiores a las revelables por los reactivos analíticos, bastan para hacer sensible la disminución del potencial electrocinético. El hecho se manifestaría particularmente en la montmorillonita con cristales más expuestos a la dispersión con lógica cesión de aluminio. Sin embargo, algunas determinaciones del potencial ζ de la montmorillonita en soluciones de cloruro de aluminio 10^{-5} y 10^{-6} M a pH = 8, no confirmaron lo expuesto, pues el valor de ζ obtenido era prácticamente el mismo que a pH = 8 sin aluminio. La interpretación del hecho experimental revelado por las curvas de los minerales de arcilla queda pues todavía abierto a discusión.

Cálculo aproximado de σ con datos experimentales.

Se obtuvo en la página 8 (i)

Cálculo aproximado de σ a partir de la capacidad de cambio.

A partir de la capacidad de cambio del mineral se puede llegar también a encontrar el valor de σ . Naturalmente no se habla aquí de la capacidad de cambio determinada experimentalmente, sino de la hallada en base a las suposiciones ya explicadas sobre el origen del intercambio de iones.

En primer término hay que hallar la superficie de las partículas del mineral. Con este objeto es necesario conocer la proporción de partículas de determinado tamaño que existen en el mineral, lo cual se consigue con el análisis granulométrico. Los cálculos en este caso se han basado en granulometrías medias obtenidas de análisis citados por Marshall (85). La relación, espesor: largo se tomó 1:40 para la caolinita, que exhibe cristales mucho más grandes y de mayor espesor que la montmorillonita. Para los cálculos se supuso que la forma de la cara de los cristales es rectangular, lo cual da poca diferencia con la forma exagonal generalmente atribuida. Otra suposición que se hace es la de que las caras rectangulares de las partículas tienen lados cuya longitud está dentro de los diámetros máximo y mínimo de las partículas esféricas ideales que se determinan en el análisis granulométrico. Más abajo se verá que esta suposición sólo incide sobre el valor tomado para la superficie de las partículas. Siendo por dicha causa la variación de este valor prácticamente despreciable, es que se hace uso de la suposición un tanto arbitraria a que se alude. Algo análogo se podría decir acerca del uso de resultados de análisis granulométricos sobre minerales que no son exactamente los usados en la parte experimental de este trabajo. Con la dimensión de partículas y el porcentaje en que se encuentran en el total, se calculó el volumen ocupado por cada grupo de partículas de idéntico tamaño. En base a estos datos se determinó el número de partículas y la superficie total de bordes y de caras.

Una vez hallada la superficie total de partículas se atribuye a cada mineral la cantidad de iones fijables, ya sea en las caras o en los bordes, y se obtienen así la capacidad de cambio \underline{a} . Por supuesto que, de acuerdo a las hipótesis que usamos referente a intercambio de

iones sobre la caolinita sólo se fijarían iones sobre los bordes. Sobre la illita, en los bordes y las caras. Y sobre la montmorillonita, en los bordes, caras externas e internas del cristal. En este último caso, la estructura cristalográfica permite que el cristal se expanda y penetren iones en sus caras internas, de manera tal que no queda unidad cristalográfica o célula unitaria sin saturarse de iones de cambio. En la illita en cambio, sólo las caras de las unidades cristalográficas externas que forman el paquete cristalino, entran en juego. La figura 39 esquematiza lo explicado.

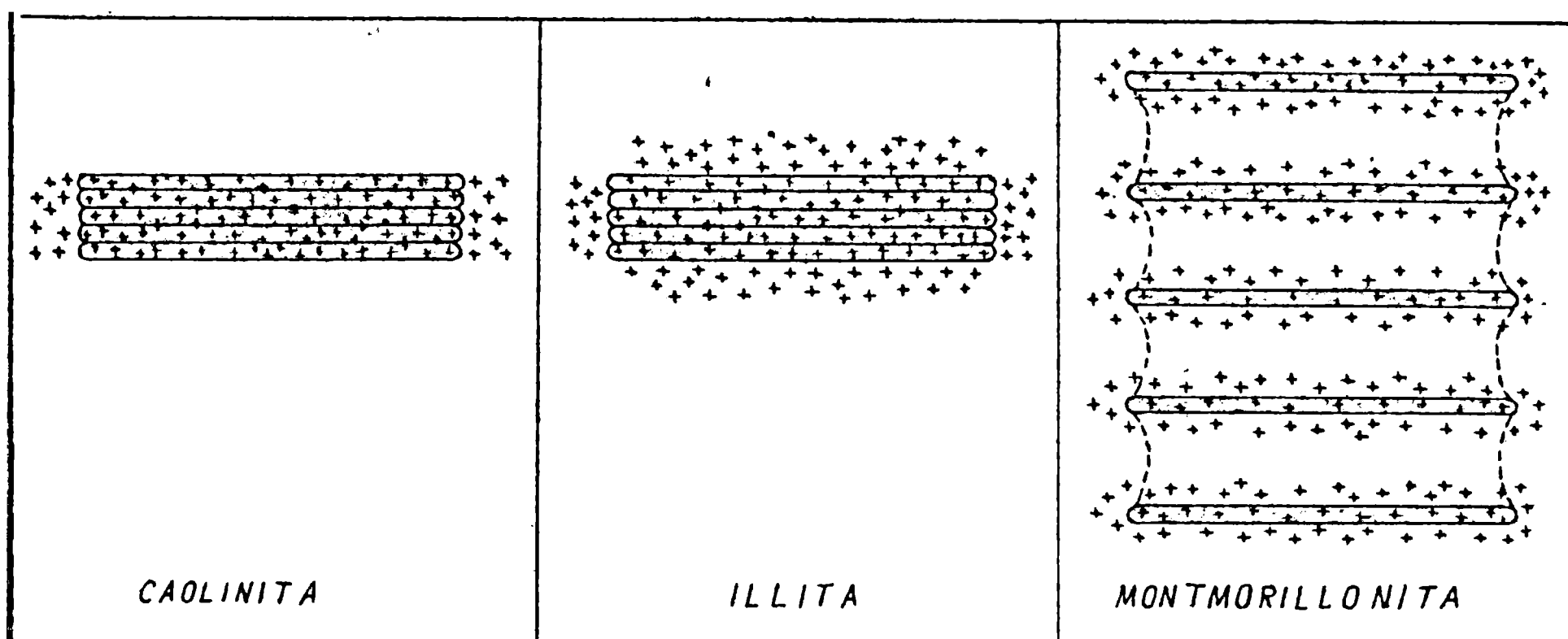


Figura 39

Hallada la capacidad de cambio a , es fácil calcular σ en u.ee. cgs./cm² o en iones monovalentes/cm² teniendo en cuenta la superficie de intercambio del mineral.

Caolinita. El cálculo realizado sobre la caolinita se basa en la granulometría dada por Marshall, loc.cit. Hay 46 % en peso de partículas de $2\mu \times 0,5\mu$. 42 % de partículas de $0,5\mu \times 0,2\mu$. 5 % de $0,2\mu \times 0,1\mu$. 3 % de $0,1\mu \times 0,05\mu$ y 3 % de $0,03\mu \times 0,03\mu$. El espesor de las partículas de caolinita se tomó en relación 1:40 con el largo, de acuerdo a las nociones que se tienen sobre las proporciones de sus cristales, basadas principalmente en electronomicrografías. El espesor de los cristales de $0,03\mu \times 0,03\mu$ es ya el que corresponde a una unidad cristalográfica o célula unitaria.

En base a estos datos se puede calcular: por un lado el volumen que ocupan los grupos de partículas de distinto tamaño, el volumen de

una partícula de determinado tamaño y por lo tanto, el número de partículas, con discriminación de dimensiones, que existen en 100 g de mineral. Para este cálculo se parte de 100 g de mineral de peso específico 2,65.

Por otro lado se calcula la superficie de cada partícula en las caras y en los bordes y la superficie total de 100 g de partículas en las caras y en los bordes.

Conociendo el área de los bordes, única superficie donde se supone que hay intercambio en la caolinita, y la superficie de cada unidad cristalográfica o célula unitaria, se deduce el número de unidades que hay en los bordes de 100 g de caolinita. De acuerdo a la constitución de la unidad se pueden atribuir alrededor de 4 iones de cambio por célula unitaria, lo que hace un total de $6,68 \times 10^{21}$ iones en 100 g. La capacidad de cambio de la caolinita en miliequivalentes será:

$$a = \frac{6,68 \cdot 10^{21}}{N} \cdot 10^3$$

donde:

$$N = \text{número de Avogadro } 6,023 \times 10^{23}$$

$$10^3 = \text{para que el resultado dé en miliequivalentes.}$$

$$a = 11 \text{ me}/100 \text{ g} = 11 \text{ miliequivalentes en 100 g de mineral}$$

Este valor varía poco para 3 o 5 iones/célula unitaria y está en evidente concordancia con los resultados experimentales actualmente aceptados. Naturalmente se deben tener en cuenta las suposiciones en que se basa y se confía en ajustarlo más a la realidad en base a nuevas ideas y sugerencias.

El valor aceptado de la capacidad de cambio nos da una densidad de cargas de $0,75 \cdot 10^{14}$ iones monovalentes/cm² contra $1,7 \cdot 10^{14}$ iones monovalentes/cm² que es el valor experimental. Y $0,36 \cdot 10^5$ uee.cgs/cm² contra $0,82 \cdot 10^5$ uee.cgs./cm² del valor experimental.

Sin perder de vista el fundamento un tanto arbitrario en que se basan, los resultados son, evidentemente, del mismo orden.

Montmorillonita, Para el cálculo de la montmorillonita se procede de la misma manera. Sin embargo, en este caso, tanto las caras como los bordes son capaces de fijar iones de intercambio, y la capacidad de las caras es tan grande que hace prácticamente despreciable la de los bordes.

Siendo la superficie de las caras $6,2 \cdot 10^8$ cm² y la de cada unidad cristalográfica $4,5 \cdot 10^{-15}$ cm², se obtiene $1,38 \cdot 10^{23}$ células unitarias en 100 g de mineral. De acuerdo a las cargas libres existentes en las láminas de montmorillonita, se puede aceptar, en base a lo expuesto en la parte general (ver estructura cristalina de las arcillas), que se pueden atribuir 0,44 iones de cambio por célula unitaria en las caras de los cristales de montmorillonita. Este valor daría $6,1 \cdot 10^{22}$ iones en 100 g de mineral, es decir 100 me/100 g.

Si se tienen en cuenta los iones de los bordes, éstos pueden aumentar el dato como máximo, en $2,6 \cdot 10^{22}$ iones en 100 g. Pero este valor se obtiene con la base demasiado alta de 8 iones por célula unitaria de los bordes. Aún así, se pueden obtener valores más reales bajando a 0,33 por célula unitaria los iones de las caras, que es una cifra ampliamente aceptada por los especialistas.

La densidad de cargas obtenida de esta manera estaría entre $0,94 \cdot 10^{14}$ y $1,3 \cdot 10^{14}$ iones/cm², contra $2,2 \cdot 10^{14}$ iones/cm² obtenida experimentalmente. En uee.cgs./cm²: $0,45 \cdot 10^5$ y $0,65 \cdot 10^5$ contra $1,06 \cdot 10^5$, dato experimental.

Estos valores dependen del número de iones de cambio que admite cada unidad cristalográfica, de la granulometría del mineral y de la dimensión de las partículas. Aceptando las ideas de Marshall sobre el mecanismo de fijación de los iones de cambio, ajustando los factores anotados se deben obtener valores reales. Resulta obvio que los factores que determinan el intercambio dependen en última instancia de la estructura cristalina y de la composición química del mineral.

TABLA V.

A partir de	σ	CAOLINITA	MONTMORILLONITA
ζ a pH =7	$\frac{\text{iones monov.}}{\text{cm}^2}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	$2,2 \cdot 10^{14}$
α (Capac.de cambio)	$\frac{\text{iones monov.}}{\text{cm}^2}$	$0,8 \cdot 10^{14}$	$0,94 \cdot 10^{14}$ Sin los iones de los bordes $1,3 \cdot 10^{14}$ Con los iones de los bordes

A partir de		CAOLINITA	MONTMORILLONITA
a pH =7	u.e.e./cm ²	$0,82 \cdot 10^5$	$1,065 \cdot 10^5$
α (Capac.de cambio)	u.e.e./cm ²	$0,36 \cdot 10^5$	$0,48 \cdot 10^5$ Sin los iones de los bordes $0,65 \cdot 10^5$ Con los iones de los bordes

Planilla de cálculos.

CAOLINITA

Dimensión de partícula (espesor/largo = 1/40)	%	Volumen de partículas (cm ³)	Volumen de una partic. (cm ³)	Número de partic.
2 μ x 0,5 μ x 0,05 μ	46	17,8	5.10 ⁻¹⁴	3,5.10 ¹⁴
0,5 μ x 0,2 μ x 0,0125 μ	42	16,3	1,25.10 ⁻¹⁵	13.10 ¹⁵
0,2 μ x 0,1 μ x 0,005 μ	5	2	1.10 ⁻¹⁶	2.10 ¹⁶
0,1 μ x 0,05 μ x 0,0025 μ	3	1,2	1,25.10 ⁻¹⁷	9,6.10 ¹⁶
0,03 μ x 0,03 μ x 0,00075 μ	3	1,2	6,75.10 ⁻¹⁹	1,8.10 ¹⁸

Superficie de una partícula		Superficie de 100 g de partículas.
Dimensiones	Superficie	
<u>caras</u>		
2 μ x0,5 μ x0,05 μ	2.10 ⁻⁸ cm ²	$\frac{3,5 \cdot 10^{14} \times 2 \cdot 10^{-8}}{\text{n}^{\circ} \text{ de part. sup. de c/u}}$ = 7.10 ⁶ cm ²
0,5 μ x0,2 μ x 0,0125 μ	2.10 ⁻⁹ cm ²	$\frac{13 \cdot 10^{15} \times 2 \cdot 10^{-9}}{}$ = 26.10 ⁶ cm ²
0,2 μ x0,1 μ x 0,005 μ	4.10 ⁻¹⁰ cm ²	$2 \cdot 10^{16} \times 4 \cdot 10^{-10}$ = 8.10 ⁶ cm ²
0,1 μ x0,05 μ x 0,0025 μ	1.10 ⁻¹⁰ cm ²	$9,6 \cdot 10^{16} \times 1 \cdot 10^{-10}$ = 9,6.10 ⁶ cm ²
0,03 μ x 0,03 μ x 0,00075 μ	1,8.10 ⁻¹¹ cm ²	$1,8 \cdot 10^{18} \times 1,8 \cdot 10^{-14}$ = 32,4.10 ⁶ cm ²
		<u>8,3.10⁷ cm²</u>
<u>bordes</u>		
2 μ x0,5 μ x 0,05 μ	25.10 ⁻¹⁰ cm ²	$3,5 \cdot 10^{14} \times 25 \cdot 10^{-10}$ = 87,5.10 ⁴ cm ²
0,5 μ x 0,2 μ x 0,0125 μ	17,5.10 ⁻¹¹ cm ²	$13 \cdot 10^{15} \times 1,75 \cdot 10^{-10}$ = 22,7.10 ⁵ cm ²
0,2 μ x 0,1 μ x 0,005 μ	30.10 ⁻¹² cm ²	$2 \cdot 10^{16} \times 30 \cdot 10^{-12}$ = 6 .10 ⁵ cm ²
0,1 μ x 0,05 μ x 0,0025 μ	7,5.10 ⁻¹² cm ²	$9,6 \cdot 10^{16} \times 7,5 \cdot 10^{-12}$ = 72. 10 ⁴ cm ²
0,3 μ x 0,03 μ x0,00075 μ	9.10 ⁻¹³ cm ²	$1,8 \cdot 10^{18} \times 9 \cdot 10^{-13}$ = 16,2. 10 ⁵ cm ²
		<u>0,6. 10⁷ cm²</u>

$$\text{Superficie de caras} = 8,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$$

$$\text{Superficie de bordes} = \underline{0,6 \cdot 10^7 \text{ cm}^2}$$

$$\text{Superficie de 100 g de partículas} = 8,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$$

Planilla de cálculos.

CAOLINITA

$$\text{Superficie de bordos} = 0,6 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$$

$$\text{Superficie de la cara expuesta de la célula unitaria} \\ (5,09 \text{ \AA} \times 7,2 \text{ \AA}) = 3,65 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$\text{Número de células unitarias expuestas} = 1,67 \cdot 10^{21}$$

$$\text{Número de iones en 100 g (para 4 iones por célula} \\ \text{unitaria)} = 6,68 \cdot 10^{21}$$

$$\text{Capacidad de cambio} = \frac{6,68 \cdot 10^{21}}{H} \cdot 10^3$$

$$H = \text{número de Avoga-} \\ \text{dro} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$\text{Capacidad de cambio} = 11 \text{ m.e./100 g}$$

Densidad de cargas

$$n = \frac{6,68 \cdot 10^{21}}{8,3 \cdot 10^7 + 0,6 \cdot 10^7} = \frac{6,68}{8,9} \cdot 10^{14} = 0,75 \cdot 10^{14} \text{ iones monovalentes/cm}^2$$

$$n = 0,75 \cdot 10^{14} \times 4,8 \cdot 10^{-10} = 3,6 \cdot 10^4 = 0,36 \cdot 10^5 \text{ u.o.c. c.g.s./cm}^2$$

MONTMORILLONITA

Volumen de 100 g	Dimensión de partícula (Espesor/largo = 1/100)	%	Volumen de partículas (cm ³)	Volumen de una partícula (cm ³)	Número de partículas
38,5 cm ³ (d = 2,65)	2 μ x0,5 μ x0,02 μ	36	13,8	2.10 ⁻¹⁴	6,9.10 ¹⁴
	0,5 μ x0,2 μ x0,005 μ	20	7,7	5.10 ⁻¹⁶	1,5.10 ¹⁶
	0,2 μ x0,1 μ x0,002 μ	8	3,1	4.10 ⁻¹⁷	7,8.10 ¹⁶
	0,1 μ x0,05 μ x 0,001 μ	12	4,6	5.10 ⁻¹⁸	9,2.10 ¹⁷
	0,03 μ x0,03 μ x 0,001 μ	24	9,3	9.10 ⁻¹⁹	1.10 ¹⁹

Superficie de una partícula		Superficie de 100 g de partic. (cm ²)
Dimensiones	Superficie (cm ²)	
	<u>caras</u>	
2 μ x0,5 μ x0,02 μ	2.10 ⁻⁸	(6,9.10 ¹⁴ x2.10 ⁻⁸) 10 = 14.10 ⁷
0,5 μ x0,2 μ x0,005 μ	2.10 ⁻⁹	(1,5.10 ¹⁴ x2.10 ⁻⁹) 5 = 15.10 ⁷
0,2 μ x0,1 μ x0,002 μ	4.10 ⁻¹⁰	(7,8.10 ¹⁶ x4.10 ⁻¹⁰) 2 =6,2.10 ⁷
0,1 μ x0,05 μ x0,001 μ	1.10 ⁻¹⁰	(9,2.10 ¹⁶ x1.10 ⁻¹⁰) 1 =9,2.10 ⁷
0,03 μ x0,03 μ x0,001 μ	1,8.10 ⁻¹¹	(1.10 ¹⁹ x1,8.10 ⁻¹¹) 1 =18.10 ⁷
		62.10 ⁷
$(2.10^{-4}.2.10^{-6})2+(5.10^{-5}.2.10^{-6})2 = 1.10^{-9}$ $(5.10^{-5}.5.10^{-7})2+(2.10^{-5}.5.10^{-7})2 = 1.10^{-10}$ $(2.10^{-5}.2.10^{-7})2+(1.10^{-5}.2.10^{-7})2 = 1,2.10^{-11}$ $(1.10^{-5}.1.10^{-7})2+(5.10^{-6}.1.10^{-7})2 = 2.10^{-12}$ $(3.10^{-6}.1.10^{-7})2+(3.10^{-6}.1.10^{-7})2 = 1,2.10^{-12}$		$6,9.10^{14} \times 1 .10^{-9} = 6,9.10^5$ $1,5.10^{16} \times 1 .10^{-10} = 15 .10^5$ $7,8.10^{16} \times 1,2.10^{-11} = 9,4.10^5$ $9,2.10^{17} \times 2 .10^{-12} = 18,4.10^5$ $1.10^{19} \times 1,2.10^{-12} = 120.10^5$
		17.10 ⁶

SUPERFICIE DE CARAS = 62.10⁷ cm²
 SUPERFICIE DE BORDES = 1,7.10⁷ cm²

 SUPERFICIE DE 100 G DE PARTICULAS = 63,7.10⁷ cm²

Planilla de cálculos.

MONTMORILLONITA

$$\begin{aligned} \text{Superficie de caras} &= 62.10^7 \text{ cm}^2 \\ \text{Superficie de la cara expuesta de la célula unitaria (5,09 \AA \times 8,8 \AA)} &= 4,5.10^{-15} \text{ cm}^2 \\ \text{Número de células unitarias} &= 13,8.10^{22} \\ \text{Número de iones en 100 g (para 0,44 iones por célula unitaria)} &= 6,1.10^{22} \text{ iones/100 g} \end{aligned}$$

NOTA. Los iones de los bordes pueden aumentar como máximo (a 8 iones por célula unitaria 5,09 \AA x 10 \AA) en:

$$\begin{aligned} \text{Superficie de bordes} &= 1,7.10^7 \text{ cm}^2 \\ \text{Superficie de la cara expuesta de la célula unitaria (5,09 \AA \times 10 \AA)} &= 5,1.10^{-15} \text{ cm}^2 \\ \text{Número de células unitarias} &= 0,33.10^{22} \\ \text{Número de iones de los bordes de 100 g de partículas} &= 2,6.10^{22} \end{aligned}$$

Este aumento se puede compensar bajando a 0,3 por célula unitaria los iones de las caras. Además 8 iones por célula unitaria en los bordes es un valor demasiado alto que se ha tomado para ponerse en el caso extremo.

Densidad de cargas

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{6.10^{22}}{6,37.10^8} = 0,94.10^{14} \text{ iones/cm}^2 \\ \sigma &= \frac{(6,1 - 2,6) 10^{22}}{6,37.10^8} = \frac{3,5.10^{22}}{6,37.10^8} = 1,36.10^{14} \frac{\text{iones}}{\text{cm}^2} \\ \sigma &= 0,94.10^{14} \cdot 4,8.10^{-10} = 4,5.10^4 = 0,45.10^5 \text{ u.e.e. c.g.s.} \\ \sigma &= 1,36.10^{14} \cdot 4,8.10^{-10} = 6,5.10^4 = 0,65.10^5 \text{ u.e.e. c.g.s.} \end{aligned}$$

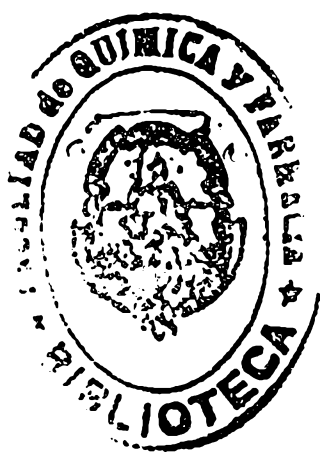
SUMARIO

1. Se describe un método sencillo para la determinación del potencial electrocinético de partículas coloidales visibles al microscopio común. Se da una cámara microelectroforética original, construída con lucita, de gran comodidad para la preparación, el establecimiento de los contactos y el lavado.

2. Se estudia el comportamiento electrocinético de los minerales de arcilla; caolinita, halloysita, illita y montmorillonita, estableciendo la variación del potencial electrocinético con el pH.

3. Se sugiere una explicación de la diferencia en el comportamiento electrocinético de los minerales, basada en la estructura cristalina de las arcillas. Se destaca la importancia que puede tener la composición química en el caso de la illita y montmorillonita.

4. Usando una fórmula aproximada se comparan los datos experimentales de densidad de carga, con los obtenidos en base a la capacidad de cambio de cada mineral, mediante ciertas suposiciones sobre el origen de la doble capa y mecanismo de la fijación de los iones de intercambio en las arcillas.



Horacio Enrique Bergna. 1

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. Abramson, H.A., Cataphoresis of blood cells and inert particles in sols and gels and its biological significance, "Colloid Symposium Monograph", Vol. VI, p.115, New York, 1923.
2. Abramson, H.A., Modification of the Northrop-Kunitz microcataphoresis cell, J. Gen. Physiol., 12, 469 (1929).
3. Abramson, H.A., The microscopic method of electrophoresis, J. Phys. Chem., 36, 1454 (1932).
4. Abramson, H.A. y Grossman, E.B., Electokinetic phenomena. IV. A comparison of electrophoretic and streaming potential, J. Gen. Physiol., 14, 563, (1931).
5. Abramson, H.A., Electrokinetic Phenomena, Am. Chem. Soc. Monograph 66, Chemical Catalog Company, New York, 1934. En C.A. 23, 5090³
6. Abramson, H.A., Moyer, L.S. y Gorin, M.H. "Electrophoresis of Proteins", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1942.
7. Abramson, H.A., Moyer, L.S. y Voet, A., A vertical microelectrophoresis cell with non polarizable electrodes, J. Am. Chem. Soc., 58, 2362 (1936).
8. Albareda, J.M., Determinación de velocidades cataforéticas, An. Soc. Esp. Fís. y Quím., 29, 688 (1931).
9. Alty, T., The cataphoresis of gas bubbles in water, Proc. Royal Soc. London, A 106, 315 (1924).
10. Andrianov, P., Zur Methodik der elektroosmotischen Messungen, Kolloid-Z., 61, 46 (1932).
11. Bayer, L.D., Relation of the amount and nature of exchangeable cations to the structure of a colloidal clay, Univ. Missouri Agr. Expt. Sta. Research Bull. 129 (1929). En C.A. 24, 5202. 24, 3308.
12. Bikerman, J.J., Ionentheorie der Elektrosiose, der Strömungsströme und der Oberflächenleitfähigkeit, Z. phys. Chem., 163 A, 378 (1933).
13. Billiter, J., Eine Theorie der Kolloide und Suspensionen, Z. phys. Chem., 45, 307 (1903).
14. Bleininger, A.V., "Use of sodium salts in the purification of clays and in the casting process", U.S. Bureau Standards, Techn. Paper 51, 16 (1915). En C.A. 10, 673.
15. Blüh, O., Untersuchung von Kolloidpartikeln in Welhsselfeldern verschiedener Frequenzen, Ann. Physik, 78, 177 (1925); 79, 143 (1926); 80, 181 (1926).
16. Bradfield, R., The chemical nature of a colloidal clay, Univ. Missouri Agr. Expt. Sta. Research Bull., 60 (1923). En C.A. 18, 1356.
17. Bradfield, R., The effect of concentration of colloidal clay upon its hydrogen ion concentration, J. Phys. Chem., 28, 170 (1924). En C.A. 18, 1220.
18. Briggs, T.R., Electrochemical endosmose, J. Phys. Chem., 21, 193 (1917). En C.A. 11, 1783.
19. Briggs, D.R., The determination of the ζ -potential on cellulose. A method, J. Phys. Chem., 32, 641 (1928).
20. Briggs, D.R., The measurement of the electrokinetic potential on proteins by the streaming potential method, J. Am. Chem. Soc., 50, 2353 (1928).

21. Briggs, D.R., A pyrex all-glass microelectrophoresis cell, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 12, 703 (1940).
22. Brown, H.C. y Broom, J.C., *Proc. Royal Soc. London*, 119 B, 231 (1936). En Abramson, loc. (6), p.41.
23. Bull, H.B., The electrostatics of flotation, *J. Phys. Chem.*, 33, 656 (1929).
24. Bull, H.B., Electokinetics. XIV. A critical comparison of electrophoresis streaming potential and electroosmosis, *J. Phys. Chem.*, 39, 577 (1935).
25. Bull, H.B., Electokinetics, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 259 (1935).
26. Bull, H.B., Ellefson, B.S. y Taylor, N.W., Electrokinetic potentials and mineral flotation, *J. Phys. Chem.*, 33, 401 (1934).
27. Bull, H.B. y Gortner, R.A., Studies on electrokinetic potentials, *J. Phys. Chem.*, 35, 309, 456, 700 (1931); *Physics*, 2, 21 (1932).
28. Burton, E.F., On the properties of electrically prepared colloidal solutions, *Phil. Mag.*, (6) 11, 425 (1906).
29. Burton, E.F., The action of electrolytes on colloidal solutions, *Phil. Mag.*, 12, 472 (1906).
30. Burton, E.F., The action of electrolytes on copper colloidal solutions, *Phil. Mag.*, 17, 533 (1909).
31. Burton, E.F. y Currie, J.E., The mutual action of charged particles in liquid media, *Phil. Mag.* (6) 42, 194 (1925).
32. Buswell, A.M. y Larson, T.E., Optical difficulties with the cylindrical cataphoresis cell, *J. Phys. Chem.*, 40, 833 (1936).
33. Buzágh, A. von, Electrokinetic migration velocity, peptization and stability of coarse dispersed systems, *Kolloid-Z.*, 48, 33 (1929). En C.A. 23, 3839.
34. Casagrande, L., The application of electroosmosis to practical problems in foundations and earthworks, Dpt. of Scientific and Industrial Research, Building Research, Technical Paper n° 30, London, 1947.
35. Coehn, E., Über optische Wahrnehmbarkeit und elektrische Wanderung gelöster Moleküle, *Z. für Elektrochemie*, 15, 653 (1909). En *Chemisches Zentralblatt*. 1909. II. 1617.
36. Coehn, A. y Raydt, U., Über die quantitative Gültigkeit des Ladungsgesetzes für Dielektrika, *Ann. Physik*, (4) 30, 777 (1909).
37. Coughanour, W.L. y Utter, J.L., Cataphoresis of purified, fractionated kaolinite particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 27, 116 (1944). En C.A. 33, 2868⁶.
38. Crowther, E.M. y Haines, W.B., An electrical method for the reduction of draught in ploughing, *J. Agr. Sci.*, 14, 221 (1924).
39. Chapman, D.L., A contribution to the theory of electrocapillarity, *Phil. Mag.*, (6) 25, 475 (1913).
40. Debye, P. y Hückel, E., Zur Theorie der Elektrolyte. I, II, *Physik. Z.*, 24, 185, 305 (1923); 25, 97 (1924).
41. De Smet, M., Electroendosmosis, *Verl. Kon. Vlaamsche Acad. v. Wetensch.* III (1941). En C.A. 33, 3181⁶.
42. De Smet, M., *Verl. Kon. Vlaamsche Acad. v. Wetensch.*, VII, n°5 (1945). En Verwey y Overbeek, loc. (210) (139).
43. Ellis, B., Die Eigenschaften der Emulsionen. I. Die elektrische Ladung, *Z. physik. Chem.*, 78, 321 (1912).
44. Klissafoff, G.v., Über die Beeinflussung der Elektroendosmose durch

- Elektrolyte, Z. physik. Chem., 72, 385 (1912).
45. Engel, I. y Pauli, W., Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen im elektrischen Felde, Z. physik. Chem., 126, 247 (1927).
 46. Enslin, O., Lindau, G. y Rhodius, R., Kolloid-Z., 70, 189 (1935).
 47. Fairbrother, F. y Balkin, M., Studies in electro-endosmosis, J. Chem. Soc., Part I, 339 (1931).
 43. Fairbrother, F. y Mastin, H., Studies in electro-endosmosis, J. Chem. Soc., CXXV, Part II, 2319 (1924).
 49. Fairbrother, F. y Varley, H., The electroendosmosis of aqueous solutions through a diaphragm of sintered glass powder, J. Chem. Soc., CXXIX, Part II, 1584 (1927).
 50. Freundlich, H., "Colloid and Capillary Chemistry", Transl. 3rd German Edition, London, 1926.
 51. Freundlich, H. y Rona, P., The relation between elektrokinetic potential pressure and the electric force at phase interfaces, Sitz. preuss. Akad. Wiss., 20, 397 (1920). En C.A. 15, 1447.
 52. Geuze, E.C., de Bruyn, C.M. y Joustra, M., Results of laboratory investigations on the electrical treatment of soils, Proceedings of the Second International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, p. 153, June 21 to 30, 1948.
 53. Glasstone, S., An introduction to electrochemistry, Van Nostrand Co., New York, 1942.
 54. Gortikov, V., Kolloid-Z. En Tschapek, loc. (133).
 55. Gortner, R.A., "Outlines of Biochemistry", 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York, 1938.
 56. Gortner, R.A., "Selected Topics in Colloid Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1936.
 57. Gouy, M., Sur la constitution de la charge électrique a la surface d' un électrolyte, J. Phys., 4, 457 (1910). En C.A. 4, 698.
 58. Hauser, E.A., "Colloidal Phenomena", 1st Ed., Mc Graw-Hill Book Co., 1939.
 59. Hauser, E.A., Colloid Chemistry in ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 24, 179 (1941).
 60. Hauser, E.A. y Le Beau, D.S., Colloid chemistry of clay minerals and claysfilms, "Colloid Chemistry", collected and edited by Jerome Alexander, VI, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1946.
 61. Hazel, F., Mobility studies with colloidal silicic acid, J. Phys. Chem. 42, 409 (1938).
 62. Hazel, F. y Ayres, G.H., Migration studies with ferric oxide sols, J. Phys. Chem., 35, 2930 (1931).
 63. Helmholtz, H., Studien über elektrische Grenzschichten, Wied. Ann., 7, 337 (1879). Wiss. Abhandl., 1, 855 (1882). En Freundlich, loc. (50).
 64. Henry, D.C., The cataphoresis of suspended particles. I. The equation of cataphoresis, Proc. Royal Soc. London, A 133, 106 (1931).
 65. Henry, D.C., A source of error in microcataphoretic measurements with a cylindrical -bore cell, J. Chem. Soc., Part II, 997 (1933).
 66. Hind, S.R., A visit to the osmosis plant at Carlsbad, Trans. Ceramic Soc. (England), 24, 73 (1924-25). En Wilson, loc. (144).
 67. Horwitz, W., The theory of electrokinetic phenomena, J. Chem. Ed., 16, 519 (1939).

68. Hofmann, U., Endell, K. y Wiln, D., Kristalstruktur und Quellung von Montmorillonit, Z. Krist., 86, 340 (1933). En C.A. 28, 2237⁷.
69. Jenny, H. y Reitmair, J., Ion exchange in relation to the stability of colloidal systems, J. Phys. Chem., 39, 593 (1935).
70. Kallmann, H. y Dorsch, K.E., Über die in dünnen Schichten wirkenden Kräften (Eine Messung der Dielektrizitätskonstante dünner Schichten).
71. Kelley, W.P., "Cation Exchange in Soils", Reinhold Publishing Corp., New York, 1948.
72. Komagata, S., Researches Electrotech. Lab. (Tokyo), n^o348 (1933). En Abramson, Moyer y Gorin, loc. (6).
73. Kruyt, H.R., Current potentials and colloid stability, Kolloid-Z., 22, 81 (1918). En C.A. 12, 2474.
74. Kruyt, H.R., Die Methoden zur Bestimmung der Ladungsgrösse kolloider Teilchen, Kolloid-Z., 37, 358 (1925). En C.A. 20, 2106.
75. Kruyt, H.R. y van Arkel, A.E., Eine Methode zur ultramikroskopischen Messung der kataphoretischen Geschwindigkeit, Kolloid-Z., 32, 91 (1923). En C.A. 17, 2663.
76. Kruyt, H.R. y van der Willigen, P.C., Electromotive force of fowing (aqueous solution in glass tubes), and stability of colloids, Kolloid-Z., 45, 307 (1928). En C.A. 22, 4345.
77. Kunitz, M., A cell for the measurement of cataphoresis of ultramicroscopic particles, J. Gen. Physiol., 6, 413 (1923-24).
78. Lamb, M., Phil. Mag., (5), 25, 52 (1888). En Freundlich, loc. (60).
79. Lauffer, M.A. y Gortner, R.A., Electrokinetics, J. Phys. Chem., 42 (1938).
80. Lenard, Ann. Phys., 46, 584 (1892). En Hauser, loc. (58).
81. Longworth, Cannan y Mac Innes, An electrophoretic study of the proteins of egg white, J. Am. Chem. Soc., 62, 2580 (1940).
82. Longworth, L.G. y Mac Innes, D.A., Electrophoresis of proteins by the Tjesselius method, Chem. Rev., 24, 271 (1939).
83. Marshall, C.E., Layer lattices and the base-exchange clays, Z. Krist., 91, 433 (1935). En C.A. 30, 1279¹.
84. Marshall, C.E., The colloidal properties of the clays as related to their crystal structure, J. Phys. Chem., 41, 935 (1937).
85. Marshall, C.E., "The Colloid Chemistry of the Silicate minerals", Academic Press Inc., New York, 1949.
86. Martin, W. Mc K., Electrokinetic properties of proteins. I. Isoelectric point and solubility of wheat proteins in aqueous solutions of ethanol, J. Phys. Chem., 35, 2065 (1931); II. Adsorption of gliadin at glass-liquid interface as influenced by hydrogen-ion concentration, J. Phys. Chem., 38, 213 (1934).
87. Martin, W. Mc K. y Gortner, R.A., Studies on electrokinetic potentials, J. Phys. Chem., 34, 1509 (1930).
88. Mattson, S.E., Ein Microüberführungsapparat, Kolloidchemie Beihefte, 14, 309 (1922). En C.A. 16, 2003.
89. Mattson, S.E., The relation between the electrokinetic behavior and the base-exchange capacity of soil colloids, J. Am. Soc. Agron., 18, 455 (1926).
90. Mattson, S.E., Cataphoresis and the electrical neutralization of colloidal material, J. Phys. Chem., 32, 1532 (1928).

91. Mattson, S.E., Cataphoresis. An improved method, *J. Phys. Chem.*, 37, 233 (1933).
92. Mc Taggart, H.A., The electrification at liquid-gas surfaces, *Phil. Mag.*, 27, 297 (1914).
93. Mc Taggart, H.A., Electrification at liquid-gas surfaces, *Phil. Mag.*, 28, 367 (1914).
94. Mc Taggart, H.A., On the electrification at the boundary between a liquid and a gas, *Phil. Mag.*, 44, 386 (1922).
95. Mooney, M., Electrophoresis and the diffuse ionic layer, *J. Phys. Chem.*, 35, 331 (1931).
96. Moyer, L.S., Untersuchungen über die Elektrophorese der Cholesterinsuspensionen, *Biochem. Z.*, 273, 122 (1934); Electrophoresis of Sterols, II. Ergosterol, *J. Gen. Physiol.*, 18, 749 (1935); Electrophoresis of Sterols III. Further investigations of cholesterol surfaces, *J. Gen. Physiol.*, 19, 87 (1935).
97. Moyer, L.S., Species relations in Euphorbia as shown by the electrophoresis of latex, *Am. J. Bot.*, 21, 293 (1934).
98. Moyer, L.S., A suggested standard method for the investigation of electrophoresis, *J. Eact.*, 31, 531 (1936).
99. Northrop, J.H., The stability of bacterial suspensions. I. A convenient cell for microscopic cataphoresis experiments, *J. Gen. Physiol.*, 4, 629 (1921-22).
100. Northrop, J.H. y Kunitz, M., An improved (method) type of microscopic electrocataphoresis cell, *J. Gen. Physiol.*, 7, 729 (1924-25).
101. Ostwald, Wo., Neuere Ergebnisse und Anschauungen über die Elektrolyt-koagulation hydrophober Sole, *Kolloid-Z.*, 38, 1 (1939).
102. Overbeek, J.Th.G., Theory of electrophoresis. The relaxation effect, *Kolloidchem. Beihefte*, 54, 237 (1943). En C.A. 37, 6179⁷.
103. Perrin, J.J., *J. Chim. phys.*, 2, 606 (1904). En Horwitz, loc. (67), p. 521.
104. Porter, A.W., *Trans. Faraday Society (Supplement)*, 16, 135 (1921). En Horwitz, loc. (67), p. 521.
105. Powis, F., Der Einfluss von Elektrolyten auf die Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche einer Ölemulsionen und an einer Glas-Wassergrenzfläche, *Z. physik. Chem.*, 89, 91 (1915).
106. Prausnitz y Reitstötter, "Elektrophorese, Elektroosmose und Elektrolyse", Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden, 1931. En C.A. 25, 6715.
107. Procopiu, S., Die elektroomotorische Kraft an bewegten Elektroden und das elektrokinetische Potential der Metalle, *Z. physik. Chem.*, 154 A, 322 (1931).
108. Pugh, E.M. y Swartz, C.A., Cataphoresis in rotating electric fields, *Phys. Rev.*, II, 36, 1495 (1930).
109. Quincke, G., Über die Fortführung materieller Theilchen durch Strömende Elektrizität, *Pogg. Ann.*, 113, 513 (1861). *Pogg. Ann.*, 107, 1 (1859).
110. Reifenberg, A., Kataphoretische und extinktiometrische Messungen an Kaolinsuspensionen, *Kolloid-Z.*, 53, 162 (1930).
111. Ross, C.S. y Hendricks, S.B., Clay minerals of the montmorillonite group. Their mineral and chemical relationships and the factors controlling base exchange, *Soil Sc. Soc. Am. Proc.*, 6, 58 (1941).
112. Ross, C.S. y Hendricks, S.B., Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays, *U. S. Geol. Survey Professional Paper*, 205 B, 23 (1945).

113. Rutgers, A.J., Streaming potentials and surface conductance, *Transactions Faraday Soc.*, 36, 69 (1940).
114. Rutgers, A.J., Verleende, E. y Mocrkens, M., Streaming potential and surface conductivity, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 41, 763 (1938); 42, 764 (1939). En C.A. 23, 1194⁴. 34, 2231³.
115. Scott, N.D. y Svedberg, T., Measurements of the mobility of egg albumin at different acidities, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 2700 (1924).
116. Smith, M.E. y Lisse, M.W., A new electrophoresis cell for microscopic observations, *J. Phys. Chem.*, 40, 399 (1936).
117. Smoluchowski, H. von, *Bull. Acad. Sciences Cracovie*, p. 182, 1903. En *Freundlich*, loc. (50), p. 241.
118. Smoluchowski, H. von, en Graetz, "Handbuch der Electricität und des Magnetismus", Vol. 2, p. 366, Leipzig, Barth, 1921. En Abramson, loc. (6).
119. Sokoloff, V.P., Electrical stabilization of soils, *Engineering News-Record*, 133, 20, 100 (1947).
120. Stern, K.G., The moving boundary method for studying electrophoresis, *Conference on Electrophoresis by the Section of Physics and Chemistry, Ann. New York Acad. Sci.*, 32, 147 (1939).
121. Stern, O., Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht, *Z. für Elektrochemie*, 30, 508 (1924).
122. Strickler, A. y Mathews, H., Studies in electric-endosmose, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1647 (1922).
123. Svedberg, T. y Anderson, H., Methods for measuring electric cataphoresis, *Kolloid-Z.*, 24, 156 (1919). En C.A. 14, 14.
124. Svedberg, T. y Jette, The cataphoresis of proteins, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 954 (1923).
125. Svedberg, T. y Tiselius, A., A new method for determination of the mobility of proteins, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2272 (1926).
126. Szent-Györgyi, A.v., Ein Kataphorase-Apparat für kleine Substanzmengen, *Biochem. Z.*, 132, 74 (1923).
127. Theorell, H., Ein neuer Kataphorase-Apparat für Untersuchungszwecke *Biochem. Z.*, 275, 1 (1934).
128. Thompson, M.K., "Theoretical and Applied Electrochemistry", 3rd Ed., The Macmillan Company, New York, 1939.
129. Tiselius, A., The moving boundary method of studying the electrophoresis of proteins, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis*, 7, n^o 4 (1930).
130. Tiselius, A., A new apparatus for electrophoretic analysis of colloidal mixtures, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 524 (1937).
131. Tschapek, M., inédito, realizado en el Instituto de Química Coloidal de Dresde (Director E. Manegold).
132. Tschapek, M. y Carbosky, A., trabajo inédito realizado en el Instituto de Suelos y Agroecología de la Nación (Director A. Arena).
133. Tschapek, M., "Química Coloidal del Suelo", Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, Publicación de Extensión n^o 3,
134. Tschapek, M. y Riggi, A.E., trabajo de divulgación del Museo B. Rivadavia sobre impermeabilización de estanques, 1949.
135. Tschapek, M. y Ruhstaler, R.K., Nuevo método para determinar el potencial electrocinético de los coloides, *Comunicaciones del Museo B. Rivadavia*, Tomo I, n^o 3, 1949.

136. Quorila, P., The determination of the charge of colloidal particles by means of the ultramicroscope, *Kolloid-Z.*, 44, 11 (1923). En C.A. 22, 1929.
 137. Urban, F. y White, H.L., Application of the double layer theory of Otto Stern, *J. Phys. Chem.*, 36, 3153 (1932).
 138. Verwey, E.J.W. y Kruyt, H.R., Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. II, III. Doppelschicht und Stabilität undialysierter, *Z. physik. Chem.*, A 167, 137, 149 (1933).
 139. Verwey, E.J.W. y Overbeek, J.Th.G., "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier Publishing Co., Inc., 1948.
 140. White, H.L., Monaghan, B. y Urban, F., A comparison of the electrophoretic, electrosmotic and stream potential isoelectric points at glass and gelatin surfaces, *J. Phys. Chem.*, 39, 585 (1935).
 141. White, H.L., Monaghan, B. y Urban, F., The influence of electrolyte concentration on the ratio of electrosmotic to electrophoretic mobilities, *J. Phys. Chem.*, 39, 611 (1935).
 142. Wiedemann, E., Método y aplicaciones de la electroforesis. I y II. *Ciencia e Investigación*, IV, 12, 487 (1948); V, 1, 18 (1949).
 143. Wijga, P.W.O., trabajo de tesis, Utrecht (1933). En Verwey y Overbeek, loc. (210).
 144. Wilson, H., *Ceramics. Clay Technology*, Mc Graw-Hill, New York, 1927.
 145. Winterkorn, H.F., Applications of modern clay researches in construction engineering, *J. Geol.*, 3, 291 (1942).
-

Este trabajo fué realizado en el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas del M.O.P. de la Provincia de Buenos Aires y en el Instituto de Suelos y Agrotecnia de la Nación.