

## POTENCIAL ZETA DE SULFATOS DE BARIO Y DE ESTRONCIO

Edgar Delgado M. \*, George Mancollas

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Santafé de Bogotá D.C. Colombia.

Keywords: Zeta potential, Electrophoretic mobility, Barium sulfate, Strontium sulfate.

### RESUMEN

Por medio de la electroforesis se determinó las movilidades electroforéticas y los potenciales zeta del sulfato de bario a 25,0 °C como función de la fuerza iónica de NaCl, así como del Sulfato de estroncio en función de la fuerza iónica del cloruro de sodio y del pH. Se encontró que el aumento de la fuerza iónica de NaCl causa un cambio del Potencial Zeta negativo del sulfato de estroncio a positivo con valor cero a aprox. 0,06 de fuerza iónica. El P.Z. del sulfato de estroncio es positivo a pH inferiores a aprox. 2,5 y negativo a pH superiores. El sulfato de bario presenta P.Z. negativas a fuerza iónicas de NaCl inferiores a aprox. 0.06 y PZ positivos a fuerzas iónicas mayores.

### ABSTRACT

Barium Sulfate and Strontium Sulfate electrophoretic mobilities (EM) and Zeta Potential (ZP) were determined by means of microelectrophoresis techniques at 25.0 °C as a function of NaCl ionic strength or pH. Increasing NaCl concentration reverses the initial negative ZP of strontium sulfate with a zero value at approx. 0.06 M. The ZP of strontium sulfate is positive at pH values below approx. 2.5 and negative above this figure. Barium sulfate exhibits a negative ZP at sodium chloride ionic strength below approx. 0.06 M and positive ZP above this strength.

### INTRODUCCION

La ciencia de las interfases y las películas delgadas ha sido señalada como una de las cuatro áreas con grandes posibilidades de desarrollo y descubrimientos científicos y tecnológicos, según informe publicado por el Comité de ciencias, ingeniería y política de la Academia Nacional de Ingeniería y el Instituto de Medicina de los Estados Unidos (1).

Una interfase es la unión entre dos fases de la misma sustancia. Una capa delgada es materia de espesor microscópico. Estos dos conceptos no están muy lejos el uno del otro. Podemos concebir una interfase como una capa delgada tan fina que su interior no es homogéneo. Una película delgada se puede considerar como un sistema cuyo interior es influenciado por la proximidad de sus interfases.

El estudio de las propiedades interfaciales hace posible el control detallado de la estructura de interfases y capas delgadas. De la estructura interfacial dependen propiedades físicas y químicas relacionadas con la fuerza de materiales, la resistencia a la corrosión, la biocompatibilidad, la eliminación de tensiones, la incorporación de impurezas, la nucleación, el crecimiento de defectos en cristales epitaxiales, la formación de capas bidimensionales ordenadas, la resistividad eléctrica, la electrónica, los catalizadores, las

arcillas, las membranas celulares y muchos campos más (2,3).

#### La electroforesis

Una de las técnicas tradicionalmente usadas para determinar algunas propiedades eléctricas interfaciales es la electroforesis, por medio de la cual se hallan las movibilidades electroforéticas (ME) y el potencial zeta (PZ), que es la diferencia de potencial eléctrico en la interfase. El PZ puede ser influenciado por la presencia de electrólitos, conocidos como iones determinantes de potencial. Los iones indiferentes son aquellos que no influyen sobre el PZ. Los iones hidronio e hidroxilo son determinantes con alguna frecuencia(3). En este trabajo se determinó el PZ y la ME de tres sistemas de dispersiones de sulfatos en medio acuoso.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Para la determinación de PZ y ME de sulfato de bario y sulfato de estroncio suspendidos en agua o soluciones acuosas, se emplearon reactivos analíticos y material de vidrio clase A. La distribución de tamaño de partículas se hizo en un contador de partículas Electrozone/Celioscope, marca Particle Data Inc. y se constató bajo el ultramicroscopio comparando contra patrones certificados.

Las soluciones se saturaron con suficiente sulfato de bario o de estroncio bajo ultrasonido a temperatura constante de 50°C. Las partículas no disueltas se eliminaron, filtrando con filtros milipore de 0,22  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro y se revisó su ausencia mirando bajo el ultramicroscopio.

Se prepararon suspensiones de alta fracción sólida con las semillas y la solución saturada y filtrada anteriormente descrita. De esta suspensión se añadieron unas pocas gotas a la solución saturada con la adición previa de los electrólitos de interés y la suspensión diluida se sometió a ultrasonido a temperatura constante de 25 °C por unos pocos minutos, justo antes de verter la muestra en la celda electroforética.

Se determinó el pH final de las suspensiones con un potenciómetro digital ORION, modelo 701 A, con electrodo combinado. La calibración del potenciómetro se hizo estandarizando tres puntos de pH con soluciones buffer recomendadas por la N.B.S. El Área superficial se hizo por medición del nitrógeno necesario para formar monocapa. La mezcla gaseosa fue 30% nitrógeno, 70% helio. El instrumento fue un B.E.T. Quantasorb de un solo punto, marca Quantachrome.

El agua empleada fue bidestilada y desmineralizada en cartuchos de resina de intercambio de camada mixta y almacenada bajo flujo continuo de nitrógeno.

Las semillas de sulfato de bario se prepararon por mezcla lenta de cloruro de bario 2mM y ácido sulfúrico 2 mM a 80 °C, los cristales se lavaron hasta final de cloruros, con solución saturada de sulfato de bario ultrapuro. El tamaño de partícula fue de 9-12  $\mu\text{m}$ , con un área superficial de 0,44  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

El aparato de electroforesis empleado fue de marca Rank Brothers, modelo Mark II (Rank Brothers, Scientific Instrument Division, Bottisham, Cambridge, England) con celda cilíndrica de pared delgada y sistema de cuatro electrodos con termostato, prisma rotatorio, monitor y cámara. El instrumento fue previamente calibrado en lo que toca a área transversal, diámetro, distancia efectiva entre electrodos, velocidad del prisma, nivel inferior y nivel superior de lectura y tamaño real de escala medido contra micrómetro.

### CALCULOS

Se midió el espacio recorrido y el tiempo gastado para 10 partículas en cada polaridad de electrodos, alternando para evitar polarización. Con estos datos, el potencial aplicado y la distancia efectiva entre electrodos, se calculó la ME ( $\mu$ ). El PZ se halla con la relación de Henry (3).

$$\mu = \frac{2Ez}{3n} f_1 (Ka) \quad (1)$$

$\mu$  es la movilidad electroforética                      E es la permitividad eléctrica  
 $z$  es el potencial zeta                                      n es la viscosidad (fase continua)  
 $K$  es el espesor de la doble capa eléctrica  
 $a$  es el diámetro de las partículas suspendidas

$$f_1 (Ka) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2Ka} + \frac{75}{2K^2 a^2} - \frac{330}{K^3 a^3} \quad (2)$$

ecuación válida para partículas de diferentes formas y valores de Ka mayores que 1, con lo que se resuelve la discontinuidad de los casos límites de Hückel y de Smoluchowski. Se hizo un programa para realizar los cálculos de cada lectura.

### RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 y gráfica 1 aparecen los resultados de ME y PZ de sulfato de estroncio en función de la concentración de NaCl a 25,0 °C y pH=6

En la tabla 2 y gráfica 2 se puede observar la influencia del pH en la movilidad electroforética del sulfato de estroncio a 25,0 °C.

En la tabla 3 y gráfica 3 se encuentran los resultados de ME y PZ de sulfato de bario a 25,0 °C en función de la fuerza iónica del NaCl.

Tabla 1

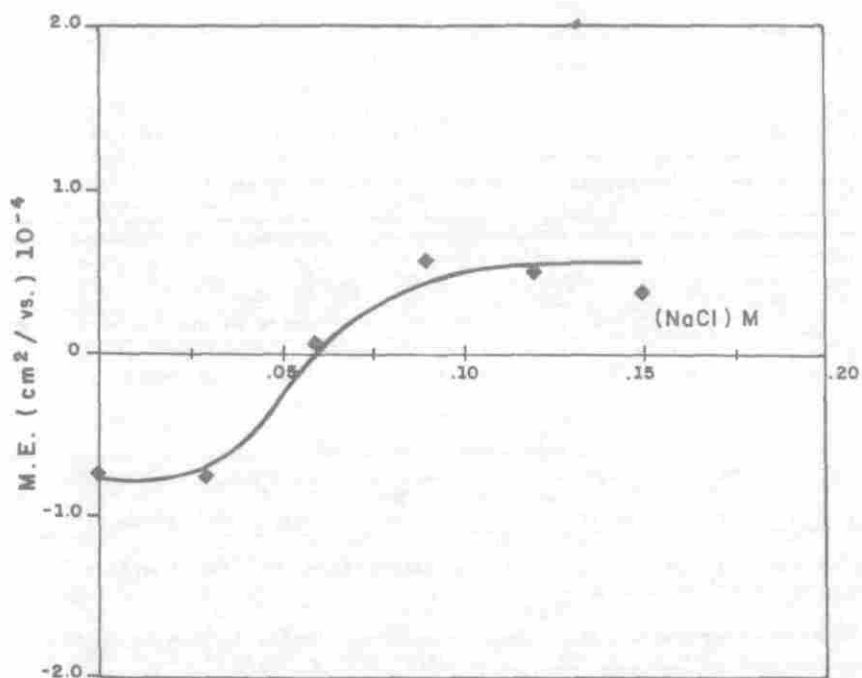
| [NaCl] | $\mu$ | Ka   | Z     |
|--------|-------|------|-------|
| 0,15   | 0,37  | 6372 | 4,75  |
| 0,12   | 0,52  | 5699 | 6,68  |
| 0,09   | 0,57  | 4936 | 7,32  |
| 0,06   | 0,05  | 4097 | 0,64  |
| 0,03   | -0,75 | 2943 | -9,64 |
| 0,00   | -0,75 | 736  | -9,66 |

Movilidad electroforética del sulfato de estroncio a Ph de 6 y 25,0 °C contra la fuerza iónica del cloruro de sodio.

[NaCl] Concentración molar                                      a = 5  $\mu$ m  
 $\mu$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup>) \* 10<sup>-4</sup>    Z (mV)

El potencial zeta del sulfato de estroncio es negativo a baja fuerza iónica de NaCl (gráfica 1), a pesar de estar los iones sulfato y estroncio en concentraciones equivalentes, lo que parece indicar que el anión es más fuertemente adsorbido. Al crecer la fuerza iónica del NaCl, el sulfato puede ser retenido como NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, disminuyendo la concentración de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> libre, proceso que llega hasta causar una inversión del potencial superficial. No se

puede excluir la incorporación de iones sodio en la interfase sólido-solución.



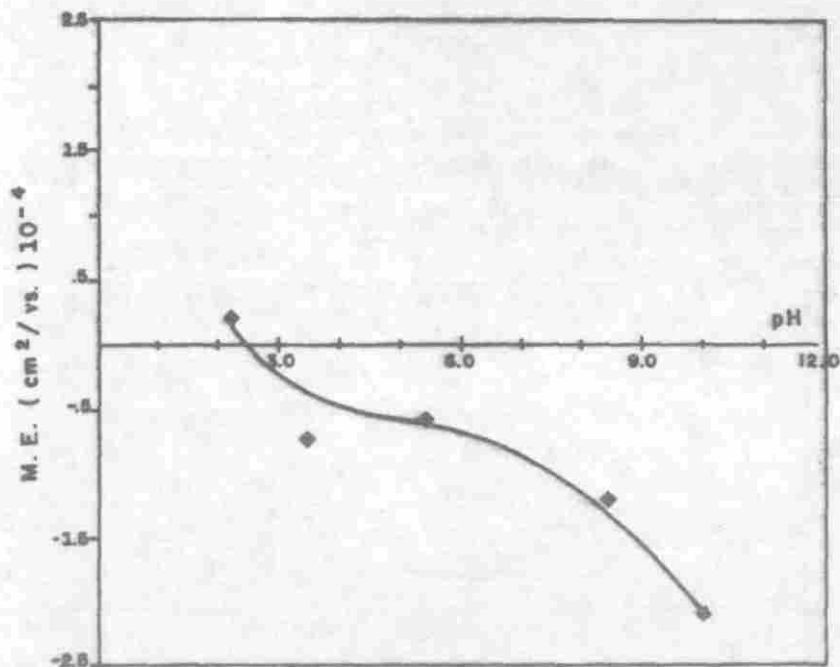
GRAFICA No. 1

MOVILIDAD DE SrSO<sub>4</sub> - vs - FUERZA IONICA DE NaCl a 25°C

Tabla 2

| pH   | $\mu$ | Ka   | Z      |
|------|-------|------|--------|
| 2,19 | 0,17  | 1513 | 2,19   |
| 3,43 | -0,74 | 801  | -9,53  |
| 5,38 | -0,60 | 736  | -7,73  |
| 8,36 | -1,21 | 706  | -15,59 |
| 9,97 | -2,11 | 786  | -27,19 |

Movilidad electroforética del sulfato de estroncio como función del pH  
 $\mu$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup>) \* 10<sup>-4</sup>      a = 5  $\mu$ m  
 Z (mV)



GRAFICA No. 2

MOVILIDAD DE  $SrSO_4$  vs- pH a 25°C

De la gráfica 2 se obtiene un punto isoelectrico del sulfato de estroncio de 2,5 a 25,0 °C. La inversión de signo de potencial zeta, sugiere que los iones hidronio e hidroxilo son determinantes de potencial.

Los resultados de la tabla 3 pueden indicar que la ME negativa inicial en agua, es debida a la adsorción preferencial de aniones. El aumento de iones sodio puede retener iones sulfato como pares iónicos de bisulfato sódico, aumentando la relación  $Ba^{++}/SO_4^{-2}$  con el consiguiente aumento en la ME.

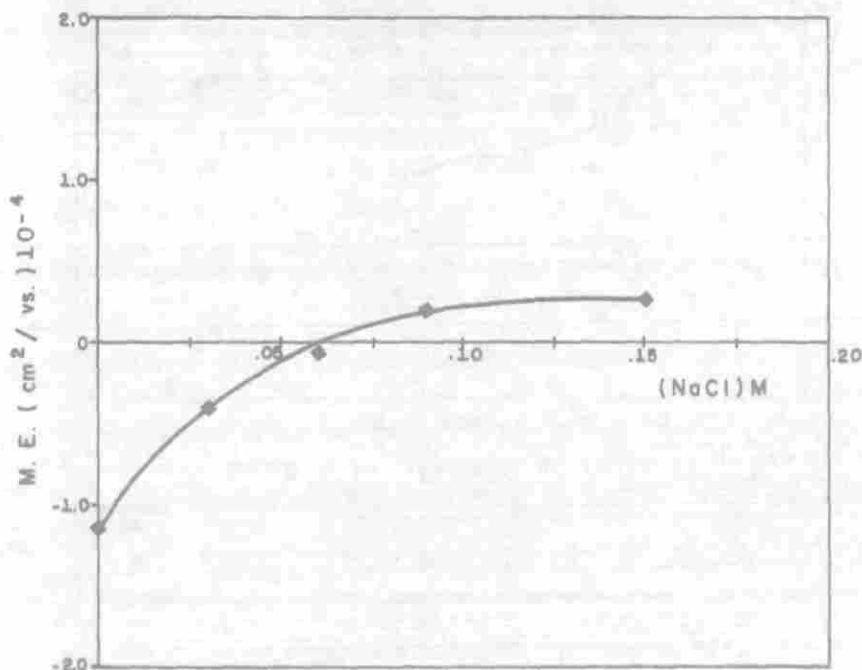
Buchanan y Heymann (4,5) encontraron ME negativas para sulfato de bario en agua, sin embargo sus muestras no eran sintéticas, sino de origen natural y contenían impurezas de calcio, plomo, silicio, cobre, magnesio, plata y hierro.

TABLA 3

| [NaCl] | $\mu$ | Ka     | Z      |
|--------|-------|--------|--------|
| 0,00   | -0,14 | 62,4   | -15,28 |
| 0,03   | -0,41 | 1709,0 | -5,27  |
| 0,06   | -0,06 | 2418,0 | -0,77  |
| 0,09   | 0,22  | 2961,0 | 2,83   |
| 0,15   | 0,28  | 3823,0 | 3,60   |

Movilidad electroforética del sulfato de bario a 25,0 °C como función de la fuerza iónica del cloruro de sodio.

[NaCl] Concentración molar  $a = 3 \mu\text{m}$   
 $\mu$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ )  $\cdot 10^{-4}$  Z (mV)



GRAFICA No. 3

### MOVILIDAD DE $\text{BaSO}_4^-$ vs. FUERZA IÓNICA DE NaCl a 25°C

Reyerson, Kolthoff (6), Ruyssen y Loos (7) encontraron movilidades negativas para el sulfato de bario en agua y el KCl acuoso. Morimoto (8) aclara que el sulfato de bario puede presentar cargas positivas o negativas en agua, dependiendo del método de preparación de la muestra.

#### AGRADECIMIENTOS

Deseo manifestar mis agradecimientos al Dr Abbas Abdul Rahman, por su invaluable colaboración.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Chemical and Engineering News, "Field of interfaces and thin films ripe for discoveries" (1986) 64, N°32, 22.
2. Alexander, A.E.; Hayter J.B. "Determination of surface and interfacial tension" in "techniques of chemistry" 17 th. edition, Wiley-interscience, Arnold Weissberger and B.W. Rossiter (Editors), New York , Vol 1 part V Chapter IX, 1971, p 502.
3. Hunter R.J. "Zeta potential in Colloid Science", Academic Press, New York, 1981.
4. Buchanan, A.S.; Heymann, E. Proc. Roy. Soc., (London), 1948, 195, 150.
5. Buchanan, S.A.; Heyman, E., J. Colloid Sci., 1949, 4,137.
6. Reyerson L.H.; Kolthoff I.M.; Coad, K., J. Phys. Chem., (1947), 51, 321.
7. Ruysen, R.; Loos B. Nature, 1948, 162 (Nov 6), p. 741.
8. Cowan J.C.; Weintritt D.J. "Water Formed Scale Deposits", Gulf Publishing Co., Houston, Texas, p 153, 1967.