

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



**FLUIDOS MAGNÉTICOS COMPUESTOS POR
PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS FERRI Y
PARAMAGNÉTICAS**

TESIS DOCTORAL

CECILIA GALINDO GONZÁLEZ
Marzo 2008

D. Juan de Dios García López-Durán y D. Gerardo Pardo Sánchez, Profesor Titular y Catedrático, respectivamente, del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada,

CERTIFICAN:

Que el trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria, titulado:

**FLUIDOS MAGNÉTICOS COMPUESTOS POR PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS FERRI Y
PARAMAGNÉTICAS**

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, así como durante su estancia en el Departamento de Ciencia de materiales de la Universidad de Cambridge por la Licenciada Dña. Cecilia Galindo González, y constituye su Tesis Doctoral.

Con esta fecha autorizamos su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Granada.

Granada, 2 de Marzo de 2008.

Fdo.: Juan de Dios García López-Durán

Fdo. Gerardo Pardo Sánchez

La doctoranda,

Fdo. Cecilia Galindo González

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Antecedentes y justificación.....	9
1.2. Objetivos.....	13
1.3. Plan de trabajo.....	14
2. OBTENCIÓN Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PARTÍCULAS DE ARCILLA Y MAGNETITA Y DE LAS PARTÍCULAS COMPUESTAS DE ARCILLA-MAGNETITA. PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y TERMODINÁMICAS INTERFACIALES.....	17
2.1. Obtención de montmorillonita homoiónica.....	18
2.2. Morfología de las partículas de montmorillonita sódica.....	20
2.3. Síntesis de magnetita nanométrica.....	21
2.4. Propiedades físicas de las partículas de magnetita.....	22
2.5. Movilidad electroforética y potencial ζ de suspensiones de arcilla y de magnetita.....	25
2.6. Movilidad electroforética de las suspensiones mezcla de magnetita y arcilla.....	28
APÉNDICE 2.I. LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA Y FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS.....	32
2.I.1. La doble capa eléctrica.....	32
2.I.2. Fenómenos electrocinéticos. Potencial ζ.....	39
2.I.3. Electroforesis.....	39

3. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS DE ARCILLA RECUBIERTAS DE MAGNETITA...	43
3.1. Tomografía electrónica.....	44
3.2. Métodos experimentales.....	48
3.2.1. Microscopía electrónica.....	48
3.2.2. Tomografía electrónica.....	49
3.3. Resultados: Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional.....	50
3.4. Resultados: Tomografía electrónica.....	57
4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS PARTÍCULAS COMPUESTAS.....	63
4.1. Holografía electrónica.....	64
4.2. Diagramas de curvas de inversión de primer orden (FORC).....	74
4.3. Métodos experimentales.....	75
4.3.1. Holografía electrónica.....	75
4.3.2. Susceptibilidad magnética y diagramas FORC.....	76
4.4. Resultados: Holografía electrónica.....	77
4.4.1. Resultados para la muestra 1:3.....	77
4.4.2. Resultados para la muestra 3:1.....	89
4.5. Resultados: Susceptibilidad magnética.....	91
4.6. Resultados: Ciclo de histéresis y FORCs.....	93
4.7. Resultados: Interacciones magnetostáticas.....	96
5. ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES.....	99
5.1. Energía de interacción entre partículas coloidales en suspensión.....	100
5.1.1. Interacciones coloidales.....	100
5.1.2. Termodinámica de superficies.....	101

5.1.3. Determinación de la energía libre superficial.....	106
5.1.4. Energía de interacción entre partículas de magnetita.....	107
5.1.5. Energía de interacción entre partículas de magnetita y arcilla.....	109
5.1.6. Energía de interacción entre partículas mixtas arcilla-magnetita..	110
5.2. Métodos experimentales.....	112
5.2.1. Medida del ángulo de contacto.....	112
5.2.2. Suspensiones diluidas.....	112
5.2.3. Suspensiones concentradas.....	114
5.3. Resultados: Suspensiones diluidas.....	116
5.3.1. Energía libre superficial.....	116
5.3.2. Estabilidad de las suspensiones diluidas en ausencia de campo magnético externo.....	117
5.3.3. Estabilidad de las suspensiones diluidas en presencia de campo magnético externo.....	123
5.4. Resultados: Suspensiones concentradas.....	131
6. REOLOGÍA DE SUSPENSIONES ARCILLA-MAGNETITA.....	141
6.1. Métodos experimentales.....	142
6.2. Resultados: Medidas en estado estacionario. Esfuerzo umbral.....	145
6.3. Resultados: Medidas en estado estacionario. Viscosidad en régimen de flujo.....	156
6.4. Resultados: Oscilometría.....	159
7. CONCLUSIONES.....	165

8. SUMMARY AND CONCLUSIONS.....	169
8.1. Preparation and physical properties of magnetite and clay particles and of the clay-magnetite composites.....	173
8.2. Morfology of the clay-magnetite composite particles.....	180
8.2.1. Conventional transmission electron microscopy (CTEM) results..	180
8.2.2. Electron Tomography.....	184
8.3. Magnetic properties of the magnetite covered clay particles.....	186
8.3.1. Electron Holography.....	186
8.3.2. Magnetic susceptibility.....	191
8.3.3. Hysteresis loops and FORCs.....	193
8.4. Stability of dilute and concentrated suspensions of magnetite covered clay particles.....	195
8.4.1. Stability of diluted suspensions.....	195
8.4.2. Stability of concentrated suspensions.....	201
8.5. Study of the magnetorheological behaviour of the suspensions.....	208
8.6. Conclusions.....	218
BIBLIOGRAFÍA.....	221

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La presente Tesis Doctoral describe el trabajo de investigación sobre fluidos magnéticos compuestos por partículas mixtas de arcilla-magnetita llevado a cabo en el Grupo de Interfases y Sistemas Coloidales, perteneciente al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada. También se incluye la investigación realizada durante la estancia en el Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Cambridge.

1.1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

Los fluidos magnéticos son suspensiones de partículas ferro- o ferrimagnéticas dispersas en un fluido portador que puede ser o no acuoso. Dependiendo del tamaño de las partículas que constituyen el fluido se puede realizar la siguiente clasificación:

- Fluidos magnetorreológicos: las partículas ferro- o ferrimagnéticas que constituyen la suspensión son de tamaño micrométrico. Debido a su tamaño son partículas multidominio magnético, es decir, están divididas en diferentes dominios magnéticos. En ausencia de campo magnético, los momentos dipolares magnéticos de cada uno de los dominios se encuentran orientados aleatoriamente. Por este motivo, el momento dipolar neto de la partícula en ausencia de campo externo es nulo. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético externo, todos los momentos dipolares tienden a orientarse en la

dirección y sentido del campo. Entonces, la partícula adquiere un momento dipolar neto distinto de cero.

- Ferrofluidos: las partículas que componen el fluido son nanopartículas de un material ferro- o ferrimagnético que, por su pequeño tamaño, son monodominios magnéticos. Esto quiere decir que la partícula posee un momento dipolar neto distinto de cero, que se puede orientar en la dirección y sentido del campo magnético externo aplicado. Cuando las partículas monodominio tienen diámetros menores de aproximadamente 30 nm presentan un comportamiento superparamagnético, aunque el límite de tamaño de partícula para que se dé este comportamiento depende del material del que estén compuestas. La característica principal de las partículas superparamagnéticas reside en que su momento dipolar permanece orientado aleatoriamente en ausencia de campo magnético ya que, debido a su tamaño, la agitación térmica a temperatura ambiente supera a la energía magnética. Por este motivo, las partículas superparamagnéticas no poseen remanencia magnética ni campo coercitivo, es decir, no presentan ciclo de histéresis. En consecuencia, cuando se retira el campo magnético aplicado sobre un ferrofluido, los dipolos de las distintas partículas se orientan aleatoriamente en el seno del fluido y la magnetización remanente será nula.

La característica principal que presentan los fluidos magnéticos consiste en la posibilidad de controlar y cambiar sus propiedades de flujo (reológicas) mediante la aplicación de campos magnéticos externos. En el caso de los fluidos magnetorreológicos, el fluido experimenta una transición desde el comportamiento reológico típico de un líquido newtoniano, cuando no hay campo aplicado, al de un fluido viscoelástico bajo la acción de campos magnéticos externos. En esta transición, las magnitudes que caracterizan el comportamiento reológico de la suspensión (esfuerzo umbral, viscosidad, módulos viscoelásticos) pueden cambiar hasta en varios órdenes de magnitud por aplicación del campo. Esta transición se conoce como efecto

magnetorreológico (MR) [Ginder, 1996; Phulé y Ginder 1998] y es debida a la formación de estructuras mesoscópicas por atracción magnética entre los dipolos inducidos por el campo en las partículas que constituyen la suspensión.

El hecho de que se puedan controlar las propiedades de flujo de estos materiales hace que sus aplicaciones tecnológicas sean muy variadas. Estas van desde el área de la ingeniería (sistemas de amortiguación de vibraciones o de impactos, control sísmico, pulido de grandes lentes ópticas) al de la biomedicina (implantes, obtención de imágenes por resonancia magnética, transporte y liberación controlada de fármacos) [Alexiou y cols., 2002; Arias y cols., 2005; Charles, 2002; Durán y cols., 2006; Durán y cols., 2008; Ginder, 1998; Gómez-Lopera y cols., 2006; Phulé, 1998]. Se requiere, sin embargo, que los fluidos adecuados para estas aplicaciones tengan un comportamiento newtoniano en ausencia de campo y una gran estabilidad frente procesos de agregación y sedimentación gravitatoria. Este último requisito no es fácil de conseguir habitualmente, debido a la elevada densidad que poseen las partículas magnéticas en relación al medio de dispersión [Ginder, 1996]. La utilización de partículas de menor tamaño o de líquidos portadores con elevada viscosidad podría ayudar a disminuir la velocidad de sedimentación, pero en estos casos la intensidad del efecto magnetorreológico puede reducirse en gran medida. Es, por tanto, necesario alcanzar un compromiso entre estabilidad e intensidad del efecto MR que variará según las prestaciones deseadas en cada aplicación. Algunos métodos para mejorar la estabilidad son:

- 1) Adición de agentes tixotrópicos espesantes [Volkova, 1988; Volkova y cols., 2000].
- 2) Uso de líquidos portadores viscoplásticos [Rankin y cols., 1999].
- 3) Utilización de emulsiones agua-aceite como fase continua [Park y cols., 2001].
- 4) Estabilización mediante repulsión estérica [Rosensweig, 1985].

-
- 5) Dispersión de micropartículas magnéticas en ferrofluidos concentrados [López-López y cols., 2005; López-López y cols., 2006; Viota y cols., 2007].

Pese a sus potenciales aplicaciones tecnológicas, se ha prestado menor atención a los FMR en medios polares [Phulé y Ginder, 1998] y a los posibles mecanismos de estabilización frente a la sedimentación o agregación en medios líquidos acuosos que poseen baja viscosidad. Sin embargo, el reto de evitar la sedimentación de partículas coloidales de alta densidad en medio acuoso ha sido abordado en diferentes sistemas, como por ejemplo en suspensiones de materiales cerámicos o en suspensiones farmacéuticas [González-Caballero y Durán, 2000; Pugh y cols., 1994], por lo que es posible partir de la experiencia previa en dichos sistemas para conseguir estabilidad coloidal en suspensiones concentradas de partículas magnetizables.

El objetivo principal de este trabajo consiste en la preparación y caracterización de un nuevo fluido magnetorreológico constituido por suspensiones acuosas de partículas compuestas por un núcleo paramagnético de arcilla recubierto por nanopartículas de magnetita.

Las partículas de arcilla tienen una densidad mucho menor que la de las partículas magnéticas utilizadas en la preparación de fluidos magnéticos. Por este motivo, las partículas compuestas por arcilla y magnetita tendrán una densidad media mucho menor que las partículas magnéticas individuales y, además, la densidad media se puede modificar cambiando la proporción de los dos tipos de partículas. Por otra parte, las partículas de arcilla pueden formar suspensiones acuosas muy estables debido a su capacidad para formar geles [Durán y cols., 2000]. Todo ello permite esperar que la estabilidad de las suspensiones de partículas mixtas arcilla-magnetita será mejor que la de los fluidos magnéticos convencionales.

Además de una mejora en la estabilidad de las suspensiones, se espera que las suspensiones preparadas con estas partículas compuestas posean una respuesta magnetorreológica suficientemente intensa, que dependerá de la proporción entre magnetita y arcilla en las partículas compuestas.

1.2. OBJETIVOS

Los objetivos concretos planteados en este trabajo son:

- Sintetizar partículas de magnetita de tamaño nanométrico.
- Obtener partículas de arcilla de forma laminar y tamaño micrométrico.
- Estudiar las propiedades físicas relevantes (forma, tamaño, superficie específica, estructura cristalina, propiedades magnéticas) de las partículas de magnetita y arcilla obtenidas.
- Preparar suspensiones de partículas compuestas arcilla-magnetita en las que las nanopartículas de magnetita se encuentren adheridas a la superficie de las partículas de arcilla.
- Analizar las propiedades eléctricas interfaciales de las partículas compuestas para comprobar la eficacia del recubrimiento.
- Estudiar la morfología de las partículas compuestas arcilla-magnetita utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión.
- Analizar las propiedades magnéticas de las partículas mixtas mediante diferentes técnicas.
- Examinar la sedimentación de las partículas compuestas tanto en suspensiones diluidas como en concentradas.
- Analizar los resultados obtenidos en sedimentación teniendo en cuenta la intensidad de la energía de interacción entre partículas coloidales en suspensión.
- Estudiar el comportamiento magnetorreológico de las suspensiones.

1.3. PLAN DE TRABAJO

El plan de trabajo y los contenidos de la presente memoria se han organizado de la siguiente manera. Primero (Capítulo 2) se describen los procedimientos empleados para la obtención de partículas de arcilla (montmorillonita sódica homioiónica) y de nanopartículas de magnetita, necesarias para preparar las partículas compuestas, y se lleva a cabo una caracterización física de las mismas. A continuación, el estudio de las propiedades electrocinéticas de ambos tipos de partículas permite seleccionar las condiciones necesarias para que se produzca la adhesión de las nanopartículas de magnetita sobre la superficie de las de arcilla. Posteriormente, el análisis de las propiedades electrocinéticas de las partículas compuestas arcilla-magnetita permite comprobar de modo indirecto la efectividad del recubrimiento.

Los dos capítulos siguientes (Capítulos 3 y 4) describen el trabajo llevado a cabo durante la estancia en el Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Cambridge bajo la supervisión del Dr. Dunin-Borkowski. En el primero de ellos, se incluye un estudio detallado de la morfología de las partículas de arcilla recubiertas de magnetita. Para ello, se utilizan diversas técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución, como son las medidas convencionales de TEM (CTEM). También se utiliza un método más reciente para el estudio de estructuras en tres dimensiones: la tomografía electrónica. Estas técnicas permiten determinar el tamaño, la distribución espacial y la morfología de las partículas que constituyen el material.

En el segundo de los capítulos dedicados al trabajo realizado en la Universidad de Cambridge, se lleva a cabo una detallada caracterización de las propiedades magnéticas de las partículas compuestas. En particular, se estudia la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, los ciclos de histéresis a baja temperatura y a

temperatura ambiente y los diagramas de curvas de inversión de primer orden (FORC) de las partículas de arcilla-magnetita. Estos resultados se complementan con la técnica TEM denominada holografía electrónica extra-axial. Esta técnica permite obtener información cuantitativa sobre los campos magnéticos y eléctricos en materiales con una resolución espacial que puede llegar hasta la escala nanométrica. El conocimiento de las propiedades magnéticas de las partículas resulta una herramienta muy útil para explicar las propiedades de las suspensiones de partículas mixtas arcilla-magnetita debido a las diferencias que existen entre estas partículas y las utilizadas habitualmente en la preparación de fluidos magnetorreológicos convencionales.

El siguiente capítulo (Capítulo 5) se dedica al estudio de la sedimentación de suspensiones diluidas y concentradas de partículas de arcilla recubiertas de magnetita. El estudio de la sedimentación en suspensiones diluidas se lleva a cabo utilizando métodos ópticos, en particular, medidas de absorbancia óptica en función del tiempo. Para el análisis de la sedimentación en suspensiones concentradas, dado que los métodos ópticos no se pueden utilizar en suspensiones que son opacas, se hace uso de una nueva técnica desarrollada en nuestro grupo de investigación basada en fenómenos de inducción electromagnética. Los resultados obtenidos a partir de las medidas de estabilidad en suspensiones concentradas y diluidas se analizan considerando la energía de interacción entre partículas coloidales (teoría DLVO).

El Capítulo 6 se dedica al estudio del comportamiento magnetorreológico de las suspensiones. Para ello, se realizan medidas bajo esfuerzo de cizalla en estado estacionario y medidas dinámicas bajo esfuerzos de cizalla oscilantes, tanto en ausencia como en presencia de campo magnético externo. En el primer tipo de experimentos, se obtienen los reogramas de las suspensiones (curvas de esfuerzo en función de la velocidad de deformación) y la dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación para distintas intensidades de campo magnético aplicado. En el segundo,

se obtienen los módulos de almacenamiento y de pérdidas, que caracterizan las propiedades viscoelásticas de las suspensiones. También se estudia la dependencia de estas magnitudes con el campo magnético externo. Finalmente, los resultados se interpretan utilizando modelos que predicen los valores de las magnitudes reológicas dependiendo del tipo de estructura interna inducida por el campo magnético en las suspensiones.

En los últimos capítulos de esta memoria se recogen las principales conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación y las referencias bibliográficas que se mencionan a lo largo de la misma.

Finalmente, también se incluye un resumen en inglés de lo más significativo del trabajo realizado. Este ha sido evaluado por dos investigadores de diferentes centros de investigación de la Unión Europea con el fin de poder optar a la Mención Europea en el Título de Doctor por la Universidad de Granada.

CAPÍTULO 2

OBTENCIÓN Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PARTÍCULAS DE ARCILLA Y MAGNETITA Y DE LAS PARTÍCULAS COMPUESTAS DE ARCILLA-MAGNETITA. PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y TERMODINÁMICAS INTERFACIALES

INTRODUCCIÓN

Los materiales que constituyen la base de este trabajo son partículas de arcilla de tamaño micrométrico y nanopartículas de magnetita.

La arcilla elegida es la montmorillonita sódica (NaMt), que se obtiene a partir de una bentonita natural, perteneciente a la familia de las esmectitas. La elección de este tipo de arcilla se debe a la facilidad de obtención de la materia prima, la bentonita, al amplio conocimiento previo existente sobre sus propiedades y a la capacidad que tiene para formar geles en suspensión acuosa a concentraciones relativamente bajas de material.

Las partículas de magnetita usadas se obtienen mediante un proceso de síntesis con un alto rendimiento que produce partículas con tamaños en torno a 10 nm y que son estables en suspensión acuosa.

En el inicio de este capítulo se explica el procedimiento de obtención de montmorillonita sódica a partir de bentonita y el de síntesis de magnetita y se describen las propiedades físicas de las partículas obtenidas que son relevantes para el trabajo.

Posteriormente, se detalla el método llevado a cabo para la preparación de suspensiones de partículas compuestas de arcilla recubierta de magnetita. Para estudiar las condiciones óptimas de adhesión entre ambos tipos de partículas, se realiza un análisis de las propiedades eléctricas interfaciales de las mismas, ya que la adhesión entre ellas se produce por atracción electrostática. En un apéndice del capítulo (Apéndice 2.I) se realiza una breve revisión teórica sobre la doble capa eléctrica y los fenómenos electrocinéticos.

Finalmente, se estudia la eficacia del recubrimiento, utilizando técnicas electrocinéticas.

2.1. OBTENCIÓN DE MONTMORILLONITA HOMOIÓNICA

Las arcillas pertenecen al grupo de los filosilicatos o silicatos de red bidimensional. En general, los minerales de arcilla están formados por redes bidimensionales de tetraedros silicio-oxígeno y de octaedros aluminio o magnesio-oxígeno-hidroxilo, que se superponen de distintas maneras dependiendo del tipo de arcilla [Chang, 1993; Fripiat y cols., 1971; Grim, 1968; Hunter, 1987; Van Olphen, 1977]. En las capas de silicio-oxígeno, los átomos de Si están rodeados por cuatro átomos de O, formando una estructura de tetraedro. Tres de los cuatro oxígenos son compartidos por tetraedros adyacentes. Ésta es la llamada capa tetraédrica o capa de sílice. En las capas de Al/Mg-O-OH los átomos de Al o Mg están coordinados con seis átomos de oxígeno o grupos OH situados en los vértices de un octaedro regular, de manera que los átomos de oxígeno o los grupos hidroxilo se hallan en dos planos

paralelos, entre los cuales se halla el catión correspondiente, formando un empaquetamiento hexagonal compacto. Así se forma la llamada capa octaédrica o capa de alúmina o magnesia. Los átomos de oxígenos de las capas tetraédrica y octaédrica se comparten entre ambas capas.

Puede ser que la estructura esté formada solo por una capa octaédrica y una tetraédrica y que estas láminas dobles se unan entre sí por enlaces de hidrógeno (minerales 1:1) o, que la capa octaédrica se encuentre intercalada entre dos capas de sílice. En este caso, las triples láminas no se pueden unir por enlaces de hidrógeno y estarán unidas por fuerzas de van der Waals (minerales 2:1). Esta última es la estructura de la montmorillonita (Figura 2.1), en la que el catión de la capa octaédrica es aluminio.

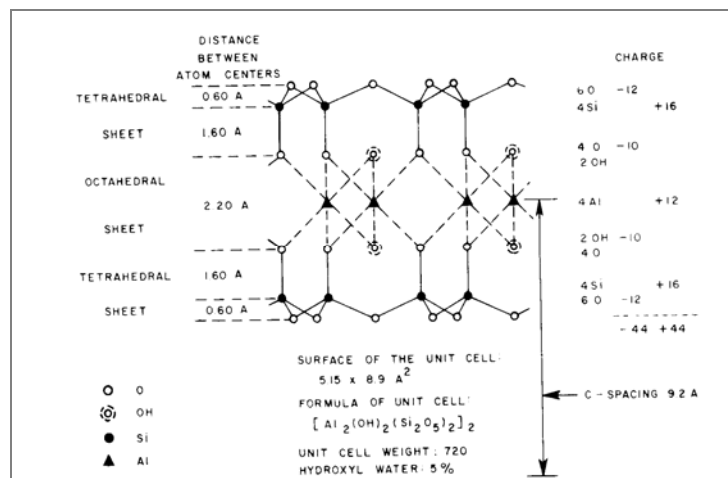


Figura 2.1. Estructura cristalina de la montmorillonita [van Olphen, 1977].

Se puede producir una sustitución de átomos en la estructura cristalina. En la montmorillonita, idealmente, parte del Al se sustituye por Mg y el silicio tetraédrico debe permanecer constante, aunque a veces se encuentra Al en la capa tetraédrica y Fe, Cr, Zn, Li y otros cationes en la octaédrica. Es una sustitución isomórfica (determinados

iones de la estructura se sustituyen por otros de valencia diferente) de átomos de la red por otros de menor valencia. Esto genera un defecto de carga en las partículas de arcilla, que se ve compensada por la adsorción de cationes positivos sobre el mineral de arcilla. En consecuencia, cuando estas partículas se encuentran dispersas en un medio acuoso, se genera una carga negativa superficial en sus caras.

La montmorillonita sódica (NaMt) utilizada se obtiene mediante un proceso de homoionización [Durán y cols., 2000] a partir de una bentonita del yacimiento Cortijo de Archidona, situada al sur de la Serrata de Nijar (Almería, España). El mineral bentonita tiene una gran variedad de cationes de intercambio que compensan la carga estructural negativa de la red cristalina. Mediante la homoionización, se sustituyen todos los cationes intercambiables por una sola especie, en este caso Na^+ .

Experimentalmente, el proceso de homoionización parte de la fracción fina ($< 2\mu\text{m}$) del mineral de bentonita y consta de los siguientes pasos: (i) se mezclan 50 g de bentonita y 250 cm^3 de una disolución 1 mol/L de NaCl; (ii) la mezcla se agita durante una hora, se centrifuga, eliminando después el sobrenadante y se vuelve a dispersar en disolución 1 mol/L de NaCl; (iii) el proceso se repite 5 veces y una vez concluido, la montmorillonita se somete a sucesivos ciclos de redispersión y centrifugación con agua doblemente destilada, desionizada y filtrada a través de una membrana de $0,2\ \mu\text{m}$ (Milli-Q Academic, Millipore, France), hasta alcanzar una conductividad del sobrenadante menor de $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$; y finalmente, (iv) se seca a $100\ ^\circ\text{C}$ y se almacena en frascos de polietileno.

2.2. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS DE MONTMORILLONITA SÓDICA

Mediante fotografías de microscopio electrónico de barrido SEM (Zeiss DSM 950, Alemania), como la que muestra la Figura 2.2, se puede ver que las partículas de arcilla son laminares, con un tamaño medio de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. La razón de

aspecto (relación entre el diámetro equivalente de las caras de las partículas y su grosor) es de aproximadamente 14. El valor obtenido para la razón de aspecto indica que la superficie de las caras de las partículas de arcilla es bastante mayor que la de las aristas y, por tanto, jugará un papel más relevante sobre las propiedades interfaciales en suspensiones arcilla/disolución acuosa.

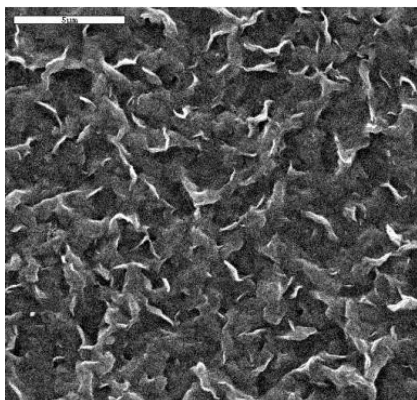


Figura 2.2. Fotografía SEM de las partículas de NaMt. Longitud de la barra: 5 μm .

2.3. SÍNTESIS DE MAGNETITA NANOMÉTRICA

La magnetita se obtiene a partir de un proceso de síntesis basado en la adición de una base a una disolución acuosa de sales férrica y ferrosa [Massart, 1981]. La reacción se realiza mediante: *(i)* se mezclan 40 mL de una disolución 1 mol/L de FeCl_3 y 10 mL de otra disolución 2 mol/L de FeCl_2 y 2 mol/L de HCl ; *(ii)* la mezcla se vierte poco a poco con una pipeta que llega hasta el fondo del recipiente, en 500 mL de otra disolución 0,7 mol/L de NH_4OH , mientras esta última se mantiene en agitación mecánica; *(iii)* se mantiene la agitación durante 20 minutos y posteriormente se elimina el sobrenadante mediante decantación magnética.

Una vez obtenidas las partículas de magnetita, es necesario asegurar la estabilidad de las suspensiones en disolución acuosa. Para ello hay que tener en cuenta que la estabilidad depende del pH de la suspensión con la que se va a trabajar. Si el medio es básico, las partículas se dispersan en una disolución acuosa 1 mol/L de hidróxido de tetrametilamonio. Por el contrario, si es ácido, el precipitado obtenido después de la decantación magnética se dispersa en una disolución 2 mol/L de ácido perclórico. Después la suspensión de magnetita obtenida se centrifuga y se redispersa en agua desionizada hasta alcanzar el pH final deseado en la suspensión resultante.

2.4. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PARTÍCULAS DE MAGNETITA

Forma y tamaño

A partir de fotografías obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, HREM (STEM Philips CM20) de las partículas de magnetita sintetizadas (Figura 2.3.a), se ha realizado un histograma (Figura 2.3.b), midiendo el diámetro de aproximadamente unas 250 partículas. El diámetro medio obtenido es de $11,1 \pm 2,0$ nm. En dichas fotografías también se observa que la forma de las partículas es aproximadamente esférica.

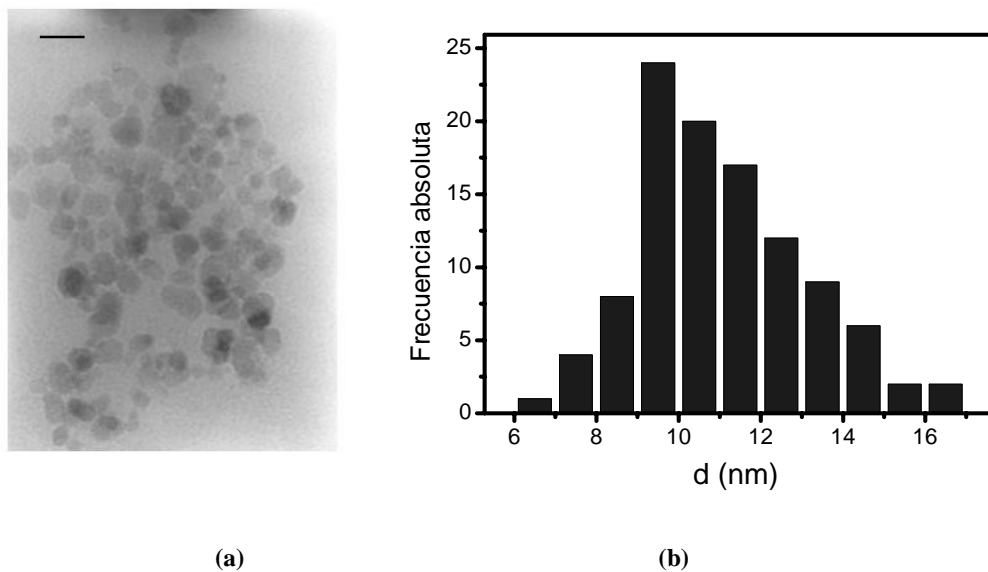


Figura 2.3. (a) Fotografía HREM (longitud de la barra 20 nm) y (b) distribución de diámetros de las partículas sintéticas de magnetita.

Estructura cristalina

La estructura de las partículas de magnetita sintetizadas se determinó mediante difracción de rayos X empleando el método de Debye-Scherrer, en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. El dispositivo empleado fue un difractómetro Philips PW1710. En la Figura 2.4 se muestra el difractograma obtenido y el patrón de difracción correspondiente a la magnetita (líneas verticales). Se observa la correspondencia entre ambos espectros.

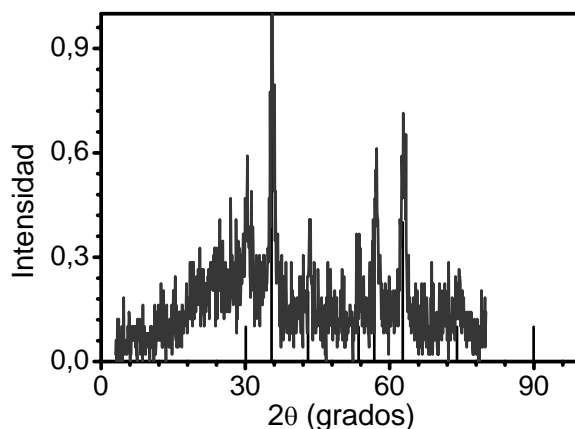


Figura 2.4. Diffractograma de rayos X de las partículas de magnetita sintetizadas (curva) y patrón de difracción de la magnetita (líneas).

Superficie específica

También se determinó la superficie específica de las partículas de magnetita mediante absorción de N_2 , por el método BET multipunto con un aparato Quantasorb Jr. Quantachrome (USA). El valor obtenido fue de $42,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Propiedades magnéticas

En la Figura 2.5 se puede ver la curva de primera imanación de las partículas de magnetita, obtenida con un dispositivo DSM-8 Magneto/susceptometer (Francia). Los datos de la curva de magnetización se pueden ajustar a la ley de Fröhlisch-Kennelly [Jiles 1991]:

$$M = \frac{\chi_i H}{1 + \frac{\chi_i}{M_S} H} \quad (2.1)$$

donde χ_i es la susceptibilidad magnética inicial ($H \rightarrow 0$) y M_S es la magnetización de saturación. Los valores correspondientes al mejor ajuste de los datos de la Figura 2.5 a

la ecuación (2.1) son: $M_S = (448 \pm 9)$ kA/m y $\chi_i = (9,03 \pm 0,12)$. De este modo, la permeabilidad magnética inicial de las partículas de magnetita es $\mu_{p,m}^i = 1 + \chi_i = (10,03 \pm 0,12)$.

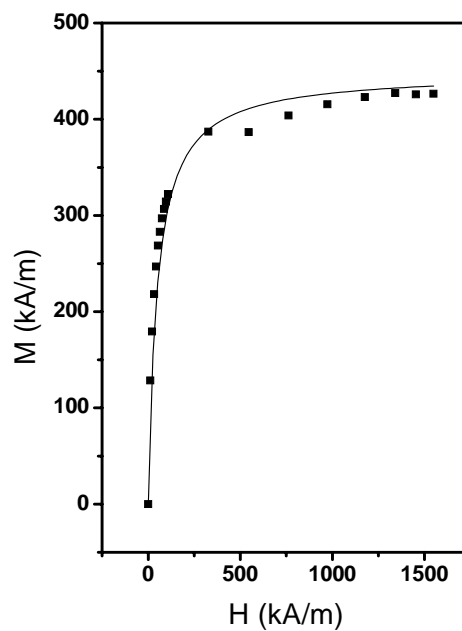


Figura 2.5. Curva de primera imanación de las partículas de magnetita sintetizadas. La línea corresponde al ajuste a la ecuación (2.1).

Estos resultados se utilizarán posteriormente en la determinación de la energía de interacción dipolar magnética entre partículas de magnetita.

2.5. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA Y POTENCIAL ζ DE SUSPENSIONES DE ARCILLA Y DE MAGNETITA

El fundamento teórico necesario en este apartado y el siguiente se puede encontrar en el Apéndice 2.I.

Como ya se ha mencionado en la introducción del capítulo, el objetivo principal es preparar suspensiones acuosas constituidas por partículas micrométricas de arcilla (NaMt) recubiertas por partículas de magnetita de tamaño nanométrico. Con objeto de determinar las condiciones óptimas para que exista adhesión, se determinó el potencial ζ de las partículas mediante electroforesis. Se realizaron medidas de movilidad electroforética para suspensiones de arcilla y magnetita por separado y variando el pH del medio acuoso entre pH = 3 y pH = 10. Las medidas de movilidad electroforética se llevaron a cabo en un dispositivo Malvern Zetasizer 2000 de Malvern Instruments (Inglaterra), a una temperatura constante de $25,0 \pm 0,5^\circ$ C. En la Figura 2.6 se representan las curvas de movilidad de la arcilla y la magnetita en función del pH, junto con las correspondientes al potencial ζ de ambas. Para la arcilla, la determinación del potencial ζ a partir de la movilidad se ha hecho mediante la ecuación de Smoluchowski (Ecuación 2.I.14) y para la magnetita con la teoría de O'Brien y White.

Se puede ver en la Figura 2.6 que las partículas de magnetita tienen potencial ζ positivo a pH ácido, negativo a pH básico y su punto isoeléctrico (pH al que el potencial ζ es nulo) se encuentra en torno a 6,5-7. Sin embargo, el potencial ζ de las partículas de arcilla es negativo en todo el intervalo de pH estudiado y, además, es prácticamente independiente del pH. Por tanto, para que las partículas se adhieran es necesario que el pH de la suspensión sea ácido, que es en la zona en la que ambos tipos de partículas poseen potencial ζ de signo opuesto.

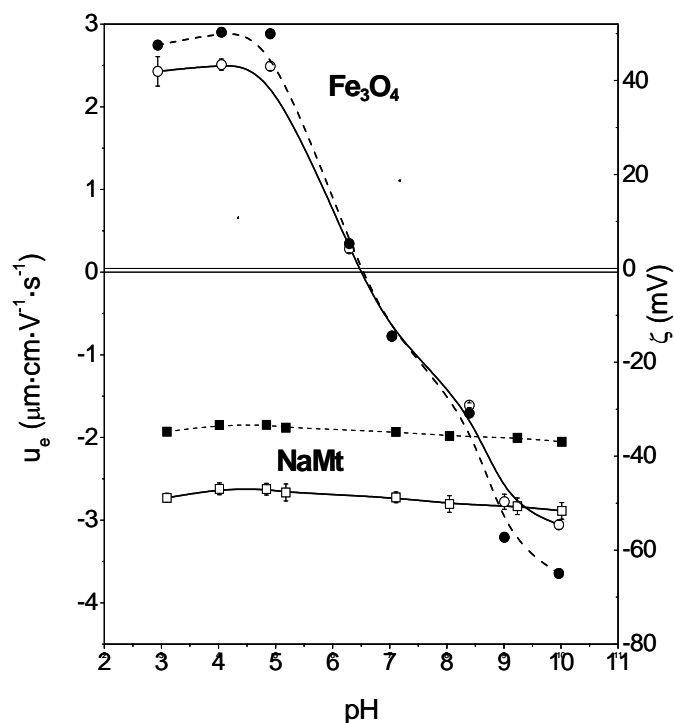


Figura 2.6. Movilidad electroforética (símbolos huecos) y potencial ζ (símbolos rellenos) de \circ, \bullet magnetita y \square, \blacksquare NaMt. Concentración de NaNO_3 $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Las preparación de las suspensiones mezcla de ambos tipos de partículas se llevó a cabo de la siguiente forma: se preparan por separado dos suspensiones madre de arcilla y magnetita con el doble de concentración de partículas y de electrolito que la que se desea en la suspensión final y se ajusta el pH de ambas a $\text{pH} = 3$. Después de un tiempo de estabilización, se mezclan las suspensiones madre, reajustando de nuevo el pH al valor $\text{pH} = 3$.

2.6. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DE LAS SUSPENSIONES MEZCLA DE MAGNETITA Y ARCILLA

Se prepararon suspensiones que, después de la mezcla de las dos suspensiones madre, tienen una fracción de volumen de NaMt de 0,0108 %. La disolución acuosa contenía $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L de NaNO_3 , y distintas concentraciones de magnetita, de manera que se tienen suspensiones con una razón entre las fracciones de volumen de la magnetita y la arcilla, ϕ_M/ϕ_A , variando entre 0,4 y 1,8. No se incluyen los datos para suspensiones con razones entre las fracciones de volumen menores que 1 porque son prácticamente iguales que los de la NaMt. Se llevaron a cabo medidas de u_e en función del pH del medio, preparando las muestras 24 horas antes de medir y reajustando el pH justo antes de cada medida. De cada muestra se tomaron al menos nueve medidas, cambiando la muestra cada tres.

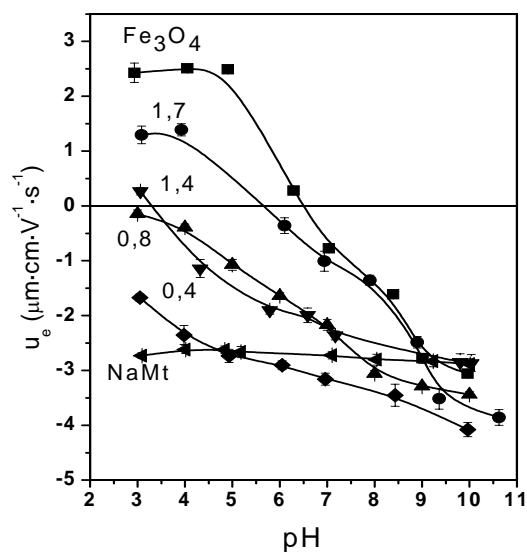


Figura 2.7. Movilidad electroforética de las partículas arcilla-magnetita en función del pH, para las razones entre las fracciones de volumen ϕ_M/ϕ_A indicados. Concentración de NaNO_3 $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\phi_A = 0,000108$.

En la Figura 2.7 se muestran las curvas de movilidad en función del pH. Se observa que los valores de u_e en las suspensiones arcilla-magnetita se encuentran entre las correspondientes a suspensiones que contienen solo arcilla o bien solo magnetita. Por otra parte, conforme aumenta la concentración de magnetita, en la zona de pH ácido, las curvas se van acercando a la de ésta y alejándose de la arcilla. Esto quiere decir que hace falta un porcentaje elevado de magnetita en la muestra para que se neutralice la carga negativa de la superficie de las caras de la arcilla. Ello indica que conforme aumenta la concentración de magnetita en el sistema mezcla el recubrimiento va siendo cada vez mejor. Este hecho se puede contrastar mediante fotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM), como la que se presenta la Figura 2.8(a). En ella se muestran las partículas extraídas de la suspensión con una razón de fracciones de volumen $\phi_M/\phi_A = 1,3$, pH = 3 y concentración $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L de NaNO_3 . Se puede ver que las partículas de arcilla están completamente recubiertas por la magnetita.

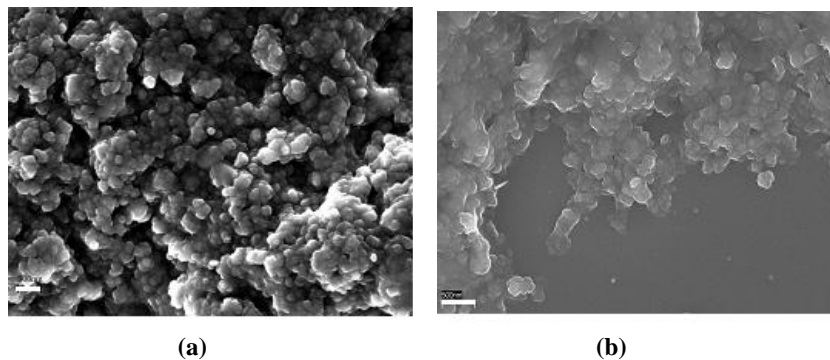


Figura 2.8. Imágenes SEM de las partículas arcilla-magnetita con $\phi_M/\phi_A = 1,3$. Concentración de NaNO_3 de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (a) pH 3; (b) pH 10.

En cuanto a la zona de pH básico, podemos observar que las curvas de movilidad electroforética se van haciendo cada vez más negativas, incluso más que la de la arcilla sola. En esta zona, las partículas deberían estar separadas dado que poseen potencial superficial de igual signo, y la movilidad medida sería entonces un promedio

de las movilidades de ambas partículas por separado. Sin embargo, esto no ocurre y el hecho de que los potenciales obtenidos sean más negativos que los de las partículas de arcilla parece indicar que todavía quedan partículas recubiertas. Esto se puede apreciar en la Figura 2.8 (b), en la que se muestra la misma suspensión que en la Figura 2.8(a), con la diferencia de que el pH del medio en este caso es 10. Puede comprobarse que, aunque muchas partículas de magnetita están separadas de la arcilla, todavía quedan algunas adheridas a la superficie de las partículas de NaMt. En trabajos previos sobre suspensiones de illita-óxido de hierro, Ohtsubo y cols. (1991) demostraron que las partículas de óxido adheridas a pH 3 se mantienen en la superficie de las partículas de illita cuando se aumenta el pH hasta pH = 9.

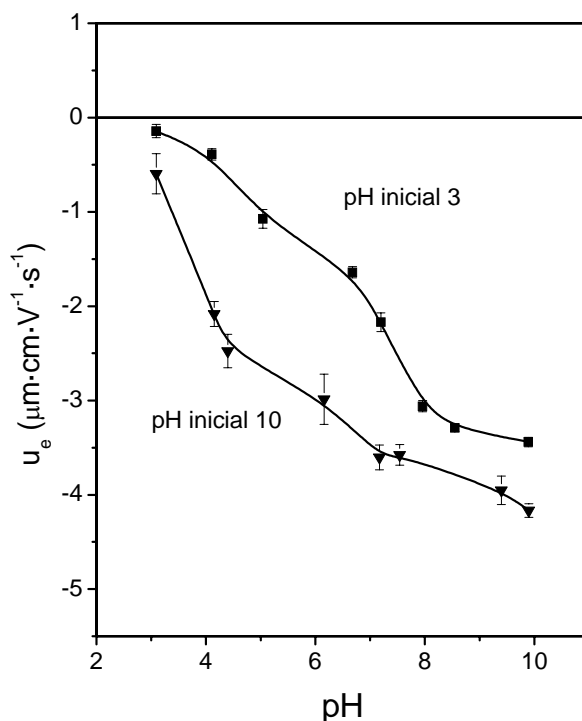


Figura 2.9. Movilidad electroforética en función del pH para dos suspensiones con $\phi_M/\phi_A = 1,3$, Concentración de NaNO_3 $2\cdot 10^{-3}$ mol/L preparadas a pH inicial 3 y 10.

Para corroborar la hipótesis sobre la existencia de compuestos arcilla-magnetita a pH básico cuando las muestras han sido preparadas partiendo de suspensiones madre con pH ácido se realizaron nuevas medidas electroforéticas. En la figura 2.9 se muestran medidas de movilidad en función del pH de dos suspensiones con $\phi_M/\phi_A = 1,3$, preparadas siguiendo dos procedimientos distintos: (i) mezclando las suspensiones de arcilla y magnetita por separado a pH = 3 y (ii) mezclándolas a pH = 10 inicialmente. En ambos casos, la serie de muestras utilizadas para las medidas se prepararon aumentando (o disminuyendo) el pH desde la suspensión inicial a pH = 3 (o pH = 10). En la Figura 2.9 se observa una diferencia de comportamiento claro entre las dos suspensiones. En todo el rango de pH estudiado la movilidad de las partículas mixtas, cuando éstas se preparan a pH = 3, se encuentra más cerca de los valores de u_e correspondientes a la magnetita. Se puede concluir que el recubrimiento conseguido a pH 3 es tan efectivo que incluso al elevar el pH hasta un valor de pH = 10 parte de las partículas de magnetita permanecen unidas a las de arcilla.

APÉNDICE 2.I

LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA Y FENÓMENOS ELECTROCINÉTICOS

2.I.1. LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Cuando una superficie sólida se halla inmersa en un medio líquido polar, se puede generar carga eléctrica en la interfase sólido-líquido. Los mecanismos de generación de dicha carga son muy diversos: [Hunter, 1981; Lyklema, 1987; Myers, 1991; Delgado y Arroyo, 2002]:

- Disolución preferente de algunos de los iones superficiales.
- Disociación de grupos químicos pertenecientes a la superficie del sólido.
- Sustituciones de iones de la red cristalina. Se da, por ejemplo, en algunos óxidos y minerales como las arcillas. Se denomina sustitución isomórfica: algunos iones de la estructura son sustituidos por otros de valencia diferente.
- Adsorción específica de iones presentes en la disolución.
- Anisotropía de los cristales.

Estos mecanismos no tienen por qué darse por separado unos de otros. En la mayoría de los casos, la generación de carga se produce por varios mecanismos simultáneamente. Por ello, es posible que en algunas situaciones las cargas negativas y positivas superficiales se cancelen, con lo que la densidad de carga superficial, σ_0 , será nula. Sin embargo, es más habitual que dicha carga sea distinta de cero. Cuando esto último ocurre, también se genera en la disolución que rodea a la partícula una distribución de carga de signo opuesto ($-\sigma_0$), ya que la dispersión sólido-líquido ha de ser eléctricamente neutra en su conjunto.

La superficie cargada y la distribución de carga en sus proximidades constituyen lo que se conoce como doble capa eléctrica (DCE).

Los iones del medio pueden interactuar con la superficie de diversas formas. Dependiendo del tipo de interacción, estos iones se clasifican en:

- Iones determinantes del potencial: tienen tanta afinidad por la superficie que se consideran parte de la misma. A veces, incluso, son iones que forman parte de la red cristalina del sólido.
- Iones específicamente adsorbidos: tienen cierta afinidad por la superficie. Tienden a concentrarse en la interfase, pero no se consideran parte de la superficie.
- Iones indiferentes: solo interactúan de forma electrostática con la superficie sólida.

El modelo estándar o modelo estático de DCE considera que la misma está constituida por dos regiones: una interna (que puede incluir los iones adsorbidos) y otra difusa o externa.

Uno de los modelos más aceptados para la descripción de la doble capa es el de Gouy y Chapman [Hunter, 1981]. Su tratamiento es el más simple y parte de las siguientes hipótesis:

- i) Se considera que la superficie de la partícula es plana, de extensión infinita, uniformemente cargada y sin interacción específica con los iones.
- ii) Se supone que los iones de la parte difusa de la DCE son cargas puntuales.
- iii) La constante dieléctrica del disolvente es uniforme, es decir, la del interior de la DCE es la misma que la del medio líquido de dispersión.

A partir de dichas suposiciones se puede estimar la variación del potencial eléctrico en la DCE de la siguiente forma:

Sea φ_0 el potencial eléctrico en la superficie plana de la partícula y φ el potencial a una distancia x desde la superficie hacia el seno de la disolución. Teniendo en cuenta que tiene que existir equilibrio entre la fuerza eléctrica (debida a la carga superficial) y la difusiva (de origen térmico), se tendrá:

$$z_i e d\varphi = -kT d(\ln n_i), \quad (2.1.1)$$

donde z_i es la valencia del ión i , e la carga del electrón, n_i el número de iones por unidad de volumen de tipo i , k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Integrando esta ecuación y considerando las condiciones de equilibrio, $n_i \xrightarrow{x \rightarrow \infty} n_i^0$; $\varphi - \varphi_0 = \Psi$, se deduce que la distribución espacial de iones obedece una estadística de Maxwell-Boltzman:

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (2.1.2)$$

Para hallar $\Psi(x)$ se aplica la ecuación de Poisson para una doble capa plana:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0}, \quad (2.1.3)$$

donde ε_r es la permitividad relativa del medio, ε_0 la del vacío y ρ la densidad de carga por unidad de volumen que, en este caso, en los puntos en los que el potencial es Ψ viene dada por:

$$\rho = \sum_{i=1}^N n_i z_i e, \quad (2.1.4)$$

siendo N el número de especies iónicas presentes en el medio.

Sustituyendo la ecuación (2.I.2) en la ecuación (2.I.4) e introduciéndolo en la ecuación (2.I.3) se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzman:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sum_{i=0}^N z_i e n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right), \quad (2.I.5)$$

que, para bajos potenciales, $|z_i e \Psi| \ll kT$, se transforma en:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\kappa^2 \Psi, \quad (2.I.6)$$

donde:

$$\kappa = \left(\frac{\sum_{i=0}^N n_i^0 e^2 z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.I.7)$$

Ésta es la aproximación de Debye-Hückel que, con las condiciones de contorno:

$$\left. \begin{array}{l} \Psi = \Psi_0 \\ \frac{d\Psi}{dx} = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon} \end{array} \right\} \text{ para } x = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \Psi = 0 \\ \frac{d\Psi}{dx} = 0 \end{array} \right\} \text{ para } x \rightarrow \infty,$$

proporciona la siguiente ecuación para el potencial eléctrico:

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x} \quad (2.I.8)$$

La constante κ^{-1} se conoce como longitud de Debye-Hückel y representa una estimación del espesor de la DCE. κ^{-1} es la distancia, desde la superficie, para la cual el potencial disminuye en un factor 1/e respecto del potencial en la superficie (Ψ_0). A partir de la expresión de κ , se puede deducir que un aumento de la concentración de

electrolito en el sistema produce un aumento en κ o, lo que es lo mismo, una disminución en κ^{-1} . Es lo que se conoce como compresión de la DCE.

Asimismo, se puede obtener una expresión para la densidad de carga en la región difusa de la DCE, mediante el cálculo de una densidad superficial equivalente, σ_d . Teniendo en cuenta que, por la condición de electroneutralidad, tiene que cumplirse:

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0, \quad (2.1.9)$$

y que, para superficie plana, la expresión analítica de σ_0 es (teniendo en cuenta la ecuación de Poisson):

$$\sigma_0 = -\int_0^{\infty} \rho dx = \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0}. \quad (2.1.10)$$

En la aproximación de potenciales pequeños, resulta:

$$\sigma_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0. \quad (2.1.11)$$

Lo que indica que, en estas condiciones, puede considerarse la capa difusa de la DCE como un condensador de placas plano-paralelas con una separación κ^{-1} entre placas y una capacidad por unidad de área igual a:

$$\frac{\sigma_0}{\Psi_0} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \quad (2.1.12)$$

El modelo de Gouy-Chapman tiene una serie de limitaciones, como es el hecho de no tener en cuenta el tamaño finito de los iones. Si éste se tuviera en cuenta habría que considerar una distancia de máxima aproximación a la superficie, que podrá ser del orden de un radio iónico hidratado si no hay adsorción específica de iones en la superficie, o de un radio iónico parcialmente deshidratado en la dirección de la superficie si existe adsorción específica.

Un modelo mas realista de la DCE es el modelo de Stern (1924), en el cual se considera la adsorción específica de iones. Propone una DCE dividida en dos partes, de nuevo la parte interna y la parte difusa, separadas por un plano (el plano de Stern) que

se encuentra aproximadamente a una distancia de un radio de ión hidratado de la superficie. La parte interna está constituida por una capa de iones adsorbidos sobre la superficie cargada que se representa por una carga superficial concentrada en un plano situado a pequeña distancia, δ , de la superficie, que coincide con los centros de los iones adsorbidos específicamente. La parte externa, o parte difusa, se extiende desde $x = \delta$ hasta el seno de la disolución. De este modo, el tratamiento usado en la teoría de Gouy-Chapman se puede utilizar también en este caso sin más que reemplazar Ψ_0 (potencial superficial) por Ψ_δ (potencial en el plano de Stern). Por tanto, el decrecimiento del potencial eléctrico en la DCE, según este modelo, es el que se muestra en la Figura 2.6.

Como se observa en dicho esquema, en la zona entre $x = 0$ y $x = \delta$, que es la zona interna de la DCE, el potencial decrece linealmente. De la misma forma que se ha hecho en el modelo anterior, se considera la capa de Stern como un condensador molecular de espesor δ y con permitividad relativa ϵ_{r1} , en el que:

$$\frac{\sigma_0}{\Psi_0 - \Psi_d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r1}}{\delta} \quad (2.I.13)$$

Grahame (1947) propuso una mejora de la teoría de Stern que postula que la parte difusa comienza a una distancia δ_2 desde la superficie. A distancia más corta se sitúa el llamado plano exterior de Hemholtz (OHP) que está definido por los centros de los iones hidratados en contacto con la superficie. También propone que la distancia mínima de acercamiento de un ión a la superficie es δ_1 , lo que define el plano interior de Hemholtz (IHP). Los iones situados a esta distancia están específicamente unidos a la superficie por enlaces covalentes o de van der Waals y, probablemente, deshidratados por lo menos en la dirección de la superficie lo que les permite un mayor acercamiento a ésta. Para distancias $x > \delta_2$ las fuerzas de interacción específicas se consideran despreciables.

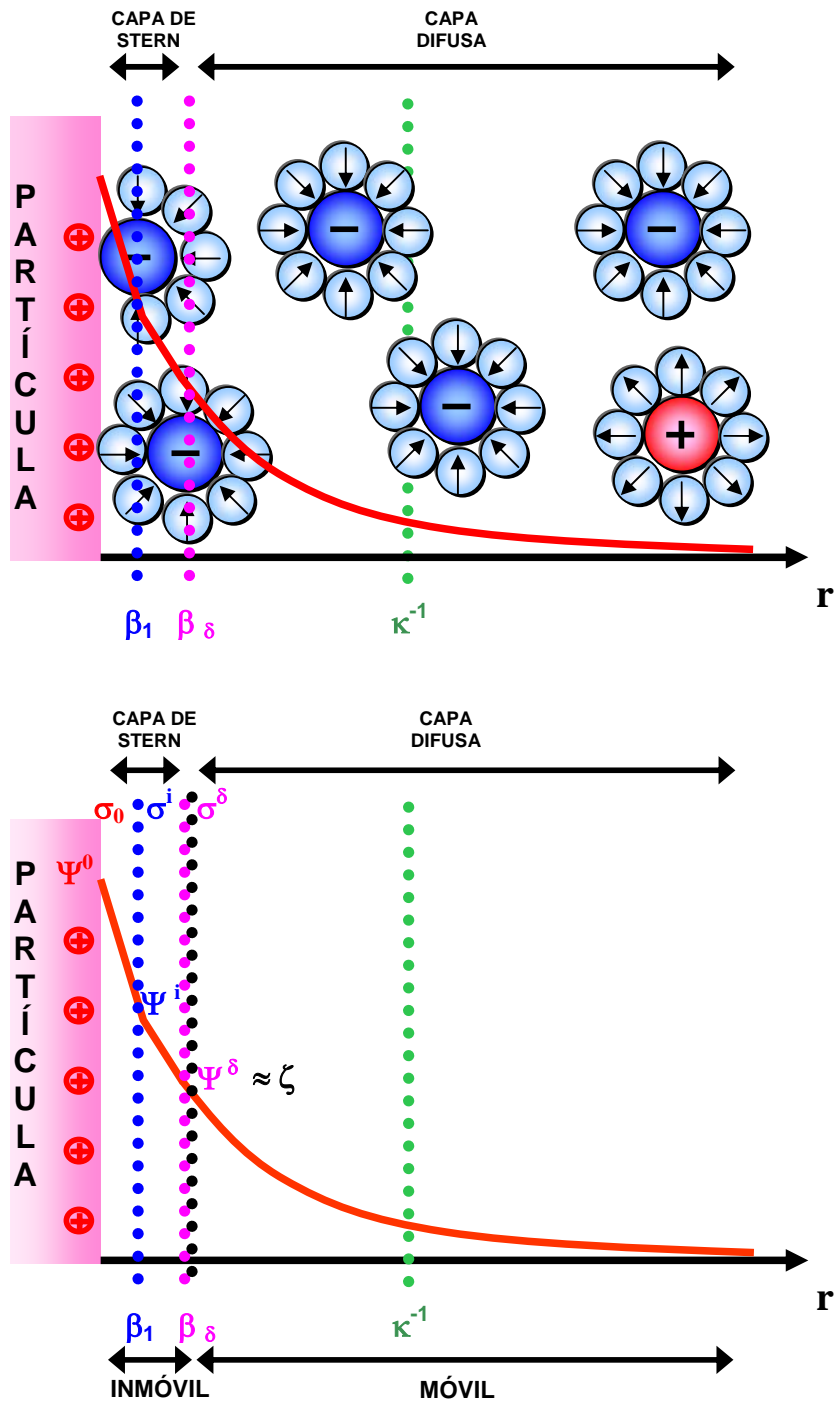


Figura 2.6. Esquema de la doble capa eléctrica según el modelo de Stern.

2.1.2. FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS. POTENCIAL ζ

Los llamados fenómenos electrocinéticos se hallan asociados al movimiento de partículas cargadas a través de un medio continuo o al movimiento del medio respecto a una superficie cargada. En el caso que nos ocupa, consisten básicamente en provocar un desplazamiento relativo entre la partícula sólida y el medio líquido por aplicación de un campo externo.

Se conoce como potencial electrocinético o potencial zeta (ζ) al que existe en la superficie de separación entre la parte de la doble capa rígidamente unida a la partícula y la parte móvil. La localización exacta de esta superficie, conocida como plano de deslizamiento o de cizalladura, no se conoce exactamente y, todavía, es objeto de discusión, ya que, además de los iones de la capa de Stern, cierta cantidad de disolvente se desplazará solidaria con la superficie cargada y formará parte de una unidad electrocinética compacta. Se suele admitir que se encuentra a una distancia algo mayor de la superficie que el plano de Stern, es decir, al principio de la parte difusa de la DCE. El potencial ζ es en general menor en valor absoluto que Ψ_δ aunque habitualmente se considera (para potenciales superficiales no muy elevados) que $\zeta \approx \Psi_\delta$.

El potencial ζ es el único potencial experimentalmente accesible, aunque no de forma directa sino mediante modelos teóricos que lo relacionan con magnitudes medibles. Para ello se utilizan diferentes técnicas electrocinéticas como: potencial de flujo, potencial de sedimentación, electroósmosis y electroforesis.

2.1.3. ELECTROFORESIS

Cuando se aplica un campo eléctrico a una suspensión coloidal, se produce la migración de las partículas coloidales hacia uno de los electrodos. Este fenómeno se

denomina electroforesis. La magnitud medible es la movilidad electroforética, u_e , que es la velocidad de la partícula por unidad de campo eléctrico aplicado. El procedimiento de medida consiste en analizar la luz que dispersan las partículas cuando a la suspensión, que se encuentra en el interior de un capilar, se le aplica el campo eléctrico mediante unos electrodos situados en sus extremos. En realidad la aplicación del campo eléctrico, además de inducir el movimiento de las partículas, provoca también el del líquido por electroósmosis. Sin embargo, existe una superficie llamada nivel estacionario en la que el flujo del líquido en ambas direcciones se iguala. Ahí es donde las partículas se mueven exclusivamente por electroforesis.

Una vez obtenida la movilidad electroforética, como ya se ha indicado antes, ésta puede relacionarse con el potencial ζ a través de distintos modelos teóricos. El modelo más simple es el propuesto por Smoluchowski [Hiemenz y Rajagopalan, 1997; Overbeek, 1952; Hunter, 1981] y está basado en las siguientes hipótesis:

- i) La partícula en suspensión adquiere una cierta carga, compensada por un exceso de carga de signo opuesto en el medio que la rodea.
- ii) La partícula es rígida y de forma arbitraria. La superficie de la partícula tiene un potencial ζ respecto al líquido lejano a la superficie.
- iii) Las dimensiones de la partícula son tan grandes que el radio de curvatura en cualquier punto es mucho mayor que el espesor de la doble capa en dicho punto ($\kappa a \gg 1$).
- iv) Se supone partícula no conductora.
- v) La conductividad eléctrica del líquido es la misma en la doble capa que fuera de ella. La constante dieléctrica del líquido es la misma en la doble capa que fuera de ella.
- vi) La constante dieléctrica del líquido y su viscosidad son las mismas en todos los puntos.

- vii) El movimiento de la partícula es rectilíneo y suficientemente lento para que se puedan despreciar los términos inerciales en las ecuaciones hidrodinámicas.
- viii) El campo eléctrico aplicado, aunque pueda distorsionarse por la presencia de la partícula, se suma vectorialmente al campo local de la doble capa.

Con estas hipótesis, la relación entre la movilidad electroforética y el potencial ζ viene dada por:

$$u_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta_c} \zeta, \quad (2.1.14)$$

donde η_c es la viscosidad del medio de dispersión.

Teniendo en cuenta las mismas hipótesis, pero ahora para el caso de DCE gruesa ($\kappa a \ll 1$), la relación entre u_e y ζ vendría dada por la fórmula de Hückel [Henry, 1931; Hiemenz y Rajagopalan, 1997]:

$$u_e = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}{3\eta_c} \zeta \quad (2.1.15)$$

Para valores intermedios de κa , el problema es más complejo. Henry propuso la siguiente solución, válida para valores pequeños de ζ (inferiores a 25 mV):

$$u_e = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}{3\eta_c} \zeta \right) f(\kappa a), \quad (2.1.16)$$

donde la función $f(\kappa a)$ varía entre 1 y 1.5 conforme κa varía entre 0 e infinito.

Para valores mayores del potencial ζ el problema es más complejo, ya que se produce una deformación de la atmósfera iónica que rodea a la partícula y aparecen unas nuevas fuerzas, llamadas de retardo y relajación, además de las electrostáticas y de

arrastre viscoso que considera la teoría de Henry. El problema general de la relación entre u_e y ζ se describe mediante un sistema de ecuaciones que no tiene solución analítica, por lo que se recurre a métodos numéricos como el de O'Brien y White (1978).

CAPÍTULO 3

MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS DE ARCILLA RECUBIERTAS DE MAGNETITA

INTRODUCCIÓN

Las partículas utilizadas normalmente para preparar fluidos magnéticos suelen tener una forma y tamaño controlado, pero lo habitual es usar partículas esféricas [de Vicente y cols., 2000; Skjeltorp, 1983]. Más recientemente se está ensayando el uso de partículas fibrilares [López-López y cols., 2007]. Por otra parte, en el caso de fluidos que contengan diferentes tipos de partículas o partículas compuestas, hasta ahora se han empleado suspensiones con una distribución bimodal de partículas (dos tipos de partículas magnéticas de tamaños extremadamente diferentes, pero normalmente esféricas) [López-López y cols., 2005; López-López y cols., 2006; Viota y cols., 2007] o de partículas compuestas por un núcleo magnético y un recubrimiento polimérico o de sílice, muy usadas en aplicaciones biomédicas y que también suelen tener forma esférica [Arruebo y cols., 2008; Durán y cols., 2007; Pankrust y cols., 2003].

Las partículas utilizadas en este trabajo, sin embargo, son diferentes a las mencionadas. En primer lugar, no son partículas esféricas. En segundo lugar, en este caso se tiene un núcleo paramagnético constituido por la partícula de arcilla que tiene forma laminar y un recubrimiento formado por las nanopartículas de magnetita.

Por este motivo, es necesario realizar un análisis de la morfología de las partículas, para analizar tanto las propiedades magnéticas de las partículas como su comportamiento magnetorreológico.

En este capítulo se lleva a cabo un estudio detallado de dicha morfología, utilizando las siguientes técnicas:

- Técnicas de microscopía electrónica de transmisión convencional (CTEM) como son:
 - Análisis de imágenes de campo claro ((BF-TEM por sus siglas en inglés “*Bright Field Transmission Electron Microscopy*”)
 - Difracción de electrones: en concreto SAED (por las siglas en inglés de “*Selected Area Electron Diffraction*”).
- Una nueva técnica que permite el estudio de estructuras en tres dimensiones: la tomografía electrónica.

3.1. TOMOGRAFÍA ELECTRÓNICA

El análisis de estructuras usando microscopía electrónica de transmisión (TEM) está limitada por el hecho de que un microscopio se comporta como un proyector de estructuras: un objeto tridimensional se reduce a una proyección bidimensional. Aunque dicha proyección normalmente es válida para obtener la información necesaria de un material determinado, cada vez aumenta más el número de sistemas cuya complejidad estructural requiere análisis tridimensionales de alta resolución espacial. La tomografía electrónica se ha utilizado en ciencias biológicas desde hace más de 30 años para solucionar esta carencia [Frank, 1992]. Esta técnica permite obtener información tridimensional a partir de proyecciones en dos dimensiones de una estructura, reconstruyendo matemáticamente el objeto a partir de una serie de imágenes BF-TEM. Sin embargo, las imágenes BF-TEM no son adecuadas para la mayoría de sistemas estudiados en ciencia de materiales, debido a los efectos de difracción que se producen

en las partículas. Por este motivo, se ha desarrollado otro método en tomografía que utiliza, como proyecciones en dos dimensiones, series de imágenes de campo oscuro anulares de alto ángulo (HAADF por sus siglas en inglés “*High Angle Annular Dark Field*”) obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) con diferentes inclinaciones.

El soporte matemático de la recuperación de información tridimensional mediante el uso de imágenes en dos dimensiones proviene del trabajo de Radon [Radon, 1917]. La base de la tomografía es el “*Central Slice Theorem*”: ‘una proyección de un objeto a un ángulo dado es una sección central bidimensional a través de la transformada de Fourier tridimensional del objeto’. De este modo, a partir de imágenes de diferentes inclinaciones, el espacio de Fourier en tres dimensiones del objeto se construye sección a sección.

Cualquier señal usada para una reconstrucción tomográfica debe satisfacer el llamado “requisito de proyección”, que implica que la señal obtenida debe ser una integral a lo largo de la estructura de alguna propiedad física. Esto quiere decir que la intensidad observada en una proyección (imagen) debe ser una función monótona de una propiedad física del objeto. En general, para la mayoría de los materiales cristalinos usados en ciencia de materiales, las imágenes convencionales BF-TEM dependerán fuertemente de la difracción en el cristal y esta no tiene una relación monótona con la cantidad de material que atraviesa el haz de electrones. Además, las imágenes BF-TEM de sistemas cristalinos no se pueden utilizar para tomografía porque no son estrictamente proyecciones. Asimismo, incluso si el material estudiado es amorfo o hay pocos efectos de difracción o son despreciables, la naturaleza tridimensional de la muestra sumada a la corta profundidad de foco en TEM, hacen que esté presente el contraste producido por la difracción de Fresnel, con lo que no se satisface el requisito de proyección.

Una imagen HAADF STEM se forma recogiendo una señal mediante un detector anular que tiene un ángulo interno mayor que el de cualquiera de las reflexiones de Bragg significativas [Howie, 1979]. Si el ángulo con el que se recoge la señal es suficientemente grande, esta se formará primariamente a partir de electrones procedentes de dispersión elástica. La dispersión es entonces incoherente y la intensidad es aproximadamente proporcional al cuadrado del número atómico (Z) (imagen de contraste- Z). Una imagen formada de este modo mostrará entonces un contraste directamente relacionado con el número atómico y por tanto con la cantidad total de material por el que ha pasado el haz. Por tanto, se satisface el requisito de proyección y este tipo de imágenes son adecuadas para la tomografía electrónica en ciencia de materiales.

Debido a que la tomografía electrónica se desarrolló inicialmente para muestras biológicas, en las que las imágenes BF-TEM sí son adecuadas, el desarrollo de la metodología se hizo para este tipo de imágenes. De todas formas, la actual metodología para imágenes HAADF STEM es casi idéntica a la desarrollada inicialmente para imágenes BF-TEM y los mecanismos de reconstrucción son tan generales que también se han usado para el desarrollo de mapas elementales de EFTEM (“Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy”) [Weyland y Midgley 2001] o incluso para holografía electrónica [Stoljan y cols., 2001].

El dispositivo experimental para tomografía electrónica consta de un microscopio electrónico de transmisión, equipado con una cámara digital para adquisición de imágenes y un soporte especial, que puede rotar dentro del microscopio, en el que se sitúa la muestra. Para usar el equipo de modo eficiente, es necesario emplear un software especializado de control remoto del microscopio (para la inclinación, re-colocación y enfoque de la muestra) y de la cámara. En algunas

aplicaciones es necesario el uso de microscopios electrónicos con equipamiento especial como fuentes de electrones de emisión de campo (FEG) o detectores HAADF.

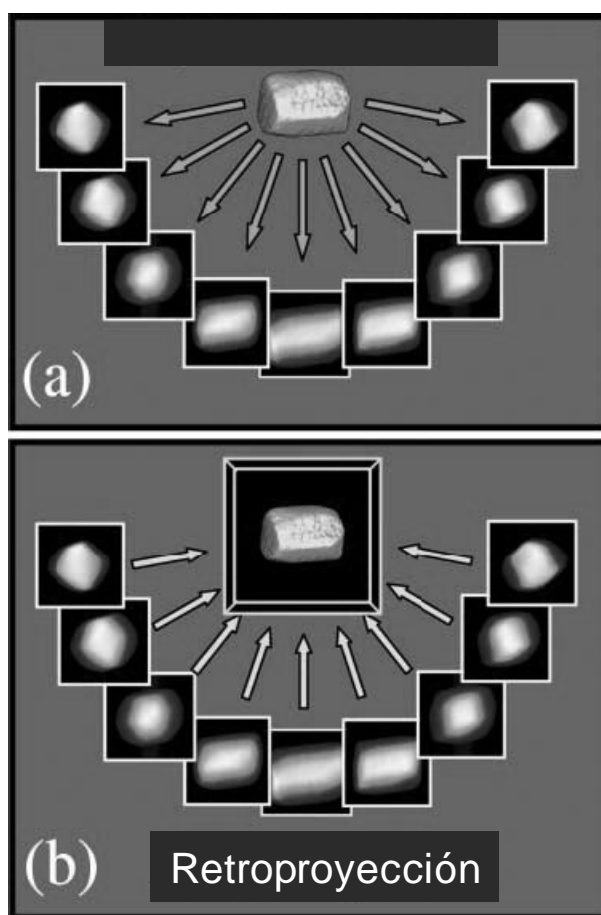


Figura 3.1. Esquema ilustrativo de la reconstrucción tomográfica usando el método de retroproyección. En (a) se obtiene una serie de imágenes a diferentes inclinaciones. (b) Estas imágenes se retroproyectan en las direcciones e inclinaciones originales en un espacio objeto tridimensional. La superposición de todas las retroproyecciones definirá el objeto reconstruido. (Imagen tomada de Midgley y cols., 2006).

La adquisición de cada imagen de la serie se realiza tras haber rotado la muestra sobre un eje fijo unos pocos grados (de 1° a 5° dependiendo de la muestra). La resolución de la imagen reconstruida final depende del ángulo máximo de inclinación y del número de proyecciones tomadas (ambos deben ser tan elevados como se pueda).

Pero en la práctica, normalmente además de controlar esos factores, son necesarias correcciones en el foco y en la posición del objeto ya que la muestra no suele estar situada en el eje de inclinación mecánica. También es necesario un alineamiento más fino de las proyecciones antes de la reconstrucción. La reconstrucción se lleva a cabo usando un método llamado retroproyección: de cada una de las proyecciones procedentes del objeto, se genera un “rayo” que describirá únicamente un objeto en la dirección de la proyección. Usando un número suficiente de proyecciones procedentes de diferentes ángulos, la superposición de todos los “rayos retroproyectados” dará lugar al objeto original. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de este proceso de reconstrucción.

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.2.1. Microscopía electrónica

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión convencional se llevaron a cabo en la Universidad de Veszpren (Hungria), utilizando un dispositivo Philips CM20 TEM a 200 kV.

Las imágenes HAADFSTEM obtenidas para determinar la distribución de tamaño de partículas se realizaron en el Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Cambridge usando un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 FEG a 200 kV.

Las medidas se llevaron a cabo con muestras, procedentes de suspensiones con partículas que tenían una razón entre fracciones de volumen de magnetita y arcilla ϕ_M/ϕ_A de 0,33, 1 y 3, secadas en un horno a 70 °C. A partir de ahora y a lo largo de todo el capítulo, estas muestras se denominarán 1:3, 1:1 y 3:1 respectivamente.

3.2.2. Tomografía electrónica

Se obtuvieron varias series de imágenes con inclinación muy grande HAADF STEM para tomografía electrónica usando un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 FEG a 200 kV en el Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Cambridge. Para llevar a cabo la reconstrucción tomográfica las imágenes HAADF se adquirieron a intervalos de 2° de inclinación desde -70° a +65° con una magnificación de 320 kx.

El alineamiento y reconstrucción tomográficos de las imágenes HAADF se llevó a cabo usando un algoritmo de reconstrucción del software Inspect 3D, disponible comercialmente.

Una vez llevado a cabo el proceso de reconstrucción, los resultados tridimensionales obtenidos se trataron con un software comercial (Amira), con el que los datos se pueden representar de muy diferentes maneras. Las usadas en este trabajo fueron: iso-superficie (muestra la superficie en tres dimensiones desde la perspectiva que se elija) y representación en “*ortho-slices*” (muestra distintos cortes bidimensionales en la muestra con secciones en las que se diferencian las intensidades en la muestra).

Las muestras utilizadas para llevar a cabo estas medidas fueron las 1:3, 1:1 y 3:1 descritas en el apartado anterior.

3.3. RESULTADOS: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN CONVENCIONAL

La Figura 3.2 muestra imágenes HAADF-STEM de las tres muestras utilizadas. En cada una de ellas se observa una sola partícula de arcilla con el recubrimiento de las nanopartículas. Se puede ver que las partículas de magnetita cubren la superficie de las partículas de arcilla en lo que parece una sola capa, pero en algunos lugares las nanopartículas forman agregados que pueden aumentar el espesor de esa capa. En la muestra 1:3 el recubrimiento no es continuo y la continuidad del mismo aumenta a medida que se incrementa la concentración de magnetita en la muestra, siendo completo en la 3:1.

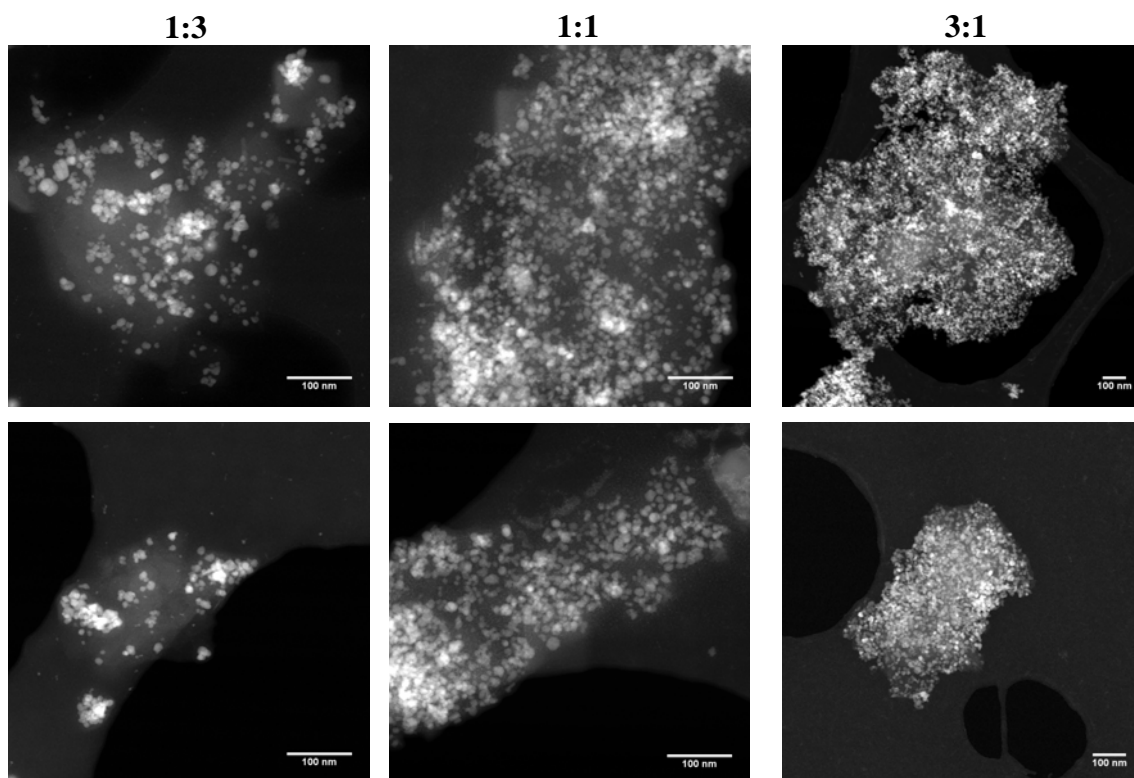


Figura 3.2. Imágenes HAADF-STEM de las tres muestras estudiadas.

La intensidad observada en las imágenes de CTEM depende del número atómico de la muestra observada. El peso atómico y el espesor de las partículas de arcilla es pequeño. Por ese motivo, el contraste de las mismas en las imágenes es débil e incluso en la muestra 3:1 solo la forma de los agregados de magnetita sugiere la existencia de la partícula de arcilla debajo de ellos (o entre ellos, ya que el recubrimiento se produce a ambos lados de la arcilla).

Las partículas de magnetita tienen un tamaño bastante uniforme, aunque ocasionalmente se observan algunas de un tamaño mayor, como muestran los histogramas de la Figura 3.3. Las tres muestras se aproximan a una distribución normal y los diámetros medios obtenidos fueron: (11 ± 4) nm para la muestra 1:3, (11 ± 3) nm para la muestra 1:1 y (13 ± 3) nm para la muestra 3:1.

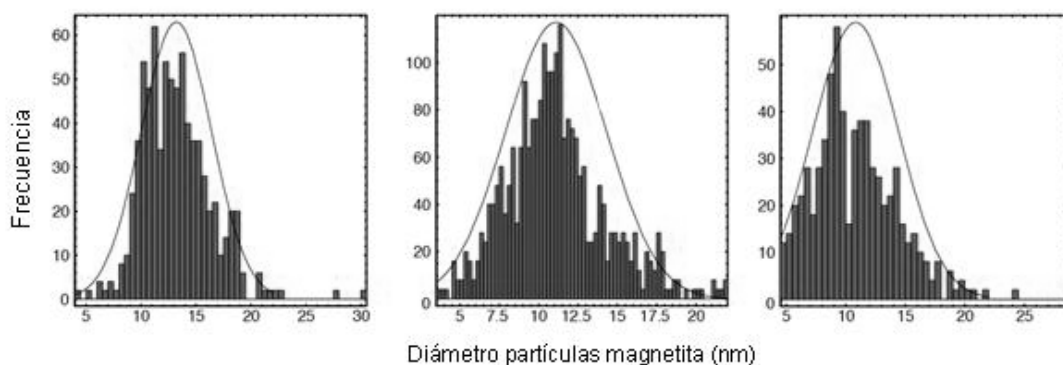


Figura 3.3. Distribución de tamaño de partículas para las tres muestras. (a) Muestra 3:1, (b) muestra 1:1 y (c) muestra 1:3. El número de partículas utilizado para obtener cada distribución fue de aproximadamente 300 partículas, procedentes de imágenes como las mostradas en la Figura 3.2.

En imágenes con una magnificación baja (como las mostradas en la Figura 3.2), las formas de las partículas parece irregular y redondeada, pero a más alta magnificación se observa que tienen forma poliédrica. Teniendo en cuenta que las partículas no son completamente esféricas, sino que presentan alguna elongación, se

pueden calcular los factores de forma de las mismas (razones entre los radios menor y mayor). En la Figura 3.4 se representa la distribución de esa razón de radios para la muestra 3:1. El valor medio de la razón de radios es $0,82 \pm 0,05$.

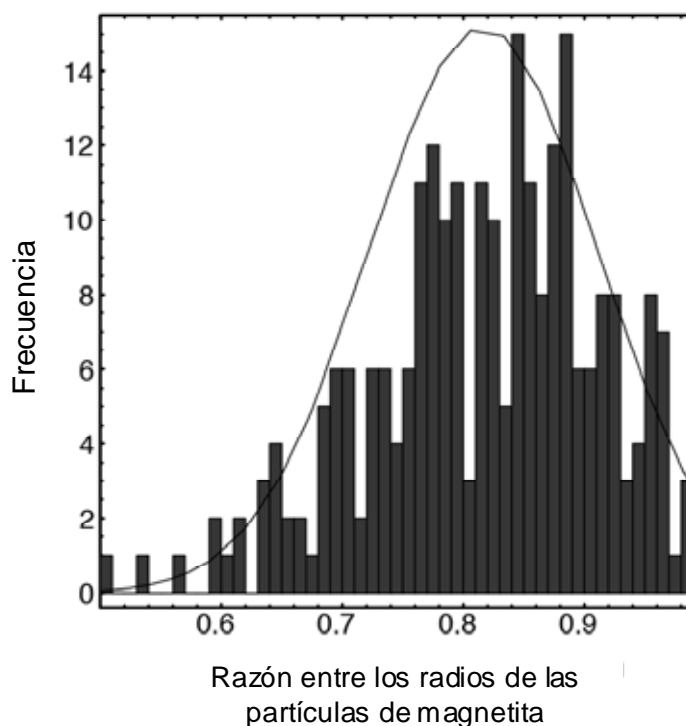


Figura 3.4. Distribución de la razón entre los radios menor y mayor de las partículas de magnetita para la muestra 3:1, obtenida de la medida de unas 300 partículas en imágenes como las mostradas en la Figura 3.2. La media de la distribución es $0,82 \pm 0,05$.

Teniendo en cuenta que, como ya se ha comprobado, las partículas presentan una cierta elongación, se estudiaron las transformadas de Fourier de varias imágenes de baja magnificación de las muestras para analizar si existe alguna orientación preferente en las partículas elongadas. En la Figura 3.5 se presenta la transformada de Fourier (b) de una imagen BF-TEM de la muestra 3:1 (a). Dicha transformada de Fourier indica claramente que la orientación de las partículas es completamente aleatoria.

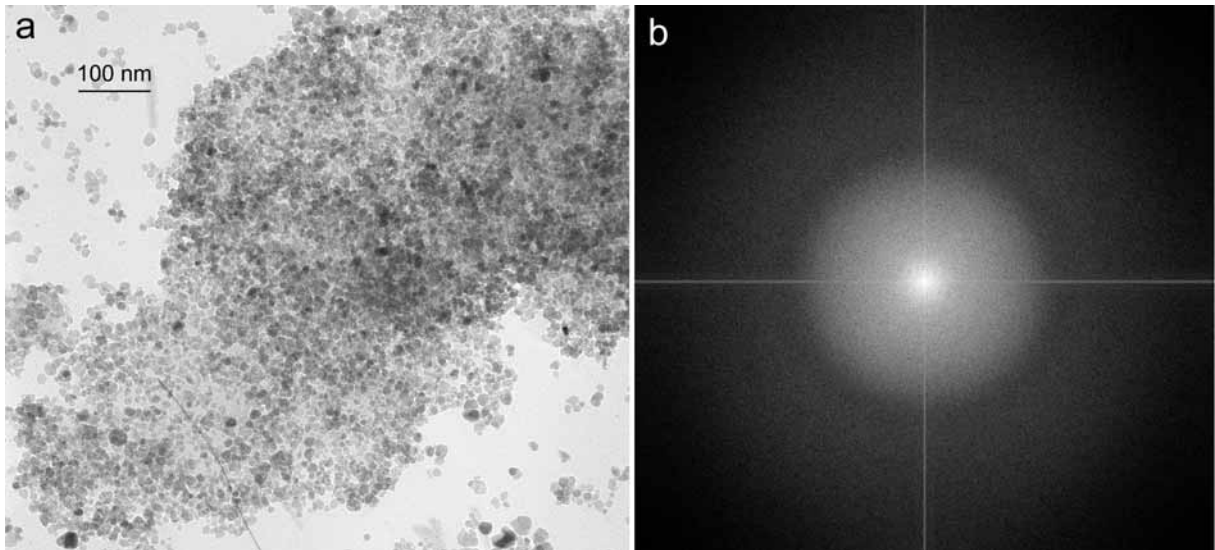


Figura 3.5. (a) Imágen BF-TEM y (b) su transformada de Fourier de la muestra 3:1.

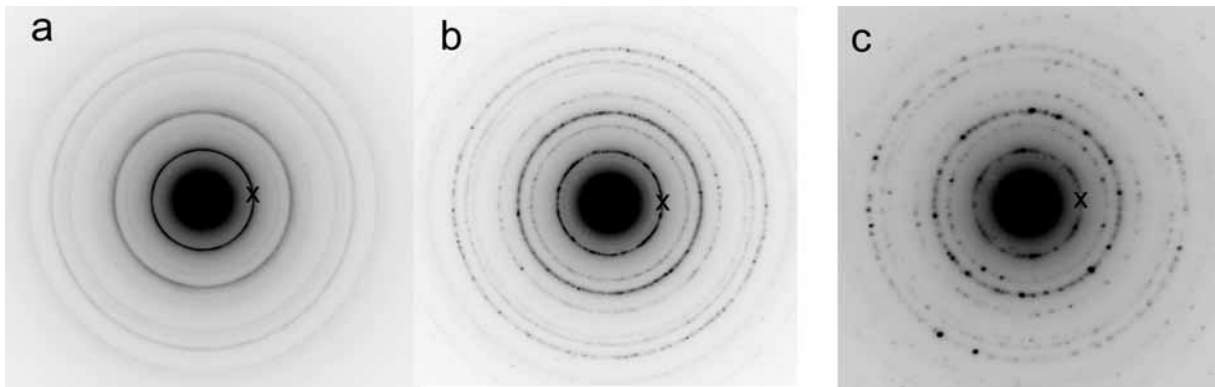
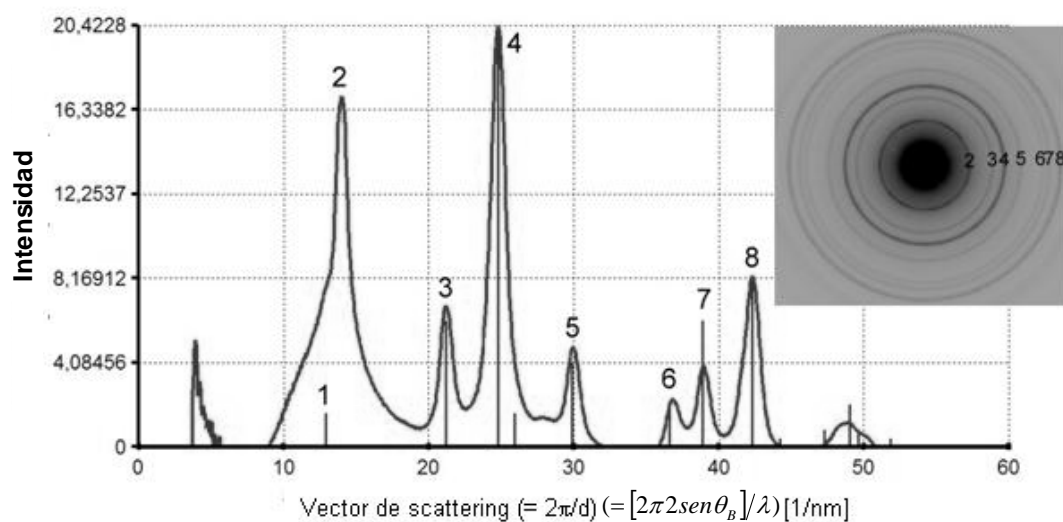


Figura 3.6. Patrón de difracción SAED obtenido de la muestra 1:3. El anillo marcado con una X pertenece a la montmorillonita y los demás son producidos por la magnetita. Los tamaños de apertura seleccionados fueron (a) 200 μm , (b) 40 μm y (c) 2 μm .

Para llevar a cabo un estudio más completo de la morfología de las partículas, se obtuvieron patrones de difracción de electrones (SAED) de varias partículas compuestas arcilla-magnetita (Figura 3.6). Todos ellos muestran una disposición de anillos que concuerda con la estructura de la magnetita. Además, también se observa un anillo a 4,5 Å, que es característico del plano (110) en capas de silicatos. Las otras reflexiones

características de la montmorillonita tienen intensidades demasiado bajas para que se observen en el patrón de difracción.



Número de pico	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>hkl</i>	111	montm. 110	220	311	400	422	511	440
<i>d</i> (Å)	4,85	4,50	2,97	2,53	2,10	1,72	1,62	1,49

Figura 3.7. Distribución de intensidad (a la que se le ha eliminado el ruido de fondo) integrada a lo largo de los círculos de difracción del patrón SAED (mostrado en la esquina superior derecha) obtenido de un agregado de partículas de arcilla recubiertas de magnetita en la muestra 3:1. El primer pico en la gráfica es un artefacto y el hombro que se observa en la parte izquierda del pico 2 se debe a imperfecciones en la eliminación del fondo. Las líneas verticales indican las intensidades de los picos de difracción de rayos X de la magnetita. Los números se refieren a los picos correspondientes al patrón SAED y la gráfica. El pico 2 pertenece a la montmorillonita y el resto a la magnetita, como se indica en la Tabla inferior a la gráfica.

Dado que la distribución de iones del oxígeno en la capa de silicatos octaédrica de la arcilla coincide aproximadamente con la de la magnetita en el plano (111), podría ocurrir que las partículas de magnetita se adhiriesen con sus planos (111) a las superficies (001) de las partículas de arcilla, produciéndose entonces una orientación cristalográfica preferente. Si esto ocurriera, entonces la intensidad relativa de la

reflexión 220 en el patrón de difracción aumentaría significativamente con respecto al obtenido para cristales de magnetita con orientación aleatoria. Para comprobar esta posibilidad, se midieron varios patrones SAED de la muestra 3:1 y se compararon con una magnetita pura de referencia que contenía partículas de aproximadamente el mismo tamaño (Figuras 3.7, 3.8 y 3.9). Las intensidades correspondientes a cada anillo se integraron y los picos resultantes se compararon con los patrones SAED obtenidos para la muestra de referencia. Aparte de ligeras desviaciones, la distribución de intensidad de los picos de la magnetita es similar (de hecho, la intensidad relativa del pico 220 es mayor en la muestra de referencia que en la 3:1). Esto sugiere que la existencia de orientaciones preferentes entre las partículas de magnetita y las de montmorillonita es muy improbable. Por tanto, aunque no se descarta la posibilidad de que en otros compuestos arcilla-magnetita exista agregación orientada, las muestras estudiadas aquí no muestran tal comportamiento.

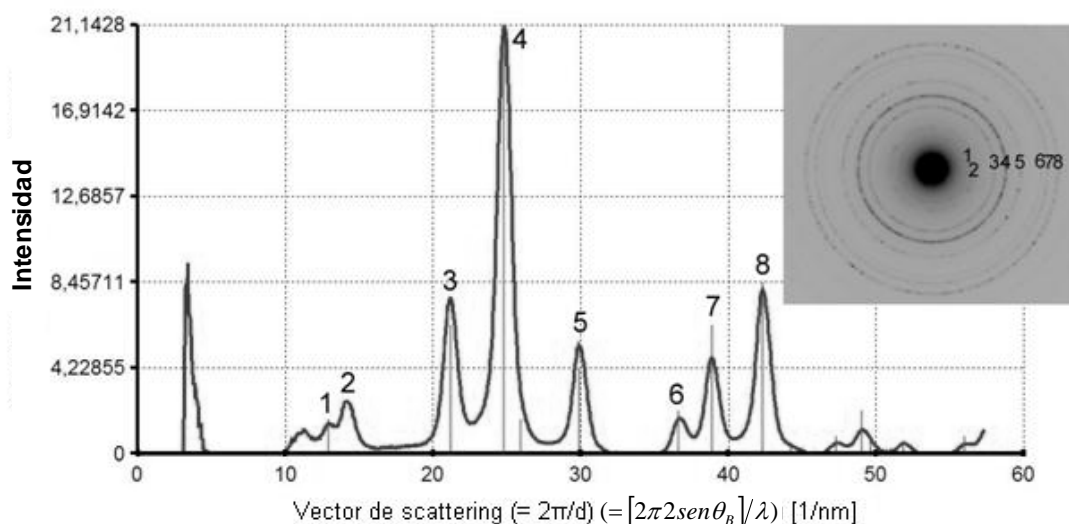


Figura 3.8. Igual a la figura anterior, pero el patrón SAED se obtuvo de una sola partícula de montmorillonita recubierta de magnetita, usando una apertura pequeña. La baja intensidad del pico 2 sugiere que la partícula de arcilla es muy fina.

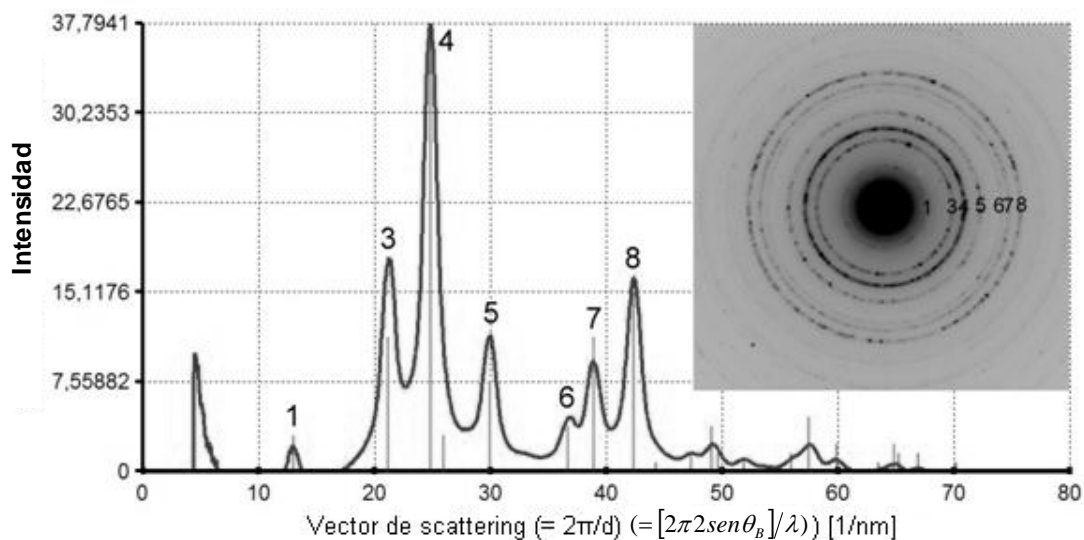


Figura 3.9. Patrón SAED y gráfica de su intensidad obtenidos de una muestra de magnetita pura usada como referencia. La intensidad relativa del pico 220 (3) y 400 (5) es ligeramente mayor que en las gráficas de los patrones SAED correspondientes a la montmorillonita/magnetita anteriores.

3.4. RESULTADOS: TOMOGRAFÍA ELECTRÓNICA

Como ya se ha indicado, la tomografía electrónica permite la obtención de información tridimensional sobre la localización, tamaño, forma y distancia entre las partículas de magnetita en las partículas compuestas arcilla-magnetita. Para ello, una vez obtenidas las imágenes HAADF-STEM, se lleva a cabo el alineamiento y reconstrucción de las mismas, usando un algoritmo de reconstrucción (software *Inspect 3D* disponible comercialmente).

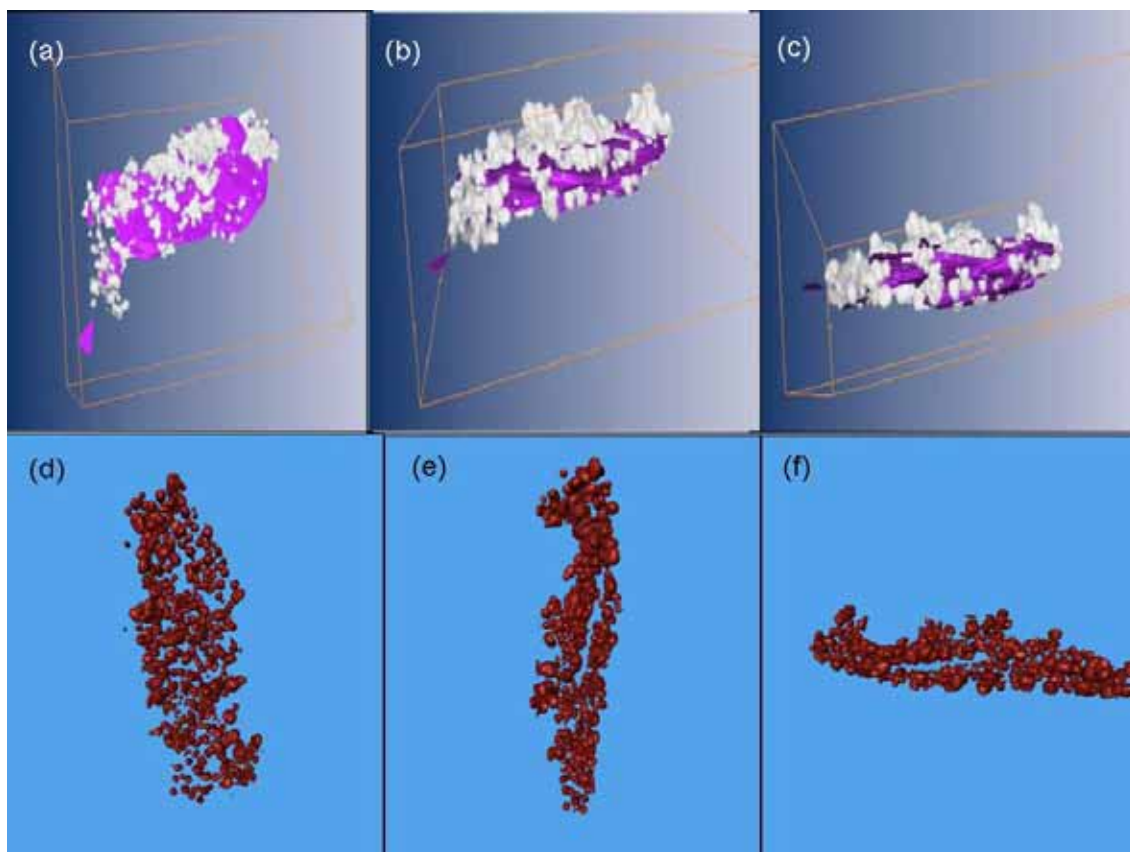


Figura 3.10. Reconstrucción tomográfica de una partícula de arcilla recubierta de magnetita en la muestra 3:1. (a), (b) y (c) muestran la partícula de arcilla rodeada por las nanopartículas de magnetita y (d), (e), (f) representan en detalle las partículas de magnetita.

La Figura 3.10 muestra la superficie tridimensional reconstruida (en forma de iso-superficie) de una partícula de montmorillonita rodeada por nanopartículas de magnetita en la muestra 3:1. Las nanopartículas de magnetita se encuentran adheridas principalmente a las caras de la partícula de arcilla, ya que son repelidas por las aristas de esta debido a que la carga superficial de ambas (magnetita y aristas de la arcilla) es positiva al pH utilizado en este trabajo. Estas imágenes demuestran que la preparación de las muestras es la apropiada para asegurar la adhesión entre montmorillonita y magnetita y el recubrimiento de las partículas de arcilla. La forma de las partículas de

magnetita que aparecen en la Figura 3.10 es irregular, resultado que concuerda con el obtenido en las imágenes de CTEM.

Otra de las representaciones posibles de la reconstrucción tomográfica es la representación en *orthoslices* que, como ya se ha dicho proporciona cortes bidimensionales de las partículas en la orientación que se elija. En la Figura 3.11 se muestran cuatro cortes de dicha representación.

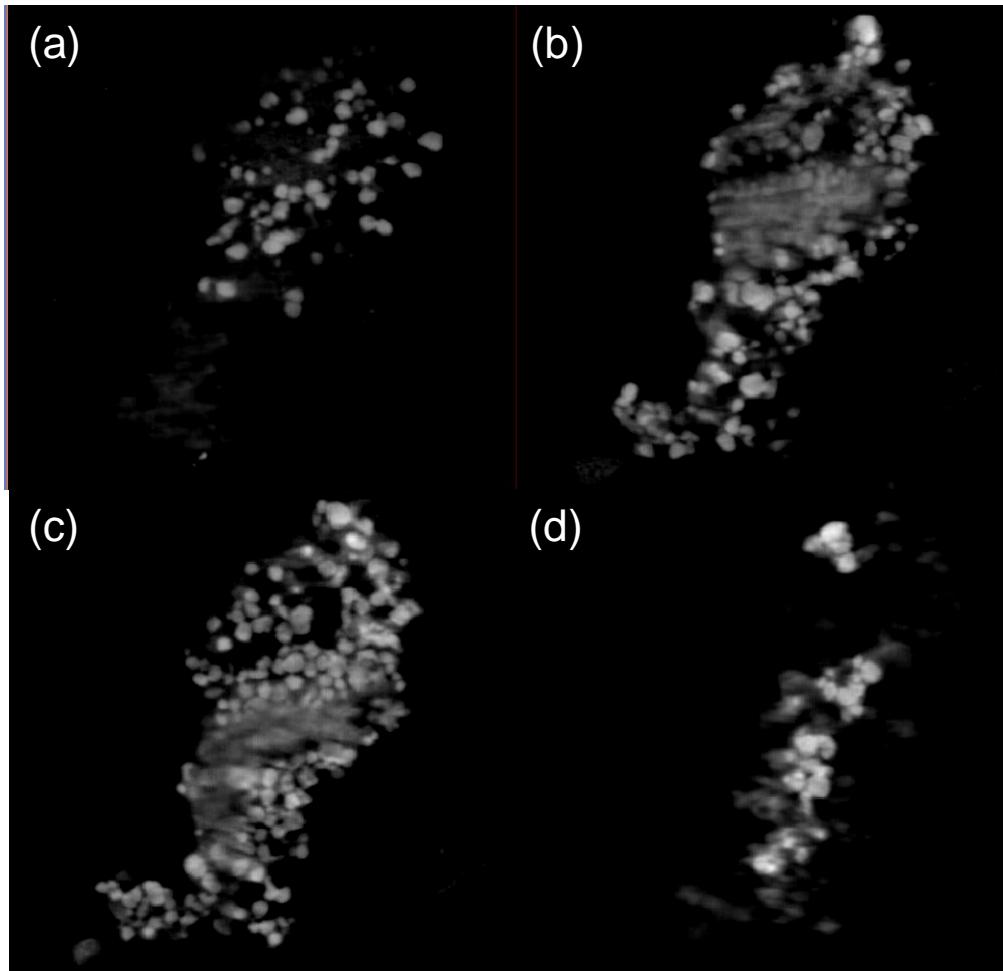


Figura 3.11. Cortes bidimensionales obtenidos de la representación *orthoslice*. La sombra más grande que se observa en las imágenes (b) y (c) corresponde a la partícula de arcilla.

Los cortes se han tomado en una orientación que muestran la cara de la partícula de arcilla y las partículas de magnetita situadas en planos anteriores y posteriores a la misma. La secuencia mostrada de (a) a (d) sigue un orden que va desde planos más cercanos a planos más lejanos al observador. En la Figura 3.11(a) se observan solo las partículas de magnetita, pero conforme el plano va avanzando se empieza a distinguir la partícula de arcilla (sombra en las Figuras 3.11(b) y (c)). En la Figura 3.11 (d) se distinguen las partículas de magnetita del plano posterior de la partícula de arcilla.

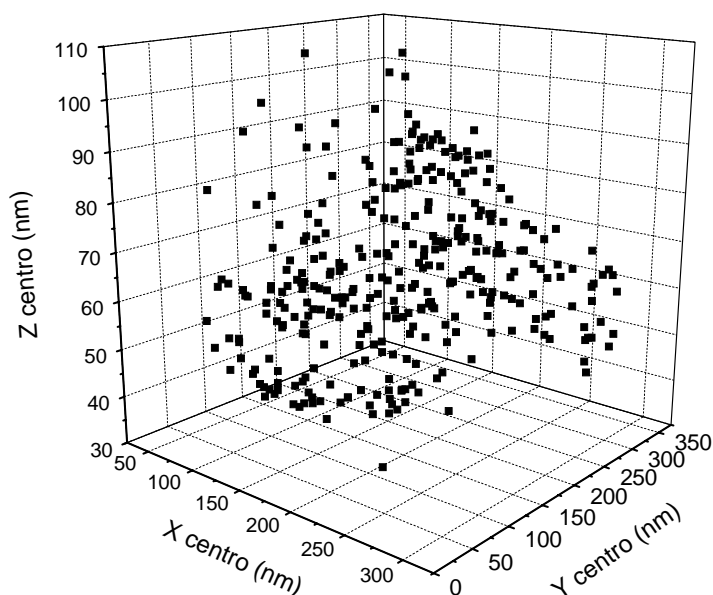


Figura 3.12. Posición de los centros de las partículas de magnetita en la muestra 3:1 obtenido a partir de la reconstrucción tomográfica representada en la Figura 3.10.

Después de la reconstrucción, las partículas de magnetita se analizaron en detalle, para obtener las coordenadas cartesianas de sus centros, así como los correspondientes diámetros y volúmenes. La distribución tridimensional de los centros de las partículas de magnetita, en una compuesta de arcilla-magnetita perteneciente a la muestra 3:1 se representa en la Figura 3.12.

A partir de los diámetros de las partículas obtenidos de la reconstrucción tomográfica se puede calcular la distribución de tamaño de partículas (Figura 3.13), obteniéndose un diámetro medio de (10 ± 5) nm. Este valor es estadísticamente consistente con el obtenido de las imágenes de CTEM (13 ± 3 nm) para la misma muestra. La diferencia puede deberse a una ligera infraestimación del diámetro de las partículas causada por el bajo contraste en los límites de las partículas en las imágenes HAADF originales, que afectan al proceso de reconstrucción.

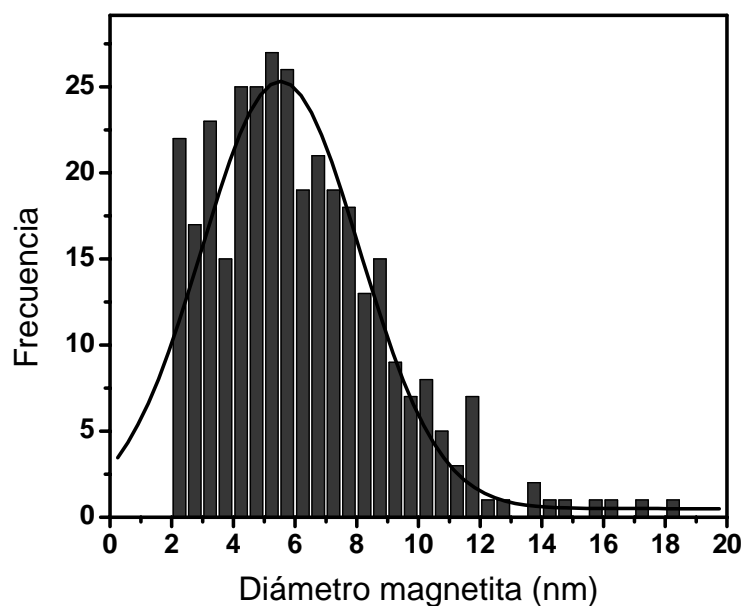


Figura 3.13. Distribución de tamaño de partículas de las partículas de magnetita en la muestra 3:1 obtenida a partir de la reconstrucción tomográfica.

A partir de los datos obtenidos de la reconstrucción tomográfica, una rutina programada en C proporcionó más información cuantitativa. El programa calcula la distancia entre cada partícula y todas las demás (a partir de las posiciones de los centros de las partículas) y tiene en cuenta la función de correlación de las partículas, $g(r)$, obtenida como la media de la función de correlación de cada partícula. La $g(r)$ obtenida se muestra en la Figura 3.14 y proporciona información sobre la probabilidad de

encontrar una partícula a una distancia r de otra. La distancia $r = 16$ nm, correspondiente al pico de la función de correlación, es la distancia más probable entre dos partículas.

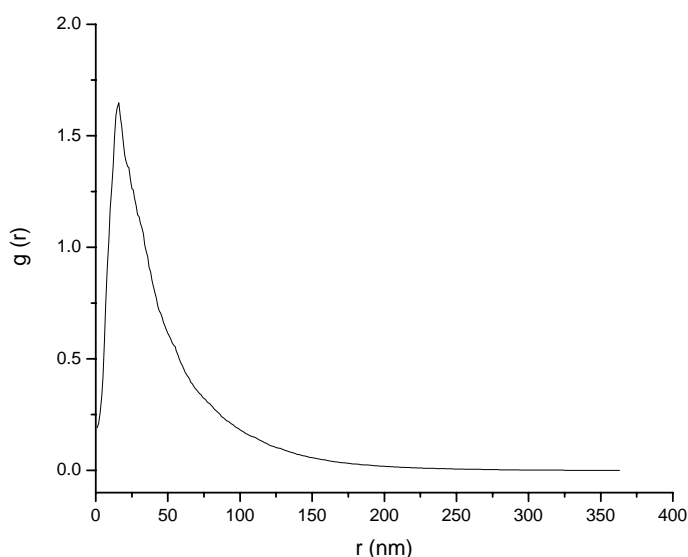


Figura 3.14. Función de correlación $g(r)$ del sistema obtenido a partir de la función de correlación de cada una de las partículas.

Para obtener la distancia más próxima entre vecinos y el número de coordinación (es decir, el número de vecinos más cercano) el programa lleva a cabo el siguiente procedimiento: primero se calcula la distancia entre una partícula y todas las demás, después se determina la menor de esas distancias para cada partícula y finalmente las partículas localizadas a una distancia menor que esa distancia mínima más el 10% de la misma (es decir, entre el 100% y el 110% de esa distancia) se consideran los vecinos más próximos. Para cada partícula se obtiene la distancia entre vecinos más próximos y se calcula la media de ellas. La distancia entre vecinos más próximos para todo el sistema es la distancia promedio de todas esas medias. Este

procedimiento se utilizó también para calcular una distancia de 120%, 130%, 140%, 150%, 160%, 170%, 180%, 190% y 200% de la distancia mínima (es decir, hasta dos veces la distancia mínima) y los resultados se incluyen en la tabla 3.1.

	Distancia media (nm)	Desviación típica (nm)	Número de coordinación	Desviación típica (nm)
110%	12	4	1,5	0,8
120%	13	4	2,0	1,2
130%	13	4	2,6	1,8
140%	14	4	3,3	2,3
150%	14	5	4	3
160%	15	5	5	3
170%	16	5	6	4
180%	16	6	6	5
190%	17	6	7	6
200%	18	6	8	7

Tabla 3.1. Distancia media entre vecinos más próximos considerada como el porcentaje de la distancia mínima que se indica y número de coordinación (número de vecinos) a esa distancia.

Teniendo en cuenta la función de correlación, es posible seleccionar una de estas distancias como la más adecuada. La distancia con mayor probabilidad es 16 nm (Figura 3.14) y para esta distancia el número de coordinación es 6, según los datos de la Tabla 3.1.

Hay que notar que los valores obtenidos tienen en general una desviación típica elevada. Esto se explica teniendo en cuenta la presencia de agregados entre las partículas de magnetita y el hecho de que se están utilizando las posiciones de los centros de las partículas para determinar la distancia entre las mismas y el número de coordinación.

CAPÍTULO 4

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS PARTÍCULAS COMPUESTAS

INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior ya se ha visto que las partículas que se encuentran en las suspensiones magnéticas que se estudian en este trabajo no tienen las características de forma y tamaño habituales en este tipo de fluidos. Hay que tener en cuenta que, debido a estas características peculiares, las propiedades magnéticas de las partículas tampoco van a ser las usuales. Por tanto, será necesario determinar dichas propiedades con detalle para comprender el comportamiento del sistema cuando se aplique un campo magnético externo. Para ello se utilizaron una serie de técnicas experimentales, algunas desarrolladas en los últimos años, que han demostrado ser muy útiles para la caracterización magnética de materiales, como son:

- Holografía electrónica (EH, siglas de su nombre en inglés, “Electron Holography”): es una técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) que permite obtener información sobre las propiedades magnéticas de una muestra a escala nanométrica. También permite determinar el estado magnético de la muestra y, si esta es multidominio magnético, permite delimitar las paredes de los dominios existentes en la partícula.
- Obtención de los diagramas de Curvas de Inversión de Primer Orden (FORCs, siglas de su nombre en inglés “First Order Reversal Curves”): se trata de una

técnica ampliamente contrastada en los últimos tiempos para estudiar la histéresis de los materiales magnéticos.

- Determinación de la susceptibilidad magnética de cada una de las muestras en función de la temperatura.
- Obtención de los ciclos de histéresis a bajas temperaturas y temperatura ambiente.

La comparación final entre los resultados obtenidos con los diferentes métodos proporcionará una caracterización exhaustiva del comportamiento magnético de las partículas y una prueba de la eficacia de los métodos utilizados.

Finalmente, se realiza un análisis de las interacciones magnetostáticas entre las partículas de magnetita presentes en los compuestos arcilla-magnetita, tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.

4.1. HOLOGRAFÍA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utiliza muy frecuentemente para observar la microestructura de materiales en muchas aplicaciones. Sin embargo, presenta la desventaja de que la imagen registrada es una distribución espacial de la intensidad del haz de electrones y se pierde toda la información sobre la fase de la onda del electrón de alta energía que pasa a través de la muestra.

La holografía electrónica (EH) es una técnica TEM con la que es posible obtener la amplitud y la fase de la onda de un electrón después de que ésta haya pasado a través de una muestra. Como la fase de la onda de un electrón se altera por campos magnéticos y eléctricos, esta técnica proporciona información cuantitativa sobre campos magnéticos y eléctricos en materiales con una resolución espacial próxima a la escala nanométrica. Básicamente, la EH se basa en el registro de la interferencia de dos o más ondas

(electrónicas) que producen un holograma. Este holograma, una vez reconstruido, proporcionará una función de onda electrónica compleja de cuya amplitud y fase se podrá obtener información sobre la muestra.

Normalmente, la resolución espacial obtenida en holografía electrónica de materiales magnéticos alcanzaba hasta unos 10 nm por la necesidad de colocar la muestra en una región de bajo campo magnético externo, para evitar la saturación del material. En los últimos años se han desarrollado diversos métodos para conseguir aumentar la resolución hasta casi 1 nm. Para ello se puede situar en el objetivo una sola lente con gran distancia focal grande.

Teóricamente, hay varias maneras de llevar a cabo experimentalmente la EH, casi todas ellas utilizadas en la práctica. La elegida para este trabajo es la conocida como holografía electrónica extra-axial (EH extra-axial). Se basa en el uso de un biprisma electrostático para superponer una onda de referencia con la onda dispersada por el objeto. En la Figura 4.1. se incluye un esquema del dispositivo experimental empleado en EH extra-axial.

En esta técnica, para examinar la muestra se emplea un haz muy coherente y focalizado, que normalmente procede de una fuente FEG (del inglés “Field Emisión Gun), ya que las fuentes de filamento de tungsteno que se usan habitualmente en microscopía electrónica no proporcionan suficiente luminosidad. La muestra se coloca de forma que oculte aproximadamente la mitad del campo de visión. El biprisma suele ser un alambre delgado ($< 1 \mu\text{m}$) de fibra de cuarzo recubierta de oro o platino, que se polariza utilizando una fuente externa de corriente continua. El biprisma se coloca cerca del plano imagen conjugado en el microscopio electrónico. El voltaje aplicado al biprisma hace que la onda objeto y la de referencia se superpongan, dando lugar al patrón de interferencias holográfico en la pantalla final o detector. Se tiene una

configuración óptica que es equivalente a usar dos fuentes de electrones. La región donde se produce el solapamiento está iluminada y contiene las franjas de la interferencia holográfica (estrechas y paralelas al alambre) sumadas a las franjas de Fresnel producidas por la difracción en los filamentos del alambre (más anchas y situadas en los bordes del patrón de interferencias). El espaciado entre las franjas holográficas es inversamente proporcional al voltaje aplicado al biprisma y la anchura de la región de solapamiento es directamente proporcional a dicho voltaje. Los valores que se suelen utilizar están comprendidos entre 50 y 200 V, según la resolución que se desee.

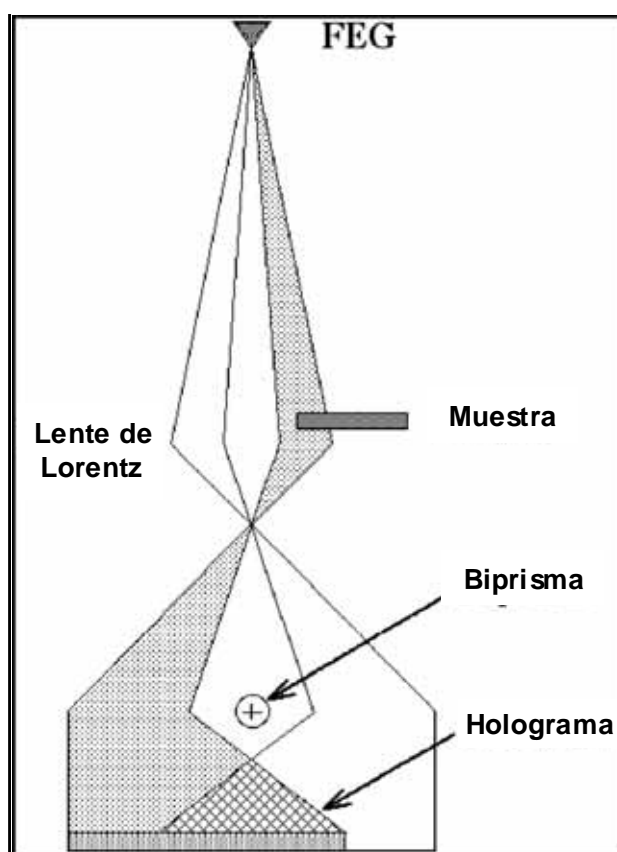


Figura 4.1. Ilustración esquemática del dispositivo usado para la EH extra-axial [Dunin-Borkowski y cols., 2004].

Tradicionalmente, la reconstrucción de la función de onda para hologramas electrónicos se llevaba a cabo usando métodos de grabación analógica de imágenes (películas fotográficas...), pero el desarrollo de la tecnología digital ha propiciado que cada vez sea más usual utilizar cámaras digitales.

La intensidad de la imagen obtenida en holograma extra-axial depende del cuadrado de la función de onda del electrón modificada por el objeto y la lente objetivo. Suponiendo que es válida la aproximación de Abbe para procesado de imágenes, se puede escribir la función de onda a la salida de la superficie de la muestra como [Dunin-Borkowski y cols., 2004]:

$$\psi_s(\vec{r}) = A_s(\vec{r})\exp[i\phi_s(\vec{r})], \quad (4.1)$$

y la función de onda en el plano imagen:

$$\psi_i(\vec{r}) = A_i(\vec{r})\exp[i\phi_i(\vec{r})], \quad (4.2)$$

\mathbf{r} es el vector de posición bidimensional en el plano XY de la muestra, A es la amplitud, ϕ la fase y los subíndices s e i se refieren al plano de la muestra y al plano imagen respectivamente.

En una imagen BF-TEM estándar, la distribución de intensidad registrada viene dada por la expresión:

$$I(\vec{r}) = |A_i(\vec{r})|^2 \quad (4.3)$$

El plano focal imagen de la lente objetivo del microscopio contiene el patrón de difracción de Fraunhofer (es decir, la transformada de Fourier) de la onda objeto $\psi_s(\mathbf{r})$:

$$\psi(\vec{q}) = FT[\psi_s(\vec{r})], \quad (4.4)$$

donde \mathbf{q} es un vector bidimensional en el espacio recíproco. El cambio del plano focal imagen de la lente objetivo al plano imagen se expresa como una transformada inversa de Fourier.

Para una lente delgada perfecta, despreciando cualquier magnificación y rotación de la imagen, la onda imagen compleja sería exactamente equivalente a la onda objeto $\psi_s(\mathbf{r})$, pero en la práctica esto no es así, debido a que existen aberraciones en la lente objetivo que son inevitables y que introducen modificaciones en la amplitud y la fase de la onda del electrón. Estas modificaciones se expresan multiplicando la función de onda del electrón en el plano focal imagen por una función de transferencia de la forma:

$$T(\vec{q}) = B(\vec{q}) \exp[i\chi(\vec{q})], \quad (4.5)$$

donde $B(\mathbf{q})$ es una función apertura cuyo valor es la unidad para valores de \mathbf{q} menores que el tamaño de apertura del objetivo y cero para valores mayores. Los efectos de la aberración esférica y del desenfoque se incluyen en el factor de fase:

$$\chi(\vec{q}) = \pi \Delta z \lambda q^2 + \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 q^4, \quad (4.6)$$

donde Δz es el desenfoque de la lente, λ es la longitud de onda y C_s es el coeficiente de aberración esférica.

Por tanto, la onda compleja en el plano imagen puede reescribirse como:

$$\psi_i(\vec{r}) = FT^{-1}[FT[\psi_s(\vec{r})] \times T(\vec{q})] = \psi_s(\vec{r}) \otimes t(\vec{r}), \quad (4.7)$$

donde $t(\mathbf{r})$ es la transformada inversa de Fourier de $T(\mathbf{q})$ y la convolución del objeto con $t(\mathbf{r})$ describe la pérdida de resolución debida a las imperfecciones de la lente.

Como $\psi_s(\mathbf{r})$ y $t(\mathbf{r})$ son en general funciones complejas, la intensidad en el plano imagen se puede escribir como:

$$I(\vec{r}) = A_i^2 = |\psi_s(\vec{r}) \otimes t(\vec{r})|^2, \quad (4.8)$$

que normalmente no está relacionado simplemente con la estructura del objeto.

A partir de esta expresión, se puede obtener la intensidad en un holograma electrónico extra-axial, añadiendo una onda de referencia plana con una inclinación correspondiente a $q = q_c$ en la onda objeto compleja en el plano imagen, lo que da:

$$I_{hol}(\vec{r}) = |\psi_s(\vec{r}) \otimes t(\vec{r}) + \exp(2\pi i \vec{q}_c \cdot \vec{r})| = 1 + A_i^2(\vec{r}) + 2A_i(\vec{r}) \cos[2\pi \vec{q}_c \cdot \vec{r} + \phi_i(\vec{r})]. \quad (4.9)$$

Es decir, la intensidad en el holograma es suma de tres términos: las intensidades de las ondas de referencia e imagen y un conjunto adicional de franjas cosinusoidales con fases locales ϕ_i y amplitudes A_i que son equivalentes a las correspondientes fases y amplitudes de la onda imagen.

Para llevar a cabo la reconstrucción del holograma, se sigue el siguiente procedimiento [Dunin-Borkowski y cols., 2004]:

- Primero, se realiza la transformada de Fourier del holograma:

$$FT[I_{hol}(\vec{r})] = \delta(\vec{q}) + FT[I_i^2(\vec{r})] + \delta(\vec{q} + \vec{q}_c) \otimes \{A_i(\vec{r}) \exp[i\phi(\vec{r})]\} + \delta(\vec{q} - \vec{q}_c) \otimes \{A_i(\vec{r}) \exp[-i\phi(\vec{r})]\} \quad (4.10)$$

siendo $\delta(\mathbf{q})$ la función delta de Dirac en el origen y $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_c)$ y $\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}_c)$ las funciones delta de Dirac en \mathbf{q}_c y $-\mathbf{q}_c$ respectivamente.

Esta ecuación contiene cuatro términos:

- Un pico en el origen ($\mathbf{q} = 0$), correspondiente a la transformada de Fourier de la intensidad uniforme de la imagen de referencia.
- Otro pico centrado en el origen ($\mathbf{q} = 0$), que corresponde a la transformada de Fourier de la distribución de intensidad de la imagen TEM normal.
- Un pico centrado en $\mathbf{q} = -\mathbf{q}_c$ correspondiente a la transformada de Fourier de la función de onda imagen deseada.
- Un pico centrado en $\mathbf{q} = +\mathbf{q}_c$ que corresponde a la transformada de Fourier del complejo conjugado de la función de onda imagen.

Físicamente, estas cuatro contribuciones se traducen en un punto luminoso central y dos puntos laterales, que contienen casi la misma información, exceptuando un cambio en el signo de la fase.

- En segundo lugar, se realiza la transformada de Fourier inversa de uno de los puntos laterales que contiene la función de onda imagen deseada. Para hacer esto, se usa una apertura que selecciona solo ese punto, pero hay que tener en cuenta que para separarlo completamente del pico central es necesario utilizar un valor de q_c muy elevado (por ejemplo con un espaciado entre franjas suficientemente pequeño). El tamaño óptimo de la apertura dependerá del objeto que va a ser estudiado y su forma es normalmente circular [Ishizuka, 1993].
- Si es necesario, se pueden eliminar las aberraciones existentes en la lente del objetivo multiplicando la onda imagen compleja por la fase de una onda plana correspondiente a $T^*(\mathbf{q})$. Esto solo se suele hacer en el caso de hologramas electrónicos de alta resolución, para los que se define un enfoque óptimo para maximizar la resolución de la onda objeto reconstruida después de corregir las aberraciones [Lichte, 1991].

Este procedimiento de reconstrucción (esquematizado en la Figura 4.2) se puede llevar a cabo digitalmente. Si se hace de este modo, hay que tener en cuenta que en las posiciones de la imagen donde el cambio de fase es mayor de 2π , se producirán discontinuidades de fase de 2π que no están relacionadas con las características del objeto. Entonces, para poder interpretar correctamente la imagen de la fase, debe usarse un algoritmo de corrección de fase, que localiza y corrige dichas discontinuidades.

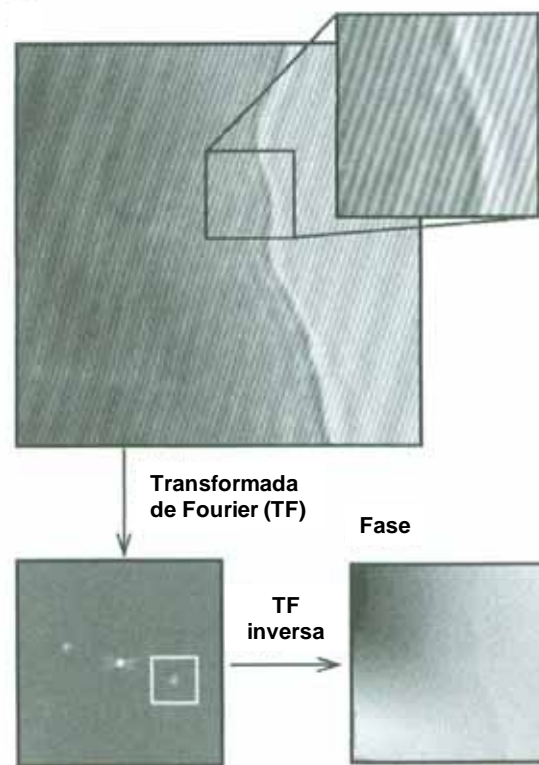


Figura 4.2. Esquema representativo de la reconstrucción de un holograma extra-axial [Dunin-Borkowski y cols., 2004].

Otro inconveniente que hay que tener en cuenta en holografía electrónica extra-axial son las distorsiones de la imagen, ya que se obtiene información del desplazamiento lateral de las franjas de interferencias que son similares a las producidas por distorsión. Además, la imagen de la fase reconstruida puede tener modulaciones de fase de largo rango que provengan de diversos factores, como por ejemplo heterogeneidades en la carga o en el espesor del alambre que constituye el biprisma, efectos de cargas en el camino del haz de electrones (e.g. en las aperturas). En algunos casos, estas distorsiones pueden separarse de la imagen de la fase real limitando el ancho de banda a las altas frecuencias y, teniendo en cuenta que normalmente aparecen

a frecuencias bajas, un simple filtrado de la señal del ruido de fondo puede valer para eliminarlas. Para ello se utiliza un holograma de referencia que se obtiene retirando la muestra del campo de visión sin cambiar ninguno de los parámetros ópticos del microscopio. La corrección se lleva a cabo entonces a partir de una división entre las funciones de onda del holograma de la muestra y el de referencia reconstruidas en el espacio real, para obtener la fase de la onda libre de distorsiones.

Como ya se ha comentado, el cambio de fase producido en la onda del electrón al pasar por la muestra contiene información tanto del potencial electrostático en la misma como de la componente sobre el plano de la muestra de la inducción magnética (B_{\perp}). Los cambios en la fase se obtienen por integración de ambos campos a lo largo de la trayectoria que sigue el electrón. En el caso del campo magnético, el haz de electrones se desvía perpendicularmente al haz de electrones incidentes y a la dirección del campo. Por tanto, despreciando efectos de difracción, la fase puede escribirse de la forma [Dunin-Borkowski y cols., 2004]:

$$\phi(x) = C_E \int V(x, z) dz - \left(\frac{e}{\hbar} \right) \int A_z(x, y) dz = C_E \int V(x, z) dz - \left(\frac{e}{\hbar} \right) \iint B_{\perp}(x, z) dx dz, \quad (4.11)$$

donde:

$$C_E = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left(\frac{E + E_0}{E(E + 2E_0)} \right) \quad (4.12)$$

z es la dirección del haz de electrones incidente, x es una dirección en el plano de la muestra, A_z es la componente del potencial vector magnético \mathbf{A} en la dirección del haz, B_{\perp} es la componente de la inducción magnética en la muestra perpendicular a x y a z , V es el potencial electrostático, λ es la longitud de onda (relativista) del electrón, e es la carga del electrón, $\hbar = h/2\pi$ siendo h es la constante de Planck y E y E_0 son la energía cinética y la energía inercial en reposo, respectivamente, del electrón incidente.

Además de los campos electrostáticos asociados a la redistribución de cargas, el potencial electrostático contiene una contribución dominante del potencial de campo medio de la muestra, que depende de la composición local y de la densidad en la muestra y se puede expresar de la forma:

$$V = \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m e \Omega} \right) \sum_{\substack{\text{celda} \\ \text{unidad}}} f_{el}(0), \quad (4.13)$$

siendo m la masa del electrón, $f_{el}(0)$ el factor de dispersión del electrón a ángulo de dispersión cero para cada átomo en la celda unidad y Ω el volumen de la celda unidad.

Cuando V y B_{\perp} no varían en la dirección del haz incidente, la ecuación (4.11) puede simplificarse, quedando:

$$\phi(x) = C_E V(x)t(x) - \left(\frac{e}{\hbar} \right) \int B_{\perp}(x)t(x)dx, \quad (4.14)$$

donde t es el espesor de la muestra. Derivando con respecto a x se obtiene:

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = C_E \frac{d}{dx} \{V(x)t(x)\} - \left(\frac{e}{\hbar} \right) B_{\perp}(x)t(x). \quad (4.15)$$

En una muestra de composición y espesor uniformes, el primer término de la ecuación (4.15) desaparece y el gradiente de fase es proporcional a la componente B_{\perp} de la inducción magnética:

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = \left(\frac{et}{\hbar} \right) B_{\perp}. \quad (4.16)$$

De este modo se puede obtener una imagen directa de las curvas en las que B_{\perp} es constante en la muestra.

4.2. DIAGRAMAS DE CURVAS DE INVERSIÓN DE PRIMER ORDEN (FORC)

Los diagramas de Curvas de Inversión de Primer Orden (o diagramas FORC debido a sus siglas en inglés) proporcionan una descripción detallada acerca de la histéresis de los materiales magnéticos.

La obtención de un diagrama FORC requiere el uso de magnetómetros vibracionales o magnetómetros de gradiente alterno. Un diagrama FORC se construye a partir de un conjunto de curvas de histéresis parciales. En cada una de las curvas se empieza saturando la muestra aplicando de un elevado campo magnético positivo. Se disminuye el campo a un valor opuesto, H_r , y la curva FORC es la curva de magnetización que resulta cuando el campo magnético se aumenta de nuevo hasta la saturación.

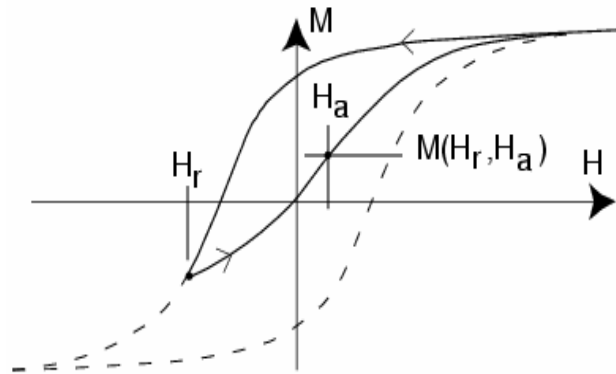


Figura 4.3. Esquema de curva de inversión de primer orden (FORC).

Habitualmente se representan los datos obtenidos de las curvas en un diagrama de nivel FORC. Para ello, en cada paso, se genera la distribución de $M(H_r, H_a)$ para $H_r < H_a$ dada por:

$$\rho(H_r, H_a) \equiv -\frac{\partial^2 M(H_r, H_a)}{\partial H_r \partial H_a} \quad (4.17)$$

Cuando la distribución se representa en un diagrama de este tipo, es conveniente llevar a cabo un cambio de coordenadas, de $\{H_r, H_a\}$ a $\{H_C = (H_a - H_r)/2, H_U = (H_a + H_r)/2\}$. Un diagrama FORC es una gráfica de nivel de una distribución FORC con H_U y H_C en los ejes vertical y horizontal, respectivamente. Como $H_r < H_a$, entonces $H_C > 0$ y por tanto el diagrama FORC estará confinado en la parte positiva del eje X. La ordenada H_U se conoce como microcoercitividad.

4.3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.3.1. Holografía electrónica

Las medidas de holografía electrónica extra-axial se llevaron a cabo en el Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Cambridge usando un microscopio electrónico de transmisión Philips CM300-ST field-emission-gun (FEG) a 300 kV.

Los hologramas se obtuvieron de cinco regiones de cada muestra. Para cada una de las regiones se obtuvieron cuatro hologramas. Para la obtención de dos de ellos se aplicaba a la muestra un campo magnético de 2 T en una dirección y sentido y para los otros dos el campo magnético aplicado era igual, pero de sentido contrario. En todas las medidas el campo magnético se retiraba antes de llevar a cabo el registro del holograma. Las medidas se llevaron a cabo a baja temperatura (-181 °C) y a temperatura ambiente (20 °C). La magnificación usada fue de 330 kx y el voltaje aplicado al biprisma fue de 180 V.

La reconstrucción se llevó a cabo digitalmente usando un programa creado en SEMPER (software de tratamiento de imágenes empleado en ordenadores Macintosh). Teniendo en cuenta que la fase de la onda del electrón lleva información del potencial

de campo medio en la muestra y no solo del campo magnético (ecuación 4.15), los cambios de fase asociados con el potencial de campo medio se aislaron sumando los dos hologramas de magnetización opuesta. El cambio de fase resultante es igual a dos veces la contribución del potencial de campo medio y puede eliminarse digitalmente durante el procesado digital de la imagen. El procedimiento se repitió varias veces para confirmar la reproducibilidad del mismo.

Las muestras utilizadas para los experimentos de holografía electrónica eran partículas procedentes de suspensiones con una razón entre las fracciones de volumen de arcilla y magnetita, ϕ_M/ϕ_A , de 0,33 y 3 que se secaron en un horno a 70 °C. A partir de ahora y a lo largo de todo el capítulo, las muestras anteriores se denominarán 1:3 (la que contiene $\phi_M/\phi_A = 0,33$) y 3:1 (la que contiene $\phi_M/\phi_A = 3$).

4.3.2. Susceptibilidad magnética y diagramas FORC

Las medidas de susceptibilidad magnética, χ , en función de la temperatura se llevaron a cabo en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Cambridge usando un dispositivo AGICO MFK1-FA Kappabridge, que operaba usando campos alternos de amplitud variable de 200 a 711 A/m y frecuencias de 976, 3904 y 15.616 Hz. La masa de cada muestra se midió antes de cada experimento, para poder posteriormente calcular los valores de susceptibilidad másica. Las muestras se enfriaron primero a -193 °C usando nitrógeno líquido y la susceptibilidad magnética se midió durante el calentamiento gradual de las mismas hasta llegar a la temperatura ambiente. La susceptibilidad magnética a altas temperaturas se midió a medida que la muestra se iba calentando hasta 710 °C, en aire o en argón.

Los ciclos de histéresis y las Curvas de Inversión de Primer Orden se midieron en un magnetómetro Princeton MicroMag 3900 (VSM) en el Departamento de Ciencia

de Materiales de la Universidad de Cambridge. Las medidas se llevaron a cabo a 20 °C y a -194 °C.

Las muestras utilizadas para llevar a cabo estas medidas fueron las 1:3 y 3:1 descritas en el apartado anterior junto con la que contiene una razón entre las fracciones de volumen de $\phi_M/\phi_A = 1$, que se denominará a partir de ahora muestra 1:1.

4.4. RESULTADOS: HOLOGRAFÍA ELECTRÓNICA

4.4.1. Resultados para la muestra 1:3

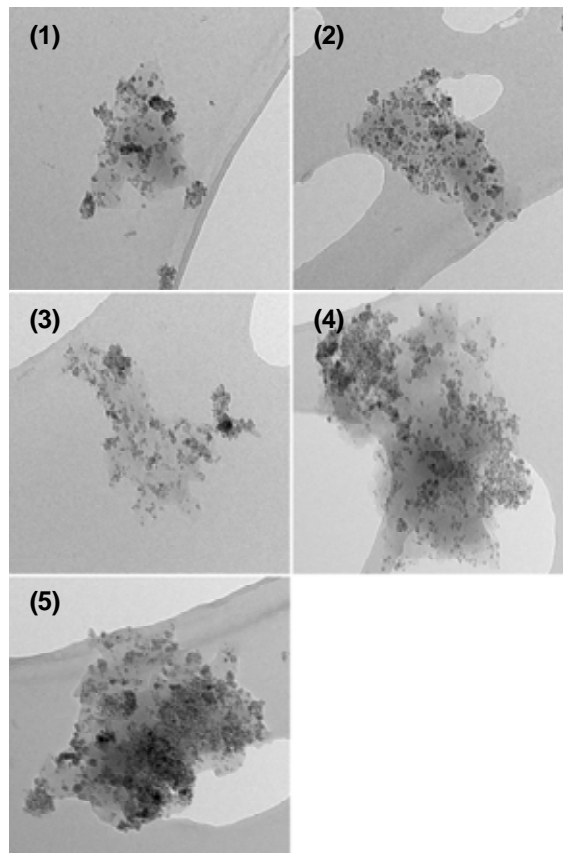


Figura 4.4. Imágenes BF-TEM de las 5 regiones elegidas en la muestra 1:3 para la obtención de los hologramas electrónicos.

En la Figura 4.4 se muestran cinco imágenes BF-TEM que corresponden a las cinco regiones de la muestra 1:3 de las que se han obtenido los hologramas.

Las Figuras 4.5-4.10 muestran los hologramas y los perfiles magnéticos de cada una de las regiones mostradas en la Figura 4.4. Para la Región 4 se obtuvieron dos hologramas distintos, porque el área de interés era demasiado grande para registrarla en un solo holograma. Las figuras correspondientes a las distintas regiones contienen cuatro imágenes que muestran:

- imágenes (a): Hologramas obtenidos.
- imágenes (b): Perfil magnético obtenido del promedio de las imágenes de (c) y (d).
- imágenes (c): Perfil magnético obtenido de la media de las dos imágenes obtenidas con el campo magnético aplicado en el sentido NO.
- imágenes (d): Perfil magnético obtenido de la media de las dos imágenes obtenidas con el campo magnético aplicado en el sentido SE.

Para considerar que en una región hay señal magnética, ésta tiene que aparecer en las tres imágenes que se muestran en cada figura. Es decir, la señal tiene que aparecer con el campo en los dos sentidos opuestos y en la media de ambos. Si esto no ocurre, podemos afirmar que la señal que aparece es debida al ruido de fondo del dispositivo o a artificios experimentales. En general, las partículas que dan señal magnética son aquellas que tienen diámetros mayores de 30 nm. Las de menor tamaño son partículas superparamagnéticas que no presentan remanencia magnética con lo cual no darán señal apreciable en el perfil (ya que el campo magnético se aplica antes de hacer la medida y se elimina justo antes de esta).

Se puede ver que en las regiones 1 y 2 (Figuras 4.5 y 4.6) no se observa una respuesta significativa al campo, es decir, no hay señal magnética apreciable. En la región 2, en el perfil magnético obtenido como media de los dos sentidos del campo

magnético (Figura 4.6.b) se observan dos zonas con un perfil que podría ser señal magnética (zonas señaladas con un cuadrado en la figura). Sin embargo, no se puede concluir que lo sean, ya que no aparecen en las imágenes 4.6(c) y 4.6 (d). Además, en la zona marcada por el cuadrado inferior hay una partícula de unos 30 nm de tamaño, que podría tener remanencia magnética debido a su tamaño, pero esto no es concluyente.

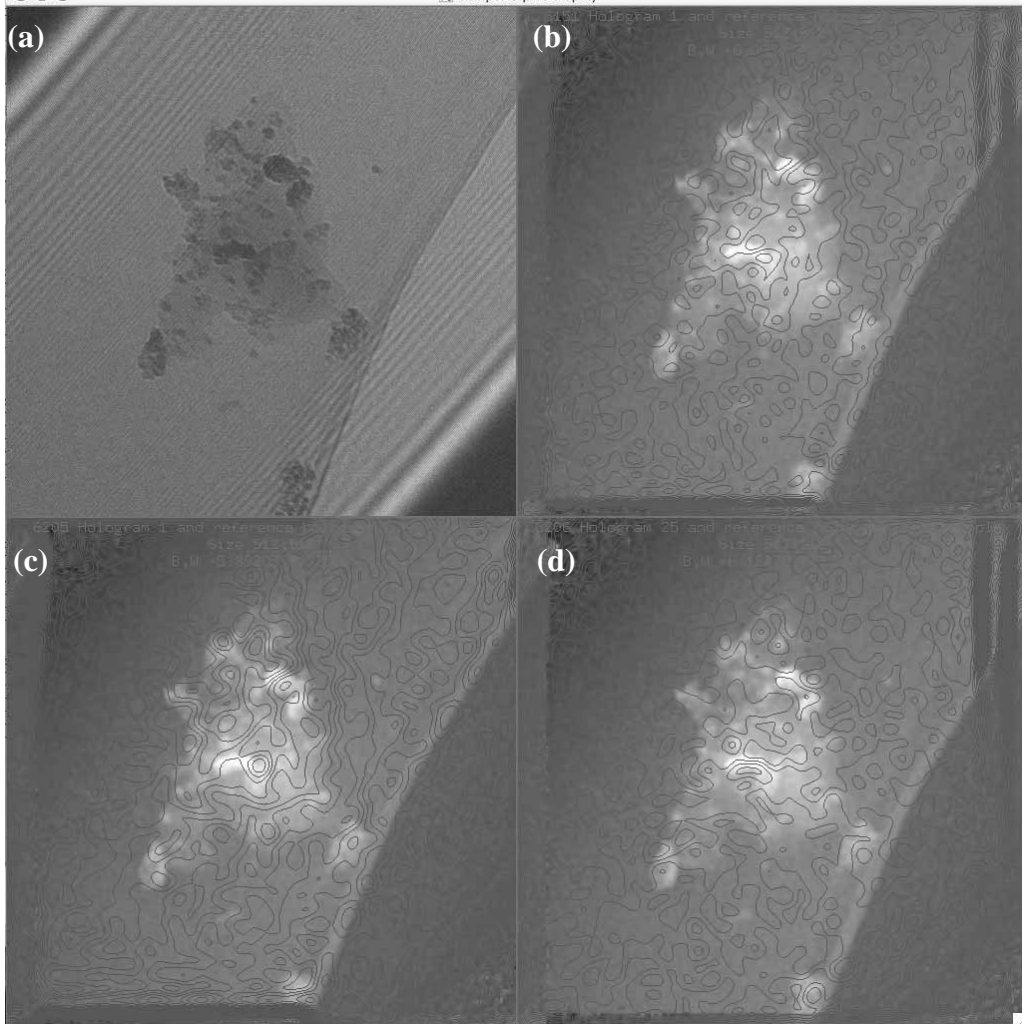


Figura 4.5. (a) Holograma obtenido de la Región 1 de la Figura 4.4, (b) perfil magnético de esa región obtenido de la media de cuatro hologramas, dos con la dirección de campo opuestos a los otros dos, (c) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección NO, (d) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección SE.

En la Región 3 (Figura 4.7) las partículas que aparecen rodeadas por un cuadrado blanco podrían indicar señal magnética. Hay dos estados magnéticos diferentes, que muestran direcciones de B_{\perp} diferentes en casi 90° , pero en todos los casos parecen ser realmente magnéticas ya que dos de las cuatro imágenes (Figura 4.7.(c)) muestran uno de los estados y la otra muestra el otro estado.

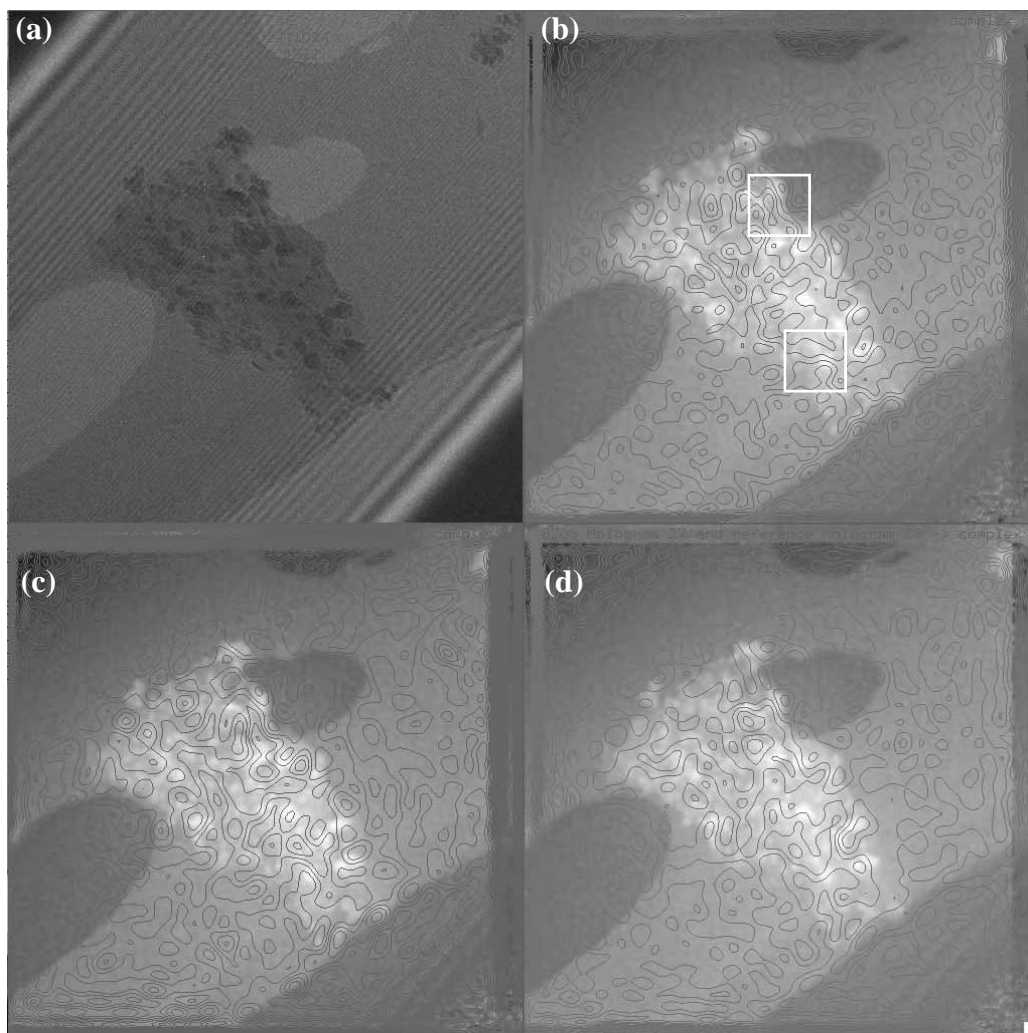


Figura 4.6. (a) Holograma obtenido de la Región 2 de la Figura 4.4, (b) perfil magnético de esa región obtenido de la media de cuatro hologramas, dos con la dirección de campo opuestos a los otros dos, (c) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección NO, (d) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección SE.

En la Región 4a (Figura 4.8) parece haber varias señales magnéticas, pero la única que coincide en las tres imágenes (4.8.b, 4.8.c y 4.8.d) es la rodeada por un cuadrado blanco, por tanto es la única en la que se puede concluir que existe una magnetización remanente.

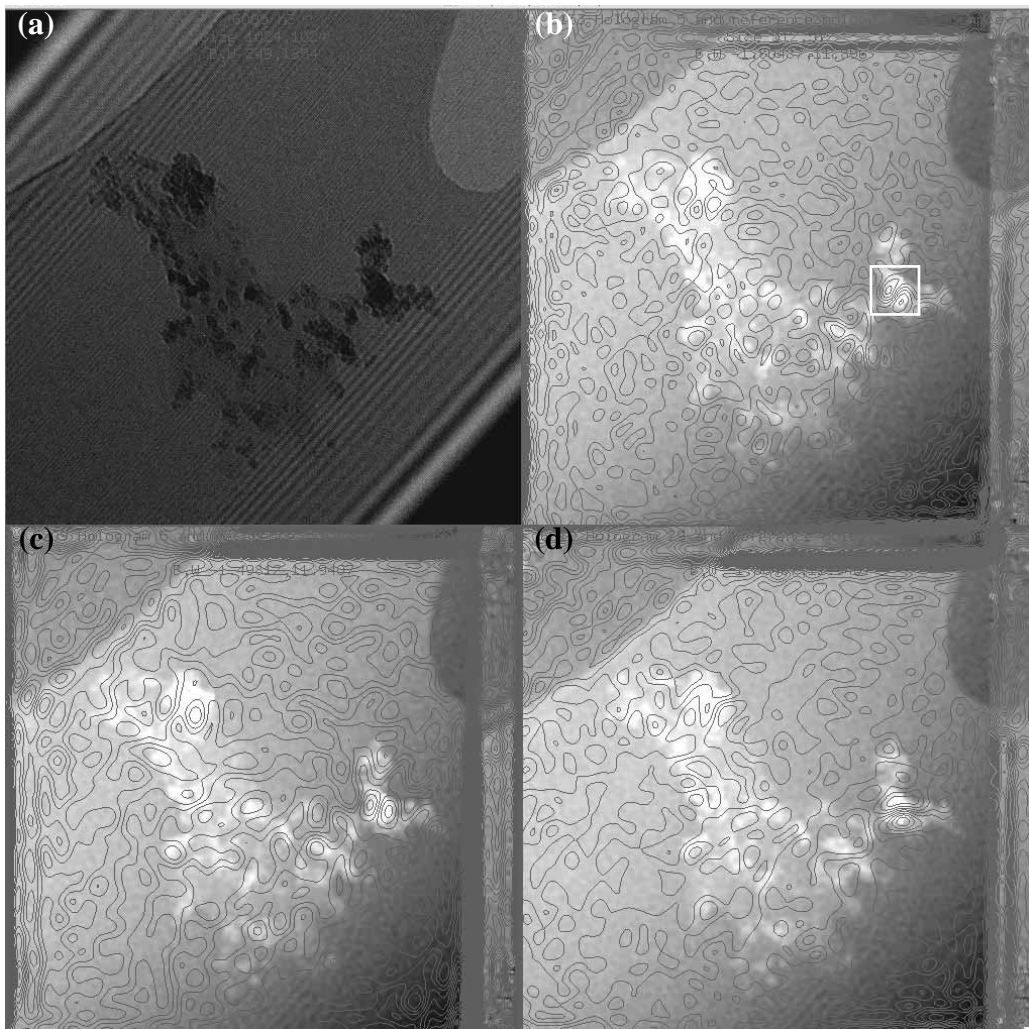


Figura 4.7. (a) Holograma obtenido de la Región 3 de la Figura 4.4, (b) perfil magnético de esa región obtenido de la media de cuatro hologramas, dos con la dirección de campo opuestos a los otros dos, (c) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección NO, (d) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección SE.

Esta última suposición se refuerza con lo observado en la región 4b (Figura 4.9), en la que en el cuadro superior de los dos que aparecen en la Figura 4.9.b se encuentra la misma señal que en la Figura 4.8. En esta región se observa también un agregado de unos 39 nm formado por pequeñas partículas con un tamaño máximo de 21 nm (la marcada con el cuadro inferior), pero las figuras no permiten afirmar de modo concluyente la existencia de remanencia magnética en ese punto.

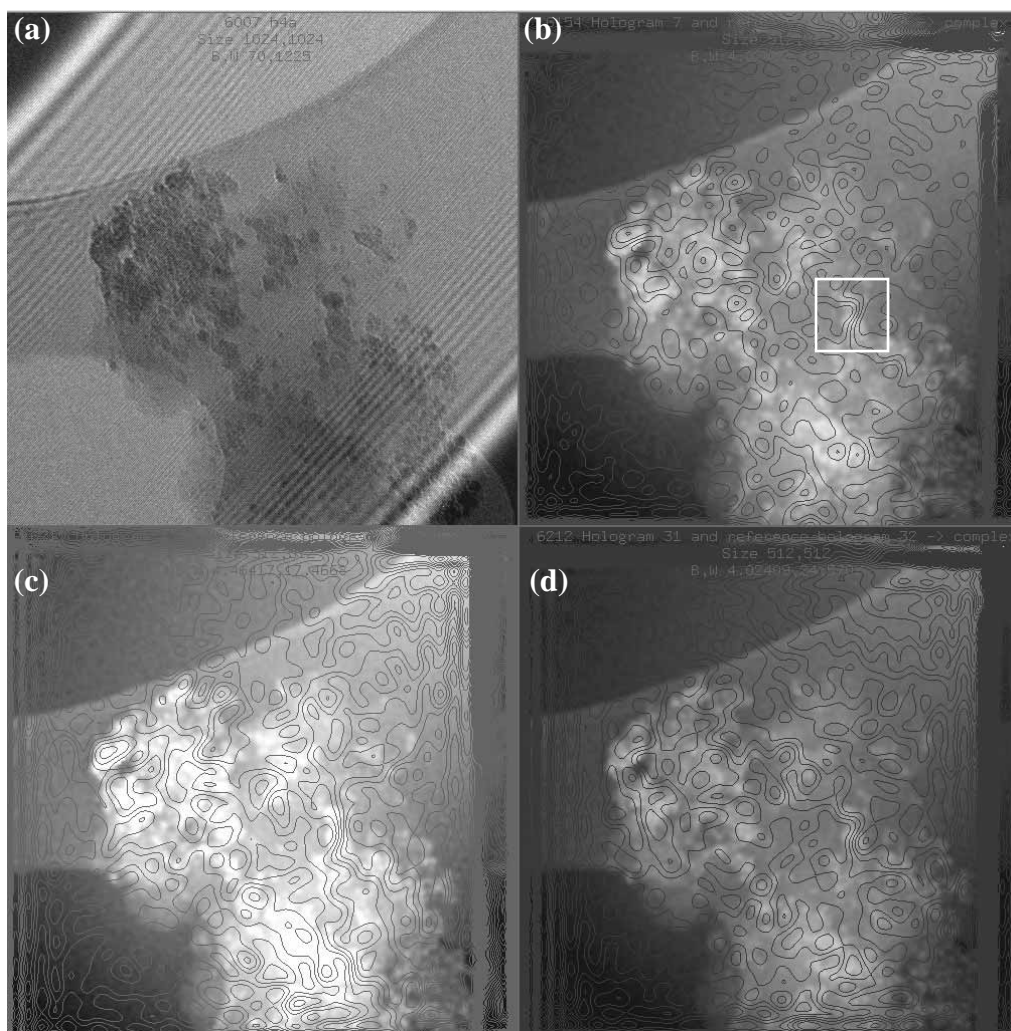


Figura 4.8. (a) Holograma obtenido de la Región 4a de la Figura 4.4, (b) perfil magnético de esa región obtenido de la media de cuatro hologramas, dos con la dirección de campo opuestos a los otros dos, (c) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección NO, (d) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección SE.

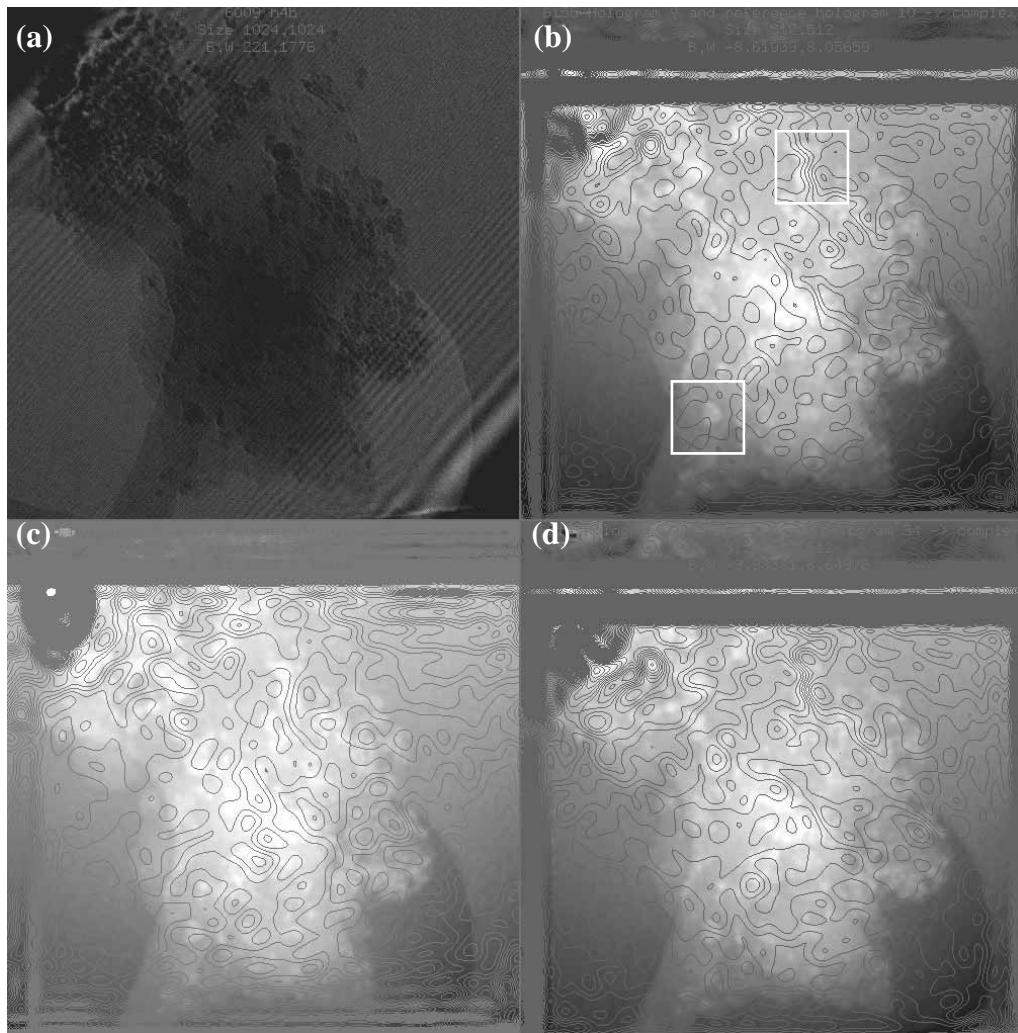


Figura 4.9. (a) Holograma obtenido de la Región 4b de la Figura 4.4, (b) perfil magnético de esa región obtenido de la media de cuatro hologramas, dos con la dirección de campo opuestos a los otros dos, (c) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección NO, (d) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección SE.

En la Figura 4.10(a) se observa que la distribución de tamaño de partícula de la magnetita es bastante homogénea en esta región, excepto por dos partículas que tienen un tamaño mayor que las demás, de 47 y 48 nm de diámetro. Los perfiles magnéticos de

esta región muestran que en la zona donde están esas partículas más grandes (parte inferior de las imágenes) hay una señal magnética como la producida por un dipolo magnético, como se observa en las tres imágenes, b, c y d (cuadrado a la derecha en la parte inferior de la Figura 4.10b).

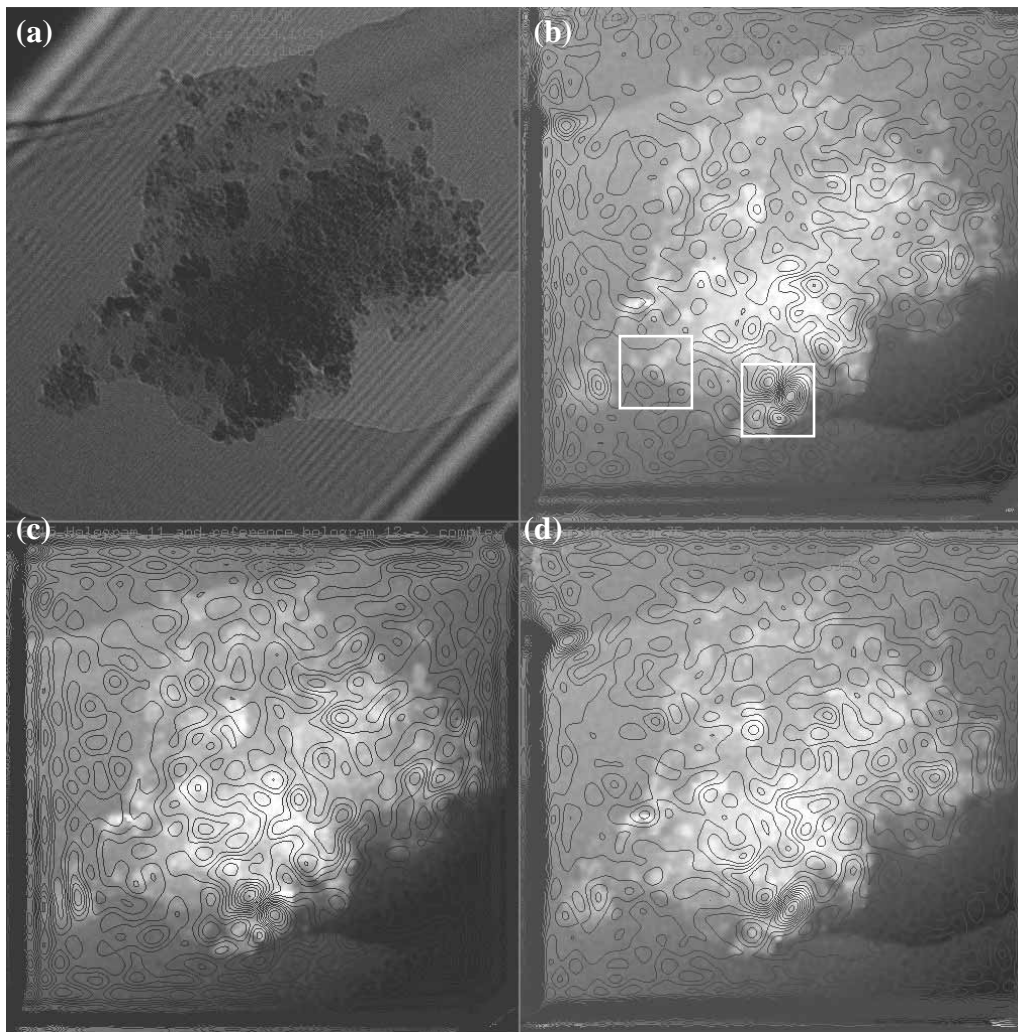


Figura 4.10. (a) Holograma obtenido de la Región 5 de la Figura 4.4, (b) perfil magnético de esa región obtenido de la media de cuatro hologramas, dos con la dirección de campo opuestos a los otros dos, (c) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección NO, (d) perfil magnético obtenido de la media de dos imágenes con el campo aplicado en la dirección SE.

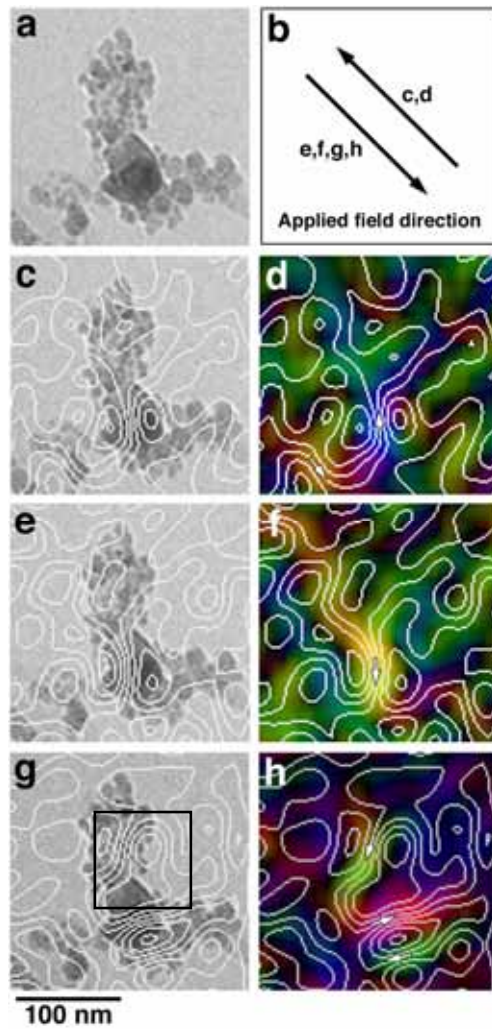


Figura 4.11. (a) Ampliación de la zona de la Región 3 en la que se aprecia señal de remanencia magnética. (b) Direcciones de aplicación del campo en las siguientes imágenes, (c)-(h). (c) y (d) Perfiles magnéticos y mapas de color de la inducción cuando la muestra se imana en dirección NO. (e)-(h) Perfiles magnéticos y mapas de color de la inducción cuando la muestra se imana en dirección SE.

Analizamos ahora más detenidamente algunas de las zonas en las que hay remanencia o señal magnética.

En la Figura 4.11 se puede ver ampliada el área de la Región 3 marcada con un cuadro en la figura 4.7. En la Figura 4.11a se muestra la imagen BF-TEM de esa zona

ampliada y se puede ver más claramente la existencia de dos partículas de magnetita grandes, de 37 y 43 nm de diámetro, dentro de un agregado de partículas más pequeñas. La Figura 4.11.b representa la dirección y sentido de aplicación del campo magnético que se usó para la obtención de los perfiles mostrados en las Figuras 4.11c a 4.11h. Estas últimas figuras incluyen, además de los perfiles magnéticos, los mapas de color de la inducción, que muestran la dirección de la inducción magnética generada en las partículas, de acuerdo con el círculo cromático presentado en la Figura 4.12.

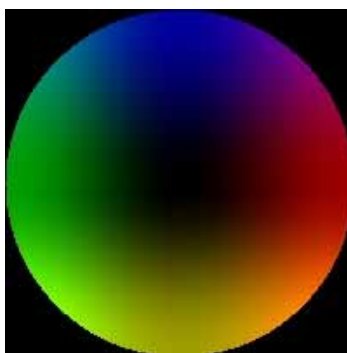


Figura 4.12. Círculo cromático que muestra la dirección de la inducción magnética medida en las partículas: rojo = derecha, amarillo = abajo, verde = izquierda, azul = arriba

Los materiales magnéticos con anisotropía uniaxial, como por ejemplo partículas alargadas o cadenas de nanopartículas, presentan a menudo estados remanentes magnéticos completamente reversibles cuando se magnetizan usando campos iguales y con signo opuesto. En la Figura 4.11. d y f se puede observar un ejemplo de este comportamiento. Se puede observar que la estructura de la remanencia magnética en las imágenes (c), (d) es la misma que en las (e), (f) pero con signo opuesto. Sin embargo, hay veces en las que agregados de partículas magnéticas no presentan esta reversibilidad. La Figura 4.11.e, f, g y h ilustra este hecho: la remanencia magnética no siempre presenta la misma estructura, en las imágenes (g), (h) ésta es completamente diferente de la observada en (e), (f), a pesar de que el campo magnético aplicado a la muestra es el mismo en módulo y dirección en los dos casos. Estas diferencias en la estructura se pueden haber producido en los procesos de relajación que se originan cuando se aplica y se retira el campo. Las partículas de magnetita utilizadas en este

trabajo tienen un tamaño tal que el vector momento dipolar puede rotar sin que la partícula rote (relajación de Neel). Además, también hay que tener en cuenta que los agregados son tridimensionales (como se ha podido ver en el capítulo 3), pero las líneas mostradas en el perfil corresponden a la proyección del campo en el plano de la muestra.

Otra característica interesante es que, a menudo, campos “perdidos o parásitos” procedentes de partículas grandes siguen una dirección marcada por los agregados de partículas más pequeñas, que son superparamagnéticas. Este comportamiento se observa claramente en las Figuras 4.11.c y e, donde los campos procedentes de las partículas más grandes se dirigen hacia el agregado (de tamaño aproximado de 70 nm) de partículas pequeñas, apartándose de las partículas mayores. En las Figuras 4.11.g y h, los flujos de retorno de las partículas mayores siguen la distribución de las nanopartículas de magnetita, lo que permite que alrededor de las partículas superparamagnéticas aparezca un flujo de líneas cerrado (cuadrado de la Figura 4.11g)..

La Figura 4.13 muestra una ampliación de la zona de la Región 5 en la que aparece señal de remanencia magnética. Como ya se ha visto anteriormente, en esa zona hay dos partículas con un diámetro de 47 y 48 nm (señaladas con dos cuadros en la Figura 4.13a). Estas dos partículas están adheridas entre sí y dan una señal magnética dipolar. La inducción magnética local en esa zona proporciona un resultado de 0,53 T ($H = 420$ kA/m), que concuerda con la magnetización esperada para la magnetita en estado de saturación, 0,6 T ($H = 480$ kA/m). Este hecho confirma que el perfil observado corresponde a una señal magnética, a la que hay que sumarle los artificios experimentales debidos a los efectos de la difracción en los bordes de las partículas.

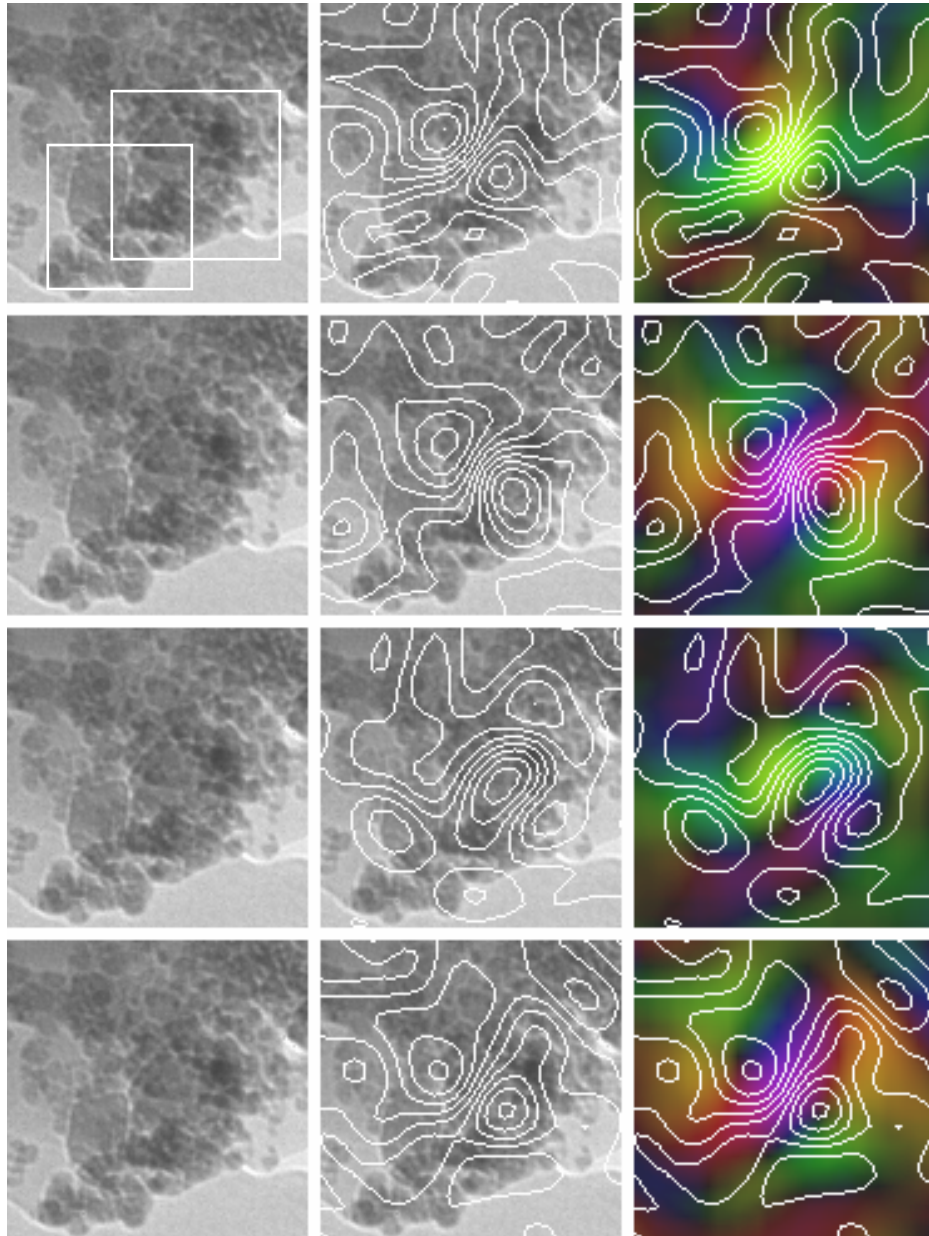


Figura 4.13. Ampliación de la zona de la Región 5 en la que se aprecia remanencia magnética. Los campos magnéticos en la primera y tercera fila fueron aplicados en dirección NO y los de la segunda y cuarta fila en dirección SE.

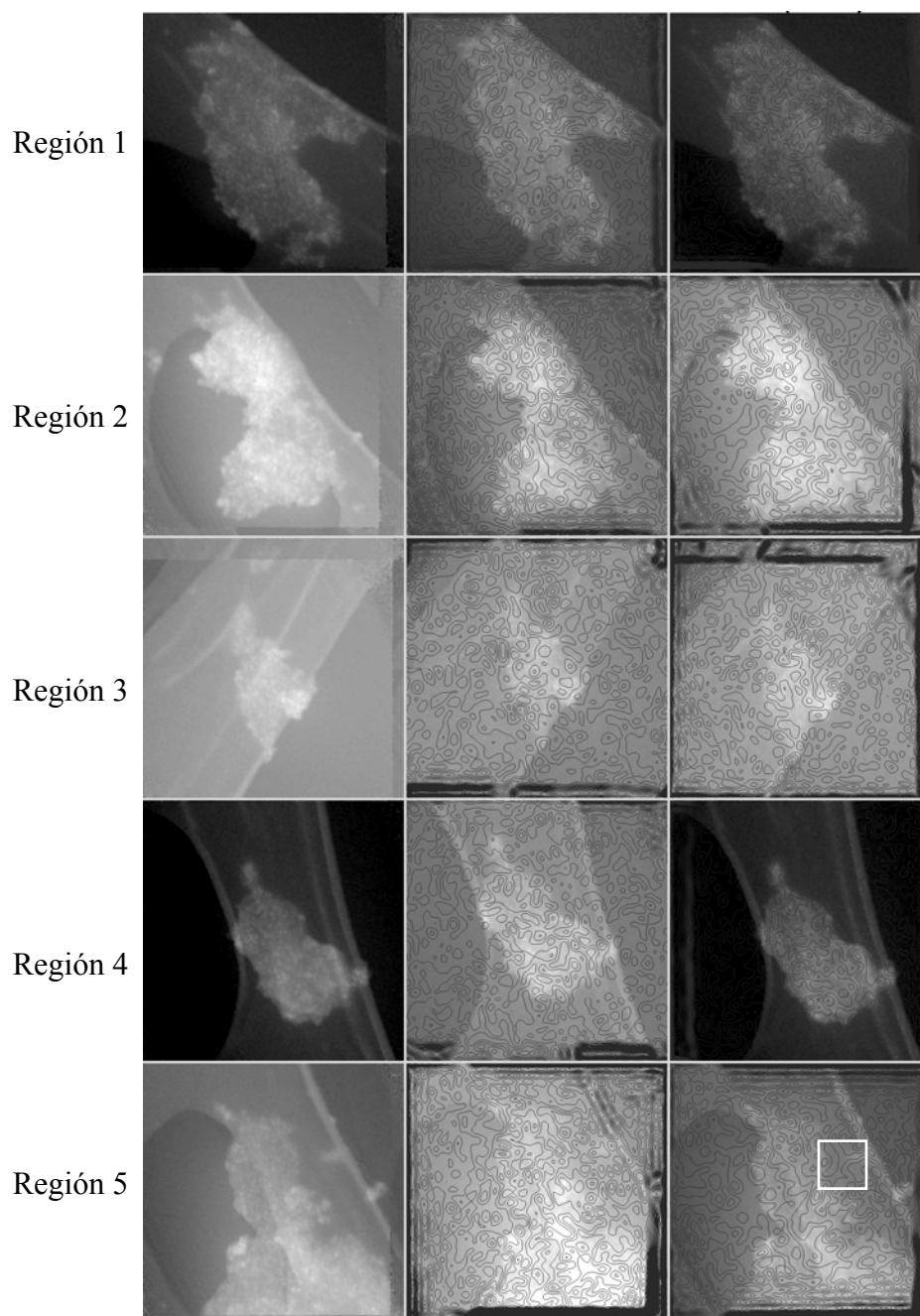
4.4.2. Resultados para la muestra 3:1

Figura 4.14. Imágenes BF-TEM de las cinco zonas seleccionadas de la muestra 3:1 (primera columna). Perfiles magnéticos obtenidos en cada una de las regiones a temperatura ambiente (segunda columna) y a baja temperatura, -182 °C (tercera columna).

En el caso de la muestra 3:1, del mismo modo que se hizo con la 1:3, se obtuvieron hologramas de cinco regiones de la muestra, tanto a temperatura ambiente (20 °C) como a baja temperatura (-182 °C). En la Figura 4.14 se muestran las imágenes de las regiones seleccionadas y los perfiles magnéticos obtenidos para cada una de las zonas a las dos temperaturas.

Región y temperatura	Cambio de fase medido (rad)	Cambio de fase esperado (rad)
Región 1_20 °C	0,02	5,3
Región 2_20 °C	0,12	2,3
Región 3_20 °C	-0,007	2,2
Región 4_20 °C	0,06	2,4
Región 5_20 °C	0,31	2,7
Región 1_-182 °C	-0,06	5,3
Región 2_-182 °C	-0,03	2,3
Región 3_-182 °C	-0,008	2,0
Región 4_-182 °C	-0,02	2,5
Región 5_-182 °C	-0,41	2,5

Tabla 4.1. Cambios de fase obtenidos experimentalmente de los hologramas mostrados en la Figura 4.14 y cambio de fase esperado suponiendo un espesor de la muestra de 10 nm y una inducción de 0,6 T.

Se puede observar que no hay señales magnéticas a tener en cuenta en ninguna de las imágenes, excepto en la imagen de la Región 5 obtenida a baja temperatura. En esa región, esta posible inducción magnética parece estar situada de manera que marca la forma de la partícula, con lo cual podría ser un artificio experimental debido a las aristas de la partícula. Para confirmar si es una señal magnética o no, se calcula el cambio de fase que debería obtenerse en cada una de las regiones, suponiendo que el espesor de la muestra es 10 nm y la inducción es 0,6 T (que es la correspondiente a la magnetita). En la Tabla 4.1, se muestran los resultados obtenidos para ese cambio de fase esperado, junto con los medidos experimentalmente para cada región y

temperatura. Se ve que, en general, el cambio de fase medido es diferente al esperado, lo que es lógico ya que no hay señal magnética en ninguna de las imágenes. El hecho de que en la Región 5 a baja temperatura tampoco se obtenga el cambio de fase esperado confirma que la señal observada no es debida a la remanencia magnética de las partículas.

Por tanto, a partir de las medidas llevadas a cabo con las muestras 1:3 y 3:1, se puede concluir que las partículas de magnetita en las partículas compuestas arcilla-magnetita son en su mayor parte partículas superparamagnéticas que no presentan remanencia magnética. En las muestras también hay presentes partículas de mayor tamaño, para las que su temperatura de bloqueo está por encima de la temperatura a la que se realizan las medidas. Por tanto, producen señal de remanencia magnética. En las cinco regiones escogidas para llevar a cabo las medidas de holografía de la muestra 3:1 no se observa ninguna de esas partículas. En cambio en la muestra 1:3 sí se aprecian partículas con diámetros mayores de 30 nm que proporcionan señal de remanencia magnética y en algunos casos esta señal sigue la dirección de agregados de partículas más pequeñas, lo que crea en los agregados un flujo cerrado de las líneas de B_{\perp} .

4.5. RESULTADOS: SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Dado el contenido de magnetita en las partículas compuestas arcilla-magnetita, la señal en la susceptibilidad para las tres muestras está dentro del rango de medida del dispositivo AGICO MFK1-FA Kappabridge. Los valores de la susceptibilidad másica a temperatura ambiente variaban entre $4 \cdot 10^{-4}$ y $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Estos valores son varios órdenes de magnitud mayores que los medidos previamente para la susceptibilidad másica de la montmorillonita ($1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$) [Dunlop y Özdemir, 1997].

En la figura 4.15 se muestra la susceptibilidad másica de cada muestra en función de la temperatura. Se puede observar que durante el proceso de calentamiento la susceptibilidad aumenta hasta alcanzar un pico ancho y posteriormente decrece hasta el cero cerca de la temperatura de Curie de la magnetita pura (580 °C). Las formas de las tres curvas se corresponden con un comportamiento superparamagnético, en el que el pico de la susceptibilidad se corresponde con la temperatura de bloqueo, T_B , de las partículas de magnetita de las muestras. Por encima de T_B , la energía térmica provoca un descenso en la magnetización de la magnetita, lo que hará que la susceptibilidad de la muestra en su conjunto disminuya. Este comportamiento superparamagnético ya se ha observado anteriormente en agregados de partículas de ferritas de litio [Verma y Joy 2005].

La deshidratación de la montmorillonita causa pequeñas perturbaciones en la susceptibilidad a ≈ 250 °C y ≈ 330 °C (señaladas con flechas en la figura). Aunque todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de argón, la liberación de vapor de agua durante los mismos provoca una pequeña oxidación de las muestras para dar lugar a magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y/o hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

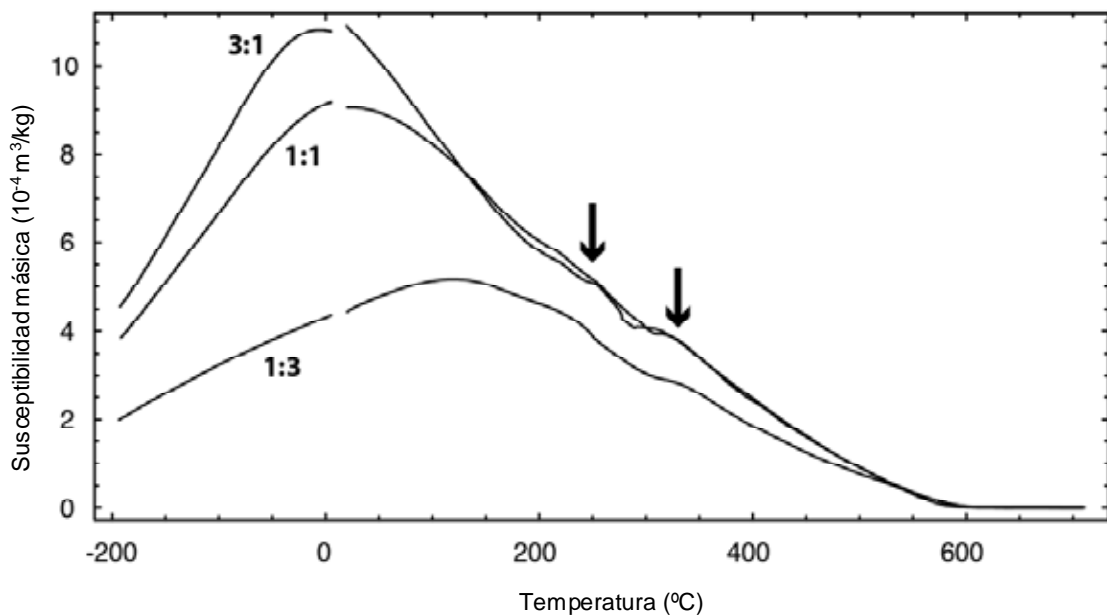


Figura 4.15. Susceptibilidad másica en función de la temperatura para las tres muestras de arcilla-magnetita. Los experimentos se realizaron en atmósfera de argón usando un campo magnético alterno de 200 A/m y frecuencia de 976 Hz.

4.6. RESULTADOS: CICLOS DE HISTÉRESIS Y FORCS

En la Figura 4.16 se muestran los ciclos de histéresis a temperatura ambiente (20 $^{\circ}\text{C}$) para las tres muestras estudiadas (1:3, 1:1 y 3:1). Como puede observarse, todas ellas muestran un comportamiento superparamagnético clásico: los ciclos son perfectamente reversibles y no presentan remanencia magnética. Sin embargo, para los ciclos de histéresis medidos a -194 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.17), existen partículas de magnetita cuya temperatura de bloqueo se encuentra por encima de esa temperatura y se comportan como partículas con remanencia magnética. En la Figura 4.17 también se observa que M_r/M_s aumenta a medida que disminuye la proporción de magnetita en las partículas compuestas arcilla-magnetita.

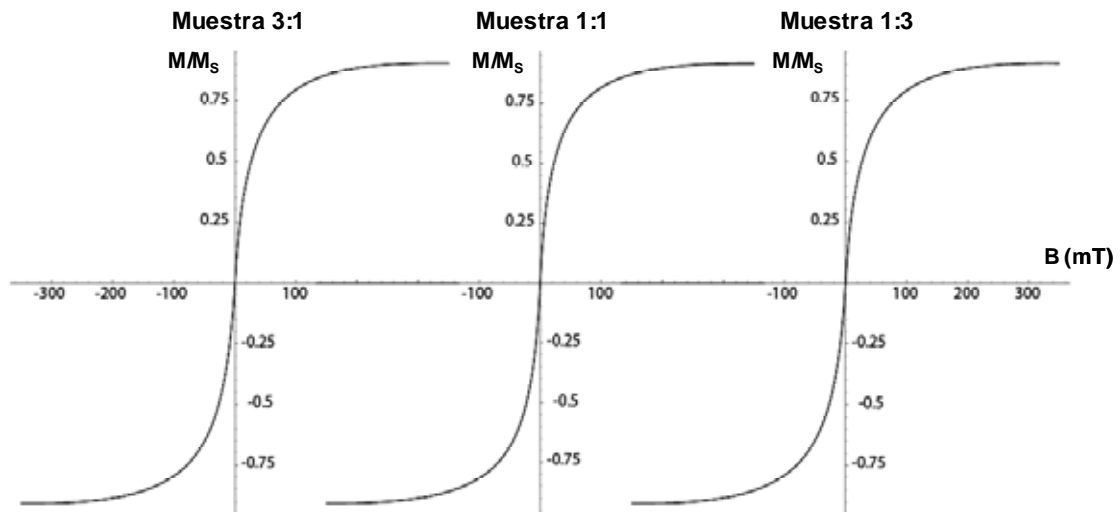


Figura 4.16. Ciclos de histéresis normalizados de las partículas mixtas arcilla-magnetita con las razones entre fracción de volumen de magnetita y arcilla indicadas obtenidos a temperatura de 20 °C.

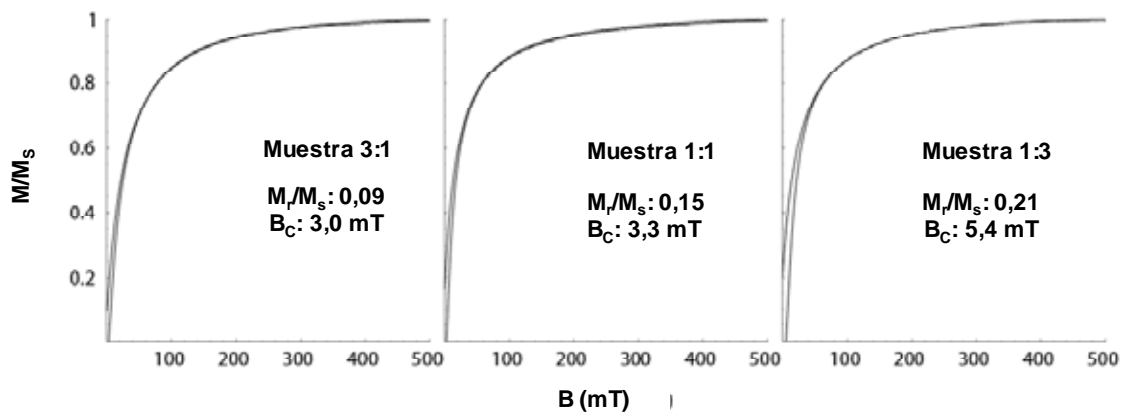


Figura 4.17. Ciclos de histéresis normalizados medidos a temperatura de -194 °C para las tres muestras con razones entre la fracción de volumen de arcilla y magnetita indicadas.

Para examinar la distribución de coercitividad en las muestras a baja temperatura, se obtuvieron los diagramas FORCs, que aparece representado en la Figura 4.18 para el caso de la muestra 3:1. En el diagrama se observa que algunas regiones de la muestra se comportan como partículas monodominio estables, con coercitividades variando entre aproximadamente 2,5 y 20 mT. También hay parte de la muestra que

sigue manteniendo comportamiento superparamagnético, como se puede ver en la zona de la distribución FORC que se extiende a lo largo del eje H_u cerca del origen.

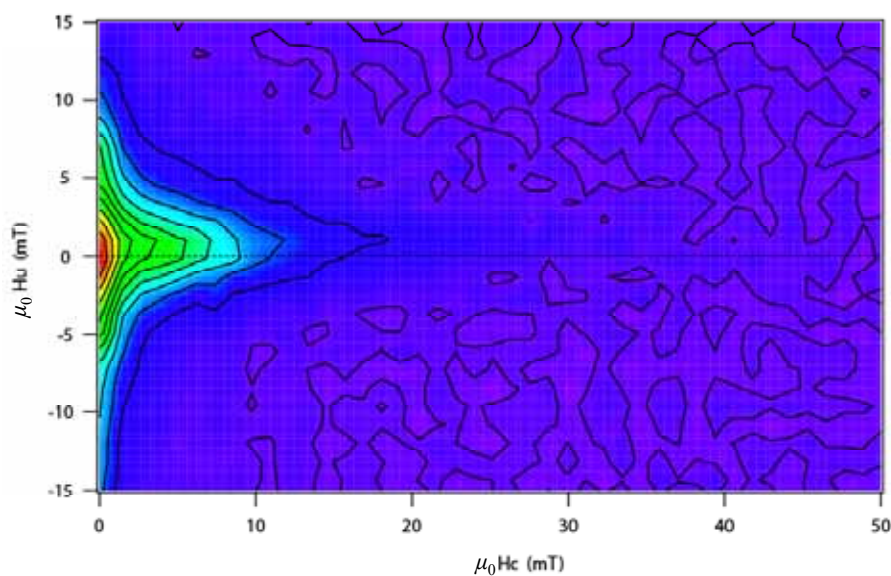


Figura 4.18. Diagrama FORC para la muestra 3:1 realizado a temperatura de $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por tanto, se puede concluir que los resultados obtenidos con las diferentes técnicas utilizadas coinciden en que el estado de las partículas de magnetita en los compuestos arcilla-magnetita es superparamagnético, como se observa claramente por la ausencia de remanencia magnética en los hologramas, lo que es coherente con la forma de las curvas de susceptibilidad en función de la temperatura, con la no existencia de ciclo de histéresis y con los resultados obtenidos en FORC. Sin embargo, hay algunas partículas de magnetita que tienen un tamaño mayor y cuya temperatura de bloqueo está por encima de la temperatura de medida (en el caso de las medidas a bajas temperaturas) que son las responsables de la remanencia magnética observada en partículas individuales en las medidas de holografía y en el conjunto de la muestra en el resto de medidas realizadas. Estas partículas también crean flujos de líneas de campo en torno a agregados de partículas más pequeñas, cuyo efecto es el de apantallar la

remanencia de la partícula grande y por tanto hace que la remanencia magnética de la muestra total sea menor. Este hecho es más notable en la muestra 3:1 que en la 1:3, debido a que una mayor cantidad de partículas de magnetita hacen que se formen más agregados tridimensionales y explica también el comportamiento observado en la Figura 4.17, en la que se observaba que M_r/M_s aumentaba a medida que disminuye la proporción de magnetita en las partículas compuestas arcilla-magnetita.

4.7. RESULTADOS: INTERACCIONES MAGNETOSTÁTICAS

Los valores obtenidos del capítulo anterior sobre separación media entre partículas (16 nm) y número de vecinos más próximo (~ 6), obtenidos a partir de la reconstrucción tomográfica son parámetros útiles para evaluar la influencia de las interacciones magnetostáticas entre las partículas de magnetita presentes en los compuestos arcilla-magnetita. El campo generado por una esfera magnetizada a una distancia l viene dado por la expresión:

$$B = \frac{\mu_0 m}{2\pi l^3} \quad (4.18)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío y m el momento magnético de la esfera, que se calcula multiplicando la magnetización M (480 kA/m) por el volumen de la esfera. Una partícula de magnetita con un diámetro de 13 nm podría generar un campo de ≈ 27 mT a una distancia de 16 nm. Sin embargo, a temperatura ambiente, sólo algunas de las partículas de magnetita en los compuestos arcilla-magnetita se comportan como monodominios magnéticos estables, como se ha visto en las medidas magnéticas anteriores. Lo que ocurre es que la energía térmica supera la energía magnética de las partículas de magnetita, que tienen un comportamiento superparamagnético. Entonces, el campo magnetostático al que está sometida una partícula de 13 nm de diámetro, localizada a 16 nm de otra partícula idéntica fluctuará rápidamente entre +27 mT y -27 mT. Cuando seis partículas de magnetita idénticas se sitúan formando una estructura en octaedro alrededor de otra partícula individual, el campo magnetostático al que está

sometida la partícula central será cero en media. Entonces, las interacciones magnetostáticas no juegan un papel importante en el comportamiento magnético a temperatura ambiente de estas muestras.

Sin embargo, a baja temperatura, las interacciones magnetostáticas pueden tener mayor relevancia. A la temperatura del nitrógeno líquido algunas de las partículas de magnetita de mayor tamaño tienen una temperatura de bloqueo mayor que la del nitrógeno líquido. El campo magnetostático generado por esas partículas es estable y capaz de estabilizar parcialmente los momentos de las partículas cercanas más pequeñas. Los diagramas FORC a temperaturas similares muestran variaciones de ± 5 mT alrededor del eje $H_u = 0$, demostrando la importancia del aumento de las interacciones magnetostáticas. A menores temperaturas, cuando incluso un mayor porcentaje de las partículas de magnetita se comportarán como monodominios magnéticos estables, la magnitud de las interacciones continuará aumentando y se formarán microestructuras magnéticas más complejas, similares a las observadas en Feinberg y cols. (2006) y por Harrison y cols. (2002).

CAPÍTULO 5

ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas que presentan las suspensiones de partículas magnéticas es el de la sedimentación de las partículas que lo constituyen, debido a que tienen una densidad muy elevada respecto a la del líquido portador. Si existe una rápida separación de fases el fluido no es útil para cualquiera de sus potenciales aplicaciones. Por este motivo, es necesario estudiar la estabilidad de las suspensiones frente a procesos de agregación y sedimentación gravitatoria.

Hay que tener en cuenta que el comportamiento durante la sedimentación y los métodos experimentales útiles para su seguimiento son completamente diferentes en suspensiones con baja o elevada concentración de partículas sólidas. En el caso de suspensiones diluidas se pueden utilizar métodos ópticos. Cuando son concentradas será necesario emplear otras técnicas, ya que la opacidad de la muestra hace imposible utilizar la propagación de la luz a través de ella.

En suspensiones diluidas la distancia de separación entre partículas es mayor que en suspensiones concentradas y la posibilidad de que se produzcan interacciones entre partículas es tanto menor cuanto menor es su concentración. En cambio, en suspensiones con una concentración elevada es probable que se formen grandes agregados de partículas que, al extenderse a gran parte del volumen total de la suspensión, dan lugar a estructuras muy voluminosas que mantienen atrapada una fracción significativa del líquido portador.

En este capítulo se lleva a cabo un análisis experimental de la sedimentación en suspensiones acuosas de partículas de arcilla recubiertas de magnetita, tanto diluidas como concentradas. En el caso de las suspensiones diluidas se utilizan métodos ópticos y se estudia la influencia de la aplicación de un campo magnético externo.

En el caso de las suspensiones concentradas, se hace uso de un nuevo método experimental basado en fenómenos de inducción electromagnética.

Para explicar los resultados obtenidos en el estudio de la estabilidad de las suspensiones, tanto diluidas como concentradas, se calcula la energía de interacción entre partículas en suspensión utilizando la teoría DLVO extendida.

5.1. ENERGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS COLOIDALES EN SUSPENSIÓN

5.1.1. Interacciones coloidales

Una dispersión coloidal nunca es termodinámicamente estable. La energía libre total de un sistema disperso siempre puede disminuir debido a reducciones en el área interfacial [Adamson, 1982; González-Caballero y Durán, 2000].

El alto grado de estabilidad que se observa frecuentemente en algunos sistemas coloidales tiene una explicación cinética: la velocidad de coagulación entre partículas es prácticamente nula. La disminución de la velocidad de coagulación es debida a la formación de la DCE en la interfase partícula-fluido. Cuando dos partículas se acercan entre sí, sus dobles capas interaccionan, dando lugar a una barrera de potencial que se opone a la coagulación.

Si una dispersión coloidal en medio acuoso contiene partículas sólidas de más de un tipo, es probable que la carga superficial de las distintas especies sea diferente para unas condiciones de concentración de electrolito en disolución dadas. En determinadas circunstancias, es posible que esas cargas sean de signo opuesto. Bajo estas condiciones, se puede producir lo que se conoce como heterocoagulación, es decir, coagulación debida a la interacción entre partículas de distinto tipo.

El estudio de la estabilidad de dispersiones diluidas, fue realizado por DeJarguin, Landau, Verwey y Overbeek, que desarrollaron la llamada teoría DLVO. Dicha teoría establece el balance de fuerzas entre partículas y permite determinar la altura de la barrera energética susceptible de evitar el contacto. Considera que las fuerzas que existen entre partículas son, además de las electrostáticas, las de Lifshitz-van der Waals (LW), también conocidas como interacciones dispersivas, que están siempre presentes y solo dependen de la naturaleza de los materiales.

Posteriormente se introdujo otra interacción, no dispersiva, consecuencia del carácter hidrofílico o hidrofóbico de las partículas. La teoría que engloba esta nueva aportación recibe el nombre de teoría DLVO extendida. Cuando la suspensión contiene, además, partículas magnéticas y se aplica un campo magnético externo, hay que considerar también la interacción magnética entre ellas en presencia de dicho campo magnético.

5.1.2. Termodinámica de superficies

Sea un proceso reversible de acercamiento entre dos cilindros, con bases de área unidad, de un sólido o líquido, I , hasta formar una fase continua, como muestra la Figura 5.1. Se supone que, inicialmente, las superficies que se destruyen en el proceso están en el vacío [Good, 1993]. Se conoce como energía libre de cohesión, ΔG_1^c , a la

variación de energía libre que tiene lugar en el proceso. La tensión superficial del material se define, a partir de ella, como:

$$\Delta G_1^c = -2\gamma_1, \quad (5.1)$$

donde el factor 2 es debido a la desaparición de dos interfases al unir los cilindros.

De la misma forma, se considera ahora un proceso reversible, en el que los cilindros son de dos materiales distintos, 1 y 2. En este caso se habla de energía libre de adhesión, ΔG_{12}^a y, ahora, se destruyen las interfases 1-vacío y 2-vacío, pero se crea la interfase 1-2. Por tanto, la definición de la tensión interfacial, γ_{12} , a partir de la energía libre de adhesión, viene dada por la ecuación de Dupré [Adamson, 1982]:

$$\Delta G_{12}^a = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2, \quad (5.2)$$

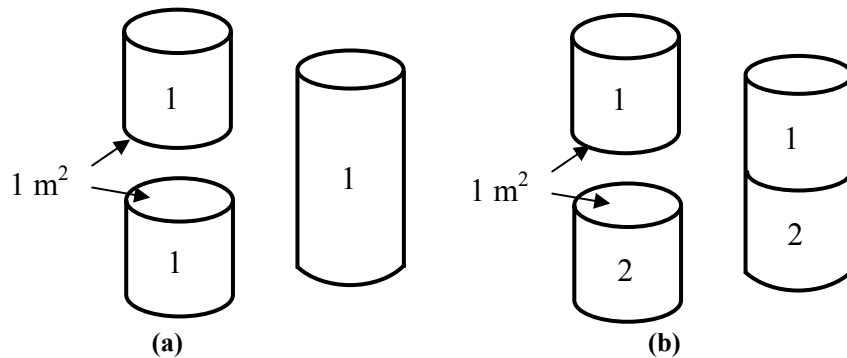


Figura 5.1. (a) Diagrama del proceso de cohesión; (b) Diagrama del proceso de adhesión.

Por último, se considera el proceso en el que los dos cilindros, de materiales 1 y 2, se encuentran en un medio líquido, 3. Ahora desaparecerán las dos interfases 1-3 y 2-3, creándose, a cambio, la interfase 1-2, con lo que la ecuación de Dupré será:

$$\Delta G_{132} = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23}, \quad (5.3)$$

que proporciona una medida de la energía de interacción no electrostática entre los materiales 1 y 2 en el medio 3. Si los cilindros fueran idénticos, de material 1:

$$\Delta G_{131} = -2\gamma_{13}, \quad (5.4)$$

que sería, por ejemplo, el caso de interacción de partículas idénticas en medio líquido.

La ecuación de Dupré (5.2), que proporciona la energía libre de adhesión entre dos materiales diferentes, está confirmada ampliamente por la experiencia, pero sólo es válida cuando la interacción existente entre un material *1* y otro *2* o del primero consigo mismo es de tipo dispersivo (no polar). Esto representa una restricción importante, puesto que es necesario estimar la interacción interfacial completa, no solo su componente dispersiva, utilizando parámetros individuales de las fases en contacto.

Las aportaciones más recientes sobre la interpretación de la tensión superficial y sus componentes se deben a van Oss, Good y Chaudhury [van Oss, 1994] y a Fowkes [Fowkes y cols., 1990]. Ambos tratamientos contemplan dos clases de interacciones en el estado condensado: las de van der Waals (LW) y las ácido-base (AB) de Lewis (o electrón-receptor/electrón-donante). La principal aportación de ambos grupos consiste en la interpretación de lo que hasta entonces se venía llamando componente polar de las interacciones interfaciales, así como la propuesta de procedimientos experimentales para estimar los parámetros que caracterizan dicha interacción.

El modelo de van Oss considera que la componente LW de la tensión interfacial, γ_{12}^{LW} , puede expresarse mediante la regla de Good-Girifalco [Fowkes, 1963; Good y Girifalco, 1960]:

$$\gamma_{12}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right)^2 = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} \quad (5.5)$$

donde γ_1^{LW} y γ_2^{LW} son las componentes Lifshitz-van der Waals de las tensiones superficiales de las fases *1* y *2*, respectivamente.

Aunque las interacciones entre las sustancias apolares pueden ser exclusivamente de tipo LW, no ocurre así con las sustancias polares, que tienen siempre sitios polares y apolares. Considerando que las componentes apolar y polar de la energía libre de la interacción interfacial son aditivas [Fowkes, 1983; van Oss, 1994], se puede escribir:

$$\Delta G = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad (5.6)$$

El término de adhesión LW entre las fases *1* y *2* se puede expresar, teniendo en cuenta la ecuación de Dupré (5.2) y la regla de Good-Girifalco (5.5), de la siguiente forma:

$$\Delta G_{12}^{LW} = -2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} \quad (5.7)$$

Análogamente, para partículas de un material *1* en un medio líquido *3*:

$$\Delta G_{131}^{LW} = -2\left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}}\right)^2, \quad (5.8)$$

y, para dos partículas de materiales diferentes, *1* y *2*, en un medio líquido, *3*:

$$\Delta G_{132}^{LW} = 2\left(\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \gamma_3^{LW}\right) \quad (5.9)$$

La principal contribución del modelo de van Oss consiste en expresar la componente ácido-base (AB) como función de dos parámetros, γ^+ y γ^- , característicos de la capacidad de cada sustancia para ser receptora de electrones (ácido de Lewis) o donante de electrones (base de Lewis). Ambas contribuciones son intrínsecamente asimétricas y, por tanto, no aditivas. En la mayoría de los casos, $\gamma^+ \neq \gamma^-$. Los aceptores de electrones de la sustancia *1* interaccionarán con los donantes de electrones de la sustancia *2*, y viceversa, de modo que se propone que la contribución AB a la energía de interacción viene dada por:

$$\Delta G_{12}^{AB} = -2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad (5.10)$$

De forma análoga, la contribución polar a la energía de cohesión para una sustancia i viene dada por:

$$\Delta G_i^{AB} = -4\sqrt{\gamma_i^- \gamma_i^+}, \quad (5.11)$$

Por tanto, se puede definir:

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_i^+}, \quad (5.12)$$

A partir de las ecuaciones (5.2), (5.10) y (5.12) se obtiene la siguiente expresión para γ_{12}^{AB} :

$$\gamma_{12}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_1^-}\right) = 2\left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_2^+}\right)\left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_2^-}\right) \quad (5.13)$$

Usando las ecuaciones (5.4) y (5.13), se puede expresar la componente AB de la energía libre de interacción entre dos superficies de un material I , inmersas en un medio líquido 3 , ΔG_{131}^{AB} , de la siguiente manera:

$$\Delta G_{131}^{AB} = -4\left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_1^-}\right), \quad (5.14)$$

Y, del mismo modo, para la interacción de dos superficies diferentes 1 y 2 en un medio líquido 3 , ΔG_{132}^{AB} , será:

$$\Delta G_{132}^{AB} = 2\left[\sqrt{\gamma_3^+}\left(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-}\right) + \sqrt{\gamma_3^-}\left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+}\right) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+}\right] \quad (5.15)$$

Las interacciones LW y AB entre dos cuerpos iguales o diferentes en el vacío son siempre atractivas, ya que ΔG_{12} es negativa en todos los casos, como se puede observar en la ecuación (5.7) y en la (5.10). Sin embargo, si los dos cuerpos están inmersos en un líquido 3 , se puede dar una repulsión neta entre ellos. La interacción LW entre dos materiales iguales es siempre atractiva ($\Delta G_{131}^{LW} < 0$) pero entre dos materiales

distintos puede ser atractiva o repulsiva ($\Delta G_{132}^{LW} < 0$ ó $\Delta G_{132}^{LW} > 0$, respectivamente), aunque lo habitual es que sea atractiva. Por su parte, la interacción AB entre dos cuerpos, de un mismo material o de materiales diferentes, inmersos en un líquido polar puede ser atractiva o repulsiva ($\Delta G_{131}^{AB} < 0$ ó $\Delta G_{131}^{LW} > 0$, $\Delta G_{132}^{AB} < 0$ ó $\Delta G_{132}^{LW} > 0$). Por tanto, la resultante ΔG_{131}^{TOT} o ΔG_{132}^{TOT} puede ser atractiva o repulsiva. En el primer caso ($\Delta G_{ijk}^{TOT} < 0$) se habla de atracción hidrofílica y en el segundo ($\Delta G_{ijk}^{TOT} > 0$) se habla de repulsión hidrofílica.

5.1.3. Determinación de la energía libre superficial

Para la determinación de la energía libre superficial, necesaria para cuantificar las interacciones ácido-base y van der Waals entre dos partículas, se utiliza la técnica de medida de ángulo de contacto de avance. El sistema físico al que se aplica esta técnica tiene que ser una superficie sólida, plana, homogénea y rígida a escala macroscópica. Sobre ella se deposita una gota de líquido y, mediante la medida del ángulo de contacto, θ , entre la fase líquida y la gaseosa que lo rodea en la zona de contacto con la superficie sólida, se obtendrán los valores de las componentes de la energía libre superficial del sólido.

Para una superficie sólida, como la descrita, en la que se deposita una gota de líquido puro, el ángulo de contacto es una magnitud única [Neumann y Good, 1972], que cumple la ecuación de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta, \quad (5.16)$$

donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_L son, respectivamente, las tensiones interfaciales sólido-vapor, sólido-líquido y la tensión superficial del líquido. La ecuación (5.16) puede escribirse de la forma:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta + \pi_e, \quad (5.17)$$

donde γ_S es la energía libre superficial del sólido y π_e es la presión superficial, que es la presión que se ejerce por el vapor adsorbido sobre la superficie sólida y está definida por:

$$\pi_e \equiv \gamma_S - \gamma_{SV}, \quad (5.18)$$

En sólidos de poca energía superficial, π_e es despreciable y la ecuación de Young se puede escribir:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta, \quad (5.19)$$

Si ahora se sustituye en la ecuación (5.19), el valor de γ_{SL} , obtenido de las ecuaciones (5.2), (5.5), (5.6) y (5.13), se obtiene:

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} = \gamma_L \cos \theta \quad (5.20)$$

Por tanto, midiendo los ángulos de contacto formados por tres líquidos diferentes, de los que se conocen las componentes de su tensión superficial, se puede establecer un sistema de ecuaciones de la forma (5.20). Resolviendo dicho sistema se obtienen los valores de las componentes de la energía libre superficial del sólido. Para esto se utilizarán dos líquidos polares y uno apolar.

5.1.4. Energía de interacción entre partículas de magnetita

Como ya se ha indicado anteriormente, para estudiar la interacción entre partículas de magnetita se utiliza la teoría DLVO extendida, que considera que las interacciones a tener en cuenta son la electrostática (EL), la de Lifshitz-van der Waals (LW) y la de hidratación o ácido-base (AB).

La interacción electrostática entre partículas esféricas de magnetita (fase 1) dispersas en una disolución acuosa (fase 3) viene dada por la expresión [Hunter, 2001]:

$$\Delta G_{131}^{EL} = 2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 a \zeta^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) \quad (5.21)$$

donde a es el radio de las partículas, κ la inversa de la longitud de Debye, ε_r la constante dieléctrica del medio, ε_0 la permitividad dieléctrica del vacío, ζ es el potencial zeta y h la distancia entre las superficies de las partículas.

La atracción LW se puede expresar [Gregory, 1981]:

$$\Delta G_{131}^{LW} = \frac{A_{131}}{6} \left[\frac{2a^2}{h(4a+h)} - \frac{2a^2}{(2a+h)^2} + \ln \frac{h(4a+h)}{(2a+h)^2} \right] \quad (5.22)$$

donde A_{131} es la constante de Hamaker. De acuerdo con la teoría de van Oss [van Oss, 1994], su valor se puede estimar a partir de:

$$A_{131} = 24\pi h_0 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right) \quad (5.23)$$

donde γ_1^{LW} y γ_3^{LW} son las componentes Lifshitz-van der Waals de la energía libre superficial de las partículas de magnetita y del agua respectivamente. h_0 es la distancia mínima de equilibrio entre interfases y su valor es $h_0 = 1.58 \pm 0.08 \text{ \AA}$ [van Oss, 1994]. El valor de γ_3^{LW} para el agua es de $21,8 \text{ mJ/m}^2$ [van Oss, 1994].

Finalmente, la interacción ácido-base se calcula utilizando la expresión [van Oss, 1994]:

$$\Delta G_{131}^{AB} = \Delta G_{131}^{AB}(h_0) \pi a \lambda \exp\left(\frac{h_0 - h}{\lambda}\right) \quad (5.24)$$

donde λ es la llamada distancia de correlación del agua. Para partículas hidrofílicas dispersas en medio acuoso se ha propuesto un valor de $\lambda = 1 \text{ nm}$ [Israelachvili, 1992; van Oss, 1994]. $\Delta G_{131}^{AB}(h_0)$ es la energía interfacial ácido-base a la distancia de equilibrio h_0 y se calcula, en función de las componentes electrón-donante (γ_i^-) y electrón-aceptor (γ_i^+) de la tensión superficial de ambos materiales, a partir de:

$$\Delta G_{131}^{AB}(h_0) = -4 \left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} \right) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+}, \quad (5.25)$$

donde, para el agua [van Oss, 1994], $\gamma_3^- = \gamma_3^+ = 25,5 \text{ mJ/m}^2$.

La energía total de interacción entre esferas de magnetita, ΔG_{131}^{TOT} , es la suma de las interacciones electrostática, van der Waals y ácido-base dadas por las ecuaciones (5.21)-(5.25).

5.1.5. Energía de interacción entre partículas de magnetita y arcilla

Para calcular las interacciones (EL, LW y AB) entre partículas coloidales de magnetita (fase 1) y montmorillonita (fase 2) inmersas en una disolución acuosa (fase 3), se puede suponer una configuración esfera-plano. Para esta geometría, la interacción EL se calcula mediante [Hoggs y cols, 1966]:

$$\Delta G_{132}^{EL} = \pi \varepsilon_r \varepsilon_o a \left[(\zeta_1 + \zeta_2)^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) + (\zeta_1 - \zeta_2)^2 \ln(1 - e^{-\kappa h}) \right] \quad (5.26)$$

donde ζ_1 y ζ_2 son el potencial zeta de las partículas de magnetita y arcilla respectivamente. La interacción LW viene dada por [Visser, 1976]:

$$\Delta G_{132}^{LW} = \frac{A_{132}}{6} \left[\ln \frac{h+2a}{h} - \frac{2a(a+h)}{h(h+2a)} \right] \quad (5.27)$$

donde la constante de Hamaker A_{132} se calcula mediante [van Oss, 1994]:

$$A_{132} = -24\pi h_0^2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_3^{LW} \gamma_2^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \gamma_3^{LW} \right) \quad (5.28)$$

Y la interacción AB se obtiene con la expresión [van Oss, 1994]:

$$\Delta G_{132}^{AB} = \Delta G_{132}^{AB}(h_0) 2\pi a \lambda \exp\left(\frac{h_0 - h}{\lambda}\right) \quad (5.29)$$

donde:

$$\Delta G_{132}^{AB}(h_0) = 2 \left[\sqrt{\gamma_3^+} \left(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) + \sqrt{\gamma_3^+} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right] \quad (5.30)$$

5.1.6. Energía de interacción entre partículas mixtas arcilla-magnetita

En este caso, teniendo en cuenta que las partículas de arcilla, que forman el núcleo de las partículas compuestas montmorillonita-magnetita, son laminares, se utilizará una geometría plano-plano. Las ecuaciones correspondientes a las interacciones que se consideran serán ahora:

Interacción electrostática. Se determina, en función de la distancia h entre superficies, a partir de [Hogg y cols, 1966]:

$$\Delta G_{131}^{EL} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa}{8\pi} \cdot 2\zeta^2 \{1 - \coth(\kappa h) + \operatorname{cosech}(\kappa h)\}, \quad (5.31)$$

donde ε_0 es la permitividad del vacío, ε_r la constante dieléctrica relativa del líquido, κ^{-1} la longitud de Debye (espesor de la doble capa) y ζ el potencial zeta de la partícula de arcilla recubierta de magnetita, obtenido a partir de la movilidad electroforética a pH = 3 del sistema constituido con $\phi_M/\phi_A = 1,4$ (Capítulo 2, Figura 2.7), utilizando la ecuación de Smoluchowski (Apéndice del Capítulo 2, ecuación 2.I.14).

Interacción de Lifshitz-van der Waals. Su expresión en función de la distancia h entre superficies viene dada por:

$$\Delta G_{131}^{LW} = \frac{-A_{131}}{12\pi h^2} \quad (5.32)$$

En este caso la constante de Hamaker es:

$$A_{131} = 24h_0^2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right) \quad (5.33)$$

Interacción ácido-base. Se obtiene, como función de la distancia h entre superficies, mediante la expresión:

$$\Delta G_{131}^{AB} = B_{131} \exp\left(\frac{h_0 - h}{\lambda}\right), \quad (5.34)$$

donde:

$$B_{131} = -4\left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+}\right) \quad (5.35)$$

Las dimensiones de las ecuaciones (5.31), (5.32) y (5.34) son de energía por unidad de superficie. Para poder comparar los resultados que se obtengan en este caso con los obtenidos en los apartados anteriores (que tienen dimensiones de energía), es necesario multiplicar las expresiones dadas por las ecuaciones (5.31), (5.32) y (5.34) por la superficie de contacto de las partículas que interactúan. Ello nos llevaría a considerar las posibles orientaciones relativas entre partículas que aparecen en la Figura 5.2. En los casos (a) y (b), la superficie por la que hay que multiplicar a las expresiones de la energía es $S = ab$ y en el caso (c) la superficie es $S = a^2$.

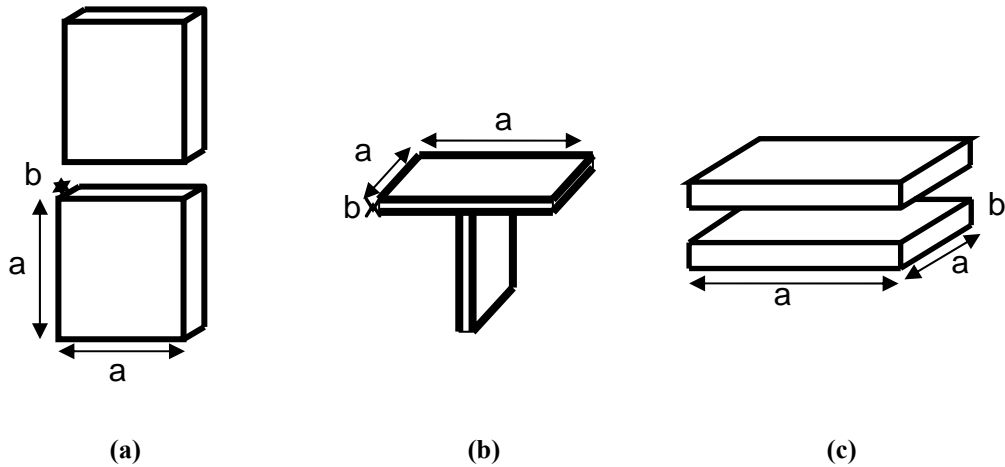


Figura 5.2. Orientaciones relativas en la interacción entre partículas de arcilla recubiertas de magnetita: (a) arista-arista; (b) cara-arista; (c) cara-cara.

5.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.2.1. Medida del ángulo de contacto

Los ángulos de contacto se midieron con un telegoniómetro Ramé-Hart 100-0.7-00, que permite observar las gotas de líquido depositadas sobre una superficie sólida. Dispone de un conjunto de tornillos micrométricos para controlar los desplazamientos verticales y horizontales del sustrato, así como de un limbo graduado para medir el ángulo de contacto con una sensibilidad de $\pm 1^\circ$. El uso de una microjeringa Gilmont permite controlar el volumen de la gota depositada. Los líquidos utilizados para formar las gotas sobre el sustrato de magnetita fueron agua, formamida y diiodometano.

5.2.2. Suspensiones diluidas.

Para estudiar la sedimentación de las suspensiones diluidas se utiliza la técnica de espectroscopia de absorción molecular, que se basa en la medida de la transmitancia, T , o de la absorbancia, A , de suspensiones que se encuentran en cubetas transparentes con un camino óptico de b cm. Normalmente, la concentración, c , de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia a través de la Ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc, \quad (5.36)$$

donde I es la intensidad de la radiación que emerge de la suspensión, I_0 la incidente y ϵ la absortividad molar.

Según esta definición, A y T no pueden medirse en el laboratorio, ya que la disolución del analito debe mantenerse en algún tipo de recipiente, o cubeta y, por tanto, en las paredes de ésta y en las interfases aire/pared y pared/suspensión se producirán

reflexiones que atenuarán el haz resultante, con lo cual, las medidas de transmitancia o absorbancia no serán las de la suspensión. Además de estas atenuaciones, hay otras causas que pueden inducir a un resultado erróneo, como son la absorción en las paredes del recipiente e incluso la dispersión causada por moléculas grandes. Para compensar todos estos efectos, la potencia del haz transmitido por la suspensión se compara, generalmente con la intensidad del haz transmitido por una cubeta idéntica que solo contiene disolución (sin partículas), en lugar de compararlo con la intensidad incidente en la cubeta. De esta forma, la transmitancia y la absorbancia experimentales vienen dadas por:

$$T = \frac{I_{disolución}}{I_{suspensión}}, \quad (5.37)$$

$$A = \log \frac{I_{disolución}}{I_{suspensión}}, \quad (5.38)$$

Para el estudio de la estabilidad de suspensiones acuosas diluidas de partículas de arcilla-magnetita, se realizaron medidas de la absorbancia en función del tiempo, fijando la longitud de onda en $\lambda = 550$ nm. El dispositivo utilizado fue un espectrofotómetro Spectronic 601 de Milton Roy (USA) en el que el haz luminoso se hace incidir sobre cubetas rectangulares de 1 cm de camino óptico a una altura de 0,075 cm del fondo.

El análisis de la estabilidad del sistema cuando se aplica un campo magnético externo, se llevó a cabo introduciendo en el espectrofotómetro un par de bobinas. Las características de cada bobina son: 600 vueltas, corriente máxima 1 A, resistencia 1 Ω e inductancia 15 mH. Ambas bobinas se situaron en el espectrofotómetro de manera que la cubeta con la muestra quedase situada coaxialmente a las bobinas y en el centro de ambas. El campo magnético era de aproximadamente 15 mT a la altura del haz de luz

que atraviesa la cubeta y paralelo a la gravedad. El campo magnético se midió con un teslámetro de efecto Hall (Phywe, Alemania).

Las suspensiones para la realización de las medidas se prepararon con una fracción de volumen de NaMt del 1% en una disolución $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L de NaNO_3 y con razones entre las fracciones de volumen de magnetita y arcilla ϕ_M/ϕ_A de 0,15, 0,31, 0,47 y 1,4. El calibrado se realizó con una cubeta que contenía una disolución $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L de NaNO_3 sin partículas.

5.2.3. Suspensiones concentradas

Como ya se ha indicado, los métodos ópticos no se pueden aplicar en el estudio de la estabilidad de suspensiones concentradas, debido a la opacidad que presentan. En este trabajo el estudio de la sedimentación de las partículas en suspensiones concentradas se ha llevado a cabo utilizando un nuevo método experimental desarrollado en nuestro grupo de investigación [Duran y cols, 2005; Iglesias y cols., 2007], basado en las variaciones de la frecuencia de resonancia de un circuito LC en paralelo, en el que la bobina rodea un tubo de ensayo que contiene la suspensión. Este método es adecuado para detectar pequeños cambios en la concentración de partículas en suspensiones magnetorreológicas opacas.

Más específicamente, las medidas de sedimentación se llevaron a cabo en un dispositivo experimental basado en la variación temporal de la inductancia de una bobina que rodea la parte superior del tubo de ensayo que contiene la suspensión. El tubo de ensayo tenía un diámetro de 1,5 cm, una altura de 7,5 cm y contenía un volumen de muestra de 10 cm^3 . La bobina, L_1 , se asoció a un condensador, C_1 , en un circuito LC en paralelo. Dicho circuito se conectó a un circuito oscilante (Figura 5.3), que se compone de cinco resistencias R_1 - R_5 , dos condensadores C_2 y C_3 , y un circuito integrado (LM311) trabajando como un comparador de voltaje. El circuito oscilante

produce una onda cuadrada de amplitud $\pm 2,5$ V a una frecuencia igual a la de resonancia del circuito en paralelo L_1 - C_1 . La frecuencia de resonancia se midió en un multímetro (Keithley 2700, USA).

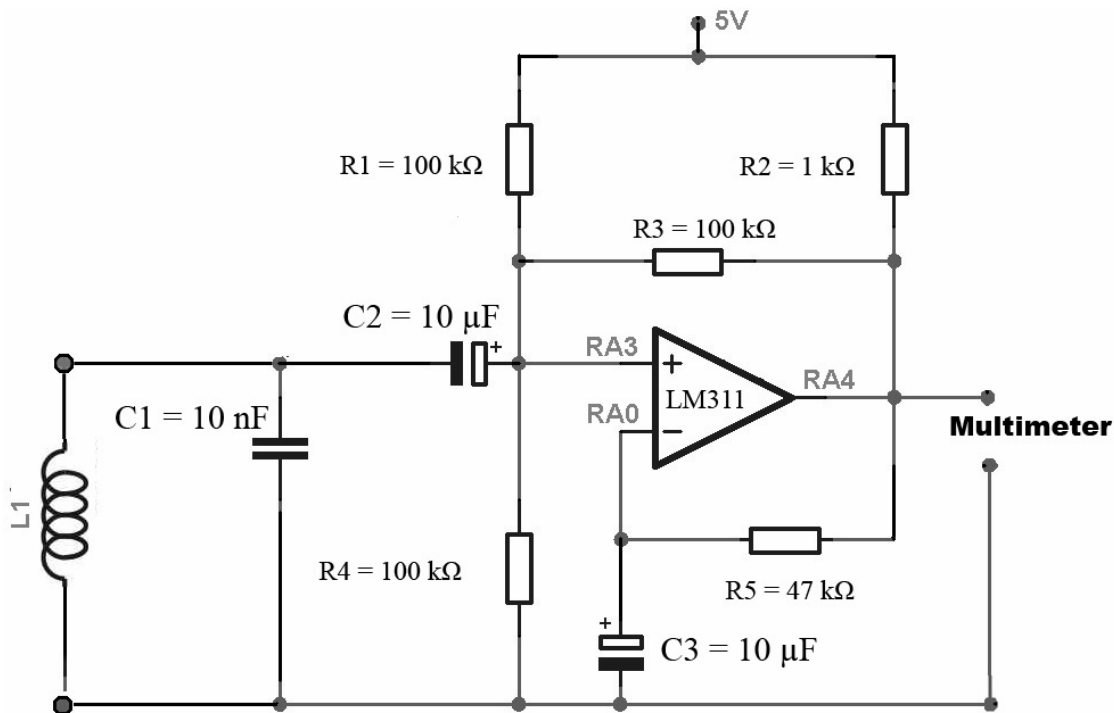


Figura 5.3. Circuito electrónico empleado para medir la sedimentación en suspensiones concentradas de arcilla-magnetita.

La características de la bobina, L_1 , adecuada para controlar el proceso de sedimentación en las suspensiones de arcilla-magnetita estudiadas en este trabajo fueron: número de vueltas $n = 75$, diámetro del hilo de cobre $0,2$ mm, longitud de la bobina $l = 0,5$ cm, diámetro de la bobina $D = 1$ cm. La frecuencia de resonancia obtenida en este dispositivo fue de aproximadamente 500 kHz, dependiendo su valor exacto de la fracción de volumen de partículas magnéticas en la región de la muestra rodeada por la bobina L_1 .

Para llevar a cabo las medidas de la estabilidad en suspensiones concentradas se prepararon seis suspensiones diferentes, con fuerza iónica constante (2×10^{-3} mol/L de NaNO_3) y con razón entre la fracción de volumen de magnetita/arcilla variable (ver Tabla 5.1). Tres de ellas (Serie 1, muestras I, II y III) contienen una fracción de volumen de arcilla constante de $\phi_A = 0,01$ y una fracción de volumen de magnetita variable, de manera que se tienen tres suspensiones con una razón entre las fracciones de volumen de magnetita y arcilla (ϕ_M/ϕ_A) igual a 0,33, 1 y 3 respectivamente. Del mismo modo, las muestras IV, V y VI de las Serie 2 se prepararon con una fracción de volumen de arcilla constante del 3% y los mismos valores de ϕ_M/ϕ_A que los de la serie 1 (0,33, 1 y 3). Por tanto, la fracción de volumen total de sólidos de las suspensiones varía desde 1,33 (muestra I) hasta 12% (muestra VI).

	Serie 1			Serie 2		
Muestra	I	II	III	IV	V	VI
ϕ_A	0.01			0.03		
ϕ_M/ϕ_A	0.33	1	3	0.33	1	3

Tabla 5.1. Composición de las suspensiones de partículas compuestas de arcilla-magnetita para las medidas de sedimentación en suspensiones concentradas. ϕ_A : fracción de volumen de partículas de NaMt; ϕ_M/ϕ_A : razón entre las fracciones de volumen de magnetita y arcilla.

5.3. RESULTADOS: SUSPENSIONES DILUIDAS

5.3.1. Energía libre superficial

Los ángulos de contacto obtenidos para la magnetita con los tres líquidos utilizados (agua, formamida y diiodometano) fueron, respectivamente (12 ± 1)°, ($10 \pm$

1)° y $(14 \pm 1)^\circ$. A partir de esos valores se calcularon las componentes de la energía libre superficial de la magnetita que se incluyen en la Tabla 5.2. Las componentes de la energía libre superficial de la NaMt se tomaron de un trabajo anterior [Durán y cols., 2000].

	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)
Magnetita	49,3 ± 0,2	0,17 ± 0,01	55,4 ± 0,3
Arcilla	45,4 ± 0,4	0,5 ± 0,1	49,6 ± 0,5

Tabla 5.2. Componentes de la energía libre superficial de la magnetita y la arcilla.

Ambos materiales poseen carácter netamente monopolar y electrón-donante, ya que $\gamma^+ \approx 0$ y $\gamma^- \neq 0$.

5.3.2. Estabilidad de las suspensiones diluidas en ausencia de campo magnético externo

En la Figura 5.4 se representan las curvas de absorbancia (normalizada a la absorbancia inicial) en función del tiempo para las suspensiones de partículas de arcilla-magnetita mencionadas en el apartado 5.2.2, además de las correspondientes a las que solo contienen arcilla o magnetita. Como se puede observar, estas dos últimas suspensiones son estables en el tiempo de medida, que fue de una hora. Sin embargo, las suspensiones de partículas mixtas arcilla-magnetita no son estables: sedimentan rápidamente para alcanzar, finalmente, un “plateau” en el valor de A/A_0 . En general, se observan tres regiones en las curvas de sedimentación de las suspensiones de partículas compuestas: un incremento inicial en curva A/A_0 frente al tiempo, seguido por una región con una gran pendiente negativa para terminar con el mencionado plateau. Se sabe que si las partículas coagulan en una suspensión diluida, en la zona donde se

produzca la coagulación habrá un aumento en la turbidez con el tiempo. Esto es lo que se observa en la primera región de las curvas de la Figura 5.4 (especialmente para $\phi_M/\phi_A = 1,4$). Una vez que las partículas de arcilla-magnetita han coagulado entre sí, se produce la sedimentación de dichos agregados. Se observa que, a medida que aumenta la proporción de magnetita en las partículas compuestas, la caída en absorbancia se produce antes. Esto quiere decir que las partículas sedimentan más rápidamente conforme crece la proporción de magnetita en las partículas mixtas.

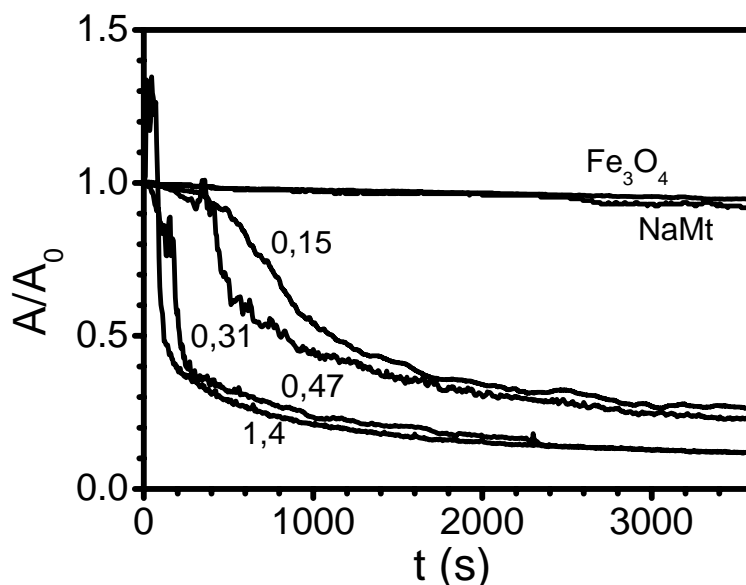


Figura 5.4. Absorbancia normalizada a la absorbancia inicial en función del tiempo correspondiente a suspensiones con la razón entre las fracciones de volumen de magnetita y arcilla ϕ_M/ϕ_A que se indica.

$\phi_A = 0,01$; disolución $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L NaNO_3 y $\text{pH} = 3$.

La estabilidad de suspensiones que solo contienen arcilla ya se había estudiado anteriormente en nuestro grupo [Durán y cols., 2000] y se puede atribuir al hecho de que en las suspensiones de montmorillonita sódica, a $\text{pH} < 7$, la heterocoagulación característica (con carga negativa y positiva, respectivamente) entre partículas es muy favorable. Este proceso da lugar a una estructura en forma de T o castillo de naipes y a la formación de un gel tixotrópico que ocupa todo el volumen de la suspensión. Estos

geles de arcilla poseen un esfuerzo umbral que evita que en reposo se produzca la sedimentación de las suspensiones. En este caso, como el pH de la suspensión es pH = 3, el carácter plástico de las suspensiones hace que la suspensión sea estable frente a la sedimentación gravitatoria.

La estabilidad de la suspensión de magnetita puede explicarse a partir de cálculos de energía de interacción entre partículas de magnetita, utilizando la teoría de estabilidad coloidal DLVO extendida, como se ha descrito en el apartado 5.1.4.

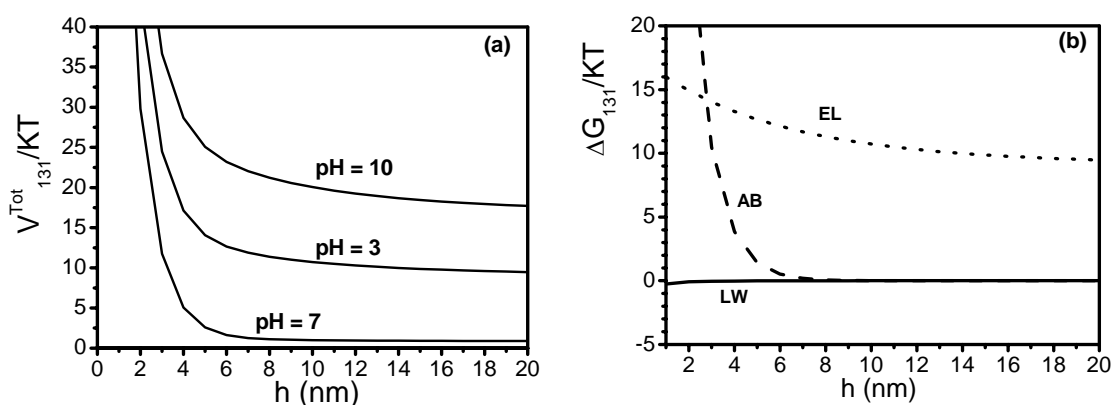


Figura 5.5. (a) Energía total de interacción (suma de electrostática, van der Waals y ácido-base) entre partículas de magnetita en función de la distancia entre superficies de las partículas, para diferentes valores de pH de la disolución. (b) Interacciones LW, AB y EL entre partículas esféricas de magnetita para pH = 3. Fuerza iónica 2×10^{-3} mol/L NaNO_3 .

En la Figura 5.5(a) se muestra esta energía total ΔG_{131}^{TOT} (que es suma de las energías EL, LW y AB) en función de la distancia entre superficies de las partículas, para diferentes valores de pH. A pH = 3 la barrera de energía potencial es suficientemente elevada para evitar el acercamiento y la consiguiente agregación entre las partículas. Esto es debido a que las interacciones repulsivas (electrostática de largo alcance y ácido-base de corto alcance) contrarrestan la atracción LW, como puede verse

en la Figura 5.5(b), en la que se representan las interacciones EL, LW y AB en función de la distancia entre superficies. Por tanto, las nanopartículas de magnetita no agregan y permanecen en la suspensión como entidades individuales. Por otra parte, la energía gravitatoria no es suficiente para superar la agitación térmica y por ese motivo las partículas individuales no sedimentan y la absorbancia de la suspensión permanece constante.

En cuanto al comportamiento que se observa en las suspensiones de partículas compuestas arcilla-magnetita (el aumento de ϕ_M/ϕ_A en las suspensión provoca un incremento en la velocidad de sedimentación), también puede explicarse a partir de las curvas de energía de interacción.

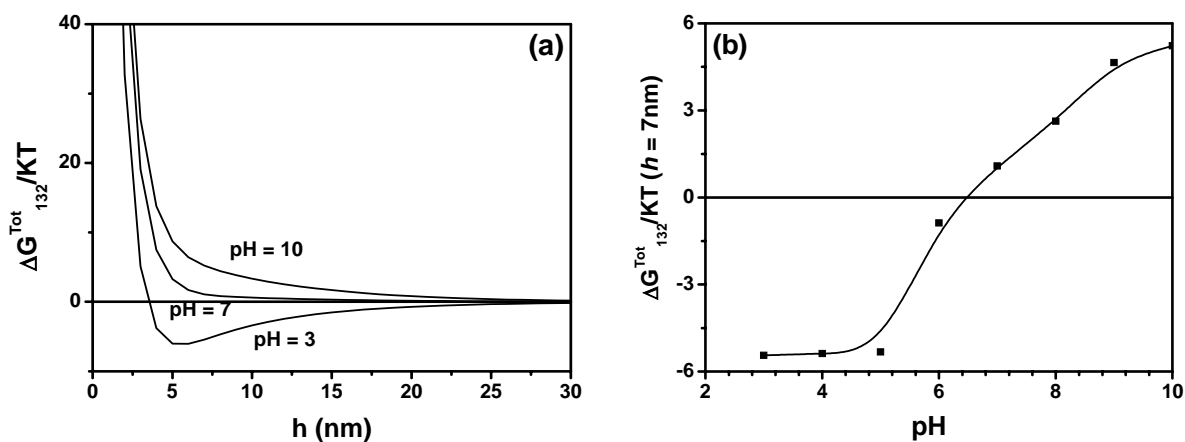


Figura 5.6. (a) Energía total de interacción (suma de electrostática, van der Waals y ácido-base) entre partículas de magnetita y arcilla en función de la distancia h entre superficies de las partículas, para distintos valores de pH de la disolución. Fuerza iónica 2×10^{-3} mol/L NaNO_3 . (b) Energía total de interacción entre partículas de magnetita y arcilla en función del pH para una distancia entre superficies $h = 7$ nm.

Como paso previo, las curvas de energía de interacción entre partículas de arcilla y de magnetita permiten explicar por qué ambos tipos de partículas se mantienen adheridas entre sí. La energía total de interacción entre partículas de arcilla y magnetita en función de la distancia entre superficies para diferentes valores de pH se representa

en la Figura 5.6(a). Las ecuaciones para el cálculo de esta energía pueden encontrarse en el apartado 5.1.5. A partir de esta gráfica se puede calcular la energía de interacción total a una distancia $h = 7$ nm, que se representa en la Figura 5.6(b) en función del pH de la suspensión. Se puede concluir que la heterocoagulación entre partículas de magnetita y arcilla es favorable para valores de pH menores al pH del punto isoeléctrico de la magnetita. Este hecho explica el recubrimiento de las partículas de arcilla por las de magnetita a $\text{pH} = 3$, reforzando lo que ya se había observado en fotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM), de microscopio electrónico de transmisión (TEM) y en las de tomografía electrónica (Capítulos 2 y 3).

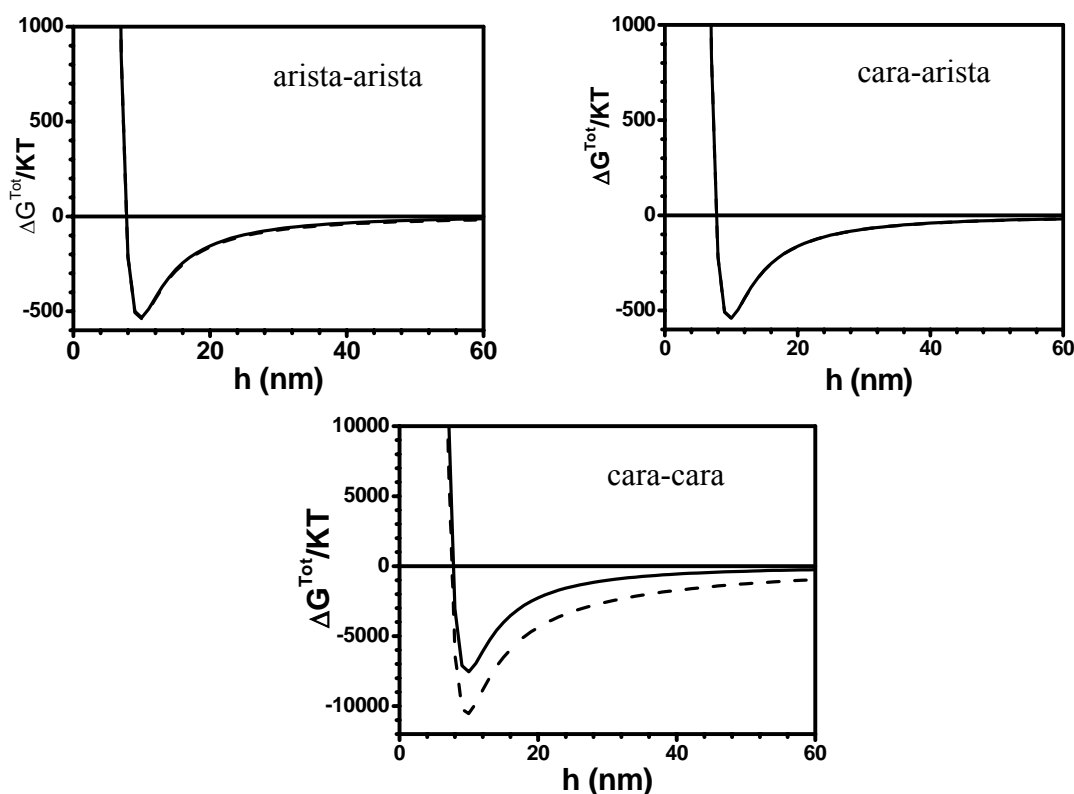


Figure 5.7. Energía total de interacción suma de las contribuciones EL, LW, AB (líneas continuas) y magnética (línea discontinua) entre partículas de arcilla recubiertas de magnetita, en función de la distancia entre superficies, para las tres orientaciones relativas: (a) arista-arista; (b) cara-arista; (c) cara-cara.

Pero para explicar las curvas de sedimentación es necesario analizar la energía de interacción entre partículas de arcilla recubiertas de magnetita. Las ecuaciones para el cálculo de esta energía se incluyeron en el apartado 5.1.6. En la Figura 5.7 se muestra la energía total de interacción, suma de las contribuciones EL, LW y AB, en función de la distancia entre superficies h , para partículas de arcilla recubiertas de magnetita con una razón de fracciones de volumen $\phi_M/\phi_A = 1,4$. Se representan los valores de la energía de interacción total para las tres posibles orientaciones: arista-arista, cara-arista y cara-cara. En los tres casos existe un pozo de potencial en $h \approx 10$ nm que favorece la agregación en la suspensión. Debido a la mayor área superficial y a la menor distancia entre los centros de las partículas, la orientación más favorable para que se produzca la agregación es la cara-cara y por este motivo la energía de interacción entre partículas orientadas de este modo se analiza más detalladamente.

En la Figura 5.8 aparecen representadas las tres contribuciones de la energía de interacción (EL, LW y AB) junto con la energía total, en función de la distancia h entre superficies, para la suspensión con $\phi_M/\phi_A = 1,4$. Para cortas distancias de separación entre partículas ($h \approx 10$ nm), tanto la interacción EL como la AB son repulsivas, mientras que la LW es atractiva y mayor que las otras en valor absoluto. Por tanto, la energía de interacción total es atractiva y se producirá la homocoagulación entre partículas de arcilla recubiertas de magnetita. Esta homocoagulación hace que se formen flóculos que provocan que la absorbancia aumente inicialmente, pero no dará lugar a estructuras que se expandan por todo el volumen de la suspensión evitando la sedimentación puesto que la suspensión es muy diluida. El peso de los flóculos compuestos por agregados de partículas de arcilla-magnetita supera a las fuerzas brownianas y a la fuerza de arrastre de Stokes y, en consecuencia, la absorbancia disminuye hasta alcanzar el plateau que se observa en la Figura 5.4. A medida que aumenta la proporción de magnetita en las partículas, los agregados tendrán mayor

densidad media y mayor volumen y por este motivo la sedimentación es más rápida y la absorbancia en el plateau final es menor. En las suspensiones con menos proporción de magnetita (partículas mixtas con menor densidad media) es más probable que pequeños agregados permanezcan en la suspensión sin sedimentar, lo que hace que la absorbancia en el plateau final sea un poco mayor.

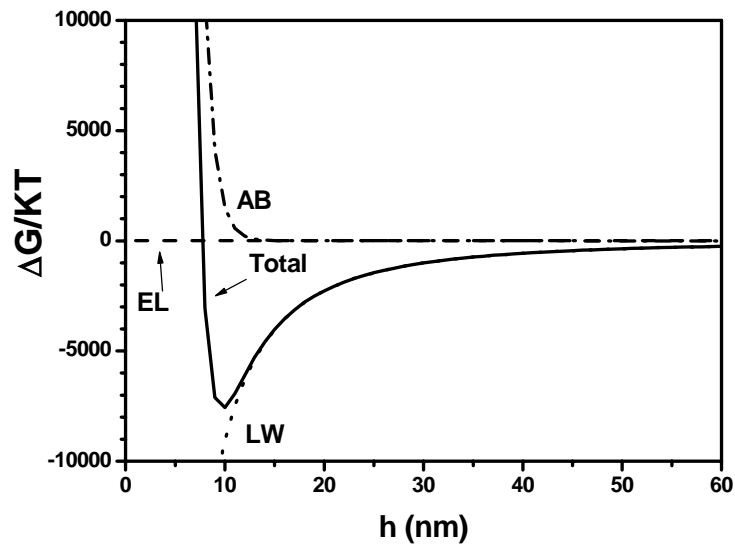


Figura 5.8. Contribuciones EL, LW y AB de la energía y energía total en función de la distancia h entre superficies para la orientación cara-cara en la suspensión con $\phi_M/\phi_A = 1,4$.

5.3.3. Estabilidad de las suspensiones diluidas en presencia de campo magnético externo

En la Figura 5.9 se muestran las curvas de absorbancia normalizada a la absorbancia inicial en función del tiempo para las suspensiones con $\phi_M/\phi_A = 0,15, 0,31, 0,47$ y $1,4$, cuando se aplica un campo magnético externo de 15 mT.

Se puede observar que la curva correspondiente a la suspensión que solo contiene arcilla es la misma que la obtenida en ausencia de campo, lo cual es lógico puesto que la arcilla es paramagnética. En cuanto a las otras curvas, son diferentes a las de la Figura 5.4. Por una parte, la absorbancia de la suspensión de magnetita en presencia de campo magnético decrece con el tiempo (efecto que no se observaba en las medidas en ausencia de campo magnético). Esto es debido a que los momentos magnéticos de las partículas se orientan en la dirección del campo magnético, lo que hace que se formen agregados que, al ser más grandes que las partículas individuales, sedimentan bajo la acción de la gravedad.

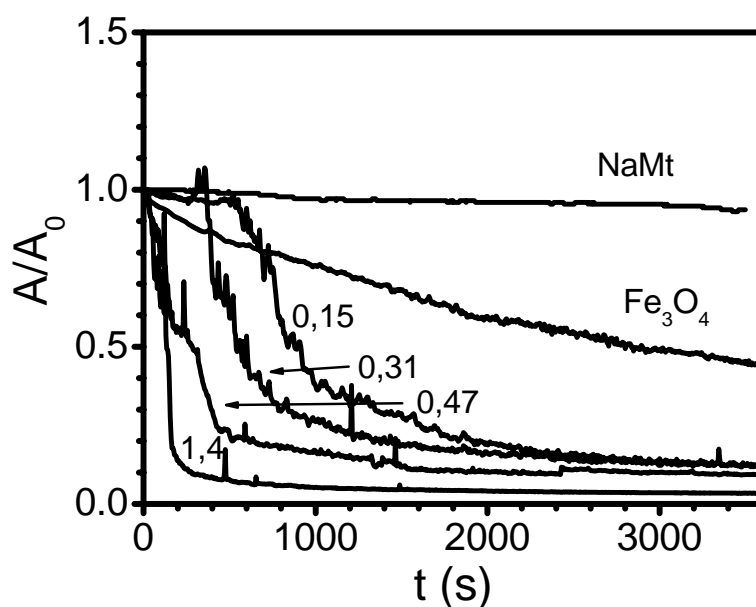


Figura 5.9. Absorbancia normalizada a la absorbancia inicial en función del tiempo correspondiente a suspensiones con distinta razón entre las fracciones de volumen de magnetita y arcilla ϕ_M/ϕ_A y para un campo magnético externo aplicado $B = 15$ mT. $\phi_A = 0.01$; disolución $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L de NaNO_3 ; pH = 3.

Por otra parte, las curvas para las suspensiones de partículas compuestas también son distintas a las obtenidas en ausencia de campo. Para tiempos cortos se observan picos de absorbancia que pueden ser debidos a la rápida homocoagulación entre

partículas de arcilla recubiertas de magnetita. También se observan picos a escalas de tiempo mayores, que corresponden al paso de grandes flóculos por la zona iluminada por el haz de luz del espectrofotómetro. En general, se observa en todas las curvas una caída inicial más brusca que en ausencia de campo magnético. Además, la absorbancia en el plateau final es menor.

Para comprender mejor el comportamiento de sedimentación de las suspensiones de arcilla-magnetita a pH 3 en presencia de campo magnético se puede calcular la energía de interacción, haciendo uso de la teoría DLVO extendida e incluyendo las interacciones magnéticas entre las partículas.

Para calcular la energía de interacción magnética entre las partículas es necesario calcular primero los momentos magnéticos de las mismas. Si una partícula aislada de permeabilidad magnética relativa μ_p , rodeada de un medio de permeabilidad relativa μ_m , se encuentra situada en un campo magnético externo, \vec{H}_0 , se inducirá en ella un momento magnético [Anderson y Martin, 2002]:

$$\vec{m} = \mu_0 V_p \frac{\mu_p - 1}{\mu_m + N(\mu_p - 1)} \vec{H}_0, \quad (5.39)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío y V_p es el volumen de la partícula. N es el factor de desmagnetización, que tiene en cuenta que los dipolos inducidos por el campo en una muestra adoptan una dirección tal que tiende a desmagnetizarla. El valor de N depende de la forma de la partícula y de su orientación relativa respecto al campo externo \vec{H}_0 .

En el caso de las partículas de arcilla recubiertas de magnetita, la permeabilidad magnética relativa, μ_p , dependerá de la forma y composición de las partículas. Como las partículas de montmorillonita son laminares, la geometría de las partículas compuestas arcilla-magnetita se supone prismática y se puede aproximar a un esferoide oblató (ver

Figura 5.10) para determinar μ_p utilizando la teoría de Maxwell-Garnett para esferoides [Garnett, 1904]:

$$\mu_p = 1 + \frac{\phi\beta}{1 - \phi N\beta}, \quad (5.40)$$

donde ϕ es la fracción de volumen de magnetita y β es el factor de contraste magnético, dado por:

$$\beta = \frac{\mu_{pm} - 1}{1 + N(\mu_{pm} - 1)}, \quad (5.41)$$

siendo μ_{pm} la permeabilidad magnética relativa de las partículas de magnetita. El valor μ_{pm} se obtiene a partir del valor de χ_i obtenido del ajuste de la curva de primera imanación de las partículas de magnetita a la ley de Fröhlich-Kennelly (Capítulo 2, Ecuación 2.1). De este modo: $\mu_{pm} = \chi_i + 1 = 10,03$. Este valor se encuentra dentro del rango de los valores bibliográficos para la magnetita ($5 \leq \mu_{pm} \leq 35$) [Bothorz, 1968].

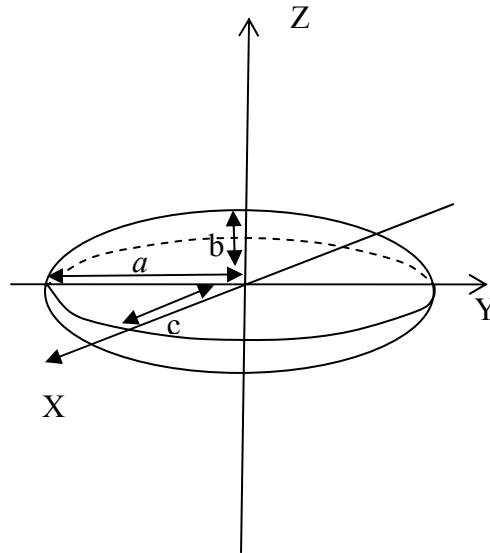


Figura 5.10. Ilustración esquemática de la geometría de esferoide oblatado aproximado para las partículas de arcilla recubiertas de magnetita.

El factor de desmagnetización para un esferoide oblato que tenga dos ejes mayores de longitud k veces la longitud del eje menor y con magnetización paralela a uno de los ejes mayores viene dado por [O'Handley, 2000; Osborn, 1945]:

$$N_x = N_y = \frac{1}{2} \left\{ \frac{k^2}{(k^2 - 1)^{3/2}} \arcsen \left(\frac{(k^2 - 1)^{1/2}}{k} \right) - \frac{1}{(k^2 - 1)} \right\} \quad (5.42)$$

y para un esferoide oblato magnetizado en la dirección del eje menor:

$$N_z = 1 - 2N_x = \frac{k^2}{k^2 - 1} \left\{ 1 - \frac{1}{(k^2 - 1)^{1/2}} \arcsen \left(\frac{(k^2 - 1)^{1/2}}{k} \right) \right\} \quad (5.43)$$

Como se ve en las ecuaciones 5.42 y 5.43, estimar del valor de k es necesario para el cálculo de los factores de desmagnetización. Teniendo en cuenta la razón de aspecto de las partículas de montmorillonita (ver Capítulo 2), el volumen de una partícula de arcilla es, aproximadamente, $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm} \times 71,4 \text{ nm}$. Sin embargo, el espesor de la capa de magnetita que la recubre dependerá de la cantidad de magnetita que haya en la mezcla. Para calcularlo, se supone primero que todas las partículas de magnetita están recubriendo a las de arcilla y que el recubrimiento es prácticamente igual en todas ellas. La primera suposición es aceptable, ya que se ha visto a partir de las medidas de movilidad y las fotografías SEM que, a $\text{pH} = 3$, el recubrimiento es perfecto y la segunda también, ya que no hay nada que sugiera que el recubrimiento no sea igual en todas ellas, puesto que las partículas de arcilla son aproximadamente homogéneas en forma y tamaño y las de magnetita también. Teniendo en cuenta el volumen total de partículas de arcilla y magnetita en cada muestra y el volumen de una partícula de arcilla (considerada como un prisma de lados $1 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, $71,4 \text{ nm}$) y de una de magnetita (considerada como una esfera de diámetro 11 nm), se puede determinar el número total de partículas de arcilla y magnetita en cada suspensión. Sabiendo el número total de partículas de arcilla y magnetita, se calcula cuántas

partículas de magnetita hay por cada partícula de arcilla. La superficie de la cara de una partícula de arcilla es $S_a = a^2$ y, como la superficie que ocupa una partícula de magnetita adherida a la arcilla (ver Figura 5.11) es $S_m = \pi r^2$, en cada cara de una partícula de arcilla caben S_a/S_m partículas de magnetita. Es decir, el número máximo de partículas de magnetita adheridas en una partícula de arcilla formando una sola capa es $2S_a/S_m$.

De este modo, en el caso de la suspensión con $\phi_M/\phi_A = 0,15$ el recubrimiento se forma con una única capa de magnetita sobre cada una de las caras de la arcilla y en el caso de la suspensión con $\phi_M/\phi_A = 1,4$ tendremos entre 6 y 7 capas de partículas de magnetita. Por tanto, el espesor estimado de la partícula recubierta en cada uno de los casos es 93 nm y 225 nm, respectivamente.

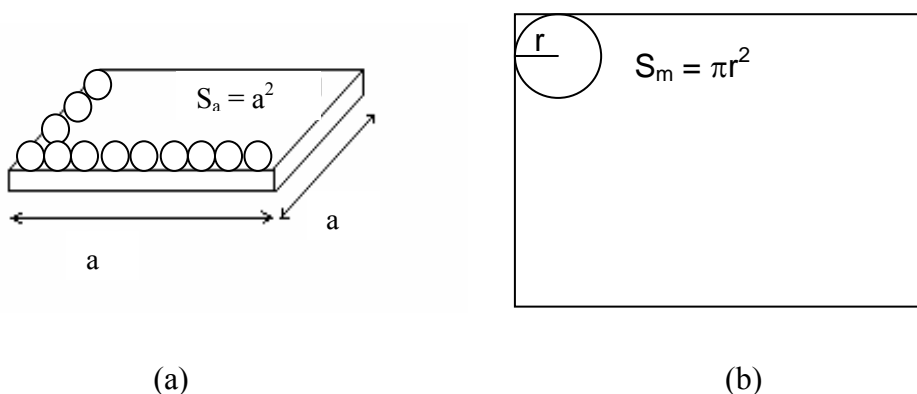


Figura 5.11 (a) Partícula de arcilla parcialmente recubierta (b) Sección de la cara de la partícula de arcilla con una partícula de magnetita vista desde arriba

Entonces, el valor de los factores de desmagnetización para partículas compuestas arcilla-magnetita con una razón de ejes $k = 1000/225$ es (Ecuaciones 5.42 y 5.43): $N_x = N_y = 0,137$ y $N_z = 0,725$.

A partir de esos valores utilizando las ecuaciones (5.40) y (5.41) se obtiene la permeabilidad relativa de las partículas arcilla-magnetita con $\phi_M/\phi_A = 1,4$, siendo $\mu_{p,x} = \mu_{p,y} = 5,27$, y $\mu_{p,z} = 2,77$. Los momentos magnéticos correspondientes son (ecuación

5.39): $m_x = m_y = 6,03 \times 10^{-22} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ (partículas magnetizadas paralelamente a los ejes mayores) y $m_z = 1,73 \times 10^{-22} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{A}^{-1}$ (partículas magnetizadas paralelamente al eje menor).

La interacción magnética entre agregados de arcilla-magnetita es fuertemente anisótropa. Como primera aproximación se puede estimar como la energía potencial de interacción entre dos dipolos magnéticos [Rosensweig, 1985]:

$$E_{dd} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (5.44)$$

donde \vec{m}_1, \vec{m}_2 son los momentos magnéticos de dos partículas diferentes de arcilla recubiertas de magnetita, y r es la distancia entre los centros de las partículas. Si se considera que los momentos magnéticos son paralelos y orientados “cabeza con cola” por el campo magnético, se obtiene:

$$E_{dd} = -\frac{m_1 m_2}{2\pi\mu_0 r^3} \quad (5.45)$$

donde m_1 y m_2 se calculan usando las ecuaciones (5.39)-(5.43), r se puede reescribir como $r = r_1 + r_2 + h$, siendo r_1 y r_2 los semiejes de las partículas y h la separación entre superficies.

Como se ha visto en el apartado 5.1.5, existen tres posibles orientaciones entre las partículas compuestas: arista-arista, cara-arista y cara-cara. En la Figura 5.7 (líneas discontinuas) aparece representada la energía total de interacción entre las partículas de arcilla recubiertas de magnetita para $\phi_M/\phi_A = 1,4$ en función de la distancia de separación entre superficies, h , para esas tres orientaciones y sumando la interacción magnética a las otras contribuciones (EL, LW y AB). En el caso de las orientaciones arista-arista y cara-arista la interacción magnética es mucho menor que la suma de las contribuciones EL, AB y LW y por tanto no cambia significativamente la interacción

total. Pero en el caso de la orientación cara-cara, la interacción magnética, que es atractiva, es comparable a las otras tres. Entonces, la interacción total se hace más atractiva, lo que quiere decir que la agregación es más probable cuando hay un campo magnético externo, los flóculos serán mayores y la sedimentación será más rápida y quedarán menos partículas en suspensión sin sedimentar. Esto explica las diferencias observadas en el comportamiento de sedimentación cuando hay un campo magnético externo aplicado (existencia de más picos, caída de la absorbancia más rápida y plateau final con A/A_0 menor).

Finalmente, se puede realizar una comparación entre el comportamiento de sedimentación de las partículas de arcilla recubiertas de magnetita en medio acuoso utilizadas en este trabajo con un estudio similar llevado a cabo en nuestro grupo con suspensiones acuosas de partículas de ferritas [de Vicente y cols., 2000]. En ese trabajo, en ausencia de campo magnético externo, el estado estacionario en las curvas de absorbancia en función del tiempo para suspensiones de partículas de ferrita de cobalto (850 nm de diámetro) se alcanzó para un tiempo aproximado de 200 s, mientras que para los agregados de magnetita-arcilla el tiempo necesario es mayor que 1000 s (ver Figura 5.4). Por otro lado, en la suspensión de ferritas de cobalto la aplicación de un campo magnético con una densidad de flujo magnético de $B_0 \approx 2$ mT es suficiente para observar un efecto importante en la velocidad de sedimentación. Sin embargo, en las suspensiones de agregados de arcilla-magnetita un campo de $B_0 = 2$ mT no produce ningún efecto apreciable y solo para $B_0 \approx 10-15$ mT se detectaron cambios apreciables en la velocidad de sedimentación.

Estas diferencias se pueden explicar teniendo en cuenta que la densidad y la respuesta magnética son menores en las suspensiones de partículas de arcilla recubiertas de magnetita. Por tanto, desde el punto de vista de la sedimentación, las suspensiones acuosas de arcilla-magnetita a pH = 3 son más estables, aunque es de esperar que el efecto magnetorreológico sea menor.

5.4. RESULTADOS: SUSPENSIONES CONCENTRADAS

Para calcular la fracción de volumen que hay en la zona rodeada por la bobina a partir de la frecuencia de resonancia medida en los experimentos de sedimentación es necesario conocer las propiedades magnéticas de las suspensiones. La frecuencia de resonancia de un circuito LC paralelo viene dada por:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}, \quad (5.46)$$

donde L es la inductancia de la bobina (L_1 en figura 5.3) y C es la capacidad del condensador (C_1 en figura 5.3). La inductancia L depende de la permeabilidad relativa de la muestra rodeada por la bobina:

$$L = \mu_0 \mu_r \frac{n^2 S}{l}, \quad (5.47)$$

siendo μ_0 la permeabilidad magnética del vacío, μ_r la permeabilidad relativa de la muestra, en este caso las suspensiones de arcilla-magnetita ($\mu_r \equiv \mu_s$). A su vez, la permeabilidad relativa de las suspensiones depende de la fracción de volumen de partículas magnéticas, como ya se ha visto en el apartado 5.3.3.

Los factores de desmagnetización, factores de contraste magnético y la permeabilidad magnética inicial de las partículas de arcilla/magnetita en las diferentes suspensiones, calculadas con las ecuaciones 5.40-5.43 se incluyen en la Tabla 5.3.

El siguiente paso consiste en estimar la permeabilidad magnética inicial de las suspensiones (μ_s) empleadas en los experimentos de sedimentación, usando de nuevo la expresión de Maxwell-Garnett para esferoides (ecuación 5.40), pero ahora sustituyendo en la ecuación 5.41 la permeabilidad magnética de las partículas de arcilla/magnetita (μ_p) en lugar de la correspondiente a la magnetita y la fracción de volumen total de

sólidos ($\phi = \phi_M + \phi_A$) de las partículas compuestas en las distintas suspensiones. Los resultados se incluyen en la Tabla 5.4.

Muestra	I, IV	II, V	III, VI
ϕ_M / ϕ_A	0,33	1	3
$a = c$ (m)	$5,64 \cdot 10^{-7}$	$5,64 \cdot 10^{-7}$	$5,64 \cdot 10^{-7}$
b (m)	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$4,01 \cdot 10^{-7}$
$N_x = N_y$	0,745	0,645	0,427
N_z	0,127	0,178	0,286
$\beta_{p,x} = \beta_{p,y}$	1,168	1,323	2,154
β_z	4,261	3,468	2,519
$\mu_{p,x} = \mu_{p,y}$	1,373	2,154	4,448
$\mu_{p,z}$	2,212	3,506	5,114

Tabla 5.3. Propiedades magnéticas y geométricas de las partículas de arcilla recubiertas de magnetita en las suspensiones utilizadas para las medidas de sedimentación en suspensiones concentradas. a , b , c : longitud de los semiejes de las partículas (ver figura 5.10). Factores de desmagnetización en las diferentes orientaciones entre partículas (N_i), factores de contraste magnético en las partículas compuestas ($\beta_{p,i}$) y permeabilidad relativa inicial de las partículas en diferentes orientaciones ($\mu_{p,i}$).

Muestra	I	II	III	IV	V	VI
$\beta_{S,x} = \beta_{S,y}$	0,292	0,662	1,395	0,292	0,662	1,395
$\beta_{S,z}$	1,050	1,734	1,889	1,050	1,734	1,889
$\mu_{S,x} = \mu_{S,y}$	1,0039	1,013	1,057	1,012	1,041	1,180
$\mu_{S,z}$	1,014	1,035	1,077	1,042	1,106	1,243

Tabla 5.4. Propiedades magnéticas de las suspensiones: $\beta_{S,i}$: factor de contraste magnético de las suspensiones, $\mu_{S,i}$: permeabilidad magnética relativa inicial de las suspensiones.

Como era de esperar, la permeabilidad de las suspensiones es mayor a medida que aumenta la fracción de volumen total de sólidos ($\phi = \phi_A + \phi_M$). Un caso particular es el de las muestras III y IV, ya que tienen la misma fracción de volumen total de partículas (ϕ), pero μ_S (III) $>$ μ_S (IV) ya que el contenido de magnetita es mayor en la primera.

Teniendo en cuenta que la orientación más favorable para la formación de agregados entre las partículas es la cara-cara (Figura 5.7), de los datos de permeabilidad que aparecen en la Tabla 5.4 a partir de ahora solo se tendrán en cuenta los correspondientes a la dirección Z.

Sustituyendo las ecuaciones 5.40 y 5.41 en las ecuaciones 5.46 y 5.47, se puede obtener la relación entre la frecuencia de resonancia (f) y la fracción de volumen de sólidos, ϕ , en la región que rodea la bobina. Conocida la relación entre f y ϕ se puede obtener la variación temporal de fracción de volumen de sólidos a partir de la variación temporal de la frecuencia de resonancia. Sin embargo, en las ecuaciones 5.40 y 5.41 la permeabilidad relativa no solo depende de la fracción de volumen, sino que depende también del factor de desmagnetización N y tanto ϕ como N son diferentes para cada una de las muestras. Teniendo esto en cuenta y para poder comparar después las medidas de frecuencia obtenidas en las diferentes muestras, es conveniente definir una frecuencia de resonancia relativa (f_r) como el cociente entre la frecuencia obtenida para el instante inicial $t = 0$ y la frecuencia a tiempo t :

$$f_r(t) \equiv \frac{f(t=0)}{f(t)} \quad (5.48)$$

De este modo, la relación entre la frecuencia de resonancia relativa y la fracción de volumen de partículas en la región rodeada por la bobina viene dada por:

$$f_r(t) = \left(\frac{1 + \frac{\phi\beta}{1 - \phi N\beta}}{1 + \frac{\phi_0\beta}{1 - \phi_0 N\beta}} \right)^{1/2}, \quad (5.49)$$

donde ϕ_0 es la fracción de volumen inicial ($t = 0$) de la suspensión. Sustituyendo los valores de N_z y $\beta_{S,z}$ que aparecen en las tablas 5.3 y 5.4 en la ecuación 5.49, obtenemos las curvas f_r vs. ϕ para las seis muestras estudiadas (ver figura 5.12). Si se produce sedimentación en la muestra, es decir si la fracción de volumen en la región superior de las suspensiones (donde se encuentra situada la bobina) disminuye, también lo hace la frecuencia de resonancia relativa para todo el rango de concentraciones empleado en este trabajo.

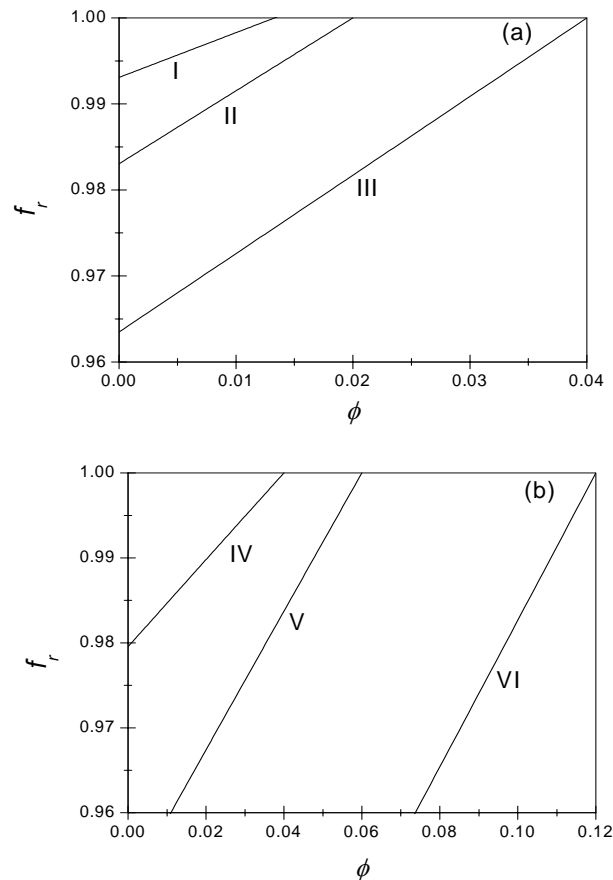


Figura 5.12. Frecuencia relativa (ver ecuación 5.49) en función de la fracción de volumen total de sólidos de las suspensiones de arcilla/magnetita indicadas.

Los resultados experimentales de la evolución temporal de la fracción de volumen en las diferentes suspensiones aparecen representados en la figura 5.13. Podemos ver en dicha figura que la disminución de la fracción de volumen durante el tiempo de medida (10 horas) es muy pequeña, lo que quiere decir que no se produce una sedimentación apreciable en ese tiempo.

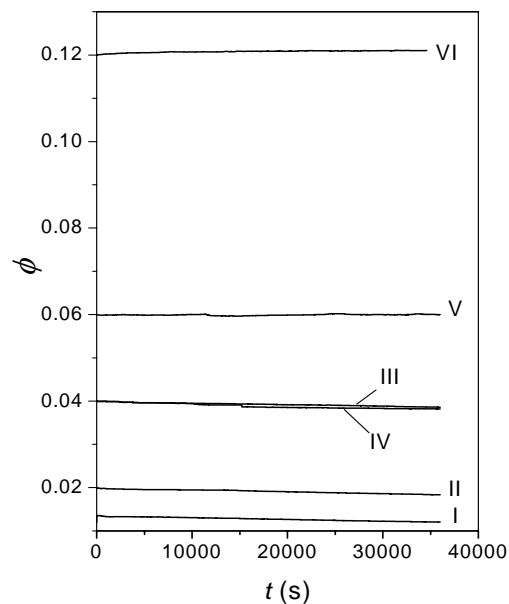


Figura 5.13. Fracción de volumen de partículas de arcilla recubiertas de magnetita en función del tiempo obtenida en los experimentos de sedimentación para las muestras I-VI indicadas.

Para estudiar mejor este comportamiento la fracción de volumen de cada suspensión se normaliza a su valor inicial (ϕ_0) y la representamos en la figura 5.14 en función del tiempo. Observamos en esa figura que, en el peor de los casos, para la muestra I, la fracción de volumen solo se reduce en un 10% aproximadamente durante diez horas y que las muestras V y VI no sufren prácticamente sedimentación alguna.

Se puede concluir que un fluido magnético constituido por este tipo de partículas compuestas, en concentraciones relativamente altas, no tendrá el problema de la separación de fases en tiempos relativamente cortos, que normalmente dificulta la mayoría de las aplicaciones tecnológicas para las que se emplean estos materiales [Bossis y cols, 2002; Charles 2002].

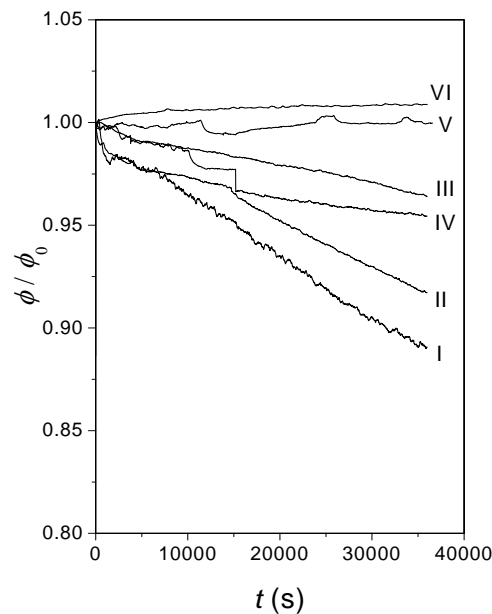


Figura 5.14 Fracción de volumen normalizada (ϕ_0 es la fracción de volumen a tiempo cero) en función del tiempo para las suspensiones de arcilla/magnetita indicadas.

Haciendo un análisis más detallado de la sedimentación obtenido en las figuras 5.13 y 5.14 podemos ver que:

- (i) La velocidad de sedimentación disminuye cuando aumenta la fracción de volumen total de sólidos ($\phi = \phi_A + \phi_M$), es decir, $|d(\phi/\phi_0)/dt|$ disminuye desde la muestra I a la VI (excepto en el caso de las muestras III-IV).
- (ii) Para suspensiones con la misma fracción de volumen de arcilla, la sedimentación es más lenta a medida que aumenta la fracción de volumen de magnetita;

-
- (iii) En las muestras III y IV que contienen la misma fracción de volumen total de sólidos ($\phi = 4\%$), la sedimentación es muy parecida, pero es ligeramente más rápida en la muestra que tiene menor contenido de magnetita (muestra IV).

A primera vista los puntos (ii) y (iii) no parecen muy lógicos, ya que se podría esperar que un aumento en la capa de magnetita que rodea a una partícula de arcilla implicaría un aumento en la velocidad de sedimentación debido a que la densidad media de las partículas se hace mayor. Sin embargo, es necesario realizar un estudio más detallado de la estructura interna de la suspensión para comprender las tendencias observadas en los experimentos de sedimentación.

En la figura 5.15 se representan las tres contribuciones de la energía de interacción entre partículas (EL, LW y AB) y la energía de interacción total para las suspensiones con $\phi_M / \phi_A = 3$. Podemos observar, del mismo modo que en el apartado anterior, que la contribución LW es fuertemente atractiva y mayor en valor absoluto que las contribuciones repulsivas EL y AB a distancias cortas entre partículas. Por tanto, se producirá agregación entre partículas y, en este caso, como la concentración de las suspensiones es alta, esta agregación dará lugar a la formación de estructuras que se expanden a lo largo del volumen ocupado por la suspensión, evitando la sedimentación y favoreciendo la estabilidad de la suspensión.

Para analizar las diferencias observadas en el comportamiento de las diferentes suspensiones, representamos la energía de interacción total para las distintas razones entre las fracciones de volumen de magnetita y arcilla ϕ_M / ϕ_A en función de la distancia entre superficies (figura 5.16).

A la vista de la figura 5.16 se puede decir que la agregación en la orientación cara-cara es más favorable para partículas con $\phi_M / \phi_A = 1$ (muestras II y V), después

para partículas con $\phi_M/\phi_A = 0.33$ (muestras I y IV) y finalmente para $\phi_M/\phi_A = 3$ (muestras III y VI), ya que, en el pozo de potencial: $|\Delta G_{c-c}^{Tot}|_{II-V} > |\Delta G_{c-c}^{Tot}|_{I-IV} > |\Delta G_{c-c}^{Tot}|_{III-VI}$.

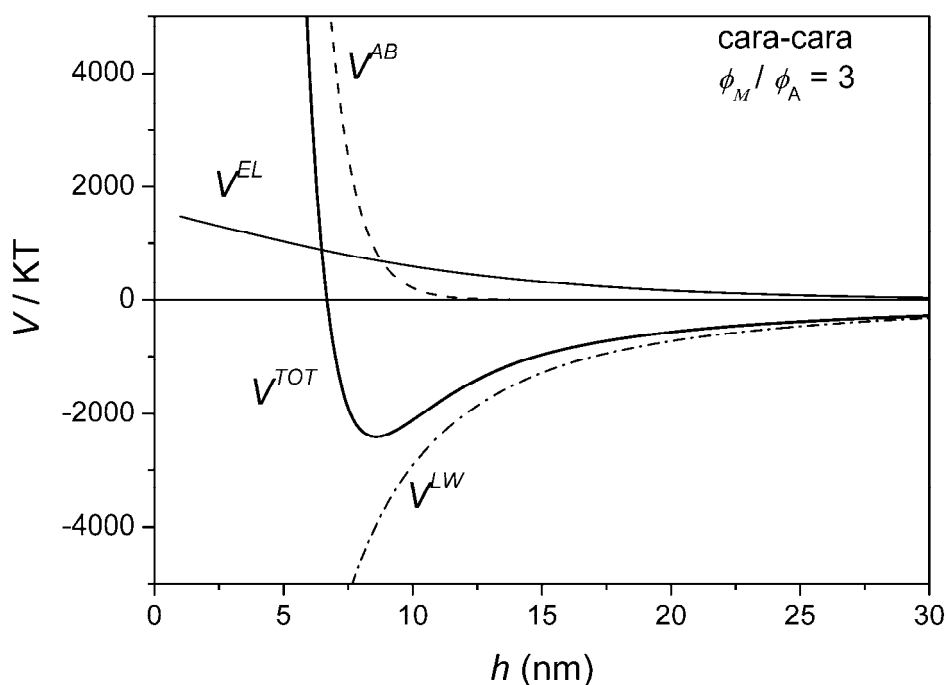


Figure 5.15. Energía de interacción entre partículas compuestas con $\phi_M/\phi_A = 3$ en función de la separación entre las superficies de las partículas, h , para la orientación cara-cara. V^{EL} : contribución electrostática; V^{AB} : ácido-base; V^{LW} : van der Waals; V^{TOT} : energía total de interacción.

Esta tendencia no explica el aumento de la velocidad de sedimentación en las series de muestras I – III y IV – VI, es decir el aumento en la velocidad de sedimentación cuando aumenta la concentración de magnetita en las suspensiones con la misma cantidad de arcilla. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los valores de energía de interacción calculados son realmente válidos para interacciones entre dos partículas, con lo que será estrictamente significativo para suspensiones diluidas, en las

que se puede suponer que la sedimentación está gobernada por los procesos de agregación entre pares de partículas.

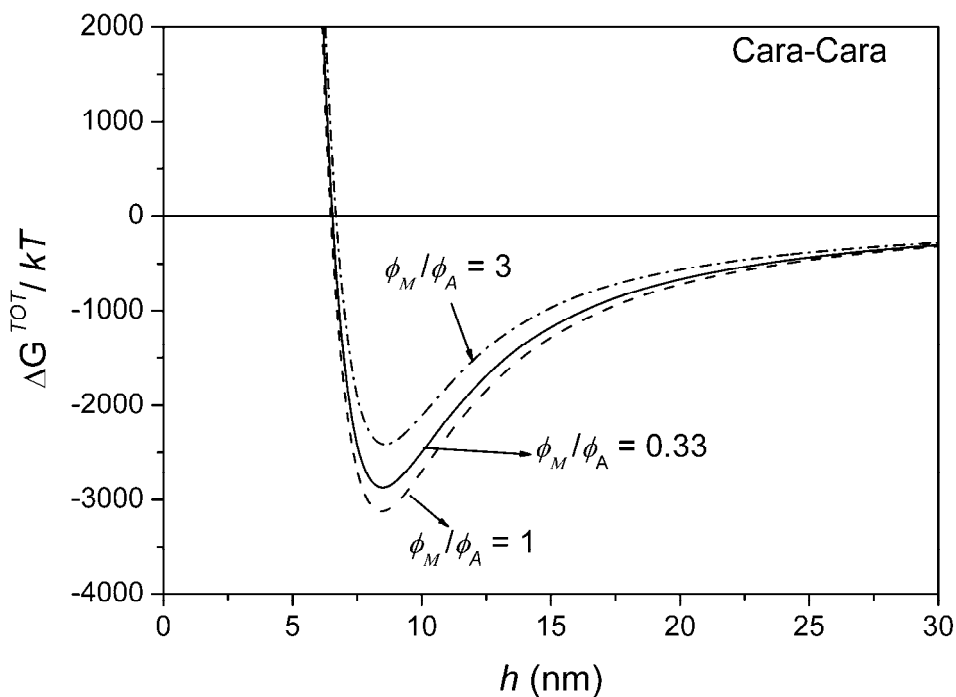


Figura 5.16. Energía total de interacción entre partículas compuestas en función de la distancia entre superficies para la orientación cara-cara en las suspensiones con las razones entre fracciones de volumen indicadas

Como ya se ha mencionado, en suspensiones concentradas, además de los procesos de agregación entre pares de partículas, hay que tener en cuenta que la concentración total de partículas tendrá influencia en la sedimentación del sistema en su conjunto. Si la concentración es suficientemente grande, la agregación entre partículas dará lugar a la formación de grandes flóculos que, al expandirse por todo el volumen de la suspensión dificultan la sedimentación. Este fenómeno podría explicar la mayor velocidad de sedimentación observada en la primera serie de muestras ($\phi_A = 0,01$) en comparación con la segunda serie ($\phi_A = 0,03$). Del mismo modo, la mayor velocidad de

sedimentación en la muestra I comparada con la de la muestra II (o la de la muestra IV respecto a la V) se puede explicar considerando que el volumen ocupado por los flóculos es menor en las muestras que tienen menor concentración total de sólidos.

Esta hipótesis se puede confirmar si comparamos dos muestras con la misma fracción de volumen total de sólidos, las muestras III y IV ($\phi = 0,04$). En este caso la velocidad de sedimentación en la muestra IV es mayor que en la muestra III, de acuerdo con lo que se deduce de las curvas de energía de interacción ($|\Delta G_{c-c}^{Tot}|_{IV} > |\Delta G_{c-c}^{Tot}|_{III}$). Por tanto, en sistemas concentrados, las predicciones de los diagramas de energía de interacción solo son útiles para explicar la sedimentación de las partículas cuando las suspensiones tienen la misma fracción de volumen total de sólidos. Si la fracción de volumen total es diferente, hay que tener en cuenta también el creciente impedimento que representa el aumento de la concentración total de partículas sólidas (con el consiguiente aumento de volumen de las estructuras floculadas) para la sedimentación del sistema en su conjunto.

CAPÍTULO 6

MAGNETORREOLOGÍA DE LAS SUSPENSIONES

INTRODUCCIÓN

La característica más importante que presentan los fluidos magnéticos es la posibilidad de controlar sus propiedades de flujo utilizando campos magnéticos externos. Mediante la utilización de estos campos se pueden variar algunas de estas propiedades, como por ejemplo la viscosidad del fluido o su resistencia a fluir cuando se aplica un esfuerzo de cizalla (caracterizada por el esfuerzo umbral).

En general, un fluido magnético en ausencia de campo se comporta como un fluido newtoniano, en el que las propiedades de flujo no dependen de la velocidad de deformación y existe una relación lineal ésta y el esfuerzo de cizalla. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético el fluido se comporta como un plástico de Bingham, en el que la viscosidad depende de la velocidad de deformación y existe un esfuerzo mínimo necesario para que el fluido empiece a fluir (esfuerzo umbral). El aumento del campo magnético produce un incremento en la viscosidad y en el esfuerzo umbral del fluido que puede llegar a ser de varios órdenes de magnitud.

Es necesario llevar a cabo un estudio de las propiedades reológicas de los fluidos magnéticos y el efecto que los campos magnéticos externos tendrán sobre las mismas. Un análisis detallado de las propiedades magnetorreológicas de la suspensión proporcionará información sobre la idoneidad de las suspensiones de partículas de arcilla recubiertas de magnetita como fluidos sensibles a campos magnéticos externos.

Existen diversos tipos de métodos experimentales para estudiar las propiedades reológicas de una suspensión. En este trabajo se utilizaron en particular dos de ellas: las medidas en estado estacionario (viscosimetría), en las que se aplica una rampa de esfuerzos o de velocidades de deformación y se obtienen la viscosidad en función de la velocidad de deformación y/o el esfuerzo en función de la velocidad de deformación (reogramas) y las medidas oscilatorias o dinámicas, en las que se aplica un esfuerzo o una deformación sinusoidal de amplitud o frecuencia variable.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir de esas medidas de viscosimetría y oscilometría y posteriormente se utiliza un modelo, el de formación de cadenas de partículas por interacción magnética, para interpretar los resultados.

6.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las medidas reológicas se llevaron a cabo en un magnetorreómetro de deformación controlada (MCR 300, Paar Physica, Alemania) con una geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro y con una distancia entre los platos de 0,35 mm.

El campo magnético se generó mediante una bobina, situada debajo del plato fijo inferior del reómetro, que proporciona, para la máxima corriente eléctrica aplicada (2 A) un campo magnético de intensidad $H = 343 \text{ kA/m}$ ($B = 430 \text{ mT}$) en el aire situado entre los platos.

Las medidas realizadas fueron de dos tipos: medidas en estado estacionario o medidas de viscosimetría y medidas oscilométricas. Las medidas de viscosimetría se llevaron a cabo de acuerdo con el siguiente protocolo:

- Dado que estas suspensiones poseen cierto grado de tixotropía y con objeto de asegurar la reproducibilidad en las medidas, primero se aplica una pre-cizalla hasta alcanzar una velocidad de deformación de 500 s^{-1} durante 20 segundos.

Esta pre-cizalla provoca la ruptura de todas las estructuras que puedan existir en la suspensión y asegura que las condiciones al inicio de cada medida son las mismas.

- Se deja un tiempo de equilibrio, sin aplicar cizalla, durante 60 segundos. Al inicio de este tiempo de equilibrio se aplica el campo magnético externo.
- Finalmente se aplica una rampa de velocidades de deformación entre 10^{-4} y 1000 s^{-1} y se mide el esfuerzo de cizalla correspondiente. También se midió la viscosidad en función de la velocidad de deformación. La rampa aplicada fue de tipo logarítmica y se tomaron 60 datos dejando un tiempo de medida de 5 s entre cada dos de ellos. El campo magnético se mantiene también aplicado en esta etapa.

En cuanto a las medidas de oscilometría, el protocolo seguido fue el siguiente:

- Igual que en el caso de la viscosimetría, se aplicó una precizalla (500 s^{-1} durante 20 s) y se dejó un tiempo de equilibrio sin aplicar cizalla durante el que se aplica el campo (60 s).
- Una vez terminado el tiempo de equilibrio se aplicó un esfuerzo sinusoidal de frecuencia constante $f = 1 \text{ Hz}$ y amplitud variable entre 0,1 y 100 Pa y se obtiene el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') en función de la amplitud del esfuerzo sinusoidal aplicado. La rampa de esfuerzos aplicada fue logarítmica, con 40 datos y 15 s entre cada dos consecutivos. El campo magnético se mantiene aplicado durante la duración de toda la rampa. El módulo de almacenamiento G' es la parte real del módulo de rigidez complejo G^* , que relaciona el esfuerzo y la deformación sinusoidales, ambos en forma compleja. Se denomina módulo de almacenamiento porque es proporcional a la potencia almacenada por unidad de volumen en la suspensión durante un cuarto de ciclo [Barnes y cols., 1989]. La parte compleja, G'' , del módulo de rigidez complejo

se denomina módulo de pérdidas, porque es proporcional a la potencia disipada por rozamiento viscoso.

La suspensión utilizada para llevar a cabo el estudio de las propiedades magnetorreológicas contenía una fracción de volumen de montmorillonita sódica del 3% y la razón entre la fracción de volumen de arcilla y la de magnetita fue de $\phi_M/\phi_A = 3$. La concentración de NaNO_3 en la disolución acuosa que se utilizó como líquido portador era de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L y el pH = 3.

<i>I</i> (A)	<i>B</i> (mT)	<i>H</i> (kA/m)	<i>I</i> (A)	<i>B</i> (mT)	<i>H</i> (kA/m)
0,1	13,7	10,9	1,1	216	171,9
0,2	31	24,7	1,2	235,5	187,4
0,3	51	40,6	1,3	254,1	202,2
0,4	71,6	57	1,4	271,6	216,1
0,5	92,3	73,5	1,5	287,9	229,1
0,6	113,5	90,3	1,6	303,2	241,3
0,7	134,5	107	1,7	317,3	252,5
0,8	155,2	123,5	1,8	330,4	262,9
0,9	175,6	139,7	1,9	342,8	272,8
1	196	156	2	354,5	282,1

Tabla 6.1. Densidad de flujo magnético e intensidades de campo magnético correspondientes a las corrientes en las bobinas del magnetorreómetro en las diferentes medidas.

Se llevaron a cabo diferentes medidas con intensidades de corriente aplicadas a la muestra en el magnetorreómetro de 0,1 en 0,1 A desde 0 a 2 A. Los campos magnéticos correspondientes a estas intensidades se muestran en la Tabla 6.1

6.2. RESULTADOS: MEDIDAS EN ESTADO ESTACIONARIO. ESFUERZO UMBRAL

En la Figura 6.1 se representan los reogramas obtenidos para las diferentes intensidades de campo estudiadas. La forma de las curvas indica que la suspensión tiene un comportamiento plástico para los distintos campos aplicados (subida inicial, plateau y subida final). Este comportamiento no es tan claro en la curva en ausencia de campo magnético externo. En este caso se puede decir que la suspensión se comporta casi como un líquido newtoniano, en el que la viscosidad no depende prácticamente de la velocidad de deformación y por tanto el esfuerzo tiene una relación casi lineal con la velocidad de deformación.

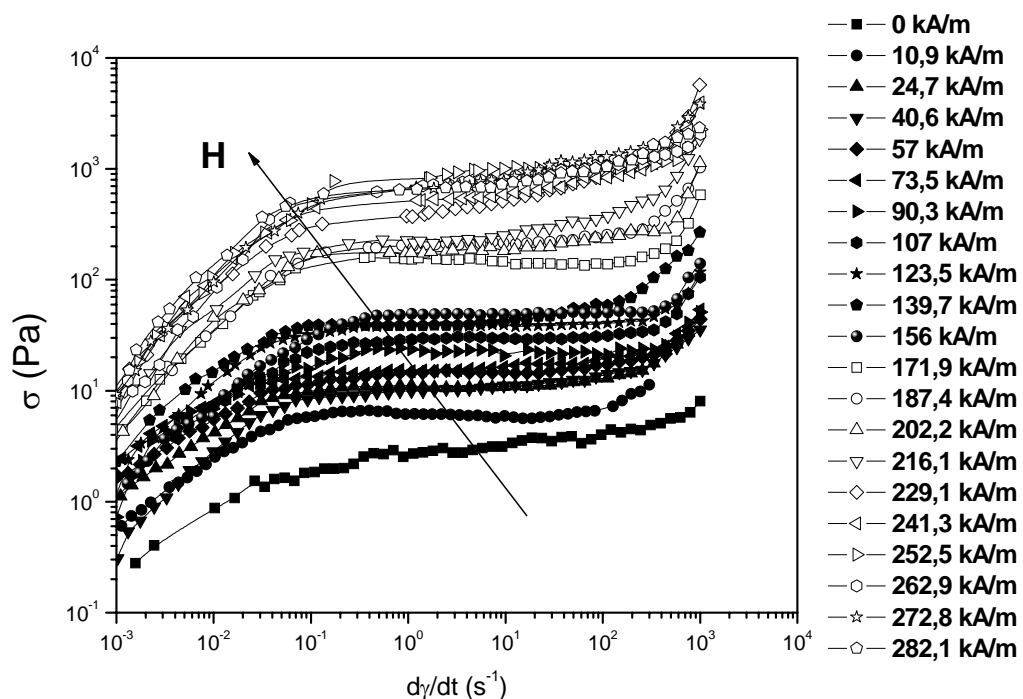


Figura 6.1. Reogramas de la suspensión para las intensidades de campo que se indican en la Tabla 3.1.

El comportamiento plástico de la suspensión aumenta a medida que el campo magnético aplicado es mayor. Por tanto se puede afirmar que la suspensión presenta efecto magnetorreológico: obsérvese que en la zona del plateau central en los reogramas el esfuerzo, σ , aumenta casi tres órdenes de magnitud entre $H = 0$ y $H = 282,1$ kA/m. Analizando más detalladamente este aumento de forma cualitativa y teniendo en cuenta que la representación se ha hecho en escala doblemente logarítmica, se puede ver que inicialmente (es decir, para campos bajos) el comportamiento plástico o, lo que es lo mismo, el esfuerzo umbral, aumenta suavemente cuando se incrementa el valor del campo aplicado. Sin embargo llega un momento en que este aumento se hace más brusco y finalmente, para campos magnéticos elevados, las curvas empiezan a superponerse.

Una de las características del comportamiento plástico es la existencia de un esfuerzo umbral (esfuerzo mínimo necesario para que la suspensión fluya) que en este caso, como se observa en la gráfica, se hace mayor cuando se aumenta el campo magnético. Pero, en realidad, en las suspensiones magnéticas, se considera la existencia de dos esfuerzos umbrales diferentes. Uno de ellos, el esfuerzo umbral estático o friccional, es el esfuerzo mínimo necesario para que se produzca la rotura de la unión que forma la cadena de partículas (o la estructura que forman las partículas debido al campo externo) con el plato superior del reómetro y el otro, el esfuerzo umbral dinámico o Bingham, es el esfuerzo mínimo necesario para que se produzca la rotura de todas las estructuras formadas por el campo. En la práctica, el esfuerzo umbral estático de una suspensión se calcula a partir del valor del plateau intermedio en el reograma obtenido para la misma (en escala doblemente logarítmica) y el esfuerzo umbral dinámico se calcula como la ordenada en el origen del ajuste lineal de los últimos puntos del reograma (en escala lineal). Por su propia definición, el esfuerzo umbral dinámico es mayor que el estático (la rotura de la unión de las estructuras con el plato superior se producirá antes que la rotura de todas las estructuras inducidas por el campo en la suspensión).

En el caso de las suspensiones de partículas compuestas arcilla-magnetita, el esfuerzo umbral que se considera es el estático o friccional, ya que es el que se usa en los modelos que se aplicarán posteriormente. La estimación del esfuerzo umbral estático de cada una de las suspensiones (considerado como el plateau intermedio de las curvas) permite un análisis cuantitativo del comportamiento magnetorreológico del sistema. La representación gráfica del mismo en función del campo magnético aplicado se muestra en la Figura 6.2. Se observa la existencia de dos zonas claramente diferenciadas. En la primera hay una subida suave del esfuerzo umbral con el campo magnético hasta un valor de campo de aproximadamente 150 kA/m. A partir de ahí una subida más brusca hasta el final de la curva.

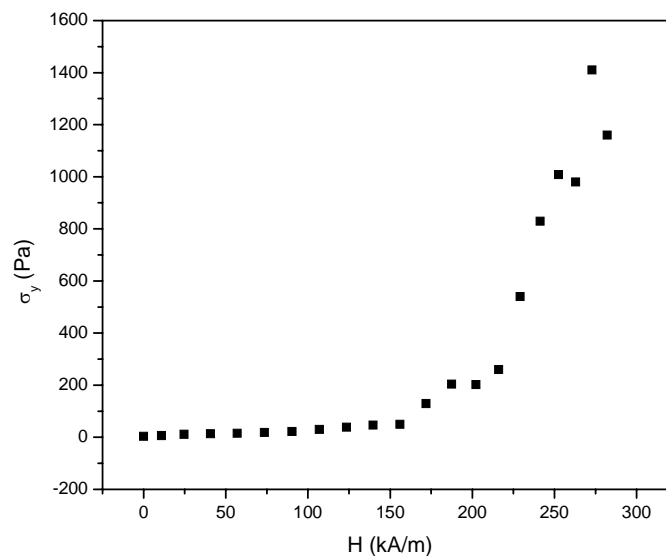


Figura 6.2. Esfuerzo umbral estático de la suspensión en función de la intensidad de campo magnético aplicado.

No obstante, si observamos la curva de primera imanación de las partículas compuestas arcilla-magnetita con una razón entre las fracciones de volumen $\phi_M/\phi_A = 3$ (Figura 6.3) se puede ver que para $H \approx 300$ kA/m la magnetización está ya próxima a la

de saturación (M_S) del material. Teniendo en cuenta que las últimas curvas en la Figura 6.1 se han obtenido a una intensidad de campo entre 252 y 282 kA/m, es lógico suponer que las partículas han alcanzado una imanación muy próxima a la de saturación.

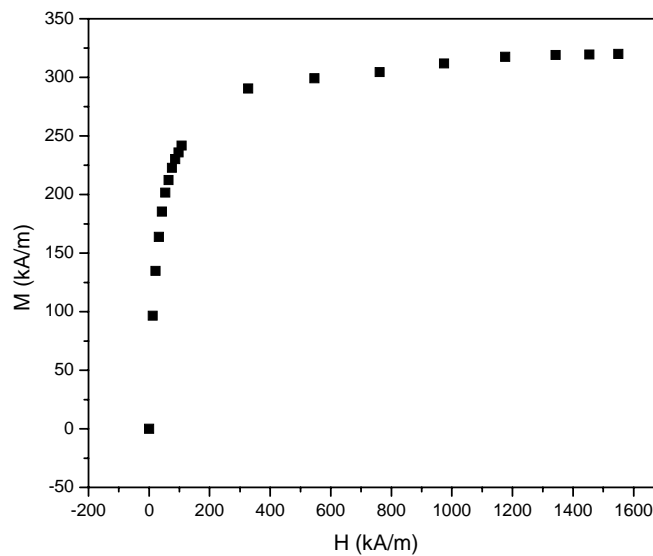


Figura 6.3. Curva de primera imanación de las partículas en las que $\phi_M/\phi_A = 3$.

El comportamiento general de aumento del esfuerzo umbral y del comportamiento plástico de las suspensiones con el campo magnético se puede explicar semicuantitativamente considerando la energía de interacción entre las partículas y la formación de estructuras en forma de agregados en la suspensión. Ya se ha visto en el Capítulo 5 que las partículas forman agregados en la suspensión debido a que la energía de interacción total entre ellas es atractiva. En el caso de suspensiones concentradas, estos agregados se expanden a lo largo de todo el volumen de la suspensión. Cuando no hay campo magnético aplicado, un esfuerzo de cizalla no demasiado grande hace que estos agregados se rompan y la suspensión empieza a fluir. Pero cuando se aplica un campo magnético, la energía de interacción magnética entre las partículas, que es atractiva, aumenta y la atracción entre ellas se hará mayor. La energía de interacción

magnética se irá haciendo más atractiva a medida que se aumenta el campo, la estructura irá siendo cada vez más difícil de romper y el esfuerzo necesario para hacerlo será mayor. Finalmente, cuando se alcance la saturación del material, un aumento del campo ya no producirá un incremento en la energía magnética y el esfuerzo umbral no cambiará considerablemente.

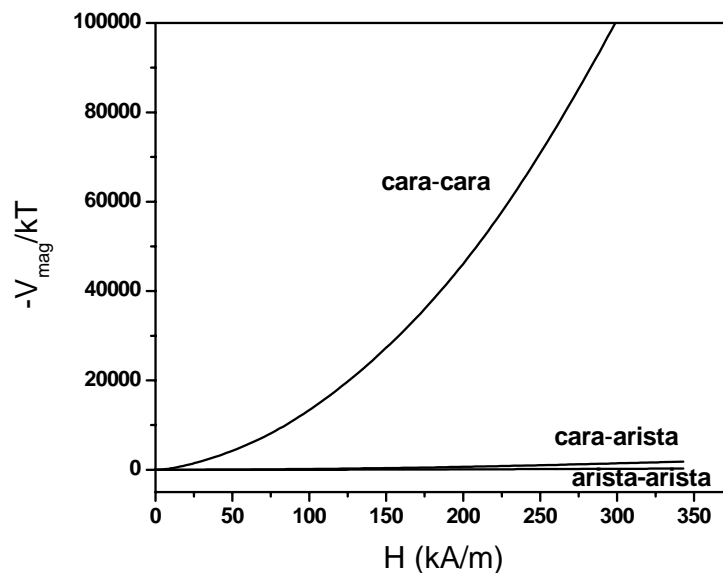


Figura 6.4. Energía de interacción magnética entre las partículas compuestas arcilla-magnetita con $\phi_M/\phi_A = 3$ en función del campo para las tres posibles orientaciones entre las partículas que se indican.

La Figura 6.4 muestra la energía de interacción magnética en función del campo entre las partículas compuestas arcilla-magnetita en las $\phi_M/\phi_A = 3$, para una distancia entre superficies de las partículas de $h = 10$ nm y para las tres orientaciones entre partículas consideradas (ver capítulo 5): cara-cara, arista-arista y cara arista. La energía magnética se ha calculado haciendo uso del procedimiento explicado en el apartado 5.3.3 del Capítulo 5. Se observa el aumento en la energía de interacción magnética

mencionado, que es mucho más intenso en el caso de la orientación cara-cara entre partículas.

Los valores de la energía de interacción magnética entre las partículas de arcilla recubiertas de magnetita explican la tendencia general al incremento del esfuerzo umbral de la suspensión al aumentar la intensidad del campo magnético. Sin embargo, no justifica la existencia de los dos comportamientos diferentes observados: aumento suave para campos por debajo de los 150 kA/m aproximadamente y aumento brusco una vez superado este valor de intensidad de campo. Para intentar aclarar este hecho, hay que considerar no solo la energía de interacción magnética entre partículas, sino la energía de interacción total (suma de EL, LW, AB y magnética) en las tres posibles orientaciones.

Como ya se vio en el Capítulo 5, en ausencia de campo la orientación cara-cara es la más favorable para la agregación entre las partículas, ya que la energía de interacción total (suma de las contribuciones EL, LW y AB) en esta orientación es la más atractiva de las tres. Sin embargo, hay que considerar que las interacciones entre las otras dos orientaciones no son despreciables, lo que quiere decir que también es probable la formación de agregados con orientaciones cara-arista y arista-arista entre las partículas. En la estructura interna de la suspensión dominarán los agregados cara-cara, pero también habrá numerosos agregados con orientaciones cara-arista y arista-arista.

Cuando se aplique el campo magnético, habrá que tener en cuenta la también la interacción magnética. En las tres posibles orientaciones, el campo magnético hace que la energía de interacción sea más negativa, es decir, más atractiva, pero en la orientación cara-cara el incremento en valor absoluto de la energía al aumentar el campo es mucho más notable que en el caso de las otras dos orientaciones (ver Figura 6.4). Por tanto, al aumentar el campo, la energía de interacción total cara-cara se irá haciendo mucho más grande que las otras dos y llegará un momento en el que estas se puedan considerar

despreciables frente a la cara-cara. Entonces, la agregación entre las partículas a través de sus caras dominará completamente el fenómeno de agregación entre las partículas inducido por el campo externo y se tendrá entonces una estructura más compacta de partículas apiladas que será más difícil de romper.

El cambio en la forma de estructurarse las partículas podría explicar las diferencias de comportamiento que se producen en el esfuerzo umbral de la suspensión para campos mayores de $H \approx 150$ kA/m. Inicialmente la estructura en las que hay partículas en todas las orientaciones es más laxa y un aumento del campo producirá un aumento en el esfuerzo umbral, debido a que la interacción magnética está creciendo, pero la estructura sigue siendo la misma. Cuando la energía de interacción total en la orientación cara-cara domine completamente sobre las otras dos, la estructura de la suspensión será la de partículas apiladas en la misma dirección. Esa estructura es más compacta y por tanto el esfuerzo umbral aumentará mucho más al aumentar el campo. Será necesario un incremento de campo mucho menor para que los aumentos del esfuerzo umbral sean comparables e incluso mayores que en el caso anterior.

La explicación anterior se puede exponer en términos de interacciones entre partículas. Consideremos, en primer lugar, que a las energías de interacción magnética de la Figura 6.4 se les suma, en cada una de las posibles orientaciones entre partículas, las contribuciones no magnéticas (EL, LW y AB) y se obtiene la energía de interacción total en cada caso en función de H . A partir de ahí, en la Figura 6.5 se representa la razón entre las interacciones conjuntas cara-arista y arista-arista y la interacción cara-cara en función de la intensidad del campo.

Cuando no hay campo magnético aplicado, la suma de la energía correspondiente a las orientaciones cara-arista y arista-arista es aproximadamente un 25% de la correspondiente a la orientación cara-cara. Cuando se va a aumentando H ,

este porcentaje va disminuyendo hasta que en $H = 150$ kA/m es menor del 5%, lo que podría explicar que a partir de este valor de H la suspensión se reestructura hacia un predominio muy mayoritario de columnas de partículas compactas con orientación cara-cara que están unidas, a su vez, a los platos del reómetro.

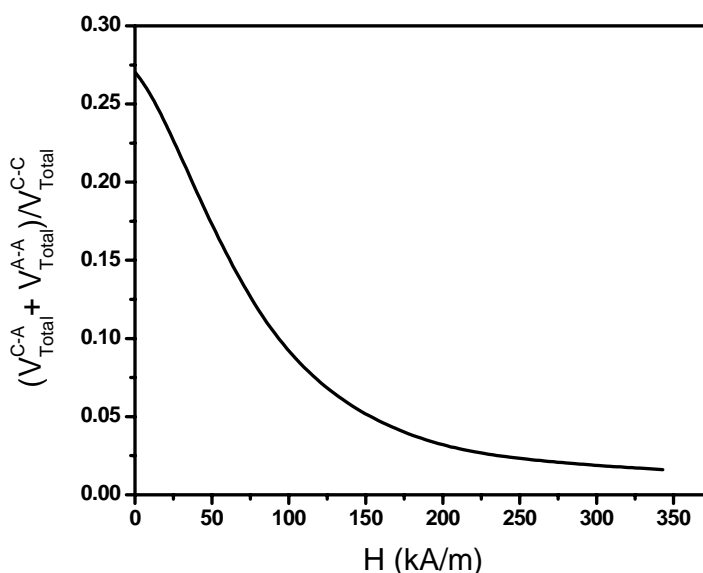


Figura 6.5. Cociente entre la suma de las energías de interacción cara-arista y arista-arista y la energía de interacción cara-cara en función de la intensidad del campo magnético.

Existen diversos modelos para relacionar las propiedades reológicas de una suspensión con la estructura que forman las partículas bajo la acción de campos externos (eléctricos o magnéticos) y la rotura de dichas estructuras por esfuerzos de cizalla. Uno de los más extendidos y corroborados por la experiencia es el modelo de formación de cadenas de partículas por interacción magnética [Bossis y cols., 2002; Martin y Anderson 1996], en el que realiza un balance entre la fuerza hidrodinámica (que tiende a la fragmentación de la estructura) y la fuerza magnética (que tiende a la agregación o mantenimiento de la misma). El modelo supone que las partículas que constituyen la suspensión tienen forma esférica, que las fuerzas dominantes son la

hidrodinámica y la magnética y todas las demás son despreciables frente a estas e ignora las interacciones cadena-cadena.

Dependiendo de la relación entre la permeabilidad de las partículas con respecto a la del medio $\alpha = \mu_p/\mu_f$, el modelo de Bossis considera dos situaciones distintas:

a) En la primera las partículas tienen una permeabilidad muy alta comparada con la del medio de dispersión: $\alpha \gg 1$. En este caso, el modelo que se supone para la estructura que forman las partículas en función del campo está basado en una red cúbica de cadenas infinitas alineadas en la dirección del campo. Cuando el material se deforma por la aplicación de la cizalla, se supone que las cadenas también se deforman de manera afín con la deformación de cizalla, o lo que es lo mismo el movimiento de las partículas tiene lugar a lo largo de las líneas de flujo. De este modo, se obtiene una relación entre el esfuerzo umbral estático y el campo magnético de la forma [Bossis y cols., 2002]:

$$\sigma_y = 2,31\phi\mu_0 M_s^{1/2} H^{3/2} \quad (6.1)$$

Es decir, el modelo predice una dependencia lineal con la fracción de volumen de partículas, ϕ , y una dependencia con el campo dada por una ley potencial $\sigma_y \sim H^{3/2}$.

(b) En el segundo caso la permeabilidad de las partículas es comparable a la del fluido en el que están dispersas: $\alpha < 5$. Los agregados formados en presencia de campo magnético serán cilindros o bandas con una fracción de volumen interna ϕ_a . El esfuerzo umbral viene dado por:

$$\frac{\sigma_y}{\mu_0\mu_f H^2} = \frac{3\sqrt{3}}{16} (\mu_s^*)^2 \frac{\phi(1-\phi)}{C_s + \mu_s^*(1-\phi)} \quad (6.2)$$

donde $\mu_s^* = (\mu_s / \mu_f) - 1$; μ_s es la permeabilidad dentro de los agregados; la fracción de volumen $\phi = \phi/\phi_a$ representa la parte del espacio ocupada por los

agregados; $C_S = 1$ si las partículas están dispuestas en bandas y $C_S = 2$ si forman cilindros. Por tanto, para una suspensión dada, el esfuerzo umbral sigue una ley potencial con el campo del tipo $\sigma_y \sim H^2$.

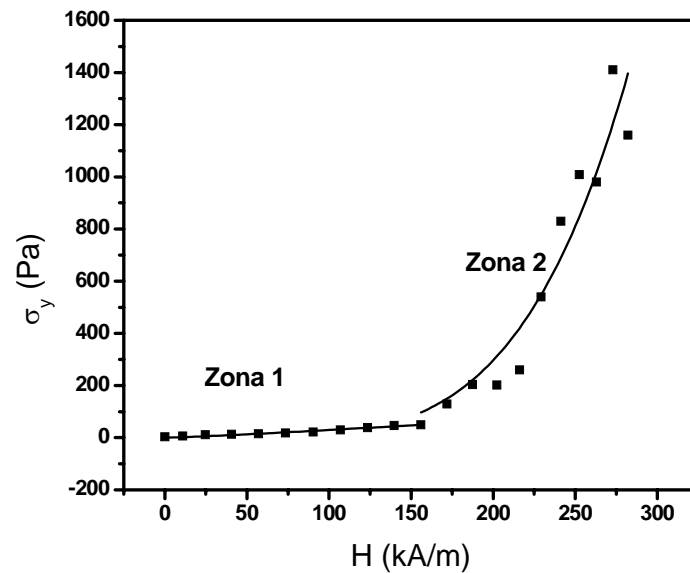
En general, el modelo supone, para cualquiera de las dos situaciones ($\alpha \gg 1$ ó $\alpha < 5$), que el esfuerzo umbral tiene una dependencia con el campo dada por una ley potencial $\sigma_y \sim H^n$ donde $1,5 < n < 2$. El valor de n depende en gran medida de la forma en la que se estructuran los agregados bajo la acción del campo. Hay otros modelos que predicen otros valores para n , entre 1 y 1,5, pero solo son válidos para sistemas muy específicos (con partículas modelo y a bajos campos débiles, por ejemplo).

En el caso de las partículas utilizadas en este trabajo, se cumple que $\alpha < 5$ y por tanto cabría esperar una dependencia cuadrática del esfuerzo umbral con el campo, pero hay que tener en cuenta que no se ajustan realmente a las suposiciones del modelo, ya que no son partículas esféricas. Además, para intensidades de campo débiles, la interacción de van der Waals es relativamente intensa y no se puede despreciar frente a las interacciones magnética e hidrodinámica. Para comparar con las predicciones teóricas, habría que realizar un ajuste de la curva de esfuerzo umbral en función del campo magnético (Figura 6.2) a una ley potencial:

$$\sigma_y = aH^n \tag{6.3}$$

siendo a y n los parámetros de ajuste.

No obstante, teniendo en cuenta las zonas con diferente comportamiento que se ha observado en el análisis de la variación del esfuerzo umbral con el campo magnético externo, no tiene mucho sentido hacer el ajuste a la curva completa. Es más razonable hacer un ajuste con los valores obtenidos para campos menores de $H \approx 150$ kA/m y otro para valores de H mayores, como se muestra en la Figura 6.6.



	a	n	r^2
Zona 1	$0,14 \pm 0,08$	$1,16 \pm 0,12$	0,957
Zona 2	$(1 \pm 5) \times 10^{-8}$	$4,5 \pm 0,6$	0,918

Figura 6.6. Ajustes de la curva de esfuerzo umbral en función del campo magnético a la ley potencial $\sigma_y = aH^n$. En la Tabla se muestran los parámetros de ajuste a y n obtenidos en cada una de las zonas y el coeficiente de determinación del ajuste.

El resultado de los ajustes apoya de nuevo la hipótesis de que existen dos comportamientos completamente distintos en la suspensión cuando se aumenta el campo magnético. Por debajo de $H \approx 150$ kA/m el exponente de la ley potencial tiene un valor de 1,16 y por encima su valor es de 4,5. Hay que notar que en ambos casos el exponente está fuera del intervalo considerado en el modelo de cadenas pero, como ya se ha comentado, la suspensión formada por partículas de arcilla recubierta de magnetita no cumple las suposiciones iniciales del modelo de cadenas. Por tanto, no podemos considerar que las partículas estén formando una red cúbica de cadenas de partículas, ni agregados en forma de cilindros o bandas. Sin embargo, el cambio tan grande que se

produce en el exponente permite afirmar que la forma de estructurarse las partículas es completamente distinta en las dos zonas de campo.

6.3. RESULTADOS: MEDIDAS EN ESTADO ESTACIONARIO. VISCOSIDAD EN RÉGIMEN DE FLUJO

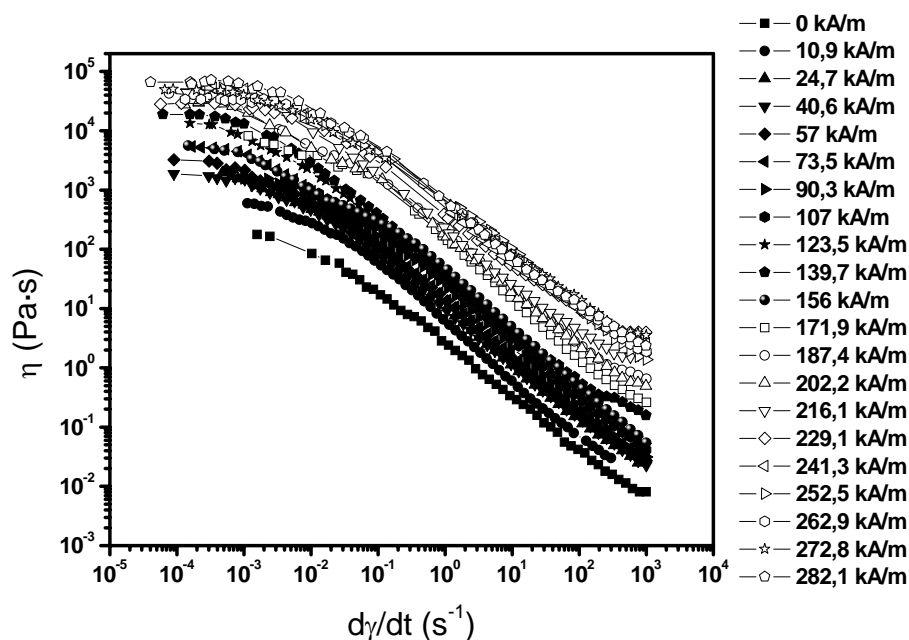


Figura 6.7. Viscosidad de la suspensión en función de la velocidad de deformación para los campos magnéticos indicados.

En la Figura 6.7 se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación para las distintas intensidades de campo magnético aplicado. Se observa un comportamiento fluidificante (la viscosidad disminuye con la velocidad de deformación) para casi toda la rampa de velocidad de deformación aplicada. También se puede apreciar la respuesta magnetorreológica de la suspensión: la viscosidad para una velocidad de deformación dada aumenta con la intensidad del campo magnético. Este aumento es mayor entre los valores de campo $H = 156$ kA/m y $H = 171,9$ kA/m y entre las curvas a partir de este último valor del campo (obsérvese la escala doblemente

logarítmica), lo que demuestra nuevamente la suposición del cambio de estructura formada entre los agregados de partículas compuestas arcilla-magnetita a una más compacta a partir de $H = 150$ kA/m aproximadamente.

Para analizar más detalladamente los resultados de viscosidad obtenidos, se hace uso del modelo de formación de cadenas de partículas por interacción magnética antes mencionado. Este modelo predice una relación entre la viscosidad y el número de Mason definida por [Bossis y cols., 2002]:

$$\eta_F = CMn^{-1} \quad (6.4)$$

donde C es una constante cuyo valor es 8,82 y η_F es la viscosidad específica, definida según:

$$\eta_F = \frac{\eta - \eta_\infty}{\phi\eta_0} \quad (6.5)$$

siendo η_0 es la viscosidad de la disolución en la que se encuentran dispersas las partículas, η_∞ la viscosidad a velocidades de deformación elevadas y ϕ la fracción de volumen total de sólidos en la suspensión.

El número de Mason se define como la razón entre las fuerzas hidrodinámica y magnética [Bossis y cols., 2002]:

$$Mn = \frac{8\eta_0\dot{\gamma}}{\mu_0\mu_f\beta^2 H^2} \quad (6.6)$$

donde μ_f es la permeabilidad magnética relativa del líquido portador, μ_0 la permeabilidad magnética del vacío y β el factor de contraste magnético definido según la ecuación (5.41) (ver Capítulo 5).

Teniendo en cuenta que el número de Mason es proporcional a $\dot{\gamma}/H^2$, si la ecuación (6.4) se cumple, quiere decir que las fuerzas magnéticas responsables del

efecto magnetorreológico son dipolares y que las fuerzas magnética e hidrodinámica son las fuerzas dominantes en el fenómeno de estructuración y ruptura de los agregados de partículas. En ese caso, las curvas de viscosidad específica η_F en función del número de Mason colapsarán en una sola curva dada por la ecuación (6.4).

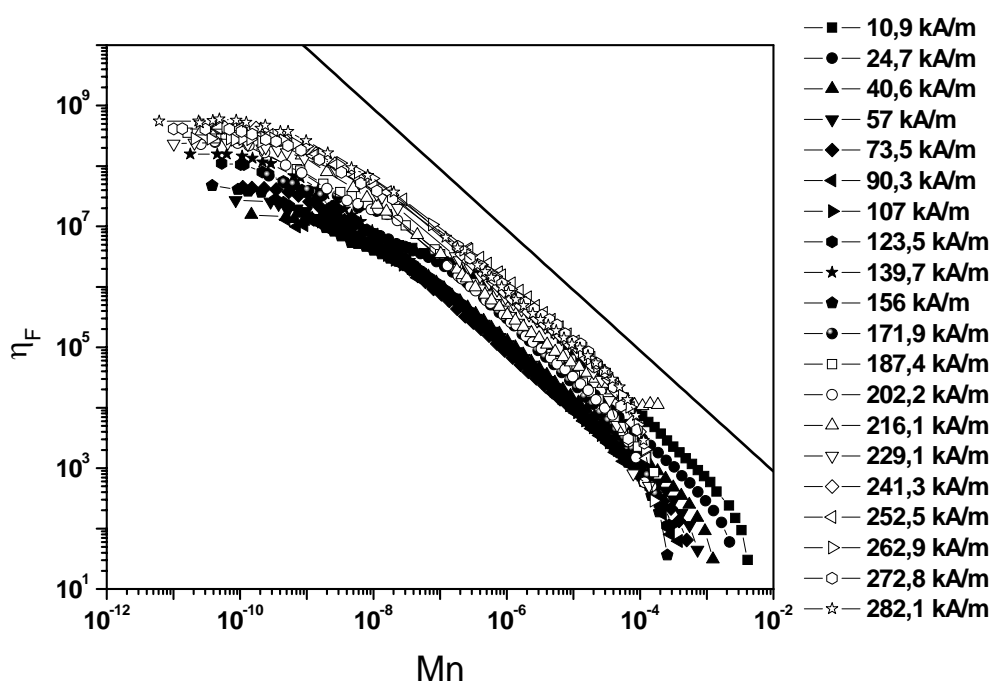


Figura 6.8. Viscosidad aparente, η_F (definida según la ecuación 6.5) en función del número de Mason (definido según la ecuación 6.5) para las intensidades de campo magnético aplicado indicadas en la leyenda. La recta representa la ecuación 6.4.

En la Figura 6.8 se representa las viscosidades específicas en función del número de Mason para las distintas intensidades de campo aplicadas. Los valores de η_∞ se han obtenido de los puntos finales de las curvas de la Figura 6.7, η_0 y μ_f son la viscosidad (10^{-3} Pa·s) y la permeabilidad relativa (1) respectivamente del agua y β se ha obtenido según el procedimiento explicado en el Capítulo 5 (Apartados 5.3 y 5.4). En la figura también se representa la relación entre la viscosidad específica y el número de Mason dada por la ecuación 6.4 (recta de la Figura 6.8). Se observa que, si se consideran todas

las intensidades de campo magnético aplicadas, no se produce colapso entre todas las curvas. Sin embargo, para valores de campo magnético elevados, si se puede decir que las curvas colapsan aproximadamente. Son las curvas correspondientes a campos magnéticos más débiles las que se alejan de las demás y de lo predicho por la ecuación 6.4.

La ausencia de colapso entre las curvas correspondientes a todas las intensidades de campo se justifica a partir del hecho de que, a campos magnéticos débiles, hay otras interacciones, además de la hidrodinámica y la magnética que deben considerarse. Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, cuando el campo magnético aplicado es débil, la interacción de van der Waals entre partículas es comparable a las otras dos (hidrodinámica y magnética) y también debe considerarse. Cuando el campo magnético aumenta, la interacción magnética se va haciendo mucho mayor (en valor absoluto) que la de van der Waals y por eso las curvas a campos magnéticos elevados tienden a superponerse y además se acercan más a la predicción de la ecuación 6.4.

De todas formas, también hay que tener en cuenta que otra de las hipótesis del modelo es que las partículas que constituyen la suspensión son esféricas y este no es el caso de las partículas de arcilla recubiertas de magnetita. Este hecho es una justificación adicional para la desviación que existe entre los resultados experimentales y el modelo de cadenas.

6.4. RESULTADOS: OSCILOMETRÍA

El conocimiento de las propiedades viscoelásticas de los fluidos magnéticos, tales como los módulos de almacenamiento y pérdidas (G' y G'') es importante para saber si el fluido es adecuado para algunas de sus aplicaciones (por ejemplo en amortiguadores), pero realmente no se han llevado a cabo muchos estudios sistemáticos

que se encuentren reflejados en la bibliografía. Como primer paso, Klingenberg (1993) hizo uso del uso de una frecuencia adimensional para llevar a cabo un estudio equivalente al del número de Mason en estado estacionario y de un módulo normalizado a la densidad de energía del campo que permitían el colapso de curvas correspondientes a los distintos campos en una curva maestra. En otros experimentos [Chin y cols., 2001], se ha demostrado que G' y G'' no dependen marcadamente de la frecuencia, pero decrecen rápidamente en función de la amplitud de la deformación. Otros autores han desarrollado modelos empíricos similares a la teoría de formación de cadenas en estado estacionario para relacionar los resultados obtenidos en oscilometría con la estructura inducida en las partículas por el campo [Martin y Odinek, 1995; Zubarev, 2000].

En la Figura 6.9 se muestran las curvas de G' (Figura 6.9a) y G'' (Figura 6.9b) en función de la amplitud del esfuerzo sinusoidal para los diferentes campos magnéticos externos aplicados. Todas las curvas de G' siguen la misma tendencia: en la zona inicial presentan un plateau seguido de una caída. El plateau inicial determina los valores de σ_0 para los que existe una respuesta lineal (zona viscoelástica lineal) del material y da una idea de lo elástica que es la suspensión (cuanto mayor sea G' frente a G'' , más elástica y cuanto menor, más viscosa) y dicha elasticidad está relacionada con la estructura que forman las partículas en el fluido. En este caso, la zona viscoelástica lineal se va extendiendo hasta mayores valores de σ_0 a medida que aumenta el campo magnético aplicado a la suspensión. También se ve que las curvas correspondientes a G'' se encuentran por debajo de las de G' (obsérvense las escalas de las dos figuras, teniendo en cuenta que son doblemente logarítmicas). Esto quiere decir que la suspensión se va haciendo más elástica con el incremento del campo debido a que la estructura que forman las partículas se va haciendo más fuerte.

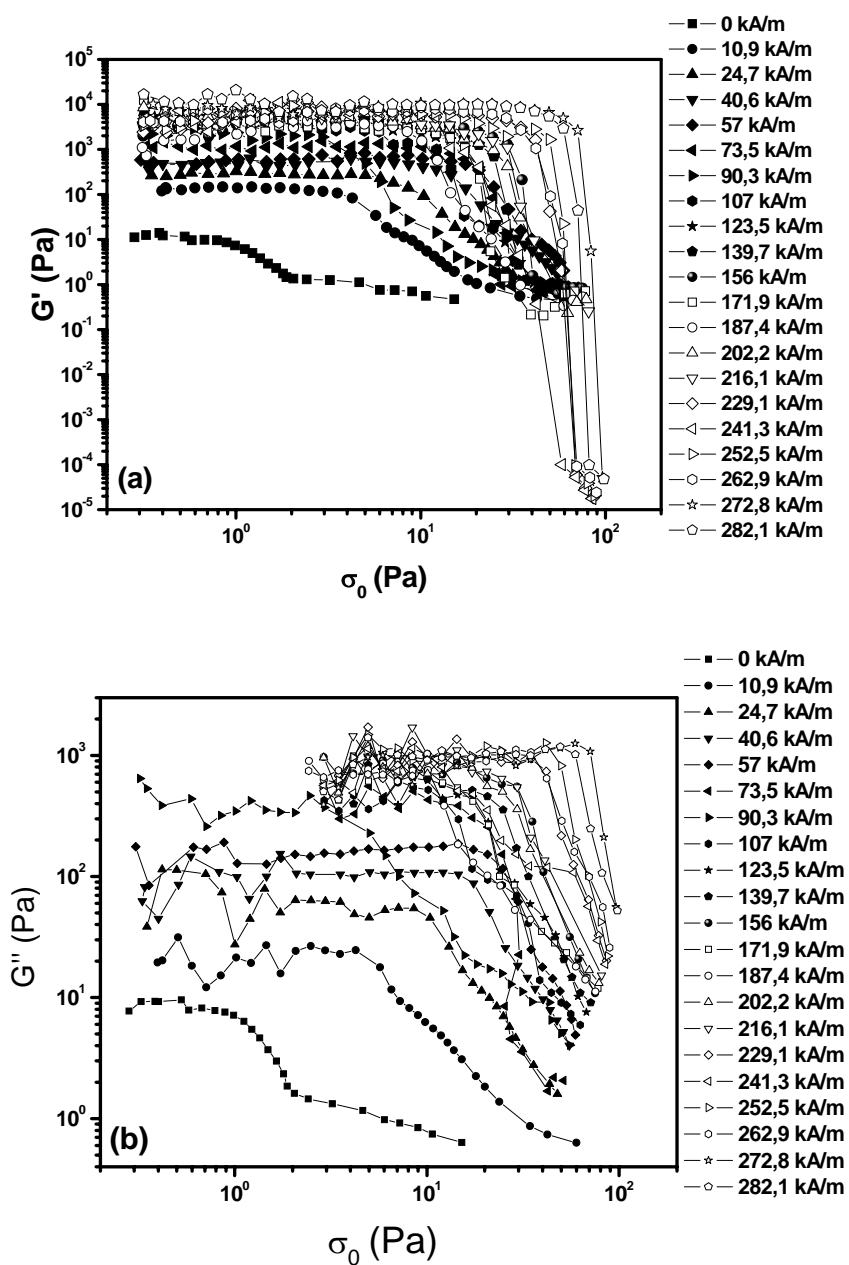


Figura 6.9. (a) Módulo de elasticidad, G' , y (b) módulo de pérdidas, G'' , en función de la amplitud del esfuerzo sinusoidal para la suspensión con $\phi_M/\phi_A = 3$. Las diferentes curvas corresponden a los diferentes campos magnéticos aplicados que se indican.

Al final del plateau de cada curva existe un esfuerzo crítico, σ_c , a partir del cual G' desciende drásticamente. Este esfuerzo crítico está relacionado con la ruptura de la estructura tridimensional y también se va haciendo mayor a medida que aumenta el campo magnético aplicado. Por tanto, se puede decir que al aumentar el campo aumenta la resistencia de la estructura a romperse por la cizalla aplicada, es decir, la estructura se hace más fuerte.

Estas conclusiones son consistentes con lo obtenido en las medidas de viscosimetría, aunque habría que ver si en este caso también se observan las diferencias de comportamiento entre las zonas por debajo y por encima de los 150 kA/m. Para ello se representa gráficamente el valor de G' en la zona viscoelástica lineal y el esfuerzo crítico σ_c obtenidos de las curvas de la Figura 6.9(a) en función del campo magnético aplicado (Figuras 6.10 a y b).

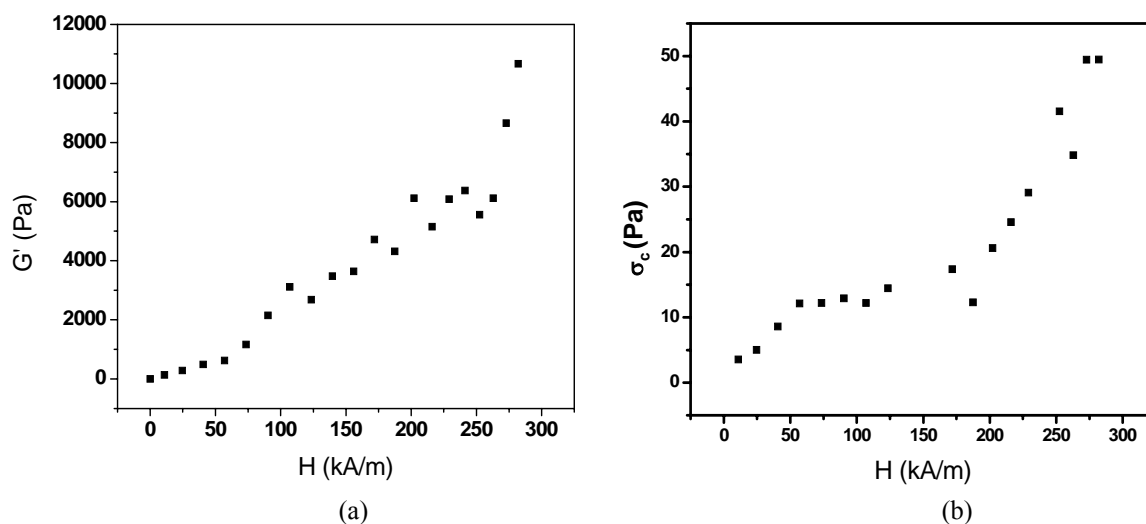


Figura 6.10. (a) Módulo elástico G' en la zona viscoelástica lineal (plateau de las curvas en Figura 6.9) y (b) esfuerzo crítico σ_c (valor de la amplitud del esfuerzo por encima del cual G' desciende bruscamente en la figura 6.9) en función del campo magnético aplicado.

Se observa que la tendencia general de G' y σ_c es la de aumentar con el campo, como ya se veía en la Figura 6.9. Se puede decir que también hay dos zonas de distinto modo de crecimiento, igual que se observaba con el esfuerzo umbral en las medidas de viscosimetría: una primera zona de crecimiento suave por debajo de 150 kA/m aproximadamente y otra por encima de este valor de campo en la que el crecimiento es un poco más pronunciado.

Entonces podemos decir que, según las medidas oscilométricas, en la primera zona (campos bajos, menores de 150 kA/m) existe en la suspensión una estructura, en la última zona (campos altos, mayores de 200 kA/m) la estructuración de las partículas en la suspensión ha cambiado y la nueva estructura es más elástica y más difícil de romper y en la zona de transición (campo magnético en torno a 150-200 kA/m) se está produciendo el cambio de estructura y por eso la tendencia de la curva no es tan clara como en los otros dos casos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha llevado a cabo la preparación y evaluación de un nuevo tipo de fluido magnético, basado en suspensiones acuosas de partículas compuestas formadas a partir del recubrimiento de partículas laminares de montmorillonita con nanopartículas de magnetita. Las suspensiones resultantes presentan una respuesta magnetorreológica suficientemente intensa. Además, se ha demostrado que las suspensiones son muy estables debido a la menor densidad media de las partículas en comparación con fluidos magnéticos convencionales. Las principales conclusiones que se desprenden del trabajo son:

- (i) La adhesión entre partículas de magnetita y arcilla se llevo a cabo en condiciones de pH y fuerza iónica tales que las cargas superficiales de ambos tipos de partículas fueran opuestas en signo. Esto ocurre a un valor de pH igual a 3, ya que las caras de las partículas de arcilla son negativas para todo el rango de pH considerado y las partículas de magnetita tienen su punto isoeléctrico en torno a pH = 6,5. La determinación del potencial zeta de las partículas recubiertas permite un seguimiento sencillo del proceso de adhesión, comprobándose que se produce un buen recubrimiento.
- (ii) La investigación llevada a cabo utilizando técnicas CTEM, en particular el uso de la técnica de difracción de electrones SAED, demuestra que es muy improbable la existencia de orientaciones preferentes en las partículas de magnetita sobre el sustrato de arcilla.

- (iii) Los resultados obtenidos mediante tomografía electrónica indican que las partículas de magnetita se adhieren principalmente a las caras de las partículas laminares de montmorillonita.
- (iv) Mediante la técnica de holografía electrónica se determinó que el tamaño crítico para que las nanopartículas de magnetita adheridas a las partículas de arcilla presenten un comportamiento superparamagnético es de 30-40 nm. Por tanto, teniendo en cuenta el tamaño de partícula medio obtenido de las distribuciones de tamaño de partícula generadas a partir de imágenes TEM, la mayoría de las partículas de magnetita en los compuestos arcilla-magnetita son superparamagnéticas.
- (v) La determinación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura demuestra que las partículas presentan comportamiento superparamagnético y proporciona información de la temperatura de bloqueo superparamagnético de las mismas.
- (vi) Se ha estudiado la estabilidad de las suspensiones de partículas compuestas con diferentes razones entre la fracción de volumen de ambos sólidos tanto para suspensiones diluidas como para concentradas. En el primer caso la determinación de la absorbancia óptica permite observar que la adición de magnetita a las partículas compuestas provoca que la turbidez de la suspensión aumente inicialmente, debido a la formación de agregados entre las partículas compuestas arcilla-magnetita y, posteriormente disminuya debido a la sedimentación de los agregados.
- (vii) En presencia de un campo magnético externo aplicado se detecta una disminución de la absorbancia más rápida, debido a la formación de agregados mayores inducidos por el campo magnético.
- (viii) Los resultados obtenidos en las medidas de absorbancia concuerdan con las predicciones de la teoría DLVO extendida para incluir la contribución de las fuerzas de hidratación y las magnéticas.

-
- (ix) La estabilidad de las suspensiones concentradas se ha estudiado con un nuevo método basado en fenómenos de inducción electromagnética. Se ha comprobado la validez de la nueva técnica en el estudio de suspensiones concentradas de partículas magnéticas de arcilla-magnetita.
 - (x) Los diagramas de energía de interacción entre las partículas de arcilla recubiertas de magnetita demuestran que la atracción de van der Waals es fuerte y favorece la agregación entre las partículas compuestas. Sin embargo, los resultados observados en los experimentos de sedimentación de suspensiones concentradas sugieren una sedimentación muy lenta de las partículas, que depende de la concentración total de sólidos en la suspensión y que es debida a la formación de grandes flóculos que se expanden por todo el volumen ocupado por el sistema. Solo cuando la fracción de volumen total de dos suspensiones diferentes es la misma, la energía de interacción entre dos partículas calculada predice adecuadamente las variaciones en la velocidad de sedimentación a medida que el espesor de magnetita en la partícula compuesta aumenta.
 - (xi) El comportamiento magnetorreológico de las suspensiones se analiza a partir de medidas en estado estacionario y medidas dinámicas. Las suspensiones sufren un cambio de fluido newtoniano a plástico cuando se aplica el campo magnético. Sorprendentemente, la dependencia del esfuerzo umbral (σ_y) con la intensidad del campo no es monótona en todo el intervalo de campo estudiado: σ_y aumenta más rápidamente con H para valores de campo mayores de $H = 150$ kA/m. El análisis de la energía de interacción entre partículas y la geometría de los agregados son factores importantes para explicar las razones de este comportamiento.
 - (xii) Se propone que por encima del valor de campo crítico ($H = 150$ kA/m) la orientación preferente entre las partículas es la orientación cara-cara que da

lugar a una estructura más compacta que la formada cuando también existen las orientaciones arista-arista y cara-arista.

- (*xiii*) Esta hipótesis se confirma con las medidas de régimen de flujo (viscosidad en función del número de Mason) y con las medidas viscoelásticas. En todos los casos se observa un incremento más brusco de las propiedades reológicas con el campo magnético al superar el valor de campo $H = 150$ kA/m.

CAPÍTULO 8

SUMMARY AND CONCLUSIONS

INTRODUCTION

This research work has been performed by Cecilia Galindo-Gonzalez in the Department of Applied Physics, University of Granada in Spain under the supervision of Dr. Juan de Dios Garcia López-Durán and Professor Gerardo Pardo Sánchez. It is entitled:

MAGNETIC FLUIDS COMPOSED BY SUB-MICRONSIZE FERRI AND PARAMAGNETIC PARTICLES.

Magnetic fluids are suspensions of ferro- or ferri-magnetic particles dispersed in aqueous or non-aqueous carrier liquids. Their main feature is that their rheological behaviour can be controlled by means of external magnetic fields. These are capable of making the fluid to undergo a transition from a Newtonian liquid when there is not a magnetic field, to a plastic fluid when a magnetic field is applied. This transition, called magnetorheological (MR) effect, is due to a process of particle chaining favored by magnetic attraction between the magnetic dipoles induced by the field.

Practical applications of magnetic colloids are becoming increasingly demanded. In the absence of the external field, a low viscosity as well as stability against sedimentation is commonly required for a correct operation. Many times, it is not possible to achieve these requirements and novel magnetic colloids are formulated. The development of new magnetic fluids capable of combining a strong MR effect and colloidal stability against aggregation and settling processes is a challenge for making

these suspensions suitable for a wide variety of engineering and biomedical applications (e. g. damping systems, magnetic drug carriers) [Alexiou et al., 2002; Arias et al., 2005; Charles and Odenbach, 2002; Durán et al., 2006; Ginder, 1998; Gómez-Lopera et al., 2006; Phulé, 1998].

The main methods proposed to improve the stability of magnetic fluids are to disperse non-magnetic particles, or to dissolve certain compounds in the liquid carrier, thus protecting the magnetic particles against aggregation or provoking a strong thickening of the liquid phase. The following possibilities can be mentioned: (*i*) adding thixotropic agents (silica nanoparticles) [Volkova et al. 2000]; (*ii*) using viscoplastic liquids or water/oil emulsions as continuous phase [Park et al. 2001; Rankin et al. 1999]; (*iii*) adding polymer thickeners or surfactants [Rosenweig 1985; Viota et al. 2005]; and (*iv*) using a concentrated ferrofluid as carrier liquid [López-López et al., 2006; Viota et al., 2007].

The aim of this work is to prepare a new magnetic fluid consisting of magnetic particles composed of a clay core covered by a shell of magnetite nanoparticles starting from an aqueous suspension. The used clay is sodium montmorillonite and the magnetic particles are synthetic magnetite nanoparticles.

After the preparation of these composite particles, their sedimentation in aqueous media can be controlled by a variety of external and internal forces. Thus, the settling behavior will depend on the strength of the external magnetic field. Furthermore, the internal colloidal interactions between particles (electrostatic, van der Waals, and hydration or acid-base) will determine the different aggregation processes in the suspension (homo- and hetero-coagulation between colloidal particles, and flocculation between clay-magnetite particles) and, in consequence, the overall sedimentation velocity. Some recent works have been devoted to the sedimentation behavior of monodisperse magnetic particles (cobalt ferrite [de Vicente et al., 2000],

magnetite/silica core-shell [Donselaar et al., 1997; Donselaar et al., 1999]), whereas binary aggregates have been little studied in the literature [Tombácz et al., 2001].

In addition to the improvement in the stability against sedimentation, it is expected that the magnetic fluids based on these compound particles will present MR effect. In this way this new kind of magnetic fluid with enhanced stability and significant MR effect might represent a suitable alternative for being used in some technological applications.

This Thesis is organised as follows. First, we will describe the procedures followed to obtain magnetite and clay particles and to evaluate their physical properties. The study of the electrophoretic mobility of the particles appeared to be optimal for evaluating the adhesion of the magnetite nanoparticles on the clay particles surface, and hence the effectiveness of the coating.

The two following chapters describe the research carried out during a stay in the Electron Microscopy Group in the Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, under the direction of Dr. Rafal Dunin-Borkowski. In the first of them, a morphological study of the magnetite-covered clay particles by means of high resolution Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques, as well as traditional CTEM techniques and a more recent method for the study of structures in three dimensions, namely, electron tomography, is described. These techniques allow to determine the size, precise location, spatial distribution, and detailed morphology of the material. The particles used in the design of most of the magnetic fluids are spherical, spheroidal or rod-like particles, and the detailed analysis of their morphology is a necessary step towards understanding the stability and rheological behavior of the suspensions based on these particles.

In the second chapter describing the research performed in Cambridge, a full characterization of the magnetic properties of the composite particles is carried out. In particular, the susceptibility of the particles as a function of temperature, the hysteresis loops at low and room temperature and the FORC diagrams of the samples are analysed. The results obtained are complemented with the use of a powerful TEM technique called electron holography. Electron holography allows obtaining quantitative information about magnetic and electric fields in materials, down to a spatial resolution that can approach the nanometer scale. The knowledge of the magnetic properties of the particles is useful in the characterization of the magnetic fluid due to the differences between the magnetite covered clay particles and the particles used in the design of conventional magnetic fluids.

The following chapter is devoted to the study of the sedimentation behaviour of dilute and concentrated suspensions of magnetite covered clay particles. The former study is performed by means of optical techniques (that are not useful for concentrated suspensions due to their opacity), specifically optical absorbance measurements as a function of time. In order to analyse the sedimentation of concentrated suspensions, a novel technique is described, based on the time variation of the inductance of one or more sensing coils, determined by means of the resonance frequency of a parallel LC circuit. The results obtained in both dilute and concentrated suspensions are interpreted by means of the interaction energy between particles using the DLVO theory.

The last chapter is devoted to the study of the magnetorheological behaviour of the suspensions of magnetite-clay composite particles. For this purpose, both steady state and dynamic rheological measurements are carried out in the absence and the presence of external magnetic fields. In the first kind of experiments, the rheograms of the suspensions (shear stress versus shear rate plot) are analysed as a function of the strength of the magnetic field applied. In the second one, oscillatory stresses are applied to the system and the storage modulus is studied as a function of the external magnetic

field. Finally, the results are interpreted by means of a model that relates the structure of the particles in the suspension to the magnetic field applied.

8.1. PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF MAGNETITE AND CLAY PARTICLES AND OF THE CLAY-MAGNETITE COMPOSITES

The sodium montmorillonite (NaMt) particles were obtained by means of a homoionization procedure from a natural bentonite extracted from a deposit located in the southeastern region of the Spanish peninsula (Almería, Spain). The homoionization process, specific surface area ($54.1 \text{ m}^2/\text{g}$), surface and bulk chemical composition, and X-ray diffraction pattern were reported elsewhere [Galindo-Gonzalez et al., 2005; Durán et al., 2000]. The NaMt particles have a plate-like shape with a length of approximately $1 \text{ }\mu\text{m}$ and an aspect ratio (particle equivalent diameter/thickness) of about 14 [Ramos-Tejada et al., 2001].

Magnetite nanoparticles were synthesized by the coprecipitation method proposed by Massart [Massart, 1981], which consists of the following steps: (i) a solution of ferrous chloride (10 mL, 2 mol/L FeCl_2 in 2 mol/L HCl solution) was mixed with a ferric chloride solution (40mL, 1 mol/L) in alkaline medium (500mL, 0.7 mol/L NH_3 solution) under continuous mechanical stirring; (ii) stirring was maintained during 20 min; (iii) the obtained solid particles were settled by magnetic decantation by means of a permanent magnet ($B = 0.42 \text{ T}$) and the remaining ammonia solution was discarded; (iv) then, the particles were redispersed in 2 mol/L HClO_4 aqueous solution; (v) after a few hours, the perchloric acid solution was discarded after magnetic decantation of the magnetite particles and, finally, the magnetite was redispersed in aqueous solution. The magnetite particles were approximately spherical, as observed by high resolution transmission electron microscopy, and their average diameter was $11.1 \pm 2.2 \text{ nm}$ [Galindo-Gonzalez et al., 2005]. The specific surface area of the powder was

42.2 m²/g as determined by N₂ adsorption using the BET multipoint method in a Quantasorb Jr. apparatus (Quantachrome, USA). The magnetization, M , of the magnetite nanoparticles was measured at 293.0 K as a function of the applied magnetic field strength, H , in a Manics DSM-8 magnetosusceptometer (France). Figure 8.1 shows the magnetization curve of the synthetic magnetite powder. As observed, a saturation magnetization $M_S \approx 427$ kA/m was obtained. This value is lower than that obtained for micron-sized synthetic magnetite ($M_S = 570.7$ kA/m), [Viota et al., 2005] and as expected, larger than that of micron-sized cobalt ferrite particles ($M_S = 270$ kA/m) [de Vicente, 2000]. The value reported in the literature for pure magnetite is $M_S = 510$ kA/m [Ashcroft, 1973].

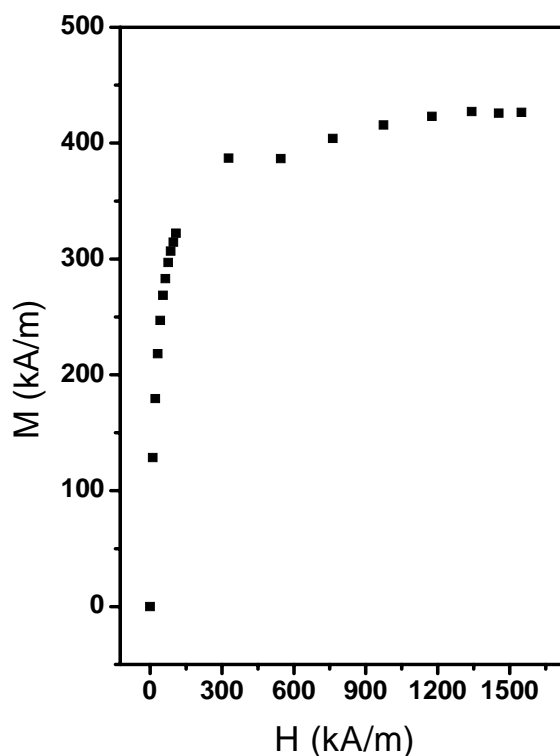


Figure 8.1. Magnetization curve of synthetic magnetite nanoparticles.

The electrophoretic mobility, u_e , of dilute suspensions of clay and magnetite particles was studied in a Malvern Zetasizer 2000 apparatus (Malvern Instruments,

England) at 25.0 ± 0.5 °C, at different pH's and salt concentrations. In Figure 8.2.(a) ue is represented as a function of pH at 2×10^{-3} mol/L NaNO₃ ionic strength. Also, in Figure 8.2.(a) the corresponding estimated values for the electrokinetic potential (ζ) are shown. The ζ -potential of the clay particles was obtained by means of the simple Smoluchowski's formula [Hunter, 2001] while the O'Brien and White method [O'Brien and White, 1978] was used for magnetite because of its spherical shape. As can be seen in Figure 8.2.(a), the ζ -potential of NaMt is negative in the whole pH range studied, and it is essentially pH-independent. This behaviour has been repeatedly observed in bentonite clays [Durán et al., 2000; Luckham and Rossi, 1999; Sondi and Pavdić, 2002] in which the electrokinetic properties are dominated by the constant negative charge of the faces (generated by cationic substitution in the crystal lattice). The electrochemical characteristics of the particle edges have a negligible effect on the ζ -potential of the particles because their surface area is very small as compared to that of the faces. Nevertheless, the influence of face-to-edge interactions is fundamental for explaining the flocculation and the rheological properties of NaMt suspensions [Durán et al., 2000; Ramos-Tejada, 2001].

On the other hand, the electrokinetic behaviour of magnetite suspensions as a function of the pH of the solution (Figure 8.2.a) shows the well-known role of H⁺ and OH⁻ as potential-determining ions in metal oxide interfaces [Matijević, 2002]. The isoelectric point (i.e.p.; pH value for which $\zeta = 0$) is about $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6,5$ in good agreement with previous works dealing with micron-sized ferrites [de Vicente et al., 2000; Regazzoni and Matijević, 1981, Gómez-Lopera et al., 2002].

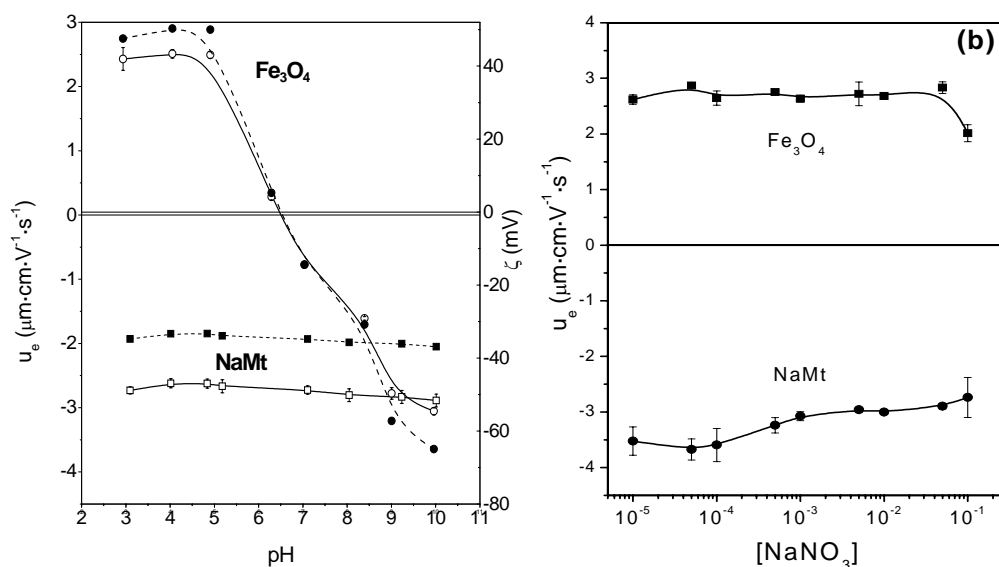


Figure 8.2. (a) Electrophoretic mobility (u_e , left axis, dash lines) and zeta potential (ζ , right axis, solid lines) of sodium montmorillonite and magnetite particles as a function of the pH of the solution, at 2×10^{-3} mol/L NaNO_3 ionic strength. (b) Electrophoretic mobility of NaMt and Fe_3O_4 particles as a function of NaNO_3 molar concentration; pH = 4.

Figure 8.2.(a) suggests that if the pH of the aqueous solution is lower than the pH_{iep} of magnetite, it would be possible to provoke a strong hetero-aggregation between clay and magnetite particles. Such aggregation would be favoured by electrostatic attraction between particles with opposite zeta potentials. A further evidence comes from Figure 8.2.(b), where u_e is represented as a function of salt concentration for a constant pH value (pH = 4). Nevertheless, taking into account the findings reported by Tombácz *et al.* [Tombácz *et al.*, 2001] about the stability observed at low ionic strength (< 8 mM) and acid pH in suspensions containing montmorillonite and micron-sized magnetite particles, further electrophoretic measurements were also carried out using suspensions with different magnetite to clay volume fraction ratios, prior to state any premature conclusion about the possible hetero-aggregation between oppositely charged particles. Firstly, a stock mixed suspension was prepared at an initial pH = 3. Then, the pH was readjusted in the range 3-10 (in increasing direction only), and finally the

electrophoretic mobility was measured as a function of the pH. The results obtained are shown in Figure 8.3.

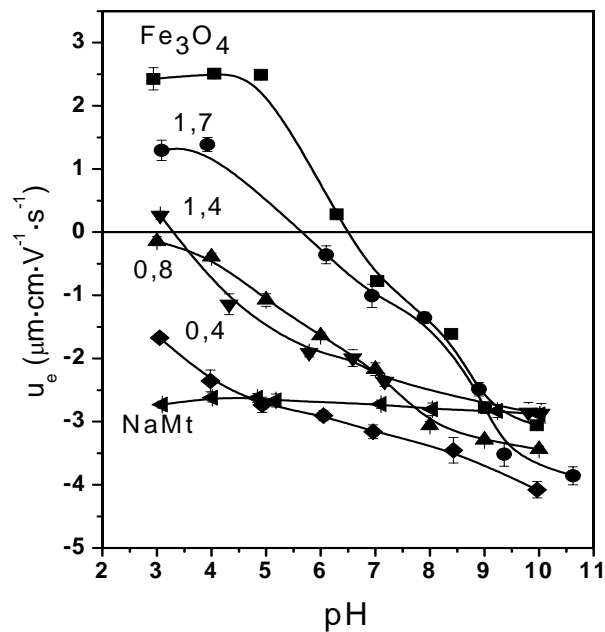


Figure 8.3. Electrophoretic mobility as a function of the pH of the solution for clay, magnetite, and clay-magnetite suspensions (obtained from suspensions with initial pH = 3). The different magnetite/clay volume fractions, ϕ_M/ϕ_C are indicated.

For $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}(\text{magnetite})$, a progressive change in u_e was observed from values corresponding to pure clay increasing for magnetite-carrying particles as we increase the magnetite content. This behavior could be attributed to magnetite-clay aggregation and a more effective covering of clay particles by magnetite as we increase the concentration.

For $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}(\text{magnetite})$ both kinds of particles are expected to be negatively charged and, as a consequence, the electrophoretic mobility should be the average between clay and magnetite suspensions mobilities. However, in some cases the

resulting u_e is found to be more negative than that corresponding to clay particles. This fact suggests that, to some extent, clay-magnetite aggregates could persist when the pH of the suspensions is increased from the starting value (pH = 3) up to basic pH. If this is actually the case and some magnetite-clay aggregates exist at neutral-basic pH, the u_e values should be larger than the ones corresponding to a suspension composed by individual clay and magnetite particles. This is because of the very high negative charge density that could bear the magnetite-clay complexes. In a previous work devoted to illite-iron oxide suspensions, Ohtsubo et al. [Ohtsubo et al., 1991] demonstrated that the oxide particles that adhered at pH = 3 were retained on the face surfaces of illite when the pH increased up to pH = 9. A similar behavior has been observed when working with colloidal ZnS and glass surfaces [Duran et al., 1999]. In this system, even under unfavorable circumstances (electrostatic repulsion), a significant amount of ZnS particles remained adhered on active patches of the glass substrate.

Despite the previous arguments, the hypothesis about the persistence of magnetite-clay aggregates at neutral-basic pH can be reinforced by additional electrophoresis experiment and electron microscopy observations. Figure 8.4 shows u_e vs. pH measurements in suspensions with $\phi_M/\phi_C = 1.4$ prepared using two different procedures: (i) by mixing clay and magnetite at an initial pH = 3; and (ii) at an initial pH = 10. In both cases a series of samples with increasing (or decreasing) pH were prepared starting from the initial suspensions at pH 3 (or pH 10). As can be seen in Figure 8.4, a clearly different behavior was observed. For pH < 7, suspensions prepared from an initial pH = 3 gave mobility data closer to suspensions with 100 % Fe₃O₄ than those prepared with an initial pH = 10. This result demonstrates a more effective magnetite coating by clay particles in the first case (initial pH 3). On the other hand, for suspensions at pH > 7, $|u_e|(\text{initial pH}=3) < |u_e|(\text{initial pH}=10)$. This is coherent with the persistence of magnetite-clay aggregates in the suspensions prepared from an initial pH = 3.

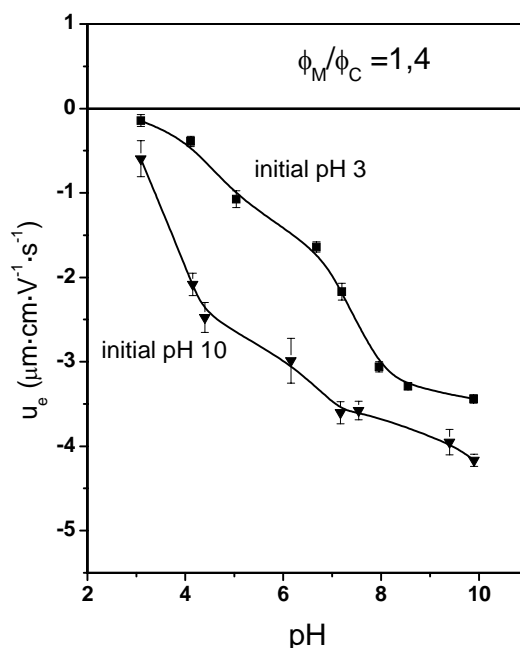
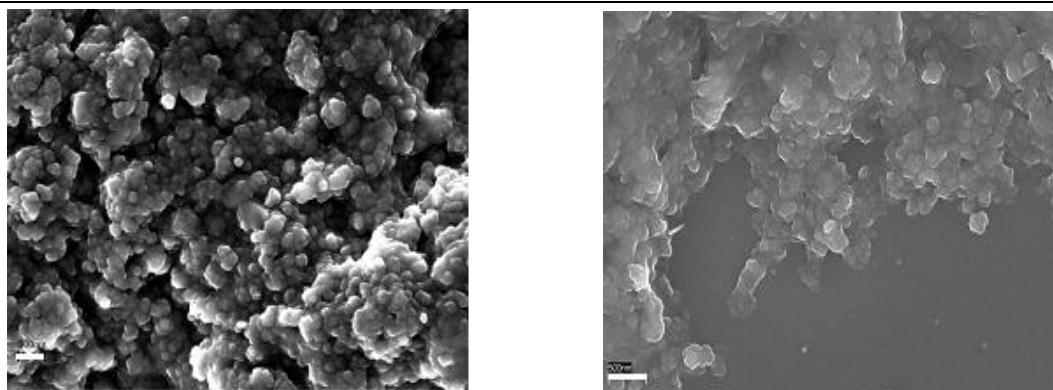


Figure 8.4. Electrophoretic mobility vs. pH for $\phi_M/\phi_C = 1,4$ suspensions, obtained from stock suspensions with initial pH = 3 or, alternatively, pH = 10. Ionic strength: 2×10^{-3} mol/L NaNO_3 .

An additional proof of the validity of the previous arguments can be induced from electron microscopy pictures like those shown in Figure 8.5. Firstly, a suspension with $\phi_M/\phi_C = 1,4$ was prepared by mixing magnetite and clay suspensions at pH = 3. Then, the pH of the mixture was readjusted to pH = 3 and a SEM picture of the particles was taken (Figure 8.5. (a)). Finally, the pH of the suspension was further increased up to pH = 10 and a new SEM picture was taken (Figure 8.5.(b)). At pH = 3 clay particles appear to be completely coated by magnetite (Figure 8.5.(a)). Even more, the magnetite particles seem to form big aggregates with a diameter much larger than the original synthesized particles (≈ 11 nm). At pH = 10 the coating is thinner and less homogeneous (Figure 8.5b). However, a partial retention of magnetite on clay particles is evident at pH = 10.



(a)

(b)

Figure 8.5. SEM pictures of magnetite-covered clay particles ($\phi_M/\phi_C = 1.4$). (a) Suspensions at pH 3, obtained by mixing stock suspensions at an initial pH = 3; bar length 300 nm. (b) Suspensions at pH 10, obtained from suspensions at initial pH = 3; bar length 500 nm.

8.2. MORFOLOGY OF THE CLAY-MAGNETITE COMPOSITE PARTICLES

The samples used to carry out the analysis of the morphology of the particles were powder samples coming from suspensions with ϕ_M/ϕ_C ratios of 0.33, 1 and 3, dried in an oven at 70 °C, which shall be referred to as samples 1:3, 1:1, and 3:1, respectively.

8.2.1. Conventional transmission electron microscopy (CTEM) results

CTEM was conducted at the University of Veszprém, Hungary using a Philips CM20 TEM at 200 kV, where images and selected area electron diffraction (SAED) patterns were recorded on imaging plates.

Ultra-high-tilt series of HAADF (High Angle Annular Dark Field) images for determining the particle size distribution were obtained at the University of Cambridge at 200 kV using a Tecnai F20 FEG TEM.

Figure 8.6 shows HAADF images of the three samples. From each picture, a single montmorillonite particle covered by the magnetite nanoparticles is observed. The magnetite particles appear to cover the montmorillonite platelets in a single layer, but in some regions the nanoparticles form aggregates that can increase the thickness of the layer. In the 1:3 sample the coverage is not continuous and in the 3:1 sample the clay particles are entirely covered by magnetite. The magnetite crystals have fairly uniform sizes. At low magnification their shapes appear irregular and rounded, although at higher magnification facets are observed.

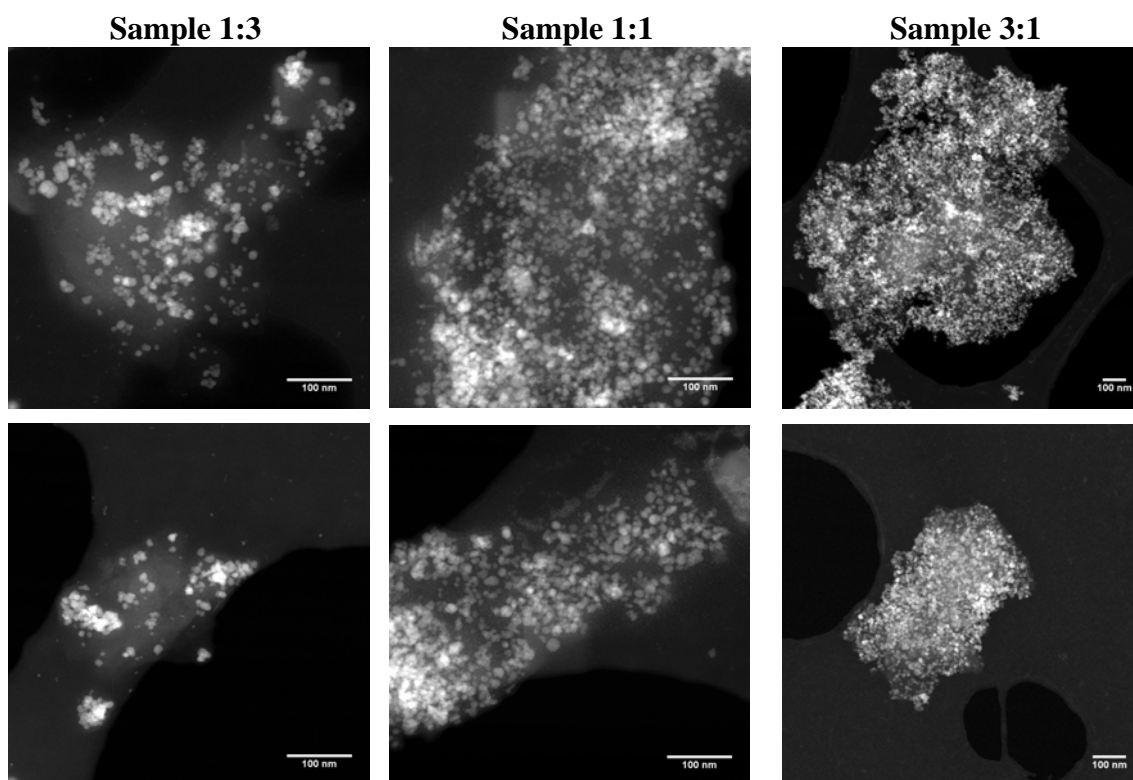


Figura 8.6. HAADF-CTEM images of the three samples.

The distribution of particle diameters for each sample provides a mean diameter of (11 ± 4) nm for sample 1:3, (11 ± 3) nm for 1:1 and (13 ± 3) nm for sample 3:1. The distribution of magnetite width/length ratios is relatively broad with a mean value near

0.82. In order to test whether there is some shape-preferred orientation in the arrangement of elongated particles, the Fourier transform of several low-magnification images was performed. The circular intensity distribution in the FT shows that there is no preferred orientation of elongated particle. (Figure 8.7).

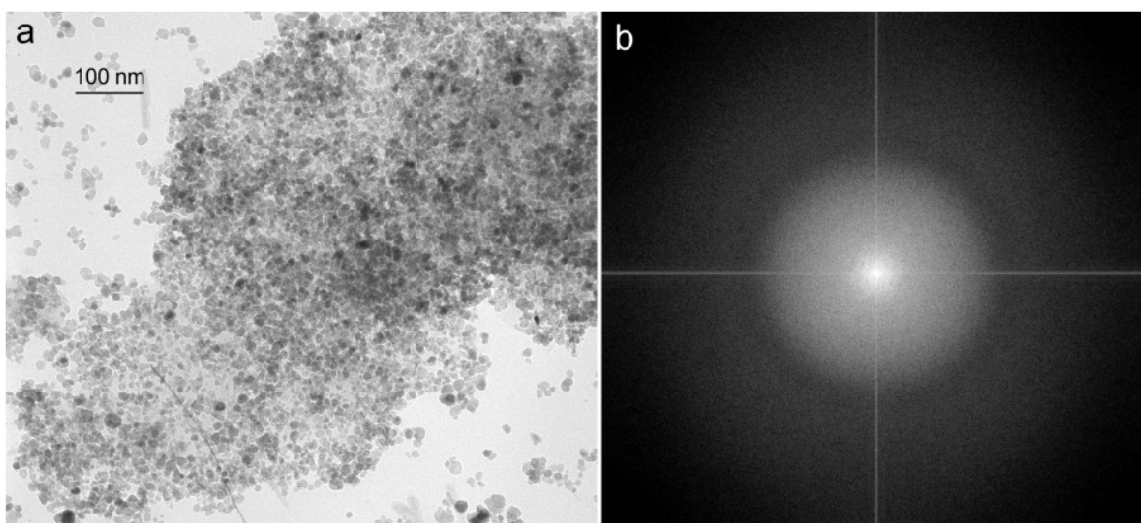
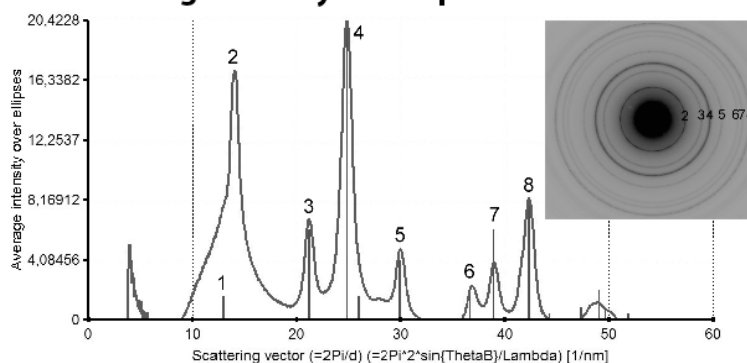


Figure 8.7. (a) Bright-field image of sample 3:1 and (b) its Fourier transform (FT).

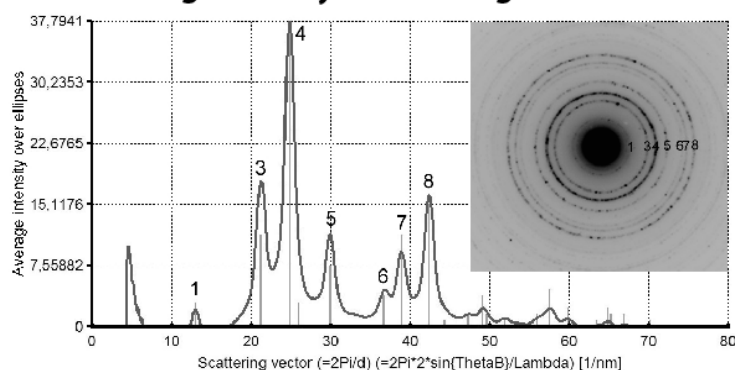
Since the oxygen ion distribution in the octahedral sheet of layer silicates roughly matches that in magnetite (111), it could be expected that the magnetite particles would attach with their (111) planes to the (001) surfaces of the clay flakes, establishing a crystallographically preferred orientation. If true, then the relative intensity of the (220) reflection in a SAED pattern should increase significantly relative to a SAED pattern collected from a random arrangement of magnetite crystals. Several patterns from the 3:1 sample were measured and compared with a pure magnetite sample reference that contained crystals of roughly the same size (Figure 8.8). The intensities along each ring were integrated and plotted (using a software called Process Diffraction), and the resulting peaks were compared with both the corresponding powder X-ray intensities and with a SAED pattern obtained from the reference sample. Apart from slight deviations, the intensity distributions of the magnetite peaks are similar (the relative intensity of the (220) peak is actually larger in the reference sample

than in the 3:1 sample), suggesting that the existence of a preferred orientation between the magnetite crystals and the montmorillonite platelets is very unlikely.

a. SAED Ring Intensity in Sample 3:1



b. SAED Ring Intensity in Pure Magnetite Reference



c. Indexed Intensity Peaks

Peak Number	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>hkl</i>	111	110 _{mont}	220	311	400	422	511	440
<i>d</i> (Å)	4.85	4.50	2.97	2.53	2.10	1.72	1.62	1.49

Figure 8.8. (a) Background-subtracted intensity distribution, integrated along the diffraction circles of the inset SAED pattern that was obtained from a large cluster of clay-magnetite assemblages in the 3:1 sample. (b) A similar plot collected from a reference sample of pure magnetite. The first peak in both (a) and (b) are artifacts, and the strongly asymmetric left side of peak 2 in (a) is caused by imperfect background subtraction. The bars indicate the X-ray powder diffraction intensities of magnetite. The numbers refer to the corresponding peaks in the SAED pattern and the plots. Peak 2 belongs to montmorillonite, whereas the other peaks belong to magnetite as shown in (c).

8.2.2. Electron Tomography

Ultra-high-tilt series of HAADF images for electron tomography were obtained at the University of Cambridge at 200 kV using a Tecnai F20 FEG TEM. HAADF images were acquired at 2° tilt intervals over a tilt range of -70° to +65° at a magnification of 320 kX and a camera length of 490 mm and used for three-dimensional tomographic reconstruction of the shapes of the magnetite and montmorillonite grains. The detail of electron holography is well described by Weyland et al. (2006).

Electron tomography enabled us to collect three-dimensional information about the location, size, shape, and spacing of individual magnetite particles in clay-magnetite assemblages. The tomographic alignment and reconstruction from the HAADF images was accomplished using a reconstruction algorithm in the commercially available software package Inspect 3D. After reconstruction, individual magnetite particles in the assemblages were examined in detail in order to obtain the Cartesian coordinates of their centres, as well as their corresponding diameters and volumes.

Figure 8.9 shows the reconstructed three-dimensional surface of a montmorillonite platelet surrounded by magnetite nanocrystals in the 3:1 sample. The magnetite particles are adhered mainly to the faces of the montmorillonite platelets. Magnetite grains are typically repelled from the edges of the clay platelet because the surface charge of both the magnetite particles and the edges of the clay is positive at the acid pH used in this study. The tomographic images also show magnetite nanocrystals accumulating in clusters several crystals in thickness on portions of the montmorillonite platelet.

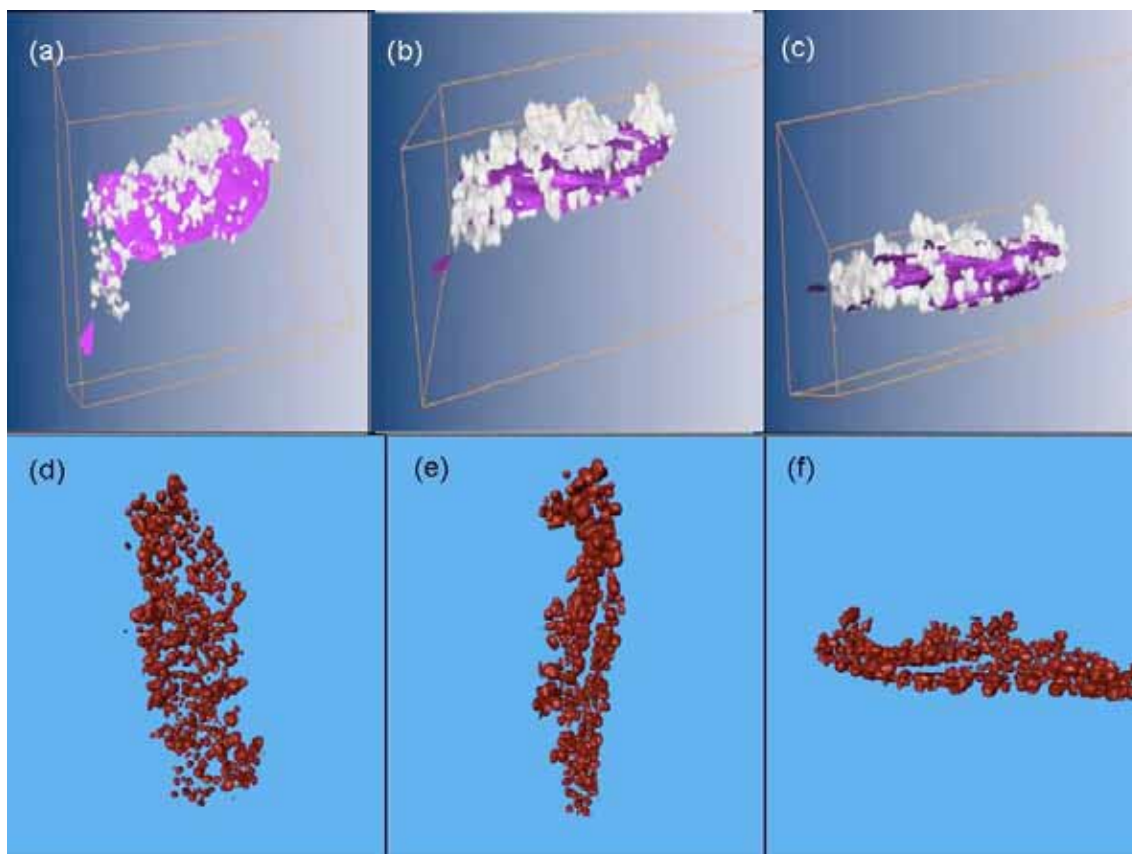


Figure 8.9. Tomographic reconstruction of a clay-magnetite assemblage in the 3:1 sample. (a), (b) and (c) show the clay particle (purple) surrounded by the magnetite particles (white). (d), (e) and (f) display additional detail in the magnetite particles (red) without the clay particle.

The particle size distribution obtained from the tomographic reconstruction is 10 ± 5 nm, which agrees statistically with the distribution obtained from the conventional TEM images (13 ± 3 nm) for the same sample. We interpret the tomography-based mean to be a slight underestimate of the grain diameter due to low contrast grain boundaries within the original HAADF images.

Using the data extracted from the tomographic reconstruction, the mean center-to-center distance between each particle and its neighbours was found to be 16 nm. The

average number of neighbouring particles found at this distance (the mean coordination number) is 6 and was determined using a probabilistic correlation function.

8.3. MAGNETIC PROPERTIES OF THE MAGNETITE COVERED CLAY PARTICLES

The samples used to carried out the analysis of the magnetic properties of the particles were powder samples coming from suspensions with ϕ_M/ϕ_C ratios of 1:3, 1:1, and 3:1.

8.3.1. Electron Holography

Off-axis electron holography was conducted at the University of Cambridge using a Philips CM300-ST field-emission-gun (FEG) TEM at 300 kV, where images were captured using a Gatan Imaging Filter (GIF). The detail of electron holography is well described by Dunin-Borkowski et al. (2004).

Off-axis electron holography was used in order to examine the local magnetic properties of magnetite particle assemblages around individual montmorillonite platelets. Holograms of the magnetic remanence for samples 3:1 and 1:3 were acquired using a liquid-nitrogen TEM specimen holder (~ -181 °C). Unwanted phase shift contributions due to the mean inner potential (thickness effect) were identified and eliminated using the technique of Kasama et al. (2006), where magnetic states of opposite sign were generated using the conventional objective lens in the TEM. The phase shift associated with the mean inner potential was isolated by summing two holograms of opposite magnetization. The resulting phase shift is equal to twice the mean inner potential contribution and can be digitally removed during image processing. This procedure was repeated several times to confirm its reproducibility.

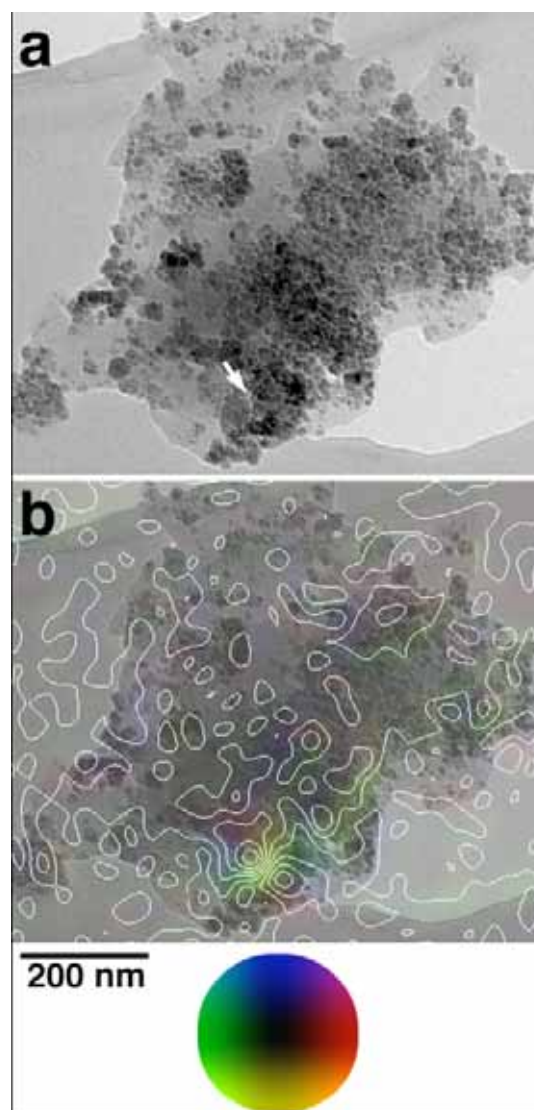


Figure 8.10. (a) Bright-field TEM image of magnetite particles adhering to a montmorillonite grain in the 1:3 sample, and (b) the corresponding magnetic remanence contour map acquired at -181°C . There are two large crystals, 47 nm in diameter for the left and 48 nm for the right, shown with the arrow in (a). The phase contour spacing is 0.125 radians. The direction of measured magnetic induction is shown according to a color wheel (red = right, yellow = down, green = left, blue = up).

A magnetic contour map of magnetite particles adhered to a montmorillonite platelet in sample 1:3 is shown in Figure 8.10(b). The BF image (Figure 8.10a) shows a fairly

homogenous distribution of magnetite particles with two rare, anomalously large magnetite particles of diameter 47 and 48 nm. The two large particles touch each other and give a dipole-like magnetic signal with a measured magnetization of 0.53 T (420 kA/m), which is consistent roughly with that expected for magnetite, 0.6 T (480 kA/m). Such magnetic particles could be responsible for very small magnetization remanence measured in our bulk measurements at liquid nitrogen temperatures (see hysteresis results below). However, the assemblage of the smaller particles in the sample does not show any significant magnetic features (Figure 8.10b) and the contours in this region could be artifacts due to image processing and are in the range of error. The two large particles showing a remanent magnetization are not common and most of the magnetite particles with size < 30 nm have no remanent signals. The particles that appear as nonmagnetic are interpreted to be superparamagnetic, which is consistent with the bulk magnetic measurements shown below. Five magnetite-montmorillonite assemblages from sample 3:1 were also investigated using electron holography at liquid nitrogen temperatures and no magnetic signals were observed.

Magnetic materials with uniaxial anisotropy such as elongated particles and nanoparticle-chains often display perfectly reversed magnetic remanent states when magnetized using equal and opposite fields (Figure 8.11d and f). Occasionally agglomerates of magnetic particles do not exhibit this reversibility. Figure 8.11 shows an example of this non-reversibility. Two large crystals, with diameters of 37 and 43 nm, overlap one another and are positioned in the middle of an agglomerate. While the magnetic remanent structures in the images (c)(d) and (e)(f) of Figure 8.11 are similar but reversed, those in the images (e)(f) and (g)(h) are completely different from one another even though both were formed by the same field magnitude and direction. These different magnetic structures may have formed through different relaxing process related to the complex three-dimensional nature of the agglomerate (as opposed to the simpler geometries in chains or two-dimensional arrays).

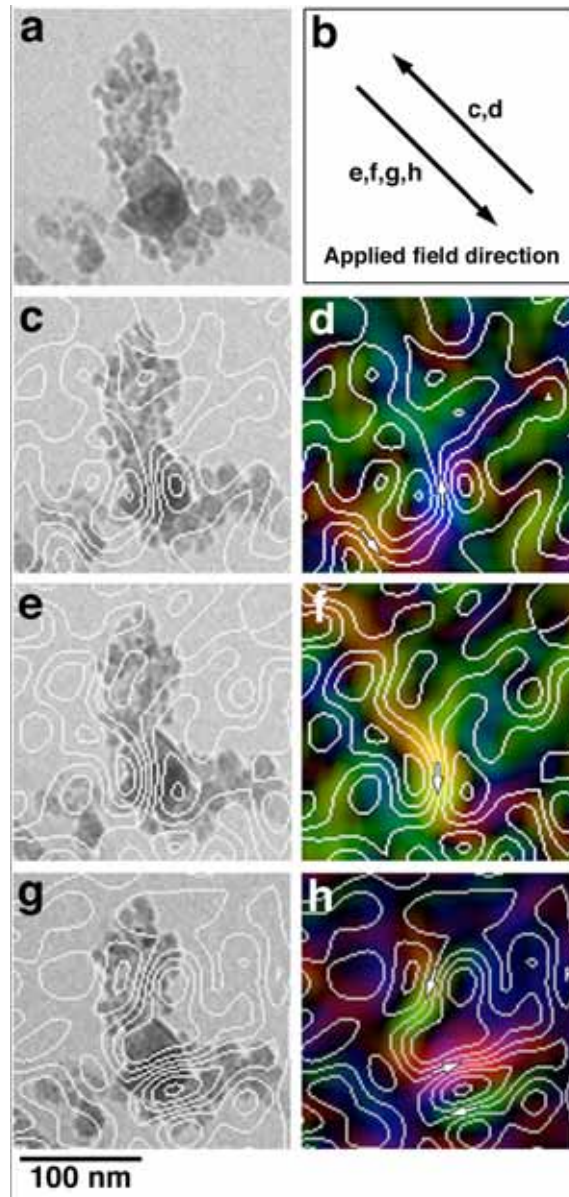


Figure 8.11. (a) BF image of two large crystals within an agglomerate of smaller crystals in the 1:3 sample. (b) Applied field directions in the following images, (c)-(h). (c) and (d) Magnetic contour and induction color maps at remanence when saturated in the NW direction. (e)-(h) Magnetic contour and induction color maps at remanence when saturated in the SE direction with a field of 2T. The local magnetic direction is shown with arrows in (d), (f) and (h). The phase contour spacing is 0.0625 radians.

Stray fields from large particles often follow paths marked by smaller magnetite particles in the agglomerate, which in isolation would be superparamagnetic. An example of such a feature is clearly observed in Figures 8.11c and d, where stray fields from the large particles return through small particles ~ 70 nm apart from the large particles. In Figures 8.11g and h, the return fluxes of the large particles follow the distribution of magnetite nanoparticles. Thus, superparamagnetic-sized particles can be partially stabilized in flux closure geometry. Such structures may be one reason why these samples have little magnetic remanence (see hysteresis loop measurements). Flux closure structures and reduced magnetic remanence should be more prevalent in the 3:1 sample than in the 1:3 sample because the greater volume of magnetite promotes more three-dimensional agglomerates.

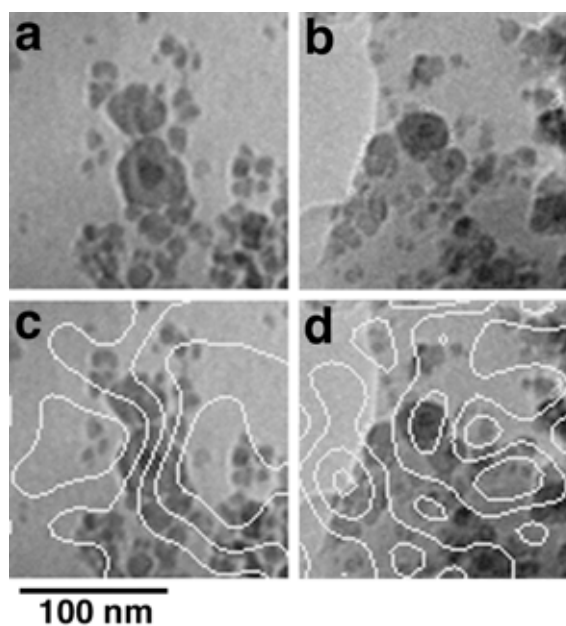


Figure 8.12. BF images of assemblages in sample 1:3 containing two large, touching particles within an assortment of smaller particles (a and b) and their corresponding magnetic contour maps (c and d). The large particles in (a) and (c) have diameters of 33 and 42 nm, while those in (b) and (d) have diameters of 25 and 32 nm. The phase contour spacing is 0.0625 radians.

Figure 8.12 shows magnetic contour maps of two agglomerates, each of which contains two touching nanoparticles of different size. The particles in Figure 12a have

diameters of 33 and 42 nm while in Figure 12b the particles show diameters of 25 and 32 nm. The assemblage containing the larger particles clearly shows a magnetic signal (Figure 8.12c), while the assemblage with the smaller particles appears to be non-magnetic (Figure 8.12d). This difference provides a rough estimate of 30-40 nm for the critical size threshold for superparamagnetic behavior in three-dimensional assemblages, which suggests that most of the magnetite particles in the samples in this study should be superparamagnetic.

8.3.2. Magnetic Susceptibility

Magnetic susceptibility, χ , was measured as a function of temperature using an AGICO MFK1-FA Kappabridge instrument in the Department of Earth Sciences at the University of Cambridge. The instrument was operated using alternating fields ranging from 200 to 711 A/m and frequencies of 976, 3904, and 15,616 Hz. Samples masses were measured prior to each experiment to calculate mass susceptibility values. Samples were first cooled to -193°C using liquid nitrogen and their magnetic susceptibility was measured during gradual warming back to room temperature. High temperature magnetic susceptibility was measured as samples were heated to 710°C, either in argon or in air.

Due to the large quantity of magnetite in the magnetite:clay assemblages, the susceptibility signal for all three samples was far above the background sensitivity of the susceptibility meter. Mass susceptibilities at room temperature ranged from 4×10^{-4} to $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, which are several orders of magnitude larger than previously measured values for the mass normalized susceptibility of montmorillonite ($1.4 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) (Dunlop and Özdemir, 1997).

The susceptibility of each sample is shown as a function of temperature in Figure 8.13. During heating the susceptibility increases towards a broad peak and then gradually decreases to zero near the Curie temperature of pure magnetite (580°C). The shapes of these curves are consistent with superparamagnetic behavior, where the peak susceptibility corresponds to the superparamagnetic blocking temperature of the magnetite grains in the sample. Above the superparamagnetic blocking temperature, thermal energy causes a progressive decline in magnetite's saturation magnetization, which in turn decreases the overall strength of the sample's susceptibility. Similar superparamagnetic susceptibility behavior was observed in particle assemblages of lithium ferrite (Verma and Joy 2005).

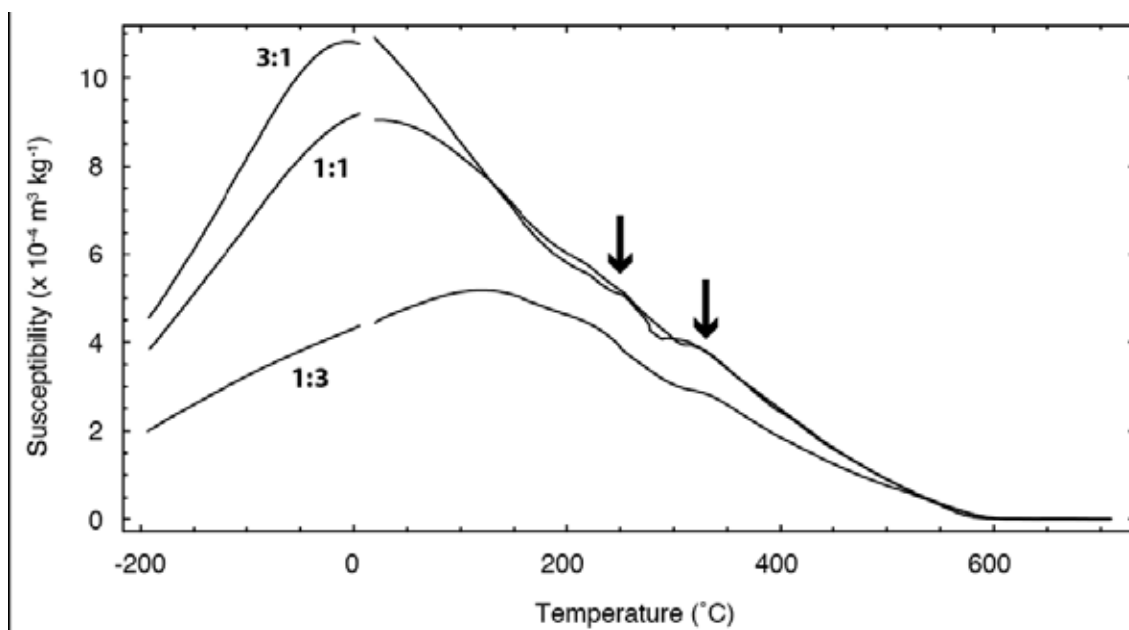


Figure 8.13. Mass susceptibility as a function of temperature for the magnetite coated clay samples. Experiments were conducted in argon using an AC field of $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ and a frequency of 976 Hz. The curves indicate superparamagnetic behaviour in all three samples. None of the samples display a clear Verwey transition or Curie temperature. The perturbations at 250°C and 330°C (arrows) are related to dewatering of the montmorillonite.

The dewatering of the montmorillonite causes slight perturbations in the susceptibility at $\sim 250^\circ\text{C}$ and $\sim 330^\circ\text{C}$. Although all experiments were conducted in an argon atmosphere, the liberation of water vapor during the experiment inevitably leads to minor oxidation of the samples to form maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and/or hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Although the magnetic susceptibility curves indicate increased single domain behavior for all samples at liquid nitrogen temperatures, it is important to consider the rapid frequency of the field being used in these experiments. At a frequency of 976 Hz, a crystal with a relaxation time of just over 2×10^{-3} seconds would appear as single domain. In contrast, electron holography images are typically collected over a timescale of ~ 100 seconds. Figures 8.10-8.11 show that only the largest grains have relaxation times at this scale at liquid nitrogen temperatures.

8.3.2. Hysteresis loops and FORCs

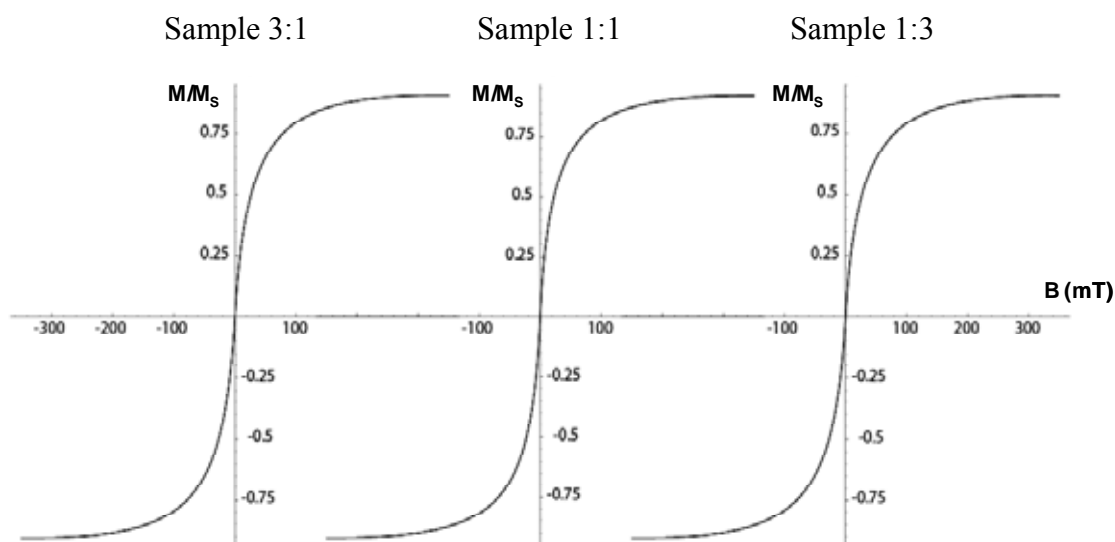


Figure 8.14. Normalized hysteresis loops of the magnetite-montmorillonite mixtures. Both the ascending and descending portions of the hysteresis loops are plotted.

Hysteresis loops and first order reversal curves (FORCs) were measured on a Princeton MicroMag 3900 vibrating sample magnetometer (VSM) in the Department of Material Sciences at the University of Cambridge. Samples were measured at room temperature and at -194°C .

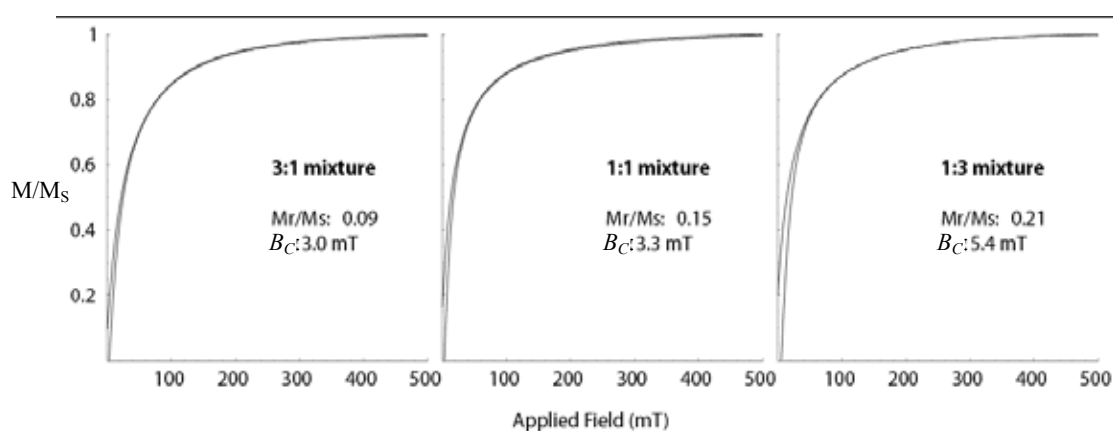


Figure 8.15. Normalized hysteresis loops collected at -194°C . All three magnetite:clay mixtures display magnetic remanence at these temperatures.

Room temperature hysteresis loops for all three synthetic samples display classic superparamagnetic behavior and are shown in Figure 8.14. The loops are perfectly reversible and show no magnetic remanence at room temperature. When hysteresis loops are measured at -194°C (Figure 8.15), a portion of the magnetite grains have passed through their superparamagnetic blocking temperatures and behave as single domain grains. All three samples display magnetic remanence at -194°C .

In order to examine the coercivity distribution in the samples at low temperature, first order reversal curves (FORCs) were measured, and a representative FORC diagram is shown in Figure 8.16. The diagram shows that portions of the sample are behaving as single domain grains with coercivities ranging from ~ 2.5 to 25 mT. A fraction of the sample is still behaving superparamagnetically as shown by the portion of the FORC distribution that extends along the H_u axis near the origin.

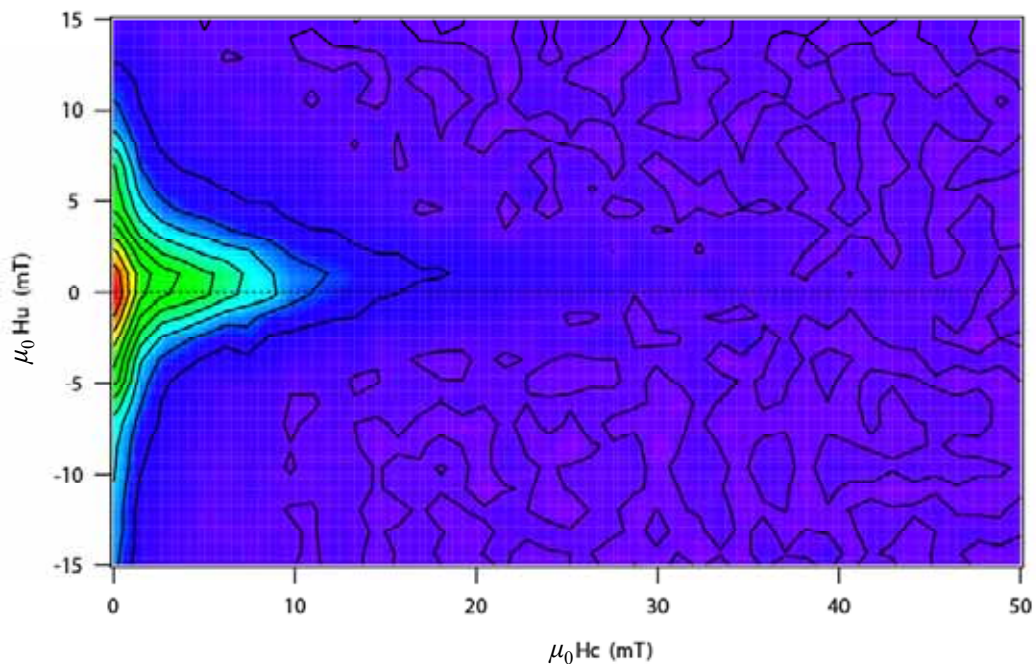


Figure 8.16. First order reversal curve diagram for the 3:1 magnetite:montmorillonite sample collected at $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$. Most of the grains in the sample are still behaving superparamagnetically, as indicated by the peak near the origin that extends along the H_u axis. However, the distribution of higher coercivity values that extends along the $H_u = 0$ line indicates that a portion of the assemblage has begun to behave as single-domain grains.

8.4. STABILITY OF DILUTE AND CONCENTRATED SUSPENSIONS OF MAGNETITE COVERED CLAY PARTICLES

8.4.1. Stability of diluted suspensions

The sedimentation behaviour of suspensions with different magnetite/clay volume fraction ratios was inferred from optical absorbance measurements as a function of time. A Milton Roy Spectronic 601 (USA) spectrophotometer was used. The center of the light beam ($\lambda = 550\text{ nm}$) strikes a square cuvette containing the sample at 0.475 cm above its bottom. When the effect of the magnetic field was studied, a pair of coils

(Phywe, Germany) was used. The characteristics of each coil were: 600 turns, maximum current 1 A, resistance 1 Ω , and inductance 15 mH. The center of the cuvette was placed in the axial direction that passes through the center of the two coils. The magnetic flux density inside the cuvette position could be varied up to 15 mT, and was measured with a Hall-effect teslameter (Phywe, Germany).

In Figure 8.17, the relative optical absorbance, A/A_0 (A_0 is the initial absorbance), is represented as a function of time in absence of a magnetic field. This figure shows that both suspensions of pure clay (labeled NaMt) and magnetite (labeled Fe_3O_4) are stable for a long time (for at least 50 min). In the case of the clay suspension, the formation of a stable gel by edge-to-face electrostatic and van der Waals attractions, which provoke a “house-of-card” structure, justifies the absence of sedimentation in the suspension.

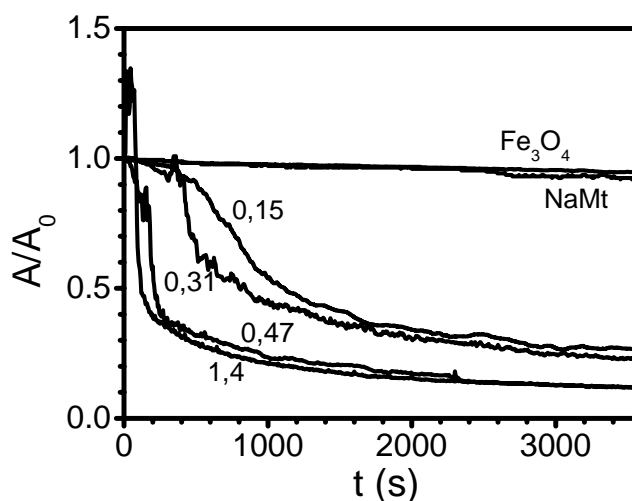


Figure 8.17. Optical absorbance (expressed as A/A_0 ; A_0 is the initial absorbance) in absence of magnetic field of clay (NaMt), magnetite, and clay/magnetite suspensions as a function of time, at the indicated magnetite/clay volume fraction ratio. Ionic strength: 2×10^{-3} M NaNO_3 and $\text{pH} = 3$.

On the other hand, in order to explain the absence of sedimentation in the magnetite suspensions we must analyze the balance between the particle interactions by means of the so-called extended DLVO theory of colloidal stability. This theory takes into account electrostatic (EL), Lifshitz-van der Waals (LW), and hydration or acid-base (AB) interactions [van Oss, 1994; Israelachvili, 1992].

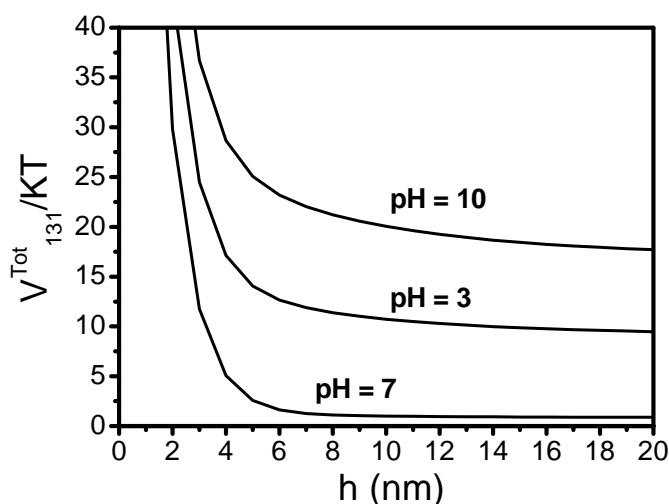


Figure 8.18. Total interaction potential (sum of electrostatic, van der Waals, and acid-base) between magnetite particles as a function of surface-to-surface distance for different pH values of the solution.

Ionic strength 2×10^{-3} mol/L NaNO_3 .

The total energy of interaction between magnetite spheres, V_{131}^{Tot} , is the sum of the electrostatic, van der Waals, and acid-base interactions. The detailed reckon of the interaction energy is explained in reference [Galindo-Gonzalez et al., 2005]. In Figure 8.18, V_{131}^{Tot} is shown as a function of the surface-to-surface distance for different pH's. At pH = 3 the potential energy barrier is high enough to prevent particle aggregation. This is due to the fact that the long-range electrostatic and short-range acid-base interactions counterbalance the LW attraction. Therefore, it is expected that the magnetite nanoparticles remain in suspension as individual entities. Furthermore, the

thermal energy prevents both the sedimentation of the particles (diameter ≈ 11 nm) and the agglomeration by magnetic dipole-dipole attraction, as usually occurs in ferrofluids when the LW attraction is surmounted by another repulsive force (either steric or electrostatic) [Odenbach, 2003].

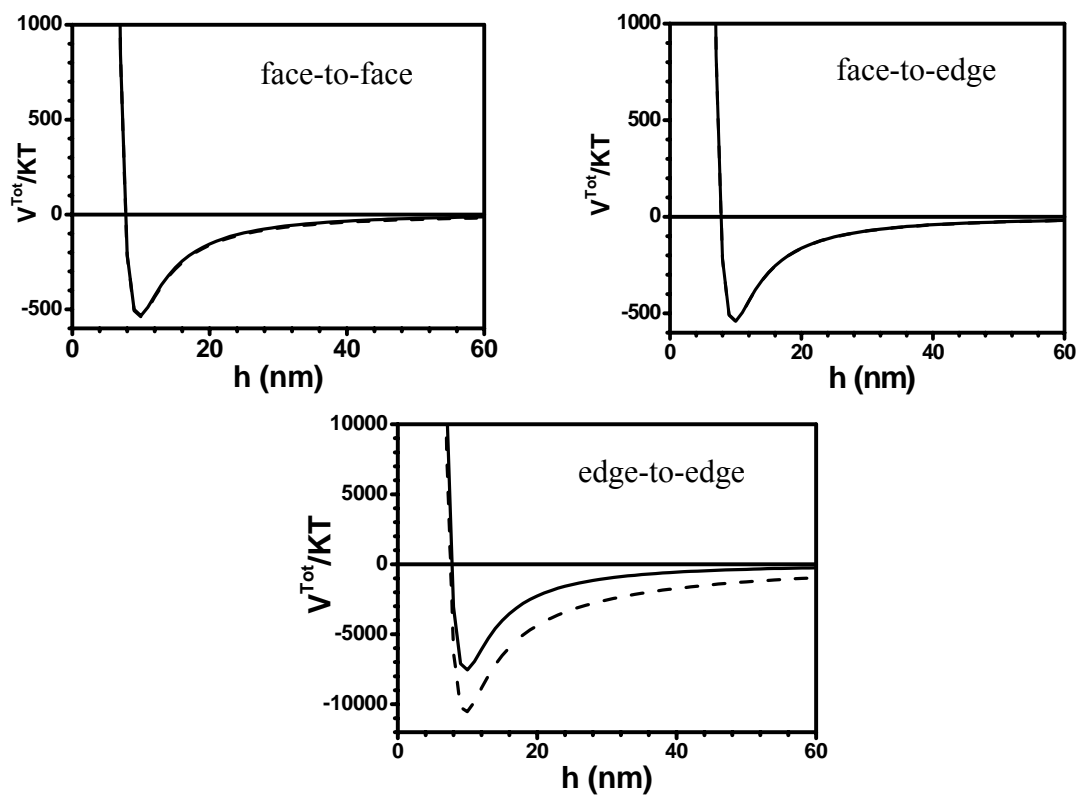


Figure 8.19. Total interaction energy, sum of electrostatic, van der Waals, acid-base (solid lines), and magnetic (dash lines) between magnetite-covered clay particles with $\phi_M/\phi_C = 1,4$, as a function of surface-to-surface distance, for the following relative orientations: face-to-face, face-to-edge, and edge-to-edge.

Returning to Figure 8.17, it can be observed that the addition of magnetite particles to the clay suspension provokes a higher sedimentation rate as the relative amount of magnetic particles increases. In general, two regions are observed in the sedimentation curves (this is more evident for a volume fraction ratio $\phi_M/\phi_C = 1,4$); an initial increase in the A/A_0 vs. time curve, followed by a region with a high (negative)

slope. If coagulation takes place in a dilute suspension, it is well known that the turbidity should increase with the time. Actually, this is observed in the first region of the curves in Figure 8.17 (especially for $\phi_M/\phi_C = 1.4$). This behaviour can be explained by means of the colloidal interactions that can favour the adhesion of clay-magnetite particles.

Three possible orientations exist between the clay-magnetite particles: edge-to-edge (E-E), face-to-edge (F-E), and face-to-face (F-F). In Figure 8.19 the total energy of interaction between the clay-magnetite particles ($\phi_M/\phi_C = 1.4$) as a function of the surface-surface separation is represented. At short distances between the particles (~ 10 nm), both the electrostatic and acid-base interactions are repulsive, while the van der Waals one is attractive. As observed in Figure 8.19, whatever the relative orientation between the particles, a potential well exists for $h \approx 10$ nm that favors the aggregation in the suspension. Due to the larger surface area and the lower axis length, the most favorable aggregation process corresponds to the face-to-face orientation. The aggregation between the clay-magnetite compound particles explains the initial increase of the curves. The relatively high density of the generated magnetite-covered clay aggregates and the rupture of the internal structure of the preexisting clay gel, explains the decrease of the absorbance and the higher sedimentation rates observed in Figure 8.17 as the magnetite content is increased.

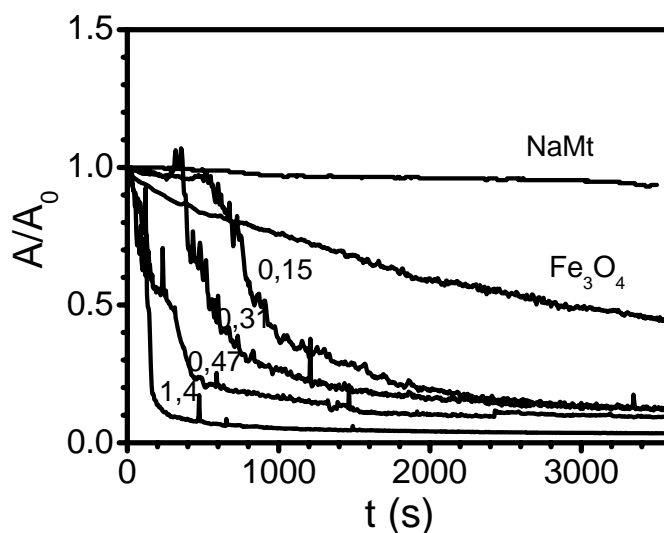


Figure 8.20. Optical absorbance (expressed as A/A_0 ; A_0 is the initial absorbance) of clay (NaMt), magnetite, and clay/magnetite suspensions as a function of time, at the indicated magnetite/clay volume fraction ratio. Ionic strength: 2×10^{-3} M NaNO_3 and $\text{pH} = 3$. A magnetic field ($B = 15$ mT) is applied

The sedimentation behavior of the clay or magnetite particles and their mixtures in the presence of a vertical magnetic field ($B = 15$ mT) is represented in Figure 8.20. As expected, when a magnetic field is applied, the absorbance for nanometric magnetite suspensions decreases with time. A possible explanation is the following: firstly the magnetic moment of the particles is oriented in the magnetic field direction, then, they aggregate, and finally, migrate under the action of the gravitational force. On the other hand, binary mixtures sediment faster than individual magnetite particles (cf. Figure 8.17). At short times, some sharp absorbance peaks are observed, which can be ascribed to fast hetero-coagulation between clay and magnetite particles. Sharp peaks occurring at large time scales are ascribed to visible large flocculi passing through the light beam.

A better understanding of the sedimentation behavior of magnetite-clay mixtures at $\text{pH} = 3$ could be obtained from potential energy calculations in the presence of the

magnetic field. For this reason, the DLVO theory is extended to include magnetic interactions between aggregates [Galindo-Gonzalez *et al.*, 2005].

Figure 8.19 shows the total energy of interaction between magnetite covered clay particles with $\phi_M/\phi_C = 1.4$ as a function of the surface-to-surface distance, h , for the three possible orientations, adding the magnetic interaction to the EL, LW and AB contributions (dashed lines). In the case of the face-to-edge and edge-to-edge orientation, the magnetic interaction is much lower than the sum of the other contributions. Thus, the total interaction energy does not change with the addition of the magnetic one. However, in the face-to-face orientation, the attractive magnetic interaction is comparable to the others. Hence, the total interaction becomes more attractive and the aggregation between particles in this orientation is more probable when an external magnetic field is applied. This produces larger clay-magnetite aggregates, and for this reason the sedimentation rate increases.

8.2.2. Stability of concentrated suspensions

In order to study the sedimentation in the concentrated suspensions employed in the present work, it was necessary to develop a new experimental method suitable for detecting slight changes in the particle concentration in opaque magnetorheological suspensions. The sedimentation measurements were performed in a experimental device based on the temporal variation of the inductance of a sensing coil that surrounds the upper part of the test tube (diameter 1.5 cm, height 7.5 cm, sample volume 10 cm³) filled with the magnetic samples. The sensing coil, L_1 , was associated with a capacitor, C_1 , in a parallel LC circuit. This LC circuit was connected to an oscillating circuit as schematized in Figure 8.21, which produces a square wave signal (amplitude 2.5 V) at a frequency equal to the resonant frequency of the parallel L_1C_1 . Such frequency is measured in a multimeter (Keithley 2700, USA) and from this the inductance of the

sensed region and, eventually (upon calibration) the concentration of magnetic particles in it, can be obtained.

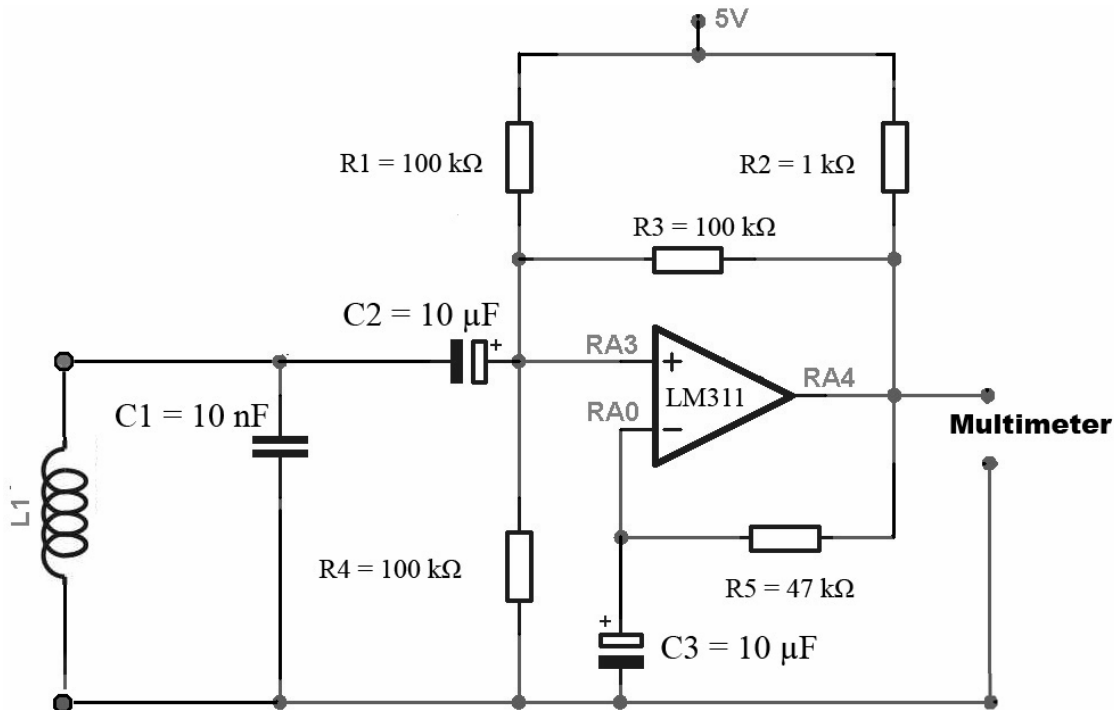


Figure 8.21. Electronic circuit employed for measuring the sedimentation rate in magnetite-covered clay suspensions.

Recall that the resonance frequency of a parallel LC circuit is given by:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (8.1)$$

where C is the capacitance and L the inductance of the coil. This depends on the relative permeability of the sample surrounded by the coil, which in turn is a function of the particle volume fraction, according to the Maxwell-Garnett theory for spheroids [Garnett, 1904]. Considering that the magnetic properties of each suspension are different and in order to be able to compare the experimental results, the comparison between different systems is best performed in terms of the relative frequency for time t , defined as the ratio between the frequency for zero time and the frequency at the specified time. Then, the relationship between the relative frequency and the volume

fraction of particles in the region surrounded by the sensing coil is given by [Galindo-Gonzalez et al., 2007]:

$$f_r(t) = \left(\frac{1 + \frac{\phi\beta}{1 - \phi N\beta}}{1 + \frac{\phi_0\beta}{1 - \phi_0 N\beta}} \right)^{1/2} \quad (8.2)$$

where ϕ is the volume fraction of the suspension for time t , ϕ_0 is the initial ($t = 0$) volume fraction, N is the demagnetizing factor [Garnett, 1904, Osborn, 1945; Galindo-Gonzalez et al., 2007] and β is the magnetic contrast factor [Galindo-Gonzalez et al., 2007].

The sensing coil, L_1 , suitable for monitoring the settling process in the clay-magnetite suspensions studied in the present work had the following characteristics: number of turns $n = 75$; diameter of the copper wire 0.2 mm; coil height $l = 0.5$ cm; coil diameter $D = 1$ cm. The resonant frequency obtained in this device was around 500 kHz and, as mentioned, its exact value depends on the volume fraction of magnetic particles located in the region surrounded by the sensing coil L_1 .

Six concentrated magnetite-covered clay suspensions with variable magnetite/clay volume fraction ratio, pH = 3, and constant ionic strength, were prepared (see Table 8.1). The experimental results of the time evolution of the clay-magnetite volume fraction in the different suspensions are represented in Figure 8.22. As observed, only a weak decrease of the particle volume fraction was detected within the measurement time (10 hours). A better picture of the settling behavior of the suspensions can be obtained if the volume fraction is normalized to its initial value (ϕ_0). In Figure 8.23 ϕ/ϕ_0 is plotted as a function of time, showing that in the worst case (sample I) the volume fraction was only reduced by approximately 10 % during ten hours, while samples V and VI do not suffer any significant sedimentation. Therefore, a

magnetic fluid constituted by this kind of composite particles would not suffer from the excessively fast phase separation that usually makes difficult many of the technological applications of these field-responsive materials [Charles and Odenbach, 2002; Bossis *et al.*, 2002].

	Series 1			Series 2		
Sample	I	II	III	IV	V	VI
ϕ_C	0.01			0.03		
ϕ_M / ϕ_C	0.33	1	3	0.33	1	3

Table 8.1. Composition of the magnetite-covered clay suspensions. ϕ_C : volume fraction of NaMt particles; ϕ_M / ϕ_C : magnetite to clay volume fraction ratio.

The main features observed in Figures 8.22-8.23 are:

- (i) the sedimentation rate decreases as the solids volume fraction ($\phi = \phi_C + \phi_M$) in the suspensions increases, i.e. $|d(\phi/\phi_0)/dt|$ decreases in the order from sample I to VI (except in the case of samples III-IV);
- (ii) for suspensions with the same clay volume fraction, the sedimentation is slower as the magnetite volume fraction increases in the order from I to III ($\phi_C = 1$) and from IV to VI ($\phi_C = 3$);
- (iii) in samples III and IV, which contains the same solids fraction ($\phi = 4$), the sedimentation is very similar, but it is slightly faster in the sample that possesses the lower magnetite content (sample IV).

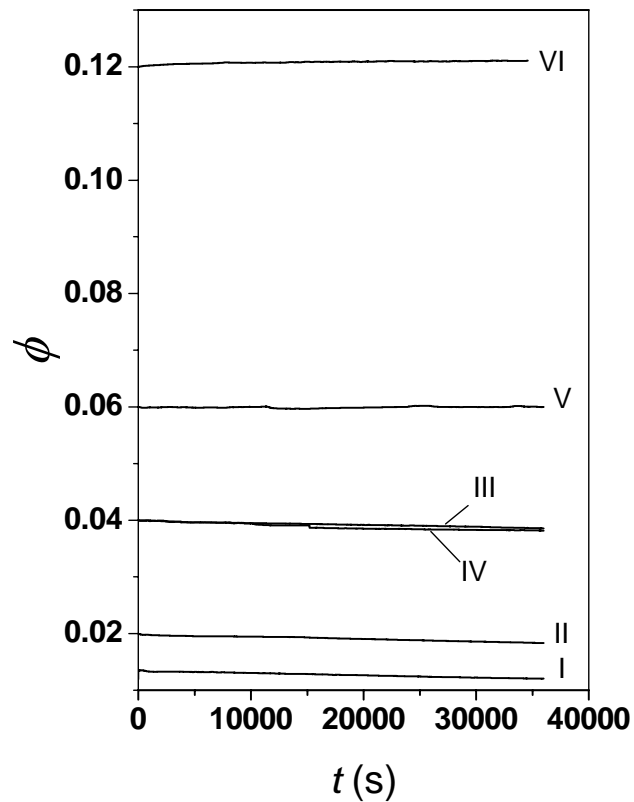


Figure 8.22. Volume fraction of the magnetite-covered clay particles as a function of time, measured in the sedimentation experiments for samples I to VI.

At first sight, the points (ii) and (iii) above seem to be counterintuitive, as one would expect that an increase in the magnetite layer thickness should imply a faster sedimentation rate because of the increase in the average density of the particles. Therefore, a deeper analysis of the internal structure of the suspensions is needed to understand the trends observed in the sedimentation experiments.

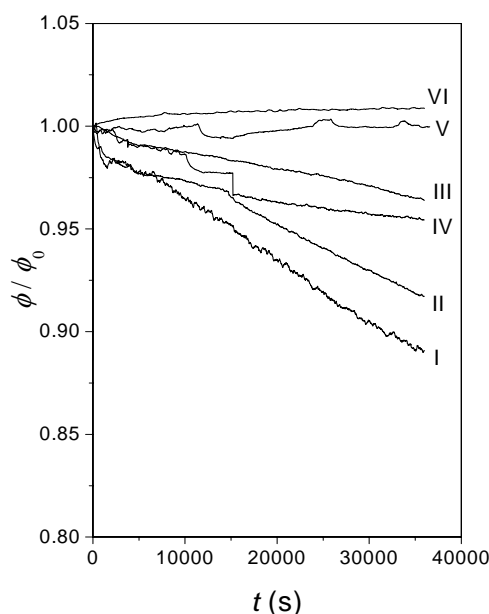


Figure 8.23. Normalized volume fraction (ϕ_0 is the volume fraction at zero time) of the indicated clay-magnetite suspensions as a function of time.

The total energy of interaction for the three orientations between particles is shown in Figure 8.24 for volume fraction ratios, ϕ_M/ϕ_C , of 0.33, 1, and 3. Though the strong repulsive values of the AB and EL interactions impose a potential barrier for very short surface-to-surface distances ($h < 7$ nm), the intense long range LW interaction allows a deep potential well at $h \approx 10$ nm. From data in Figure 8.24 it is apparent that the face-face aggregation is most favored for particles with $\phi_M/\phi_C = 1$ (samples II-V), followed by particles with $\phi_M/\phi_C = 0.33$ (samples I-IV), and finally by $\phi_M/\phi_C = 3$ (samples III-VI) because in the potential well: $|V_{F-F}^{Tot}|_{II-V} > |V_{F-F}^{Tot}|_{I-IV} >> |V_{F-F}^{Tot}|_{III-VI}$.

The trends in $|V_{F-F}^{Tot}|$ only explains the observed sedimentation rate increments (see Figure 8.12) in the pairs of samples I - III, and IV - VI in each series of suspensions with the same clay content. Nevertheless, the calculated V^{TOT} values are actually correct

for interactions between two particles and, in consequence, strictly meaningful for dilute suspensions for which it is reasonable to assume that the sedimentation is governed by the aggregation between particles.

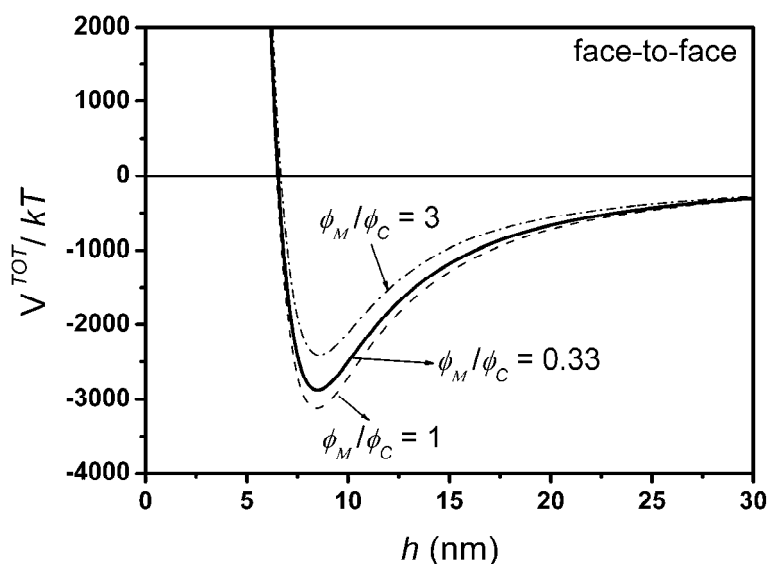


Figure 8.24 Total energy of interaction between magnetite-covered clay particles oriented face-to-face as a function of the surface-to-surface distance for particles with the indicated magnetite/clay volume fraction ratio.

In concentrated suspensions, the total concentration of the system must have also a significant influence in hindering the gravitational settling of the aggregates, because of the possible formation of large flocculi that span over the entire volume of the suspensions. This phenomenon would explain the slower sedimentation rate observed in the first series of samples ($\phi_C = 1$) in comparison with those in the second series ($\phi_C = 3$). The faster sedimentation rate in sample I compared with that observed in sample II -and the similar behavior between samples IV and V- can be explained considering that the sedimentation is less hindered in the first sample of each series due to the lower solid concentration of the suspensions. This hypothesis can be confirmed if we compare

the sedimentation rate between two samples with the same total solids content: samples III and IV ($\phi = 4$). In effect, the sedimentation rate in sample IV is faster than that observed in sample III, which matches with the tendency predicted. Therefore, in concentrated systems, only when the suspensions contain the same total solids content are the predictions of the potential energy diagrams applicable.

8.5. STUDY OF THE MAGNETORHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF THE SUSPENSIONS

The rheological measurements were performed in a controlled rate magnetorheometer (MCR 300, Paar Physica, Germany) with parallel-plate geometry (diameter 20 mm; gap 0.35 mm) at least 24 h after the preparation of the suspensions.

The samples used for the study of the rheological properties of the system were suspensions with a clay volume fraction $\phi_C = 3$ and a magnetite to clay volume fraction ratio $\phi_M/\phi_C = 3$. In order to analyse the rheological properties of the suspension two kinds of measurements were performed:

- (i) Steady-state regime measurements: the samples were subjected to a shear rate ramp between 10^{-4} and 1000 s^{-1} and the corresponding shear stress was recorded as a function of the shear rate. This kind of plot is called rheogram.
- (ii) Dynamic rheological experiments: A ramp of sinusoidal stress with constant frequency and variable amplitude between 0.1 and 100 Pa was applied and the storage modulus, G' , was obtained as a function of the stress amplitude.

In order to ensure the reproducibility of the experiments in both sets of measurements, before the application of the shear ramp, a pre-shear in the post-yield regime was applied during 20 s, followed by an equilibrium time of 60 s. The magnetic

field was introduced at the end of the pre-shear step and was maintained along the whole equilibrium time and sweeps.

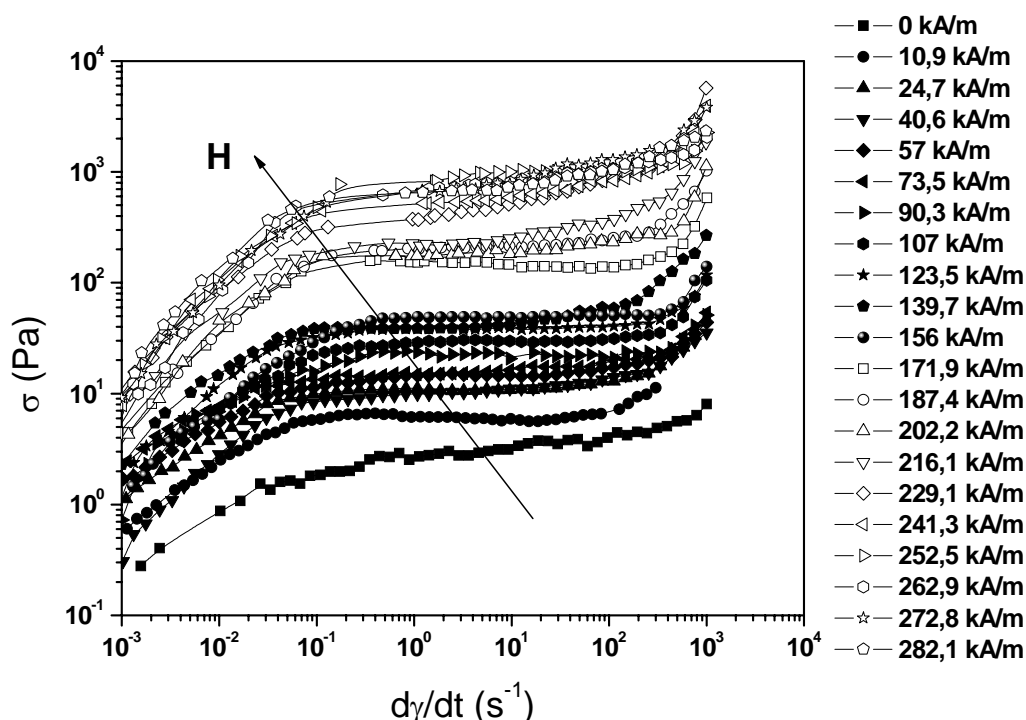


Figure 8.25. Rheograms of the suspension for the different magnetic fields applied. The strengths of the magnetic field corresponding to each curve are shown in the legend

Figure 8.25 shows the rheograms obtained for different external magnetic fields. The shape of the curves indicates that the suspensions show a plastic behaviour, not apparent in the absence of the external magnetic field, when the suspensions behave almost like Newtonian fluids. In reality, a small yield stress (minimum value of the stress that provokes the suspension flows) due to the aggregation of the magnetite covered clay particles can be observed even in the absence of external magnetic field.

The plastic behaviour of the suspension is magnified as the applied magnetic field is raised; this means that our systems exhibit a significant magnetorheological effect. In order to quantify this effect, the yield stress is represented as a function of the time in Figure 8.26.

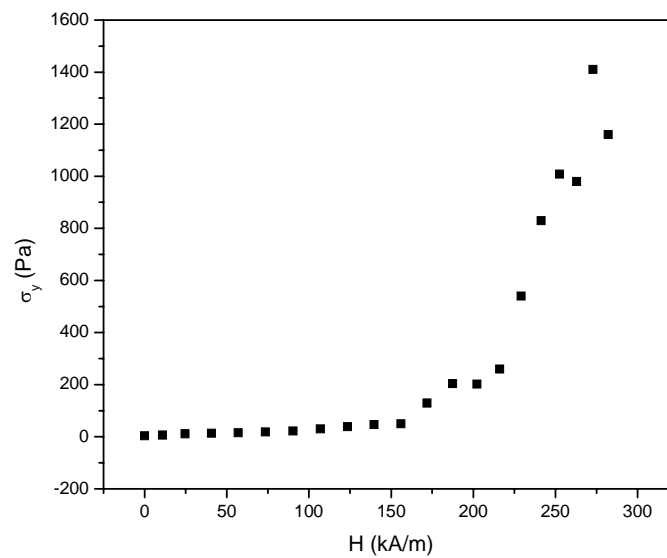


Figure 8.26. Static Yield stresses of the suspensions as a function of the applied magnetic field.

The increase in the yield stress with the external field is clearly observed in Figure 8.26. However, two different tendencies show up in the plot. For $H < 150-200$ kA/m there is a low raise of the yield stress whereas above this value the increase becomes sharper. This change in the behaviour of the shear stress as a function of the magnetic field implies a different structure-forming mechanism is active when the magnetic field is increased above 150-200 kA/m.

This aggregation is a consequence of the magnetic attraction between the particles. This interaction between magnetite-covered clay particles, V^{MAG} , as a function of the magnetic field, calculated as explained in Galindo-Gonzalez et al (2007) is represented in Figure 8.27 for a surface-to-surface distance $h = 10$ nm and for the three

possible orientations between particles. It is apparent that the magnetic interaction is strongly anisotropic, the face-to-face orientation being the most favored. The magnetic interaction in the face-to-face orientation becomes stronger than that corresponding to the other orientations as the external magnetic field is increased.

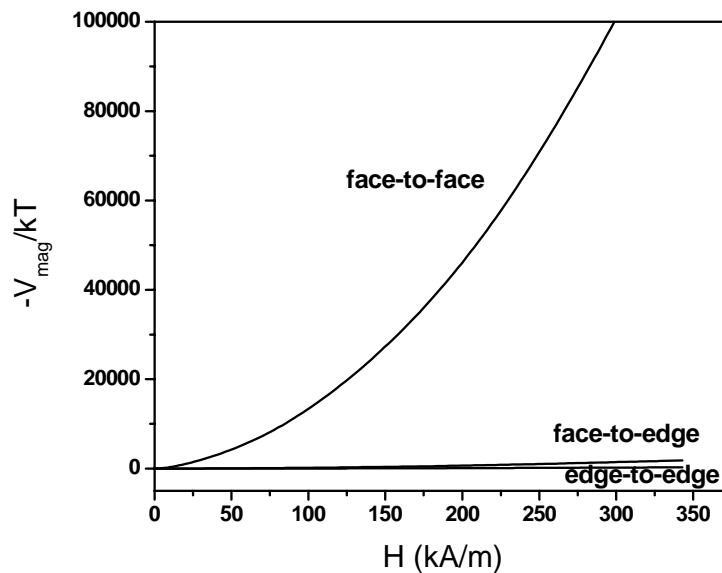


Figure 8.27. Magnetic interaction energy between the magnetite-clay composed particles ($\phi_M/\phi_C = 3$) as a function of the external magnetic field for the three possible orientation between particles

The increase in the magnetic interaction provokes that the structure associated to the particle aggregates becomes stiffer, and for this reason the yield stress of the suspension is higher when the external field is increased: the larger the external magnetic field, the higher the shear stress necessary to break the structure and start the suspension flow.

Nevertheless, in order to explain the change in the behaviour observed in the yield stress above $H = 150-200$ kA/m, the analysis of the total interaction energy between particles is required. In Figure 8.28 the ratio between the sum of the total

interaction energy (the joint contributions of LW, EL, AB, and magnetic forces) for face-to-edge and edge-to-edge orientation relative to the total interaction energy for face-to-face orientation is represented as a function of the external magnetic field.

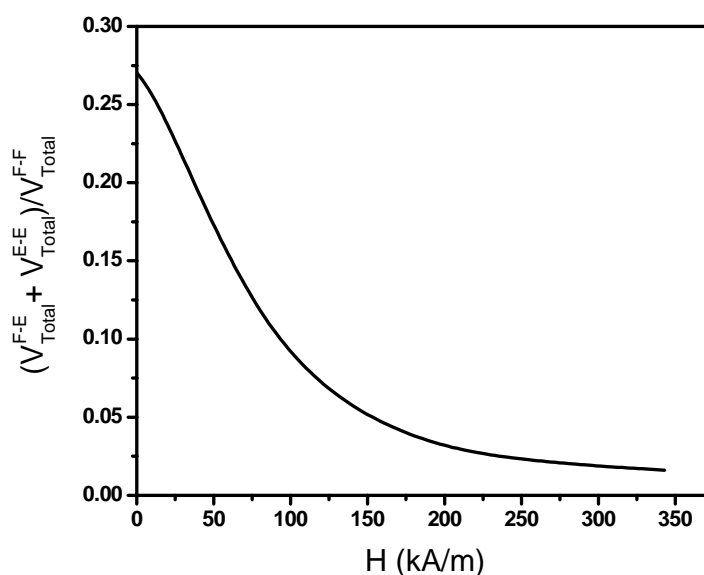


Figure 8.28. Ratio between the sum of the face-to-edge and edge-to-edge interaction energy and the face-to-face interaction energy as a function of the external magnetic field.

In absence of the magnetic field the interaction energy of the face-to-edge and edge-to-edge orientation represents almost 25% of the interaction energy of the face-to-face orientation. As the magnetic field is increased this percentage becomes lower and around 150-200 kA/m it is below 5% and tends asymptotically to zero. So, when the magnetic field is not applied the contribution of face-to-face and face-to-edge interactions is lower than the face-to-face one but it cannot be neglected. The aggregates between particles in face-to-face orientation should represent the major fraction of aggregates, but some face-to-edge and edge-to-edge complexes must remain in the suspension. Hence, the structure of the particles between the plates of the rheometer can be considered as an ill-defined network that is stiffer the larger the magnetic field. However, when the latter reaches a value of 150-200 kA/m, the face-to-face interaction

is the preferred one, and the face-to-edge and edge-to-edge interactions become negligible. In such conditions, the structure can be imagined as a set of stacked planes (or oblate spheroids) attached to the plates of the rheometer. This structure is stronger than the former arrangement and for this reason the increase in the yield stress with the magnetic field is more pronounced.

The dependence between the yield stress and the magnetic field strength can be determined considering the standard chain model proposed by Bossis et al. (2002). This model regards the magnetic particles as spherical and assumes that the dominant forces under shear are the hydrodynamic and magnetic ones. The permeability of the particles is the key parameter of the model, and depending on its value, one can distinguish between two cases. The first one corresponds to particles of high permeability: $\alpha = \mu_p/\mu_f \gg 1$, μ_p and μ_f being the magnetic permeabilities of the particles and the fluid carrier, respectively. In this case, the model for the structure is based on a cubic network of infinite chains of particles aligned in the field direction. When the material is strained, the chains are supposed to deform affinely with the strain; in other words the motion of the particles takes place only along the velocity lines. The following relationship between the yield stress and the magnetic field strength is derived [Bossis et al. 2002]:

$$\sigma_y = 2.31\phi\mu_0 M_s^{1/2} H^{3/2} \quad (8.3)$$

Hence, the model predicts a linear dependence with the particle volume fraction, ϕ , and a field dependence given by a power law $\sigma_y \sim H^{3/2}$.

The second case corresponds to particles with low permeability: $\alpha = \mu_p/\mu_f < 5$. The aggregates formed in the presence of the field are either cylinders or stripes of internal volume fraction ϕ_a . The yield stress is given by:

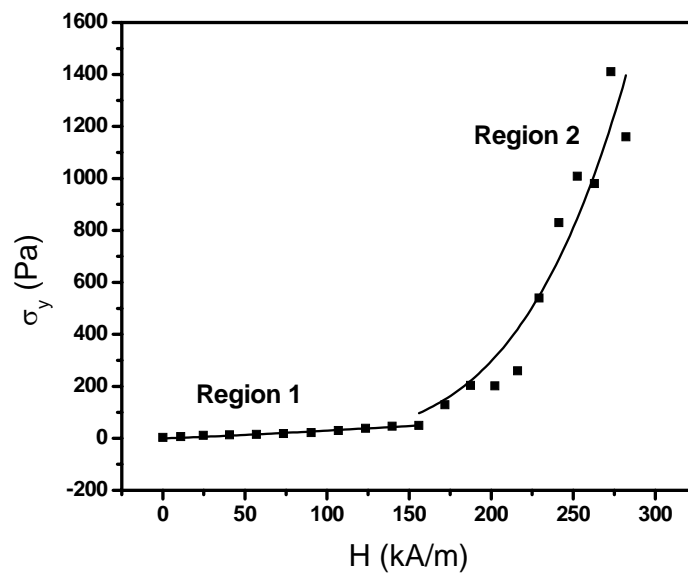
$$\frac{\sigma_y}{\mu_0 \mu_f H^2} = \frac{3\sqrt{3}}{16} (\mu_s^*)^2 \frac{\varphi(1-\varphi)}{C_S + \mu_s^*(1-\varphi)} \quad (8.4)$$

where $\mu_s^* = (\mu_s/\mu_f) - 1$ is the permeability inside the aggregates; the volume fraction $\varphi = \phi/\phi_a$ represents the fraction of space occupied by the aggregates; $C_S = 1$ if the particles are gathered into stripes and $C_S = 2$ if they form cylinders. Therefore, for a given suspension, the yield stress scales with H^2 .

In the suspensions of magnetite-covered clay particles, $\alpha \leq 5$ and, in principle, a scaling $\sigma_y \sim H^n$ with $n \approx 2$ could be expected if the main assumptions of the model are accomplished. In order to check for this hypothesis, the two separate regions in Figure 8.26 can be fitted to power laws of the type:

$$\sigma_y = aH^n \quad (8.5)$$

The fitting curves and values of the fitting parameters (a, n) are shown in Figure 8.29. The values of n do not agree in either case considered with those predicted by the model. This discrepancy can be explained if one considers that magnetite-covered units are far from spherical in shape. In spite of that, the results clearly show the great difference between the values of n corresponding to both regions. Taking into account that the value of the exponent in the power law is related to the particle structure formed in the suspension between the plates of the rheometer, this difference supports the hypothesis of the existence of two completely different structures in the clay-magnetite compound particles in suspension when the magnetic field is below or above 150-200 kA/m.



	a	n	r^2
Region 1	$0,14 \pm 0,08$	$1,16 \pm 0,12$	$0,957$
Region 2	$(1 \pm 5) \times 10^{-8}$	$4,5 \pm 0,6$	$0,918$

Figure 8.29. Fitting curves of the two regions of the yield stress as a function of the external magnetic fields to the potential law $\sigma_y = aH^n$. The Table below displays the fitting parameters obtained for each region

With respect to the dynamic measurements, Figure 8.30 shows the storage modulus, G' , as a function of the amplitude of the sinusoidal stress for the applied magnetic fields.

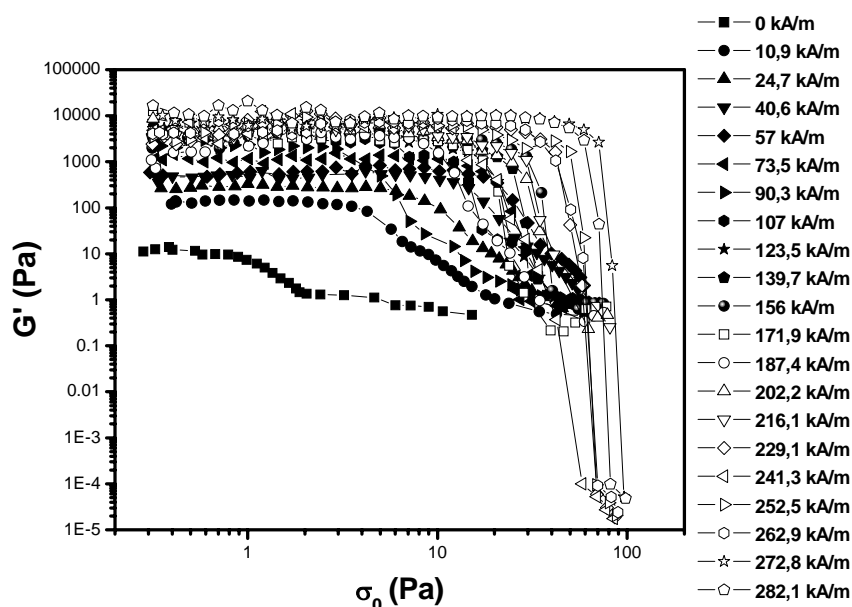


Figure 8.30. Storage modulus, G' , as a function of the amplitude of the sinusoidal stress for the suspension with $\phi_M/\phi_C = 3$. The different curves correspond to the different external magnetic field shown in the legend.

The trend of the curves is the same for the different fields: an initial plateau followed by a decreasing slope. Some of them show the beginning of a final plateau as well. The initial plateau determines the linear viscoelastic region (LVR) of the material and provides information about the elasticity of the suspension (the higher G' in this region, the more elastic the suspension, whereas a lower value of the elastic modulus will indicate a more viscous and less rigid system). The elasticity is in turn related to the structure of the particles in the suspension. Figure 8.30 shows that the LVR increases as the external magnetic field rises. Hence the suspension becomes more elastic with the increase of the magnetic field strength because of the increasingly stiffer structures formed by the particles.

As mentioned above, the plateau of each curve is followed by a sharp drop. The value of the amplitude of the stress from which G' starts to fall is called critical stress,

σ_c . The critical stress is related to the breaking of the three-dimensional structure formed by the aggregation of the particles and in the case of the curves shown in Figure 8.30 increases as the external magnetic field is raised. This is another confirmation of the validity of the assumption that the magnetic field strength provokes an increase in the mechanical strength of the structure.

In order to study these results in depth, the storage modulus (Figure 8.31.a) and the critical stress (Figure 8.31.b) are represented in Figure 8.31 as a function of the strength of the magnetic field. Note how both G' and σ_c increase with the magnetic field strength, although their trends of variation is not monotonous within the whole magnetic field strength range. The increase in both quantities is weaker when the magnetic field is lower than 150-200 kA/m than above this value.

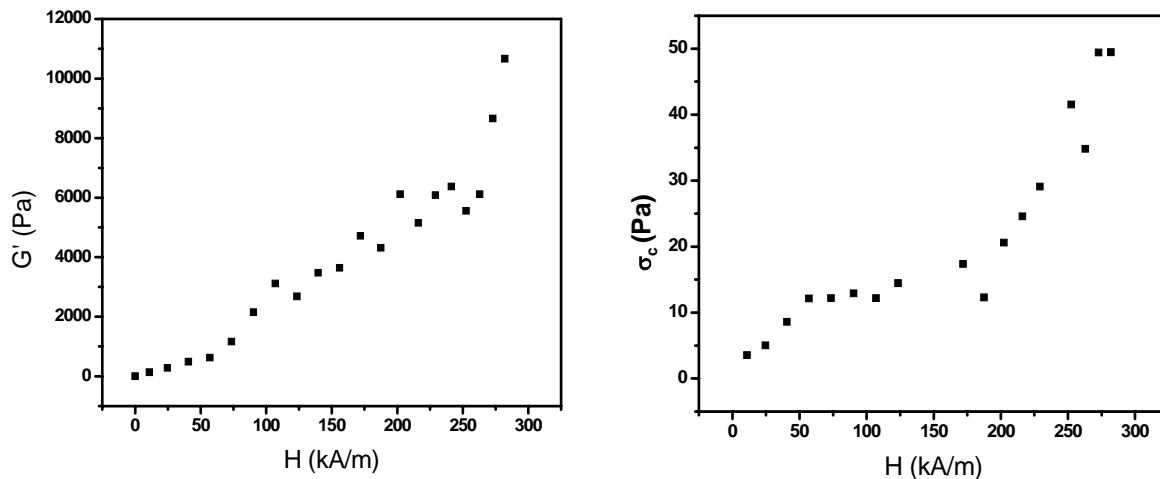


Figure 8.31 (a) Storage modulus G' in the LVR (plateau of the curves in Figure 8.30), and (b) critical stress σ_c (value of the amplitude of the stress from which G' starts to fall in Figure 8.30) as a function of the external magnetic field.

As a consequence, from the oscillatory measurements it can be concluded that a magnetic field strength in the range 150-200 kA/m separates two regions with clearly

differentiated mechanical properties: once this sort of critical field is reached, the field-induced structures become increasingly stronger, reaching a comparatively high mechanical strength. This confirms our conclusions based on the steady state rheograms.

8.6. CONCLUSIONS

Let us finally summarize our main results in a set of conclusions as follows:

- (i) In this Thesis our aim was the design and evaluation of a new type of MR fluid, based on composite particles obtained by coating montmorillonite platelets with nanoparticles of magnetite. The resulting suspensions were expected to display sufficient magnetorheological response while having a lower mass density than those used in standard MR fluids.
- (ii) The aggregation between clay and magnetite particles was made possible by contacting both types of materials at a pH such that *their surface charges are opposite in sign: this occurs at pH 3*, for instance, as the clay platelets are negative at all pH values, while magnetite has an isoelectric point in the vicinity of pH 6.5. *Zeta potential determinations* (based on electrophoretic mobility measurements) allowed an easy follow-up of the coating process.
- (iii) A careful investigation was carried out on the structure of the magnetite-covered units: in addition to conventional and ultra-high-tilt Transmission Electron Microscopy pictures, we used selected area electron diffraction to show that *it is very unlikely that a preferred orientation exists between magnetite nanoparticles and clay platelets*.
- (iv) Particularly interesting are, in our opinion, our data on *electron tomography*. These results indicate that *magnetite particles are adhered mainly to the faces* of montmorillonite platelets.
- (v) Electron *holography* was used to examine the local magnetic properties of magnetite assemblages around individual montmorillonite particles. It was

found that 30-40 nm is a rough estimate of the critical size threshold for superparamagnetic behavior in three-dimensional assemblages. Hence, most of the magnetite particles in the clay-magnetite composites *are likely superparamagnetic*.

- (vi) Magnetic susceptibility-temperature determinations show that the particles exhibit superparamagnetic behaviour and provide information about the *superparamagnetic blocking temperature* of the grains.
- (vii) The *colloidal stability* and *sedimentation* rates of the suspensions of compound particles containing different magnetite/clay weight ratios was investigated both for dilute and concentrated suspensions. In the former case, optical absorbance determinations allowed to observe that adding magnetite to the clay particles provokes an initial turbidity increase associated to *complex formation*, and later a decrease due to sedimentation.
- (viii) In the presence of an applied magnetic field, formation of field-induced structures in the magnetite-clay suspensions is detected as a *fast decrease of absorbance due to sedimentation of the large aggregates*.
- (ix) All the results agree well with predictions of the classical DLVO theory extended to account for both hydration and magnetic forces.
- (x) A similar study was possible for *concentrated suspensions* by using an induction method to detect changes (not observable by optical absorbance determinations) in the local concentration of magnetic particles (both magnetite alone and magnetite-clay composites).
- (xi) The *magnetorheological behavior* of the suspensions was analyzed both at steady state (shear stress vs. shear rate determinations) and in oscillatory mode (elastic and loss moduli as a function of the amplitude of the applied shear stress).
- (xii) It was found that the suspensions shift from *newtonian to plastic when the magnetic field is applied*. Interestingly, the field strength dependence of the

yield stress (σ_y) is not monotonous: σ_y increases with H much faster if the latter is above 150-200 kA/m (B in air: 0.2-2.5 mT). The analysis of the particle-particle interactions and of the geometry of the aggregates can help in elucidating the reasons for this behavior.

- (xiii) It is proposed that above that critical field, the *face-to-face orientation is the preferred one*. The resulting stacked planes of magnetic montmorillonite platelets conform a stiffer structure as compared to the edge-to-edge or edge-to-face ones.
- (xiv) This hypothesis is confirmed by dynamic measurements: both the elastic modulus and the critical stress (onset of non-linear viscoelastic behaviour) show a sharp increase above the same critical magnetic field.

BIBLIOGRAFÍA

- Adamson A.W. “*Physical Chemistry of surfaces*”. John Wiley and Sons, New York, 1982.
- Alexiou Ch., Schmid R., Jurgons R., Bergemann Ch., Parak F.G., Arnold W. En “*Ferrofluids*”, Odenbach S. Ed. Springer, Berlin, 2002; p. 233.
- Anderson R.A., Martín J.E. *Am. J. Phys.* **70**, 11 (2002).
- Arias J.L., Gallardo V., Gómez-Lopera S.A., Delgado A.V. *J. Biomed. Nanotech*; **1**, 214 (2005).
- Arruebo M., Fernandez-Pacheco R., Ibarra M.R., Santamaria J. *Nano Today* **2**, 22 (2007).
- Ashcroft N.W., Mermin, N.D. “*Solid State Physics*”; Saunders College, Philadelphia, 1976.
- Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K. En “*An introduction to Rheology*”, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- Bossis G, Volkova O, Lacis S, Meunier A. En “*Ferrofluids*”, Odenbach S. Ed. Springer: Berlin, 2002; p. 202.
- Bothoriz R.M. “*Ferromagnetism*”, van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1968.
- Borchardt, G.A. En “*Minerals in soil Environments*”, Dixon J.B. y Weed S.B Eds. Soil Science Society of America, Madison WI.,1977.
- Chang S.H., Ryan M.E., Gupta R.K. *Rheological Acta* **32**, 263 (1993).
- Charles S.W. En “*Ferrofluids*”, Odenbach S. Ed. Springer, Berlin, 2002; p. 2.
- Chin B.D., Park J.H., Kwon M.H., Park O.O. *Rheol. Acta*, **40**, 211 (2001).
- de Vicente J., Delgado A.V., Plaza R.C., Durán J.D.G., González-Caballero F. *Langmuir* **16**, 7954 (2000).
- Delgado A.V., Arroyo F.J. En “*Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*”, A.V.Delgado, Ed., Marcel Dekker, New York, cap 1, 2002.
- Donselaar L., Philipse A.P., Suurmond J. *Langmuir*, **13**, 6018 (1997).
- Donselaar L.N., Philipse A.P. *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 14 (1999).

- Dunin-Borkowski R.E., McCartney M.R., Smith, D.J. En “*Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*” H.S. Nalwa, Ed. American Scientific Publishers. (2004), p.41.
- Dunlop D. J., Özdemir Ö. “*Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*”. Cambridge University Press. 573 p. (1997).
- Durán J.D.G., Arias J.L., Gallardo V., Delgado A.V. J. Pharm. Sci. En prensa (2008).
- Duran J.D.G., Gonzalez-Caballero F., Delgado A.V., Iglesias G.R., Lopez-Lopez M.T., Jiménez-Olivares M.L., Fernandez L., Insa J. Patente Española P20060235 (2006).
- Durán J.D.G., Iglesias G.R., Delgado A. V., González-Caballero F. Patente Española P200502282 (2005).
- Durán J.D.G., Iglesias G.R., Ruiz-Morón L.F., Insa J., Gonzalez-Caballero F. Tribology Trans. En prensa (2008).
- Durán J.D.G., Ontiveros A., Chibowski E., González-Caballero F., *J. Colloid Interface Sci.*, **214**, 53 (1999).
- Durán J.D.G., Ramos-Tejada M.M., Arroyo F.J., González-Caballero F. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 107 (2000).
- Feinberg J.M., Harrison R.J., Dunin-Borkowski R.E., Kasama T., Scott G.R., Renne P.R.. “*Journal of Geophysical Research - Solid Earth*”, **111**, doi:10.1029/2006JB004498 (2006).
- Fowkes F.M. *J. Physic. Chem.* **67**, 2538 (1963).
- Fowkes F.M. “*Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces*”, Vol. 2, K.L. Mittal Ed. Plenum, New York, 1983.
- Fowkes F.M., Riddle F.L., Pastore W.E., Weber A. *Colloids Surfaces*, **43**, 367 (1990).
- Frank J. “*Electron Tomography : Three-dimensional imaging with the Transmission Electron Microscope*”, Plenum Press, New York, 1992.
- Fripiat J., Chaussidon J., Jelli A. « *Chimie-Physique des Phénomènes de Surface* ». Masson el Cie., Paris, 1971.
- Galindo-Gonzalez C., De Vicente J., Ramos-Tejada M.M., López-López M.T., González-Caballero F., Durán J.D.G. *Langmuir*, **21**, 4410 (2005).
- Galindo-Gonzalez C., Iglesias G.R., Gonzalez-Caballero F., Duran J.D.G. *Colloids and Surface A:Physicochemical and engineering aspects*, **306**, 1 (2007).
- Garnett J.C.M., *Philos. Trans. R. Soc. London*, **203**, 385 (1904).
- Ginder J.M. “*Encyclopedia of Applied Physics*” **16**, 487 (1996).

- Ginder J.M., *MRS Bulletin*, **23**, 26 (1998).
- Gómez-Lopera S.A., Arias J.L., Gallardo V., Delgado A.V. *Langmuir*, **22**, 2816 (2006).
- González-Caballero F., Durán J.D.G. En: “*Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*” F. Nielloud, G. Marti-Mestres Eds. Marcel Dekker, New York, 2000, p.127.
- Good R.J. “*Contact Angle, Wettability and Adhesion*” K.L. Mittal VSP Ed. The Netherlands, 1993.
- Good R.J., Girifalco L.A., *J. Physic. Chem.* **64**, 561 (1960).
- Grahame D.C. *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
- Gregory J. *J. Colloid Interface Sci.* **83**, 138 (1981).
- Grim R.E. “*Clay Mineralogy*”, McGraw-Hill, N. York, 1968.
- Harrison R.J., Dunin-Borkowski R.E., Putnis A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **99**, 16556 (2002).
- Henry D.C. *Proc. Roy. Soc.* **A133**, 106 (1931).
- Hiemenz P.C., Rajagolapan R., “*Principles of Colloid and Surface Chemistry*”, Marcel Dekker Inc., New York, 1997.
- Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W. *J Chem. Soc. Faraday Trans.*, **62**, 1638, (1966).
- Howie A. *J. Microsc.* **117**, 11 (1979).
- Hunter, R.J. “*Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*”, Academic Press, Londres, 1981.
- Hunter R.J., *Foundations of Colloid Science*, Vol.1. Claredon Oxford, 1987.
- Hunter R.J. “*Foundations of Colloid Science*”, Oxford University Press: Oxford, 2001.
- Iglesias G.R., Ruiz-Morón L.F., Insa J., Delgado A.V. *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 475 (2007).
- Ishizuka K. *Ultramicroscopy* **52**, 7 (1993).
- Israelavichvili J. “*Intermolecular and Surface Forces*”, Academic Press, New York, 1992.
- Jiles D. “*Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*”, Chapman & Hill, London, 1991.
- Kasama T., Pósfai M., Chong R.K.K., Finlayson A.P., Buseck P.R., Frankel R.B., Dunin-Borkowski, R.E. *American Mineralogist* **91**, 1216 (2006).

- Klingenberg D.J. *J. Rheol.*, **37**, 199 (1993)
- Lichte H. *Ultramicroscopy* **38**, 12 (1991).
- López-López M.T., de Vicente J., Bossis G., González-Caballero F., Durán J.D.G. *J. Mater. Res.* **20**, 874 (2005)
- Lopez-Lopez M.T., Kuzhir P., Laxis S., Bossis G., Gonzalez-Caballero F., Duran J.D.G. *Journal Of Physics-Condensed Matter* **18**, S2803 (2006).
- López-López M.T., Durán J.D.G., Delgado A.V., González-Caballero F. *Croatica Chemical Acta*, **80**, 445 (2007).
- Luckham P.F., Rossi S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43 (1999).
- Lyklema J. “*Solid/Liquid Dispersions*” Tadros, Th F. Ed. Academic Press, Londres, 1987.
- Massart R. *IEEE Trans. Magnetics*, **17**, 1247 (1981).
- Martin J.E., Anderson R.A. *J. Chem. Phys.* **104**, 4814 (1996).
- Martin J.E., Odinek J. *J. Rheol.*, **39**, 995 (1995).
- Matijević E. En “*Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*”, Delgado, A.V. Ed. Marcel Dekker: New York, 2002, p. 199.
- Midgley M., Weyland M., Yates T.J.V., Arslan I., Dunin-Borkowski R.E., Thomas J.M. *J. Micros.*, **223** (3), 185 (2006).
- Myers D. *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*. VCH, 1991.
- Neumann A., Good R.J. *J. Colloid and Interface Sci.* **38**, 341 (1972).
- O’Brien R.W., White L.R. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **2** (74), 1607 (1978).
- Odenbach S. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*, **217**, 171 (2003).
- O’Handley R.O. “*Modern Magnetic Materials. Principles and Application*”, Wiley & Sons, New York, 2000.
- Ohtsubo M., Yoshimura A., Wada S.I., Young R.N. *Clays and clay minerals*, **39** (4), 347 (1991).
- Osborn J. A. *Physical Review E.*, **67**, 351 (1945).
- Overbeek J.Th.G. “*Colloid Science*” Kruyt, H. R. Ed. Vol I, Elsevier. Amsterdam.
- Pankhurst Q.A., Ucko D.H., Barquin L.F., Calderon R.G. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, **266** (1-2), 131 (2003).
- Park J.H., Chin B.D., Park O.O. *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 349 (2001).

- Phulé P.P. *MRS Bull.* **23**, 23 (1998).
- Phulé P.P., Ginder J.M. *MRS Bulletin* **23**, 19 (1998).
- Pugh R.J. En: “*Surface Chemistry in Advanced Ceramics Processing*”, R.J. Pugh, L. Bergström Eds. Marcel Dekker, New York, 1994, p.127.
- Ramos-Tejada M.M., de Vicente J., Ontiveros A., Durán J.D.G. *J. Rheology*, **45**, 1159 (2001).
- Rankin P.J., Horvath A.T., Klingenberg D.J. *Rheol. Acta*, **38**, 471 (1999).
- Regazzoni A. E., Matijević, E. *Corrosion*, **38**, 212 (1982).
- Rosensweig R.E., ”*Ferrohydrodynamics*”, Cambridge University Press. Cambridge, 1985.
- Sondi I., Pravdić V. En “*Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*” Delgado, A.V. Ed. Marcel Dekker: New York, 2002, p. 773.
- Skjeltorp A.T., *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2306 (1983).
- Stolojan V., Dunin-Borkowski R.E., Weyland M., Midgley P.A. 2001 proceedings of EMAG.
- Tombácz E., Csanaky C., Illés E. *Colloid Polym. Sci.* **279**, 484 (2001).
- van Olphen H.J. “*An Introduction to Clay Colloidal Chemistry*”. Wiley Interscience, New York, 1977.
- van Oss C.J. “*Interfacial Forces in Aqueous Media*”. Dekker, New York, 1994.
- Verma S., Joy P.A. *Journal of Applied Physics*, **98**, 124312 (2005).
- Viota J.L., de Vicente J., Durán J.D.G., Delgado A.V. *J. Colloid Interface Sci.* **284**, 527 (2005).
- Viota J.L., Duran J.D.G., Gonzalez-Caballero F., Delgado A.V. *J. Magn. Magn. Mater.* **314** (2), 80 (2007).
- Visser J. En “*Surface and Colloid Science*”, E. Matijević, Ed., Vol. 8, p.21. Wiley, New York, 1976.
- Volkova O. « *Étude de la rheologie de suspensions de particules magnetiques* » (Tesis Doctoral) Université de Nice, 1988.
- Volkova O., Bossis G., Guyot M., Bashtovoi V., Reks A. *J. Rheology*, **44**, 91 (2000).

- Weyland M., Yates T.J.V., Dunin-Borkowski R.E., Laffont L., Midgley P.A. *Scripta Materialia*, **55**, 29 (2006).

- Zubarev A.Y. *Colloid Journal*, **62**, 317 (2000).

