



FENÓMENOS ELECTROCINÉTICOS EN SUSPENSIONES DE PARTÍCULAS PLANAS

TESIS DOCTORAL

Manuel Alejandro González Garrido

PROGRAMA OFICIAL DE DOCTORADO EN FÍSICA Y CIENCIAS DEL ESPACIO

GRUPO DE FÍSICA DE INTERFASES Y SISTEMAS COLOIDALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

UNIVERSIDAD DE GRANADA

2016

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Manuel Alejandro González Garrido
ISBN: 978-84-9163-011-1
URI: <http://hdl.handle.net/10481/44555>

El doctorando Manuel Alejandro González Garrido y las directoras de la tesis María Luisa Jiménez Olivares, Profesora Titular en el departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada y Silvia Alejandra Ahualli Yapur, Contratada Post-doctoral de reincorporación en el departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada.

DECLARAMOS,

Al firmar esta tesis doctoral, titulada

Fenómenos electrocinéticos en suspensiones de partículas planas

que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección de las directoras de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo se han respetado los derechos de otros autores a ser citados cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 24 de mayo de 2016

Directoras de la Tesis:

Dra. María Luisa Jiménez Olivares

Dra. Silvia Alejandra Ahualli Yapur

Doctorando:

Manuel Alejandro González Garrido

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a mis directoras de tesis Marisa y Silvia, quienes durante todo este tiempo han tenido conmigo la paciencia, muchas veces infinita, para solventar y construir un trabajo como éste. Gracias a ellas porque la calidad de este trabajo ha superado con creces mis expectativas, iniciales. Agradezco igualmente, el apoyo tenaz del Dr. Ángel Delgado, por aceptarme en el grupo. A los demás compañeros del grupo, tanto a los que continúan en Granada (Ana, Ricardo, María del Mar, Juan de Dios, Guillermo, Modesto, Fernando,...) como a los que no están aquí (Laura, Raúl, María del Mar, Julián, Kasia,...), que nunca me han negado su apoyo y amistad. Todos ellos, tanto en el laboratorio como en el despacho, con sus aportaciones y consejos, han hecho más fácil y agradable el resultado presente. Todo mi afecto y gratitud también para mis padres, Carmen y Manuel, quienes desde siempre me han ayudado, apoyado y aconsejado en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida. Un abrazo a todos mis amigos por su continuo soporte, que espero que no cese sino que aumente en el futuro. Finalmente, quiero expresar mi afecto a toda mi familia, a mi abuelo Eduardo, mi tío Vicente y con cariño especial a mi abuela Magdalena. Si no hubiera sido por ellos posiblemente no hubiera llegado hasta donde estoy hoy. Este trabajo va dedicado a ellos.

Los proyectos FIS2013-04766-C3-1-R (MINECO), PE 2012-FQM0694 (Junta de Andalucía) y los fondos FEDER (EU) asociados a ellos han permitido la financiación de este trabajo.

“Importa mucho más lo que tú piensas de ti mismo que lo que los demás opinen de ti.”

Séneca

“Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano.”

Isaac Newton

Índice General

1. Justificación y objetivos	1
1.1. Justificación del trabajo propuesto.....	3
1.2. Objetivos y plan de trabajo.....	7
2. Fenómenos electrocinéticos	9
2.1. Introducción	11
2.2. Estructura de la doble capa eléctrica (DCE)	11
2.3. Fenómenos electrocinéticos en campos alternos.....	15
2.3.1. <i>El coeficiente dipolar</i>	15
2.3.2. <i>Procesos de relajación</i>	18
2.3.3. <i>Coeficiente dipolar de partículas no esféricas</i>	23
2.4. Fenómenos electrocinéticos en sistemas de partículas esferoidales.....	25
2.4.1. <i>Movilidad dinámica</i>	25
2.4.2. <i>Permitividad eléctrica</i>	26
2.4.3. <i>Partículas no esféricas</i>	28
3. Modelos para la respuesta electrocinética de suspensiones de partículas achatadas	33
3.1. Introducción	35
3.2. Movilidad dinámica de suspensiones diluidas de partículas achatadas.....	36

3.2.1. Introducción	36
3.2.2. Modelo teórico para la movilidad dinámica	38
3.2.3. Predicciones teóricas.....	38
3.3. Modelos de permitividad eléctrica	50
3.3.1. Introducción	50
3.3.2. Modelo teórico para la permitividad eléctrica	52
3.3.3. Predicciones teóricas.....	55
3.4. Sistemas concentrados de partículas.....	60
3.4.1. Efecto de la concentración de partículas sobre la movilidad dinámica.....	60
3.4.2. Permitividad eléctrica de sistemas concentrados de esferoides	64
4. Aspectos experimentales.....	67
4.1. Introducción.....	69
4.2. Síntesis y caracterización de gibbsita	69
4.2.1. Introducción	69
4.2.2. Síntesis de partículas monodispersas de gibbsita	72
4.2.3. Forma y tamaño	73
4.3. Medida de la movilidad dinámica.....	75
4.3.1. Métodos electroacústicos	75
4.4. Medida de la dispersión dieléctrica (DD)	79
4.4.1. Célula impedancia.....	79
4.4.2. Métodos de compensación de la polarización de electrodos (PE).....	83
4.4.3. Análisis de datos	90
5. Respuesta electrocinética de suspensiones diluidas de gibbsita	93
5.1. Introducción.....	95
5.2. Caracterización eléctrica superficial.....	95
5.3. Dispersión dieléctrica de suspensiones diluidas de gibbsita	98

5.4. Movilidad dinámica de suspensiones diluidas de gibbsita	107
<i>Apéndice - Respuesta reológica de suspensiones de gibbsita</i>	112
6. Respuesta electrocinética de suspensiones concentradas	
de gibbsita	121
6.1. Introducción	123
6.2. Movilidad dinámica de suspensiones concentradas	123
6.3. Permittividad eléctrica de suspensiones concentradas	130
6.4. Discusión de los resultados	140
7. Conclusiones	143
Bibliografía	149

Capítulo 1 – Justificación y Objetivos

1.1 Justificación del trabajo propuesto

El análisis, caracterización y manipulación de nanopartículas es sin duda el paso previo a la generación de nuevos materiales con una amplia gama de aplicaciones en áreas tales como la medicina, biotecnología, electrónica, almacenamiento de energía, etc. De entre las técnicas existentes para la caracterización de materiales en la escala nanométrica, en este trabajo nos centramos en un conjunto de ellas conocidas como *métodos electrocinéticos*. Son aplicables a las situaciones en las que se genera carga eléctrica en la interfase de separación entre la partícula y el medio líquido soporte (probablemente la más frecuente es la preparación y caracterización de estos materiales). Tal carga eléctrica, como veremos, se compensa con una nube de carga opuesta en el medio, constituyendo en su conjunto lo que se conoce como doble capa eléctrica. El líquido adquiere pues una densidad volúmica de carga eléctrica, con dos consecuencias claras: un flujo hidrodinámico conlleva una densidad de corriente eléctrica asociada, y, recíprocamente, un campo eléctrico aplicado producirá un transporte de dicho fluido. El movimiento relativo resultante entre las dos fases en cualquiera de los casos está en la base de los fenómenos electrocinéticos y las técnicas a ellos asociadas.

Además de en campos de muy reciente desarrollo como la nano- y micro-fluídica, existe un continuo esfuerzo investigador por desarrollar nuestro conocimiento sobre la electrocinética, tanto desde un punto de vista teórico como experimental. Así, la inclusión del tamaño finito de los iones en las ecuaciones electrocinéticas (Aranda-Rascón, 2010; Bazant y cols., 2009) o la consideración de “superficies blandas” (Jiménez y cols., 2011; López-Viota y cols., 2009) son líneas de investigación muy activas. La aplicación de las técnicas electrocinéticas a procesos biológicos es de singular interés, siendo especialmente prometedora la espectroscopía dieléctrica. Se ha demostrado que permite realizar un seguimiento no invasivo y en tiempo real del crecimiento de células en cultivo (Asami, 2002; Di Biasio y Cametti, 2007), ofreciendo mucha información sobre las propiedades de estas células, incluyendo su forma, la capacidad de su membrana, y la conductividad y permitividad citoplasmáticas. Del mismo modo, la espectroscopía dieléctrica se ha revelado muy útil

en el estudio y caracterización de suspensiones salinas de moléculas de ADN (Tomic y cols., 2006).

El estudio de suspensiones concentradas, en las que las partículas en suspensión ocupan una parte considerable del volumen y las interacciones entre ellas deben ser tenidas en cuenta, es un campo todavía poco explorado a pesar de su importancia fundamental y tecnológica. Así, un gran número de suspensiones de interés tecnológico son concentradas, como es el caso de las pinturas, cerámicas, fármacos y sustratos, por mencionar algunos (McKay, 1994). Es interesante también el estudio de líquidos que responden a campos externos, como los fluidos magnetorreológicos (Gómez-Ramírez, 2011; López-López y cols., 2012; López-Viota y Gallardo, 2006; Rodríguez-Arco y cols., 2014) y electrorreológicos (Erol y cols., 2013; Espín y cols., 2005; Hao, 2002; Valverde y cols., 2012), suspensiones de partículas típicamente concentradas cuyas propiedades de flujo cambian bajo la acción de campos magnéticos y eléctricos, respectivamente, o aquellas situaciones en las que la aplicación de campos eléctricos permite separar, mezclar o concentrar partículas coloidales en suspensión (Bazant y Squires, 2004; Boymelgreen y Yossifon, 2015; Shallen y cols., 2015; Wang y cols., 2005).

Muy frecuentemente, todas estas aplicaciones requieren técnicas (ya sea en la propia línea de producción o en laboratorios de control de calidad) para caracterizar el estado físico de la suspensión, en lo que respecta a su estabilidad, tamaño de las partículas y su carga superficial. En el caso de suspensiones diluidas, las técnicas de dispersión de luz son muy útiles para tal caracterización, pero tienen limitada aplicabilidad cuando las suspensiones son concentradas u opacas, a pesar de los recientes avances orientados a extender su uso a tales circunstancias (Medebach y cols., 2007).

Por ello, los métodos basados en la determinación de alguna propiedad electrocinética de suspensiones concentradas están ganando aplicabilidad y aceptación para caracterizar estos sistemas, especialmente desde la aparición de las técnicas electroacústicas (Hunter, 1998) y los recientes avances en la determinación de la permitividad eléctrica de baja frecuencia de suspensiones (Grosse y Delgado, 2010). En el caso de suspensiones diluidas de esferas (Delgado y cols., 2007b; Dukhin y Shilov, 1980), existe una gran cantidad de estudios teóricos que relacionan estas

magnitudes con las propiedades físicas de los sistemas objeto de estudio, aunque hasta hace muy poco no se disponía de tratamientos rigurosos que permitan tal análisis en el caso de suspensiones concentradas (Carrique y cols., 2003).

Por otro lado, se ha sugerido que algunas utilidades de las nanopartículas en aplicaciones especialmente biomédicas se han asignado erróneamente a su tamaño, en lugar de a aspectos más generales de su geometría, incluyendo desde luego su forma. Por ejemplo, se ha encontrado que en muchos casos interesa el uso de partículas con forma alargada. Se mejora así el empaquetamiento y se potencian sus propiedades. Así ocurre por ejemplo con los momentos dipolares eléctrico y magnético, mayores en partículas alargadas que en esféricas del mismo volumen. Esto permite aumentar la eficiencia en muchas aplicaciones, por ejemplo, en el diseño de filtros selectivos. Hultgren y cols. (2003) demostraron que la separación de células en un cultivo en el que se introducían nanopartículas o nanohilos magnéticos era mucho más eficiente en este segundo caso.

La consideración de la geometría de las partículas en suspensión es, sin embargo y hasta cierto punto, una carencia en el desarrollo de la Electrocinética. La mayoría de aplicaciones se ha limitado al uso de suspensiones de partículas esféricas, campo ampliamente estudiado en el plano teórico y experimental. Sin embargo, en muchas situaciones, la geometría de las nanopartículas es fundamental para mejorar dichas propiedades. Los campos científicos donde la geometría controlada, y con frecuencia la no esfericidad, son de interés crecen a medida que se avanza en el conocimiento de los materiales y sus técnicas de síntesis. Las ventajas del uso de partículas no esféricas se han encontrado, por ejemplo, en campos netamente tecnológicos, como la formulación de fluidos electrorreológicos o magnetorreológicos. El uso de partículas alargadas aumenta la magnitud de la interacción entre los dipolos inducidos por el campo en las partículas y por lo tanto intensifica el efecto magneto/electrorreológico.

Por otro lado, aunque con frecuencia se admite que el tamaño es el único parámetro dominante de las propiedades y aplicaciones de las nanopartículas, es cada vez más claro que, con ser esencial, esta magnitud no es la única determinante. Además, si bien tradicionalmente se ha considerado que los avances vendrían de la química a través de los nuevos métodos de preparación, cada vez es mayor el

reconocimiento de la necesidad de avances en la Física de estos sistemas. Esto es particularmente cierto en el área de los llamados *biomateriales*, es decir, en el desarrollo de sistemas de liberación controlada de medicamentos, ingeniería tisular y diagnóstico médico (Mitragotri y Lahann, 2009; Parveen y cols., 2012). Por ejemplo, se ha encontrado que las propiedades físicas afectan en gran medida un número de interacciones vitales, incluyendo la fagocitosis, circulación, o la liberación y adhesión específicas (Champion y cols., 2007; Champion y Mitragotri, 2006; Ramos-Tejada y cols., 2015; Gómez-Sotomayor y cols., 2015; Rolland y cols., 2005). Recientemente, este y otros campos han visto el surgimiento de enfoques basados en parámetros de diseño diferentes (Daum y cols., 2012; Zhao y cols., 2015).

Aunque el uso de partículas alargadas es más frecuente, la forma achatada también encuentra multitud de aplicaciones, ya que aparte de encontrarse con frecuencia en forma natural, como es el caso de las arcillas, supone también una geometría en la que el área superficial es elevada y el empaquetamiento más sencillo. Un caso especial son las nanocapas. De hecho, últimamente se hacen grandes esfuerzos en sintetizar materiales con distintas prestaciones con esta geometría.

Claramente, las técnicas de caracterización de estos materiales deben adaptarse a estas nuevas situaciones. Sin embargo, aunque existen algunos estudios sobre la electroforesis de partículas esféricas (Loewenberg y O'Brien, 1992; Jiménez y Bellini, 2010; O'Brien y Ward, 1988), la investigación del papel de la geometría en las determinaciones de la permitividad eléctrica de baja frecuencia ha recibido poca atención en el pasado (Grosse y cols., 1999). En este caso, el estudio de la polarización eléctrica de tales sistemas ha cobrado reciente interés (Chassagne y Bedeaux, 2008; Delgado y cols., 2014; Fixman, 2006; Rica y cols., 2012), ya que la polarización es determinante de las fuerzas que se ejercen sobre las partículas por un campo eléctrico aplicado.

Como resultado, la anisotropía de las partículas se manifiesta en sus interacciones, dando lugar a comportamientos inusuales en su orientación (Mantegazza y cols., 2005) y estructuración (Kang y Dhont, 2010). El tratamiento teórico de las interacciones entre partículas no esféricas bajo la acción de un campo eléctrico es una tarea difícil de abordar, ya que incluso la polarización de una única partícula aislada carece de solución analítica y un adecuado análisis numérico requiere

la implementación de códigos muy elaborados (Fixman, 2006). Así, parece necesario realizar un estudio experimental exhaustivo de las interacciones entre partículas no esféricas, de modo que se identifiquen los mecanismos responsables de las mismas, contribuyendo al desarrollo de futuros tratamientos teóricos.

1.2 Objetivos y plan de trabajo

A la vista de las consideraciones hechas, en esta Memoria nos proponemos revisar los tratamientos existentes para la polarización eléctrica de suspensiones coloidales de partículas no esféricas, extendiendo en lo posible su aplicabilidad a situaciones moderadamente concentradas.

De este modo, en el Capítulo 2 revisamos los fundamentos de la teoría electrocinética de suspensiones coloidales, identificando su fenomenología y las principales magnitudes de interés en el caso de partículas no esféricas. En el Capítulo 3 estudiamos los modelos que relacionan la respuesta de suspensiones concentradas de esferoides oblatos con sus propiedades microscópicas. Se discuten las modificaciones necesarias para tener en cuenta las interacciones entre partículas y se muestran las predicciones teóricas que se obtienen de estos modelos.

En el Capítulo 4 describimos los métodos y técnicas experimentales utilizadas para la verificación de los modelos teóricos. Para ello, hemos elegido la gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$). Estas partículas presentan forma de disco y tamaño relativamente homogéneo si se las compara con las muestras naturales de geometría similar, en particular arcillas, siendo además su síntesis relativamente sencilla. Tras indicar sus principales características, revisamos las técnicas experimentales de movilidad electroforética, electroacústica y espectroscopía dieléctrica utilizadas, indicando cómo se obtienen las magnitudes electrocinéticas de interés.

Los resultados experimentales obtenidos se detallan en los Capítulos 5 y 6. En el primero de ellos se realiza un estudio sistemático de cómo afectan la carga superficial y la fuerza iónica a la permitividad eléctrica de baja frecuencia (1 kHz-1 MHz) y a la electroforesis dinámica en el rango de los MHz. En el segundo se analiza el efecto de la concentración de partículas. Como veremos, la realización conjunta de estos dos estudios permite detectar y analizar los principales mecanismos de

polarización que ocurren en suspensiones coloidales de partículas cargadas a través de dos procesos de relajación: la relajación alfa o polarización de concentración y la relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski.

Finalmente, en el Capítulo 7 se exponen las conclusiones de esta tesis doctoral, y se discuten la validez de los modelos y las propuestas de futuro.

Capítulo 2 - Fenómenos electrocinéticos

2.1 Introducción

Se exponen en este capítulo los aspectos fundamentales de la respuesta a campos eléctricos de una suspensión de nanopartículas. Se partirá de la estructura de la doble capa eléctrica de equilibrio, y se verá cómo se deforma cuando actúa sobre ella un campo eléctrico alterno para formar un dipolo eléctrico. Veremos que la respuesta del sistema global se puede entender a partir de la polarización de la partícula con la regla de mezclas de Maxwell que relaciona la polarización de la interfase de una partícula con su respuesta macroscópica. Los fenómenos electrocinéticos en los que nos centraremos son el espectro de la movilidad dinámica de la partícula y la permitividad de la suspensión coloidal. Por otro lado, dado que en este trabajo estamos interesados en analizar la respuesta electrocinética cuando las partículas que componen el sistema tienen forma de disco, particularizaremos estos resultados al caso de esferoides oblatos, geometría matemáticamente tratable y que presenta los aspectos fundamentales de cualquier partícula achatada.

2.2 Estructura de la doble capa eléctrica (DCE)

La mayoría de las sustancias adquieren carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar como el agua. Posibles mecanismos de generación de dicha carga son:

- i. Disociación de grupos ionogénicos superficiales.
- ii. Desigual adsorción de iones disueltos en el medio.
- iii. Desigual disolución de los iones de la red cristalina.
- iv. Defectos en la estructura cristalina de la partícula: es el caso, por ejemplo, de muchas arcillas, en las que iones Si^{4+} aparecen sustituidos por Al^{3+} , de modo que hay un defecto de carga positiva, es decir, carga negativa neta estructural. Se habla de sustitución isomórfica.
- v. Adsorción de tensioactivos.

Cualquiera que sea el mecanismo, el campo eléctrico producido por la carga superficial (caracterizado bien por su densidad superficial σ_s o por el potencial superficial Ψ_s) atrae iones de signo opuesto (*contraiones*) y repele a los de igual signo (*coiones*). Se forma así una región junto a la superficie sólida con una concentración iónica que difiere de la de la disolución, caracterizada por un cierto perfil iónico de cada especie $n_k(\mathbf{r})$ y de densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$. Para analizar esta región utilizaremos un modelo de campo medio: la interacción eléctrica con la superficie cargada y el resto de iones en disolución se caracteriza por un potencial eléctrico medio $\Psi(\mathbf{r})$ en cada punto. Este potencial disminuye a medida que nos alejamos de la superficie debido al apantallamiento que producen los iones de la disolución, de manera que la concentración de iones tiende a su valor de equilibrio $n_{k,\infty}$ en la disolución a medida que nos alejamos de la superficie. Esta región de la interfase partícula/disolución en la que existe una distribución de carga finita se denomina doble capa eléctrica (DCE), y está constituida por la carga superficial y la distribución volumétrica de carga en la disolución, o *capa difusa*.

Naturalmente, la DCE debe ser electroneutra. Ello implica que la carga superficial y la carga en la disolución han de compensarse. Sin embargo, existe un amplio rango de datos experimentales en los que se demuestra que la carga superficial es mucho mayor en valor absoluto que la carga en la capa difusa. En estos casos, debe existir una región en la que los contraiones están específicamente adsorbidos y no forman parte de la capa difusa. La estructura completa de la DCE es, por tanto, como se esquematiza en la Fig. 2.1.

La zona con iones adsorbidos específicamente se conoce como *capa de Stern*. En esta región, los iones interaccionan fuertemente con la superficie pudiendo estar parcialmente deshidratados. Se encuentran en la región entre los planos $x=0$ (correspondiente a la superficie de la partícula) y $x=\beta_d$ (llamado *plano exterior de Helmholtz*, OHP), siendo este último el comienzo de la capa difusa, de potencial Ψ_d . Además, la fuerza difusiva es despreciable en la capa de Stern, con lo cual se puede considerar que los iones de esta región se encuentran en un plano situado a una distancia media β_i (llamado *plano interior de Helmholtz* o IHP), que se corresponde con el radio iónico.

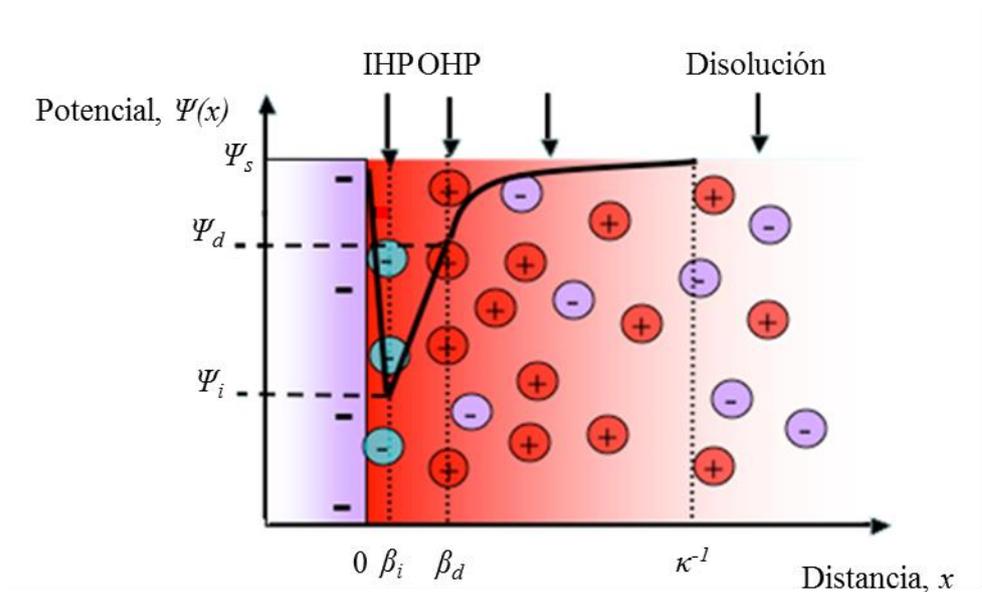


Figura 2.1: Esquema de la doble capa eléctrica en equilibrio.

A distancias mayores, en la capa difusa, las interacciones específicas son despreciables, por lo que la estructura de esta capa se obtiene de considerar la fuerza ejercida por el campo medio $\mathbf{F}_{e,k} = -z_k e \nabla \Psi$ (donde z_k es la valencia del ion k y e es la carga del electrón) y las fuerzas difusivas $\mathbf{F}_{d,k} = -\nabla \mu_k(\mathbf{r})$ ($\mu_k(\mathbf{r})$ potencial electroquímico de la especie k) que tienden a restituir una concentración uniforme. En el modelo más sencillo, llamado Gouy-Chapman, se considera que la disolución es ideal, y por tanto, el potencial químico viene descrito por $\mu_k(\mathbf{r}) = k_B T \ln n_k(\mathbf{r})$ (k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta). Esto nos lleva a que en el equilibrio, la concentración iónica sigue la distribución de Boltzmann (Delgado y Arroyo, 2002; Gibb y Hunter, 2000; Lyklema, 1995):

$$n_k^0(\mathbf{r}) = n_{k,\infty} \exp\left(-\frac{z_k e \Psi^0(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

En esta ecuación, el superíndice 0 indica un valor de equilibrio. La combinación de la ecuación de Poisson con la Ec. 2.1, da la ecuación de Poisson-Boltzmann, que nos permite obtener el perfil de potencial eléctrico y, por tanto, de concentración iónica:

$$\nabla^2 \Psi^0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m} \sum_{k=1}^N z_k e n_{k,\infty} \exp\left(-\frac{z_k e \Psi^0(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

siendo $\varepsilon_0 \varepsilon_m$ la permitividad eléctrica del medio. En el caso de interfase plana, si el potencial cumple $e\Psi / k_B T \ll 1$, se encuentra que:

$$\Psi^0(x) = \Psi^d \exp(-\kappa x) \quad (2.3)$$

donde x es la distancia a la superficie cargada y κ^{-1} es la llamada *longitud de Debye*, que caracteriza el espesor de la DCE (Fig. 2.1). Su valor es:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_B T}{\sum_{k=1}^N z_k^2 e^2 n_{k,\infty}}} \quad (2.4)$$

Existen modelos más realistas para estudiar la DCE en equilibrio. En estos modelos se considera que los iones de la capa difusa están hidratados y por tanto ocupan cierto volumen. La repulsión estérica puede ser tenida en cuenta añadiendo al modelo un potencial químico de exceso (Adamczyk y Warszynski, 1996; Borukhov, 2004; López-García y cols., 2014). Las correcciones al modelo dado por la ecuación de Poisson-Boltzmann son importantes en el caso de altas concentraciones iónicas para las que la distancia media entre iones es del orden del tamaño iónico. En este trabajo se van a analizar situaciones siempre en el régimen de bajas concentraciones de

sal. Además, el potencial difuso será también moderado, con lo cual no son de esperar grandes acumulaciones iónicas en la interfase y cualquier consideración relativa al volumen iónico se puede despreciar.

2.3 Fenómenos electrocinéticos en campos alternos

2.3.1 El coeficiente dipolar

El acceso experimental directo a las magnitudes de la doble capa en equilibrio (potenciales o densidades de carga en distintas regiones) no suele ser posible. En la mayoría de los casos, las propiedades de la DCE se obtienen a partir del comportamiento de las partículas cuando se perturban mediante campos externos. Este es el caso de las técnicas electrocinéticas, en las que se analiza el comportamiento de una suspensión cuando se le aplica un campo eléctrico externo.

Estas técnicas se basan en que en la interfase existirá un movimiento neto de carga paralelo al campo. Este movimiento puede observarse de diferentes maneras. Por ejemplo, si se trata de una superficie cargada, el flujo de líquido arrastrado por la carga en movimiento (movimiento conocido como electroósmosis) es una medida de la carga en la DCE y por tanto del potencial eléctrico en ella.

Por otro lado, dada la viscosidad del líquido, el flujo junto a la superficie no está completamente desarrollado. Se puede aproximar esta región de estancamiento como inmóvil y también los iones en ella, mientras que en el resto de la DCE se considera movimiento del fluido libre. La superficie de separación se denomina plano de estancamiento o cizalladura y el potencial eléctrico en este plano, potencial zeta (ζ). El efecto viscoso de la superficie sólida es equivalente a considerar el movimiento del fluido libre en presencia de una superficie con potencial ζ . Para el caso más sencillo en el que se desprecia la deformación de la DCE bajo campo externo, puede demostrarse (Hunter, 1987) que la velocidad electroosmótica (\mathbf{v}_{eo}) es proporcional y opuesta a ese potencial, y tiene la forma:

$$\mathbf{v}_{eo} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\mu_m} \zeta \mathbf{E} \quad (2.5)$$

donde μ_m es la viscosidad del medio.

Si por el contrario, consideramos un sistema de partículas en suspensión y aplicamos un campo eléctrico, serán las partículas las que se moverán, mientras que el fluido permanecerá en reposo. Este fenómeno se denomina electroforesis. Nótese que ambos fenómenos son equivalentes, puesto que lo que se observa es un movimiento relativo entre superficie cargada y fluido. Por tanto, ambas velocidades, electrosmótica y electroforética (\mathbf{v}_e), han de ser iguales y de signo opuesto (Dukhin y Shilov, 1974).

$$\mathbf{v}_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\mu_m} \zeta \mathbf{E} \quad (2.6)$$

Es frecuente definir la movilidad electroforética, u_e , como la constante de proporcionalidad entre velocidad y campo, y su expresión se conoce como ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$u_{eSm} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\mu_m} \zeta \quad (2.7)$$

Esta expresión, si bien ampliamente utilizada, sólo es válida para el caso de partículas esféricas, con doble capa delgada ($\kappa a \gg 1$, siendo a el radio de la partícula) y potencial zeta pequeño. Sin embargo, para potenciales zeta moderados, como los que se encuentran habitualmente, aun manteniendo la condición de doble capa delgada, la polarización de la DCE produce cambios locales en el campo que afectan a la velocidad electroforética y que no pueden despreciarse. Al ser la concentración iónica no homogénea en la DCE, el campo eléctrico aplicado conduce a una redistribución iónica en la DCE, la cual, a su vez, produce campos dipolares en torno a la partícula. El potencial eléctrico en la DCE toma la forma $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi^0(\mathbf{r}) + \delta\Psi(\mathbf{r})$, donde $\delta\Psi(\mathbf{r})$ es, para el caso de partícula esférica:

$$\delta\Psi(\mathbf{r}) = -Er \cos\theta + \frac{d}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^2} \cos\theta \quad (2.8)$$

$$\mathbf{d} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 C \mathbf{E}$$

donde C es el coeficiente dipolar, r y θ , las coordenadas polares. Como consecuencia, el campo local difiere del campo aplicado, y la expresión de la movilidad electroforética se modifica (Shilov y cols., 2000):

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0\epsilon_m}{\mu_m} (1-C)\zeta \quad (2.9)$$

Puede entenderse, pues, que la caracterización del coeficiente dipolar C sea fundamental para entender la electroforesis y, en general, para determinar las propiedades eléctricas de la interfase.

Para caracterizar el coeficiente dipolar, es necesario entender la dinámica de la DCE tras la aplicación del campo. Existen distintos fenómenos que contribuyen a la formación de estos campos dipolares. Así, por un lado, al ser diferente la permitividad del medio y de la partícula, aparece un dipolo en la interfase sólido/líquido. Además, al ser la concentración iónica en torno a la partícula no homogénea, los flujos electromigratorios dan lugar a acumulaciones asimétricas de contraiones y coiones, lo cual contribuye también a estos campos dipolares. Cada uno de estos fenómenos tiene un tiempo característico, de manera que en distintos instantes de tiempo se tendrán distintos orígenes del campo dipolar. El efecto es todavía más evidente cuando se aplican campos alternos. Dependiendo de la frecuencia, sólo contribuirán al coeficiente dipolar aquellos fenómenos interfaciales cuyo tiempo característico sea menor que el tiempo entre dos inversiones del campo. Como consecuencia, el coeficiente dipolar dependerá de la frecuencia.

En general, existen tres mecanismos fundamentales para la formación del coeficiente dipolar, lo cual da lugar a tres regiones en su espectro. Además, si la partícula no es esférica, su geometría y orientación influye también. En este capítulo se

expondrá el caso más sencillo, el de partículas esféricas, mientras que en el capítulo 3 se analizará el caso de partículas esferoidales achatadas.

2.3.2 Procesos de relajación

En el caso de campos alternos, el coeficiente dipolar es una magnitud compleja. Se puede demostrar que para el caso de partículas esféricas conductoras, esta magnitud es compleja y además depende de la permitividad compleja de la disolución y de la partícula de acuerdo con (Shilov y cols., 2000):

$$C^* = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon_m^*} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_{p,m}^* = \varepsilon_{p,m} + j \frac{K_{p,m}}{\omega \varepsilon_0}$$

siendo $K_{p,m}$ y $\varepsilon_{p,m}$ la conductividad y permitividad eléctrica relativa del material (partícula: p ; medio: m) y j la unidad imaginaria. Como se puede ver, si la frecuencia es elevada, el dipolo inducido depende exclusivamente del balance de permitividades, y tiende a $-1/2$ si la permitividad del medio es mucho mayor que la de la partícula:

$$C^*(\omega \rightarrow \infty) = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \approx -\frac{1}{2} \quad (2.11)$$

Si la frecuencia es lo suficientemente baja, de manera que pueda producirse una redistribución de la carga, el balance de conductividades será el que determine el coeficiente dipolar. El fenómeno de polarización asociado a esa redistribución de carga se conoce como *polarización Maxwell-Wagner*.

$$C^*(\omega \rightarrow 0) = \frac{K_p - K_m}{K_p + 2K_m} \quad (2.12)$$

Para la evaluación de K_p tendremos en cuenta que en la DCE habrá un exceso de iones que producirá a su vez un exceso de conductividad descrito, para el caso en el que la DCE sea lo suficientemente delgada, por la ecuación de Bikerman (Lyklema, 1995). Esta ecuación particularizada para electrolitos simétricos es:

$$K^\sigma = \frac{2e^2 z^2 n_\infty}{k_B T \kappa} \cdot \left(D^+ \left[e^{-ze\zeta/2k_B T} - 1 \right] \left(1 + \frac{3m^+}{z^2} \right) + D^- \left[e^{ze\zeta/2k_B T} - 1 \right] \left(1 + \frac{3m^-}{z^2} \right) \right) \quad (2.13)$$

donde D^\pm son los coeficientes de difusión iónicos y m^\pm es la movilidad adimensional de los iones:

$$m^\pm = \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0}{3\mu_m D^\pm} \left(\frac{k_B T}{e} \right)^2 \quad (2.14)$$

O'Konski (1960) demostró que si la doble capa es delgada, una partícula con un exceso de conductividad superficial es equivalente a otra con una conductividad de volumen efectiva dada por (Dukhin y Derjaguin, 1974; O'Konski, 1960):

$$K_p = \frac{2K^\sigma}{a} \quad (2.15)$$

Con ello, el coeficiente dipolar puede expresarse en función del número adimensional de Dukhin, Du :

$$C^*(\omega \rightarrow 0) = \frac{2Du - 1}{2Du + 2} \quad (2.16)$$

$$Du = \frac{K^\sigma}{aK_m}$$

En este caso, la polarización recibe el nombre de *polarización de Maxwell-Wagner-O'Konski* (MWO). La frecuencia característica a la que se produce la transición

entre el coeficiente determinado por la permitividad y el determinado por la conductividad es la frecuencia de relajación ω_{MWO} , y viene dada por:

$$\omega_{MWO} = \frac{\frac{2K^\sigma}{a} + K_m}{\varepsilon_0 \varepsilon_p + \varepsilon_0 \varepsilon_m} \left(\approx \frac{K_m}{\varepsilon_0 \varepsilon_m} \text{ si } Du \ll 1 \text{ y } \varepsilon_p \ll \varepsilon_m \right) \quad (2.17)$$

Al aproximarse a la frecuencia ω_{MWO} , el coeficiente dipolar cambia de un valor dado por el contraste de permitividades a un valor dado por el contraste de conductividades entre partícula y medio. Ello implica un fenómeno de relajación en su espectro.

La situación descrita con la polarización de MWO asegura la continuidad de la corriente en el límite de la DCE. Sin embargo, dado que los números de transporte son diferentes no sólo espacialmente, sino que además son diferentes para contraiones y coiones, esta situación no asegura la continuidad de la componente normal de los flujos de contraiones y coiones: las corrientes dentro y fuera de la DCE son iguales pero dentro se deben mayormente a los contraiones y fuera de ella se deben tanto a contraiones como coiones. Esto da lugar a un mecanismo de polarización de la DCE llamado polarización de concentración (Dukhin y Shilov, 1974), que produce una disminución del coeficiente dipolar.

Consideremos como ejemplo una partícula positiva (contraiones negativos) como la de la Fig. 2.2 y un campo eléctrico dirigido hacia la derecha. En el lado izquierdo habrá inicialmente un flujo electromigratorio \mathbf{j}_{es}^- de gran magnitud que llega desde la derecha hacia el límite de la DCE. Sin embargo, el flujo de contraiones que abandonan este límite \mathbf{j}_{en}^- alejándose de la partícula por la izquierda es mucho más débil dado que fuera de la DCE la concentración de contraiones es menor. Por tanto, la concentración de contraiones a la izquierda comienza a aumentar. Por otro lado, el flujo de coiones que se acercan a la partícula por este mismo lado, \mathbf{j}_{en}^+ , es mucho mayor que el que circula dentro de la DCE, \mathbf{j}_{es}^+ , donde hay un defecto de coiones. La concentración de coiones más allá de la DCE en el lado izquierdo de la partícula

aumenta igualmente. Es decir, se produce un aumento de la concentración de electrolito neutro en este lado de la partícula. Con argumentos análogos se llega a la conclusión de que en el lado derecho se produce una disminución de concentración de electrolito neutro. Este fenómeno, conocido como *polarización de concentración*, continúa hasta que se forman grandes nubes (del orden del tamaño de la partícula) de exceso y defecto de electrolito neutro alrededor de la partícula. Finalmente, se alcanza una situación estacionaria cuando este gradiente de concentración es lo suficientemente elevado como para que los flujos difusivos compensen el exceso de flujos electromigratorios. En esta situación, la continuidad de los flujos iónicos en el límite de la DCE se hace compatible con la continuidad de la corriente ya que los iones no son conducidos sólo por el campo, sino también por su gradiente de concentración (los flujos difusivos $\mathbf{j}_{ds, dn}$ dentro y fuera de la DCE), tal y como se esquematiza en la Fig. 2.2.

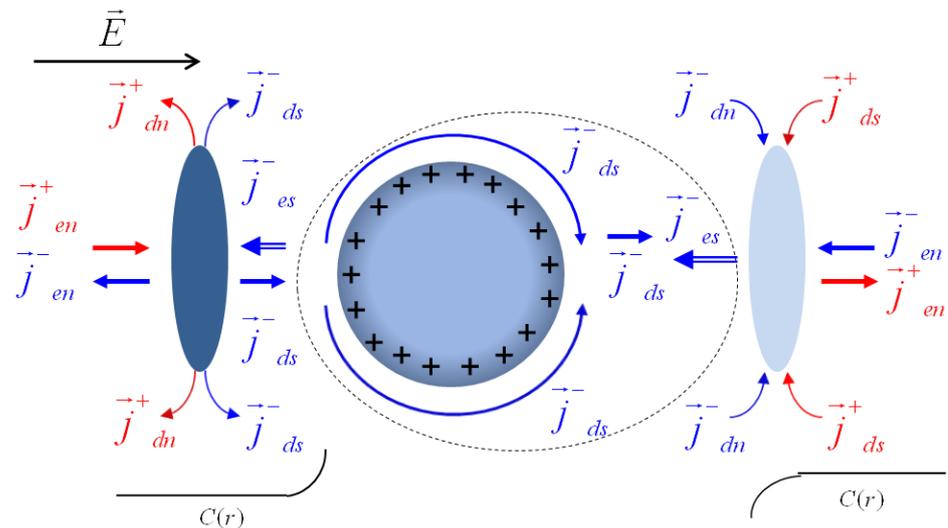


Figura 2.2: Mecanismo de polarización de una partícula esférica cargada negativamente, donde se observa el esquema de flujos (s : tangenciales; n : normales; d : difusivos; e : eléctricos) de contraiones y coiones.

Esta descripción cualitativa ilustra la existencia de un fenómeno de dispersión dieléctrica de baja frecuencia, que implica transporte iónico en distancias del orden del radio de la partícula. Por ello, la frecuencia característica es:

$$\omega_a \approx \frac{D}{a^2} \quad (2.18)$$

siendo D el coeficiente de difusión de los iones.

Este gradiente de concentración de electrolito neutro produce una deformación de la DCE (a la vista de la Fig. 2.2, será más estrecha en el lado izquierdo, donde la concentración de electrolito es mayor), lo cual da lugar a dos fenómenos que modifican los campos dipolares en torno a la partícula. Por un lado, la capa de contraiones negativos no estará centrada respecto a la partícula positiva sino desplazada a la derecha, lo cual da lugar a un dipolo dirigido hacia la izquierda, es decir, opuesto al campo. El segundo fenómeno está relacionado con el hecho de que el potencial en la DCE aumenta con su espesor. Por tanto, el cambio de espesor inducido por el campo produce una distribución antisimétrica de potencial superficial a ambos lados de la partícula: al expandirse (comprimirse) la DCE a la derecha (izquierda), el potencial aumentará a la derecha y disminuirá a la izquierda respecto de su valor de equilibrio. Como consecuencia, aparece un campo tangencial dentro de la DCE en la dirección opuesta al campo aplicado, y que produce un flujo de contraiones que reducen el coeficiente dipolar. Este flujo recibe el nombre de *flujo capilar osmótico*.

La importancia de todos estos fenómenos se describe cualitativamente en la Fig. 2.3. A altas frecuencias, el coeficiente dipolar toma el valor cercano a -0.5 dado por el contraste de permitividades. A frecuencias intermedias el coeficiente aumenta a medida que se produce la polarización MWO hasta valores positivos que dependen del potencial zeta. Finalmente, cuando la frecuencia se sitúa por debajo de la relajación α , el coeficiente vuelve a disminuir como consecuencia de la aparición del dipolo opuesto al campo antes descrito. Por otro lado, la parte imaginaria es nula excepto en torno a las frecuencias de relajación, en las que los flujos no pueden seguir al campo y por tanto aparece un dipolo desfasado con el campo.

2.3.3 Coeficiente dipolar de partículas no esféricas

Cuando las partículas en suspensión tienen una geometría diferente de la esférica, la Ec. 2.8 debe modificarse para tener en cuenta los efectos de forma, por lo que el momento dipolar inducido en torno a la partícula toma la forma (Landau y Lifshitz, 1984):

$$\mathbf{d}^*(\omega) = 3V \varepsilon_0 \varepsilon_m \mathbf{C}^*(\omega) \mathbf{E} \quad (2.19)$$

donde ahora el coeficiente dipolar $\mathbf{C}^*(\omega)$ es un tensor complejo y V es el volumen de una partícula. Cuando se trata de esferoides achatados, $V = 4/3 \pi ab^2$, donde $2a$ es la dimensión paralela al eje de simetría de la partícula y $2b$ su diámetro, tal y como se muestra en la Fig. 2.4. Dada la simetría axial de la partícula, en el sistema de referencia dado por sus ejes principales el coeficiente dipolar es un tensor diagonal con sólo dos componentes independientes no nulas, a las que llamaremos C_{\parallel}^* y C_{\perp}^* , referidas a las direcciones paralela y perpendicular al eje de simetría del esferoide, respectivamente. De este modo:

$$d_i^*(\omega) = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m ab^2 C_i^*(\omega) E_i \quad (2.20)$$

donde d_i y E_i son la componente i (\parallel , \perp al eje del esferoide) del dipolo inducido y el campo eléctrico, respectivamente. Dado que la polarización es una respuesta lineal con el campo, puede usarse el principio de superposición para calcular el dipolo inducido en el caso de tener una orientación arbitraria, es decir:

$$\mathbf{d}^*(\omega) = 3V \varepsilon_0 \varepsilon_m E (C_{\parallel}^* \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} + C_{\perp}^* \sin \theta \hat{\mathbf{e}}_{\perp}) \quad (2.21)$$

donde $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel}$ y $\hat{\mathbf{e}}_{\perp}$ corresponden a las direcciones paralela y perpendicular al eje de simetría del esferoide, respectivamente.

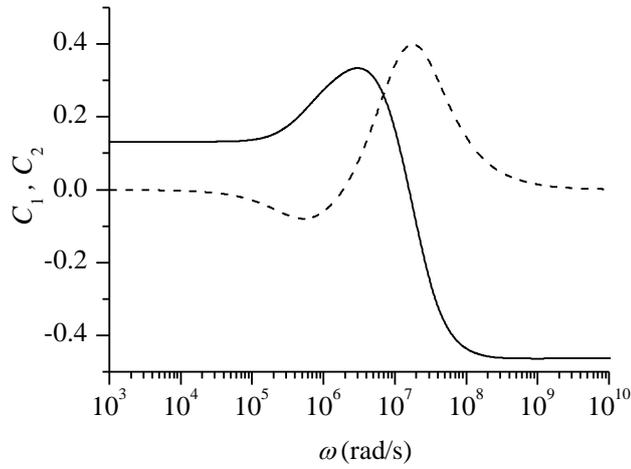


Figura 2.3. Parte real (C_1 , línea continua) e imaginaria (C_2 , línea discontinua) del coeficiente dipolar en función de la frecuencia del campo aplicado, para esferas de radio 100 nm al 5% de concentración en volumen, con potencial zeta $\zeta=100$ mV y fuerza iónica 0.5 mM en KCl.

Nótese que, a diferencia de las partículas esféricas, el dipolo inducido en partículas anisótropas no es paralelo al campo aplicado. Se genera así un torque eléctrico que tiende a alinear las partículas con su eje mayor paralelo al campo externo (Bellini y Mantegazza, 2002). Por otro lado, la agitación térmica tiende a restablecer una orientación aleatoria. Por tanto, es de esperar una orientación privilegiada en el sistema si la energía de interacción con el campo externo (dE) es comparable con la energía térmica ($k_B T$). Dado que el dipolo $d \sim \epsilon_0 \epsilon_m V E$, esta condición se satisface si $\frac{\epsilon_0 \epsilon_m V E^2}{k_B T} \geq 1$. En nuestro caso ($a \approx 3$ nm, $b \approx 150$ nm), esta condición se cumple para campos superiores a 145 kV/m. Como veremos en el capítulo 4, los campos usados en los experimentos de este trabajo son muy inferiores a este límite, por lo que no es de esperar ninguna orientación privilegiada en el sistema. Las partículas estarán aleatoriamente distribuidas en posición y orientación.

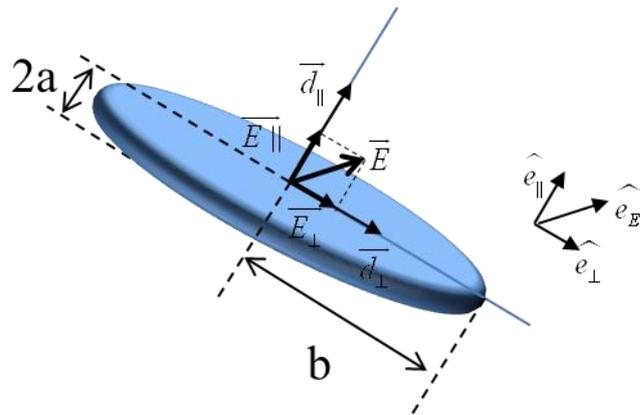


Figura 2.4: Esquema de los semiejes a y b (definimos $r=a/b$) en esferoides oblatos, junto con las componentes del campo aplicado y el momento dipolar inducido en el sistema de ejes principales del esferoide.

2.4 Fenómenos electrocinéticos en sistemas de partículas esféricas

La importancia de la evaluación del coeficiente dipolar queda clara cuando se considera su efecto crucial sobre las magnitudes electrocinéticas accesibles experimentalmente, en concreto, la movilidad dinámica y la permitividad eléctrica. En el capítulo 3 se considera esta relación con detalle para partículas achatadas, pero a continuación consideraremos sus aspectos más cualitativos, bien conocidos para partículas esféricas.

2.4.1 Movilidad dinámica

La relación entre el coeficiente dipolar y la movilidad AC se puede ilustrar de modo general en la Fig. 2.5 donde se representan conjuntamente el coeficiente dipolar y la movilidad electroforética en función de la frecuencia (Ec. 2.9). Un

aumento del coeficiente dipolar produce una disminución de la velocidad electroforética de la partícula, que es el caso de la relajación alfa. A la inversa, una disminución del coeficiente dipolar de la partícula origina una caída de la movilidad electroforética, observable en la zona de relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski. Aún hay una última relajación, relacionada con el tiempo que tarda en establecerse el movimiento del líquido y el de la partícula. Por efecto del campo eléctrico, el líquido en la zona de la doble capa se mueve sobre la superficie de la partícula casi instantáneamente. Sin embargo, fuera de la misma, a una distancia del orden del radio de la partícula, el fluido tarda un tiempo en alcanzar un estado hidrodinámico estacionario, no alcanzable si el periodo de oscilación del campo es muy corto. La partícula no es capaz de seguir dicha oscilación, y la velocidad cae a cero, lo que se conoce como relajación inercial.

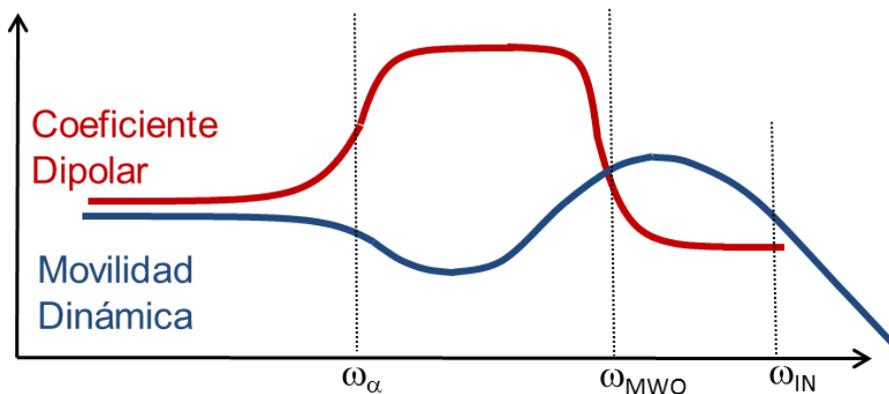


Figura 2.5: Representación esquemática del coeficiente dipolar (línea roja) y de la movilidad dinámica (línea azul) en función de la frecuencia.

2.4.2 Permitividad eléctrica

Si se mide la respuesta capacitiva de una suspensión, el espectro de la permitividad eléctrica presenta diversos fenómenos de relajación que deben estar

asociados con la existencia de micro- o nano-partículas en suspensión. De hecho, la definición rigurosa de la permitividad eléctrica de una suspensión no es sencilla, por no tratarse de un medio homogéneo. Buscamos definir una magnitud macroscópica, que sea capaz de caracterizar un sistema heterogéneo en el que una fase dispersa (en nuestro caso, sólida) se encuentra distribuida en un medio líquido que, además, tendrá portadores de carga (iones) que se pueden mover y redistribuir bajo la acción de campos eléctricos, tanto externos (el campo eléctrico aplicado) como internos (el campo generado por la carga de la propia partícula). Dado que la escala de inhomogeneidades es muy inferior a la escala de medida, en este último caso deben entenderse los campos y corrientes como valores promedio sobre el volumen de la suspensión. La relación entre los valores macroscópicos y los campos y corrientes en torno a la partícula se puede obtener, por tanto, como promedio de estos últimos. Esta idea llevó de manera independiente a Maxwell y Wagner (Delgado, 2002; Maxwell, 1892; Wagner, 1914) a obtener:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega)(1 + 3\phi C^*(\omega)) \quad (2.22)$$

donde $K^* = K_{DC} + j\omega\epsilon_0\epsilon^*$, $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ y ϕ es la fracción de volumen de partículas en suspensión. Nótese que la parte real de la conductividad se expresa $K' = K_{DC} + \omega\epsilon_0\epsilon''$, es decir, con esta definición, la parte imaginaria de la permitividad contiene tan sólo las pérdidas dieléctricas asociadas a la dispersión dieléctrica, mientras que las pérdidas óhmicas están contenidas en K_{DC} . En este sentido, conviene aclarar que en la práctica lo que se mide es la suma de ambas pérdidas a partir de la corriente que está en fase con el campo y por lo tanto tienen un mismo efecto sobre el comportamiento de la suspensión. La división de ambos tipos de pérdidas ha de realizarse a posteriori mediante la sustracción de la conductividad de la suspensión. Sin embargo, desde un punto de vista teórico es una separación muy conveniente, dado que son el resultado de fenómenos diferentes.

En la Fig. 2.6 se muestra un ejemplo del incremento dieléctrico de una suspensión respecto del valor de la disolución. En el rango de frecuencias de interés para esta memoria, se puede observar la relajación alfa, que produce una disminución

de la parte real de la permitividad al valor de la disolución y un máximo de absorción en la parte imaginaria.

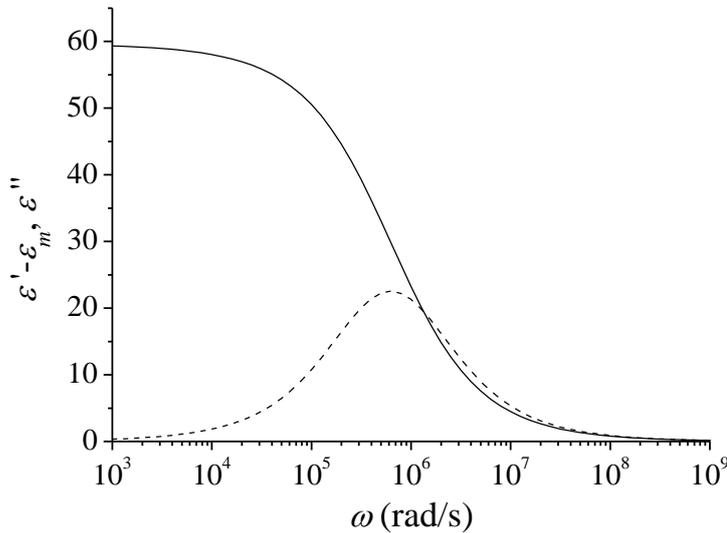


Figura 2.6: Parte real (línea continua) e imaginaria (línea discontinua) del incremento dieléctrico de una suspensión respecto del valor de la disolución en función de la frecuencia. Partículas esféricas de radio $a = 100$ nm y potencial zeta 100 mV en 1 mM de KCl.

2.4.3 Partículas no esféricas

Cuando las partículas coloidales no son esféricas, la velocidad a la que se desplazan por electroforesis dependerá de su orientación respecto del campo aplicado. Así, al igual que con el coeficiente dipolar, dado que la velocidad es lineal con el campo, podemos descomponer el movimiento en las direcciones principales del esferoide:

$$\mathbf{v}_e = u_e^{\parallel} E_{\parallel} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} + u_e^{\perp} E_{\perp} \hat{\mathbf{e}}_{\perp} \quad (2.23)$$

donde u_e^{\parallel} y u_e^{\perp} son las movilidades electroforéticas cuando la partícula se encuentra orientada de forma paralela o perpendicular al campo, respectivamente. Por otro lado, en una muestra macroscópica en la que las partículas están aleatoriamente distribuidas, la velocidad promedio será paralela al campo externo y la movilidad será el promedio:

$$\langle u_e \rangle = \frac{1}{3} (u_e^{\parallel} + 2u_e^{\perp}) \quad (2.24)$$

El modelo utilizado para la movilidad electroforética tiene en cuenta *i)* efectos inerciales cuando la frecuencia del campo es elevada (subíndice 1 de aquí en adelante), *ii)* el efecto de los campos dipolares formados en la DCE (subíndice 2), y *iii)* la interacción entre partículas cuando el sistema está muy concentrado (subíndice 3). La movilidad que resulta es una modificación de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski con tres factores correctivos (Rica y cols., 2009):

$$u_e^i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_m \zeta}{\mu_m} f_1^i \cdot f_2^i \cdot f_3^i \quad (2.25)$$

donde el superíndice $i = \parallel, \perp$.

El primer factor, f_1^i , tiene en cuenta que la partícula realiza un movimiento oscilatorio produciendo una deformación en el campo de velocidades en torno a ella. Si la velocidad de deformación es muy elevada, es decir, para frecuencias elevadas, partícula y medio no pueden responder al campo y la velocidad decae a cero.

El segundo factor, f_2^i , tiene en cuenta que el campo aplicado y el campo local difieren debido a la polarización de la partícula, siendo el campo local (proporcional al campo externo) el que determina la velocidad de la partícula. Si se desprecia el movimiento convectivo de los iones, en el caso de partículas esféricas se obtiene la Ec. 2.25. En el caso de partículas esferoidales, este problema fue resuelto por Loewenberg

y O'Brien (Loewenberg, 1993a, b, 1994; Loewenberg y O'Brien, 1992), para el caso de DCE delgada.

$$f_2^i = (1 - L_i) - 3L_i(1 - L_i)C_i^* \quad (2.26)$$

donde L_i corresponde al factor de despolarización en cada orientación:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{1 - r^2} - \frac{r}{(1 - r^2)^{3/2}} \cos^{-1} r \quad (2.27)$$

$$L_{\perp} = \frac{1 - L_{\parallel}}{2}$$

El último factor f_3^i tiene en cuenta que para una concentración finita de partículas, la interacción eléctrica y/o hidrodinámica entre ellas modifica su velocidad.

La orientación de las partículas afecta también a la permitividad de la suspensión. Al igual que en el caso de la movilidad electroforética, dado el carácter lineal de la relación entre coeficiente dipolar y permitividad, se puede dividir el problema en dos, correspondientes a las componentes paralela y perpendicular del campo aplicado. Si definimos ε_i^* ($i = \parallel, \perp$) como la contribución a la permitividad de la suspensión de la polarización de una partícula en la dirección i respecto de su eje, tendremos:

$$\varepsilon_i^*(\omega) = \varepsilon_i'(\omega) - j\varepsilon_i''(\omega) = \varepsilon_m \left(1 + 3\phi C_i^*(\omega) \right) - j \frac{3\phi K_m}{\omega \varepsilon_0} \left(C_i^*(\omega) - C_i^*(\omega = 0) \right)$$

$$\varepsilon_i'(\omega) = \varepsilon_m \left(1 + 3\phi C_i'(\omega) \right) + \frac{3\phi K_m}{\omega \varepsilon_0} C_i''(\omega) \quad (2.28)$$

$$\varepsilon_i''(\omega) = 3\phi \varepsilon_m C_i''(\omega) + \frac{3\phi K_m}{\omega \varepsilon_0} \left(C_i'(\omega) - C_i'(\omega = 0) \right)$$

Promediando a toda la suspensión, se encuentra:

$$\langle \varepsilon^*(\omega) \rangle = \frac{\varepsilon_{\parallel}^*(\omega) + 2\varepsilon_{\perp}^*(\omega)}{3} \quad (2.29)$$

Es usual definir el incremento dieléctrico como la diferencia entre la permitividad relativa y su valor en la disolución. Así:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_m(\omega) \\ \delta\varepsilon^*(\omega) &= \frac{\Delta\varepsilon^*(\omega)}{\phi} \end{aligned} \quad (2.30)$$

En el siguiente capítulo se discutirán los aspectos formales del cálculo de las componentes del coeficiente dipolar, que permitirán evaluar tanto la movilidad como el espectro dieléctrico de suspensiones de partículas achatadas.

**Capítulo 3 - Modelos para la
respuesta electrocinética de
suspensiones de partículas
achatadas**

3.1 Introducción

Como hemos explicado en el capítulo anterior, vamos a usar técnicas electrocinéticas para el estudio de suspensiones de partículas esferoidales achatadas. Una de ellas, la técnica electroacústica, proporciona la movilidad dinámica en un determinado rango de frecuencias, y la distribución de tamaño de las partículas. La segunda técnica consiste en la medida de la impedancia eléctrica de la muestra y la obtención de la dispersión dieléctrica, manifestación de la polarización de la atmósfera iónica que rodea a las partículas.

Las propiedades electrocinéticas han sido ya muy estudiadas en el caso de partículas esféricas. Existen, en este caso, modelos muy avanzados capaces de describir dichas propiedades en un amplio espectro de condiciones. Así, se conoce el comportamiento de suspensiones de partículas esféricas con o sin recubrimiento permeable (Dukhin y Shilov, 1974; Iglesias y cols., 2011; O'Brien y White, 1978), con conducción anómala en la capa de estancamiento (Mangelsdorf y White, 1992), en el caso de suspensiones concentradas (Ahuali y cols., 2006b; Carrique y cols., 2003), y teniendo en cuenta incluso el tamaño finito de los iones (López-García y cols., 2014). La documentación en el caso de partículas esferoidales es en cambio muy escasa. Con excepción del trabajo de Fixman (2006), no hay ninguna publicación que aborde todo el espectro de frecuencias de manera rigurosa. Y aun en este caso el trabajo se limita a la obtención del coeficiente dipolar. Esto se debe a la complejidad que aparece asociada a las partículas no esféricas. Para el intervalo de frecuencias de la relajación MWO, el tratamiento analítico es posible en el caso de DCE delgada (Bellini y cols., 1999; Loewenberg y O'Brien, 1992), mientras que para el intervalo de frecuencias de la relajación α sólo existen modelos para la frecuencia característica, y para el comportamiento lejos de dicha frecuencia, es decir, para $\omega \ll \omega_\alpha$ y $\omega \gg \omega_\alpha$ (Grosse y cols., 1999).

Dado que la movilidad dinámica se conoce en el espectro de frecuencias de la relajación MWO, se usará el modelo de Loewenberg y O'Brien (1992) para

describirla. En el caso de la permitividad eléctrica, nuestro interés se centra en la relajación α , por lo que se usará el modelo de Grosse. Estos modelos se modificarán para tener en cuenta las interacciones entre partículas, presentes en el caso de suspensiones concentradas.

Ahualli y cols. (2006b) presentaron un modelo aproximado de análisis en el que describen las correcciones necesarias para tener en cuenta las interacciones hidrodinámicas y eléctricas entre las partículas cuando las suspensiones son moderadamente concentradas en sólidos. Aunque específicamente elaborado para esferas, el modelo se basa en argumentos tan generales que resulta razonable aplicarlo a esferoides, al menos para valores moderados de la relación axial. De hecho, su validez ha sido probada mediante cálculos numéricos y analíticos, como los de O'Brien y cols. (2003).

3.2 Movilidad dinámica de suspensiones diluidas de partículas achatadas

3.2.1 Introducción

La movilidad electroforética está determinada por las propiedades de la partícula como tamaño, forma, composición química, y carga superficial y por el estado de polarización de la nube iónica que la rodea. Según el modelo de O'Brien y Ward (1988), la movilidad de partículas con pequeña relación axial difiere de la de partículas esféricas a potenciales zeta moderados (Fig. 3.1). Por lo tanto, está bien justificado su estudio.

En el caso de movilidad dinámica, las dificultades asociadas a la obtención de la polarización de la DCE de las partículas complican aún más la resolución del problema debido al campo eléctrico alterno. El problema de la polarización de partículas no esféricas ha sido abordado analíticamente en (Dukhin y Shilov, 1980; Shilov y Borkovskaja, 2006) y mediante un análisis numérico en (Fixman, 2006).

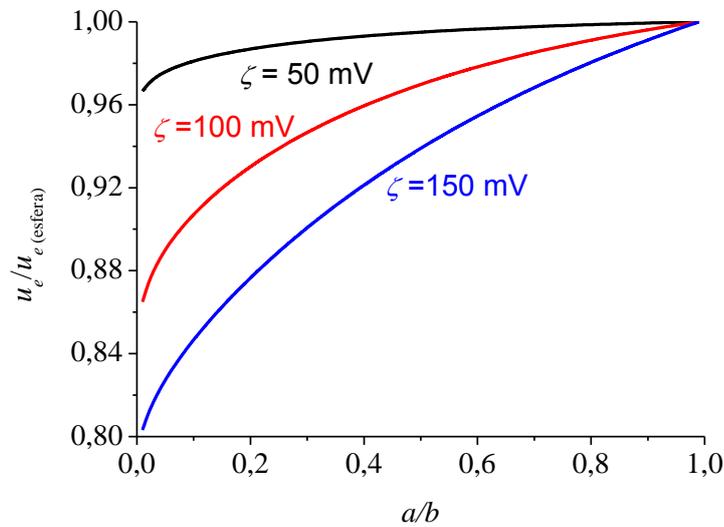


Figura 3.1. Movilidad electroforética de esferoides oblatos en función de la relación axial para los potenciales zeta indicados, relativa a la de esferas con radio $a = 10^{-6} \text{ m}$ y fuerza iónica de 0.5 mM KCl, calculada según el modelo de O'Brien y Ward (1988).

La polarización de las partículas modifica el campo local, que es el que gobierna el movimiento de la partícula. Pero además, para el cálculo de la movilidad dinámica ha de tenerse en cuenta que la partícula oscila en un medio viscoso. Ambos factores se tienen en cuenta en una serie de trabajos teóricos (Loewenberg, 1993a, b, 1994; Loewenberg y O'Brien, 1992), en los que se propone una teoría aproximada para la evaluación de la movilidad dinámica de suspensiones diluidas de esferoides y cilindros cargados, válida para relaciones axiales en un intervalo $0.1 \leq r \leq 10$.

También se ha de suponer que la DCE es delgada ($\kappa a \gg 1$), es decir, su espesor es mucho menor que la dimensión más pequeña de la partícula. Por otro lado, estos modelos no tienen en cuenta los efectos de las relajaciones de baja frecuencia (relajación α).

Estos autores demostraron que sus cálculos concuerdan con los datos existentes para esferas para todo el espectro de frecuencias y con los cálculos de la movilidad DC previamente elaborados en el caso de esferoides por O'Brien y Ward (1988) para el caso $\kappa a \gg 1$.

3.2.2 Modelo teórico para la movilidad dinámica

Tal y como se describió en el capítulo anterior (Ec. 2.24), la movilidad dinámica de una partícula es el promedio de la movilidad cuando la partícula está orientada con su eje paralelo (u_e^{\parallel}) o perpendicular (u_e^{\perp}) al campo y cada componente viene descrita por la Ec. 2.25. Describiremos en este apartado los dos primeros factores, dejando el tercero para la sección 3.4, en el que se analizará el efecto de la concentración sobre la permitividad y la movilidad conjuntamente.

i) La inercia de la partícula

El primer término representa los efectos de inercia de una partícula bajo oscilaciones de pequeñas amplitud y frecuencia ω en un fluido incompresible. f_1^i puede calcularse (Ec. 3.1) en función de un coeficiente de arrastre D_H^i y de la masa añadida M_a^{i-1} para cada orientación (Lawrence y Weinbaum, 1988; O'Brien y White, 1978):

$$f_1^i = \frac{D_H^i - j\omega M_a^i}{D_H^i + j\omega M} \quad (3.1)$$

¹Se utiliza este término para indicar la fuerza de inercia que un fluido viscoso ejerce sobre un sólido cuando éste ejecuta pequeñas oscilaciones en un flujo potencial. La fuerza que ejerce el campo externo se invierte en desplazar tanto el objeto como el fluido que tiene alrededor. El efecto de este fluido es equivalente a considerar el desplazamiento de una masa extra virtual que depende del volumen y forma del cuerpo, y la densidad del fluido.

donde M es la masa de la partícula.

En el caso de una esfera la masa añadida es la mitad de la masa de líquido desplazada. Para un esferoide achatado toma la forma:

$$M_a^{\parallel} = \rho_m V \frac{1}{r} \frac{\sqrt{1-r^2} - r \cos^{-1} r}{r \cos^{-1} r - r \sqrt{1-r^2}} \quad (3.2)$$

$$M_a^{\perp} = \rho_m V \frac{1}{1 + 2M_a^{\parallel} / \rho_m V}$$

siendo ρ_m la densidad del fluido. Por ejemplo, para el caso de un esferoide de radio $b=150$ nm y semieje $a=3$ nm, $M_a^{\parallel} / \rho_m V \approx 30$ y $M_a^{\perp} / \rho_m V \approx 0.01$. Vemos que la masa añadida es mayor que la de una esfera de igual volumen cuando el eje es paralelo al campo y menor cuando el eje es perpendicular. Esto se debe a que la deformación de las líneas de campo es mayor cuando la partícula se mueve en dirección paralela a su eje que cuando se mueve perpendicularmente a él.

El coeficiente de arrastre de un elipsoide se puede aproximar por la siguiente expresión, válida cuando éste no se aleja demasiado de la geometría esférica ($r \geq 0.1$):

$$D_H^i = -\mu_m d^i \left[F_0^i + \lambda^i F_d^i + \lambda^{i2} \frac{M_a^{i2}}{\rho_m d^{i3}} + \left(\frac{F_o^{i2}}{6\pi} - F_d^i \right) \frac{\lambda^i}{1 + \lambda^i} \right] \quad (3.3)$$

donde d^i es la distancia mínima en la dirección perpendicular al movimiento de la partícula. En el caso de oblatos, $d^{\parallel} = b$ y $d^{\perp} = a$. Además, $\lambda^i = (1-j) \sqrt{\frac{\omega d^{i2}}{2\nu_m}}$, ($\nu_m = \mu_m / \rho_m$), la resistencia de Stokes viene dada por:

$$F_0^{\parallel} = 4\pi r \frac{1 + \frac{M_a^{\parallel}}{\rho_m V}}{\frac{1}{2} + r^2 \frac{M_a^{\parallel}}{\rho_m V}}; \quad F_0^{\perp} = 8\pi \frac{1 + \frac{M_a^{\parallel}}{\rho_m V}}{\frac{3}{2} + r^2 \frac{M_a^{\parallel}}{\rho_m V}} \quad (3.4)$$

y la fuerza de Basset por:

$$\begin{aligned} F_d^i &= \left(1 + \frac{M_a^i}{\rho_m V}\right) \frac{I^i}{d^{i2}} \\ I^{\parallel} &= \frac{(r^2 - 2)S + 4\pi b^2}{r^2 - 1} \\ I^{\perp} &= S - \frac{1}{2} I^{\parallel} \\ S &= 2\pi b^2 \left[1 + \frac{r^2}{\sqrt{1-r^2}} \cosh^{-1}\left(\frac{1}{r}\right)\right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

Debido a la inercia de partícula y fluido, la velocidad de la partícula decae a cero a frecuencias elevadas. Esto se muestra en la Fig. 3.2a, donde se representa el factor f_1^i en función de la frecuencia para una partícula de radio equivalente² $R_{eq} = 150 \text{ nm}$ y $r = 1$. Como se observa, tanto el módulo como la parte real relajan a cero al aumentar la frecuencia. Esta relajación se manifiesta como un máximo en la parte imaginaria y un aumento en la fase. La descripción a partir de la parte real e imaginaria es más conveniente, ya que para cualquier proceso de relajación se observará un máximo/mínimo en la parte imaginaria, con lo cual la frecuencia característica es más fácil de detectar. Por ello, a partir de ahora se optará por esta descripción en esta memoria.

²Se define el radio equivalente como el radio de una esfera con igual volumen que el cuerpo considerado. Para el caso de un esferoide de radio b y semieje a , el radio equivalente cumple que $R_{eq}^3 = ab^2$

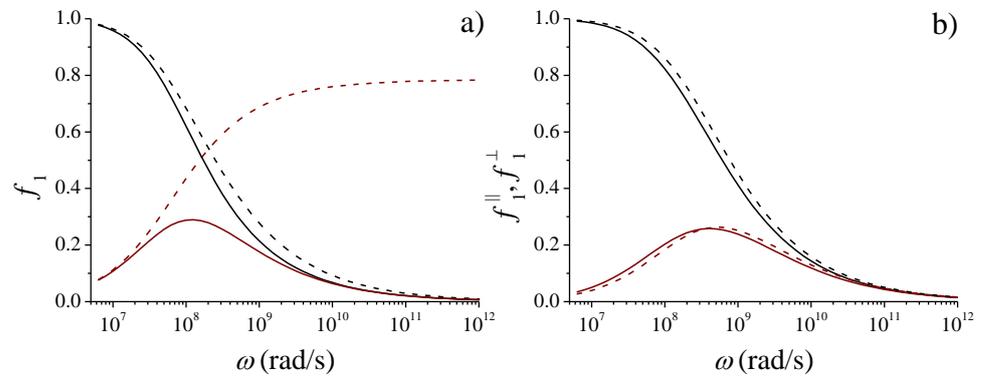


Figura 3.2: a) Módulo (línea negra discontinua), fase (línea roja discontinua), parte real (línea negra continua) e imaginaria (línea roja continua) del factor f_1 para una partícula de radio 150 nm y razón de aspecto 1. b) Parte real (línea negra) e imaginaria (línea roja) del factor f_1^{\parallel} (línea continua) y f_1^{\perp} (línea discontinua) para una partícula de radio 150 nm y razón de aspecto 0.2.

En la Fig. 3.2b se representan la parte real e imaginaria del factor $f_1^{\parallel,\perp}$ para una partícula de radio $b=150$ nm y razón de aspecto $r=0.2$. Se puede ver que la orientación de la partícula afecta a la frecuencia característica de la relajación. El efecto, sin embargo, es pequeño si se compara con el caso de una partícula esferoidal alargada (Rica, 2011). Téngase en cuenta que en el caso de partículas alargadas, la deformación de las líneas de campo de velocidades en torno a la partícula es mucho mayor cuando la partícula se mueve perpendicularmente a su eje que cuando lo hace en la dirección paralela (Fig. 3.3a), y por ello, los efectos inerciales lo son también. En el caso de partículas achatadas (Fig. 3.3b), la deformación es similar en ambos casos, y por eso $f_1^{\parallel,\perp}$ son similares.

Finalmente, en la Fig. 3.4 se muestra el efecto de la razón de aspecto sobre la relajación inercial para una partícula de volumen fijo (radio efectivo 60 nm), y de radio b fijo y distintos valores de r . Puede verse que la excentricidad sólo afecta en el caso de que el eje tenga una orientación perpendicular al movimiento (Fig. 3.4b), donde se observa una disminución de la frecuencia característica al aumentar la razón de

aspecto. Téngase en cuenta que la distancia característica d^i coincide con el semieje a en el caso de orientación paralela y con b en el caso de orientación perpendicular. Al fijar el volumen y variar la razón de aspecto, tanto a como b varían (a disminuye y b aumenta), pero la variación es más acusada en el segundo caso, tal y como se ve en la Fig. 3.5, esto se traduce en la variación de f_1^\perp . En cambio, si se mantiene fijo el radio de la partícula b y se varía la razón de aspecto, el efecto es mucho más importante (Fig. 3.4c y d). Dado que en este segundo caso, el volumen de la partícula disminuye al disminuir la razón de aspecto, puede concluirse que la frecuencia característica está determinada sobre todo por el volumen de la partícula, aumentando al disminuir ésta.

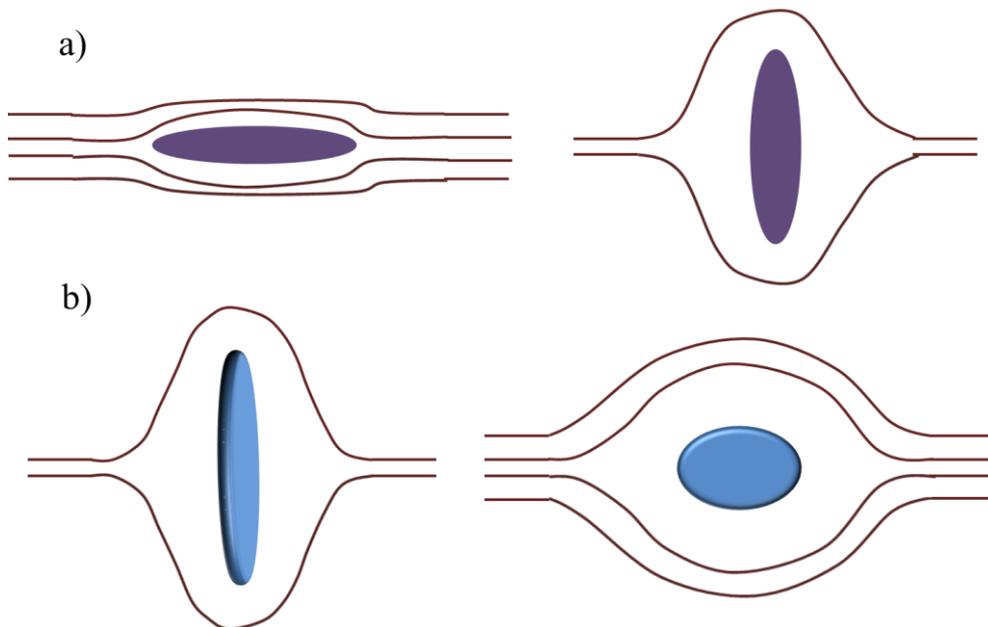


Figura 3.3. Representación esquemática de la perturbación en el flujo hidrodinámico e iónico en torno a partículas esferoidales alargadas (a) y achatadas (b). Izquierda: eje paralelo al campo; derecha: eje perpendicular.

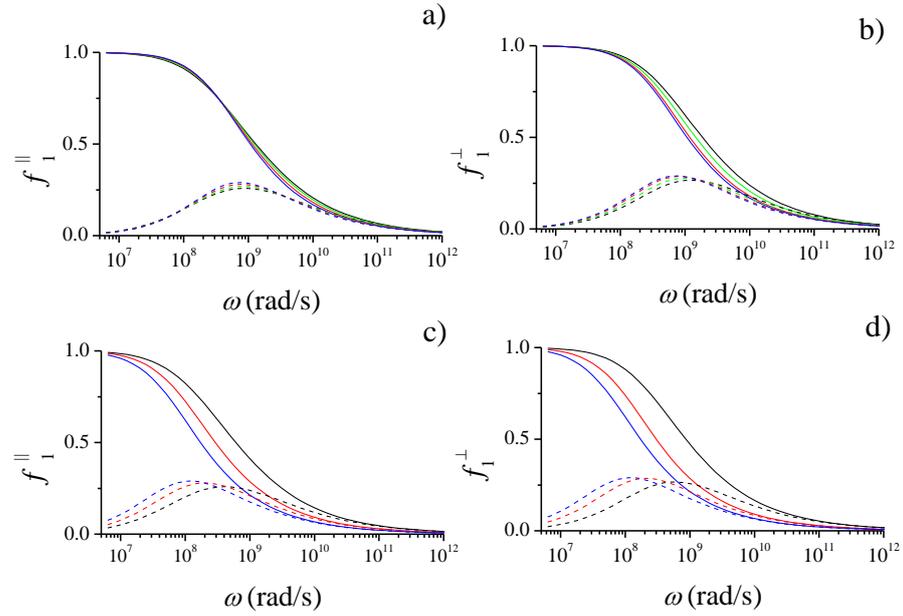


Figura 3.4: Parte real (línea continua) e imaginaria (línea discontinua) de $f_1^{||,\perp}$ en función de la frecuencia de las oscilaciones de la partícula. a) y b) $R_{eq} = 60 \text{ nm}$; c) y d) $b = 150 \text{ nm}$. $r = 0.2$ (negro), 0.3 (verde), 0.5 (rojo) y 1 (azul).

ii) Polarización de la doble capa eléctrica.

La función de corrección debida a la polarización de la DCE (f_2^i en Ec. 2.25) fue calculada por primera vez por (Loewenberg, 1993a, b, 1994; O'Brien y White, 1978) para el caso $\kappa l_{\min} \gg 1$, donde l_{\min} es la dimensión menor del esferoide. También fue resuelta por (Chassagne, 2013; Chassagne y Bedeaux, 2008; Chassagne y cols., 2009). En nuestro caso, el modelo que describiremos en este trabajo es el de Loewenberg y O'Brien (1992). Según estos autores, la función de corrección, f_2^i , toma la forma:

$$f_2^i = \frac{1 + \lambda_E^2}{1 + K_s D^i m_a^i + \left[(\varepsilon_{rp} / \varepsilon_{rm}) m_a^i \right] \lambda_E^2} \quad (3.6)$$

siendo $m_a^i = M_a^i / \rho_m V$ y el parámetro λ_E^2 se define:

$$\lambda_E^2 = (1 - j) \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \omega}{K_m}} \quad (3.7)$$

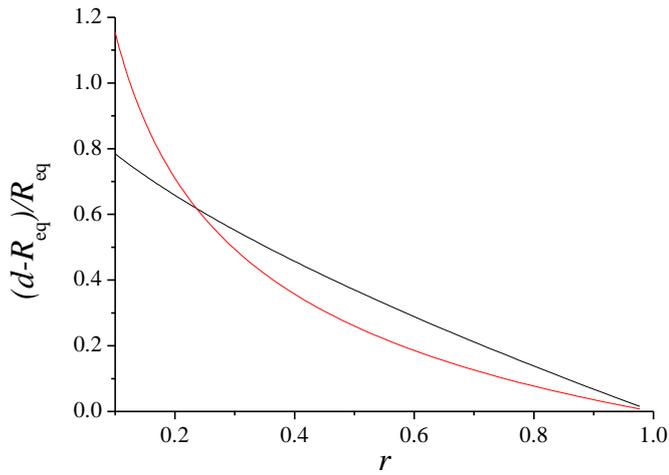


Figura 3.5: Variación relativa de a y b al variar la razón de aspecto manteniendo el volumen de la partícula fijo. En el eje de ordenadas, $d=a$ (negro), b (rojo).

y K_s se define como:

$$K_s = \frac{K_\sigma}{d^i K_m} \quad (3.8)$$

Finalmente D^i está definido para cada orientación y para diferentes radios como:

$$D^i = b^3 \frac{F_d^i}{V(1+m_a^i)^2} \quad (3.9)$$

Como ya se ha visto anteriormente existe una relación entre la movilidad dinámica y el coeficiente dipolar inducido por el campo eléctrico externo. A partir de esta expresión (Ec. 2.9) y según los cálculos de Loewenberg y O'Brien (1992), el coeficiente dipolar para alta frecuencia, para cada la orientación respecto al campo eléctrico es:

$$C_i = \frac{1}{3} \frac{\left[(K_s D^i - 1) + (\epsilon_p / \epsilon_m - 1) \lambda_E^2 \right] (1 + m_a^i)}{1 + K_s D^i m_a^i + (1 + m_a^i \epsilon_p / \epsilon_m) \lambda_E^2} \quad (3.10)$$

3.2.3 Predicciones teóricas

El comportamiento espectral de la movilidad dinámica depende de las condiciones del sistema. Su valor dependerá del balance entre los efectos de la polarización y la inercia. Recordemos que a baja frecuencia (en torno a los 10 kHz) tiene lugar la relajación α , la cual se manifiesta en una disminución de la movilidad. La relajación MWO, que produce un aumento de la movilidad, ocurre a frecuencia en torno a 1-10 MHz, tanto mayor cuanto mayor sea la conductividad de la partícula y/o medio. Finalmente, la caída inercial que lleva la movilidad a cero ocurre a una frecuencia que disminuye con el cuadrado del tamaño del semieje mayor, y que se sitúa también en torno a los MHz por lo cual, dependiendo de las condiciones del sistema, la relajación MWO puede quedar enmascarada por la caída inercial. En la Fig. 3.6 se muestran algunas características del espectro de la movilidad. En ella se pueden observar claramente las relajaciones MWO e inercial en el caso de partículas de menor tamaño, mientras que un aumento del tamaño de la partícula produce una disminución de la frecuencia de la caída inercial enmascarando la frecuencia de la relajación MWO. En cambio, un aumento en el potencial zeta provoca un desplazamiento a frecuencias mayores de la relajación MWO, acercándola a la caída inercial, pero también un aumento de la amplitud de la relajación, por lo que sigue siendo visible.

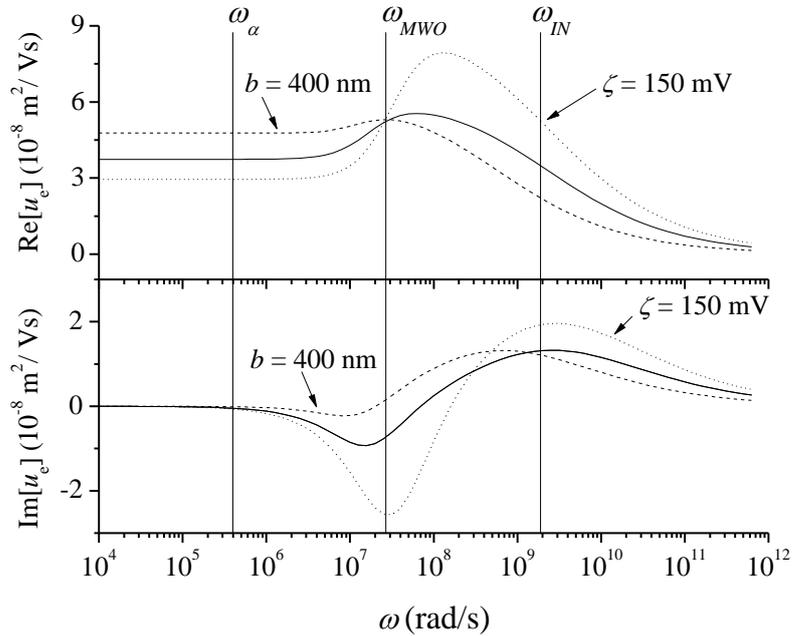


Figura 3.6: Ejemplo teórico de valores de movilidad dinámica para partículas achatadas con una relación de aspecto $r = 0.05$. La línea sólida corresponde a: $b = 200$ nm; $\zeta = 100$ mV y KCl 0.5mM. Las líneas discontinuas corresponden a una variación del potencial zeta o el tamaño tal como se indica en la figura.

El comportamiento antes descrito no difiere cualitativamente del de una partícula coloidal esférica. Lo realmente novedoso de este sistema es el efecto de la posible orientación de la partícula respecto al campo aplicado. En la Fig. 3.7 se representan la parte real e imaginaria de la movilidad dinámica si la partícula orienta su eje paralelo o perpendicular al campo eléctrico aplicado. Observamos que en la orientación paralela casi no se observa la relajación MWO, siendo por tanto la orientación perpendicular la que nos da información de esta relajación. Recordemos que la caída inercial tiene lugar a menor frecuencia en el primer caso, y esto podría dar lugar a un enmascaramiento de la relajación MWO, tal y como se ha comentado. Sin embargo, en la Fig. 3.2 se vio que este cambio es pequeño y por tanto difícilmente

podría justificar este comportamiento. Por otro lado, la conductividad equivalente es mucho menor para esta orientación, y por lo tanto, podría ser la causa de que la polarización interfacial MWO está prácticamente ausente en este caso.

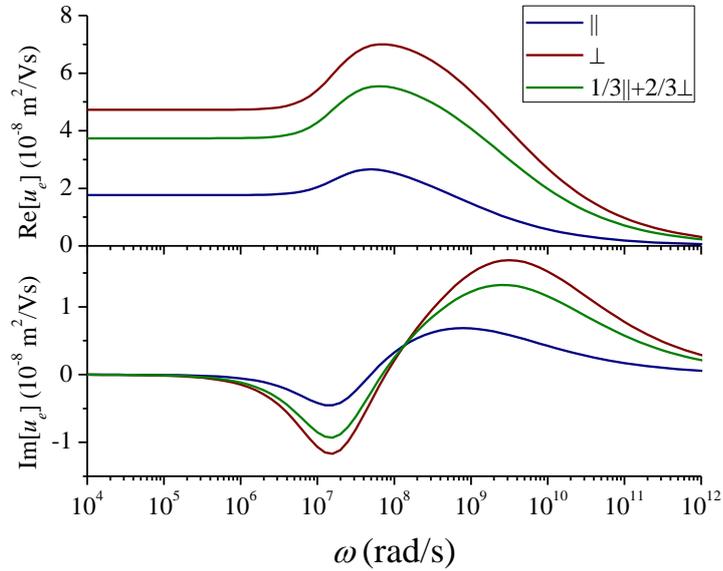


Figura 3.7: Partes real e imaginaria del modelo teórico para la movilidad dinámica de esferoides achatados en función de la frecuencia para diferentes valores de la orientación. Parámetros: $b = 200$ nm; $\zeta = 100$ mV; $r = 0.05$; KCl 0.5 mM.

Observemos además que la posición del mínimo correspondiente a MWO no se modifica con la orientación mientras que la posición del pico inercial, al depender tan estrechamente del tamaño, sí se ve influenciado por este, presentando una frecuencia de relajación más baja para dirección paralela, dado que su longitud característica es mayor que en las dirección perpendicular.

En la Fig. 3.8 presentamos la parte real e imaginaria de la movilidad dinámica al variar el radio b . Al igual que con las partículas esféricas, esta variación no afecta a la relajación MWO, y las variaciones que se observan en la figura, como el

desplazamiento del máximo en la parte imaginaria, se deben a que la frecuencia inercial, como se comentó en la sección anterior, depende inversamente del cuadrado del tamaño.

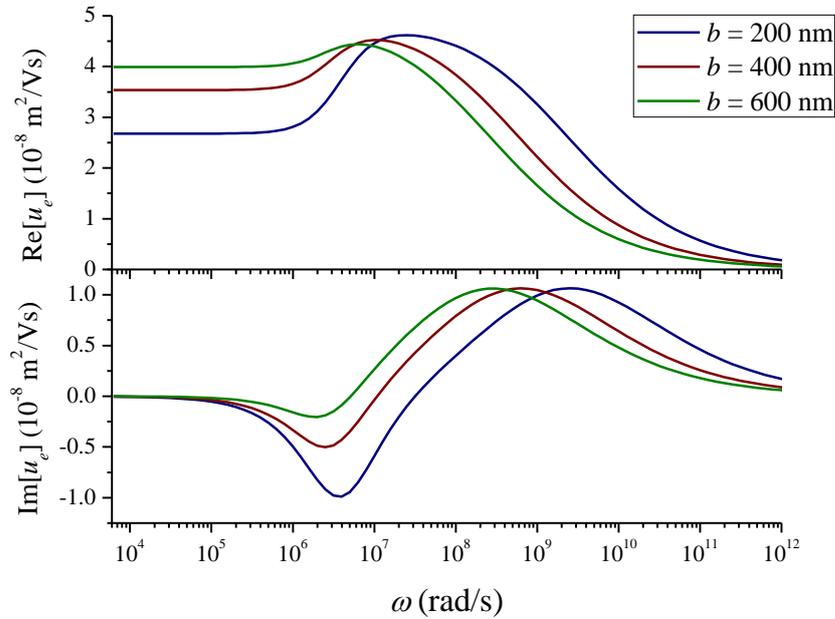


Figura 3.8: Partes real e imaginaria del modelo teórico para la movilidad dinámica de esferoides achatados en función de la frecuencia para diferentes valores del semieje b .
Parámetros: $\zeta = 80$ mV; $r = 0.05$; KCl 0.1mM.

En la Fig. 3.9 se representa la movilidad para distintos valores del potencial zeta y manteniendo constante el valor de la relación axial $r = 0.5$. La primera consecuencia clara del incremento del potencial electrocinético es el aumento de la movilidad a baja frecuencia y de la amplitud de la relajación MWO, junto con un desplazamiento de su frecuencia característica hacia valores más altos, como consecuencia del aumento de la conductividad de la DCE. Este desplazamiento de la

relajación MWO produce una aparente disminución de la frecuencia característica de la caída inercial.

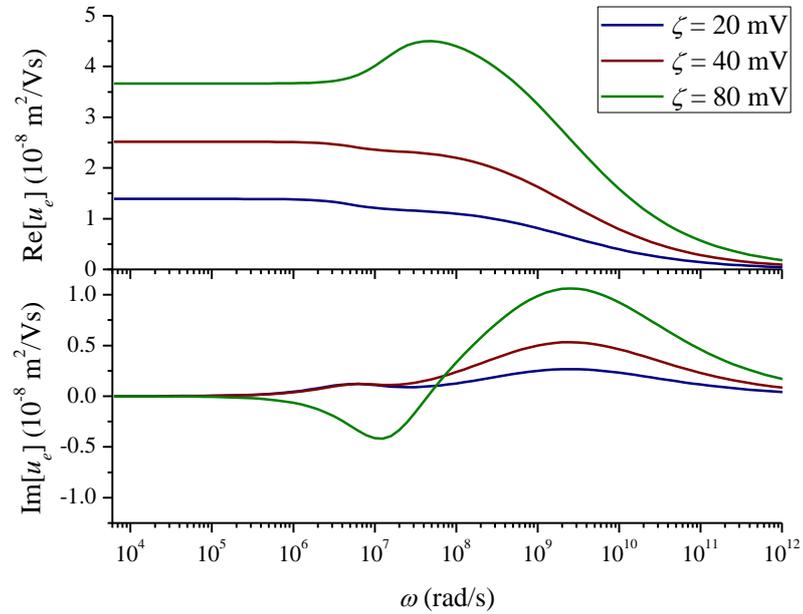


Figura 3.9: Partes real e imaginaria de la movilidad dinámica de esferoides achatados en función de la frecuencia para diferentes valores del potencial ζ . Parámetros: $b = 200 \text{ nm}$; $r = 0.05$; KCl 0.5mM .

Finalmente, en la Fig. 3.10 se representan las componentes de la movilidad para distintos valores de la concentración de sal en el medio de dispersión. Al aumentar la fuerza iónica, disminuye el número de Dukhin, Du , y por tanto la polarización MWO, lo cual da lugar a un aumento de la movilidad y una disminución de la amplitud de la relajación. De hecho, todas las curvas convergen al mismo valor tras la relajación MWO. La aparente disminución observada se debe a que la relajación se desplaza a frecuencias mayores y queda parcialmente enmascarada por la caída inercial.

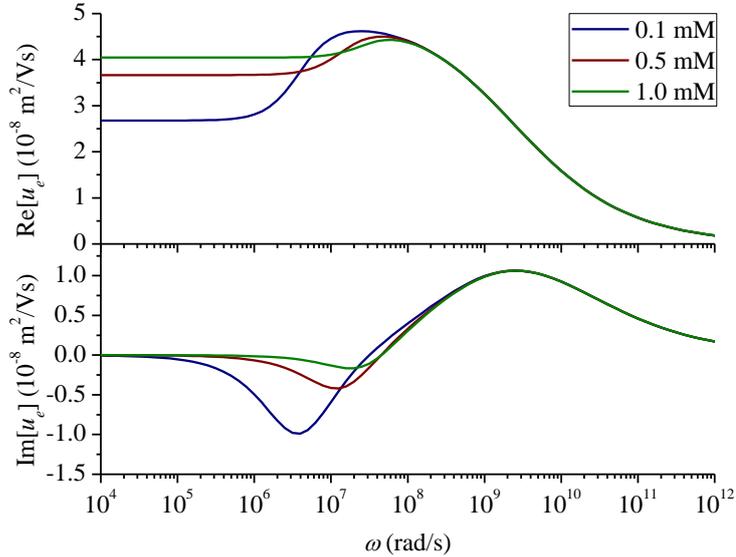


Figura 3.10: Partes real e imaginaria del modelo teórico para la movilidad dinámica de esferoides achatados en función de la frecuencia para diferentes valores de la fuerza iónica, en nuestro caso KCl. $b = 200$ nm; $\zeta = 80$ mV; $r = 0.05$.

3.3 Modelos de permitividad eléctrica

3.3.1 Introducción

Como ya se explicó en el capítulo anterior, la permitividad de una suspensión difiere del valor de la disolución debido a la polarización de las partículas. La relación entre coeficiente dipolar de una partícula individual y la permitividad de toda la suspensión en el caso de simetría esférica viene dada por la Ec. 2.28. La dispersión en frecuencia del coeficiente dipolar se traduce en la existencia de varias

relajaciones en el espectro de la permitividad. Sin embargo, dadas las características de la Ec. 2.28, se puede demostrar que el fenómeno principal que se observa es la relajación α (Dukhin y Shilov, 1974). Nos restringimos pues, al análisis de esta relajación.

Para calcular el coeficiente dipolar en el intervalo de frecuencias de la relajación α , es necesario resolver un conjunto de ecuaciones diferenciales, que gobiernan el comportamiento de la disolución en torno a partículas cargadas. Si se utiliza un modelo de campo medio, estas ecuaciones son la ecuación de Poisson, la ecuación de continuidad, la ecuación de Navier-Stokes y la ecuación de Nernst-Planck. En el caso de partículas esféricas, este conjunto de ecuaciones se puede resolver analíticamente en algunas situaciones. Para el caso de partículas esferoidales, sólo se podría resolver en caso de frecuencia nula. Sin embargo, si se quiere usar la Ec. 2.28 para calcular la permitividad, es necesario conocer la forma funcional de la dependencia con la frecuencia del coeficiente dipolar. Por este motivo, el modelo de Grosse y Shilov (1997) se basa en otro método: al aplicar un campo eléctrico estático, el sistema almacena energía relacionada con la perturbación en su permitividad:

$$\delta W_i = \frac{1}{2} V E^2 \delta \varepsilon_i(0) \quad (3.11)$$

Siendo $\delta \varepsilon_i(0) = \delta \varepsilon_i'(\omega=0)$. Esta expresión incluye términos asociados a la energía electrostática, la energía asociada a la DCE y la energía libre almacenada fuera de ella δG_i . Esta última contribución se relaciona con el gradiente de concentración de electrolito neutro, provocado por la polarización de concentración como sigue (Grosse y Shilov, 1997):

$$\delta G_i = \frac{k_B T}{2} \int_S^{\infty} \left(\frac{(\delta n_i^+)^2}{n^{0,+}} + \frac{(\delta n_i^-)^2}{n^{0,-}} \right) dV \quad (3.12)$$

y en el caso de existir polarización de concentración, es el más importante. Por tanto, podemos calcular la perturbación en la permitividad igualando las dos ecuaciones anteriores:

$$\delta\varepsilon_i(0) = \frac{2k_B T n^0}{VE^2} \int_S \left(\frac{\delta n_i}{n^0} \right)^2 dV \quad (3.13)$$

A partir de la perturbación en los potenciales electroquímicos se pueden obtener los perfiles de concentración iónica y de potencial eléctrico en torno a las partículas como:

$$\begin{aligned} \frac{\delta n_i}{n^0} &= \frac{1}{2k_B T} (\delta\mu_i^+ + \delta\mu_i^-) \\ \delta\phi_i &= \frac{1}{2e} (\delta\mu_i^+ - \delta\mu_i^-) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Y el potencial electroquímico se puede calcular teniendo en cuenta que $\mathbf{j}_i^\pm \propto \nabla\mu_i^\pm$, y por lo tanto, en el caso estacionario, cumple la ecuación de Laplace.

3.3.2 Modelo teórico para la permitividad eléctrica

En el caso de partículas esferoidales achatadas, la ecuación de Laplace tiene solución:

$$\begin{aligned} \delta\mu_\parallel^\pm &= \left(\mp h \sinh \eta \pm \frac{3\gamma_\parallel^\pm Q_1(\sinh \eta)}{h^2} \right) E e \cos \theta \\ \delta\mu_\perp^\pm &= \left(\mp h \cosh \eta \mp \frac{3\gamma_\perp^\pm Q_1^1(\sinh \eta)}{2h^2} \right) E e \sin \theta \cos \xi \end{aligned} \quad (3.15)$$

siendo η, θ, ζ las coordenadas esferoidales, $h = \sqrt{b^2 - a^2}$, Q_1, Q_1^1 las funciones de Legendre de segunda especie y su asociada, $\frac{\gamma_i^\pm}{2ab^2}$ la contribución del ion \pm al coeficiente dipolar en la orientación i , dada por:

$$\gamma_i^\pm = \frac{ab^2}{3} \frac{K_{p,i}^\pm - K_m / 2}{K_m / 2 + (K_{p,i}^\pm - K_m / 2)L_i} \quad (3.16)$$

En esta ecuación, L_i son los factores de despolarización (Ec 2.27), factores geométricos que describen el campo eléctrico (homogéneo) creado dentro de una partícula por el campo externo,

$$\mathbf{E}^{\text{int}} = \frac{\mathbf{E}^{\text{ext}}}{1 + \left(\frac{\varepsilon_p^*(\omega)}{\varepsilon_m^*(\omega)} - 1 \right) L_i} \quad (3.17)$$

La contribución de los iones \pm a la conductividad efectiva $K_{p,i}^\pm$ se puede escribir como (Shilov y cols., 2007):

$$K_{p,i}^\pm = g_i K^\sigma \quad (3.18)$$

siendo g_i un factor geométrico que depende de la forma de la partícula y su orientación. En el caso de forma esferoidal achatada:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= \frac{3a}{2bh} \left(\frac{2b^2 - a^2}{h^2} \ln \frac{h+b}{a} - \frac{b}{h} \right) \\ g_{\perp} &= \frac{3a}{2bh} \left(\frac{b(2b^2 - a^2)}{2h^3} - \frac{a^4}{2h^4} \ln \frac{h+b}{a} \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Las Ecs. 3.14 y 3.15 llevan a que la perturbación del perfil de potencial eléctrico venga dada, por las expresiones:

$$\begin{aligned}\delta\phi_{\parallel} &= \left(-h \sinh \eta + \frac{3Q_1 (\sinh \eta)}{2h^2} (\gamma_{\parallel}^+ + \gamma_{\parallel}^-) \right) E \cos \theta \\ \delta\phi_{\perp} &= \left(-h \cosh \eta - \frac{3Q_1 (\sinh \eta)}{4h^2} (\gamma_{\perp}^+ + \gamma_{\perp}^-) \right) E \cos \theta\end{aligned}\quad (3.20)$$

cuya forma asintótica lejos de la partícula es:

$$\begin{aligned}\delta\phi_{\parallel} &\sim \left(-r + \frac{\gamma_{\parallel}^+ + \gamma_{\parallel}^-}{2r^2} \right) E \cos \theta \\ \delta\phi_{\perp} &= \left(-r + \frac{\gamma_{\perp}^+ + \gamma_{\perp}^-}{2r^2} \right) E \sin \theta \cos \xi\end{aligned}\quad (3.21)$$

Comparando esta ecuación con el campo creado por un dipolo, se puede establecer la relación:

$$C_{\alpha,i}^0 = \frac{1}{2ab^2} (\gamma_{\parallel}^+ + \gamma_{\parallel}^-) \quad (3.22)$$

para el límite del coeficiente dipolar de baja frecuencia. El límite de alta frecuencia respecto a la relajación alfa es el coeficiente dipolar MWO (Ec. 2.12 aplicado a partículas esferoidales):

$$C_{\alpha,i}^{\infty} = \frac{K_{p,i} - K_m}{3(K_m + (K_{p,i} - K_m)L_i)} \quad (3.23)$$

Finalmente, la inclusión de las Ecs. 3.14 y 3.15 en la Ec. 3.13 proporciona una relación entre la permitividad eléctrica a frecuencia nula, la geometría de la partícula y su conductividad superficial:

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_i(0) &= \frac{3\varepsilon_m\kappa^2}{16\pi ab^2}(\gamma^+ - \gamma^-)^2 I_i \\ I_{\parallel} &= \frac{12\pi}{5h^6} \left(-a^3 b^2 \operatorname{arccot}^2 \frac{a}{h} + hb^2(a^2 + b^2) \operatorname{arccot} \frac{a}{h} - ah^2(h^2 + b^2) \right) \\ I_{\perp} &= \frac{3\pi}{5h^6} \left(-ab^4 \arccos^2 \frac{a}{b} + 2h(a^4 + h^4) \arccos \frac{a}{b} - ah^2(3a^2 - 2b^2) \right)\end{aligned}\quad (3.24)$$

Para completar la caracterización de la relajación α , necesitamos estimar su tiempo característico τ_α . Aunque los resultados obtenidos son válidos sólo en el caso estático, permiten obtener un valor aproximado de τ_α . Cualquiera que sea la forma de la dispersión del coeficiente dipolar, esta puede ser expresada como superposición de relajaciones tipo Debye. Podemos definir el tiempo característico como el promedio de todos los tiempos de este desarrollo. Esto nos lleva a:

$$\tau_i \equiv \frac{\sum_l \delta C_{l,i} \tau_l}{\sum_l \delta C_{l,i}} \approx \frac{\delta\varepsilon_i(0)}{2\varepsilon_m(C_{\alpha,i}^\infty - C_{\alpha,i}^0)} \tau_m \quad (3.25)$$

donde $\tau_m = \varepsilon_0 \varepsilon_m / K_m$ es el tiempo de relajación del electrolito.

3.3.3 Predicciones teóricas

En la Fig. 3.11 se muestra la permitividad para orientaciones paralela, perpendicular y aleatoria. Dado que el modelo no permite una descripción de todo el espectro, a efectos ilustrativos se utiliza la distribución de Debye. En esta figura se observa que una menor amplitud de la relajación en la orientación perpendicular junto con una menor frecuencia de relajación. Dado que la relajación está relacionada con la formación de un gradiente de electrolito neutro, el tiempo característico es el tiempo de difusión a lo largo de la longitud característica correspondiente, relacionada a su vez con la perturbación que provoca la partícula en el medio. En el caso de orientación paralela, con la partícula enfrentada al campo, esta longitud se entiende que sea mayor. La diferencia, sin embargo, es poca, si se compara con el caso de

partículas alargadas, por lo que dicha diferencia sólo se manifiesta como una dispersión en frecuencia más lenta, en comparación con lo que es de esperar con un único tiempo característico.

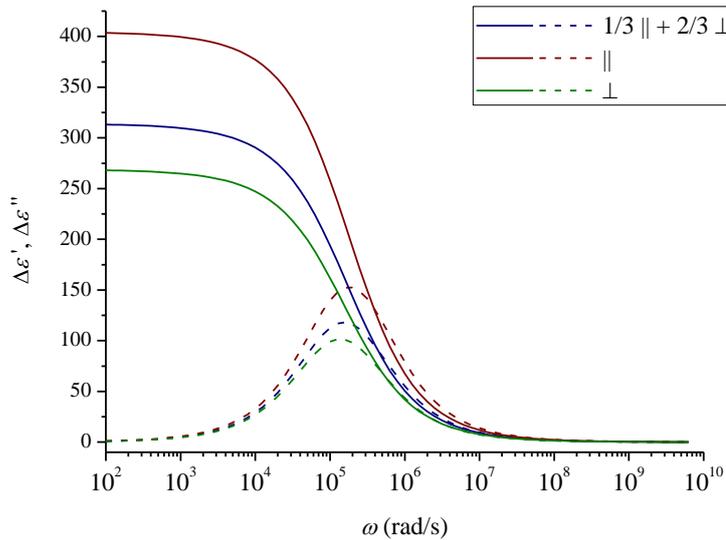


Figura 3.11: Predicciones teóricas para la parte real (línea continua) e imaginaria (línea discontinua) del incremento de la permitividad eléctrica relativa de una suspensión de esferoides achatados en función de la frecuencia. Tamaño del semieje mayor $b = 300$ nm; Potencial zeta 100 mV; Relación axial $r = 0.05$; Fuerza iónica: 0.5 mM KCl.

En la Fig. 3.12a se representa la permitividad para distintos valores de la razón axial $r = a/b$ y un valor fijo de b . Nótese que una mayor asimetría produce un aumento significativo de la amplitud de la relajación α debido al aumento de superficie y consiguiente aumento de carga superficial.

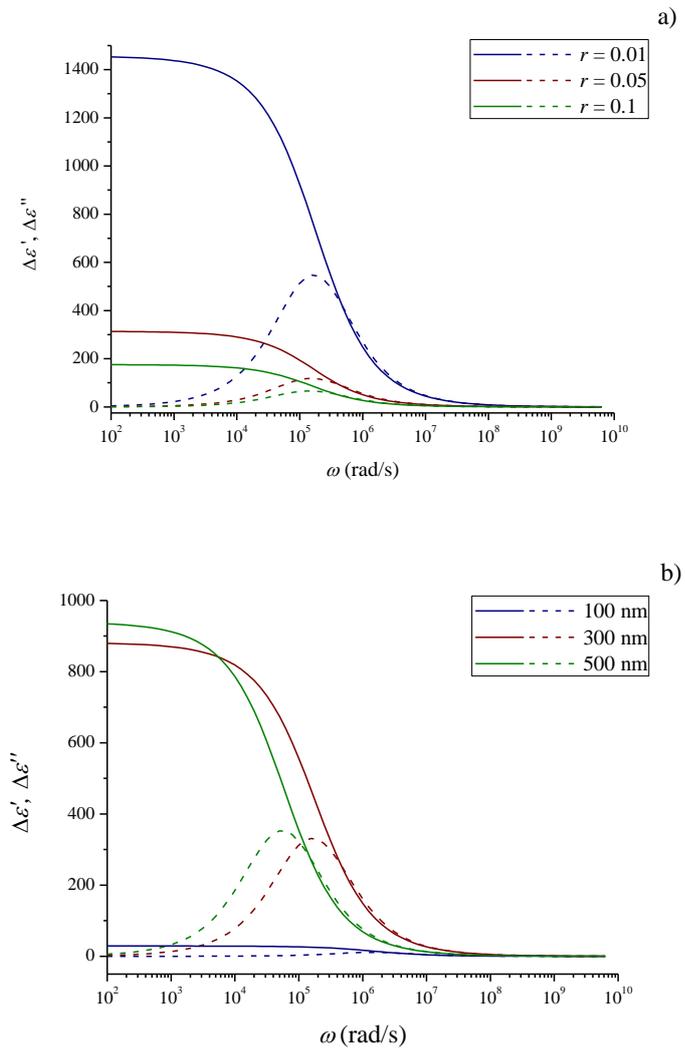


Figura 3.12: Predicciones teóricas para la parte real e imaginaria del incremento de la permitividad eléctrica relativa de suspensiones de esferoides achatados en función de la frecuencia y para diferentes valores de la razón axial $r = a/b$ (a) y del semieje mayor (b). Potencial zeta: 100 mV; Fuerza iónica: 0.5 mM KCl. En a) tamaño semieje mayor: 300 nm. En b) Relación axial $r = 0.05$.

Además, la frecuencia característica apenas se modifica, debido a que es el semieje mayor el que gobierna el tiempo característico de la polarización de concentración. Esto se observa más claramente en la Fig. 3.12b, en la que se fija la relación axial ($r = a/b$) pero se varían los semiejes proporcionalmente. En este caso, la frecuencia de relajación disminuye notablemente cuando disminuye la razón axial, como consecuencia de un aumento del semieje mayor. Téngase en cuenta que el tiempo característico es un tiempo de difusión, por lo que la longitud característica ha de ser del orden del tamaño de los gradientes de concentración de electrolito neutro relacionados con esta polarización. A su vez, este tamaño ha de ser del orden de la perturbación que supone la partícula en la migración iónica, la cual, sea cual sea la orientación de la partícula, está determinada por el semieje mayor, tal y como se ilustra en la Fig. 3.3b. Finalmente, nótese que al decrecer la razón axial se produce un aumento del volumen de la partícula, y ambos efectos contribuyen a un aumento de la amplitud de la relajación $\delta\varepsilon(0)$.

El efecto del potencial ζ sobre la permitividad se muestra en la Fig. 3.13a. Al igual que con partículas esféricas, se produce un aumento de la amplitud de la relajación α al aumentar el potencial superficial, debido a que una mayor carga en la DCE produce una mayor polarización de las partículas. Además, como es de esperar, la frecuencia característica no varía, ya que ésta sólo depende de las características geométricas de las partículas. Un efecto parecido se observa al aumentar la fuerza iónica (Fig. 3.13b). También en este caso, aumenta la polarización debido a una mayor concentración de contraiones en la DCE que participan en este fenómeno. Además, al ser partículas con idéntica geometría, no se observa cambio alguno en la frecuencia característica de la relajación.

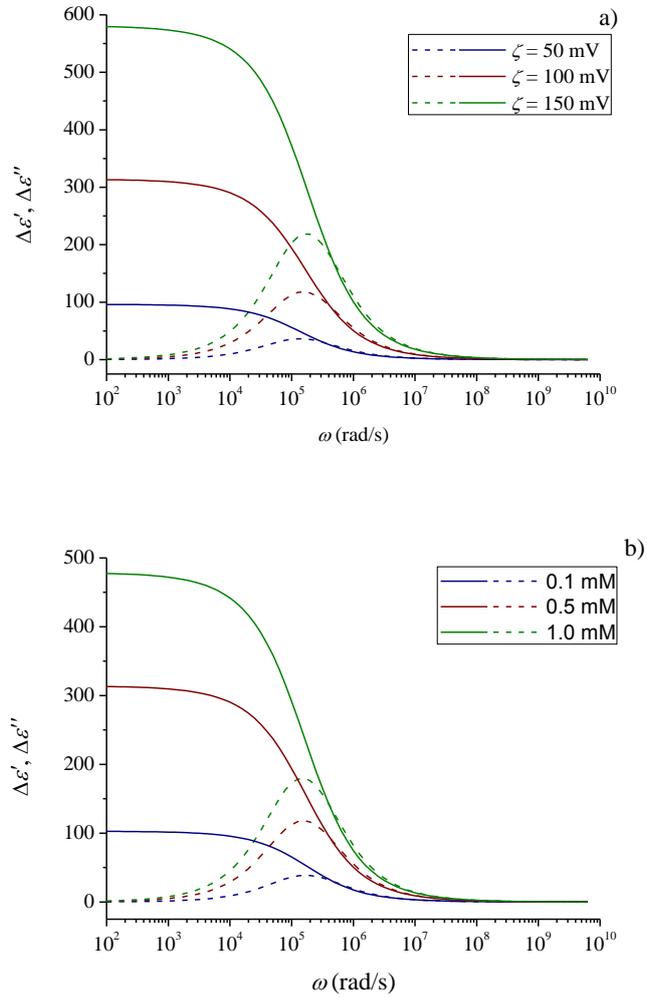


Figura 3.13: Predicciones teóricas para la parte real e imaginaria del incremento de la permitividad eléctrica de suspensiones de esferoides achatados en función de la frecuencia y para diferentes valores del potencial zeta ζ (a) y de la fuerza iónica (b). Tamaño semieje mayor: 300 nm; Relación axial $r = 0.05$; a) Fuerza iónica: 0.5 mM KCl. b) Potencial zeta: 100 mV.

3.4 Sistemas concentrados de partículas

En los modelos descritos en los epígrafes anteriores se desprecia el efecto de la interacción entre partículas, ya sea eléctrica o hidrodinámica. Sin embargo, cuando la suspensión no está diluida, estos efectos pueden ser importantes.

En (Ahualli y cols., 2006c; Carrique y cols., 2003) se elabora un modelo teórico para analizar la movilidad de suspensiones concentradas de partículas esféricas. Para ello utilizan un modelo de celda, que consiste en sustituir toda la suspensión por una celda que contiene una partícula de idénticas dimensiones en su centro y está rodeada de disolución, de modo que la fracción de volumen del sistema se conserve. La interacción entre partículas se modela con condiciones de contorno apropiadas en el borde exterior de la celda. Este modelo ha mostrado ser muy útil para obtener propiedades de las partículas coloidales en suspensiones concentradas, siendo capaz de reproducir el efecto de esta concentración sobre el valor de la movilidad, así como de la frecuencia característica de la caída inercial (Ahualli y cols., 2005).

En el caso de partículas no esféricas, se ha visto que el efecto de la geometría es determinante para entender las propiedades electrocinéticas, sobre todo, los tratamientos basados en fenómenos de polarización de concentración y MWO. Por ello, si bien podrían usarse como primera aproximación para entender el efecto de la concentración, fallarían a la hora de explicar los fenómenos principales que tienen lugar en la dispersión tanto de la movilidad dinámica como de la permitividad eléctrica. Por ello, estos modelos de partículas esféricas no se aplicarán en nuestro caso, si bien servirán de pauta en algunos casos.

3.4.1 Efecto de la concentración de partículas sobre la movilidad dinámica

En el caso de la movilidad dinámica, un modo de tener en cuenta la concentración de partículas es a través del término f_3^i en la Ec. 2.25. Este modo de tener en cuenta la concentración de partículas es particularmente interesante en nuestro caso, ya que se contempla este efecto de manera global sobre la movilidad e independiente del efecto de la geometría sobre la caída inercial (término f_1^i) y sobre la polarización de la partícula (término f_2^i). Ello permite utilizar modelos desarrollados

para partículas esféricas de manera exclusiva para el efecto de la concentración de partículas. Por ejemplo, (Ahualli y cols., 2006b) obtuvieron una expresión semiempírica para este factor en el caso de esferas:

$$f_3^i = \frac{(1-\phi)}{(1-\phi C_i)(1+\phi\Delta\rho/\rho_m)} \quad (3.26)$$

donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre la partícula (ρ_p) y el medio de dispersión (ρ_m). En esta ecuación, el numerador da cuenta de la interacción hidrodinámica. El primer factor del denominador ($1-\phi C_i$) incluye la interacción eléctrica entre partículas y el segundo factor ($1+\phi\Delta\rho/\rho_m$) se asegura de que se está refiriendo el movimiento de la partícula a un sistema de referencia de momento cero, como se requiere para la determinación experimental de la movilidad con las técnicas electroacústicas. Si bien esta corrección es válida para partículas esféricas, la utilizaremos como aproximación en nuestro caso.

Es importante notar que este factor no depende de la frecuencia del campo aplicado, y por tanto, el efecto de la concentración de partículas en la movilidad dinámica será el mismo en todo el espectro, es decir, este modelo no produce ningún efecto sobre las frecuencias características de cada fenómeno que interviene en la dispersión de la movilidad.

En la Fig. 3.14 se muestra el efecto de la concentración de partículas sobre la movilidad dinámica. Se produce una disminución de la movilidad, consecuencia bien conocida de la interacción entre partículas, ya que se obstruyen mutuamente en su movimiento.

Finalmente, en la Fig. 3.15 se muestra un resumen del efecto que tienen las magnitudes fundamentales de la suspensión sobre la movilidad dinámica.

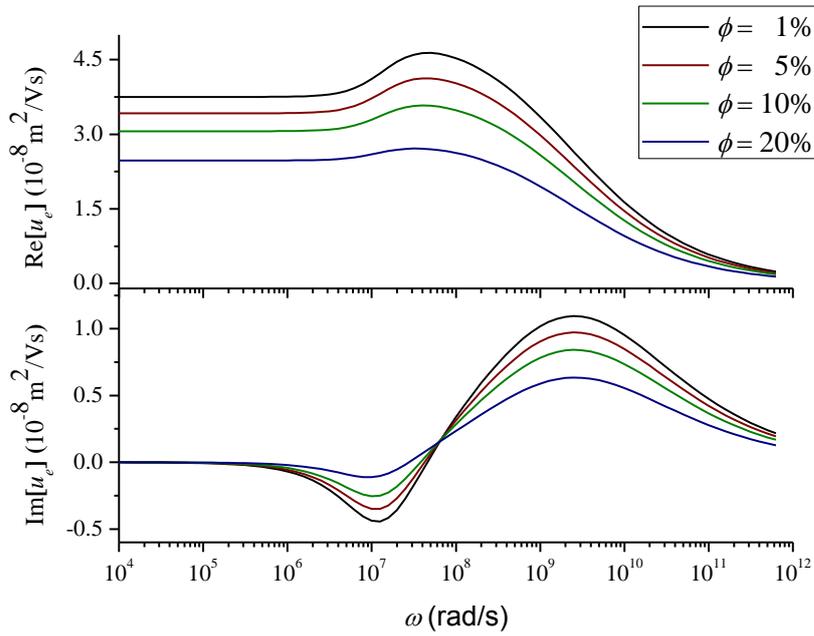


Figura 3.14: Predicciones teóricas para la parte real e imaginaria de la movilidad dinámica de suspensiones concentradas de esferoides achatados en disolución 0.5 mM de KCl en función de la frecuencia para diferentes valores de la fracción de volumen. Parámetros: Potencial zeta 80mV; $b = 200\text{nm}$; Relación de aspecto $r = 0.05$.

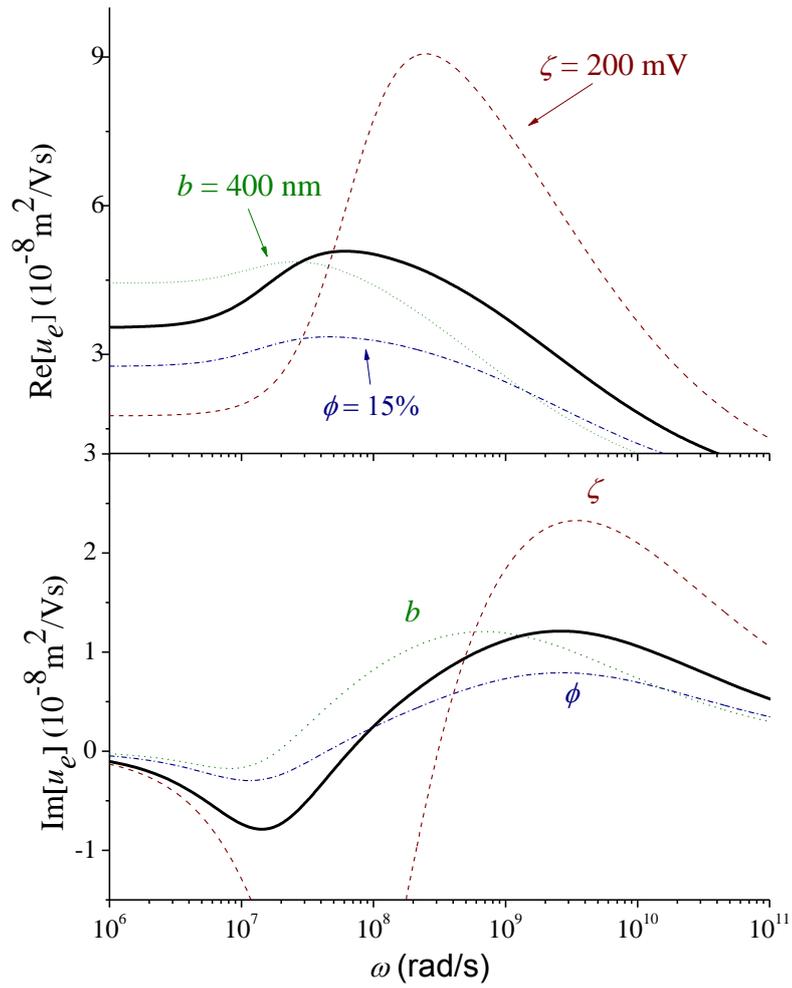


Figura 3.15: Línea negra: Predicciones teóricas para la parte real e imaginaria de la movilidad dinámica de una suspensión 5% de esferoides achatados en disolución 0.5 mM de KCl en función de la frecuencia. Potencial zeta 100 mV; $b = 200\text{nm}$; relación de aspecto $r = 0.05$. El resto de curvas corresponden a la movilidad dinámica con los mismos parámetros que la línea negra a excepción del indicado en la gráfica.

3.4.2 Permitividad eléctrica de sistemas concentrados de esferoides

Como se indicó en epígrafes anteriores, la permitividad eléctrica en el intervalo de frecuencias que se analiza en este trabajo está fundamentalmente determinada por la polarización de concentración. Recuérdese que ésta consiste en la formación de nubes de concentración de electrolito neutro que se extienden más allá de la DCE, ocupando regiones de la disolución aproximadamente del tamaño de la partícula. Se entiende pues que tanto la amplitud de la relajación α como su frecuencia característica estarán fuertemente influenciadas por la concentración de las partículas y no puede obviarse ni siquiera en el caso de suspensiones diluidas (Carrique y cols., 2003). Por tanto, es necesario considerar el efecto de la concentración de partículas sobre ambos parámetros. Se considera en nuestro caso una corrección semi-empírica elaborada por Delgado y cols. (1998). Este modelo fue desarrollado para partículas esféricas, si bien, dado que las premisas son igualmente válidas en el caso de partículas no esféricas, puede utilizarse en nuestro caso, siendo especialmente interesante la posibilidad que ofrece de obtener una relación entre la amplitud de la relajación α y su frecuencia característica en suspensiones concentradas, y los valores correspondientes a suspensiones diluidas:

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_{i,c}(0) &= \delta\varepsilon_i(0) \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-3/2} \\ \omega_\alpha^i &= \omega_{\alpha,d}^i \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right)\end{aligned}\tag{3.27}$$

donde el subíndice d indica el valor correspondiente a suspensiones diluidas. De este modo, es posible utilizar un modelo que describa apropiadamente la relajación α de suspensiones de partículas no esféricas como el descrito en apartados anteriores y corregirlo con estas expresiones para tener en cuenta el efecto de la concentración.

En la Fig. 3.16 se representa la parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica relativa normalizada a la fracción de volumen para diferentes concentraciones de partículas. Si no hubiese efecto de la concentración, la permitividad eléctrica aumentaría linealmente con la concentración y todas las curvas colapsarían en una

sola. Sin embargo, en el rango de concentraciones presentado, se observa que el aumento de la permitividad con la concentración es menor que lo que se estima con un modelo de sistema diluido. Téngase en cuenta que una concentración del 10% equivale aproximadamente a una separación media entre los centros de las partículas de 3.5 veces el radio. Puede verse que aunque aparentemente la separación es elevada, el efecto de la concentración empieza a ser importante. En la Fig. 3.16b se observa además que la frecuencia característica se desplaza a valores mayores al aumentar la fracción de volumen.

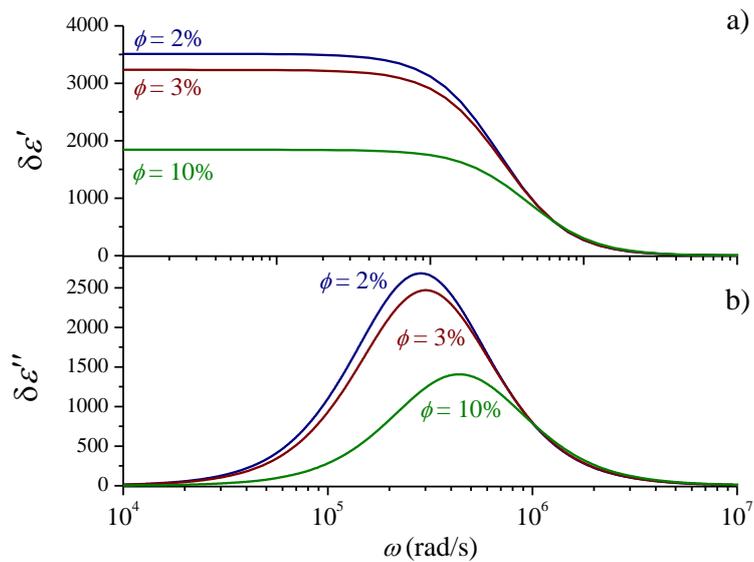


Figura 3.16: Predicciones teóricas para la parte real e imaginaria del incremento de la permitividad eléctrica de suspensiones de esferoides achatados en disolución 1 mM KCl en función de la frecuencia y para diferentes valores de la fracción de volumen ϕ . $b = 200$ nm; Potencial zeta: 100 mV; $r = 0.3$.

Ambos comportamientos pueden explicarse teniendo en cuenta que las nubes de concentración de electrolito neutro de partículas vecinas se superponen y cancelan parcialmente en la zona intermedia entre ellas, disminuyendo la polarización asociada a cada una de ellas. Además, cuando la separación entre partículas es del orden del tamaño de la propia partícula, la longitud de difusión empieza a estar controlada por esta distancia en vez de por el radio.

Capítulo 4 - Aspectos experimentales

4.1 Introducción

En este capítulo se lleva a cabo una descripción de los materiales y métodos utilizados para la elaboración de esta memoria. En la primera parte se hará una descripción exhaustiva de las partículas de gibbsita, atendiendo a su estructura interna, tamaño y forma, mecanismos de carga y procedimiento de síntesis. En la segunda parte se describen los métodos experimentales para la obtención de la movilidad dinámica y la permitividad de las suspensiones. En el caso de la movilidad, se describirá el método ESA utilizado, que consisten en la medida de la onda de presión que provoca la oscilación que ejecutan las partículas bajo la acción de campos eléctricos alternos, y se mostrará cómo a partir de ello se puede obtener la velocidad de las partículas. En el caso de la permitividad, el dispositivo utilizado es una célula de conductividad con la cual se mide la impedancia de la suspensión. Se mostrará el procedimiento utilizado para obtener la permitividad a partir de la impedancia medida, con especial atención a la polarización de electrodos, artefacto asociado a este método de medida y que hay que corregir para obtener el valor real de la permitividad de la suspensión.

4.2 Síntesis y caracterización de gibbsita

4.2.1 Introducción

La gibbsita es una de las formas minerales del hidróxido de aluminio, en concreto, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. Su nombre proviene de George Gibbs (1777-1834), dueño de la colección de minerales Gibbs adquirida por la Universidad de Yale en el siglo XIX. Se trata de un mineral que se puede sintetizar con forma de disco y tamaño nanométrico controlado. Usualmente, la gibbsita se emplea como agente pulidor en la pasta de dientes, también como agente retardador en incendios, como recubrimiento y relleno en la fabricación de papel, etc... Sin embargo, nuestro interés es de tipo fundamental,

debido a sus características geométricas y eléctricas. Además, se han encontrado aplicaciones cuando se encuentra en suspensión no-acuosa (por ejemplo, ácido oleico) (Thilagam y cols., 2012). Puede modificarse su superficie para darle carácter magnético adsorbiendo partículas magnéticas, como magnetita: un ejemplo se puede encontrar en (Galindo, 2008) donde se usan partículas achatadas diferentes de gibbsita, para recubirla con polímeros (Ali y cols., 2009), o para darles un carácter fluorescente (Vonk y cols., 2005). Pero donde sin duda se han encontrado más aplicaciones es en el estudio de la estructura en suspensión acuosa, ya que este sistema tiende a formar geles y fases cristal líquido si se encuentra en la concentración adecuada (Mourad, 2009; Mourad y cols., 2009a; Mourad y cols., 2009b; Temuujin y cols., 2000; van der Beek y Lekkerkerker, 2004; Wijnhoven y cols., 2005). Además, no sólo cambian las propiedades ópticas cuando se encuentra estructurada, sino que además se modifican las características mecánicas de la suspensión (Bruinsma y cols., 1997; Mills y Blackburn, 2002; Temuujin y cols., 2000; van der Kooij y cols., 2001; Wijnhoven y cols., 2005)

Existen arcillas de geometría similar, como es el caso de la montmorillonita sódica o de la laponita. En ambas, la polidispersión es elevada y juega un factor importante en su comportamiento (Jiménez y cols., 2012a; Ramos-Tejada y cols., 2010). En cambio, la gibbsita se puede sintetizar en grandes cantidades con una dispersión en tamaño mucho menor. Además el espesor de las partículas es mucho menor que en el caso de la montmorillonita sódica, mientras que su carga eléctrica superficial es igualmente dependiente del pH. Por otro lado, el fenómeno del hinchado típico de las arcillas como la montmorillonita (van Olphen, 1977) está ausente en el caso de la gibbsita, de manera que éste posee un tamaño mucho más controlado.

Su estructura cristalina de forma hexagonal achatada es análoga a la estructura básica de las micas, basada en capas o láminas de octaedros de hidróxido de aluminio apiladas. Los átomos de aluminio se coordinan octaédricamente con seis iones hidroxilo OH^- , colocados en las esquinas de un octaedro regular. Los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilo se configuran en dos planos paralelos entre los que se encuentra el átomo de aluminio. Una proyección de una lámina muestra que los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilos forman una estructura hexagonal, como se

observa en la Fig. 4.1a (van Olphen, 1977). Un esquema en tres dimensiones se muestra en la Fig. 4.1b (Thilagam y cols., 2012). El resultado son láminas eléctricamente neutras, lo cual explica la ausencia de iones entre láminas, que puedan actuar de nexo de unión entre las mismas. En consecuencia, las capas sólo se mantienen unidas por cargas residuales y ello explica la geometría laminar de poco espesor que caracteriza a las partículas de gibbsita en suspensión acuosa.

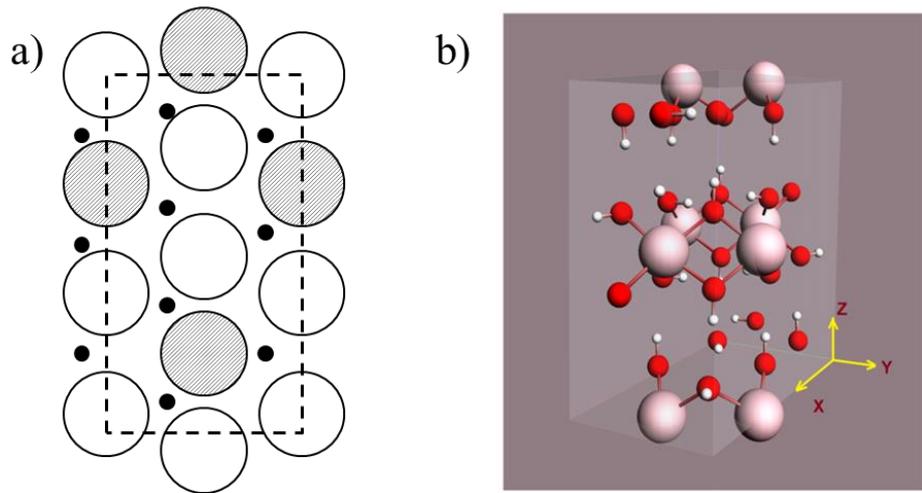


Figura 4.1:a) Vista cenital de una celda octaédrica de un cristal de gibbsita formada por átomos de oxígeno (esferas huecas), grupos hidroxilo (esferas ralladas) y átomos de aluminio (puntos negros). b) Modelo en 3D de la estructura de la gibbsita. Esferas rosa: átomos de aluminio. Esferas rojas: átomos de oxígeno; esferas blancas: átomos de hidrogeno.

Las superficies externas (caras y aristas) se cargan eléctricamente cuando se ponen en contacto con agua. Varios son los mecanismos que se han descrito para explicar la carga de estas partículas, si bien no existe todavía una descripción definitiva.

En particular, al poseer caras y aristas distinta estructura, puede darse el caso para determinados valores de pH en los que cargas y aristas posean carga de diferente signo. Como consecuencia, la interacción entre partículas vecinas puede dar lugar a estructuras formadas por varias partículas dispuestas a modo de castillo de naipes (van Olphen, 1977).

4.2.2 Síntesis de partículas monodispersas de gibbsita

En la bibliografía está bien establecida la síntesis de gibbsita de tamaño nanométrico con una distribución razonablemente estrecha de tamaños y homogénea en cuanto a forma (Mourad, 2009), (van der Beek y Lekkerkerker, 2004; van der Kooij y Lekkerkerker, 1998; Wierenga y cols., 1998). Otros métodos de síntesis que se pueden encontrar son (Kumara y cols., 2010; Shen y cols., 2006).

En nuestro caso se usó la síntesis descrita en Wijnhoven (2005). En resumen, el procedimiento consiste en los siguientes pasos:

1. En un litro de disolución 0.09M de ácido clorhídrico (37% Scharlau, Alemania) se disuelven 0.08 moles (19.7g) de sec-butóxido de aluminio (95%, FlukaChemika, Alemania) y 0.08 moles (16.3g) de isopropóxido de aluminio (98+%, AcrosOrganics, Bélgica). Se mantiene en agitación durante 10 días.
2. A continuación, se mantiene la mezcla a 85°C en un baño de aceite durante 72 horas. En la síntesis original se utiliza un baño de agua. El uso de un baño de aceite asegura mejor estabilidad de la temperatura de la mezcla durante la reacción.
3. El resultado de la síntesis se limpia inicialmente mediante diálisis en agua doblemente desionizada (Milli-Q Academic, Francia) durante 15 días. Con el fin de reducir la dispersión en tamaño, se finaliza la limpieza mediante repetidos ciclos de centrifugación/redispersión en agua desionizada o en la disolución a la concentración que se desea estudiar. El proceso de limpieza se da por concluido cuando el sobrenadante que queda tras la centrifugación posee la misma conductividad eléctrica que el agua desionizada o la disolución que se utiliza para la limpieza.

En esta memoria se utilizó además KCl y KNO_3 proporcionados por Sigma-Aldrich.

4.2.3 Forma y tamaño

En las Fig. 4.2 se muestran dos fotografías HRTEM de las partículas de gibbsita. Se observa una clara geometría hexagonal en las caras de las partículas y una gran monodispersidad si se compara con otras arcillas de geometría similar, como la montmorillonita sódica. En la Fig. 4.2b se observan además algunas partículas superpuestas, lo cual indica que su espesor es muy reducido.

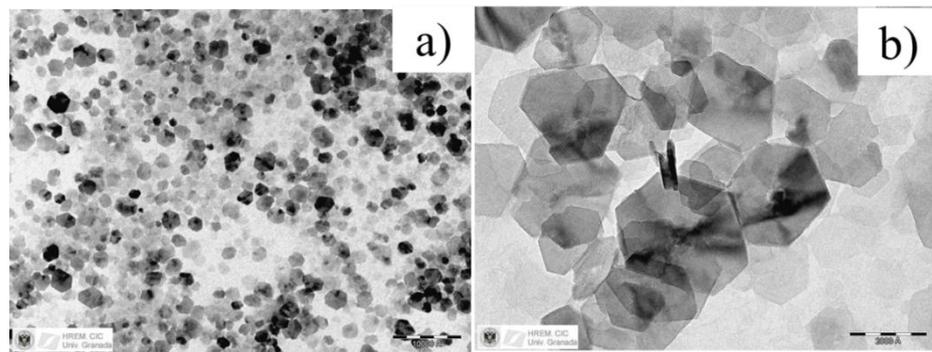


Figura 4.2: a) Fotografía HRTEM de partículas de Gibbsita. Longitud de la barra: 10000 Å. b) Detalle de la misma, obtenida con mayor aumento. Longitud de la barra: 200 Å.

Con ayuda de este tipo de fotografías se puede determinar el histograma de tamaños (Fig. 4.3), obtenido a partir de la Fig. 4.2. Para ello se midió el radio de aproximadamente 235 partículas. Dada la polidispersión de este sistema, es importante determinar qué tipo de promedio se ha de realizar. En nuestro caso, puesto que los experimentos realizados dependen del promedio en volumen, se realizó el mismo promedio. Con ello, el diámetro medio que se obtuvo es $2b = 250 \pm 50$ nm, donde el error viene caracterizado por la desviación estándar.

En algunos casos se observan partículas en posición vertical (Fig.4.2b). Ello nos permitió estimar un espesor medio de $2a = 6$ nm. Este dato debe tomarse como una estimación por diversos motivos. En primer lugar, el número de datos (2 partículas) es insuficiente para considerarlo significativo. En segundo lugar, es probable que las partículas observadas de perfil en realidad sean varias agregadas. Dada esta posibilidad, se entiende que es mucho más improbable encontrar partículas sueltas en esta posición.

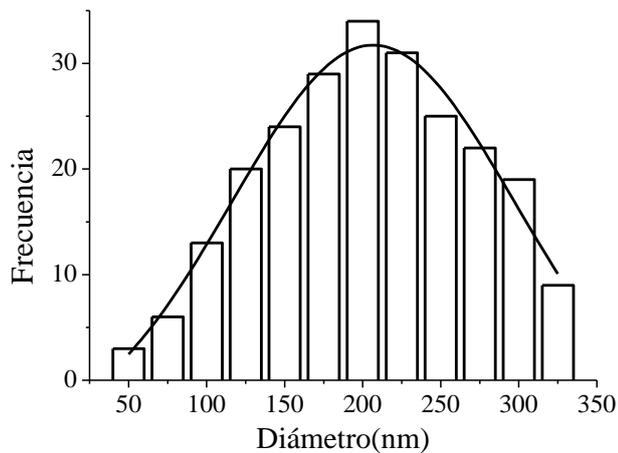


Figura 4.3: Histograma de tamaño de la gibbsita.

Por último, este valor se obtiene suponiendo que la partícula está totalmente vertical, lo cual podría no ser cierto. De hecho, en otros trabajos (Wijnhoven, 2005) se determinó el espesor mediante microscopio de transmisión electrónica y difracción de rayos X, resultando muy inferior al que se podía deducir de las partículas observadas en las fotografías (Jiménez y cols., 2012b). Con todo esto, la razón de aspecto se estima en $r = a/b = 0.025$.

4.3 Medida de la movilidad dinámica

4.3.1 Métodos electroacústicos

Cuando se aplica un campo eléctrico alterno a una partícula cargada suspendida en una solución electrolítica, la partícula se mueve, oscilando a la misma frecuencia del campo. Ya que el líquido es localmente incompresible, un volumen igual de líquido se mueve en dirección opuesta. Siempre que haya una diferencia de densidad entre ambos, aparecerá un cambio neto de cantidad de movimiento en la dirección del electrodo, lo que origina un gradiente de presión. La onda sonora que se genera posee, pues, información sobre la velocidad de la partícula. La técnica que se basa en este fenómeno fue descubierta a comienzos de la década de 1980, y ha transformado la caracterización de suspensiones coloidales, en especial si se trata de sistemas concentrados, porque permite medir simultáneamente el potencial zeta y el tamaño de las partículas suspendidas.

En este trabajo se empleó el dispositivo Acoustosizer II (Colloidal Dynamics, USA). Este dispositivo permite la aplicación de un campo eléctrico alterno de frecuencia variable entre 1 y 18 MHz y la medida de la amplitud y fase de la onda sonora inducida por el campo que genera la vibración de las partículas cargadas en la suspensión. A partir de la señal ESA (del inglés “Electrokinetic Sonic Amplitude”), el dispositivo calcula la movilidad.

En la Fig. 4.4 se muestran las distintas partes del dispositivo. La parte principal es la célula de medida (A), a la que va acoplado una sonda de medida de conductividad o temperatura (B). La célula se alimenta por la parte inferior para evitar en lo posible la presencia de burbujas. Para ello se puede utilizar una jeringa o bien el sistema (C) y (D). El vaso C es de doble pared, de manera que se puede termostatar la suspensión y agitarla a la vez con una varilla. Con ayuda de la bomba peristáltica D se hace circular la suspensión termostatizada por la célula. Además, al vaso C se le pueden introducir sondas adicionales de medida de pH y de temperatura.



Figura 4.4: Fotografía del dispositivo Acoustosizer II. A: célula de medida. B: electrodo de medida de conductividad. C: Vaso para termostatar la suspensión. D: bomba peristáltica.

En la Fig. 4.5 se representa la célula de medida de modo esquemático. Entre los electrodos se aplica un pulso de tensión alterno. El pulso de alto voltaje requerido para generar el campo eléctrico se produce en el amplificador (1, en la Fig. 4.5). En el relé 2 el dispositivo selecciona el lugar de aplicación de dicho pulso. En la configuración de la figura, el pulso se aplica a los electrodos de la celda. Además, esta señal es radiada hacia el transductor. La presencia de la varilla de desfase (delay rod) de la derecha (3 en Fig. 4.5) tiene como función el que esta señal eléctrica llamada “cross talk” sea la primera en llegar al transductor. Por otro lado, las partículas en suspensión en la celda oscilan por acción del campo aplicado. Cada partícula provoca una onda de presión que se cancela con las ondas producidas por partículas vecinas en el interior de la celda, a excepción de las cercanías de los electrodos. La onda

proveniente del electrodo derecho es la que se emplea para medir la movilidad. Ésta viaja a través del delay rod derecho y activa el transductor de la derecha (4 en la Fig. 4.5) produciendo la señal ESA. Debido al ancho de la celda, la onda acústica procedente del electrodo izquierdo tarda más en llegar, de modo que el pulso anterior ya ha terminado y pueden diferenciarse. Para determinar la movilidad dinámica, u_e , a partir de la señal ESA, se usa la relación (Hunter, 1998):

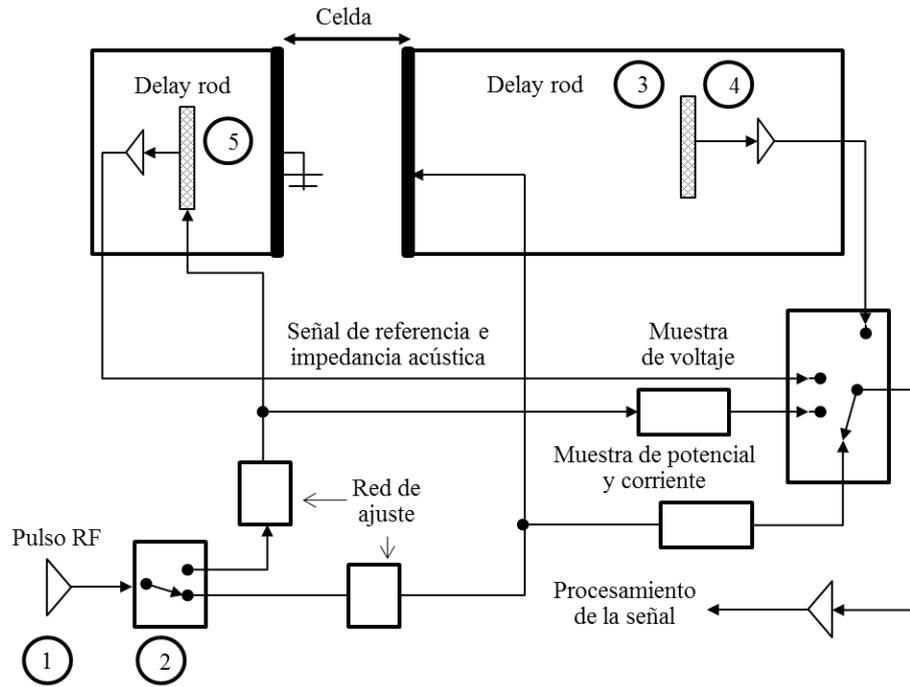


Figura 4.5: Esquema de la célula de medida del Acoustosizer II.

$$ESA = A(\omega)\phi\left(\frac{\delta\rho}{\rho_m}\right)u_e\left[\frac{Z_s \cdot Z_C}{Z_s + Z_C}\right] \quad (4.1)$$

En esta ecuación, $A(\omega)$ es una constante del instrumento, ϕ la fracción de volumen de partículas, ρ_m la densidad del medio, $\delta\rho$ la diferencia de densidad entre partícula y medio, y Z_c (Z_s) es la impedancia acústica de la cámara (suspensión). En el caso de la suspensión, esta impedancia depende de la concentración de partículas, por lo que es preferible determinarla en cada caso. Para ello, ha de realizarse otra medida. En este caso, el relé 2 ha de direccionar el pulso de tensión hacia el transductor de la derecha (5 en la Fig. 4.5). Este transductor genera una onda sonora que se refleja en la interfase cámara/suspensión. El coeficiente de reflexión vendrá dado por:

$$R = \frac{Z_c - Z_s}{Z_c + Z_s} \quad (4.2)$$

Comparando esta ecuación con la Ec. 4.1, puede verse que la cantidad $1-R$ depende de la impedancia de la suspensión de la misma manera que la señal ESA. Dado que cuando la celda está vacía $Z_s \approx 0$ (tanto la densidad del aire como la velocidad del sonido en este medio son mucho menores que en una suspensión), $1-R$ es la diferencia entre los coeficientes de reflexión cuando la celda está vacía ($R=1$) y llena con la suspensión. De esta forma, la dependencia de ESA con la impedancia de la suspensión se elimina utilizando:

$$\frac{ESA}{S_A - S_S} = B\phi \frac{\delta\rho}{\rho_m} u_d E \quad (4.3)$$

La magnitud B es una función compleja de la frecuencia que depende de las características del dispositivo, como longitud de la cámara, características del transductor y del circuito electrónico y también, en menor grado, de la conductividad eléctrica de la suspensión. La razón de que B dependa de la conductividad es que a altas conductividades (alrededor de 1 S/m) la impedancia de la celda es muy baja y el amplificador no tiene potencia suficiente para aplicar el voltaje requerido. Por otro lado, a bajas conductividades la impedancia del coloide es tan alta que algo de corriente puede pasar por los bordes de la celda, lo cual altera el campo eléctrico en la celda. La determinación de B se hace mediante un calibrado, en el que se mide la señal

ESA de un sistema conocido. En nuestro caso, se utiliza una disolución de α -dodecatungstosilicato de potasio ($K_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 18H_2O$), proporcionada por el fabricante.

Para tener una señal de amplitud significativa es necesario *i)* un buen contraste de densidad entre partícula y medio, y *ii)* un gran número de partículas en suspensión. Por ello, al contrario que en el caso de los dispositivos ópticos de medida de movilidad electroforética, esta técnica encuentra aplicación para fracciones de volumen elevadas, usualmente mayores de 1% v/v. Además, para partículas de tamaño comprendido en el intervalo amplio [80nm, 10 μ m], este método captura la movilidad dinámica en la zona donde se produce la relajación MWO y la relajación inercial, permitiendo esta última la determinación del tamaño de las partículas en suspensión. Es pues una técnica muy potente, pues permite la obtención de propiedades eléctricas y de geometría de partículas coloidales en los casos en los que tienen su mayor aplicación, es decir, en suspensiones concentradas.

4.4 Medidas de la dispersión dieléctrica (DD)

4.4.1 Celda de medida

Las propiedades eléctricas de la suspensión se determinaron con una celda de conductividad. Para ello se dispone la suspensión entre dos electrodos a los que se aplica una diferencia de potencial y se mide la corriente que circula por ella. Con ello se calcula la impedancia de la suspensión Z^* , y a partir de ella la conductividad compleja K^* mediante la expresión:

$$Z^* = \frac{1}{K^*} \cdot \frac{2h}{A} \quad (4.4)$$

donde $2h$ es la distancia entre los electrodos y A el área de éstos. Para determinar la permitividad eléctrica de la suspensión, se simula esta mediante un circuito paralelo entre un condensador (donde están contenidas las propiedades capacitivas de la

suspensión) y una resistencia (que contiene la información sobre las pérdidas óhmicas por la disolución iónica), como se muestra en la Fig. 4.6a.

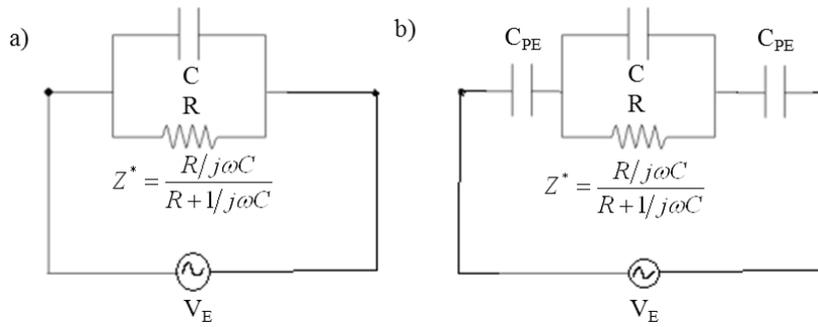


Figura 4.6: a) Esquema del circuito equivalente a la suspensión. b) Igual que a) pero teniendo en cuenta la polarización de electrodos.

De esta manera, la conductividad total será:

$$K^* = K_{DC} + i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \quad (4.5)$$

donde K_{DC} es la conductividad en continua de la suspensión. De acuerdo con este modelo, la permitividad eléctrica relativa se calcula como:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \frac{\text{Im}[K^*]}{\omega\varepsilon_0} \\ \varepsilon'' &= \frac{\text{Re}[K^*] - K_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Las medidas se realizaron con una celda de conductividad como se muestra esquemáticamente en la Fig. 4.7a. Esta consta de un tubo de doble pared de vidrio. Entre ambas paredes circula una corriente de agua termostatzada a $25.0 \pm 0.2^\circ C$

bombeada por un termostato HAAKE D-8, *si bien la temperatura se controlaba con un termopar*. En este caso, el control de la temperatura es crítico, ya que la conductividad de la muestra es muy sensible a pequeñas variaciones de ésta. Por ello, previo a los experimentos se determinó la precisión con que se mantiene la temperatura en la célula, obteniéndose $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$.

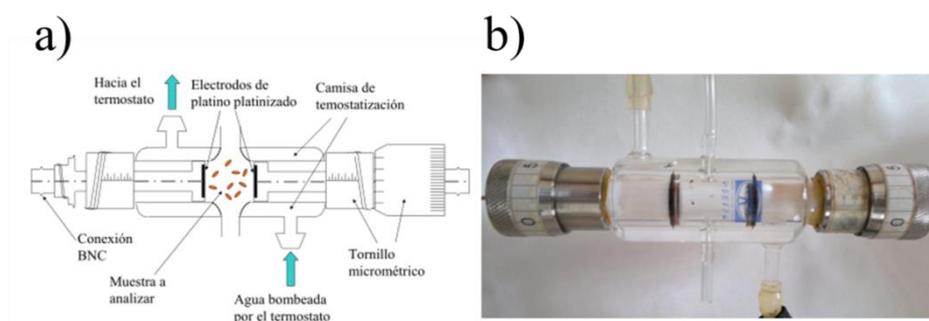


Figura 4.7:a) Esquema de la célula de conductividad utilizada para la DD. b) Fotografía de la misma.

En el tubo interior se introduce la muestra sellada con dos juntas tóricas solidarias con los electrodos de platino platinizado (metal recubierto por una capa de negro de platino granulado). Además los electrodos están fijos a los tornillos micrométricos con lo que se regula la distancia entre ellos.

La célula se conecta a un analizador de impedancias HP4284A (USA) de cuatro terminales, de resolución ± 0.1 nS en admitancia, siendo el ángulo de fase mínimo que se puede determinar con este instrumento de 10^{-5} rad. Para adaptarlo a la célula se usó una configuración de dos terminales. El analizador aplica un potencial alterno con frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz y mide la intensidad de corriente y su fase. A partir de estos valores determina la impedancia compleja. Este proceso está automatizado, de manera que se recogen alrededor de 10 determinaciones para cada frecuencia (típicamente 41 valores de frecuencia comprendidos en el intervalo medible). Dado que la polarización de concentración tiene lugar en este intervalo, este

dispositivo permite determinar la relajación α en la permitividad eléctrica de las suspensiones. En la Fig. 4.7b se muestra una fotografía del dispositivo.

Nuestro objetivo es la determinación de la conductividad K^* a partir de los datos experimentales de impedancia, para lo que se necesita conocer el valor de $\lambda = 2h/A$, llamada constante de célula. El negro de platino que recubre los electrodos proporciona más área de contacto que el área geométrica del electrodo, debido a su forma granular, por lo cual es complicado medir directamente el área A . Se utiliza en cambio un procedimiento de calibración, consistente en la determinación de la impedancia de una disolución patrón de KCl (Crison, España) de conductividad conocida. La célula permite además la variación de la distancia entre electrodos, con lo cual la determinación de la constante de célula ha de hacerse para cada distancia. En la Fig.4.8 se muestra un ejemplo de los valores experimentales de la constante de célula en función de la distancia entre los electrodos.

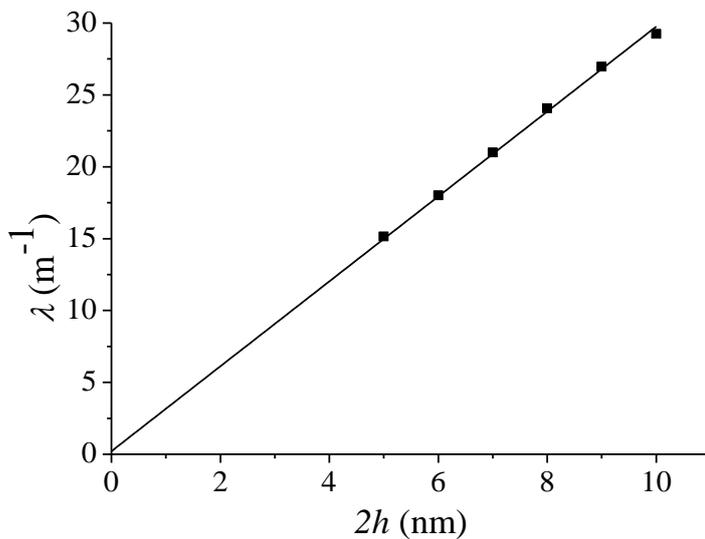


Figura 4.8: Constante de célula en función de la distancia entre electrodos.

4.4.2 Métodos de compensación de la polarización de electrodos (PE)

Si bien el método de medida de la permitividad es muy sencillo y el análisis de la dispersión alfa extraordinariamente sensible a las propiedades eléctricas, tamaño y forma de las partículas coloidales en suspensión (Ahualli y cols., 2012; Ahualli y cols., 2009; Delgado y cols., 2007a; Grosse y Delgado, 2010; Grosse y cols., 1999; Grosse y Shilov, 1997; Jiménez y cols., 2007; Jiménez y cols., 2011; Rica y cols., 2011; Rica y cols., 2012), su uso no está tan extendido como cabría esperar. El principal motivo es la polarización de electrodos. Es éste un efecto parásito que produce la mayor contribución a la conductividad compleja de la muestra a baja frecuencia. Su contribución es tan elevada que si no existe una buena precisión en los datos de partida por la existencia de elementos parásitos o una insuficiente termostatación, la eliminación de esta contribución no proporcionará más que ruido.

El origen está en el bloqueo que la superficie del electrodo (idealmente o parcialmente polarizable) supone para la carga. Debido a que la superficie del electrodo es una barrera para la carga y ésta no puede pasar a la suspensión, queda almacenada en dicha superficie. Como consecuencia, en la interfase con la suspensión se forma una DCE. Si la frecuencia del campo es lo suficientemente baja, la formación de esta doble capa es completa, es decir, la carga del electrodo estará completamente apantallada por la carga en la DCE y en esta capa caerá prácticamente todo el potencial aplicado a los electrodos. En caso de una formación sólo parcial, o bien, si el electrodo no es idealmente polarizable, parte del potencial caerá en la suspensión, pero el valor real será mucho menor que el valor nominal, con lo cual, también lo será la corriente entre electrodos y la medida de la impedancia de la suspensión adolecerá de un margen de error. Si el potencial aplicado es pequeño y los electrodos son idealmente polarizables (es decir, no permiten el paso de carga a la suspensión), se puede caracterizar por un condensador en serie con la suspensión, tal y como se muestra en la Fig. 4.6b.

Existen diversos modelos que predicen la influencia de la polarización de electrodo sobre el espectro de la permitividad (Bazant y cols., 2004; Cirkel y cols., 1997; Hollingsworth y Saville, 2004). En estos modelos se estudia la dinámica de formación de la DCE sobre los electrodos en presencia de una disolución conductora. Dado que la disolución no presenta ningún proceso de relajación para frecuencias

inferiores a 1 GHz, en que tiene lugar la relajación del agua, contribuye a la permitividad relativa total con un valor constante cercano al valor del agua (78.54 a 25°C). La dispersión en frecuencia predicha por estos modelos se debe exclusivamente a la formación de la DCE en la interfase electrodo/disolución. Dado que la mayor contribución a dicha DCE procede de los iones en disolución, es de esperar que el comportamiento de una suspensión no difiera mucho del de una disolución. Siguiendo el modelo desarrollado por Hollingsworth, la permitividad eléctrica de una disolución responde a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\varepsilon'(PE) &\approx \varepsilon_m \left(1 + \frac{\kappa^3 D^2}{h} \omega^{-2} \right), & \omega \ll \kappa^2 D \\ \varepsilon'(PE) &\approx \varepsilon_m \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\kappa^2 D^{3/2}}{h} \omega^{-3/2} \right), & \omega \gg \kappa^2 D\end{aligned}\tag{4.7}$$

En la Fig. 4.9 se muestra el espectro de la permitividad relativa aparente de una disolución 1m M de KCl contenida en una celda de electrodos idealmente polarizables para una distancia entre electrodos de 2 mm. Puede verse la enorme contribución de la polarización de electrodos sobre el espectro de permitividad relativa aparente. Se observa un proceso de relajación cuya frecuencia característica depende la distancia entre electrodos y la conductividad de la muestra. Esta frecuencia está en torno al valor mínimo de frecuencia medible y por tanto, es de esperar que la contribución de los electrodos proporcione una caída de la permitividad (tanto de su parte real como de su parte imaginaria). Particularmente, la parte real decae como ω^{-m} , donde m está entre 1.5 y 2.

En nuestro caso, los electrodos son de platino recubierto de negro de platino, que sólo es parcialmente polarizable, y esto reduce la caída de potencial en la interfase y por tanto la contribución de la PE a la respuesta del sistema. De hecho, éste es el material que menor impedancia de polarización presenta (Schwan, 1963). El recubrimiento con negro de platino, o platinización se realiza por electrólisis en la que se reduce el ion Pt^{4+} en una disolución de ácido cloropláunico (H_2PtCl_6) y acetato de plomo (Tirado y cols., 2000).

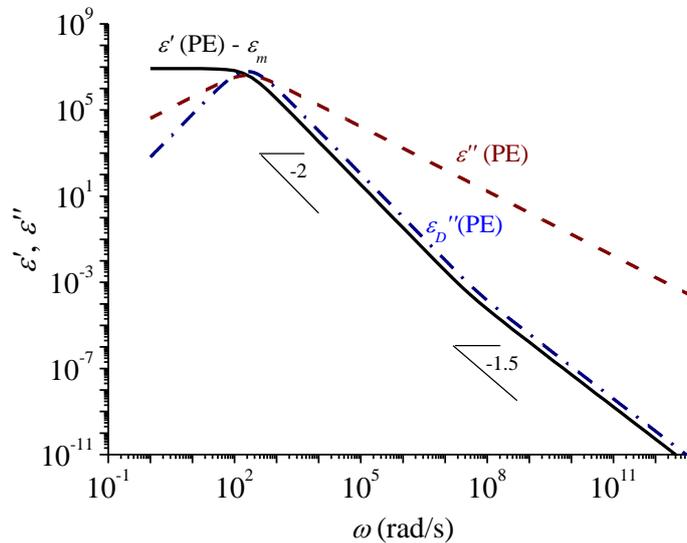


Figura 4.9: Parte real e imaginaria de la permitividad de una disolución 1 mM KCl debida a la presencia de polarización de electrodos.

A pesar del uso de negro de platino, la polarización sigue siendo una contribución lo suficientemente elevada como para enmascarar la respuesta de la suspensión propiamente dicha. Así, el tratamiento de datos debe ir encaminado a una óptima minimización de contribuciones parásitas de los elementos eléctricos del montaje de la celda y a la corrección de la polarización de electrodos. Los elementos parásitos son fundamentalmente resistencia interna de electrodos y capacidad parásita, ya que la resistencia de los cables se puede despreciar por ser éstos cortos. Se suelen minimizar mediante la calibración OPEN/SHORT que proporciona el propio dispositivo, es decir, medida de la corriente en abierto y el voltaje en cortocircuito.

Naturalmente, al eliminar los elementos parásitos se pierde precisión, lo cual es fundamental para poder corregir la polarización de electrodos. Por tanto, el problema no es la polarización de electrodos en sí, la cual se puede corregir de

diversas formas, como veremos a continuación, sino la pérdida de precisión en los datos resultantes, lo cual limita el uso de esta técnica a frecuencias por encima de 1 kHz y concentraciones salinas menores a 1 mM. En la Fig. 4.10 se muestra un ejemplo de la permitividad relativa de una disolución de KCl 0.5 mM en función de la frecuencia. Puede verse que el valor medido llega a ser tres veces superior al valor de la disolución para frecuencias por debajo de 1 kHz. Cualquier método de corrección que se utilice magnificará el ruido debido a la falta de precisión, de tal manera que no es de esperar resultados fiables para este rango de frecuencia.

Existen diversos métodos para la corrección de la polarización de electrodos. El más conocido es la técnica de la variación de la distancia entre electrodos. Esta técnica, usada por primera vez por Fricke y Curtis (1937), se basa en la suposición de que la impedancia de polarización, Z_{PE}^* , no depende de la distancia de separación entre los electrodos, mientras que la impedancia de la suspensión, $\frac{\lambda}{K^*}$, es proporcional a ella:

$$Z_{TOT}^* = Z_{PE}^* + \frac{1}{K^*} \lambda \quad (4.8)$$

La conductividad de la suspensión se obtiene como la inversa de la pendiente en la relación $Z_{TOT}^*(\lambda)$. En primera instancia, este método debería ser suficiente para eliminar la polarización de electrodos. Sin embargo, si la conductividad de la muestra es elevada, como es el caso de suspensiones conductoras, la pendiente es pequeña y por tanto la grande la incertidumbre. Por ello, en general sólo se puede aplicar este método si $Z_{PE}^* \leq \frac{1}{K^*} \lambda$, es decir, para frecuencias mayores de 1 kHz aproximadamente.

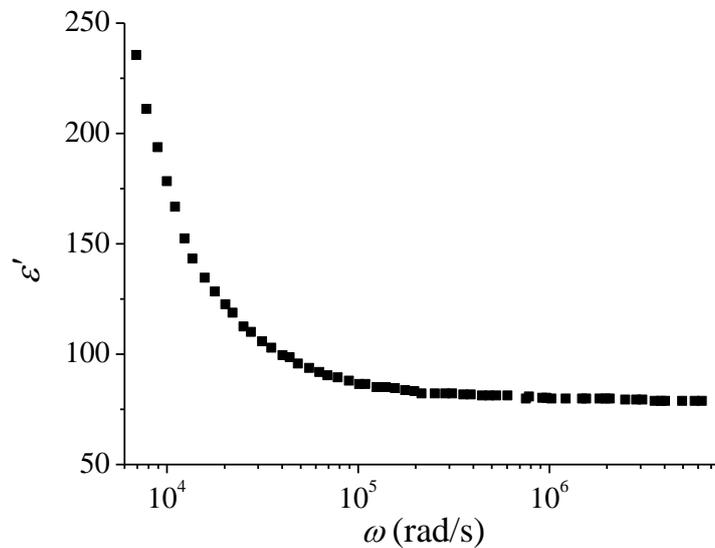


Figura 4.10: Permitividad relativa de una disolución 0.5 mM de KCl en función de la frecuencia.

Si se desea aumentar el rango de validez del método anterior, es necesario mejorar la precisión de los datos experimentales. En esto se basa la técnica del cuadrupolo (Tirado y cols., 2000). En esta se tiene en cuenta que los elementos parásitos de la conexión entre la célula de medida y el medidor de impedancias son distribuidos y no localizados. Por ello, en vez de caracterizar el sistema total con un circuito equivalente, se considera como una caja negra que modula la tensión y corriente aplicada por el medidor. La determinación de los parámetros característicos de esta caja negra sustituye la compensación o calibración que hace el dispositivo. Además, esta calibración se hace en las mismas frecuencias en las que se mide, lo cual mejora la precisión de los datos obtenidos.

El principal inconveniente de esta técnica es el elevado número de medidas a realizar para la calibración. Téngase en cuenta que además de medir el espectro de impedancia de la suspensión para diversas distancias entre electrodos, es necesario

repetir estas medidas con una disolución de permitividad y conductividad conocida. Por otro lado, al despreciar efectos de borde, el intervalo de distancias para aplicar el método de variación de la distancia es limitado. De este modo, aunque el intervalo de frecuencias aumenta respecto al método de la variación de la distancia sin compensación cuadrupolar, la incertidumbre de los resultados a baja frecuencia impide en muchos casos obtener el plateau de baja frecuencia de la permitividad esperado.

Por estos motivos, en este trabajo se utilizó el método de la derivada logarítmica (Jiménez y cols., 2002). Con este método, se mide el espectro de la impedancia para una distancia fija. A partir de este espectro se calcula la derivada logarítmica de la parte real de la permitividad, ε_D'' :

$$\begin{aligned}\varepsilon_D'' &= -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \\ \delta \varepsilon_D'' &= -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \delta \varepsilon'}{\partial \ln \omega}\end{aligned}\quad (4.9)$$

Al igual que la parte imaginaria de la permitividad de una suspensión, la derivada logarítmica tiene la forma de un pico de absorción, con la frecuencia característica idéntica a la de la parte imaginaria. Posee la ventaja de que al no utilizar los datos de la parte real de la conductividad para su cálculo, las contribuciones óhmicas (K_{DC}) están ausentes.

En Jiménez y cols. (2002) se demuestra además que la contribución de la polarización de electrodos a la derivada logarítmica tiene la forma:

$$\varepsilon_D''(PE) \propto \omega^{-2} L^{-1} \quad (4.10)$$

mientras que la contribución a la parte imaginaria no depende de la separación entre electrodos. Por tanto, dicha contribución puede disminuirse sin más que aumentar la distancia entre electrodos, dentro del límite para el que los efectos de borde son despreciables. De este modo, se puede separar el intervalo de frecuencia donde la

dispersión de la permitividad es fundamentalmente debida a la PE del intervalo en el que aparece la relajación α , tal y como se muestra esquemáticamente en la Fig.4.11.

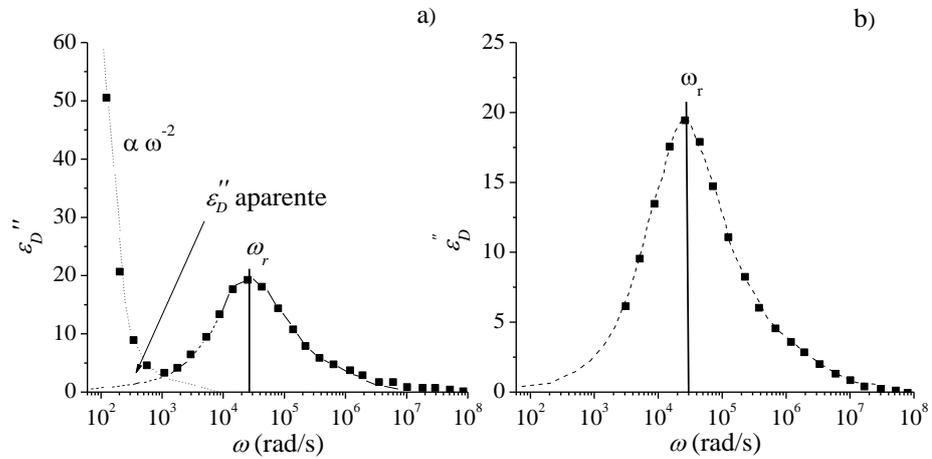


Figura 4.11:(a) Representación esquemática de la derivada logarítmica sin corregir de una suspensión (símbolos). Línea discontinua: contribución de la suspensión; Línea punteada: contribución de la PE. (b) Igual pero sólo la contribución de la suspensión.

Para eliminar la contribución de la PE de la derivada logarítmica se tiene en cuenta que

$$\epsilon_D'' = \epsilon_D''(PE) + \epsilon_{D,corr}'' \tag{4.11}$$

donde $\epsilon_D''(PE) = A\omega^{-m}$. A baja frecuencia, donde la contribución principal es de la PE, se pueden obtener los parámetros A y m , y por tanto obtener la contribución de la suspensión $\epsilon_{D,corr}''$ mediante sustracción en la Ec. 4.11. Con este método se consiguen resultados similares al método del cuadrupolo (Jiménez y cols., 2002) con la ventaja de la rapidez de las medidas.

4.4.3 Análisis de datos

La relajación dieléctrica de suspensiones coloidales proporciona información indirecta sobre el tamaño, forma y propiedades eléctricas superficiales de las partículas en suspensión. Para obtener esta información, el procedimiento habitual, una vez que se ha obtenido el espectro experimental de la permitividad eléctrica de la suspensión, es el ajuste de algún modelo teórico a dicho espectro. En nuestro caso particular, tal y como se explicó en el capítulo anterior, no existen modelos que describan el comportamiento espectral de la permitividad eléctrica en el caso de partículas no esféricas. Los modelos existentes proporcionan información sobre la magnitud del incremento dieléctrico $\delta\epsilon'(0)$ en la relajación alfa y la frecuencia característica de esta relajación ω_{\max} . Por ello, en nuestro caso, el espectro se ajustó a una función empírica, concretamente a la derivada logarítmica de la parte real de la función Cole-Cole:

$$\delta\epsilon^*(\omega) = \frac{\delta\epsilon'(0)}{1 + (i\omega / \omega_{\max})^{1-\alpha}} \quad (4.12)$$

En esta ecuación, ω_{\max} es la frecuencia del máximo en el espectro de $\delta\epsilon_D''(\omega)$ y α un parámetro que tiene en cuenta la anchura espectral de la relajación producida por el hecho de que no existe un único tiempo de relajación, como en el caso de la función de Debye, sino una distribución de tiempos. La frecuencia que aparece en la Ec. 4.12 no es la frecuencia característica de la relajación alfa. Para el caso de esferas, en el que se conoce el comportamiento espectral, se puede demostrar que la relación entre ambas frecuencias depende de factores como el tamaño de la partícula y su carga superficial, pudiendo haber una diferencia entre ambas de más de un 50%. En este trabajo, dado que no es posible encontrar una relación análoga, se asumirá que existe la misma relación entre ambas frecuencias que la que se da en esferas, para así calcular la frecuencia de la relajación alfa a partir de la frecuencia ω_{\max} . Se encuentra que ω_{\max} es sistemáticamente menor que ω_α en un factor aproximado de 0.4 dependiendo del valor de $\delta\epsilon'(0)$. Finalmente, considerando una orientación aleatoria, se puede asumir que tanto el incremento dieléctrico experimental $\delta\epsilon'(0)$ como la

frecuencia característica ω_α son promedios de los incrementos y frecuencias características asociados a las tres direcciones fundamentales

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon'(0) &= \frac{\delta\varepsilon'_\parallel(0) + 2\delta\varepsilon'_\perp(0)}{3} \\ \omega_\alpha &= \frac{\omega_\alpha^\parallel + 2\omega_\alpha^\perp}{3}\end{aligned}\tag{4.13}$$

A partir de estos datos, los valores de conductividad superficial y diámetro de la partícula se obtendrán del mejor ajuste de $\delta\varepsilon'(0)$ y ω_α al modelo de Grosse (Grosse y cols., 1999).

En la Fig. 4.12a se muestra un ejemplo estándar del espectro que se suele obtener para el caso de la gibbsita. Este caso corresponde con una suspensión de 2% v/v de gibbsita en disolución 0.5 mM de KCl y pH 4. Se puede observar la fuerte contribución que supone la PE a baja frecuencia. La respuesta de la suspensión se manifiesta a frecuencias a partir de 30 krad/s. A continuación se ajustan los datos de frecuencias hasta 4 krad/s con una curva del tipo $A\omega^{-m}$ y se sustrae a la curva original. El resultado se muestra en la Fig. 4.12b.

Tabla 4.1: Parámetros de la función Cole-Cole ajustada a los resultados experimentales de la Fig. 4.12b.

$\delta\varepsilon'_l(0)$	$\omega_{\alpha,l}$	$1-\alpha_l$	$\delta\varepsilon'_h(0)$	$\omega_{\alpha,h}$	$1-\alpha_h$
130	16000	0.94	200	154000	0.73

Una vez sustraída la contribución de la PE, se calculan los parámetros principales de la relajación. En nuestro caso observamos dos relajaciones, por lo cual utilizamos para el ajuste una función formada por dos funciones Cole-Cole de distinta frecuencia característica. Concretamente, se ajustó la derivada logarítmica de dicha función (Ec. 4.12) a los datos experimentales ya corregidos, (ver Fig. 4.12b y Tabla 4.1)

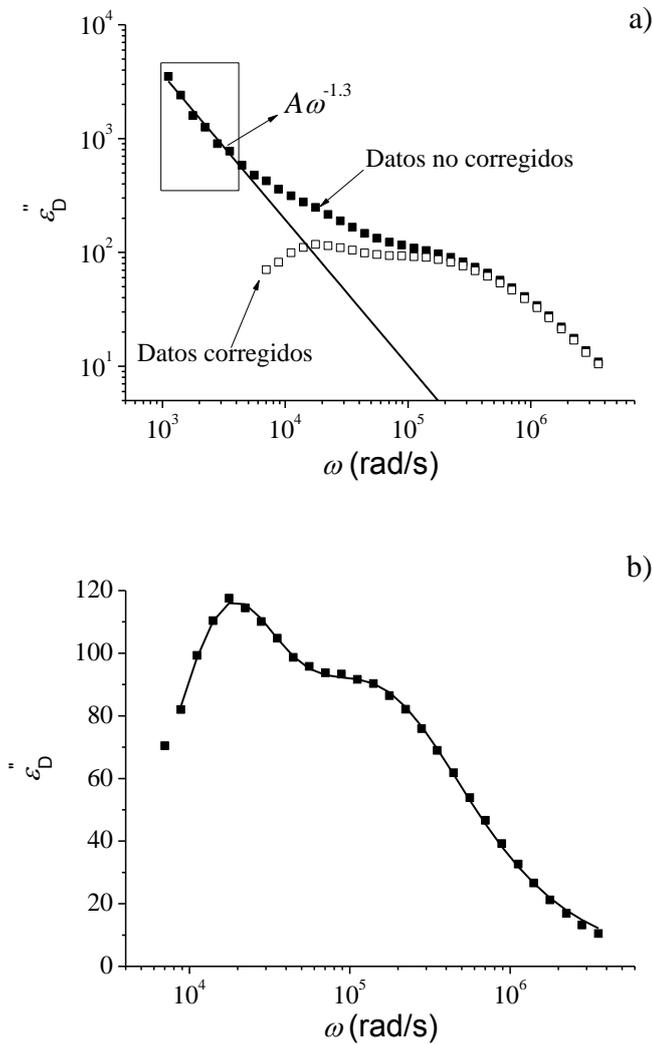


Figura 4.12: a) $\epsilon''_D(\omega)$ de una suspensión 2% en volumen de gibbsita en disolución 0.5 mM de KCl y pH 4. Símbolos llenos: datos originales. Línea: Ajuste a una curva $A\omega^{-m}$. Símbolos huecos: $\epsilon''_D(\omega)$ tras sustraer la contribución de la PE. b) $\epsilon''_D(\omega)$ tras sustraer la contribución de la PE junto con el ajuste a dos funciones Cole-Cole.

**Capítulo 5 - Respuesta
electrocinética de suspensiones
diluidas de gibbsita**

5.1 Introducción

En este capítulo se describen los resultados experimentales obtenidos con suspensiones de gibbsita con una concentración al 2% en fracción de volumen. En lo que concierne al comportamiento electrocinético, tal concentración es lo suficientemente baja como para que las interacciones eléctricas e hidrodinámicas entre partículas puedan considerarse pequeñas. Dado que la carga de estas partículas se puede ver modificada por cambios en el pH, se estudiará el efecto de éste sobre la permitividad eléctrica y la movilidad dinámica, y, además se analizará el efecto de la concentración iónica sobre las propiedades de la DCE. Los datos experimentales se contrastarán en todos los casos con las predicciones teóricas de los modelos existentes. Todo ello requerirá un análisis de la carga eléctrica superficial mediante la evaluación de la movilidad electroforética DC en las distintas condiciones experimentales, teniendo presente los posibles mecanismos de carga de las partículas de gibbsita que se han propuesto en la literatura.

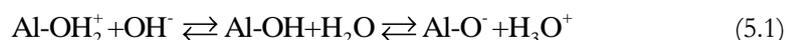
5.2 Caracterización eléctrica superficial

Como en otros casos (Lyklema, 1995), el pH es una propiedad del medio de suspensión que determina la extensión y dirección de la ionización de los grupos superficiales M-OH (M es el catión metálico) en solución acuosa. Como ya se ha mencionado, se han descrito diversos mecanismos para la adquisición de carga de estas partículas, todos ellos involucrando los iones H^+ y OH^- como iones determinantes del potencial.

Un modo experimental de encontrar la dependencia de dicha carga con el pH es mediante la determinación de la movilidad electroforética. Para ello se utilizó el dispositivo Malvern ZetaSizer Nano-ZS (Malvern Instruments, UK). Los resultados se representan en la Fig. 5.1a, donde representamos la movilidad electroforética para

diferentes valores del pH y dos concentraciones de KCl diferentes. Se observa que en todo el rango de pH analizado la carga neta es positiva y decreciente, lo que sugiere que el punto isoeléctrico se encuentra en torno a pH 10. Es llamativo además el hecho de que la movilidad apenas varía en el intervalo de pH 3-5, produciéndose una rápida disminución a continuación. Además, en la Fig. 5.1b se observa que la movilidad es prácticamente independiente de la fuerza iónica.

Podemos intentar comprender estos resultados a la luz de los mecanismos de carga superficial existentes. Un ejemplo es el propuesto por (Wierenga y cols., 1998), que basaron su modelo en la estructura cristalina del mineral, formado por capas de Al-OH (con cada ión Al^{3+} coordinado con 6 iones OH). Las reacciones de generación de carga son:



Además, los mismos autores proponen que la propia estructura cristalina de la gibbsita debe ser la responsable de que la dependencia de la carga con el pH, y por tanto los puntos isoeléctricos, de caras y aristas sean diferentes. Para corroborar esto, analizaron fotografías TEM de mezclas de gibbsita y partículas de oro nanométrico. Observaron que las partículas de oro, esencialmente negativas, se adsorbían preferentemente en las aristas a pH 4, mientras que a pH 7 lo hacían en las caras. Finalmente, a pH mayor de 9 el sistema agregaba. Este hecho es coherente con la existencia de un punto isoeléctrico en torno a pH 7 para las aristas y a pH 10 para las caras. Dada la similitud de nuestro sistema con el de Wierenga y cols., 1998 y a la vista de nuestros datos de movilidad electroforética, podemos asumir que el punto isoeléctrico de las aristas en nuestro caso está en torno a pH 7.

Si bien este mecanismo de carga es coherente con nuestros resultados, no es el único posible. Así, en el modelo MUSIC (Multi-site Complexation) (Hiemstra y cols., 1989 y Adekola y cols., 2011) se considera que existen dos tipos de coordinación: una simple de los grupos Al-OH y Al-OH₂ y una coordinación doble entre Al₂-OH y Al₂-OH₂. Estos últimos están presentes en el interior del cristal y en las superficies planas, mientras que en las superficies de las aristas coexisten hidroxilos

simple y doblemente coordinados. Las reacciones de generación de carga correspondientes son:

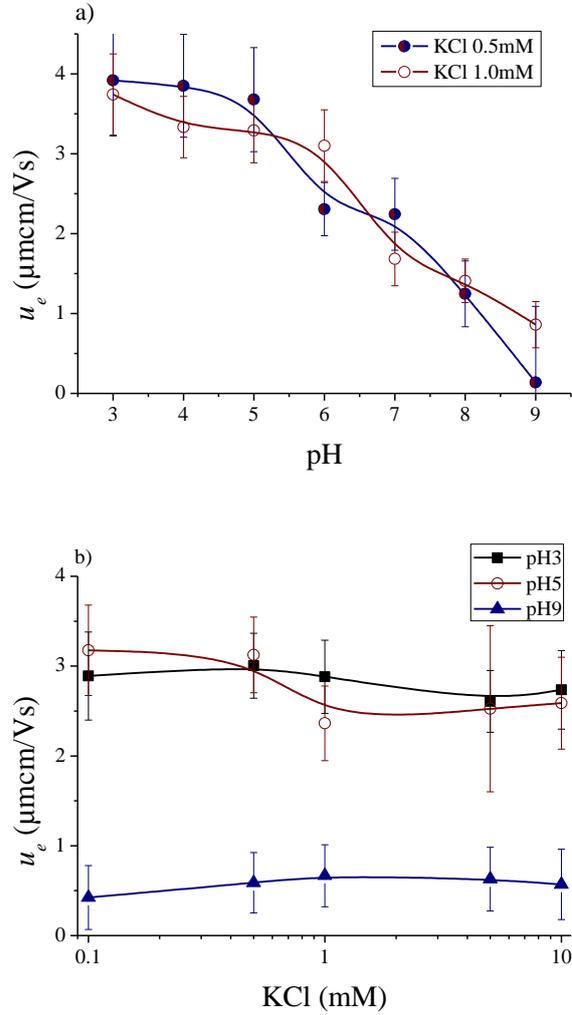
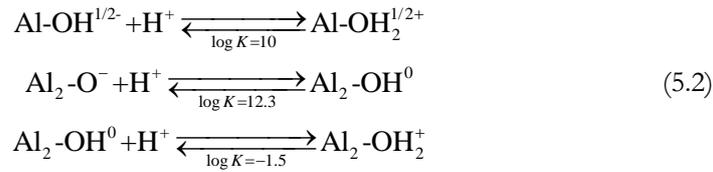


Figura 5.1: a) Movilidad electroforética u_e de partículas de gibbsita frente al pH (a) y frente a la concentración de KCl (b). Concentración de partículas $\phi = 0.1\%$.



Con esta distinción, y la elección adecuada de las constantes de equilibrio, los autores predicen que las superficies de las aristas generan carga positiva en un amplio rango de pH, con un punto de carga nula a pH 10. Por otro lado, las caras no están cargadas hasta pH 9, pH a partir del cual la carga es negativa. Por tanto, para pH 9, la carga está controlada por las aristas y para pH > 9, por las caras. Sin embargo, este proceso no puede explicar los datos de (Wierenga y cols., 1998), ya que con el modelo MUSIC no cabe esperar ningún punto de carga nula (y presumiblemente, tampoco ningún punto isoelectrico) por debajo de pH 10. En el caso del estudio experimental realizado en (Adekola y cols., 2011), además de una clara influencia del origen de la muestra y el tratamiento de la dependencia de la carga con el pH, los autores encontraron que, aunque de acuerdo con el modelo MUSIC las caras no están activadas para absorber protones en el rango de pH mencionado, podrían absorber otros elementos y construir la carga superficial de una manera diferente. En particular, la adsorción de Al^{3+} o Al_{13} (denominación abreviada para el soluto $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) puede dar lugar a carga positiva. Sin embargo, estos efectos secundarios son fuertemente dependientes de la muestra, y es probable que los modelos basados en la generación de carga, dependiendo de la presencia de elementos en las caras y aristas no puedan ser aplicables a todas las muestras de gibbsita.

5.3 Dispersión dieléctrica

En la Fig. 5.2 se muestra la derivada logarítmica de la permitividad relativa de suspensiones de gibbsita 2% v/v para los valores de pH y concentración de KCl indicados. La mera observación de este conjunto de datos indica que el pH 7 separa dos regiones de distinto comportamiento en la dispersión dieléctrica: por debajo de este pH se observa claramente la relajación de alta frecuencia (fuertemente centrada

sobre 2×10^5 rad/s), mientras que para pH 7 y valores superiores, esta relajación se mezcla con los procesos de baja frecuencia.

El efecto es más evidente en el caso de mayor fuerza iónica, donde las interacciones entre partículas son más eficientemente apantalladas. Esto se puede observar más claramente en la Fig 5.3, y en la Tabla 5.1, donde se presentan los parámetros de ajuste de la distribución de Cole-Cole (Ec. 4.12) a los datos experimentales.

Se debe tener en mente que el máximo en la componente imaginaria de la permitividad (o ϵ''_D) es muy sensible al tamaño medio de la partícula. En concreto, a mayor tamaño de partícula, menor frecuencia de relajación, teniendo en cuenta las expresiones de las frecuencias de relajación a y MWO:

$$\begin{aligned} \omega_a &= \frac{2D_{eff}}{a^2} \\ \omega_{MWO} &= \frac{K_p + 2K_m}{\epsilon_0 (\epsilon_p + 2\epsilon_m)} \end{aligned} \quad (5.3)$$

El hecho de que el comportamiento de la gibbsita cambie alrededor de pH 6-7 está en consonancia con los resultados de (Wierenga y cols., 1998). Además, a pH 4 las relajaciones de alta y baja frecuencia están muy bien separadas, lo que sugiere la coexistencia de grandes estructuras (máximo alrededor de 2×10^4 rad/s) y de partículas individuales (2×10^5 rad/s).

De acuerdo con (Wierenga y cols., 1998), a pH 4 tiene lugar una disolución parcial de la gibbsita, formándose partículas de forma de fibra compuestas de alúmina. Estas partículas cargadas negativamente pueden actuar de nexos de unión con las caras positivas de partículas vecinas de gibbsita, formando así grandes estructuras con éstas.

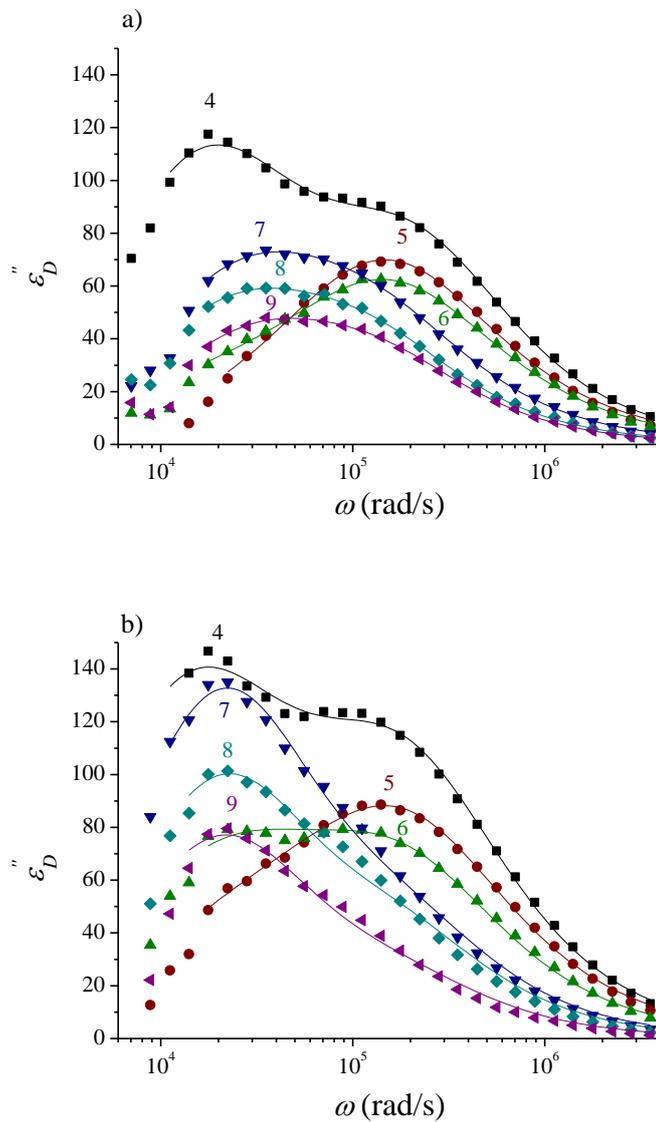


Figura 5.2: Derivada logarítmica de la parte real de la permitividad relativa de suspensiones de gibbsita en función de la frecuencia, para los valores de pH indicados. KCl 0.5 mM (a) y 1 mM (b).

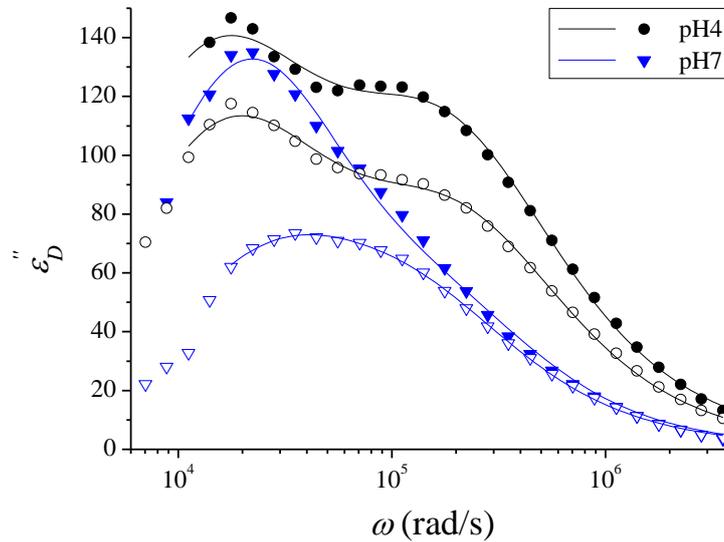


Figura 5.3: Datos de la Figura 5.2 correspondientes a pH 4 y 7, y para fuerza iónica 1.0 mM (símbolos sólidos) y 0.5 mM (símbolos huecos).

Por otro lado, a pH 5, se observa únicamente la relajación de alta frecuencia. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que a este pH no es de esperar la existencia de las partículas fibrosas mencionadas. Si además tenemos en cuenta el hecho de que las caras están fuertemente cargadas y las partículas se repelen unas a otras, se hace improbable la formación de las estructuras responsables de la relajación de baja frecuencia. La dispersión dieléctrica está controlada por partículas individuales de gibbsita, lo cual explicaría que sólo se observe la relajación de alta frecuencia. Tal y como se vio en el capítulo anterior, son de esperar dos picos de absorción correspondientes a caras y aristas. En el caso de partículas achatadas, ambos procesos ocurren a frecuencias muy similares, y por ello no pueden observarse separados, sino que se observa un único máximo, o más bien una banda de mayor anchura (Grosse y cols., 1999) (Fig.3.11). Al aumentar el pH, esta relajación de alta frecuencia disminuye

en amplitud, indicación de una disminución de la carga de la partícula. Es interesante mencionar que a pH 7 y superiores el máximo de baja frecuencia es el predominante, lo cual está de acuerdo con nuestra interpretación basada en la formación de estructuras. En el caso de arcillas, es bien sabido (van Olphen, 1977) que se produce en forma de castillo de naipes como consecuencia de la atracción electrostática entre aristas y caras de partículas vecinas cuando ambas tienen distinto signo³. En nuestro caso, si se asume que a pH 7 las aristas cambian de signo, tal y como se sugiere en otros estudios (Wierenga y cols., 1998), se favorece ese tipo de estructura, la cual sería responsable del pico de absorción de baja frecuencia. La detección de una relajación de baja frecuencia atribuible a la formación de estructuras también se encontró para un sistema diferente de partículas no esféricas (en este caso, goethita) alargadas (Rica y cols., 2010).

Un aspecto fundamental de esta interpretación es que se puede afirmar que el pico de absorción de alta frecuencia se debe a partículas individuales, y por tanto puede analizarse a la luz de modelos teóricos como el de (Grosse y cols., 1999) descrito en el capítulo 3, con el fin de obtener características de las citadas partículas. Para ello, hicimos uso del procedimiento descrito en el capítulo 4.

Analizamos primero el tamaño de las partículas. En la Fig. 5.4 se muestra el semieje mayor de las partículas que mejor ajusta el modelo de Grosse a los datos experimentales. Estos resultados se obtuvieron bajo la hipótesis de que el espesor de las partículas es el estimado de las fotografías TEM: $2a = 6.2$ nm. Naturalmente, no es de esperar ningún cambio de tamaño por efecto de la fuerza iónica o el pH. Las variaciones de tamaño descritas en esta figura son consecuencia de que el modelo utilizado es válido sólo para doble capa delgada. Para KCl 1mM, el espesor de la DCE es aproximadamente 10 nm, y por tanto sólo se cumple rigurosamente para las caras. En el caso KCl 0.5 mM, el espesor es todavía mayor, por lo cual es de esperar un mayor error en las predicciones.

³ Una confirmación cualitativa de la presencia de estas estructuras se discutirá en el apéndice de este capítulo donde se presentan algunos aspectos de la reología de suspensiones de gibbsita.

Tabla 5.1: Parámetros de los mejores ajustes de la distribución Cole-Cole (Ec. 4.12) a los datos experimentales de la Fig. 5.2. Los sufijos “l” y “h” se refieren a las relajaciones de baja y alta frecuencia, respectivamente. $\delta\epsilon'_{l,h}(0)$; es la amplitud de la correspondiente relajación; $\omega_{l,h}$ (rad/s): inverso del tiempo característico; $1-\alpha_{l,h}$: anchura de la distribución. En todos los casos la incertidumbre corresponde al último dígito significativo.

pH	$\delta\epsilon'_l(0)$	ω_l	$1-\alpha_l$	$\delta\epsilon'_h(0)$	ω_h	$1-\alpha_h$
KCl 0.5 mM						
4	130	16000	0.94	200	154000	0.73
5	--	--	--	160	154000	0.75
6	--	--	--	150	140000	0.73
7	110	29000	0.82	78	150000	0.8
8	130	29000	0.72	34	150000	0.9
9	68	31000	0.85	51	150000	0.8
KCl 1.0 mM						
4	160	15000	0.94	280	140000	0.73
5	--	--	--	230	140000	0.72
6	80	17000	0.93	180	140000	0.7
7	240	19000	0.83	80	140000	0.8
8	250	18000	0.72	40	140000	0.9
9	180	18000	0.75	20	140000	0.9

Por otro lado, nótese de la Fig. 4.2 que este sistema es algo polidisperso. El efecto de dicha polidispersidad sobre la dispersión dieléctrica fue estudiado por (Carrique y cols., 1998), quienes demostraron que el comportamiento dieléctrico de un sistema polidisperso no difiere del de una suspensión monodispersa con un tamaño único cercano al tamaño medio en volumen de la distribución. Si bien este estudio se realizó para partículas esféricas, las premisas de las que parte pueden también aplicarse a partículas achatadas y por tanto, las conclusiones son válidas también en nuestro caso. Por lo tanto, nuestro estudio puede ser analizado en términos de una sola relajación temporal (para cada dimensión de la partícula), con el conocimiento de que

dicho tiempo está controlado por la media (en volumen) de las dimensiones de la partícula en el sistema. Si comparamos estos valores con los obtenidos de microscopía, y dadas las limitaciones del modelo, puede decirse que se obtiene un razonable acuerdo, ya que incluso en el caso de menor fuerza iónica la diferencia no es mayor de un factor 2. Estos resultados apoyan la interpretación basada en que el pico de absorción de alta frecuencia es debido a la polarización de concentración en torno a partículas individuales. Es muy plausible que la elaboración de modelos que describan todo el espectro de la permitividad eléctrica, y que además tengan en cuenta de manera apropiada la inhomogeneidad de la carga, la forma plana de las partículas (no del todo oblatos) así como la existencia de una DCE no delgada, permita la obtención de valores más exactos de tamaño.

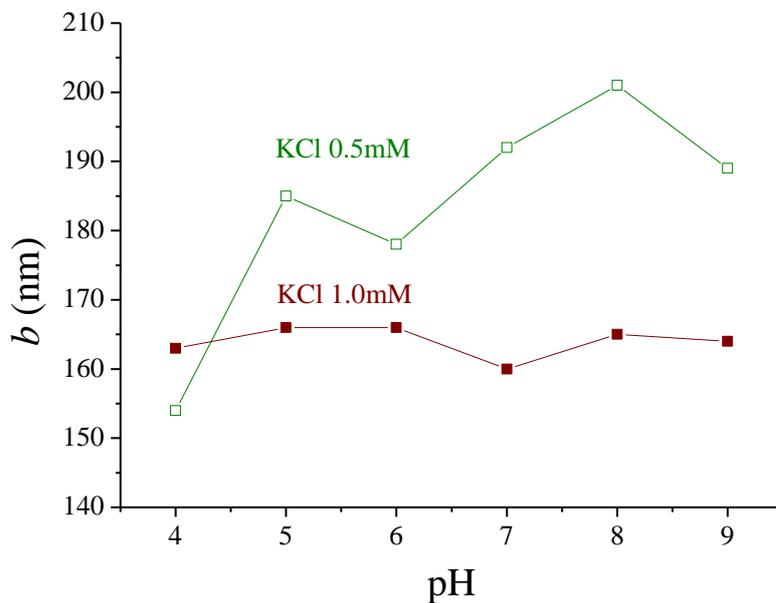


Figura 5.4: Semieje mayor de partículas de gibbsita obtenidos por ajuste de los datos de DD de la Fig. 5.2 para un modelo de partículas esferoidales achatadas. En el caso de dos relaciones, sólo se considera el de mayor frecuencia.

Además del tamaño, el uso conjunto de los resultados experimentales y el modelo teórico proporciona la conductividad superficial. La Fig. 5.5a muestra estos resultados. Además, si se considera que toda la conducción tiene lugar en la parte difusa de la DCE, puede calcularse el potencial zeta con ayuda de la ecuación de Bikerman (Ec. 2.13). Tanto la conductividad como el potencial zeta (Fig. 5.5b) decaen al aumentar el pH, en consonancia con una descripción en la que las caras se acercan a su punto isoeléctrico al aumentar el pH.

De la comparación entre los resultados de permitividad y de movilidad electroforética (Fig. 5.5) cabe destacar la diferencia observada en el caso de pH 4-5. Según los valores calculados a partir de la movilidad electroforética, el potencial zeta no varía prácticamente, lo cual da una idea de que la carga de la partícula está llegando a un valor de saturación. En cambio, los valores obtenidos a partir del espectro de permitividad eléctrica permiten afirmar que el potencial zeta disminuye también en este rango de pH. Para entender esta discrepancia hay que tener en cuenta que el espectro dieléctrico es sensible al tamaño de las partículas, permitiendo observar por separado la relajación alfa asociada a partículas de diferente tamaño, debido por ejemplo a la formación de agregados. Esto, en cambio, pasa desapercibido para la movilidad electroforética, que es un único parámetro que refleja un promedio de la movilidad de todos los entes y agregados en suspensión. En particular, a pH 4 existen agregados de mayor tamaño, de modo que aunque la carga y el potencial zeta crezca respecto a pH 5, este efecto se ve enmascarado por la presencia de partículas de alúmina en los agregados que compensan este aumento de carga.

En definitiva, la comparación de la movilidad electroforética a pH 4 y 5 conduce a la afirmación errónea de que la carga parece llegar a un cierto valor de saturación, pues se están comparando las movilidades de partículas diferentes. En cambio, esto no ocurre en el caso de DD. Tal y como se ha visto, los agregados son detectados por la aparición de un máximo de absorción a baja frecuencia, independiente de la contribución de partículas individuales, que indica que tales agregados contribuyen a la DD en una zona del espectro bien separada. Así, si comparamos los datos de pH 4 y 5, puede verse que a pH 4 el pico de absorción de alta frecuencia asociado a partículas individuales sigue teniendo lugar y en la misma frecuencia, lo cual permite asociarlo al mismo fenómeno y puede usarse para calcular el potencial zeta de las citadas partículas y compararlo con el valor en el resto de pHs.

Podemos, pues, concluir que la DD permite la observación del aumento de carga a pH 4 de las partículas de gibbsita, mientras que la movilidad electroforética no.

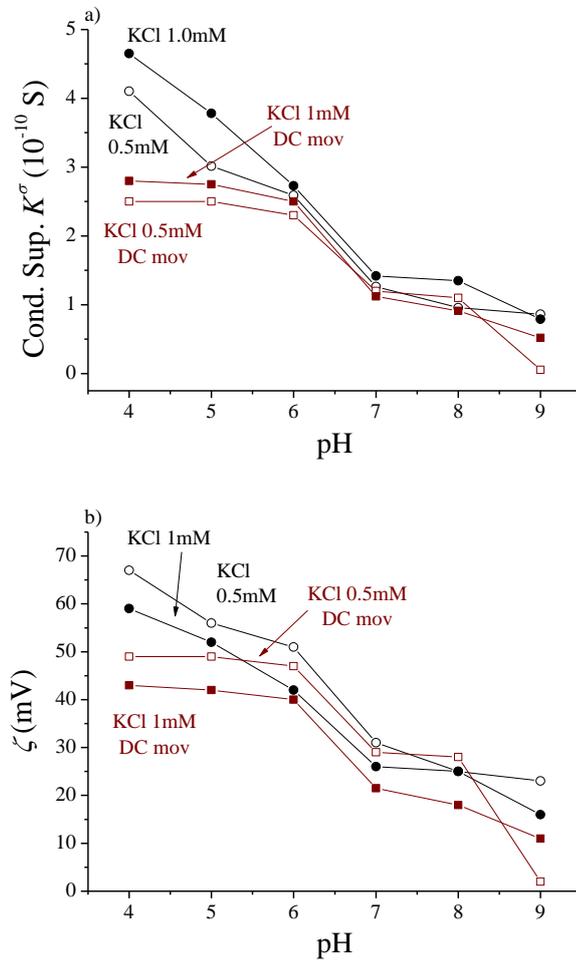


Figura 5.5: Conductividad superficial (a) y potencial zeta (b) obtenidos de los resultados de movilidad DD y la DC usando el modelo electrocinético para esferoides achatados. Símbolos huecos: KCl 0.5 mM; Símbolos solidos: KCl 1 mM.

5.4 Movilidad dinámica de suspensiones diluidas de gibbsita

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, las técnicas electroacústicas proporcionan la movilidad en el intervalo de frecuencias en el que tiene lugar la relajación Maxwell-Wagner-O'Konski (MWO) y la relajación inercial, de manera que puede usarse para obtener a la vez el tamaño y conductividad superficial de las partículas.

La Fig. 5.6 muestra el espectro de las partes real e imaginaria de la movilidad dinámica para distintas condiciones de pH, manteniendo una concentración 0.5 mM de KCl. La Fig. 5.7 contiene los espectros para el caso de pH 5 y diferentes fuerzas iónicas.

Estos datos experimentales confirman la interpretación expuesta hasta ahora. En primer lugar, se encuentran comportamientos claramente distintos a valores de pH ácidos y básicos. En particular, la relajación MWO, que produce una disminución del coeficiente dipolar y por tanto un aumento de la movilidad, es visible principalmente a pH ácido. Para entender esto hay que recordar que la polarización MWO está asociada a la conductividad superficial, y por tanto, la relajación será tanto mayor cuanto mayor sea ésta. Esto está de acuerdo claro con las estimaciones de conductividad superficial encontradas tanto a partir de la movilidad DC como de datos DD (Fig. 5.5).

En segundo lugar, la caída inercial se desplaza a frecuencias menores para pHs básicos, de manera que en estas condiciones dicha caída tiene lugar en el intervalo de frecuencias observables. Recuérdese que ese proceso se observa mejor en la componente imaginaria de la movilidad, donde la elevación a alta frecuencia de $\text{Im}(u_e)$ se corresponde con el inicio de la relajación inercial. Esta elevación es menos intensa y ocurre a frecuencias más altas a pH ácido, una indicación de la estabilidad de las suspensiones, y de la presencia exclusiva de pequeñas unidades dispersas (probablemente partículas individuales de gibbsita).

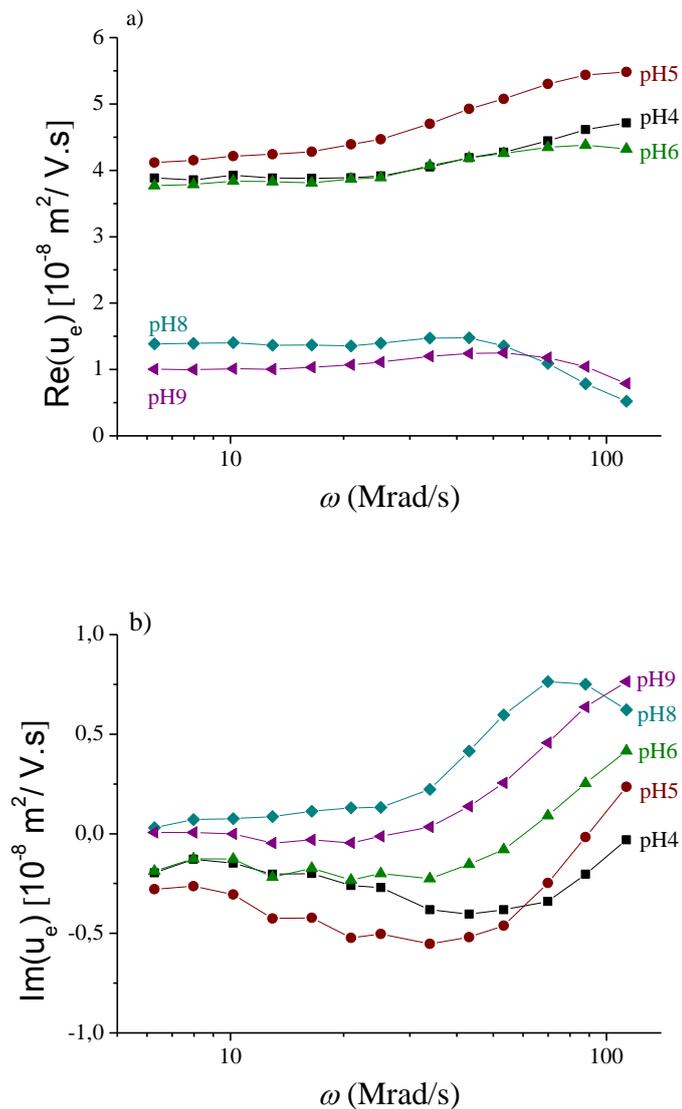


Figura 5.6: Parte real (a) e imaginaria (b) de la movilidad dinámica de partículas de gibbsita en suspensión 2% v/v y los pHs indicados. Fuerza iónica 0.5 mM KCl.

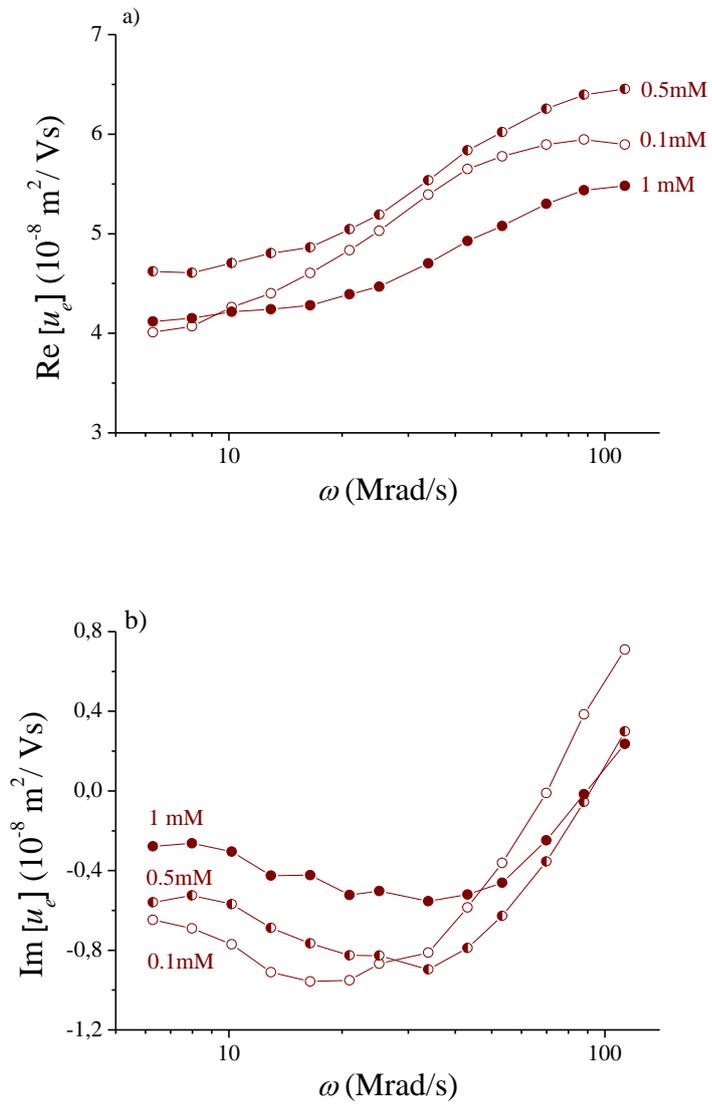


Figura 5.7: Igual que la Fig. 5.6 pero para pH 5 y las fuerzas iónicas indicadas.

Tabla 5.2: Valores de mejor ajuste del potencial zeta (ζ) y semieje mayor (b) a partir de los datos experimentales de la movilidad dinámica de la Fig. 5.6. El error relativo de estos datos se estima en un 10%.

pH	ζ (mV)	b (nm)
4	84	163
5	100	177
6	79	165
8	22	310
9	18	500

Al margen de esta comparación con los resultados de DD, puede usarse la teoría de (O'Brien y Ward, 1988; Loewenberg y O'Brien, 1992) para la movilidad dinámica de partículas esféricas, con el fin de obtener el tamaño y el potencial zeta de las partículas en suspensión. Los resultados del ajuste de estos modelos se presentan en la Tabla 5.2. Al igual que en el caso de DD, hay que tener en cuenta que estos modelos son válidos en el caso de DCE, condición más plausible en el caso de soluciones de 1 mM y a ellas restringiremos este análisis. A pH ácido, los valores obtenidos para el semieje mayor concuerdan muy bien con los observados en las imágenes de TEM y los datos obtenidos en DD (Fig. 5.4). Además, la presencia de estructuras a pH básico (que se manifiesta en los grandes tamaños de partícula en la Tabla 5.2) está de acuerdo con DD, donde el pico de relajación de baja frecuencia se asocia también a la formación de agregados de partículas en suspensiones de nanopartículas cargadas de forma no homogénea.

Si bien los resultados para baja fuerza iónica no permiten realizar un análisis cuantitativo, desde un punto de vista cualitativo puede entenderse que para fuerza iónica está por encima de 0.5 mM (Fig. 5.7), la relajación MWO disminuye su amplitud, como se espera de un efecto reducido de la conductividad superficial

(menor número Du , como se infiere de la Fig. 5.5). Además, la relajación se traslada a frecuencias más altas a medida que aumenta la fuerza iónica, lo que indica un aumento de la importancia de la conductividad de la solución K_m , de conformidad con la Ec. 2.20.

Apéndice - Respuesta reológica de suspensiones de gibbsita

Aunque en este trabajo nos centramos en las técnicas electrocinéticas, el estudio reológico de las suspensiones de gibbsita, además de caracterizar las partículas, nos proporciona información sobre las estructuras que pueden formarse en este tipo de sistemas.

Las partículas coloidales de forma anisótropa tienden a formar fases ordenadas cuando la concentración es lo suficientemente elevada. Este fenómeno es tanto más relevante cuanto menor es la polidispersión y mayor la anisotropía de su geometría (Mourad y cols., 2009a; Mourad y cols., 2009b; Temuujin y cols., 2000; van der Beek y Lekkerkerker, 2004; van der Kooij y cols., 2000; Wijnhoven y cols., 2005). En este sentido, la gibbsita es una candidata ideal para la que se han observado tanto la fase nemática como columnar (Kleshchanok y cols., 2010; van der Kooij y cols., 2000; van der Kooij y Lekkerkerker, 1998), representadas esquemáticamente en la Fig.A.1.

Este ordenamiento ha despertado interés por las propiedades ópticas que presentan los cristales líquidos, pero además se ha observado que también las propiedades reológicas se ven modificadas por la presencia de este ordenamiento (Mourad, 2009b; Mourad y cols., 2009a; van der Beek y Lekkerkerker, 2003; van der Kooij y cols., 2001). De hecho, en el caso de la gibbsita, la reología se ha utilizado en otras ocasiones para caracterizar la respuesta mecánica del sistema (van der Kooij y cols., 2001; Wierenga y cols., 1998) estudiaron la viscosidad de la gibbsita, obteniendo valores tanto de determinaciones físicas como de simulaciones. (Bruinsma y cols., 1997; Mills y Blackburn, 2002) realizaron una caracterización de este tipo en suspensiones de gibbsita junto con bohemita, analizando las propiedades reológicas y la aplicación como adhesivos de las mezclas obtenidas.

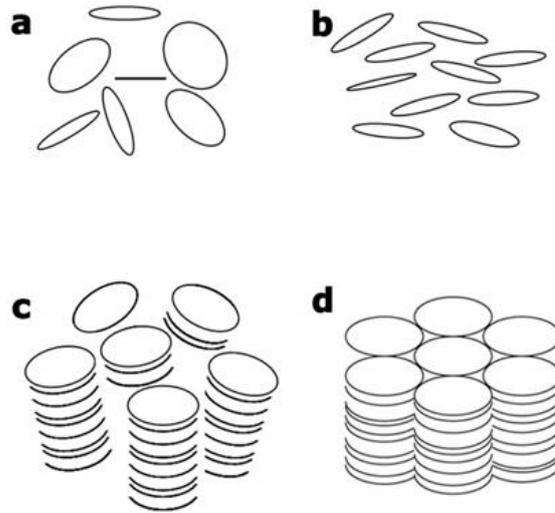


Figura A.1: Esquema del ordenamiento en las diferentes fases cristal líquido de las suspensiones coloidales de partículas achatas: (a) isotrópica; (b) nemática; (c) columnar; (d) columnar hexagonal

En nuestro caso, para las medidas reológicas se utilizó un reómetro de esfuerzo controlado Haake Mars III (ThermoFisher Scientific, Alemania). La geometría de medida utilizada fue la configuración plato-plato. El disco rotor posee un diámetro de 2 cm y la distancia entre el disco rotor y la superficie plana fija se situó en 1 mm. Para evitar el fenómeno de deslizamiento en paredes, las dos superficies que confinan la muestra están grabadas con surcos de 1 mm de profundidad (Fig. A.2).

Se siguieron dos métodos experimentales para determinar los principales parámetros que caracterizan a estas suspensiones desde el punto de vista reológico: i) medidas en estado estacionario o viscosimetría; ii) medidas dinámicas u oscilometría. En las primeras se somete la muestra a una rampa escalonada de esfuerzos de cizalla (τ). En dicha rampa se mantiene cada valor de esfuerzo aplicado durante un tiempo de 7 segundos hasta alcanzar un valor constante de velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de la muestra.

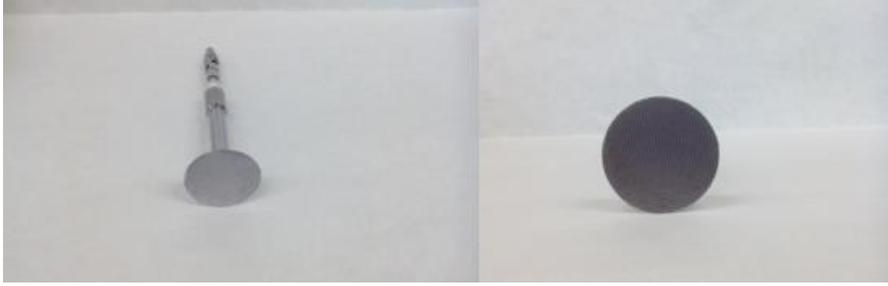


Figura A.2: Fotografías del disco rotor y de la superficie de este.

En los ensayos oscilométricos se somete a la muestra a un esfuerzo de cizalla armónico:

$$\tau = \tau_0 \cos \omega t \quad (\text{A.1})$$

y se mide la correspondiente deformación de cizalla

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (\text{A.2})$$

el desfase δ se debe a la respuesta viscosa del material. Se asume que la ecuación constitutiva del comportamiento viscoelástico lineal viene dada por

$$\tau^*(\omega, t) = G^*(\omega) \gamma^*(\omega, t) \quad (\text{A.3})$$

donde G^* es el módulo de rigidez complejo. Este módulo caracteriza la respuesta viscoelástica de las suspensiones y puede escribirse como $G^* = G' + iG''$, donde G' se denomina módulo elástico o de almacenamiento y G'' es el módulo viscoso o de pérdidas. El primero es proporcional al promedio temporal de la potencia elástica almacenada por unidad de volumen en el material. Análogamente, G'' está relacionada con la potencia disipada por rozamiento viscoso. La anterior ecuación constitutiva sólo es válida cuando la muestra presenta una respuesta viscoelástica lineal, lo que significa que los módulos viscoelásticos mencionados solo dependen de la frecuencia pero no de la amplitud del esfuerzo aplicado τ_0 . En consecuencia, es necesario

determinar previamente el intervalo de esfuerzos para el que se cumple dicho comportamiento lineal, lo cual se conoce como región de comportamiento viscoelástico lineal (VLR). Para ello se determina la deformación transversal para una frecuencia fija de 1 Hz y un amplio intervalo de esfuerzos hasta salir de la región VLR. A continuación, los experimentos de oscilometría se realizan con un esfuerzo fijo situado dentro de esta región. De esta forma se obtiene el espectro mecánico característico de las suspensiones, es decir, la dispersión en frecuencia de G' y G'' .

Para obtener las propiedades reológicas de las suspensiones de gibbsita, se prepararon suspensiones 1.0 mM de KCl y pH 6 con dos fracciones de volumen: 9.8% y 7.5%. En la Fig. A.3a se muestra la dependencia del esfuerzo con la velocidad de deformación (reograma) para las dos suspensiones estudiadas. Se observa que es necesario aplicar un esfuerzo finito para que se alcancen velocidades de deformación significativas, por lo tanto se trata de un fluido no-newtoniano. Alcanzado este esfuerzo la suspensión comienza a fluir siguiendo en conjunto un comportamiento de tipo plástico que obedece a la ecuación de Bingham:

$$\tau = \tau_{y,dyn} + \eta_B \dot{\gamma} \quad (\text{A.4})$$

donde η_B se denomina viscosidad Bingham y $\tau_{y,dyn}$ es el esfuerzo umbral dinámico, necesario para que se alcance una velocidad de deformación. Microscópicamente, este esfuerzo es el necesario para destruir completamente la estructura interna de la suspensión. Mediante un ajuste lineal de esta ecuación a los datos experimentales en la zona de fluencia se obtienen los valores mostrados en la Tabla A.1. Como era de esperar, tanto el esfuerzo umbral como la viscosidad decrecen a aumentar la fracción de volumen de partículas en la suspensión.

En la Fig. A.3b se muestran los datos en escala doblemente logarítmica. Podemos ver que para bajos esfuerzos la velocidad de deformación no es nula. De hecho la estimación del esfuerzo umbral dinámico mediante la ecuación de Bingham depende del intervalo de velocidades de deformación elegido. Por ello, es frecuente caracterizar el comportamiento plástico mediante otro parámetro denominado esfuerzo umbral estático τ_{est} . Este esfuerzo se interpreta, desde el punto de vista microscópico, como el esfuerzo necesario para iniciar la ruptura de la estructura

interna de la suspensión. Se puede estimar a partir de una representación doble logarítmica del reograma, como la mostrada en la Fig. A.3b. El valor de τ_{est} se corresponde el valor de esfuerzo en el plateau central de dicho reograma (Barnes y cols., 1998). En la Tabla A.1 se incluyen los valores de τ_{est} . En el caso de la suspensión más concentrada (9.8 %), τ_{est} es significativamente menor que $\tau_{y,din}$. Sin embargo en la más diluida son muy parecidos.

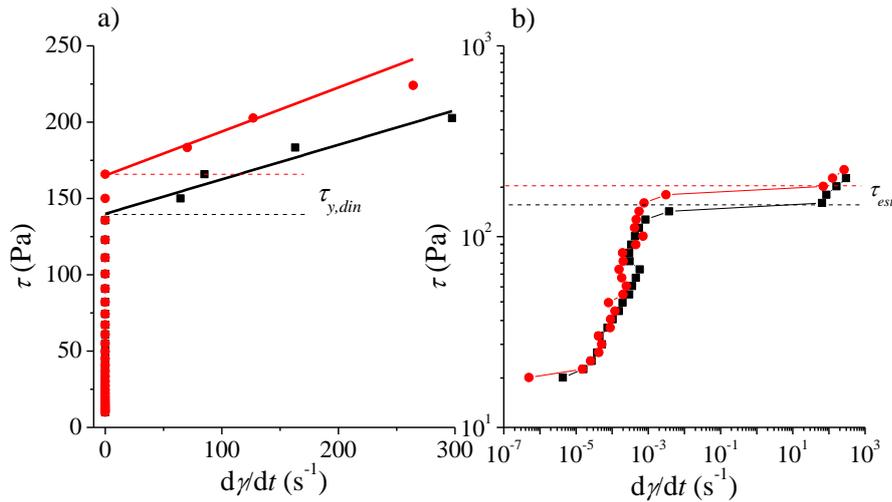


Figura A.3: a) Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación para suspensiones de gibbsita con concentración $\phi_{v/v} = 9.8\%$ (círculos) y $\phi_{v/v} = 7.5\%$ (cuadrados). Fuerza iónica 1.0mM de KCl. Las líneas rectas corresponden al ajuste de los datos a la Ec. A.4. b) Mismos datos en escala logarítmica.

El comportamiento observado indica que las suspensiones poseen una microestructura en la que el líquido portador queda ocluido entre las partículas, una configuración característica de los geles. Un esquema del comportamiento plástico se encuentra en la Fig. A.4 (Everett, 1988). En nuestro caso, se puede atribuir a la estructura microscópica en forma de castillo de naipes favorecida por la atracción electrostática entre las caras y las aristas de las partículas de gibbsita. Es necesario aplicar un esfuerzo finito para romper dicha estructura y que la suspensión alcance velocidades de deformación suficientemente elevadas.

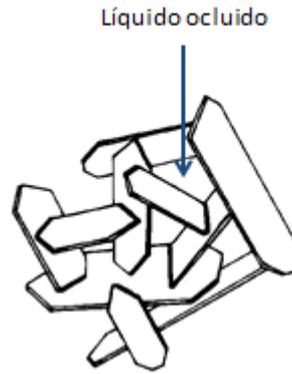


Figura A.4: Esquema de un gel, en este caso es una suspensión de partículas.

Tabla A.1: Esfuerzo umbral estático y dinámico de las suspensiones representadas en la Figura A.3.

$\phi_{v/v}$ (%)	$\tau_{y,din}$ (Pa)	η_B (Pa · s)	τ_{est} (Pa)
7.5	140 ± 5	0.23 ± 0.03	150.0 ± 0.1
9.8	165.1 ± 2.2	0.29 ± 0.03	183.4 ± 0.1

Los resultados obtenidos en oscilometría se muestran en las Fig. A.5. En la primera mostramos el barrido en amplitud de esfuerzo. Como se puede observar, la VLR se extiende en ambas suspensiones hasta valores de τ_0 de aproximadamente 20 Pa para la concentración 7.5% y 10 Pa para la concentración 9.8%. En ambos casos el valor de G' es mayor que el de G'' , lo que indica un comportamiento de sólido viscoelástico en el que, la suspensión de mayor contenido en partículas y, por tanto, más propensa a estructurarse, muestra mayor rigidez mecánica que la más diluida.

En la Fig. A.5b se muestran los correspondientes oscilogramas obtenidos al aplicar un esfuerzo de $\tau_0 = 5\text{Pa}$ y $\tau_0 = 10\text{Pa}$ (símbolos huecos) (Fig. A.5c). Ambos oscilogramas muestran una respuesta predominantemente elástica (G' un orden de magnitud mayor que G'') para ambas suspensiones, en el rango de frecuencias

estudiadas. Además, el esfuerzo aplicado tiene poco efecto sobre los resultados, como era de esperar por el hecho de que nos encontramos en la zona VLR. La dependencia con la frecuencia es similar a resultados previos con otros materiales (Arroyo y cols., 2000; Duran y cols., 2000; Ramos-Tejada y cols., 2003a; Ramos-Tejada y cols., 2001a; Ramos-Tejada y cols., 2001b; Ramos-Tejada y cols., 2003b; Tadros, 1996). Existe además un leve crecimiento del módulo elástico, acompañado de una disminución del módulo viscoso. Este comportamiento es general de cualquier material, ya que altas frecuencias implican poca probabilidad de deformación viscosa, y casi toda la respuesta del sistema es elástica. Al disminuir la frecuencia, aumenta la deformación viscosa y por tanto, disminuye la respuesta elástica.

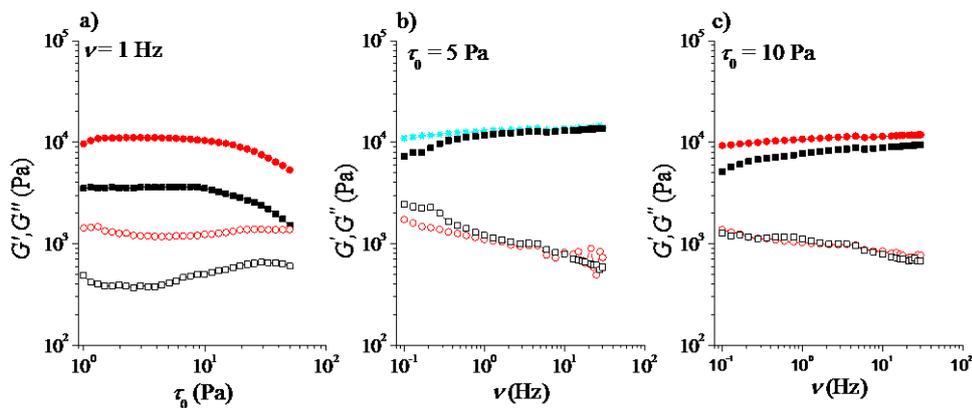


Figura A.5: a) Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la amplitud del esfuerzo de cizalla oscilante aplicado a suspensiones 9.8 % (símbolos negros) y 7.5% (símbolos rojos) de gibbsita en disolución 1.0 mM de KCl. La frecuencia del esfuerzo aplicado es constante e igual a 1 Hz. b) Módulos viscoelásticos (G' símbolos rellenos, G'' símbolos huecos) en función de la frecuencia del esfuerzo de cizalla aplicado; la amplitud del esfuerzo se mantiene constante en 5 Pa. c) Similar a la anterior para amplitud de esfuerzo de 10 Pa.

Nuestros reogramas son similares a los publicados por (Wierenga y cols., 1998) para gibbsita. En el caso de oscilometría, los datos de (Mourad, 2009a) arrojan también valores comparables de los módulos elástico y viscoso. siendo los valores similares para la misma concentración de partículas y fuerza iónica. Son abundantes también los estudios realizados con otras partículas laminares como la

montmorillonita (Duran y cols., 2000; Ramos-Tejada y cols., 2001b), también susceptibles de formar estructuras similares a las descritas. Aunque no se puede generalizar, el mejor control que se tiene sobre la forma y el tamaño de la gibbsita favorece su estructuración y explica los mayores valores de esfuerzo umbral y módulo elástico obtenidos con esta, para concentraciones similares de partículas.

**Capítulo 6 – Respuesta
electrocinética de suspensiones
concentradas de gibbsita**

6.1 Introducción

Hay un creciente interés en la investigación de las propiedades electrocinéticas de suspensiones concentradas (elevada fracción de volumen de partículas), dado que muchas suspensiones de interés en procesos industriales, en la industria farmacéutica y en la propia naturaleza tienen un elevado contenido en sólidos. El problema es considerablemente más complejo que en el caso de suspensiones diluidas, donde se considera una partícula en un medio infinito, ya que es necesario cuantificar los efectos de las interacciones entre partículas sobre el movimiento del fluido y sobre las propias partículas. Si a esto se añade la geometría particular de las partículas que estamos estudiando, podemos imaginar la complejidad matemática de los fenómenos electrocinéticos que tienen lugar. Sin embargo, el grado de complejidad es tan importante como el interés de los resultados, que son muy ricos desde el punto de vista físico.

Para estudiar el efecto de las partículas de gibbsita en suspensión, usaremos las dos técnicas con las que hemos trabajado principalmente en este trabajo. En este capítulo presentamos los resultados de movilidad dinámica y permitividad eléctrica de suspensiones a diferentes fracciones de volumen de partículas. De esta forma, analizaremos el efecto de la interacción entre partículas sobre estas magnitudes, interpretando los resultados usando los modelos teóricos existentes y discutiremos las discrepancias. Finalmente describiremos una comparación final de resultados.

6.2 Movilidad dinámica de suspensiones concentradas

Como ya hemos mencionado a lo largo de esta tesis la electrocústica es la herramienta idónea para el análisis electrocinético de suspensiones en el caso de que sean concentradas, ya que en este caso la medición mediante electroforesis no es posible. Sabemos que en el límite de fracción de volumen y frecuencias muy bajas la

movilidad dinámica tiende al valor de movilidad electroforética, por lo cual esta técnica se vuelve imprescindible justamente en los casos de alta concentración de partículas como los que vamos a presentar en este capítulo. Además, la interacción entre partículas no sólo modifica el valor de la movilidad sino que también tiene efectos visibles en la relajación de Maxwell-Wagner y en la región inercial. En el caso típico de partícula esférica la movilidad es una función decreciente de la fracción de volumen, ϕ , debido a que las partículas vecinas entorpecen mutuamente su movimiento. Además, la frecuencia asociada a la relajación inercial se incrementa con la fracción de volumen. Esto se debe a que la longitud característica de la distribución del flujo de fluido alrededor de la partícula se reduce por la "jaula" formada por sus vecinas y esta longitud reducida implica un tiempo de relajación más corto para que la inercia comience a actuar (Fig 6.1).

Como nuestra intención es estudiar el efecto de la fracción de volumen, hemos fijado la concentración de KCl en 0.5 mM y, partiendo de una suspensión concentrada, hemos ido diluyendo hasta obtener distintos valores de ϕ , controlando que el pH se mantenga constante e igual a 6.8. La Fig. 6.2 muestra los datos experimentales de la parte real e imaginaria de la movilidad dinámica para diferentes valores de ϕ .

Por un lado, observamos el comportamiento típico esperado: la movilidad disminuye con el incremento de la concentración de partículas en suspensión. La parte del espectro que podemos observar en la determinación se corresponde con el aumento de la parte real en la región de MWO, y con el comienzo de la disminución inercial. Estos fenómenos aparecen como el comienzo del máximo positivo en la parte imaginaria, por ello, el desplazamiento del pico inercial con ϕ descrito en la Fig. 6.1 no puede observarse experimentalmente. No obstante, se perfila cierta similitud porque al 8 % y 10 %, la frecuencia asociada con MWO se desplaza a valores mayores, como se observa en la parte imaginaria (Fig. 6.2 b).

Evaluaremos estos resultados usando el modelo teórico descrito en el capítulo 3, Fig. 3.14. Observamos un acuerdo cualitativo entre ambos en cuanto al comportamiento general arriba explicado. Sin embargo, con objeto de profundizar aún más intentaremos ajustar los resultados experimentales usando el modelo analítico

teórico. En primer lugar, usaremos dos variables de ajuste: el potencial zeta, ζ , y el tamaño de la partícula b , tal como hemos con el caso de suspensiones diluidas (capítulo 5).

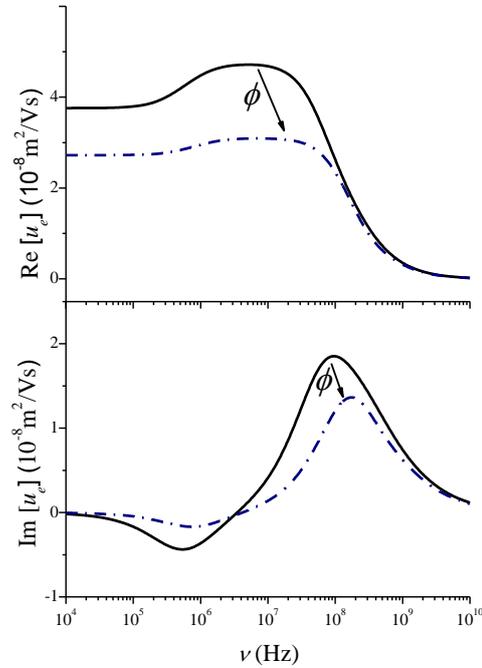


Figura 6.1: Predicción teórica de la parte real e imaginaria de la movilidad dinámica de suspensiones de partículas esféricas en función de la frecuencia del campo aplicado para $\phi = 2\%$ (línea sólida) y $\phi = 8\%$. (Ahualli y cols., 2006c).

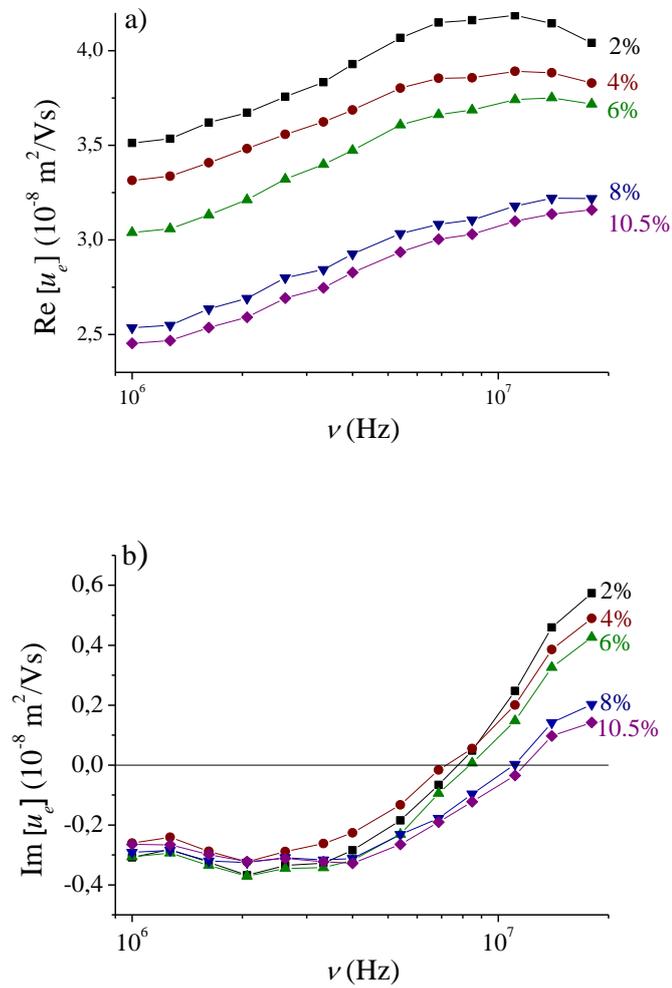


Figura 6.2: a) Parte real y b) parte imaginaria de la movilidad dinámica para suspensiones concentradas de gibbsita en función de la fracción de volumen. El valor del pH se ajustó a 6.8 y la concentración de KCl a 0.5mM.

En la Fig. 6.3 se representan tanto los datos experimentales como las predicciones teóricas para los dos parámetros libres indicados, que se han ajustado a los valores representados en la Fig. 6.2. Observamos que el ajuste es bastante razonable pero esto ha sido posible sólo porque el tamaño del semieje mayor se ha ajustado a valores decrecientes para suspensiones más concentradas (casi se reduce a la mitad). Sería más razonable suponer agregación o formación de estructuras a medida que aumenta el contenido de partículas en suspensión y no una disminución de 180 nm para el 2 % a 90 nm para el 10.5 %. Por lo tanto esto nos lleva a cuestionar la aplicabilidad del modelo a altas fracciones de volumen.

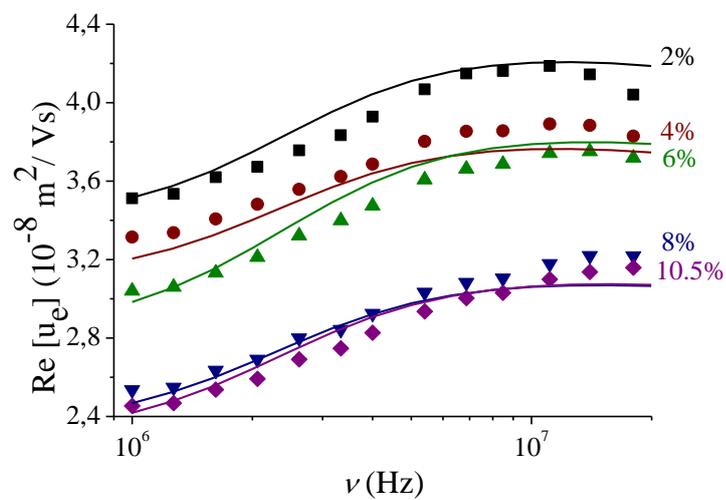


Figura 6.3: Datos experimentales de la movilidad dinámica (símbolos) y predicciones teóricas (líneas) usando como parámetros de ajuste el potencial zeta, ζ , y el semieje mayor, b , cuyos valores están representados en la Fig. 6.4.

Sabiendo que el tamaño del semieje mayor al menos debería permanecer constante al variar la fracción de volumen, ajustamos únicamente el potencial zeta, manteniendo el tamaño de la partícula constante. Tomamos este valor igual a 161.7 nm, que es aquel que ajusta los datos de relajación dieléctrica de la suspensión de gibbsita al 2%. Como se puede observar en la Fig. 6.4, los datos correspondientes a

sistemas más diluidos tienen un acuerdo aceptable con la teoría, que va empeorando con el aumento de la fracción de volumen.

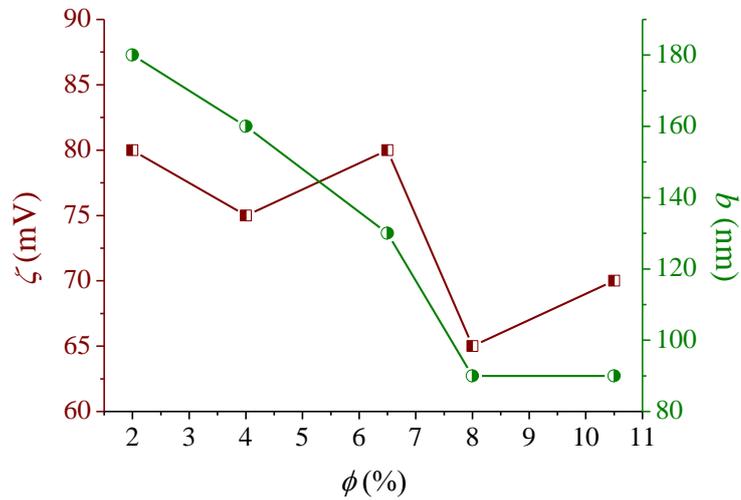


Figura 6.4: Parámetros de ajuste, potencial zeta, ζ , y tamaño del semieje mayor, b , usados en el modelo teórico.

El potencial zeta que se obtiene del ajuste (Fig. 6.6) fluctúa entre 80 mV (para el 2 %) y 65 mV (para el 10.5 %) que es razonable en el caso de sistemas concentrados donde se espera o bien que no varíe o que disminuya ligeramente por la proximidad de partículas vecinas a altas concentraciones.

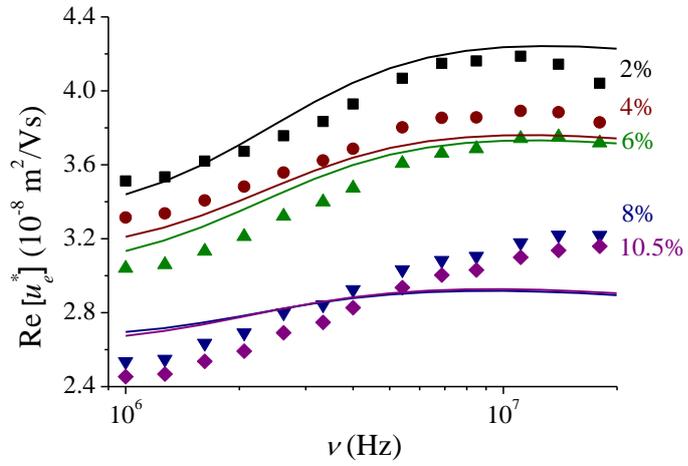


Figura 6.5: Datos experimentales de la movilidad dinámica (símbolos) y predicciones teóricas (líneas) usando como parámetro de ajuste el potencial zeta, ζ , cuyos valores están representados en la Fig. 6.6. El semieje mayor, b , se ha mantenido fijo en todos los casos e igual a 161.7nm.

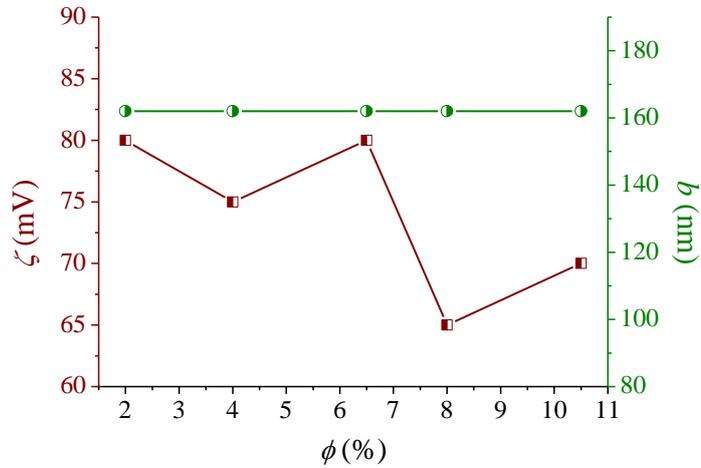


Figura 6.6: Valores del potencial zeta obtenido del ajuste del modelo teórico a los resultados experimentales.

6.3 Permitividad eléctrica de suspensiones concentradas

Simultáneamente a las determinaciones electroacústicas, se midió para cada suspensión la conductividad compleja a partir de la cual se obtiene la permitividad eléctrica. Conocemos las predicciones teóricas de su comportamiento para partículas esféricas (Fig. 6.7) y numerosos resultados experimentales que las confirman.

Las características generales deberían ser similares en el caso de partículas achatadas:

- ✓ La parte real de la permitividad a baja frecuencia crece con la fracción de volumen hasta un valor máximo (que depende del potencial zeta) a partir del cual decrece.
- ✓ La frecuencia de relajación sufre un fuerte incremento con la cantidad de sólido en suspensión.

El incremento inicial con ϕ se debe a los efectos acumulados de la polarización de la doble capa de todas las partículas. Cuando el valor de la fracción de volumen es considerable, por un lado, el efecto de las partículas vecinas reduce la polarización de la doble capa eléctrica, y por otro, hay un mayor número de partículas con permitividad más baja que la del medio. De este modo la permitividad comienza a decrecer. La misma idea explicada anteriormente para la movilidad dinámica, se aplica también en este caso: la longitud de difusión se ve reducida por las partículas vecinas y la frecuencia de relajación de la dispersión alfa aumenta con la fracción de volumen.

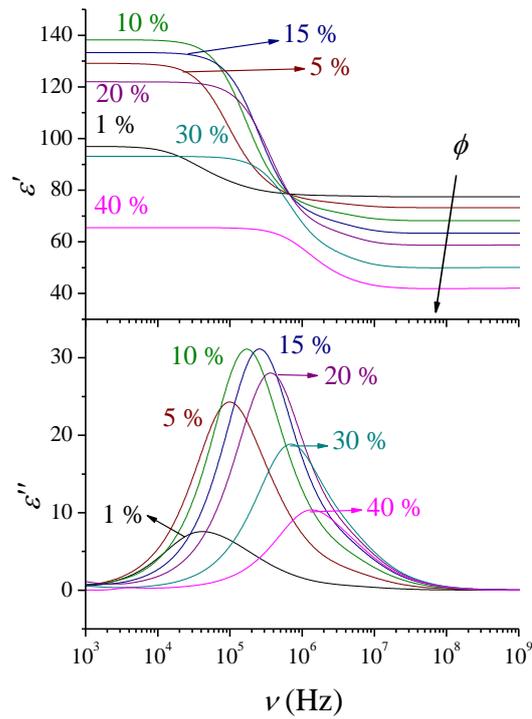


Figura 6.7: Predicción de la parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica de suspensiones de partículas esféricas (Radio: 100 nm, 1 mM de KCl, Potencial Zeta: 100 mV) a las fracciones de volumen indicadas. (Ahualli y cols., 2006c)

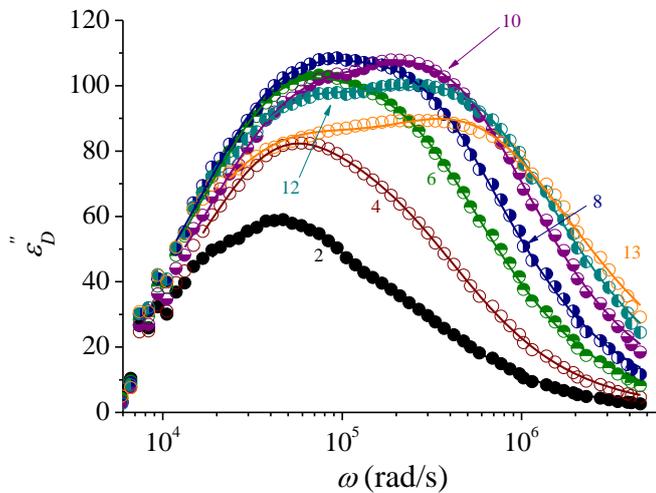


Figura 6.8: Derivada logarítmica de la parte real de la permitividad de suspensiones de gibbsita en función de la frecuencia, para los valores de ϕ indicados. Parámetros: Fuerza iónica KCl 0.5 mM, pH 6.8.

Analicemos los resultados obtenidos para diferentes concentraciones de partículas de gibbsita (Fig. 6.8). El sistema más diluido (2 %) presenta un pico ancho de relajación inercial, que según nuestra interpretación basada en la formación de estructuras, es el resultado de estructuras en forma de castillo de naipes formadas por la diferencia del signo entre cara y aristas y de partículas individuales que coexisten con las estructuras. Qué ocurre si aumentamos la fracción de volumen de partículas? La parte imaginaria de la permitividad (o su derivada logarítmica, en este caso) se separa en dos picos bien diferenciados, ambos centrados en una frecuencia que aumenta con ϕ , pero ambos de forma diferente, de tal manera que cuanto más concentrado es el sistema, mayor es la separación entre los picos.

Estos resultados, fruto de la simple observación también se pueden cuantificar ajustándolos a una distribución del tipo Cole-Cole (Ec. 4.12), tal y como hicimos para el caso de sistemas diluidos (Tabla 6.1). El comportamiento de los valores de $\mathcal{A}\varepsilon'(0)$ (Fig. 6.9a) y de la frecuencia característica ω_a (Fig. 6.9b), asumiendo

que la relajación es la superposición de otras dos correspondientes a una frecuencia característica alta, ω_h , y a otra baja, ω_l , presenta las características generales que antes habíamos descrito para partículas esféricas en suspensión. En ambas regiones el incremento dieléctrico $\Delta\varepsilon'(0)$ aumenta con la fracción de volumen, acorde con las predicciones teóricas del modelo para partículas achatadas (Fig.3.16). Sin embargo, el ritmo del crecimiento no es el mismo para ambas regiones pero eso puede deberse a que la carga responsables de ambas relajaciones no es la misma (ya hemos mencionado que el máximo depende del potencial zeta).

Tabla 6.1: Parámetros de mejor ajuste del espectro de radiación. Los sufijos “l” y “h” se refieren a las relajaciones de baja y alta frecuencia, respectivamente. $\Delta\varepsilon'_{l,h}(0)$: es la amplitud de la correspondiente relajación; $\omega_{\alpha,l,h}$ (rad/s): recíproca del tiempo característico de una distribución Cole-Cole (Ecs. 3.21, 3.32); $1-\alpha$: anchura de la distribución.

$\phi(\%)$	$\Delta\varepsilon'_l(0) \pm \delta\Delta\varepsilon'_l$	$\omega_{\alpha,l} \pm \delta\omega_{\alpha,l}$	$\Delta\varepsilon'_h(0) \pm \delta\Delta\varepsilon'_h$	$\omega_{\alpha,h} \pm \delta\omega_{\alpha,h}$	$1-\alpha$
2	111±2	36200±700	35±1.5	212600±10000	0.79
4	138.0±1.4	40600±500	79.0±1.4	214000±5000	0.79
6	163±1.8	41100±600	132±2	249000±5000	0.78
8	169±2	42000±800	162.0±2.3	285000±6000	0.77
10	161.5±1.6	47100±800	186±2	394000±6000	0.76
12	176.4±1.4	45000±2000	187±3	509000±11000	0.74
13	169.3±1.6	38700±17000	190±3	589000±15000	0.7

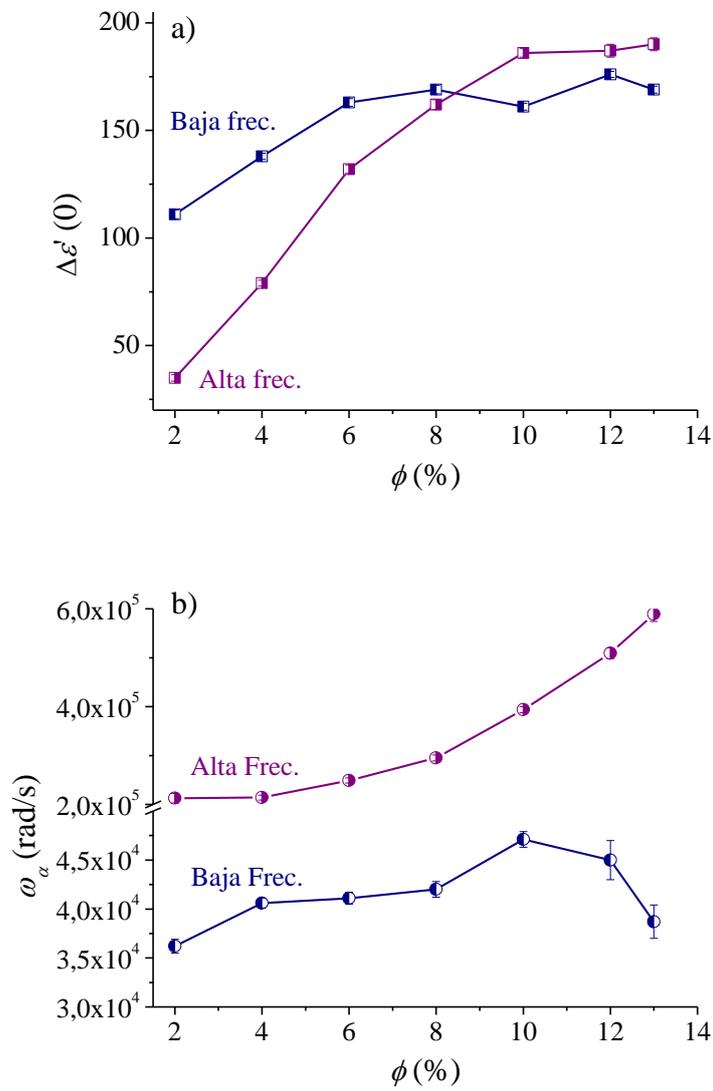


Figura 6.9: Valores de $\Delta\epsilon'_{l,h}(0)$ (a) y de las frecuencias características $\omega_{\alpha,l,h}$ (b) en función de la fracción de volumen de partículas de gibbsita en las regiones de alta y baja frecuencia.

La frecuencia característica (Fig. 6.9b) crece lentamente en la zona de baja frecuencia (e incluso decrece para las dos suspensiones más concentradas) y más drásticamente en la región de alta frecuencia. Esto nos lleva a confirmar nuestra hipótesis original: para este valor de pH, las partículas individuales coexisten con estructuras. A medida que concentramos las suspensiones esas estructuras se van modificando, posiblemente se forman agregados más compactos de forma tal que el comportamiento de la permitividad se vuelve más complejo. Asociamos la región de alta frecuencia a las partículas individuales y analizaremos sus resultados con el modelo teórico presentado en el capítulo 3.

Por lo tanto, usando el modelo teórico obtendremos los valores del potencial zeta, ζ , y tamaño, b , que mejor ajustan los datos experimentales correspondientes a la relajación de alta frecuencia. En la Fig. 6.10 representamos los valores de estos parámetros de ajuste. De forma similar a la movilidad dinámica, se encuentra que el potencial zeta crece con la fracción de volumen mientras el tamaño, decrece.

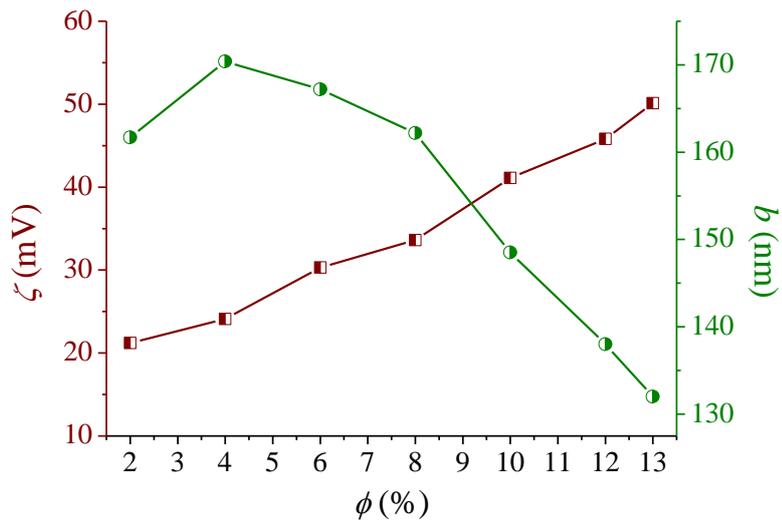


Figura 6.10: Parámetros de mejor ajuste: semieje mayor, b , y potencial zeta, ζ , en función de la fracción de volumen de partículas, ϕ , en suspensión.

Ya hemos reflexionado sobre lo contradictorio que sería obtener un tamaño decreciente con la cantidad de partículas suspendidas. Por lo tanto, también en este caso ajustaremos únicamente el potencial zeta para un tamaño fijo del semieje mayor e igual a:

- a) 125 nm, valor aproximado que obtuvimos en microscopia electrónica.
- b) 161.7 nm, valor obtenido para la suspensión diluida del 2%.

Con el primero de los tamaños, el potencial zeta para el caso más diluido es de 21.2 mV y con el segundo, 31.5 mV. Observemos el comportamiento de las predicciones teóricas para cada par de valores (b , ζ) representando la amplitud de relajación y la frecuencia característica, como en la Fig. 6.11, en función de la fracción de volumen.

Independientemente del tamaño usado, la teoría predice amplitudes de relajación mucho más pequeñas que las obtenidas experimentalmente aunque con la misma tendencia. La frecuencia de relajación, que depende más fuertemente del tamaño, presenta dos curvas diferentes pero con un crecimiento mucho más lento con ϕ que lo que se encuentra experimentalmente. Este comportamiento sugiere que el modelo predice resultados acordes a los experimentales a bajas fracciones de volumen y las discrepancias son mayores para ϕ elevadas.

Esta discrepancia entre teoría y experimento ya ha sido observada (Rica y cols., 2011). Se atribuye frecuentemente a que los modelos teóricos analíticos han introducido la corrección debida a la interacción entre partículas vecinas sólo en el caso de geometría esférica. Debemos entonces suponer que esa aproximación (Ec. 3.27) sigue siendo válida para el caso de geometría esférica. Ya vemos en la Fig. 6.11 que para valores moderados de fracción de volumen esto no se cumple. De este modo, y según lo que los resultados sugieren, se supone que la fracción de volumen que el modelo teórico necesita es mayor de la fracción de volumen real. Por ello en (Rica y cols., 2011) se ha introducido una suerte de corrección de la fracción de volumen con un nuevo parámetro llamado factor de forma, f , para corregir el efecto de la forma en la función de la fracción de volumen.

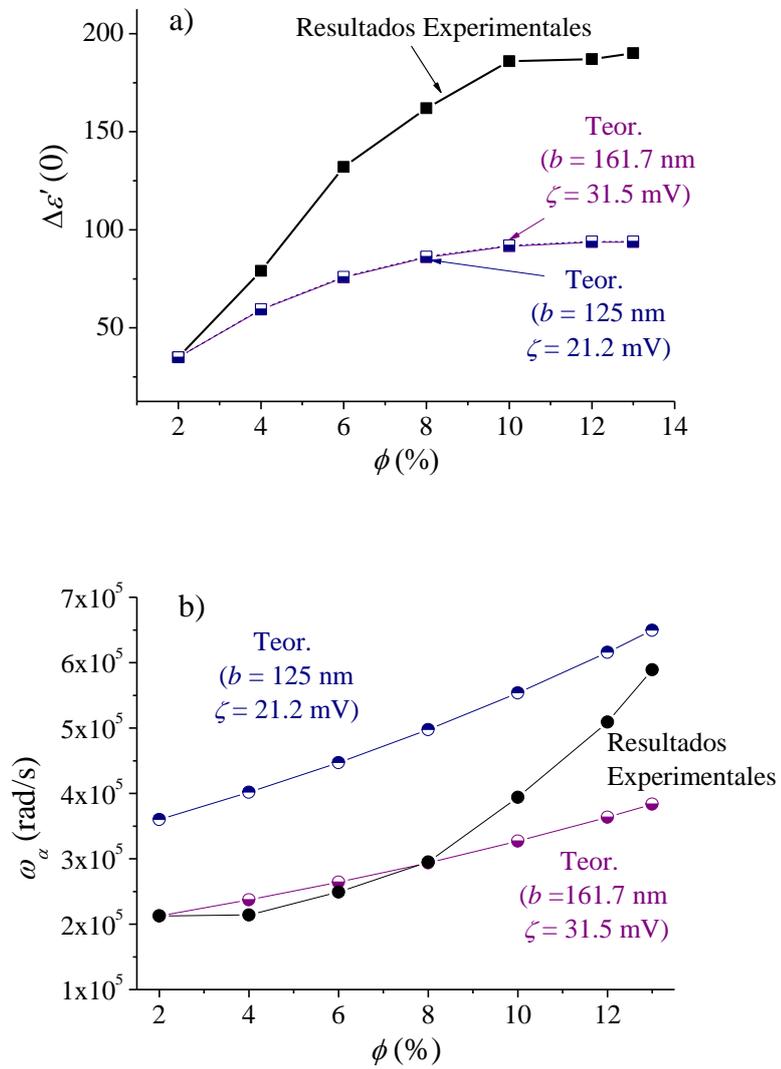


Figura 6.11: Amplitud de relajación (a) y frecuencia característica de la dispersión alfa (b) obtenidas a partir de los resultados experimentales (símbolos llenos) y del modelo teórico (símbolos semi-llenos) usando los valores de b y ζ indicados.

Definimos, así, una nueva fracción de volumen, ϕ' , que multiplica a la fracción de volumen experimental por el factor de forma, quedando la Ec. 3.30 de la forma:

$$\begin{aligned}\phi' &= f \cdot \phi \\ \Delta \varepsilon^i(0) &= \Delta \varepsilon_d^i(0) \left(1 + \frac{1}{(\phi^{1/3} - 1)^2} \right)^{-3/2} \\ \omega_\alpha^i &= \omega_{\alpha,d}^i \left(1 + \frac{1}{(\phi^{1/3} - 1)^2} \right)\end{aligned}\tag{6.1}$$

Usando un tamaño determinado se pueden calcular tanto el factor de forma (Fig 6.12a) como el potencial zeta (Fig 6.12b), si consideramos a ambos como parámetros libres en las ecuaciones del modelo modificadas por las Ecs. 6.1.

Se han usado tres valores diferentes para el semieje mayor aunque en el caso del más pequeño (correspondiente al determinado por microscopía) sólo se han podido ajustar los datos de las fracciones de volumen más elevadas. Para los otros dos tamaños usados se puede observar que no hay, a diferencia de los resultados encontrados en (Rica y cols., 2011), un único valor de f en todo el rango de ϕ usadas que se pueda usar como factor de corrección por el efecto de la forma de la partícula. A pesar de ello, hay cierta mejora en los resultados del potencial zeta (Fig 6.12b), que se mantiene prácticamente constante para todas las concentraciones de partículas.

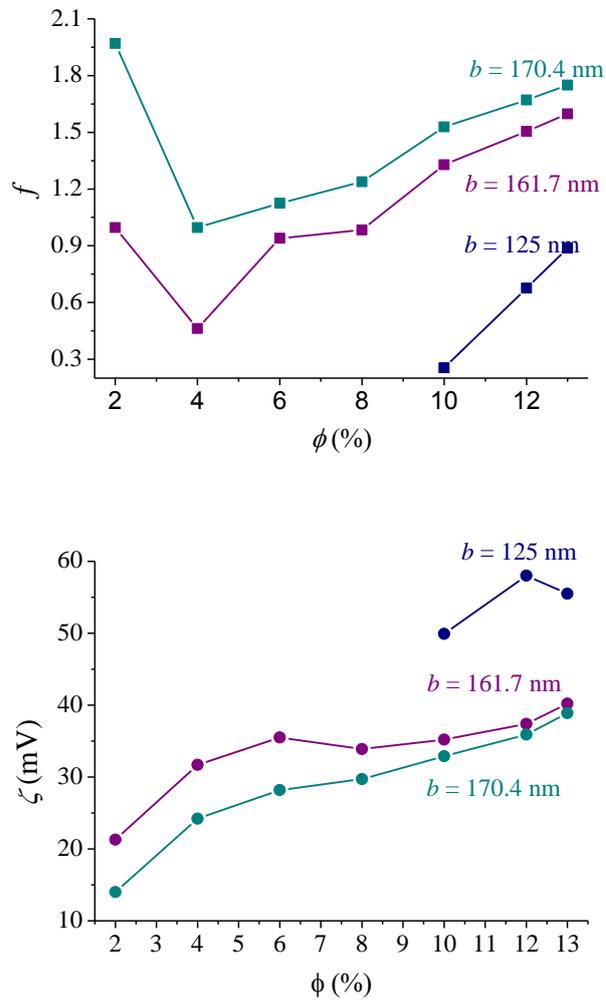


Figura 6.12: Factor de forma (arriba) y potencial zeta (abajo) obtenidos como parámetros que mejor ajustan las ecuaciones (Ec. 3.32) del modelo presentado en el capítulo 3 con la modificación dada por la Ec. 6.1. Se indica el valor fijo usado para el semeje mayor en cada caso.

6.4 Discusión de los resultados

Tanto para movilidad dinámica como para la permitividad eléctrica se observa que los resultados experimentales reproducen la tendencia predicha por la teoría pero que, a diferencia de los resultados para suspensiones diluidas, son incapaces de predecir un valor razonable para el potencial zeta. Como ambos modelos teóricos son aproximaciones analíticas de las ecuaciones que gobiernan el sistema, válidas bajo un cierto número de hipótesis, podemos atribuir las discrepancias a que algunas de ellas no se cumplen, muy especialmente la que supone que la doble capa no es delgada. Pero eso no sería coherente, ya que para sistemas diluidos han logrado un buen acuerdo con la experiencia y entre ambas técnicas. Creemos que el problema radica más bien en la dependencia analítica con la fracción de volumen.

Por ese motivo recordemos cómo es la relación entre la permitividad eléctrica y la movilidad dinámica y el contenido de sólidos en suspensión. En el caso de la relajación dieléctrica, se ha encontrado que la amplitud de relajación y la frecuencia característica son las correspondientes al caso diluido por un factor (Ec. 6.1) que depende de la fracción de volumen. Este término se ha obtenido para partículas esféricas y evidentemente, y a pesar de la corrección del factor de forma, no es suficiente para reproducir los datos experimentales obtenidos. Podríamos pensar que se debe a la diferencia de geometría pero también puede deberse a la simplificación de un fenómeno tan complejo como la interacción entre partículas. Aun en el caso de partículas esféricas puede haber diferencias entre los resultados con el término analítico propuesto y la resolución del problema en forma numérica (sin aproximaciones) usando el modelo de celda para sistemas concentrados. En la Fig. 6.13 se representa la dependencia de la frecuencia de relajación alfa con la fracción de volumen y la comparación entre los datos experimentales, las predicciones teóricas de la expresión analítica (Cap. 3) y las correspondiente a la solución numérica del problema, pero usando geometría esférica. Comprobamos cuán diferentes son las predicciones teóricas entre sí y cómo aquella frecuencia obtenida de la teoría sin aproximaciones analíticas parece que sigue la tendencia de los resultados experimentales.

En cuanto a la movilidad dinámica, el efecto de la inercia de la partícula según el modelo usado, está incluido en el término f_i^1 en la Ec. 2.25. Como vemos en la Ec. 3.26, ese término no incluye la fracción de volumen por lo que, según este modelo, la frecuencia inercial es independiente de la misma. En cambio, en la resolución del problema usando cálculo numérico, si bien válida para partículas esféricas, se observa que la frecuencia inercial crece con la concentración de sólidos. Esta diferencia se aprecia comparando las predicciones del modelo aproximado en la Fig. 3.15 con la del modelo sin aproximaciones en la Fig. 6.1 y creemos que es la principal causa de la pérdida del acuerdo entre teoría y experimento a ϕ alta.

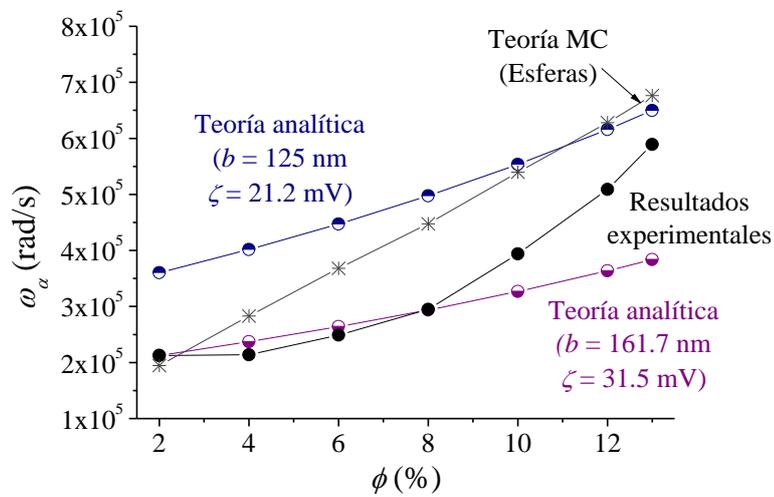


Figura 6.13: Resultados de la Fig. 6.11b incluyendo además las predicciones teóricas obtenidas resolviendo el problema con cálculo numérico y usando el modelo de celda (MC) para una partícula de radio 130 nm y $\zeta = 30$ mV.

Capítulo 7 – Conclusiones

Resumimos a continuación las aportaciones que creemos más relevantes del presente trabajo. Las dividimos en tres bloques: *i)* tratamiento teórico de la electrocinética de partículas esferoidales achatadas y consideración de las interacciones entre ellas, *ii)* estudio experimental de suspensiones diluidas de gibbsita y *iii)* investigación de suspensiones concentradas de gibbsita.

Respecto del tratamiento teórico de la electrocinética de suspensiones concentradas de partículas esferoidales achatadas, podemos destacar:

- ✘ Al igual que con partículas esféricas, el modelo electrocinético considerado para la movilidad dinámica presenta tres procesos de dispersión: la relajación alfa, relajación Maxwell-Wagner-O'KOnski (MWO) y relajación inercial, si bien su amplitud y frecuencia característica están determinados por la geometría de la partícula.
- ✘ Dos de esos procesos se encuentran también en la caracterización de la dispersión dieléctrica, en concreto alfa y MWO, si bien aparecen como solapados e indistinguibles. Esto es claramente diferente del caso de partículas alargadas, en los que ambos procesos están separados en el espectro. En nuestro caso, la cercanía de las frecuencias características se debe a que para cualquier orientación de la partícula la longitud de difusión es prácticamente la misma y está gobernada por el semieje mayor.
- ✘ Hemos modificado los modelos previamente desarrollados para suspensiones diluidas, para considerar interacciones entre partículas cuando las suspensiones son moderadamente concentradas, de modo que no se produce solapamiento de las dobles capas eléctricas de distintas partículas. En particular, estas modificaciones nos permiten evaluar cómo afecta la concentración de partículas al incremento dieléctrico y la frecuencia característica de la relajación alfa, y a la movilidad dinámica cuando la frecuencia del campo aplicado es mayor que la de la relajación alfa.

A partir de los experimentos de espectroscopía dieléctrica y movilidad dinámica en suspensiones diluidas de gibbsita, se puede concluir lo siguiente:

- ✘ La combinación de técnicas electrocinéticas (movilidad electroforética, movilidad dinámica y espectroscopía dieléctrica) puede proporcionar información in-situ sobre la microestructura de la suspensión en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica. Esto ha sido posible por la combinación de observaciones experimentales y modelos teóricos apropiados para geometría no esférica. A pesar de que están basados en hipótesis sencillas (la más importante, la suposición de doble capa delgada), los valores de potencial zeta y de tamaño medio son internamente coherentes.
- ✘ La condición pH=7 separa dos comportamientos diferentes: en medio ácido se observa una única relajación de la permitividad eléctrica mientras que en medio básico se encuentran dos. La existencia de una única relajación en algunos casos es coherente con las predicciones teóricas y sugiere que en condiciones de acidez es posible asociar esta relajación con la polarización de partículas individuales.
- ✘ Una vez identificada esta relajación, se pueden utilizar los modelos teóricos para extraer información de las partículas (tamaño y potencial zeta) a cualquier pH.
- ✘ La existencia a pH básico de una segunda relajación a frecuencia menor sugiere la formación de estructuras. Esto se confirma con el aumento de tamaño y la reducción de potencial superficial estimado a partir de medidas de movilidad dinámica.
- ✘ Las medidas electroacústicas realizadas (en el intervalo de frecuencias 1-18 MHz) permiten detectar las frecuencias características de la relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski y de la caída inercial.
- ✘ El efecto de la fuerza iónica es el mismo que se observa cuando se estudian suspensiones de esferas duras: el potencial zeta disminuye cuando aumentamos la fuerza iónica, debido a la compresión de la DCE, y la frecuencia característica de la relajación de MWO se incrementa debido al aumento de la conductividad del medio.

Finalmente, los resultados obtenidos con suspensiones concentradas de gibbsita se pueden resumir como sigue:

- ✘ El valor absoluto de la movilidad dinámica decrece al aumentar la concentración de partículas, tal y como se predice teóricamente. A pesar de lo limitado del espectro electroacústico accesible, uno de los modelos considerados en este trabajo describe apropiadamente este hecho.
- ✘ Se observa un aumento con la concentración de partículas de la frecuencia característica de la relajación inercial. Al estar ésta parcialmente solapada con la relajación MWO, dicho aumento produce un desplazamiento a frecuencias mayores del aumento de movilidad correspondiente a MWO.
- ✘ La fracción de volumen de sólidos tiene efectos muy notorios sobre la permitividad eléctrica de baja frecuencia de estas suspensiones. Los efectos observados indican claramente que se han alcanzado concentraciones tales que el solapamiento de las nubes de polarización de concentración es considerable.
- ✘ Las medidas de permitividad eléctrica revelan un comportamiento diferente para los dos procesos de relajación observados.
- ✘ El proceso de alta frecuencia aumenta en amplitud y frecuencia característica al aumentar la concentración de partículas, tal y como se predice teóricamente.
- ✘ El proceso de baja frecuencia aumenta en amplitud pero la frecuencia característica no se ve apenas modificada. Como consecuencia, al aumentar la fracción de volumen ambos procesos de relajación se separan en el espectro.
- ✘ Se realizó un ajuste de los modelos teóricos al proceso de relajación de alta frecuencia. De dicho ajuste se obtuvo un aumento del potencial zeta. Se ha propuesto una modificación del modelo teórico para tener en cuenta los efectos de forma sobre las interacciones entre partículas. Con esta modificación se obtiene un potencial zeta independiente de la fracción de volumen

Bibliografía

- Z.Adamczyk, P.Warszynski, "Role of electrostatic interactions in particle adsorption", *Advances in Colloid and Interface Science* **63** (1996) 41-149.
- F.Adekola, M. Fedoroff, H. Geckeis, T. Kupcik, G. Lefevre, J. Luetzenkirchen, M. Plaschke, T. Preocanin, T. Rabung, D. Schild, "Characterization of acid-base properties of two gibbsite samples in the context of literature results", *Journal of Colloid and Interface Science* **354** (2011) 306-317.
- S. Ahualli, F.J. Arroyo, F. Carrique, M.L. Jiménez, A. Delgado, IEEE, "Electroacoustic and dielectric dispersion of concentrated colloidal suspensions", *ICDL: 2005 IEEE International Conference on Dielectric Liquids* (2005) 49-52.
- S. Ahualli, A.V. Delgado, S.J. Miklavcic, L.R. White, "Dynamic electrophoretic mobility of concentrated dispersions of spherical colloidal particles. On the consistent use of the cell model", *Langmuir* **22** (2006a) 7041-7051.
- S. Ahualli, A.V. Delgado, C. Grosse, "A simple model of the high-frequency dynamic mobility in concentrated suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science* **301** (2006b) 660-667.
- S. Ahualli, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, F.J. Arroyo, F. Carrique, " Electroacoustic and dielectric dispersion of concentrated colloidal suspensions", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **13** (2006c) 657-663.
- S. Ahualli, "Propiedades electrocinéticas de suspensiones coloidales concentradas", Tesis Doctoral, *Universidad de Granada*, 2008.
- S. Ahualli, M.L. Jiménez, F. Carrique, A.V. Delgado, "AC Electrokinetics of Concentrated Suspensions of Soft Particles", *Langmuir* **25** (2009) 1986-1997.

- S. Ahualli, M. Ballauff, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, M. L. Jiménez, "Electrophoresis and dielectric dispersion of spherical polyelectrolyte brushes", *Langmuir* **28** (2012) 16372-16381.
- S.I. Ali, J.P.A. Heuts, B.S. Hawkett, A.M. van Herk, "Polymer encapsulated gibbsite nanoparticles: Efficient preparation of anisotropic composite latex particles by RAFT-based starved feed emulsion polymerization", *Langmuir* **25** (2009) 10523-10533.
- M.J. Aranda-Rascón, "Estudio del efecto del tamaño iónico en fenómenos electrocinéticos de suspensiones coloidales", Tesis Doctoral, *Universidad de Jaén*, 2010.
- F.J. Arroyo, F. Carrique, M.L. Jiménez-Olivares, A.V. Delgado, 2000, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions - II. Low-frequency dielectric dispersion", *Journal of Colloid and Interface Science* **229** (2000) 118-122.
- K. Asami, "Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy", *Progress in Polymer Science* **27** (2002) 1617-1659.
- H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier: Amsterdam, 1998.
- M.Z. Bazant, T.M. Squires, "Induced-charge electrokinetic phenomena: Theory and microfluidic applications", *Physical Review Letters* **92** (2004) 066101.
- M.Z. Bazant, K. Thornton, A. Ajdari, "Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems", *Physical Review E* **70** (2004) 021506.
- M.Z. Bazant, M.S. Kilic, B.D. Storey, A. Ajdari, "Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions", *Advances in Colloid and Interface Science* **152** (2009) 48-88.

- T. Bellini, F. Mantegazza, V. Degiorgio, R. Avallone, D.A. Saville, "Electric polarizability of polyelectrolytes: Maxwell-Wagner and electrokinetic relaxation", *Physical Review Letters* **82** (1999) 5160-5163.
- T. Bellini, F. Mantegazza, "Electric birefringence spectroscopy: A new electrokinetic technique", en A.V. Delgado, *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis* **106**, 401-441, Marcel Dekker: New York, 2002.
- I. Borukhov, "Charge renormalization of cylinders and spheres: Ion size effects", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **42** (2004) 3598-3615.
- A. Boymelgreen, G. Yossifon, "Observing electrokinetic Janus particle-channel wall interaction using microparticle image velocimetry", *Langmuir* **31** (2015) 8243-8250.
- P.J. Bruinsma, Y. Wang, X.S. Li, J. Liu, P.A. Smith, B. C. Bunker, "Rheological and solid-liquid separation properties of bimodal suspensions of colloidal gibbsite and boehmite", *Journal of Colloid and Interface Science* **192** (1997) 16-25.
- F. Carrique, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, "Effect of size polydispersity on the dielectric relaxation of colloidal suspensions: A numerical study in the frequency and time domains", *Journal of Colloid and Interface Science* **206** (1998) 569-576.
- F. Carrique, F. Arroyo, M.L. Jiménez, A. Delgado, "Dielectric response of concentrated colloidal suspensions", *Journal of Chemical Physics* **118** (2003) 1945-1956.
- F. Carrique, J. Cuquejo, F.J. Arroyo, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, "Influence of cell-model boundary conditions on the conductivity and electrophoretic mobility of concentrated suspensions", *Advances in Colloid and Interface Science* **118** (2005) 43-50.
- J.A. Champion, S. Mitragotri, "Role of target geometry in phagocytosis", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103** (2006) 4930-4934.

- J.A. Champion, Y.K. Katare, S. Mitragotri, "Making polymeric micro- and nanoparticles of complex shapes", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104** (2007) 11901-11904.
- C. Chassagne, D. Bedeaux, "The dielectric response of a colloidal spheroid", *Journal of Colloid and Interface Science* **326** (2008) 240-253.
- C. Chassagne, F. Mietta, J. C. Winterwerp, "Electrokinetic study of kaolinite suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science* **336** (2009) 352-359.
- C. Chassagne, "Dielectric response of a charged prolate spheroid in an electrolyte solution", *International Journal of Thermophysics* **34** (2013) 1239-1254.
- P.A. Cirkel, J.P.M. van der Ploeg, G.J.M. Koper, "Electrode effects in dielectric spectroscopy of colloidal suspensions", *Physica A* **235** (1997) 269-278.
- N. Daum, C. Tscheka, A. Neumeyer, M. Schneider, "Novel approaches for drug delivery systems in nanomedicine: effects of particle design and shape", *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology* **4** (2012) 52-65.
- A.V. Delgado, F.J. Arroyo, F. González-Caballero, V.N. Shilov, Y. Borkovskaya, "The effect of the concentration of dispersed particles on the mechanisms of low-frequency dielectric dispersion (LFDD) in colloidal suspensions", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **140**, (1998) 139-149.
- A.V. Delgado, F.J. Arroyo, "Electrokinetic phenomena and their experimental determination: An overview", en A.V. Delgado, *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis* **106**, 1-54, Marcel Dekker: New York, 2002.
- A.V. Delgado, *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis* **106**, Marcel Dekker: New York, 2002.
- A.V. Delgado, F. Carrique, M.L. Jiménez, S. Ahualli, F.J. Arroyo, S. Stoylov, M. Stoimenova, "Electrokinetics of Concentrated Colloidal Dispersions", *Molecular and Colloidal Electro-Optics*, **134**, (2007a) 149-191.

- A.V. Delgado, F. González-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema, "Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena", *Journal of Colloid and Interface Science* **309** (2007b) 194-224.
- A.V. Delgado, R.A. Rica, F.J. Arroyo, S. Ahualli, M.L. Jiménez, "AC Electrokinetics in Concentrated Suspensions", en P.Kralchevsky, *Colloid and Interface Chemistry for Nanotechnology*, 313-346, CRC Press: Boca Raton, 2014.
- A. Di Biasio, C. Cametti, "Effect of shape on the dielectric properties of biological cell suspensions", *Bioelectrochemistry* **71** (2007) 149-156.
- S.S. Dukhin, B.V. Derjaguin, *Surface and Colloid Science Vol. 7.*, Wiley: New York, 1974.
- S.S. Dukhin, V.N. Shilov, *Dielectric phenomena and the double layer in disperse systems and polyelectrolytes*, **192**, Jerusalem Keter Publishing: Jerusalem, 1974.
- S.S. Dukhin, V.N. Shilov, "Kinetic aspects of electrochemistry of disperse systems .2. induced dipole-moment and the nonequilibrium double-layer of a colloid particle", *Advances in Colloid and Interface Science* **13** (1980) 153-195.
- J.D.G. Duran, M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo, F. González-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions - I. Rheological properties and interparticle energy of interaction", *Journal of Colloid and Interface Science* **229** (2000) 107-117.
- O. Erol, M.M. Ramos-Tejada, H.I. Unal, A.V. Delgado, "Effect of surface properties on the electrorheological response of hematite/silicone oil dispersions", *Journal of Colloid and Interface Science* **392** (2013) 75-82.
- M. Espin, A.V. Delgado, L. Rejon, "Electrorheological properties of hematite/silicone oil suspensions under DC fields", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **125** (2005) 1-10.
- D.H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry: London, 1988.

- M. Fixman, "A macroion electrokinetics algorithm", *Journal of Chemical Physics* **124** (2006) 214506.
- H. Fricke, H.J. Curtis, "The dielectric properties of water-dielectric interphases", *Journal of Physical Chemistry* **41** (1937) 729-745.
- C.G. Galindo, "Fluidos magnéticos compuestos por partículas submicrométricas, ferri y paramagnéticas", Tesis Doctoral, *Universidad de Granada*, 2008.
- S.E. Gibb, R.J. Hunter, "Dynamic mobility of colloidal particles with thick double layers", *Journal of Colloid and Interface Science* **224** (2000) 99-111.
- A.M. Gómez-Ramírez, "Influencia de la naturaleza del líquido portador y de la forma de las partículas magnéticas sobre las propiedades de suspensiones magnetorreológicas.", Tesis Doctoral, *Universidad de Granada*, 2011.
- R. Gómez-Sotomayor, S. Ahualli, J.L. Viota, K. Rudzka, A.V. Delgado, "Iron/magnetite nanoparticles as magnetic delivery systems for antitumor drugs", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **15** (2015) 3507-3514.
- C. Grosse, V.N. Shilov, "Calculation of the static permittivity of suspensions from the stored energy", *Journal of Colloid and Interface Science* **193** (1997) 178-182.
- C. Grosse, S. Pedrosa, V.N. Shilov, "Calculation of the dielectric increment and characteristic time of the LFDD in colloidal suspensions of spheroidal particles", *Journal of Colloid and Interface Science* **220** (1999) 31-41.
- C. Grosse, A.V. Delgado, "Dielectric dispersion in aqueous colloidal systems", *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **15** (2010) 145-159.
- T. Hao, "Electrorheological suspensions", *Advances in Colloid and Interface Science* **97** (2002) 1-35.

- T. Hiemstra, J.C.M. Dewit, W.H. Vanriemsdijk, "Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides: A new approach II. Application to various important (hydr)oxides", *Journal of Colloid and Interface Science* **133** (1989) 105-117.
- A.D. Hollingsworth, D.A. Saville, "Dielectric spectroscopy and electrophoretic mobility measurements interpreted with the standard electrokinetic model", *Journal of Colloid and Interface Science* **272** (2004) 235-245.
- A. Hultgren, M. Tanase, C.S. Chen, G.J. Meyer, D.H. Reich, "Cell manipulation using magnetic nanowires", *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 7554-7556.
- R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science, Vol. I*, Clarendon Press: Oxford, 1987.
- R.J. Hunter, "Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **141** (1998) 37-66.
- G.R. Iglesias, W. Wachter, S. Ahualli, O. Glatter, "Interactions between large colloids and surfactants", *Soft Matter* **7** (2011) 4619-4622.
- M.L. Jiménez, F.J. Arroyo, J. van Turnhout, A.V. Delgado, "Analysis of the dielectric permittivity of suspensions by means of the logarithmic derivative of its real part", *Journal of Colloid and Interface Science* **249** (2002) 327-335.
- M.L. Jiménez, "Propiedades dieléctricas de suspensiones coloidales. Efecto de la geometría de la partícula.", Tesis Doctoral, *Universidad de Granada*, 2003.
- M.L. Jiménez, F.J. Arroyo, S. Ahualli, R. Rica, A.V. Delgado, "Electroacoustic characterization of bidisperse suspensions", *Croatica Chemica Acta* **80** (2007) 453-459.
- M.L. Jiménez, T. Bellini, "The electrokinetic behavior of charged non-spherical colloids", *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **15** (2010) 131-144.

- M.L. Jiménez, A.V. Delgado, S. Ahualli, M. Hoffmann, A. Witteman, M. Ballauff, "Giant permittivity and dynamic mobility observed for spherical polyelectrolyte brushes", *Soft Matter* **7** (2011) 3758-3762.
- M.L. Jiménez, A.V. Delgado, J. Lyklema, "Hydrolysis versus ion correlation models in electrokinetic charge inversion: establishing application ranges", *Langmuir* **28** (2012a) 6786-6793.
- M.L. Jiménez, L. Fornasari, F. Mantegazza, M.C.D. Mourad, T. Bellini, "Electric birefringence of bispersions of platelets", *Langmuir* **28** (2012b) 251-258.
- K. Kang, J.K.G. Dhont, "Electric-field induced transitions in suspensions of charged colloidal rods", *Soft Matter* **6** (2010) 273-286.
- D. Kleshchanok, A.V. Petukhov, P. Holmqvist, D.V. Byelov, H.N.W. Lekkerkerker, "Structures and phase behavior in mixtures of charged colloidal spheres and platelets", *Langmuir* **26** (2010) 13614-13621.
- C.K. Kumara, W.J. Ng, A. Bandara, R. Weerasooriya, "Nanogibbsite synthesis and characterization", *Journal of Colloid and Interface Science* **352** (2010) 252-258.
- L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Elsevier Butterworth-Heinemann: Oxford, 1984.
- C.J. Lawrence, S. Weinbaum, "The unsteady force on a body at low reynolds-number - the axisymmetric motion of a spheroid", *Journal of Fluid Mechanics* **189** (1988) 463-489.
- M. Loewenberg, R. W. O'Brien, "The dynamic mobility of nonspherical particles", *Journal of Colloid and Interface Science* **150** (1992) 158-168.
- M. Loewenberg, "Stokes resistance, added mass, and basset force for arbitrarily oriented, finite-length cylinders", *Physics of Fluids A-Fluid Dynamics* **5** (1993a) 765-767.

- M. Loewenberg, "The unsteady stokes resistance of arbitrarily oriented, finite-length cylinders", *Physics of Fluids A-Fluid Dynamics* **5** (1993b) 3004-3006.
- M. Loewenberg, "Unsteady electrophoretic motion of a nonspherical colloidal particle in an oscillating electric-field", *Journal of Fluid Mechanics* **278** (1994) 149-174.
- J.J. López-García, J. Horno, C. Grosse, "Influence of the finite size and effective permittivity of ions on the equilibrium double layer around colloidal particles in aqueous electrolyte solution", *Journal of Colloid and Interface Science* **428** (2014) 308-315.
- M.T. López-López, A. Gómez-Ramírez, L. Rodríguez-Arco, J.D.G. Durán, L. Iskakova, A. Zubarey, 2012, "Colloids on the frontier of ferrofluids. rheological properties", *Langmuir* **28** (2012) 6232-6245.
- J. López-Viota Gallardo, "Fluidos magnetorreológicos en medio acuoso", Tesis Doctoral, *Universidad de Granada*, 2006.
- J. López-Viota, S. Mandal, A.V. Delgado, J.L. Toca-Herrera, M. Moller, F. Zanuttin, M. Balestrino, S. Krol, "Electrophoretic characterization of gold nanoparticles functionalized with human serum albumin (HSA) and creatine", *Journal of Colloid and Interface Science* **332** (2009) 215-223.
- J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science. Vol. II.*, Academic Press: Londres, 1995.
- F. Mantegazza, M. Caggioni, M.L. Jiménez, T. Bellini, "Anomalous field-induced particle orientation in dilute mixtures of charged rod-like and spherical colloids", *Nature Physics* **1** (2005) 103-106.
- C.S. Mangelsdorf, L.R. White, 1992, "Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle in an oscillating electric-field", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **88** (1992) 3567-3581.
- J.C. Maxwell, *Electricity and Magnetism, Vol. I.*, Dover: New York, 1982.

- R.B. McKay, *Technological Applications of Dispersions*, Marcel Dekker: New York, 1994
- M. Medebach, C. Moitzi, N. Freiberger, O. Glatter, "Dynamic light scattering in turbid colloidal dispersions: A comparison between the modified flat-cell light-scattering instrument and 3D dynamic light-scattering instrument", *Journal of Colloid and Interface Science* **305** (2007) 88-93.
- H. Mills, S. Blackburn, "Rheological behaviour of gamma-alumina/boehmite pastes", *Chemical Engineering Research and Design*, **80**, (2002) 464-470.
- S. Mitragotri, J. Lahann, "Physical approaches to biomaterial design", *Nature Materials* **8** (2009) 15-23.
- M.C.D. Mourad, "Liquid crystal phases of colloidal platelets and their use as nanocomposite templates", Tesis Doctoral, *Universidad de Utrecht*, 2009.
- M.C.D. Mourad, D.V. Byelov, A.V. Petukhov, D.A.M. de Winter, A.J. Verkleij, H.N.W. Lekkerkerker, "Sol-Gel transitions and liquid crystal phase transitions in concentrated aqueous suspensions of colloidal gibbsite platelets", *Journal of Physical Chemistry B* **113** (2009a) 11604-11613.
- M.C.D. Mourad, A.A. Verhoeff, D.V. Byelov, A.V. Petukhov, H.N.W. Lekkerkerker, "Devitrification of the glassy state in suspensions of charged platelets", *Journal of Physics-Condensed Matter* **21** (2009b) 474218.
- R.W. O'Brien, L.R. White, "Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **74** (1978) 1607-1626.
- R.W. O'Brien, D.N. Ward, "The electrophoresis of a spheroid with a thin double-layer", *Journal of Colloid and Interface Science* **121** (1988) 402-413.
- R.W. O'Brien, A. Jones, W.N. Rowlands, "A new formula for the dynamic mobility in a concentrated colloid", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **218** (2003) 89-101.

- C.T. O'Konski, "Electric properties of macromolecules. V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes", *Journal of Physical Chemistry* **64** (1960) 605-619.
- S. Parveen, R. Misra, S.K. Sahoo, "Nanoparticles: a boon to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging", *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine* **8** (2012) 147-166.
- M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo, R. Perea, J.D.G. Durán, "Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation", *Journal of Colloid and Interface Science* **235** (2001a) 251-259.
- M.M. Ramos-Tejada, J. de Vicente, A. Ontiveros, J.D.G. Durán, "Effect of humic acid adsorption on the rheological properties of sodium montmorillonite suspensions", *Journal of Rheology* **45** (2001b) 1159-1172.
- M.M. Ramos-Tejada, A. Ontiveros, R. Plaza, A. Delgado, J.D.G. Durán, "A rheological approach to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions", *Rheologica Acta* **42** (2003a) 148-157.
- M.M. Ramos-Tejada, A. Ontiveros, J.L. Viota, J.D.G. Durán, "Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science* **268** (2003b) 85-95.
- M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, "Negative Electrorheological Behavior in Suspensions of Inorganic Particles", *Langmuir* **26** (2010) 16833-16840.
- M.M. Ramos-Tejada, J.L. Viota, K. Rudzka, A.V. Delgado, "Preparation of multifunctionalized Fe₃O₄/Au nanoparticles for medical purposes", *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* **128** (2015) 1-7.
- R.A. Rica, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, "Dynamic mobility of rodlike goethite particles", *Langmuir* **25** (2009) 10587-10594.

- R.A. Rica, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, "Electric permittivity of concentrated suspensions of elongated goethite particles", *Journal of Colloid and Interface Science* **343** (2010) 564-573.
- R.A. Rica, "Electrocinética de suspensiones concentradas de nanopartículas esféricas", Tesis Doctoral, *Universidad de Granada*, 2011.
- R.A. Rica, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, "Effect of the volume fraction of solids on the concentration polarization around spheroidal hematite particles", *Soft Matter* **7** (2011) 3286-3289.
- R.A. Rica, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, "Electrokinetics of concentrated suspensions of spheroidal hematite nanoparticles", *Soft Matter* **8** (2012) 3596-3607.
- L. Rodríguez-Arco, M.T. López-López, A.Y. Zubarev, K. Gdula, J.D.G. Durán, "Inverse magnetorheological fluids", *Soft Matter* **10** (2014) 6256-6265.
- J.P. Rolland, B.W. Maynor, L.E. Euliss, A.E. Exner, G.M. Denison, J.M. DeSimone, "Direct fabrication and harvesting of monodisperse, shape-specific nanobiomaterials", *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 10096-10100.
- H. Schwan., "Determination of biological impedances", *Physical Technics in Biological Research, Vol. 6*, 323-407, Academic Press: New York, 1963.
- A.I. Shalun, R.M. Guijt, M.C. Breadmore, "Electrokinetic Size and Mobility Traps for On-site Therapeutic Drug Monitoring", *Angewandte Chemie-International Edition* **54** (2015) 7359-7362.
- S. Shen, P.S. Chow, F. Chen, S. Feng, R.B.H. Tan, "Synthesis of submicron gibbsite platelets by organic-free hydrothermal crystallization process", *Journal of Crystal Growth* **292** (2006) 136-142.
- V.N. Shilov, Y.B. Borkovskaja, *Molecular and Colloidal Electro-optics*, **134**, Taylor and Francis: Londres, 2007.

- V.N. Shilov, Y.B. Borkovskaja, S.N. Budankova, "Thin double layer theory of the wide-frequency range dispersion of the polarizability of nonconducting spheroidal particles", en SP. Stoylov, *Molecular and Colloidal Electro-Optics*, **134**, 39-57, Taylor and Francis: Londres, 2007.
- V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. González-Caballero, J. Horno, J.J. López-García, C. Grosse, "Polarization of the electrical double layer. Time evolution after application of an electric field", *Journal of Colloid and Interface Science* **232** (2010) 141-148.
- T.F. Tadros, "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions", *Advances in Colloid and Interface Science* **68** (1996) 97-200.
- J. Temuujin, K.J.D. MacKenzie, M. Schmucker, H. Schneider, J. McManus, S. Wimperis, "Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite)", *Journal of the European Ceramic Society* **20** (2000) 413-421.
- A. Thilagam, K. Kaplun, J. Li, A.R. Gerson, "Interaction of gibbsite with oleic acid: Surface energetics and modelling", *International Journal of Mineral Processing* **104** (2012) 24-30.
- M.C. Tirado, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, C. Grosse, "Measurement of the low-frequency dielectric properties of colloidal suspensions: Comparison between different methods", *Journal of Colloid and Interface Science* **227** (2000) 141-146.
- S. Tomic, T. Vuletic, D.B. Sanja, R. Podgornik, S. Krca, D. Ivankovic, L. Griparic, "Screening and fundamental length scales in semidilute Na-DNA aqueous solutions", *Physical Review Letters* **97** (2006) 098303.
- J.M. Valverde, M.A.S. Quintanilla, M.J. Espin, "Effects of particle size and field orientation on the yield stress of magnetostabilized fluidized beds", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **51** (2012) 8134-8140.

- D. van der Beek, H.N.W. Lekkerkerker, "Nematic ordering vs. gelation in suspensions of charged platelets", *Europhysics Letters* **61** (2003) 702-707.
- D. van der Beek, H.N.W. Lekkerkerker, "Liquid crystal phases of charged colloidal platelets", *Langmuir* **20** (2004) 8582-8586.
- F.M. van der Kooij, H.N.W. Lekkerkerker, "Formation of nematic liquid crystals in suspensions of hard colloidal platelets", *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998) 7829-7832.
- F.M. van der Kooij, K. Kassapidou, H.N.W. Lekkerkerker, "Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles", *Nature* **406** (2000) 868-871.
- F.M. van der Kooij, E.S. Boek, A.P. Philipse, "Rheology of dilute suspensions of hard platelike colloids", *Journal of Colloid and Interface Science* **235** (2001) 344-349.
- H. van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1977.
- C. Vonk, S.M. Oversteegen, J. Wijnhoven, "Synthesis of fluorescent silica-coated gibbsite platelets", *Journal of Colloid and Interface Science* **287** (2005) 521-525.
- K.W. Wagner, "Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vortellungen", *Arch. Electrotech.* **2** (1914) 371-387.
- Y.C. Wang, A.L. Stevens, J.Y. Han, "Million-fold preconcentration of proteins and peptides by nanofluidic filter", *Analytical Chemistry* **77** (2005) 4293-4299.
- A.M. Wierenga, T.A.J. Lenstra, A.P. Philipse, "Aqueous dispersions of colloidal gibbsite platelets: synthesis, characterisation and intrinsic viscosity measurements", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **134** (1998) 359-371.

-
- J.E.G.J. Wijnhoven, "Seeded growth of monodisperse gibbsite platelets to adjustable sizes", *Journal of Colloid and Interface Science* **292** (2005) 403-409.
- J.E.G.J. Wijnhoven, D.D. van't Zand, D. van der Beek, H.N.W. Lekkerkerker, "Sedimentation and phase transitions of colloidal gibbsite platelets", *Langmuir* **21** (2005) 10422-10427.
- H.Y. Zhao, S. Liu, J. He, C.C. Pan, H.Li, Z.Y. Zhou, Y. Ding, D. Huo, Y. Hu, "Synthesis and application of strawberry-like Fe₃O₄-Au nanoparticles as CT-MR dual-modality contrast agents in accurate detection of the progressive liver disease", *Biomaterials* **51** (2015) 194-207.