

FLUIDOS MAGNETORREOLÓGICOS EN MEDIO ACUOSO



TESIS DOCTORAL

JULIÁN LÓPEZ-VIOTA GALLARDO

Física de Interfases y Sistemas Coloidales

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Granada, 2006

D. Ángel V. Delgado Mora, y D. Juan de Dios García López-Durán, Catedrático y Profesor Titular, 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 MAGNETORREOLÓGICOS EN MEDIO ACUOSO

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, así como durante sus estancias en el van 't Hoff Laboratorium voor Physiche en Colloid Chemie, por el Licenciado D. Julián López-Viota Gallardo, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Dr. Ángel V. Delgado Mora

Catedrático del Departamento
de Física Aplicada.
Universidad de Granada

Dr. Juan de Dios García López-Durán

Prof. Titular del Departamento
de Física Aplicada.
Universidad de Granada

El doctorando

Julián López-Viota Gallardo

*A mi madre, que me enseñó a leer.
A mi padre, que me enseñó a escribir.
A mis hermanas, Cristina y Marga.
Y Anastasia*

El presente trabajo de investigación ha sido elaborado gracias a la colaboración prestada por las personas que a continuación se mencionan. A todos ellos mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, a mis directores, los doctores Ángel Vicente Delgado Mora y Juan de Dios García López-Durán, por su continua ayuda, su apoyo constante, por su confianza en mí desde el primer momento, por su sabio consejo. Ha sido para mí un verdadero placer haber podido compartir todo este tiempo bajo vuestra tutela. Por todo ello y más, quiero expresaros mi más sincera gratitud.

Al Prof. Dr. Fernando González-Caballero, con quién desde hace tanto tiempo mantengo una absoluta confianza, por su inestimable ejemplo y predisposición a lo largo de estos años.

A todos los profesores y compañeros del departamento de Física Aplicada, en especial al Prof. Dr. Gerardo Pardo, por sus constantes y acertados consejos.

A mis compañeros de grupo, los doctores Mari Carmen, Paco, Alfonso, Marisa, Maen, Jose Luis, Salvador, Juan, Modesto, María del Mar, Juan, Lidija y muy especialmente a mi buen amigo Manuel. Gracias a todos por vuestro apoyo incesante. Y como no, a los que están en puertas de serlo, Guillermo, Stefan, Raúl, Ana, Antonio, y en especial a mis niñas, Margarita, Cecilia, y Silvia, por que es un placer trabajar con vosotras, gracias por los ánimos proporcionados en esas días en los que las cosas no salen. Por todo ello y más, gracias.

A todo el Laboratorio van 't Hoff, por su buena predisposición, por su calidad humana, y por hacerme sentir casi como en casa. Al Prof. Dr. Albert Philipse, por haberme permitido realizarme como investigador en Holanda. Al Dr. Mircea Raşa, por todo lo que he aprendido de él, gracias La Roca. A María, Mark, Dirk, Nikoleta y Dominique, bedant. Андрей, Спацибо .Y muy especialmente a Laura y Stefano, per che la parentela non se avere sempre in la sangue, per avere habito il privileggio di avere come famiglia, peri il fratello che nunca ho avevo, ma e trovato, per tutto ce me ai insegnato, per tutti ce habiamo divertiti insieme, dentro e fuori, grazie mille ministro.

Por último, quiero agradecer todo el apoyo mostrado por mi familia, mis seres más queridos, Julián, Visi, Cristina, Margarita, Anastasia, Javi, y Chema, por su amor desinteresado, por su ayuda constante, por su apoyo en todo momento. Sin lugar a dudas, este trabajo no habría sido posible sin su ayuda.

Спасибо за твою поддер жку, за твоё терпение, моя девочка эту работу я тебе посвящаю я люблю тебя, Настя

TOMA Y LEE

SAN AGUSTÍN

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Los fluidos magnetorreológicos: Generalidades.	7
1.2. Justificación y Objetivos.	13
1.3. Plan de Trabajo.	15

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS.

2.1. Propiedades eléctricas superficiales.	18
2.1.1. La doble capa eléctrica	18
2.1.2. Fenómenos electrocinéticos. Potencial zeta	21
2.1.3. Electroforesis	22
2.2. Caracterización termodinámica de la interfase.	24
2.3. Caracterización magnética.	28
2.4. Energía total de interacción entre partículas.	30
2.5. Estabilidad en presencia de polímeros en el medio de dispersión	37
2.5.1. Estabilización estérica	38
2.5.2. Interacciones por depleción	40
2.5.3. Puenteo	41
2.5.4. Polielectrolitos	42
2.6. Efecto magnetorreológico: aspectos fundamentales.	43
2.6.1. Conceptos generales de reología	43
2.6.2. El efecto Magnetorreológico	46

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.

3.1. Materiales de uso general.	53
3.2. Síntesis de Magnetita.	54
3.2.1. Procedimiento	54
3.2.2. Aspectos físicos y químicos de la reacción de síntesis	56
3.3. Ferrofluidos.	58
3.4. Aerosil 300.	60
3.5. Polímeros Carbopol.	61
3.6. Electroforesis.	63
3.7. Determinación de las componentes de la tensión superficial.	63
3.8. Propiedades magnéticas.	65
3.9. Estabilidad: determinación experimental.	66
3.9.1. Suspensiones diluidas	66
3.9.2. Sistemas concentrados	67

3.10. Reología y magnetorreología de las suspensiones.	70
CAPÍTULO 4. FMR ESTABILIZACIÓN CON SÍLICE.	
4.1. Introducción.	76
4.2. Propiedades eléctricas superficiales.	76
4.2.1. Sobre el punto isoeléctrico de las partículas de magnetita	76
4.2.2. Electroforesis de Aerosil	80
4.3. Propiedades magnéticas.	80
4.4. Energía libre superficial.	81
4.5. Curvas de energía de interacción.	83
4.5.1. Cálculo de la energía de interacción entre las partículas coloidales	84
4.5.2. Curvas de energía de interacción	86
4.6. Determinación experimental de la estabilidad.	90
4.6.1. Introducción	90
4.6.2. Estabilidad de las suspensiones de magnetita. Efecto del pH.	91
4.6.3. Efecto del campo magnético.	91
4.6.4. Efecto de la adición de sílice: Aerosil 300.	93
4.7. Magnetorreología de las suspensiones en medio acuoso.	98
4.7.1. Viscosimetría	98
4.7.2. Oscilometría	100
4.8. Suspensiones de magnetita-sílice en medio no acuoso.	105
4.8.1. Introducción	105
4.8.2. Estudio de la estabilidad	106
4.8.3. Reología	108
CAPÍTULO 5. FMR ESTABILIZACIÓN CON POLÍMEROS CARBOPOL.	
5.1. Introducción.	114
5.2. Electroforesis de partículas recubiertas.	115
5.2.1. Aspectos teóricos	115
5.2.2. Bases de la teoría de Ohshima	117
5.3. Propiedades eléctricas superficiales de las partículas recubiertas de polímeros Carbopol.	123
5.3.1. Carbopol 941	123
5.3.2. Carbopol 934	128
5.4. Energía libre superficial.	134

5.5. Energía de interacción entre partículas recubiertas. Comparación entre los polímeros utilizados.	136
5.5.1. Energía de interacción entre partículas coloidales	137
5.5.2. Curvas de energía de interacción	140
5.6. Estabilidad de las suspensiones estabilizadas con polímeros. Determinación experimental.	143
5.6.1. Sedimentación en suspensiones magnetita/Carbopol 934	143
5.6.2. Sedimentación en suspensiones magnetita/Carbopol 941	148
5.6.3. ¿Cuál es el método de estabilización más efectivo?	153
5.7. Magnetorreología de las suspensiones estabilizadas con polímeros.	154
5.7.1. Reología en suspensiones magnetita/Carbopol 934	155
5.7.2. Reología en suspensiones magnetita/Carbopol 941	159
 CAPÍTULO 6. FMR BIMODALES.	
6.1. Introducción.	168
6.2. Materiales y métodos.	169
6.2.1. Preparación de las suspensiones	169
6.3. Caracterización magnética de las suspensiones.	169
6.3.1. Fracción de volumen total de partículas fija	169
6.3.2. Fracción de volumen total de partículas grandes fija	175
6.4. Estudio de la estabilidad de las suspensiones bimodales.	179
6.4.1. Determinación experimental	179
6.5. Magnetorreología de las suspensiones bimodales.	186
6.5.1. Series I y II: Fracción de volumen total de partículas constante	187
6.5.2. Serie III: Fracción de volumen constante de magnetita micrométrica	188
6.5.3. Efecto de la intensidad de campo magnético	189
 CAPÍTULO 7. SUMMARY IN ENGLISH.	197
 CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES.	
 CAPÍTULO 9. BIBLIOGRAFÍA.	

Índice.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Los fluidos magnetorreológicos. Generalidades.

En los últimos años, el desarrollo de los denominados materiales inteligentes ha experimentado un gran auge. Se trata de materiales caracterizados porque algunas de sus propiedades pueden modificarse en función del ambiente que les rodea o las características de un campo externo aplicado [Ginder, (1996); Phulé, (1998)]. Es el caso de sustancias que exhiben propiedades como: ferroelectricidad, piroelectricidad, magnetostricción, electro-croísmo, fotomagnetismo o fotocroísmo, entre otros. La mayoría de estos materiales tienden a utilizarse en estado sólido, o bien recubriendo en finas capas a un sustrato determinado. Existe además un conjunto de materiales inteligentes denominados *fluidos con respuesta a campos*. Este conjunto engloba a los fluidos magnetorreológicos (MR) [Bossis y cols., (2002); Ginder, (1996); Phulé, (1998)], los ferrofluidos (FF) [Charles, (2002);

Odenbach, (2003); Rosensweig, (1985)], los materiales electrorreológicos (ER) [Phulé, (1998)] y algunos tipos de geles poliméricos [Bossis y cols., (2002); Charles, (2002)]. La diferencia principal entre ellos y los, denominémosles, materiales inteligentes tradicionales, radica en el hecho de que por lo general son dispersiones o geles, en lugar de sólidos [Phulé, (1998)].

En efecto, en la mayoría de los casos, los fluidos con respuesta al campo son dispersiones de partículas en un medio líquido, cuyas propiedades reológicas pueden ser controladas con ayuda de un campo externo eléctrico o magnético. A pesar de que las aplicaciones de estos fluidos han atraído el interés comercial en los últimos años, hay constatación bibliográfica de que la idea de preparar fluidos que responden a los estímulos de un campo externo datan de al menos 150 años [Riordan y Hoddenson, (1997)].

De manera más decisiva, la preparación y aplicaciones de los fluidos con respuesta al campo surgieron a finales de 1940 cuando Winslow (1949) describió los primeros fluidos electrorreológicos, consistentes en dispersiones coloidales de partículas dieléctricas en un medio no conductor. Es característico que en presencia de un campo eléctrico externo, las suspensiones ER experimentan un incremento de su esfuerzo umbral de fluencia (o esfuerzo de cizalla mínimo para que el sistema comience a fluir). El mecanismo más aceptado para explicar la aparición o el aumento del esfuerzo umbral supone que el campo eléctrico (del orden de los kV/mm) induce un momento dipolar en las partículas dieléctricas, de modo que estas se alinean con el fin de minimizar la energía de interacción dipolo-dipolo. Por tanto, es necesario aplicar un esfuerzo de cizalla al sistema para romper la estructura generada entre las partículas. En los últimos años, el desarrollo de dispositivos ER no ha desembocado en aplicaciones tecnológicas comercialmente viables, principalmente por las siguientes razones: bajos esfuerzos umbrales (máximos de 10 kPa), dependencia del esfuerzo umbral con la temperatura, sensibilidad a las impurezas (las cuales pueden alterar los mecanismos de polarización) y la necesidad de dispositivos capaces de proporcionar altos voltajes (económicamente costosos).

Desde que en 1940 Rabinow descubriera el efecto magnetorreológico, el desarrollo de este tipo de sistemas no tardó en experimentar un gran auge hasta dos décadas después, debido a la inexistencia de métodos para sintetizar partículas coloidales magnéticas y al elevado precio de material magnético obtenido por trituración. En 1960 se comenzó a sintetizar una nueva clase de fluidos magnéticos denominados ferrofluidos [Papell, (1965)]. Se trata de dispersiones coloidales de partículas magnéticas ferri-o-ferromagnéticas de pequeño tamaño (~10 nm) [Bica y cols., (2002); Kim y cols., (2001); Massart, (1981)]. El comportamiento superparamagnético se manifiesta cuando el tamaño de las partículas se reduce a un tamaño muy pequeño, de modo que el material se convierte en monodominio. En la literatura aparece descrita la utilización de distintos tipos de tensioactivos o polímeros, capaces de adsorberse en la superficie de las partículas superparamagnéticas, dotándoles de estabilidad frente a procesos de agregación por la aparición de fuerzas de repulsión estérica entre las partículas [Rosensweig, (1985)]. Son fluidos con unas propiedades muy especiales que han encontrado diversas aplicaciones tecnológicas tales como: sistemas de sellado magnético [Ferrotec, (2006)], en procesos de separación controlada de materiales [Parsonage, (1988)], detección de dominios magnéticos en materiales sólidos [Wolfe y North, (1974)], pulido de lentes ópticas [Holton, (1993); Shimada y cols. (2002)], en sistemas de refrigeración de altavoces de gran potencia, tintas de impresora [Océ, (2006); Xerox, (2006)] y dispositivos magnetotérmicos (refrigeración de grandes transformadores) [Ferrotec, (2006)] y portadores magnéticos de fármacos [Alexiou y cols. (2004); Elaissari, (2003)].

Fluidos Magnetorreológicos.

Los llamados fluidos magnetorreológicos son el objetivo central de nuestra investigación, y los describiremos por ello con más detalle. Se trata de suspensiones coloidales compuestas por partículas ferro- o ferrimagnéticas con tamaños comprendidos entre 1 y 10 μm dispersas en medios líquidos polares o apolares. Como hemos mencionado anteriormente, fueron descritos por primera vez por

Rabinow en 1948 y en su preparación se han descrito distintos tipos de materiales, desde cerámicas a metales y sus aleaciones. Por su tamaño, las partículas son magnéticamente multidominio, por lo que exhiben bajos valores de coercitividad magnética. El material más comúnmente empleado en la preparación de los fluidos MR es el hierro puro derivado de la descomposición de compuestos de hierro carbonilo [Bossis, (2002)].

Los fluidos magnetorreológicos poseen viscosidades aparentes comprendidas entre 0.1 y 1 Pa·s para bajas velocidades de deformación, en ausencia de campo. Cuando se les aplica un campo magnético externo, experimentan un considerable incremento de su esfuerzo umbral. De modo similar al mecanismo ER, la aplicación de un campo magnético provoca que las partículas magnéticas se magneticen, comportándose como diminutos imanes. La energía de interacción magnética entre las partículas puede minimizarse si las partículas se alinean en la dirección del campo magnético. Es necesaria la aplicación de un esfuerzo mecánico para deformar estas estructuras formadas en el fluido magnetorreológico, lo que se manifiesta en la existencia del esfuerzo umbral que aumenta con la intensidad del campo magnético. Atendiendo a su composición, y a la densidad de flujo magnético, los fluidos MR pueden mostrar esfuerzos umbrales de hasta 100 kPa, tanto mayores cuanto mayor sea la imanación de saturación de las partículas magnéticas en suspensión. Sin embargo, el coste y la disponibilidad de estos materiales puede ser un factor limitante. Como ocurre para los fluidos ER, el efecto MR es reversible lo que favorece la incorporación de estos materiales en distintas aplicaciones tecnológicas, como veremos más adelante.

Aunque, como hemos mencionado, las partículas de hierro constituyen el componente sólido más comúnmente utilizado en la formulación de los fluidos MR, también se han utilizado con frecuencia ferritas de cobalto [Carlson y Weiss, (1995); de Vicente, (2002)], ferritas de manganeso-zinc, ferritas de níquel-zinc [Phulé y cols., (1997)] y magnetita [Viota y cols., (2005)] como posibles alternativas. Sea cual sea la fase sólida, es preferible que las partículas sean químicamente puras (menor número de defectos en los dominios magnéticos), con alta magnetización de

saturación (se pueden alcanzar mayores valores de esfuerzo umbral) y magnéticamente blandas (campos coercitivos próximos a cero dan lugar a la reversibilidad en el efecto magnetorreológico). De acuerdo con estos requisitos, las partículas de hierro son las más adecuadas. No es aconsejable la presencia de impurezas o de partículas abrasivas en el fluido MR, ya que pueden provocar fenómenos tribológicos indeseados en muchas de sus aplicaciones tecnológicas. El tamaño de las partículas es igualmente importante. Emplear partículas con tamaños superiores a 1 μm , genera altas respuestas MR, si bien se favorece igualmente la separación de fases por sedimentación, por lo que en la práctica no es conveniente superar tamaños de cómo mucho 5 μm .

La composición de la fase líquida juega también un papel muy relevante en las propiedades de los fluidos MR, más allá de su función como simple medio de suspensión de la fase magnéticamente activa. Se han utilizado aceites de silicona [Margida y cols. (1996); Phulé (1998)], aceites minerales sintéticos o semi-sintéticos [Ashour y cols., (1996)] o la combinación de estos con otros líquidos polares [Kormann y cols., (1995)]. También se han empleado líquidos portadores acuosos [de Vicente, (2002); Viota y cols., (2005)]. Al escoger la fase líquida, y dependiendo de la posible aplicación tecnológica en particular, es importante considerar su temperatura de ebullición, su presión de vapor a altas temperaturas y su temperatura de fusión. En la mayoría de los fluidos MR es deseable que la viscosidad en ausencia de campo magnético sea la menor posible para que el efecto MR sea lo más acusado. Por la misma razón, la variación de la viscosidad con la temperatura ha de ser lo menor posible, especialmente cuando los FMR se destinan a aplicaciones en las que la temperatura de trabajo varía en un amplio intervalo, como ocurre en lubricantes para amortiguadores.

Con el fin de mejorar las prestaciones de los fluidos MR se suelen incorporar distintos tipos de aditivos que minimicen la sedimentación de las partículas magnéticas, que mejoren su redispersión y que inhiban la oxidación (en el caso de utilizar partículas magnéticas metálicas). Para disminuir la sedimentación y

facilitar la redispersión de los fluidos magnetorreológicos, se suelen añadir aditivos gelificantes, como por ejemplo nanopartículas de sílice [Shtarkman, (1991), de Vicente, (2002)] o bien tensioactivos como ácidos grasos o sus sales [Winslow, (1949)]. El gel formado debe tener un esfuerzo umbral pequeño para que pueda fluir fácilmente en ausencia de campo [Bossis y cols., (2002)]. Otro problema asociado a este tipo de fluidos es el debido a la corrosión de las partículas magnéticas metálicas. Cuando se emplean fluidos magnetorreológicos en amortiguadores se han medido aumentos en un factor tres de la viscosidad a campo cero tras 600000 ciclos. Carlson y Weiss (1994) identificaron este aumento de la viscosidad con los fragmentos producidos por las partículas oxidadas. En el caso de fluidos MR en medio acuoso, el control del pH y de la fuerza iónica es igualmente importante porque, si se utilizan ferritas magnéticas, la estabilidad de las suspensiones depende en gran medida de la composición electrolítica del medio líquido.

Por último, debemos mencionar que actualmente los fluidos MR más prometedores son aquellos que se preparan utilizando ferrofluidos como medio de dispersión [Kormann y cols., (1995)]. Ginder (1996), obtuvo incrementos para el esfuerzo umbral hasta cuatro veces superiores a los obtenidos con cualquier otro medio líquido. La explicación de este incremento reside en que la energía de interacción magnética entre dos partículas suspendidas en un medio con permeabilidad relativa μ_m , depende linealmente de μ_m , y, en el caso de ferrofluidos μ_m , puede ser significativamente mayor que la del líquido portador. Del mismo modo, la alineación local de las partículas micrométricas puede verse reforzada por la acción de las partículas nanométricas, disminuyéndose la sedimentación, y por tanto mejorándose la estabilidad.

Las aplicaciones de los fluidos MR están fundamentalmente centradas en el control de vibraciones. La mayoría de las investigaciones se han realizado en el sector automovilístico para sistemas de amortiguación, embrague y frenos [Ahn y cols., (2005); Carlson y Weiss (1994); Jolly y cols., (1996); Neelakantan y Washington, (2005)] aunque en los últimos años han aparecido nuevas aplicaciones para este tipo de fluidos en el la industria aeroespacial, en sistemas de control

antisísmico [Carlson y Spencer, (1996); Choi y cols., (2004); Dyke y cols., (1996); Gavin y Hanson, (1998); Hartsock y cols., (1991); Kamath y cols., (1998)] y en el desarrollo de pantallas táctiles [Liu y cols., (2005)]. En medio acuoso se han desarrollado aplicaciones tecnológicas para el pulido de grandes lentes [Shimada y cols., (2002)], y principalmente, en la industria farmacéutica como transportadores de fármacos antitumorales [Arias y cols., (2001); Elaissari y cols., (2003); Liu y cols., (2001)].

1.2. Justificación y objetivos

El creciente interés tecnológico de los fluidos magnetorreológicos abre nuevas expectativas en la investigación de la Física de estos materiales, en particular desde el enfoque que puede aportar la ciencia de coloides. En los últimos años, el desarrollo y la caracterización de fluidos magnetorreológicos en medios oleosos ha experimentado un gran auge principalmente por la inmediatez de sus aplicaciones tecnológicas. Por otra parte, la interpretación del efecto MR en medio oleoso en relación a las interacciones entre partículas es menos complejo que en medio acuoso, en el que hay que incluir interacciones ausentes en medios oleosos. Por lo tanto, es preciso profundizar en el estudio del efecto magnetorreológico en medio acuoso. La utilización de partículas de hierro como fase sólida parece poco indicada en medios acuosos principalmente debido a los problemas derivados por su oxidación. Por ello, parece preferible utilizar partículas no metálicas como son las ferritas. Además, interpretar las interacciones que tienen lugar entre las partículas dispersas en el medio acuoso requiere de una caracterización pormenorizada de las propiedades eléctricas y termodinámicas de la fase dispersa, teniendo en cuenta factores tan importantes como el pH y la fuerza iónica. Las altas densidades de las partículas que componen la fase dispersa, requieren una especial atención a la sedimentación que exhiben estos fluidos. La estabilidad puede optimizarse actuando bien sobre la fase dispersa (añadiendo sustancias que dificulten la agregación entre las partículas, por ejemplo, tensioactivos o polímeros que se adsorban sobre ellos) o bien sobre el medio de dispersión (mediante agentes viscosizantes). En ambos casos, es

imprescindible controlar factores tales como el pH, la fuerza iónica y la concentración de los agentes incorporados. Además, es importante estudiar las propiedades magnéticas de las partículas y su papel en el comportamiento reológico, con vistas a la aplicabilidad tecnológica de estos fluidos. Por todas estas razones, se hace necesario sintetizar materiales magnéticos con tamaño micrométrico y razonablemente monodispersos, así como estudiar los factores que afectan a la estabilidad y al comportamiento magnetorreológico de los fluidos.

Los comentarios anteriores sugieren aspectos en los que se hace necesaria una investigación profunda. Algunos son los objetivos de este trabajo:

- Sintetizar partículas de magnetita, de tamaño submicrométrico y razonablemente monodispersas.
- Caracterizar desde el punto de vista electrocinético y termodinámico las partículas de magnetita sintetizadas.
- Estudiar la estabilidad y sedimentación de las suspensiones de estas partículas en distintas condiciones y para diferentes composiciones del medio de dispersión.
- Estudiar su comportamiento magnetorreológico.

Considerando estos objetivos, el presente trabajo se ha estructurado en tres líneas que incluyen, respectivamente, la preparación de la fase magnética dispersa en medio acuoso, y la estabilización mediante distintos métodos, empleando nanopartículas de sílice, polímeros del ácido acrílico y ferrofluidos. Caracterizaremos desde los puntos de vista electrocinético y termodinámico, las fases dispersas y estudiaremos la estabilidad de las suspensiones en ausencia y en presencia de campos magnéticos externos. En todos los casos se incluirá el estudio reológico de las suspensiones en presencia y ausencia de campo magnético. Todo el estudio se basará en el conocimiento de las propiedades superficiales de las partículas y su contribución a las interacciones entre partículas en medio acuoso.

1.3. Plan de Trabajo

Teniendo en cuenta los objetivos planteados anteriormente, el presente trabajo ha sido organizado en tres bloques:

En el primer bloque, estudiaremos la estabilización de FMR por nanopartículas de sílice en medio acuoso. El trabajo se inicia con la síntesis de partículas de magnetita esféricas, mediante un proceso de coprecipitación química que permite controlar el tamaño de las partículas obtenidas. Estas deben ser del orden de 10 nm (para ferrofluidos) y de 1 micra (para FMR), con objeto de obtener, respectivamente, partículas magnéticamente monodominio y multidominio. Atendiendo a las propiedades eléctricas superficiales de las partículas de magnetita sintetizadas, determinaremos el mejor procedimiento de limpieza para las mismas. La caracterización magnética y termodinámica de las partículas de magnetita permitirá explicar la estabilidad en las suspensiones de magnetita-sílice. A partir de la respuesta reológica de las suspensiones se determinarán las propiedades viscoelásticas de las suspensiones en presencia y ausencia de campo magnético externo. Y para concluir, se compararán los resultados obtenidos en medio acuoso con suspensiones de magnetita-sílice en medio oleoso.

En el segundo bloque, estudiaremos la estabilización y la respuesta magnetorreológica de las suspensiones de magnetita estabilizadas por polímeros del ácido acrílico (Carbopol[®]). Con el fin de cuantificar las propiedades eléctricas superficiales de las partículas de magnetita recubiertas por los polímeros Carbopol[®], emplearemos la teoría desarrollada por Ohshima (1993) para partículas recubiertas por polielectrolitos. La caracterización termodinámica de estas partículas recubiertas nos permitirá explicar, a partir de las curvas de energía de interacción entre partículas, la estabilidad obtenida para distintas concentraciones de dos tipos de polímeros Carbopol[®] con distinto peso molecular. A partir de los resultados obtenidos sobre estabilidad en presencia y ausencia de campo magnético externo, se determinarán las concentraciones de polímero óptimas para aumentar la estabilidad de las suspensiones sin enmascarar los efectos del campo magnético. A

continuación, se investigarán las propiedades reológicas de suspensiones de magnetita concentradas estabilizadas con polímeros Carbopol[®] en presencia y ausencia de campo magnético.

En el tercer bloque presentamos la preparación y las características de la estabilidad en suspensiones magnéticas bimodales compuestas por partículas de magnetita nano- y micrométricas. Se prepararán dos tipos de suspensiones: en el primero, la fracción de volumen total de partículas se mantiene constante, y en el segundo caso, la fracción de volumen de partículas micrométricas se mantiene fija y se varía la concentración de nanopartículas. En ambos casos se estudian la estabilidad, las propiedades magnéticas y la respuesta reológica, tanto en presencia como en ausencia de campo magnético externo.

En el Cap. 7, presentaremos las principales conclusiones que se extraen de este trabajo, y el Cap. 8 incluye un resumen de esta memoria en inglés con el fin de optar a la mención de “Doctorado Europeo”. Para concluir, el Cap. 9 recoge la bibliografía que citamos a lo largo de la presente memoria.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS

Como ya hemos mencionado, los fluidos magnetorreológicos (FMR) son suspensiones coloidales de partículas magnetizables de tamaño micrométrico dispersas en un medio líquido. Estas suspensiones responden rápidamente a la aplicación de un campo magnético externo [Carlson, (1996)], pero en ausencia de este se comportan como fluidos newtonianos. El campo induce la formación de complejas estructuras de partículas que se alinean en su dirección que pueden soportar ciertos esfuerzos de cizalla sin romperse. Ello da lugar a que las suspensiones muestren comportamiento similar al de un sólido, con tal de que no se supere el esfuerzo umbral. En este capítulo describimos los aspectos esenciales de la física de estos sistemas. Ello supondrá analizar las interacciones que pueden existir entre las partículas que, además de las puramente magnéticas, incluirán, en el caso de sistemas acuosos, las electrostáticas y ácido/base, y siempre la atracción van der Waals.

2.1. Propiedades eléctricas superficiales

2.1.1. La doble capa eléctrica.

Admitiremos como hecho experimental que la mayoría de los sólidos adquieren carga eléctrica superficial cuando se dispersan en un disolvente polar, en particular, una disolución acuosa de electrolito. Los orígenes de esta carga son diversos [Lyklema, (1995)]:

Adsorción preferente de iones en disolución. Este es el caso de la adsorción de tensioactivos iónicos. Las entidades cargadas deben tener una elevada afinidad por la superficie, capaz de compensar la repulsión electrostática debida a los iones ya adsorbidos.

Adsorción/desorción de iones de la red. Un ejemplo típico son las partículas de yoduro de plata en disoluciones de Ag^+ o I^- . Los iones de la red cristalina pueden encontrar sus posiciones de red y pasan a formar parte de la superficie, modificando su carga eléctrica. Por ello, se denominan iones determinantes del potencial.

Disociación o ionización de grupos superficiales. Este es el mecanismo mediante el cual la mayoría de los látex poliméricos adquieren su carga: así, los grupos ácidos como sulfato y/o carboxilo son en muchos casos responsables de la carga negativa de las partículas de polímero aniónico. Cuando el pH está por encima del pK_a de disociación de estos grupos, la mayoría estarán ionizados, generando la carga negativa. Otro ejemplo es el de los óxidos inorgánicos, cuyos grupos superficiales anfóteros MOH (M representa al metal) pueden generar carga positiva o negativa, dependiendo del pH; los iones H^+ y OH^- serán, por lo tanto, los iones determinantes del potencial para los óxidos.

Sustitución isomórfica. Este es el mecanismo típico, casi exclusivo, de adquisición de carga por los minerales de arcilla: parte de los cationes Si^{4+} y Al^{3+} de la estructura ideal son sustituidos por otros iones de menor carga y prácticamente el

mismo tamaño. Como consecuencia, el cristal podrá estar cargado negativamente, y esta carga estructural será compensada por cationes superficiales, fácilmente intercambiables en disolución [van Olphen, (1977)].

Cualquiera que sea el mecanismo (hay situaciones en las que podría estar presente más de uno de ellos), la carga neta superficial debe estar compensada por los iones del entorno de la partícula, manteniéndose de este modo la electroneutralidad del sistema. La carga superficial y su carga opuesta en disolución forman la denominada doble capa eléctrica (DCE). A pesar de utilizarse la palabra “doble”, su estructura puede ser muy compleja, ya que puede estar formada por tres o más regiones o capas, que se extienden a lo largo de distancias variables desde la superficie del sólido. Para nuestros objetivos bastará con llevar a cabo una descripción simplificada.

De acuerdo con el modelo físico más sencillo, una capa de la DCE es precisamente la superficie con su carga fija. La otra capa está distribuida de modo más o menos difuso en la disolución en contacto con la superficie, y contiene un exceso de contraiones (iones de signo opuesto al de la carga fija), al mismo tiempo que un déficit de coiones (iones del mismo signo que la carga fija) [Delgado y cols., (2005)].

Para un mejor entendimiento de su fenomenología, es necesaria una descripción más elaborada (Fig. 2.1). La región libre de carga entre la superficie y la zona de contraiones hidratados se denomina capa de Stern, mientras que los iones que se hallan a distancias mayores forman la capa difusa o capa de Gouy (también de Gouy-Chapman). En algunos casos, la división de la DCE entre capa de Stern (libre de carga) y capa difusa no es suficiente para interpretar los experimentos. La capa de Stern está a su vez subdividida en capa interior de Helmholtz (IHL), comprendida entre la superficie y el plano interior de Helmholtz (IHP), y la capa exterior de Helmholtz (OHL), localizada entre el IHP y el plano exterior de Helmholtz.

La necesidad de esta subdivisión se da cuando algunos tipos de iones (que poseen una elevada afinidad química por la superficie, con la que interaccionan no sólo electrostáticamente) se adsorben específicamente sobre ella, mientras que otros iones interaccionan con la carga de la superficie solamente por fuerzas electrostáticas. Los primeros se sitúan en el IHP, mientras que el OHP determina el comienzo de la capa difusa, en la que la distribución de carga está gobernada por fuerzas difusivas y electrostáticas.

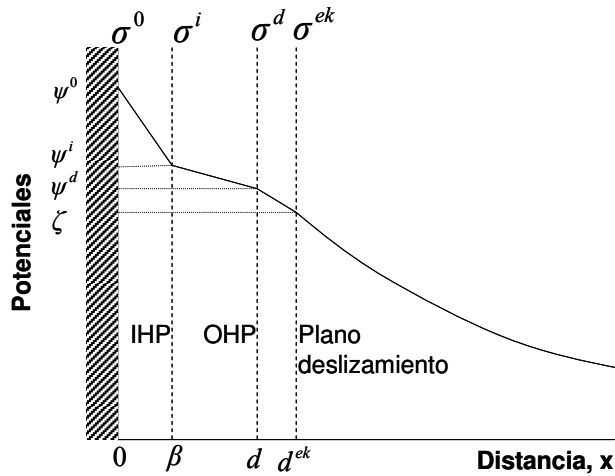


Figura 2.1. Esquema representativo de la distribución de potencial en la Doble Capa Eléctrica.

La densidad de carga fija en la superficie se denota como σ^0 , la densidad de carga en el IHP σ^i , y la correspondiente a la capa difusa es σ^d . Dado que el sistema es eléctricamente neutro [Delgado y cols., (2005)]:

$$\sigma^0 + \sigma^i + \sigma^d = 0 \quad (2.1)$$

Debido al hecho de que partículas aisladas no pueden conectarse directamente a un circuito externo, no es posible cambiar su potencial aplicando un campo externo, ni medirlo directamente sin ambigüedad. Como consecuencia, la carga superficial, σ^0 , es el parámetro principal para sistemas dispersos, en lugar del potencial superficial, ψ^0 . Es costumbre sin embargo identificar este y otros potenciales: así, el potencial en el OHP, a distancia d de la superficie, se denomina

potencial de la capa difusa, ψ^d , (también conocido como potencial de Stern): es el potencial al comienzo de la parte difusa de la doble capa. El potencial en el IHP, localizado a una distancia β ($0 \leq \beta \leq d$) de la superficie, se denota ψ^i . Todos los potenciales se definen con respecto al seno de la disolución, lejos de la interfase.

2.1.2. Fenómenos electrocinéticos. Potencial zeta.

Hay un conjunto de métodos experimentales de gran importancia que permiten obtener información acerca de las características eléctricas de la interfase, frecuentemente, como decíamos, inaccesible a la determinación directa. En conjunto, tales técnicas (llamadas *electrocinéticas*) se basan en la aparición de *fenómenos electrocinéticos*, asociados al movimiento relativo entre la partícula y el fluido cargado que la rodea. Así, por ejemplo, se puede provocar flujo tangencial de este respecto a la superficie del sólido por aplicación de un campo eléctrico externo o de una fuerza mecánica [Delgado y cols, (2005)].

Aunque decíamos que se produce un movimiento relativo sólido/líquido, el proceso es algo más complicado: generalmente, una delgada capa de fluido, denominada capa de estancamiento, suele adherirse a la superficie extendiéndose desde ella hasta una cierta distancia, d^{ek} (Fig. 2.1), en la que se supone la existencia de un plano (ideal) de deslizamiento. De otro modo, podemos hablar de una viscosidad dependiente de la distancia a la superficie con una dependencia de tipo escalón, de modo que sólo la carga espacial existente en $x > d^{ek}$ es hidrodinámicamente móvil y electrocinéticamente activa, mientras que la carga espacial para $x < d^{ek}$ es hidrodinámicamente inmóvil, pero puede ser eléctricamente conductora (se habla entonces de una conductividad en el plano de estancamiento, o SLC). De este modo, una partícula (si es esférica) se comporta hidrodinámicamente como si tuviera un radio $a + d^{ek}$. El potencial en el plano de deslizamiento (o plano de cizalladura) se conoce como *potencial electrocinético* o *potencial zeta*, ζ . La densidad de carga superficial en ese plano, σ^{ek} , se conoce como densidad de carga electrocinética.

Es un resultado experimental bastante general que el plano de cizalladura está localizado muy cerca del OHP. Ambos planos son abstracciones de la realidad [Delgado y cols, (2005)]. El plano OHP sería el límite abrupto entre las partes difusa y no difusa de la DCE, pero es muy difícil localizarlo con exactitud, y lo mismo puede decirse del plano donde se admite que tendrá lugar la separación entre el fluido hidrodinámicamente móvil y el inmóvil. En realidad, ninguna de estas transiciones es brusca, de modo que es posible que la inmovilización del fluido pueda extenderse más allá de la superficie en la que comienza la parte difusa de la doble capa eléctrica. Esto implica que, en la práctica, el potencial zeta es menor o igual en magnitud que el potencial de Stern, ψ^d . En general, la diferencia entre ψ^d y ζ es función de la fuerza iónica: si es baja, la caída de potencial con la distancia a la superficie es lenta, de modo que $\psi^d \approx \zeta$; a alta fuerza iónica, el descenso es más brusco y $|\zeta| \leq |\psi^d|$. Un razonamiento similar puede aplicarse a la carga electrocinética, comparada con la difusa.

2.1.3. Electroforesis.

Es el fenómeno electrocinético más frecuentemente utilizado para analizar las propiedades eléctricas superficiales. Consiste en la traslación de las partículas coloidales con velocidad constante en la dirección de un campo eléctrico \vec{E} aplicado a la suspensión, y en su mismo sentido ($\zeta > 0$) o en el opuesto ($\zeta < 0$).

Usando un modelo adecuado, es posible obtener el potencial ζ a partir de datos experimentales de la movilidad electroforética, u_e , que relaciona la velocidad de traslación de las partículas (velocidad electroforética, u_e) con el campo aplicado:

$$\vec{v}_e = u_e \vec{E} \quad (2.2)$$

Para ello es necesario utilizar un modelo teórico. El más simple fue propuesto por Helmholtz y elaborado matemáticamente por von Smoluchowski [Hunter, (1981), (1997)]:

$$u_e = \frac{\varepsilon_m}{\eta_m} \zeta \quad (2.3)$$

siendo ε_m la permitividad del medio y η_m su viscosidad. Esta ecuación sólo es válida si el potencial ζ es bajo y la doble capa es plana o, sin serlo, cumple que su espesor es mucho mayor que el radio de curvatura, a . La medida del espesor de la doble capa la da la longitud de Debye, κ^{-1} :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_m k_B T}{\sum_{i=1}^N e^2 z_i^2 n_i^0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, e la carga del electrón, z_i la carga de especies iónicas, y n_i^0 la concentración (lejos de la partícula) de la especie iónica i -ésima. Para hacernos una idea de los valores típicos de κ^{-1} , es útil la siguiente fórmula práctica para un electrolito 1:1 ($N = 2$, $z_1 = 1$, $z_2 = -1$) en agua a 25 °C como disolvente: $\kappa^{-1} = 0.308 c^{-1/2}$ nm, donde c es la concentración molar de electrolito, ($n_1^0 = n_2^0 = 10^3 N_A c$, y N_A es el número de Avogadro). La condición de doble capa aproximadamente plana se resumirá entonces en $\kappa a \gg 1$. Para valores intermedios de κa , el problema es más complejo. Henry (1931) encontró la siguiente solución:

$$u_e = \left(\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m}{\eta_m} \zeta \right) f(\kappa a) \quad (2.5)$$

donde la función $f(\kappa a)$ varía entre 1 y 1.5 cuando κa varía de 0 a infinito. La ecuación anterior solo da valores satisfactorios si $|\zeta|$ es pequeño (inferior a 25 mV). Para valores mayores, la complejidad aumenta porque se produce una deformación de la atmósfera iónica que rodea a la partícula y aparecen fuerzas adicionales a las electrostáticas y de arrastre viscoso contempladas en la teoría de Henry. La solución al problema general de la relación entre u_e y ζ es compleja, y el sistema de ecuaciones que describe el fenómeno no tiene solución analítica. Se recurre entonces a métodos numéricos como el desarrollado por O'Brien y White (1978).

2.2. Caracterización termodinámica de la interfase.

Pretendemos identificar y cuantificar las interacciones en la interfase partícula/medio acuoso, usando una teoría termodinámica de la tensión superficial o energía libre superficial de los sólidos [van Oss, (1991)]. Con este fin usaremos un modelo termodinámico que incluye las interacciones de van der Waals y ácido-base entre las partículas, o entre ellas y el medio de dispersión. El modelo permite caracterizar cualquiera de las fases (f) mediante tres componentes de su energía libre superficial: γ_f^{LW} (Lifshitz-van der Waals, representativa de las interacciones no polares o dispersivas entre las moléculas del material), γ_f^+ (aceptor de electrones o ácido de Lewis) y γ_f^- (donante de electrones o base de Lewis). Estas dos últimas contribuciones (polares) contienen información sobre interacciones de corto alcance, a las que se suele llamar fuerzas de solvatación, estructurales o, en caso de medio acuoso, fuerzas de hidratación.

Estimaremos de este modo la importancia de las contribuciones no electrostática y no magnética al balance total de la energía de interacción entre las partículas de los sistemas analizados. Para llevar a cabo esta estimación, se utilizarán datos experimentales de los ángulos de contacto formados por líquidos seleccionados sobre la magnetita.

La tensión superficial de un líquido y la tensión interfacial entre dos líquidos son dos magnitudes a las que se puede tener acceso experimental de forma directa. Sin embargo, en el caso de los sólidos, no es posible tal acceso directo, y se hace necesario recurrir a la determinación de otras magnitudes para poder obtener a partir de ellas los valores de las tensiones superficiales. Junto con la técnica de penetración de líquidos en capa fina, la medida de ángulos de contacto es la más importante y habitual. Ambas han sido descritas con detalle en trabajos anteriores [Chibowski y González-Caballero, (1993); Chibowski y cols., (1996)]. Sin embargo, nos centraremos en una breve descripción de la técnica de medida de ángulos de contacto, ya que es la que hemos utilizado en nuestra investigación.

El sistema físico al que se va a aplicar esta técnica está constituido por una superficie sólida, una gota de líquido depositada sobre ella y el aire. Mediante la medida del ángulo de contacto (θ) entre la fase líquida y el sólido sobre el que se ha depositado (medido en el lado del líquido, como se muestra en la Fig. 2.2), se obtendrán los valores de las componentes de la tensión superficial del sólido. La aplicación de este método está restringida a aquellos casos en los que la superficie del sólido sea plana, homogénea y rígida a escala macroscópica.

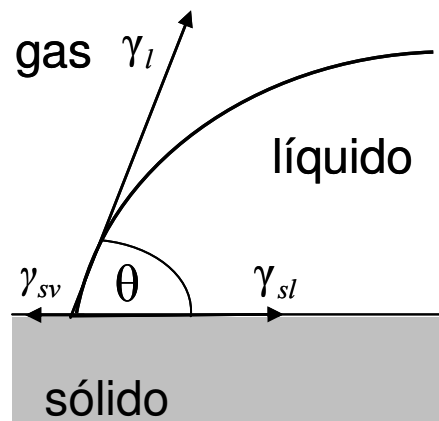


Figura 2.2. Tensiones superficiales e interfaciales en la interfase sólido/líquido/gas.

θ es el ángulo de contacto.

La definición termodinámica del ángulo de contacto viene dada por la ecuación de Young. Para una superficie sólida de las características mencionadas, sobre la que se deposita una gota de líquido puro, el ángulo de contacto de equilibrio es una magnitud única [Neumann y Good, (1972)] que cumple la ecuación de Young (ver Fig. 2.2)

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_L \cos \theta \quad (2.6)$$

donde γ_{sv} , γ_{sl} y γ_L son, respectivamente, las tensiones interfaciales sólido-vapor y sólido-líquido y la tensión superficial del líquido. La ecuación (2.6) se puede escribir de la forma:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos \theta + \pi_e \quad (2.7)$$

donde γ_S es la tensión superficial del sólido y π_e es la presión superficial (*film pressure*), definida por:

$$\pi_e \equiv \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (2.8)$$

esto es, la presión que ejerce el vapor adsorbido sobre la superficie sólida. En el caso de que γ_S sea superior a γ_L , esta adsorción provoca una disminución de la tensión superficial del sólido, hasta alcanzar, en caso de saturación, el valor de la tensión superficial del líquido [Janczuck y cols., (1989)]. Bajo estas condiciones límite, $\pi_e = \gamma_S - \gamma_L$. En el caso contrario, que corresponde generalmente a sólidos de poca energía superficial, como los utilizados en este trabajo, π_e es despreciable y la ecuación de Young se puede escribir:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2.9)$$

Un factor importante a considerar en las medidas de ángulo de contacto es el fenómeno de histéresis. Cuando una gota de líquido se deposita sobre la superficie de un sólido, se puede producir (dependiendo del método utilizado) un avance (la gota se deposita sobre una superficie seca) o una regresión (una vez depositada la gota, se retrae, desplazándose sobre zonas ya mojadas) de la gota, siendo los respectivos ángulos de contacto θ_a (avance) y θ_r (retroceso). Se verifica que θ_r es siempre inferior a θ_a . Este fenómeno puede dificultar la estimación del verdadero ángulo de contacto, pues existe una gran dependencia entre la amplitud de la histéresis y el volumen de la gota utilizado, por lo que el efecto se puede minimizar disminuyendo el volumen de la gota de líquido [Duncan-Hewitt y Nisman, (1993); Good, (1993)]. Nuestras medidas experimentales se han realizado sobre el ángulo de avance.

Good (1979) justifica el fenómeno de la histéresis como una consecuencia de las heterogeneidades de la superficie (los ángulos de avance supondrían una interacción preferente del líquido con las zonas de menor energía superficial y viceversa). No obstante, trabajos más recientes [Chibowski y González-Caballero, (1993a), (1993b); Janczuk y cols., (1989)] explican los valores de los ángulos de retroceso como consecuencia de la disminución de la energía superficial del sólido,

causada por la presión superficial asociada a la adsorción del vapor del líquido utilizado.

Consideremos, finalmente, cómo es posible determinar las componentes de la energía libre superficial del sólido una vez medidos ciertos ángulos de contacto. Para ello partimos de la expresión de la tensión superficial de cualquiera de las fases en función de sus contribuciones van der Waals (γ_f^{LW}), donante de electrones o base de Lewis (γ_f^-), y receptor de electrones (γ_f^+) [van Oss y cols., (1989); van Oss, (1994)].

$$\gamma_f = \gamma_f^{LW} + 2\sqrt{\gamma_f^+ \gamma_f^-} \quad (2.10)$$

Teniendo en cuenta que la tensión interfacial en la interfase $i-j$ se puede también relacionar con las de cada fase:

$$\begin{aligned} \gamma_{ij} &= \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{AB} \\ \gamma_{ij}^{LW} &= \left(\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}} \right)^2 \\ \gamma_{ij}^{AB} &= 2\sqrt{\gamma_{ij}^+ \gamma_{ij}^-} \\ \gamma_{ij}^{AB} &= 2\left(\sqrt{\gamma_i^+} - \sqrt{\gamma_j^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_j^-} \right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Se puede escribir la ecuación de Young (2.9) de la forma:

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (2.12)$$

En consecuencia, midiendo los ángulos de contacto formados por tres líquidos diferentes, cuyas tres componentes de tensión superficial se conocen, se puede establecer un sistema de tres ecuaciones, a partir del cual se calcularán los valores de las componentes de la energía libre superficial del sólido.

2.3. Caracterización magnética.

Si un material magnético se sitúa bajo la acción de un campo magnético de intensidad \vec{H} , los momentos atómicos individuales en el material contribuyen a su respuesta global, la inducción magnética: $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío ($4\pi \times 10^{-7}$ T·m/A) y la magnetización $\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV}$ es el momento magnético por unidad de volumen.

La respuesta \vec{M} del material depende de su estructura atómica y de la temperatura, y puede establecerse una clasificación conveniente en términos de su susceptibilidad magnética, χ , dada por $\vec{M} = \chi\vec{H}$. En el caso que nos interesa, correspondiente a materiales con orden magnético, la susceptibilidad depende no solo de la temperatura, sino también de \vec{H} , lo cual da lugar a la forma característica de las curvas $\vec{M} - \vec{H}$, con \vec{M} aproximándose a su valor de saturación para altos valores de $|\vec{H}|$. Además, los materiales ferri- o ferro-magnéticos pueden presentar histéresis en su dependencia $\vec{M} - \vec{H}$ (ver Figura 2.3), lo que no es más que la manifestación de la irreversibilidad en los procesos de magnetización relacionada con el bloqueo de las paredes de los dominios magnéticos por las impurezas o las fronteras de grano, así como con efectos intrínsecos asociados con la anisotropía de las redes cristalinas. Estos efectos dan lugar a curvas $M-H$ abiertas, denominadas ciclos de histéresis.

Si se trata de un material en polvo, la forma de estas curvas está determinada en parte por el tamaño de las partículas: si es grande (del orden de la micra o mayor) el estado de equilibrio es multidominio, lo que da lugar a estrechos ciclos de histéresis, debido a que para mover (reversiblemente o no) las paredes que delimitan los dominios magnéticos se necesita un campo relativamente débil. Para partículas más pequeñas, el estado de equilibrio se denomina monodominio, y está caracterizado por amplios ciclos de histéresis. Este hecho es consecuencia de que en

este caso el dominio tiende a orientarse en la dirección cristalográfica de fácil imanación, y solo se orientará en la dirección del campo si este es suficientemente intenso.

En tamaños de partículas menores (del orden o por debajo de decenas de nanómetros) podemos observar superparamagnetismo. En este estado, el momento magnético de la partícula es libre de fluctuar, en respuesta a la energía térmica, entre las distintas direcciones de fácil imanación. Si el tiempo característico de estas fluctuaciones (tiempo de relajación) es pequeño en comparación con el tiempo de observación, todo ocurre como si los momentos magnéticos estuvieran orientados al azar en el sistema de partículas, lo que es exactamente el punto de partida de la teoría de Langevin del paramagnetismo. En suspensiones coloidales existe también la posibilidad de rotación de las partículas como un todo debido a su movimiento Browniano, en cuyo caso se tiene un mecanismo de relajación adicional cuyo tiempo característico dependerá de la viscosidad del medio líquido. Las observaciones no muestran ciclo de histéresis (aunque la curva $M-H$ sigue manteniendo la doble curvatura en forma de S) y, además, la susceptibilidad es muy elevada comparada con la de un paramagnético normal. De ahí el nombre que se da al fenómeno. La figura 2.3 muestra distintos diagramas correspondientes los ciclos de histéresis en función del tamaño de las partículas magnéticas.

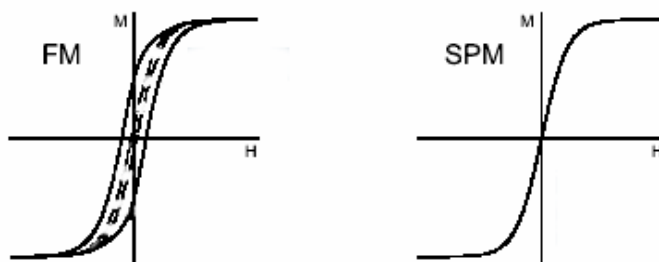


Figura 2.3. Respuesta magnética asociada con el tipo de material magnético. Curvas $M-H$ para distintos tamaños de partícula: partícula multidominio (--- diagrama FM), monodominio (— diagrama FM), o superparamagnética (diagrama SPM).

2.4. Energía total de interacción entre partículas.

Dado que la mínima relación superficie/volumen en una suspensión coloidal se tiene cuando todas las partículas se agrupan formando un único agregado, puede decirse que cualquier suspensión es esencialmente inestable, pues la agregación minimizará su energía superficial. No obstante, la existencia de fuerzas repulsivas entre las partículas puede reducir la frecuencia de colisión entre ellas por la presencia de una barrera de potencial que dificulte su aproximación. En ese caso, el tiempo necesario para la agregación de un número suficiente de partículas puede ser tan alto que la suspensión se puede considerar estable, al menos desde un punto de vista cinético.

La teoría clásica sobre la estabilidad de dispersiones diluidas fue propuesta por Dejarguin, Landau, Verwey y Overbeek en 1948 [Hunter, (1987)]. Esta teoría de estabilidad (teoría DLVO) establece el balance de fuerzas entre partículas y permite determinar la altura de la barrera energética capaz de evitar la agregación. Las fuerzas en juego son de dos tipos:

Repulsivas electrostáticas: resultantes de la interacción entre las dobles capas eléctricas. En el caso de los óxidos metálicos, la distribución de carga y el espesor de la DCE vienen determinados, respectivamente, por el pH y la fuerza iónica de la disolución. El potencial responsable de la interacción entre DCEs es el potencial en el plano exterior de Helmholtz, ψ^d , pero recuérdese que no tenemos acceso experimental directo a su valor, por lo que es muy útil la hipótesis de que se puede identificar con el electrocinético, ζ [Schenker y Kitchener, (1960); Hunter, (1981)].

En este caso, es posible escribir la contribución eléctrica de manera sencilla [Hunter, (1987)]:

$$V_{EL}(s) = 2\pi\epsilon_m a\zeta^2 \ln(1 + e^{-ks}) \quad (2.13)$$

donde s es la distancia entre las superficies, supuestas esféricas de radio a . Nótese que en el caso de los sólidos cuya carga esté controlada por la concentración de iones H^+ y OH^- , en las proximidades del punto isoeléctrico, pH_{iep} , el potencial zeta de las partículas es cero, por lo que la contribución electrostática a su energía total de interacción será nula. La inestabilidad será presumiblemente máxima en estas condiciones.

Como hemos mencionado en el capítulo anterior, parte de nuestro estudio se dedicará al análisis de la contribución de nanopartículas de sílice a la estabilidad coloidal de nuestras suspensiones de partículas magnéticas. Será pues necesario conocer la interacción entre ambos tipos de materiales. Es posible hacerlo de modo sencillo considerando que dos esferas de tamaños muy diferentes pueden interactuar como si fuesen una esfera y un plano. Para esta configuración, la energía potencial puede calcularse con la siguiente expresión [Hogg y cols., (1966)]:

$$V_{EL} = 2\pi\epsilon_m a \left\{ (\zeta_1 + \zeta_2)^2 \ln(1 + e^{-\kappa s}) + (\zeta_1 - \zeta_2)^2 \ln(1 - e^{-\kappa s}) \right\} \quad (2.14)$$

siendo ζ_1 y ζ_2 , respectivamente, los potenciales zeta de las partículas y a el radio de la partícula esférica.

Interacciones dispersivas. Están siempre presentes y únicamente dependen de la naturaleza de las partículas sólidas y del medio de dispersión. Recuérdese que solo las fuerzas dipolo instantáneo-dipolo inducido (London-van der Waals) tienen contribución significativa en el caso de fases condensadas. Estas interacciones son atractivas para dos partículas de la misma naturaleza en un medio cualquiera. La contribución atractiva de van der Waals, puede escribirse del siguiente modo [Gregory, (1981)]:

$$V_{LW}(s) = \left(-\frac{A}{6} \right) \left[\frac{2a^2}{s(4a+s)} + \frac{2a^2}{(2a+s)^2} + \ln \frac{s(4a+s)}{(2a+s)^2} \right] \quad (2.15)$$

donde A es la constante de Hamaker, que puede estimarse a partir de la siguiente expresión [van Oss, (1994)]:

$$A = 24\pi s_0^2 \gamma_{SL}^{LW} \quad (2.16)$$

siendo s_0 es la distancia de máxima aproximación entre partículas que permite la repulsión de Born. Su valor estimado es $1.58 \pm 0.08 \text{ \AA}$ [van Oss y cols., (1988)]. Recuérdese que γ_{SL}^{LW} (2.11) es la componente van der Waals de la energía libre interfacial: mide el peso de la interacción dispersiva en la energía necesaria para formar una unidad de superficie de interfase sólido-líquido.

También en este caso es necesario considerar la situación en la que interaccionan una esfera (fase 1) y un plano (fase 2) [Visser, (1976)]:

$$V_{LW}(s) = \frac{A_{1L2}}{6} \left[\ln \frac{s+2a}{s} - \frac{2a \cdot (a+s)}{(2a+s)s} \right] \quad (2.17)$$

donde A_{1L2} es una constante de Hamaker combinada, que puede estimarse a partir de las componentes van der Waals de las tensiones superficiales de acuerdo con la siguiente expresión [van Oss, (1990)]:

$$A_{1L2} = -24\pi s_0^2 \left(\sqrt{\gamma_{S_1}^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_{S_2}^{LW} \gamma_L^{LW}} - \sqrt{\gamma_{S_1}^{LW} \gamma_{S_2}^{LW}} - \gamma_L^{LW} \right) \quad (2.18)$$

Las interacciones descritas (electrostáticas y van der Waals) constituyen el núcleo de la teoría clásica DLVO de la estabilidad de suspensiones coloidales. Más recientemente [Durán y cols., (1995); Israelachvili, (1991); van Oss, (1990),(1994)] se ha considerado la necesidad de introducir otra contribución repulsiva (atractiva), consecuencia del carácter hidrofílico (hidrofóbico) de las partículas, representada en un término adicional $V_{AB}(s)$ o potencial ácido-base. La teoría que engloba esta nueva aportación recibe el nombre de teoría DLVO extendida [Israelachvili, (1991); van Oss, (1994)]. La existencia de fuerzas de hidratación (o interacciones del tipo hidrofóbicas/hidrofílicas) se puede relacionar con la interacción (polar o ácido/base) entre las interfases consideradas. De acuerdo con van Oss (1990) y Skvarla y Kmet (1991), el potencial de interacción se puede escribir de la siguiente forma:

$$V_{AB}(s) = -2\gamma_{SL}^{AB} \pi a \lambda e^{-\frac{s_0-s}{\lambda}} \quad (2.19)$$

donde λ toma el valor de 1 nm en el caso de repulsión hidrofílica y γ_{SL}^{AB} es la componente ácido/base de la energía libre interfacial, que, de nuevo se puede

Energía total de interacción.

calcular a partir de las componentes individuales. Las ecs. (2.10) y (2.19) indican que se puede tener contribución AB neta a la energía de interacción si las fases en contacto cumplen que cada una tiene la menos una componente ácido-base de la energía superficial complementaria de una de la otra (deben ser no nulas las parejas γ_S^+, γ_L^- y/o γ_S^-, γ_L^+).

También cuando una esfera interacciona con un plano puede estimarse la contribución de las las fuerzas de hidratación [Skavarla y Kmet, (1991); van Oss, (1990)]:

$$V_{1L2}^{AB}(s) = V_{1L2}^{AB}(s_0) 2\pi a \lambda e^{-\frac{s_0-s}{\lambda}} \quad (2.20)$$

donde λ toma el valor de 1 nm y $V_{1L2}^{AB}(s_0)$, se expresa:

$$V_{1L2}^{AB}(s_0) = 2 \left\{ \sqrt{\gamma_L^+} (\sqrt{\gamma_{S_1}^-} + \sqrt{\gamma_{S_2}^-} - \sqrt{\gamma_L^-}) + \sqrt{\gamma_L^-} (\sqrt{\gamma_{S_1}^+} + \sqrt{\gamma_{S_2}^+} - \sqrt{\gamma_L^+}) - \sqrt{\gamma_{S_1}^+ \gamma_{S_2}^-} - \sqrt{\gamma_{S_1}^- \gamma_{S_2}^+} \right\} \quad (2.21)$$

Desde un punto de vista puramente termodinámico, la estabilidad de una suspensión viene dada por la energía necesaria para formar la unidad de superficie de interfase sólido-sólido a partir de dos unidades de superficie de interfases sólido-líquido. Suele denominarse *energía libre de Gibbs de interacción* ΔG_{SLS} , a la diferencia: $\Delta G_{SLS} = -2\gamma_{SL}$. En componentes:

$$\Delta G_{SLS} = -2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_L^{LW}} \right)^2 - 4 \left(\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} \right) \quad (2.22)$$

Nótese que un valor positivo de ΔG_{SLS} implicaría una repulsión neta entre las superficies (*presión de hidratación* o interacción *hidrófila*). Teniendo en cuenta que ΔG_{SLS}^{LW} es siempre negativo, el carácter atractivo o repulsivo de la interacción, representado por el valor de ΔG_{SLS} , dependerá de la contribución ácido-base ΔG_{SLS}^{AB} . En medio acuoso, la componente AB de la energía de cohesión del agua, debido a los enlaces de hidrógeno es 102 mJ/m², valor lo suficientemente elevado como para poder imponer un efecto atractivo neto entre superficies de partículas apolares o débilmente polares (*efecto hidrófobo*).

En otras ocasiones, como sucede en especial con las superficies monopulares ($\gamma = \gamma^{LW}$; $\gamma^{AB} = 0$, usualmente $\gamma^+ = 0$ y $\gamma^- \neq 0$), el elevado valor del carácter básico de Lewis de estas superficies las hace muy hidrófilas, existiendo fuertes interacciones repulsivas (*presión de hidratación*), por la presencia del factor $(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}$, y verificándose por tanto que $|\Delta G_{SLS}^{AB}| > |\Delta G_{SLS}^{LW}|$.

En el caso de interacción entre partículas de dos tipos diferentes (1,2) en el medio líquido L, la energía libre de interacción se expresará: $\Delta G_{1L2} = -\gamma_{1L} - \gamma_{2L}$, y expresado en componentes:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{1L2}}{2} = & \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_L^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \gamma_L^{LW} + \\ & + \sqrt{\gamma_L^+} (\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_L^-}) + \sqrt{\gamma_L^-} (\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_L^+}) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \end{aligned} \quad (2.23)$$

La aparición de momentos dipolares magnéticos en las partículas de magnetita en presencia de un campo magnético aplicado hace necesario considerar, además, la interacción magnética (V_M) entre las mismas. Bajo la suposición de aditividad de potenciales, se ampliará la teoría DLVO extendida con este tipo de interacciones. Para ello, teniendo en cuenta que la magnetita es un material magnético blando, puede suponerse para nuestro objetivo que su imanación remanente será despreciable y que por tanto solo existirá interacción magnética en presencia de campo aplicado. La energía potencial de dicha interacción se puede calcular de modo fácil admitiendo (aproximación dipolar) que las partículas son dipolos magnéticos idénticos, de momento magnético \vec{m} , paralelos al campo. En una disposición como la de la Fig. 2.4, la energía de interacción es [Reitz y cols., (1996); Rosensweig, (1985)]:

$$V_M(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_m} \left(\frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (2.24)$$

donde \vec{r} es el vector de separación entre los centros de dos partículas.

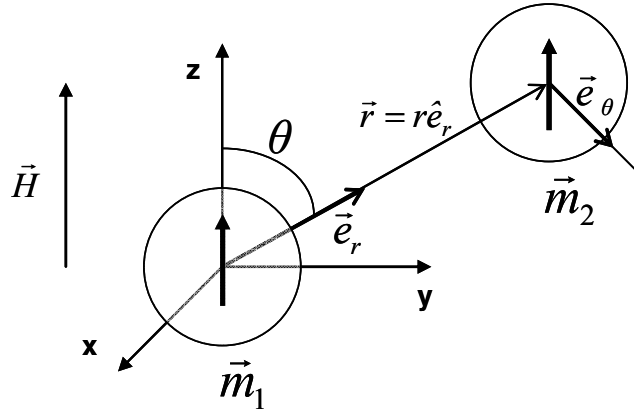


Figura 2.4. Interacción de dos dipolos puntuales con sus momentos, \vec{m}_1 y \vec{m}_2 , orientados arbitrariamente.

Si suponemos dos partículas esféricas idénticas, de radio a y permeabilidad magnética relativa μ_p , en un fluido con permeabilidad relativa μ_m bajo la acción de un campo magnético \vec{H} , cada partícula adquirirá un momento magnético $\vec{m} = (4/3)\pi a^3 \vec{M}$, siendo \vec{M} la imanación del material. La interacción atractiva entre estos momentos dipolares es máxima si se alinean de modo que \vec{m}, \vec{r} sean paralelos, de modo que se formarán columnas de partículas alineadas paralelamente al campo aplicado. Ello será esencial para explicar el comportamiento magnetorreológico. En este caso,

$$V_M = -\frac{8\pi \mu_o \mu_m M^2 a^3}{9 \left(\frac{r}{a} + 2\right)^3} \quad (2.25)$$

En los experimentos realizados a bajo campo, para el cálculo de la imanación recurriremos a la expresión propuesta en el modelo de Rayleigh [Herpin, (1968)], que predice un comportamiento cuadrático según:

$$M = \chi_\alpha \cdot H + \beta \cdot H^2 \quad (2.26)$$

donde χ_α y β son coeficientes constantes: χ_α es la susceptibilidad inicial y β es la constante de Rayleigh, y ambas son características propias del material. Recuérdese que si el campo se aumenta suficientemente, el comportamiento del material abandona la ley anterior y se alcanza la imanación de saturación, M_s .

En consecuencia el potencial total de interacción se puede escribir como:

$$V_T(s) = V_{LW}(s) + V_{AB}(s) + V_{EL}(s) + V_M(s) \quad (2.27)$$

Podemos hacernos una idea más clara del papel y el peso relativo de las interacciones mencionadas considerando algunas curvas típicas correspondientes a valores razonables de los parámetros involucrados. La Fig. 2.5, muestra las curvas de energía de interacción para una partícula magnética, de 200 nm de diámetro, con un potencial zeta de 20 mV, constante de Hamaker 10^{-19} J, $\chi = 0.9$, $\mu_0 H = 2$ mT.

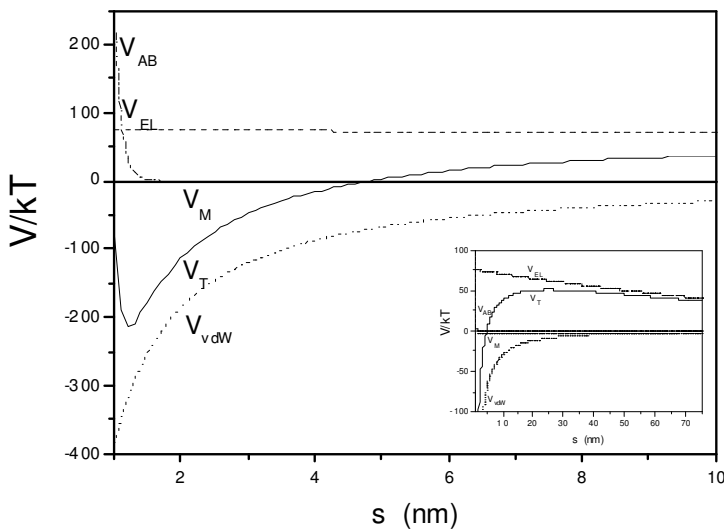


Figura 2.5. (a) Energía potencial de interacción entre partículas magnéticas en función de la distancia entre superficies, s , donde V_{LW} , es el potencial de van der Waals; V_{EL} , potencial electrostático; V_M , potencial magnético; V_{AB} , potencial ácido-base; V_T , potencial total. (b) Detalle de los potenciales a grandes distancias.

Nótese, que las energías de interacción ácido-base y van der Waals son las dominantes a distancias cortas. Por el contrario, la contribución de la energía de interacción electrostática, junto con la contribución magnética, son las que predominan a distancias largas.

2.5. Estabilidad en presencia de polímeros en el medio de dispersión.

La estabilización de suspensiones mediante el control de la carga superficial de las partículas presenta una serie de limitaciones que hemos de considerar:

- Solo se puede dar si el disolvente es polar. No existirá en sistemas no acuosos.
- La estabilidad es muy sensible a la presencia de sales disueltas, especialmente si contienen contraiones de alta carga.
- El mecanismo de estabilización es comparativamente débil: como ya se ha dicho, en las suspensiones estabilizadas por carga sólo hay una barrera cinética a la agregación (que se producirá tarde o temprano), que es totalmente inefectiva si el sistema se somete a esfuerzos de cizalla o si la concentración de partículas es elevada.

Por ello, la adición de polímeros constituye un método muy útil para el control de la estabilidad de suspensiones, tanto en medio acuoso como no acuoso. Los mecanismos clave de acción de los polímeros sobre la estabilidad pueden resumirse en:

- *Estabilización estérica:* El polímero se adsorbe sobre la superficie de las partículas y da lugar a una repulsión efectiva por la dificultad de interpenetración de las cadenas poliméricas adsorbidas sobre partículas vecinas.
- *Interacciones por depleción:* Si los polímeros permanecen en disolución sin adsorberse pueden dar lugar a atracción neta entre las partículas.
- *Interacciones por puenteo:* el polímero se adsorbe pero lo hace simultáneamente sobre dos partículas, lo que provoca atracción entre ellas.

Los describiremos brevemente a continuación. Posteriormente consideraremos el caso en el que las cadenas poliméricas posean carga eléctrica (el

polímero es entonces un polielectrolito) con lo cual se tendrá un mecanismo mixto de control.

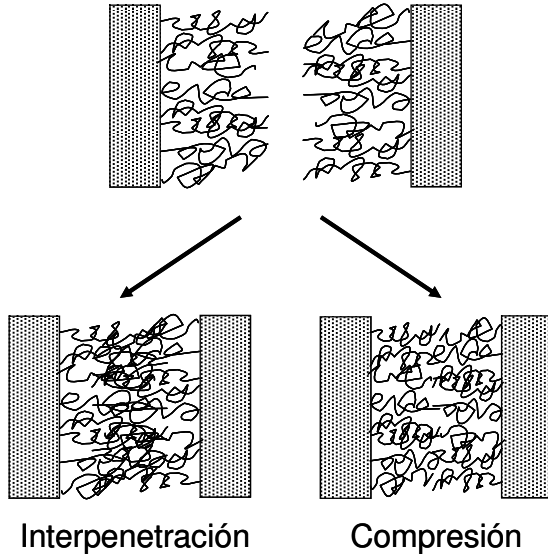


Figura.2.6. Esquema de la interacción estérica.

2.5.1. Estabilización estérica.

En este mecanismo, las partículas han de cubrirse con una gruesa capa de polímero, y es además necesario que el medio sea un buen disolvente del polímero. En tal caso, se produce repulsión en cuanto las partículas se aproximen a distancias menores que 2δ , siendo δ el espesor de la capa de polímero. Como muestra la Fig. 2.6, caben dos escenarios, si admitimos que la concentración de segmentos poliméricos n permanece constante: uno es que las cadenas se *interpenetren*, dando lugar a que se duplique localmente la concentración de polímero en la región entre las partículas. La segunda posibilidad es la *compresión* de las cadenas, en cuyo caso la concentración va creciendo al aproximarse las superficies, pero es la misma en todo el espacio comprendido entre ellas.

Este método de estabilización ofrece las siguientes ventajas frente a la estabilización por repulsión electrostática:

- En medio acuoso, las dispersiones estabilizadas estéricamente son insensibles a la presencia de electrolitos debido a que las dimensiones de las cadenas no iónicas varían relativamente poco con la concentración de electrolito. Esto contrasta con el cambio de espesor de la doble capa eléctrica, en ausencia de polímeros en disolución, al variar la fuerza iónica.
- Otra ventaja radica en que puede ser igualmente efectiva en medio acuoso y no acuoso. En cambio, la estabilización electrostática es poco efectiva en medios de dispersión no polares. La estabilización estérica es igualmente efectiva para fracciones de volumen altas o bajas de la fase dispersa.

En dispersiones estabilizadas estéricamente pueden formarse flóculos por la acción de fuerzas atractivas de largo alcance. Esta floculación es reversible: basta por ejemplo una ligera agitación para romper los flóculos. Sin embargo, la floculación reversible es menos frecuente en dispersiones estabilizadas electrostáticamente [Hunter, (1987)].

Según Quemada y Berli (2002), la energía de interacción entre superficies con polímeros adsorbidos, derivada de la expresión de De Gennes (1987), tiene en cuenta la repulsión provocada por la elevada presión osmótica entre las capas de polímeros y la energía elástica de las cadenas. En particular, esta ley nos da una interacción que decrece rápidamente con la distancia y prácticamente se anula para $s \geq 2\delta$. El potencial de interacción entre las partículas esféricas puede obtenerse utilizando la aproximación de Mackor [Rosensweig, (1985)], de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{V_s}{k_B T} = 2\pi a^2 \xi \left[2 - \frac{s+2a}{\delta} \ln \left(\frac{2a+2\delta}{2a+s} \right) - \frac{s}{\delta} \right] \quad (2.30)$$

donde ξ es la concentración superficial o densidad de adsorción de moléculas adsorbidas, a es el radio de la partícula sólida y δ se supone aproximadamente igual al parámetro κ_m^{-1} obtenido a partir de la teoría de Ohshima usando datos de movilidad electroforética, como veremos en el capítulo 5.

Notemos que para que se dé una repulsión estérica efectiva es necesario que:

- La adsorción superficial de polímero, Γ , sea elevada, y la concentración de polímero en suspensión sea, por el contrario, próxima a cero.
- La adsorción superficial debe suponer fuerte interacción polímero-superficie, lo que requiere que el parámetro superficial de Flory (χ_s) sea mayor que cierto valor crítico.
- El medio debe ser un *buen disolvente* para las cadenas poliméricas, es decir su parámetro de Flory ha de ser menor que 0.5 [Flory, (1989); Cosgrove, (2005)].

2.5.2. Interacciones por depleción.

Si se añade al medio de suspensión polímero disuelto que no es capaz de adsorberse sobre las partículas, se produce la llamada *interacción por depleción*, que se puede explicar de manera sencilla siguiendo el modelo de Asakura-Oosawa (1954). En él se parte de suponer que las partículas son esferas de radio a y el polímero es a su vez una suspensión de esferas de radio δ ($\delta \ll a$), sin interacción entre ellas ni con las partículas dispersas. La presión osmótica debida al polímero (su concentración es n_{pol} esferas por m^3), Π , se puede calcular mediante la ecuación de van 't Hoff:

$$\Pi \approx n_{pol} k_B T \quad (2.31)$$

Las moléculas de polímero se comportan como esferas duras, de modo que están excluidas de una capa de espesor δ alrededor de cada esfera de radio a , como indica la Fig. 2.7. Cuando dos partículas coloidales se aproximan, las capas de depleción se solapan, con lo que el volumen libre disponible para el polímero aumenta, y la presión osmótica de este produce una atracción efectiva, que se puede caracterizar mediante un potencial:

$$V_{\text{dep}} = -\Pi v_{\text{solapamiento}}$$

$$v_{\text{solapamiento}} = \frac{4}{3}\pi a^3 (1 + \xi)^3 \left(1 - \frac{3r}{4a(1 + \xi)} + \frac{1}{2} \left[\frac{r}{2a(1 + \xi)} \right]^3 \right) \quad (2.32)$$

siendo r la distancia entre centros de las partículas que interaccionan ($r = 2a + s$), y ξ la relación de tamaños polímero partícula, δ/a .

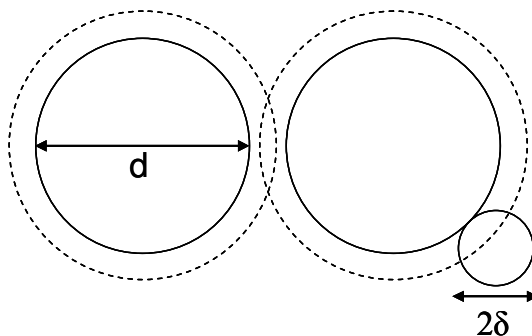


Figura 2.7. Modelo de interacción por depleción propuesto por Asakura-Oosawa.

2.5.3. Puenteo.

Ocurre cuando la adsorción de polímero, Γ , es pequeña, lo que posibilita que los polímeros adsorbidos se enlacen a más de una partícula, como se esquematiza en la Fig. 2.8. Ello da lugar a atracción neta incluso si se trata de un buen disolvente para el polímero. Cabe seleccionar el polímero de manera que se maximice la agregación, por ejemplo usando copolímeros de bloque ABA, donde las partes A serían capaces de adsorberse, mientras que las B permanecen en disolución.

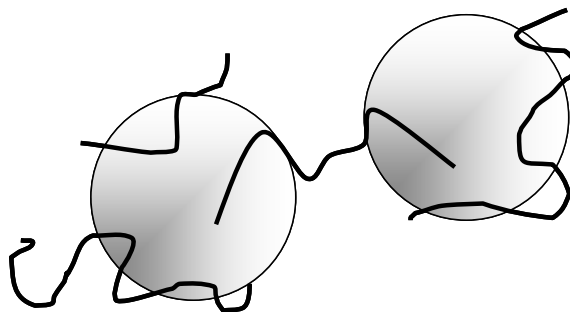


Figura 2.8. Principio de interacción por puenteo.

2.5.4. Polielectrolitos.

Está bien establecido que la adsorción y conformación de los polímeros o polielectrolitos, en la interfase sólido-líquido, son los parámetros críticos respecto a su influencia sobre la estabilidad de las suspensiones. La adsorción y conformación de los polímeros en la disolución y en la interfase sólido-líquido dependen del pH, de la fuerza iónica, de la concentración de polímeros, fracción de volumen de sólidos, y de la naturaleza del disolvente y del sólido. Variables como la velocidad de sedimentación y la turbidez, están intensamente afectadas por la adsorción de polímeros y su conformación [de Gennes, (1987); Fleer, (1993); Tjipangandjara y Somasundaran, (1990)], del mismo modo que los mecanismos de floculación están gobernados por el comportamiento de los polímeros en la interfase sólido-líquido. La floculación acontece por el proceso de puenteo si el polímero está en configuración desenrollada, mientras que tendrá lugar por la carga o por la neutralización de la misma si el polímero está absorbido en la interfase en su configuración enrollada.

La conformación del polímero puede controlarse modificando el pH, la fuerza iónica, el disolvente y la concentración de polímero. Por lo general, para polímeros que contengan grupos carboxilos en la cadena, para un valor de pH inferior a su pK_a , las cadenas mantendrán su forma enrollada. Conforme aumentamos el pH, las cadenas poliméricas empiezan a desenrollarse, debido a las repulsiones electrostáticas generadas a lo largo de los segmentos que las componen. A pH ácido, la floculación se favorece relativamente para elevadas concentraciones de polímero, debido a que se reduce la repulsión electrostática entre las partículas. Sin embargo, por encima del pK_a , la floculación aumenta para bajas concentraciones de polímero, principalmente por efectos de puenteo. Esto puede tener lugar por dos razones: la primera, a medida que el polímero se desenrolla en la disolución, aumentan las colisiones; la segunda, el número de sitios disponibles para que se produzca puenteo entre las superficies de las partículas es mayor a bajas concentraciones de polímero. Conforme aumentamos el pH de la disolución, aumenta la repulsión electrostática entre las cadenas de polímero, por lo que los

procesos de floculación por puenteo resultan más difíciles. Para elevadas densidades de adsorción de polímero, el pH de la disolución no influye en la floculación ya que la mayor parte de la superficie de las partículas estará recubierta, lo que da lugar a una intensa repulsión electrostática entre las partículas.

2.6. Efecto magnetorreológico: aspectos fundamentales.

2.6.1. Conceptos generales de reología.

Hasta principios del siglo XX, la deformación y flujo de los materiales se describían siguiendo los modelos clásicos de sólido elástico y fluido newtoniano propuestos, respectivamente, por Hooke y Newton. Sin embargo, el avance industrial durante las primeras décadas de ese siglo dio lugar a la aparición de nuevos sistemas cuyas propiedades no podían describirse mediante ninguno de estos dos modelos. Conforme aumentó el interés por las propiedades de flujo, pudo comprobarse que la mayoría de las pinturas, suspensiones farmacéuticas, emulsiones alimentarias, ... pertenecían, en realidad, a este nuevo grupo de materiales. Ante la necesidad de estudiar, desde un punto de vista científico, sus propiedades de flujo y deformación, se desarrolló una nueva disciplina dentro de la Física de Fluidos: la *reología*.

La característica más importante de estos nuevos materiales, llamados *viscoelásticos*, es que, dependiendo de las condiciones a las que se encuentren sometidos, presentan un comportamiento sólido, líquido o mixto entre ambos (de ahí su nombre). Merece la pena recordar brevemente cuáles son las ecuaciones constitutivas de los dos casos extremos entre los que se sitúan las propiedades mecánicas de estos materiales.

Se define el *sólido elástico* como aquel material cuya deformación sólo persiste mientras se mantiene aplicado sobre él un esfuerzo de cizalla, σ (es decir, una fuerza, F , por unidad de área, A , en la dirección tangente a esta), que es

directamente proporcional a la deformación transversal, γ [Barnes y cols., (1989); Macosko, (1994)]:

$$\sigma = G\gamma \quad (2.33)$$

donde G es el módulo de rigidez.

Por otro lado, un *líquido newtoniano* es aquel que se deforma continua e indefinidamente con independencia de lo pequeño que sea el esfuerzo aplicado sobre él, y cuya ecuación constitutiva viene dada por [Barnes y cols., (1989); Macosko, (1994)]:

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \quad (2.34)$$

donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación (o gradiente transversal de velocidad) y η , la constante de proporcionalidad, se conoce como viscosidad dinámica.

La viscosidad de un fluido newtoniano depende de la composición del sistema, su temperatura o la presión a la que está sometido, pero es independiente de la velocidad de deformación (ver Fig.2.9) a diferencia de los fluidos no-newtonianos. Los distintos tipos de dependencia entre la viscosidad y el gradiente transversal de velocidad, en este último caso, permiten distinguir, entre materiales fluidificantes (b) o espesantes (c) cuando la viscosidad disminuye o aumenta, respectivamente, con la velocidad de deformación.

Sin embargo, entre todos los fluidos no newtonianos, son los plásticos los que merecen especial atención, ya que la mayoría de los materiales magnetorreológicos de los que trataremos en el presente trabajo, pertenecen a este grupo, cuya ecuación constitutiva (en el caso de un plástico ideal) es [Barnes y cols., (1989); Goodwin y Hughes, (2000)]:

$$\sigma = \sigma_y + \eta(\infty)\dot{\gamma} \quad (2.35)$$

donde σ_y es el esfuerzo umbral y $\eta(\infty)$ la viscosidad a elevadas velocidades de deformación. Como se puede apreciar en la Fig.2.9, la principal característica de estos sistemas es que no comienzan a fluir hasta que el esfuerzo aplicado sobre ellos no supera un cierto valor crítico, el esfuerzo umbral. El comportamiento posterior es aproximadamente newtoniano.

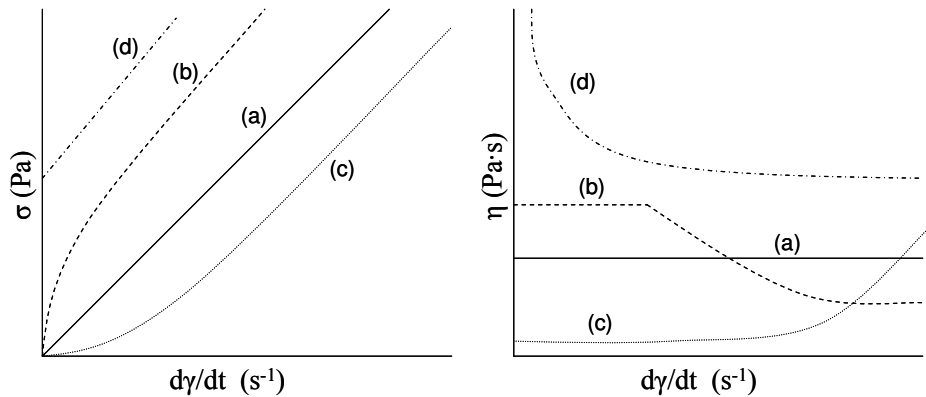


Figura 2.9. Reogramas y curvas de viscosidad correspondientes a fluidos newtonianos (a), pseudoplásticos fluidificantes (b), pseudoplásticos espesantes (c) y plásticos ideales (d).

Las ecuaciones constitutivas anteriores se refieren al caso de que los líquidos sean sometidos a la acción de esfuerzos constantes durante un cierto intervalo de tiempo. Cuando se aplica una rampa de esfuerzos y en cada escalón se mide la velocidad de deformación se obtienen los reogramas de la Fig. 2.9. Se habla en este caso de medidas en estado estacionario.

Sin embargo, para caracterizar el comportamiento viscoelástico lo más adecuado, y más frecuentemente utilizado, es aplicar un esfuerzo oscilante. En este caso se habla de medidas dinámicas. El esfuerzo aplicado viene dado por:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (2.36)$$

donde σ_0 es la amplitud del esfuerzo de cizalla y ω la frecuencia de excitación [Macosko, (1994)].

En régimen lineal, la deformación adquiere igualmente forma armónica, sin embargo, esta aparece un desfase δ :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (2.37)$$

Usualmente se emplea notación compleja, con lo que las ecuaciones (2.36) y (2.37) se pueden reescribir de la siguiente manera:

$$\sigma^*(\omega, t) = \sigma_0 e^{i\omega t} ; \gamma^*(\omega, t) = \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.38)$$

La ecuación constitutiva para comportamiento viscoelástico lineal es:

$$\sigma^*(\omega, t) = G^*(\omega, t) \gamma^*(\omega, t) \quad (2.39)$$

donde $G^*(\omega)$ es el módulo de rigidez complejo:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + G''(\omega) \quad (2.40)$$

La parte real del módulo de rigidez complejo (G') se conoce con el nombre de módulo de almacenamiento (o elástico) porque es proporcional a la potencia media almacenada por unidad de volumen en la suspensión durante un cuarto de ciclo. Análogamente, la parte imaginaria (G'') es proporcional a la potencia disipada y se denomina: módulo de pérdidas o viscoso [Barnes y cols., (1989); Couarraze y Grossiord, (1983)].

2.6.2. El efecto Magnetorreológico.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS INTERACCIONES EN UN FMR

Recuérdese (2.22) que la energía de interacción magnética entre los dipolos es mínima (atractiva) cuando ambos están alineados con \vec{r} y máxima (repulsiva) cuando están perpendiculares (véase Fig. 2.4), lo cual favorece la agregación preferencial de las partículas formando cadenas de partículas alineadas con sus dipolos en la dirección del campo magnético. Teniendo en cuenta que para campos bajos el momento dipolar es $\vec{m} = 4\pi\beta a^3 \vec{H}$, donde $\beta = (\mu_p - \mu_m) / (\mu_p + 2\mu_m)$ es el llamado factor de contraste magnético, podemos deducir que la formación de agregados de partículas dependerá de la relación entre la energía de interacción magnética y la energía térmica, kT :

$$\lambda = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_m} \frac{m^2}{r^3} \frac{1}{kT} = \frac{\pi\mu_0\mu_m\beta^2 a^3 H^2}{2kT} \quad (2.41)$$

Para partículas con una diámetro de 1 μm , con una permeabilidad relativa grande ($\beta \sim 1$) y $T = 300$ K, a partir de la expresión anterior, $\lambda = 1$ para $H = 127$ A/m. Esto implica que incluso para campos magnéticos bajos o moderados, las fuerzas magnéticas dominan sobre el movimiento browniano. La situación es diferente si consideramos partículas de ferrofluido, con diámetros de 10 nm. Entonces, bajo las mismas condiciones, $\lambda = 1$ para $H = 127000$ A/m. Esto significa que para campos magnéticos usuales, domina la energía térmica y no se producirán cambios significativos de la viscosidad en un ferrofluido al aplicar un campo magnético.

Con el fin de mostrar los parámetros que determinan el comportamiento magnetorreológico de las suspensiones, escribiremos la ecuación de movimiento para una partícula [Bossis y cols., (2002)]:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}^H + \vec{F}^{ext} + \vec{F}^I + \vec{F}^B \quad (2.42)$$

El primer término de la ecuación se corresponde con las fuerzas debidas a la resistencia hidrodinámica de Stokes (fuerzas viscosas), que para una esfera es $-6\pi\eta a(\vec{v}(\vec{r}) - \vec{v}^0(\vec{r}))$, siendo $\vec{v}^0(\vec{r})$ el campo de velocidades impuesto en el punto en el que está localizada la partícula. El segundo término se corresponde con la fuerza hidrodinámica que resulta de los esfuerzos de cizalla del tensor de esfuerzos. En el caso de cizalla simple, caracterizada por la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$, su módulo se puede como $6\pi\eta\dot{\gamma}a^2$. La tercera fuerza representa las interacciones dipolo-dipolo entre partículas, y se calcula como el gradiente de el potencial magnético (2.22), considerando que $\vec{m}_1 = \vec{m}_2 = 4\pi\beta a^3 \vec{H}$. Para dos partículas 1 y 2 (Fig. 2.4), la fuerza sobre la 1 se puede escribir como:

$$\vec{F}_1^I = 12\pi\mu_0\mu_f a^2 \beta^2 H^2 \left(\frac{a}{r}\right)^4 \left[(2\cos^2\theta - \sin^2\theta)\hat{e}_r + \sin 2\theta\hat{e}_\theta \right] \quad (2.43)$$

Para dos partículas esféricas situadas una junto a la otra ($r = 2a$, $\theta = 90^\circ$), la expresión anterior nos da una fuerza repulsiva (dirección $-\hat{r}$) de valor: $F_1^I = f_d = -(3/4)\pi\mu_0\mu_f a^2 \beta^2 H^2$. Consideraremos $-f_d$ como el factor escalar de las fuerzas de interacción dipolo-dipolo. Finalmente, el último término de la ecuación (2.42) es la fuerza browniana, que escalarmente podemos estimar como kT/a .

Por lo general podemos despreciar las fuerzas de inercia (ya que el tiempo necesario para alcanzar una velocidad constante es mucho más pequeño que el resto de tiempos característicos), por lo que podemos despreciar el término de la izquierda de la ecuación (2.42). Si dividimos todos los términos por $6\pi\eta\dot{\gamma}a^2$, y se reordenan, obtendremos:

$$\frac{(\vec{v} - \vec{v}^0)}{\dot{\gamma}a} = \frac{[\vec{F}^I]}{Mn} + \frac{[\vec{F}^B]}{Pe} + [\vec{F}^{ext}] \quad (2.44)$$

Los corchetes significan que cada una de las fuerzas se ha dividido por su factor de escala, es decir por f_d en el caso de \vec{F}^I y por kT en el caso de \vec{F}^B . El número de Mason, Mn , expresa la relación entre las fuerzas viscosas y las magnéticas:

$$Mn = -\frac{6\pi\eta\dot{\gamma}a^2}{f_d} = \frac{8\eta\dot{\gamma}}{\mu_0\mu_f\beta^2 H^2} \quad (2.45)$$

El número de Peclet, Pe , representa la relación entre las fuerzas viscosas y las fuerzas brownianas:

$$Pe = \frac{6\pi\eta\dot{\gamma}a^3}{kT} \quad (2.46)$$

Para partículas mayores de $1 \mu\text{m}$ y velocidades de deformación razonables, el número de Peclet es grande y las fuerzas brownianas son despreciables.

La ecuación dimensional del movimiento depende de 2 cantidades, relacionadas entre sí como: $Mn \times \lambda = 2Pe/3$, por tanto, para una suspensión dada, todas las trayectorias y por tanto, todas las propiedades, y en particular la viscosidad, será la misma para los mismos valores de Mn y de λ .

La aplicabilidad de un FMR puede cuantificarse considerando el valor de su esfuerzo umbral, σ_y , para determinado campo aplicado, dado que σ_y da cuenta de la rigidez de las estructuras formadas tras la aplicación del campo magnético. La fuerza recuperadora (tiende a oponerse a la deformación de las estructuras) por unidad de superficie viene dada por la variación de la energía magnética por unidad de volumen con la deformación, γ : $\sigma_{rec} = -dW / d\gamma$. El esfuerzo umbral representa el máximo de este esfuerzo recuperador. Por encima de él, la estructura de gel se romperá.

MODELO DE CADENAS

Los modelos propuestos para predecir el esfuerzo umbral de un FMR distinguen entre dos situaciones, atendiendo al valor de la permeabilidad, $\alpha = \mu_p / \mu_m$. Si la permeabilidad es alta, $\alpha \gg 1$, las fuerzas de interacción dependen de la distancia entre partículas. Si $\alpha < 1$, estos fluidos en los que $\mu_p < \mu_m$, se denominan ferrofluidos inversos [de Gans y cols., (1999)].

Para los FMR la permeabilidad relativa es alta, $\alpha \gg 1$. El modelo estándar para las estructuras está basado en una red cúbica de cadenas infinitas de partículas alineadas en la dirección del campo magnético. Cuando el material se deforma, las cadenas también lo hacen (ver Fig.2.10), de modo que el movimiento de las partículas tiene lugar a lo largo de líneas de corriente, y la distancia entre cualquier pareja de partículas vecinas en las cadenas es la misma sea cual sea la pareja considerada, y aumenta a la misma velocidad que la deformación, $\gamma = \tan(\theta)$.

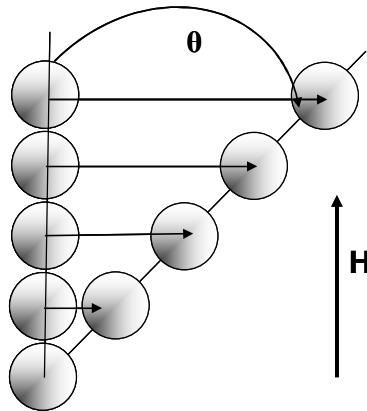


Figura 2.10. Modelo del esfuerzo umbral. Deformación afin de una cadena de partículas bajo la acción de un campo magnético.

La dependencia del *esfuerzo umbral* con el campo magnético, se representa generalmente por una ley potencial, $\sigma_y \approx H^n$ con $1 < n < 2$. El caso $n = 2$ se corresponde con un material magnéticamente lineal que se puede encontrar a campos débiles si se trata de partículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas, o para partículas con baja permeabilidad [Felt y cols., (1996)]. Para intensidades de campo magnético en la zona de saturación, el esfuerzo umbral se puede obtener a partir de un modelo simple, que puede aplicarse también a fluidos ER [Felici y cols., (1994)] y MR [Ginder y cols., (1996)]. En este modelo se predice una dependencia del esfuerzo umbral con el campo magnético:

$$\sigma_y = 2.31\Phi\mu_0M_s^{1/2}H^{3/2} \quad (2.47)$$

Como se puede apreciar, se predice una dependencia del esfuerzo umbral proporcional a la fracción de volumen. Este resultado ha sido comprobado experimentalmente para fracciones de volumen no demasiado altas ($\Phi < 0.2-0.3$) [Ranking y cols., (1999); Kordonsky y cols., (1990)], mientras que para fracciones de volumen mayores se aprecia una dependencia con Φ^n , ($n > 1$). Para $\Phi > 0.2-0.3$ se formarán estructuras de partículas en forma de columnas, más difíciles de romper que las cadenas de partículas.

Respecto a la dependencia del esfuerzo umbral con el campo magnético, diversos autores han encontrado una ley de potencias con un exponente próximo a $3/2$, tal y como predice la ecuación (2.47) [Martin y Anderson, (1996); Phulé y Ginder, (1998); Ranking y cols., (1999)].

Un método alternativo para comprobar la dependencia del efecto MR con la intensidad de campo magnético y de la fracción de volumen es realizar un análisis en términos de grupos adimensionales. Si las fuerzas magnéticas responsables de este fenómeno son, en verdad, de tipo dipolar, la representación (a temperatura y concentración de partículas constantes) de la viscosidad frente al número de Mason, correspondiente a distintas intensidades de campo magnético y velocidad de deformación, debería colapsar en una única curva maestra, ya que no intervienen otras interacciones.

La dependencia de la viscosidad con el número de Mason ha sido predicha por varios modelos teóricos [de Gans y cols., (1999); Martin y Anderson, (1996)]. Martin y Anderson (1996) propusieron un modelo de cadena lineal para describir la relación entre la respuesta electroreológica y el número de Mason. Éste se basa en la existencia de interacciones dipolares entre las partículas u las fuerzas hidrodinámicas inducidas por el campo de esfuerzos que actúan sobre ellas; sin embargo, ignora las fuerzas de origen térmico y las interacciones entre cadenas. La expresión final de la viscosidad encontrada por estos autores:

$$\eta_F = \frac{\eta - \eta_\infty}{\Phi \eta_f} = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{2} \right)^{5/2} Mn^{-1} \quad (2.48)$$

donde η_F es la viscosidad específica.

Martin y Anderson suponen una fricción entre las cadenas y el fluido de tipo Stokes. Por otro lado, de Gans y cols., (1999), siguiendo un método propuesto por Dhont (1996), tuvieron en cuenta las interacciones hidrodinámicas entre cadenas. Estos autores proponen un nuevo número de Mason mayor. Su expresión para la viscosidad específica η_F , es:

$$\eta_F = \frac{21}{64} Mn^{-1} \quad (2.49)$$

Ambos modelos describen razonablemente bien los datos empíricos, especialmente a números de Mason pequeños, aunque sobreestiman ligeramente los resultados experimentales.

En un intento por realizar un análisis más cuantitativo de los resultados experimentales, se puede estudiar la dependencia entre la viscosidad específica, η_F , y el número de Mason, Mn , mediante un ajuste a una ley de potencias $\eta_r = a \cdot Mn^{-v}$, donde el exponente encontrado por otros autores puede variar de 0.68 a 1 [Halsey y cols., (1992)].

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1. Materiales de uso general

Todos los productos químicos fueron adquiridos a las compañías Merck (Alemania), Sigma-Aldrich (Alemania) y Panreac (España) con calidad analítica y no se sometieron a posteriores procesos de purificación. El agua utilizada fue desionizada y filtrada (0.2 μm) en un equipo Milli-Q Academic de Millipore (España).

3.2. Síntesis de magnetita

3.2.1. Procedimiento

Los procedimientos de síntesis existentes para la preparación de partículas micrométricas de magnetita pueden clasificarse en [Sugimoto y Matijević, (1980)]:

- *Métodos de reacción en vía seca*, tales como oxidación de hierro metálico por oxígeno u otros agentes oxidantes, desproporción de óxido ferroso, o descomposición de diferentes sales férricas o ferrosas. La mayoría de estas reacciones deben realizarse a altas temperaturas (de 200 °C a 1500° C).
- *Envejecimiento de mezclas estequiométricas* de hidróxidos férricos y ferrosos en medio acuoso, y posterior envejecimiento del gel inicialmente formado.
- *Oxidación parcial de suspensiones acuosas* de hidróxido ferroso con diferentes agentes oxidantes.

Este último procedimiento, desarrollado por Sugimoto y Matijević (1980), es el que vamos a seguir, ya que permite obtener partículas de morfología bien definida y distribución estrecha de tamaños, según las condiciones de reacción utilizadas. La técnica se basa en la precipitación de hidróxido ferroso amorfo y posterior envejecimiento del gel acuoso a 90 °C, en presencia de ion nitrato, dando lugar a la posterior formación de la magnetita.

El proceso de síntesis consta de las siguientes etapas:

- *Preparación del gel de hidróxido ferroso*. Partimos de una disolución constituida por 25 mL de KOH 5 M (para análisis, Merck, Alemania), 10 mL de KNO₃ 2 M (para análisis, Merck, Alemania) y 452 mL de agua doblemente destilada (Milli-Q Academic, Millipore, España). Para asegurarnos la formación exclusiva de hidróxido ferroso, purgamos el agua

empleada durante 15 minutos con nitrógeno, con objeto de desplazar el oxígeno disuelto. Se mezclan las disoluciones de los reactivos y se espera durante dos horas purgando con nitrógeno. Independientemente, se preparó una disolución 1 M de FeSO_4 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Panreac Química, S.A., España) en agua ultrapura purgada previamente con nitrógeno durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se tomaron 13 mL de la disolución de FeSO_4 1 M, y se añadieron a la disolución previamente preparada que contenía KOH y KNO_3 . Se observa la formación inmediata del gel de hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$, de color verde oscuro. La dejamos unos minutos purgando con N_2 antes de introducirla en el baño de aceite a $90\text{ }^\circ\text{C}$.

- *Envejecimiento del gel.* El proceso de envejecimiento se llevó a cabo durante un periodo de 4 horas en un baño de aceite (Memmert, Alemania) precalentado a $(90 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se detuvo la reacción enfriando el matraz de reacción. Se obtiene un sobrenadante, por lo general de tonalidad clara o casi transparente, y cierta cantidad de material sólido de color negro (las partículas de magnetita) precipitado en el fondo del recipiente.
- *Limpieza de la suspensión.* Este es uno de los aspectos más importantes del proceso de la síntesis. Al término de la reacción las partículas están inmersas en una disolución muy concentrada que contiene los restos de la reacción y, en algunos casos, partículas no magnéticas de goetita. Ambos tipos de subproductos deben eliminarse. Ello exige cambiar repetidamente el medio líquido original por otro libre de estos contaminantes. La primera operación consistió en sedimentar la magnetita utilizando un imán permanente ($B = 0.4\text{ T}$). Seguidamente, se retiró el líquido sobrenadante y se substituyó por agua Milli-Q. Finalmente, redispersamos por inmersión en un baño ultrasónico. Este procedimiento se repitió hasta que el líquido sobrenadante era transparente y tenía baja conductividad eléctrica, lo que requirió unos 12 ciclos de sedimentación/redispersión. Sin embargo, es importante señalar que durante el proceso de limpieza comprobamos que las propiedades

superficiales de la magnetita se estaban alterando por oxidación en el medio acuoso. Detectamos este proceso de oxidación al medir la movilidad electroforética de las partículas y comparando con datos bibliográficos, como se comentará más adelante. Por esta razón, se modificaron las pautas seguidas en el procedimiento de limpieza: redispersamos las partículas en etanol, en lugar de agua. Este nuevo procedimiento se mostró eficaz, permitiendo la limpieza de las suspensiones sin alterar de modo significativo las propiedades superficiales de las partículas.

- *Secado y almacenamiento de las partículas.* Una vez concluido el proceso de limpieza antes descrito, procedimos a secar las partículas en una estufa con convección forzada de aire (Digitronic, J.P. Selecta, España) a una temperatura de 60 °C. Las partículas, una vez secas, se guardaron en recipientes de polietileno en atmósfera de nitrógeno para preservarlas de la acción de la humedad y del oxígeno atmosférico. De este modo evitamos la oxidación y, por tanto, la alteración de sus propiedades superficiales.

3.2.2. Aspectos físicos y químicos de la reacción de síntesis

La complejidad de las reacciones y la sensibilidad de los procesos de precipitación y recristalización a las condiciones experimentales hacen necesario un análisis pormenorizado de esta síntesis. Esta sensibilidad se debe a que la cinética de formación de diversos compuestos de coordinación del Fe^{3+} en medio acuoso es muy rápida, y más aún si la disolución se encuentra a elevada temperatura.

Las partículas obtenidas en las condiciones de síntesis utilizadas (exceso de ión ferroso, Fe^{2+}) tienen forma esférica como consecuencia de un mecanismo de coagulación. Las partículas muy pequeñas originalmente nucleadas en el gel de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ primero agregan y posteriormente, mediante procesos de recristalización, dan lugar a partículas de mayor tamaño. La unión de nuevas partículas a las esferas ya formadas provoca la continuación del crecimiento. Si la reacción tiene lugar en

presencia de un exceso de OH^- , finalmente se obtienen partículas cúbicas, lo que sugiere un mecanismo de crecimiento cristalino directo.

La coagulación entre las primeras partículas (semillas) de magnetita ocurre por la acción de las fuerzas de van der Waals bajo condiciones de repulsión electrostática débil. En presencia de exceso de especies ferrosas (Fe^{2+}), la repulsión electrostática entre las partículas de pequeño tamaño es despreciable y, en consecuencia, se espera una coagulación rápida entre las partículas formadas en los primeros estadios.

La uniformidad de las esferas de magnetita obtenidas puede entenderse si consideramos el papel del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en el proceso de cristalización. Se ha propuesto que las primeras partículas generadas se acumulan sobre la superficie de formas laminares de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, donde se agregan y recrystalizan. Las partículas de magnetita de mayor tamaño quedan atrapadas en el gel y crecen cuando atraen a las partículas más pequeñas, recién generadas, que las rodean. Cuando desaparecen las partículas pequeñas de las proximidades de partículas grandes, estas dejan de crecer. Además, al agotarse la cantidad de gel $\text{Fe}(\text{OH})_2$, no podrá ocurrir una segunda nucleación o agregación de más magnetita. Se obtiene una distribución de partículas con menor dispersión si se mantiene en reposo el matraz de reacción, ya que cualquier agitación podrá afectar a la agregación entre las partículas y, consecuentemente, a la distribución final de tamaños.

El exceso de concentración de Fe^{2+} afecta al diámetro modal, a la distribución de tamaños y a la rugosidad superficial de las partículas finales de magnetita. En sistemas en los que hay exceso de Fe^{2+} , la distribución final de tamaños es bastante estrecha. Sin embargo, se produce un cambio notable en el diámetro modal por encima de un pequeño intervalo de concentración de exceso de FeSO_4 . Cuando el exceso de Fe^{2+} disminuye desde 0.05 M a 0, el pH aumenta en más de 4 unidades (7.5-12). El marcado incremento de pH por encima del punto isoeléctrico de la magnetita da lugar a la aparición de carga superficial en las partículas, lo que impide su agregación. El cambio en el tamaño de partícula y en la

anchura de la distribución de tamaños, que ocurre al aumentar la concentración en exceso de Fe^{2+} , se deben a la competencia entre el crecimiento provocado por la adhesión de las partículas iniciales de magnetita a los agregados ya formados y la agregación de las partículas ya crecidas. Para la concentración de exceso de Fe^{2+} que hemos utilizado en nuestro caso ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{exceso}} = 1 \text{ mM}$), las partículas se forman únicamente mediante un crecimiento rápido por adhesión. De esta forma, se consigue: reducción del tamaño medio y de la anchura de la distribución de diámetros, forma esférica, aumento de la velocidad de conversión del gel de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y la generación de menos partículas de goetita.

La Fig. 3.1 muestra una fotografía TEM de las partículas sintetizadas siguiendo el procedimiento descrito. El diámetro medio de las partículas es $520 \pm 30 \text{ nm}$.

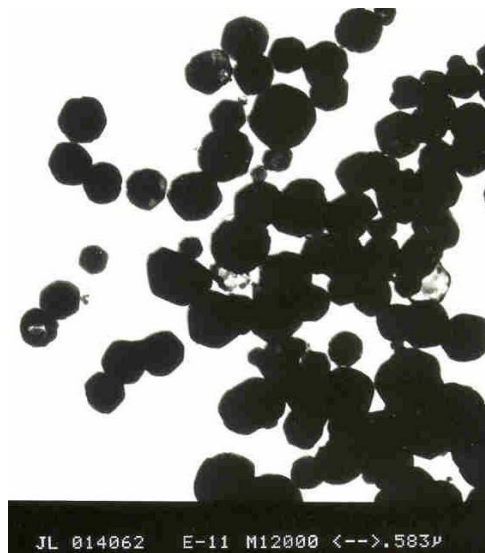


Figura 3.1. Microfotografía TEM de las partículas de magnetita sintetizadas.

3.3. Ferrofluidos

Las partículas nanométricas para el ferrofluido fueron sintetizadas de acuerdo con el procedimiento descrito por Massart, (1981). Brevemente, este método consiste en mezclar: 40 mL de una disolución acuosa de cloruro férrico 1 M

con 10 mL de cloruro ferroso 2 M disuelto en ácido clorhídrico 2 M. La disolución resultante se añade a 500 mL de una disolución 0.7 M de amoníaco. Con el fin de obtener partículas de ferrofluido estables frente a procesos de agregación potenciales, las partículas nanométricas de magnetita obtenidas se agitan mecánicamente en una suspensión acuosa de ácido perclórico 2 M. Finalmente, el producto obtenido se decanta con la ayuda de un imán de 0.42 T y se redispersa en agua doblemente destilada.

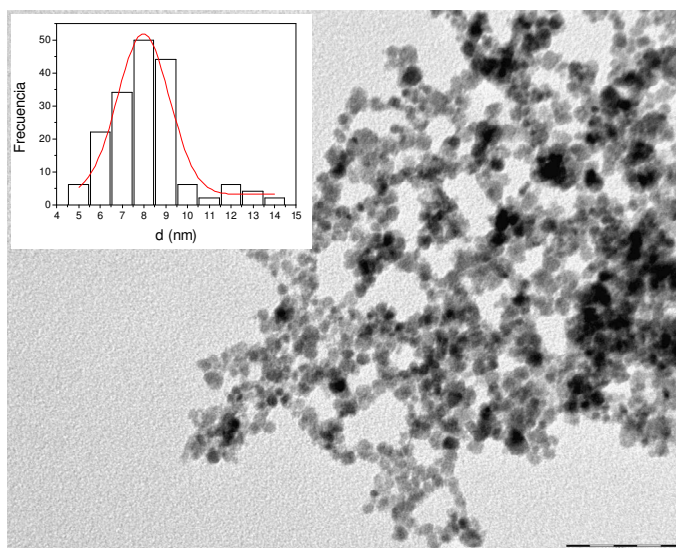


Figura 3.2. Microfotografía TEM de las partículas de magnetita en el ferrofluido. En la parte superior izquierda se muestra la distribución de tamaños. El diámetro medio es (8 ± 2) nm.

La Figura 3.2 muestra una microfotografía TEM de las nanopartículas de magnetita sintetizadas. La distribución de tamaños de las partículas sintetizadas fue determinado a partir de fotografías TEM obtenidas con un dispositivo Philips Tecnai 12 (Holanda). El análisis de las imágenes mediante el software desarrollado en el programa Analysis 32, sobre un total de 160 partículas facilitó un diámetro medio para las partículas de magnetita sintetizadas de (8 ± 2) nm.

3.4. Aerosil 300.

Se trata de un material formado por nanopartículas de sílice con diámetro medio de 7 nm producidas por la compañía Degussa, Alemania. No son esféricas, y frecuentemente pueden estar formadas por pequeños agregados. Generalmente se emplean en distintos sistemas para evitar la sedimentación y regular las propiedades reológicas de suspensiones de muy distinto tipo. Presentan la importante propiedad de formar geles cuando se dispersan en líquidos no polares, como se ilustra en la Fig. 3.3, mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol presentes en la superficie de las partículas de sílice.

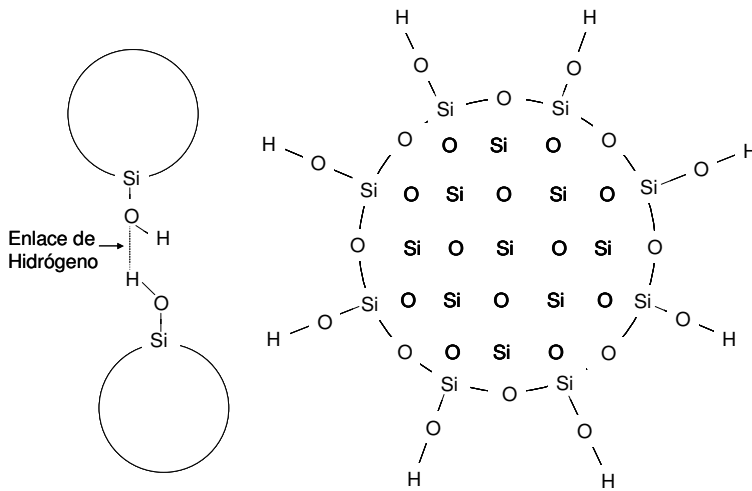


Figura 3.3. Esquema de las partículas de Aerosil y de la formación de geles tixotrópicos mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol superficiales.

3.5. Polímeros Carbopol®.

Los polímeros Carbopol® [Noveon, (2003)] constituyen una familia de polímeros dispersables en agua que se emplean como aditivos espesantes para mantener ingredientes no solubles en suspensión y para estabilizar emulsiones. Son polímeros del ácido acrílico reticulados con un poliéter polialquénico. Las dispersiones acuosas de estas resinas presentan un pH entre 2.8 y 3.2, dependiendo de la concentración de resina.

Existen dos mecanismos que gobiernan la efectividad de las resinas Carbopol® como agentes espesantes. El más corriente consiste en convertirlas en las sales más adecuadas. Esto se efectúa fácilmente con neutralizantes como el hidróxido de sodio. La neutralización ioniza la resina y genera cargas negativas a lo largo de la cadena de polímero. De este modo se produce un cambio desde una conformación enrollada (Fig. 3.4), hasta otra alargada (Fig. 3.5).

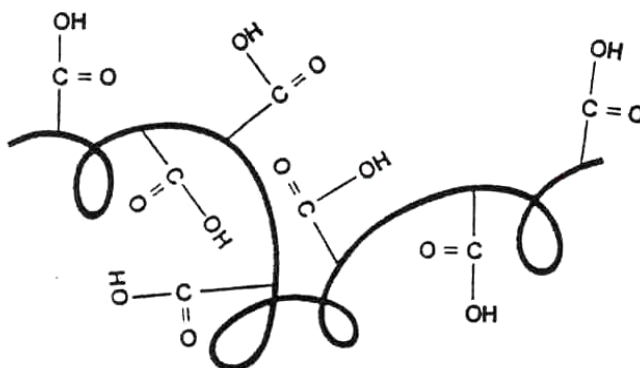


Fig. 3.4 Representación esquemática de una molécula de polímero Carbopol® en su forma enrollada.

Esta reacción de neutralización es rápida y genera un rápido aumento de la viscosidad. Debe notarse que cuando la neutralización de los grupos carboxílicos ha terminado, al añadir más disolución básica se produce una brusca disminución de la viscosidad [Noveon, (2003)].

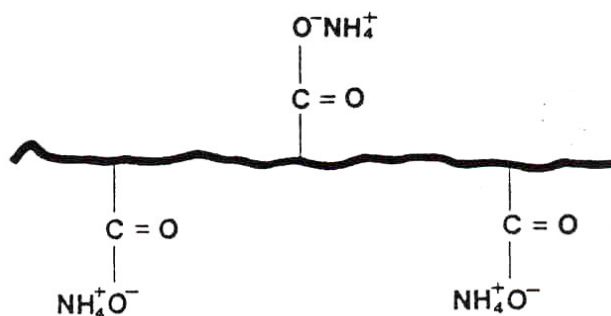


Fig.3.5. Representación esquemática de una molécula de polímero Carbopol® en forma desenrollada.

Dentro de la amplia gama de polímeros de este tipo disponibles, hemos seleccionado para el presente estudio las resinas Carbopol 941® y Carbopol 934®. La selección se ha realizado atendiendo a sus pesos moleculares, y siempre con el fin de determinar cuál de ellos es mejor para la estabilización de las suspensiones de partículas magnéticas.

El Carbopol 941® tiene un peso molecular aproximado de 1.25×10^6 g/mol. Genera emulsiones y suspensiones muy estables a concentraciones relativamente bajas. En el campo de las aplicaciones farmacéuticas se pueden mencionar la estabilización de emulsiones cosméticas, tales como champús, lociones y geles. El Carbopol 941® también se usa en la fabricación y tratamiento del papel, el procesado de fibras naturales y sintéticas y, en particular, de fibra de vidrio.

Por su parte, el Carbopol 934® posee un peso molecular aproximado de 3×10^6 g/mol. Este polímero se emplea típicamente en formulaciones tales como geles densos, emulsiones y suspensiones. Se sugiere utilizarlo para obtener emulsiones estables y como aditivo en lubricantes, así como para el templado de silicona. Se ha recomendado su uso para obtener suspensiones estables de grafito, polietileno, fibras y pasta de papel, así como para geles acuosos.

3.6. Electroforesis

La movilidad electroforética se determinó con ayuda de un dispositivo Malvern Zetasizer 2000 (Malvern Instruments, Inglaterra) a 25.0 ± 0.5 °C. Este dispositivo analiza la función de autocorrelación de la luz láser dispersada por las partículas en movimiento. La suspensión se sitúa en un canal rectangular de dimensiones 50 mm × 20 mm × 10 mm, en cuyos extremos se sitúan los electrodos de platino. El láser incide con ángulo de 45° respecto de la dirección longitudinal del canal mientras que se determina la luz dispersada a 90° respecto de dicha dirección, es decir con un ángulo de scattering de 45°. Las medidas de movilidad se realizaron transcurridas 24 horas desde la preparación de las suspensiones, tras previo reajuste del pH. En todos los casos, se tomaron 9 medidas como mínimo, cambiando la muestra tras cada 3 medidas consecutivas.

El estudio de la variación de la movilidad electroforética de las partículas de magnetita recubiertas de polímero en función de la fuerza iónica, se llevó a cabo preparando suspensiones con 0.01 g/L de magnetita y concentraciones de polímero de 0.1 g/L. Las muestras permanecieron durante un periodo de 12 horas estabilizándose. Durante ese periodo se ajustó el pH de la suspensión hasta el valor deseado. Transcurrido dicho intervalo de tiempo, se procedió al centrifugado de las mismas a 17 000 rpm (Kontron, UK), con el fin de extraer las partículas recubiertas de polímero. La preparación de estas suspensiones se realizó por dispersión de dichas partículas en una disolución madre 0.16 M de NaNO₃. Sucesivamente se fueron diluyendo las suspensiones obtenidas hasta las concentraciones deseadas y posteriormente se ajustó el pH.

3.7. Determinación de las componentes de la tensión superficial

De acuerdo con la ec. (2.10), pueden obtenerse las componentes de la energía libre superficial de las fases sólidas de interés si se mide el ángulo de contacto de tres líquidos de los que se conocen con suficiente precisión las componentes de la tensión superficial. Por lo general, se suelen utilizar dos líquidos

polares y uno apolar. En nuestro trabajo, los líquidos empleados fueron: agua, formamida (Carlo Erba, Italia) y diiodometano (Merck, Alemania). Las componentes γ^{LW} , γ^{AB} , γ^+ y γ^- de su tensión superficial se muestran en la Tabla 3.1. [van Oss, (1994)].

Para la medida de los ángulos de contacto se utilizó un telegoniómetro Ramé Hart 100-07-00, que nos permite observar las gotas de líquido depositadas sobre una superficie sólida. Este dispositivo permite medir el ángulo de contacto con una sensibilidad de $\pm 1^\circ$. Mediante el uso de una microjeringa Gilmont se controló el volumen de la gota depositada entre 2 y 4 μL .

La preparación de la muestra sólida de magnetita se efectúa por deposición sobre placas de vidrio de suspensiones de las partículas (35 % fracción de volumen) en diclorometano (Panreac, España), para garantizar la máxima homogeneidad de la superficie a obtener. Se ha utilizado este disolvente por su volatilidad y porque tras su evaporación queda un sedimento seco muy homogéneo. Una vez depositada la suspensión sobre el soporte de vidrio, se esperaron seis horas para medir los ángulos de contacto¹.

¹ Debemos indicar que la razón por la que no utilizamos comprimidos de magnetita para la determinación del ángulo de contacto fue su elevada porosidad: se observó que las gotas de líquido eran absorbidas con enorme rapidez, lo que impide medir el ángulo correctamente.

Propiedades magnéticas.

Tabla 3.1. Componentes de la tensión superficial γ_s de los líquidos empleados. γ_s^{LW} : componente Lifshitz-van der Waals; γ_s^{AB} : componente ácido-base; γ_s^+ : componente electrón-receptor; γ_s^- : componente electrón-donante. Todas en mJ/m^2 .

LÍQUIDO	Γ_s	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}
AGUA	72.8	25.5	25.5	21.8	51.0
FORMAMIDA	58.0	2.28	39.6	39.0	19.0
DIODOMETANO	50.8	0	0	50.8	0

3.8. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de las partículas de magnetita se determinaron a partir del ciclo de histéresis completo que abarcó campos magnéticos entre -1300 kA/m y +1300 kA/m. Se obtuvieron los valores de susceptibilidad magnética inicial e imanación de saturación. Estas medidas se realizaron con un magnetómetro-susceptibilímetro Manics DSM-8, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, basado en una balanza de susceptibilidad modificada.

La caracterización magnética de los fluidos magnetorreológicos se efectuó con un magnetómetro MicroMag 2900 alternating gradient (AGM, Princeton Measurements Corporation, USA), midiendo las curvas de magnetización y de histéresis. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente. El campo se aplicó en pasos de $10 \text{ KA}\cdot\text{m}^{-1}$ en el intervalo $0\text{-}1000 \text{ KA}\cdot\text{m}^{-1}$. La respuesta magnética de las suspensiones fue medida en un capilar de vidrio sellado por ambos extremos.

3.9. Estabilidad: determinación experimental.

3.9.1. Suspensiones diluidas

Para determinar experimentalmente la estabilidad de suspensiones diluidas se realizaron medidas de absorbancia óptica en función del tiempo. Se trata de un método indirecto para evaluar la cinética de agregación y sedimentación. Comparando las curvas de absorbancia, probaremos el efecto que tienen sobre la estabilidad la presencia de aditivos y del campo magnético. La absorbancia óptica A de una suspensión puede cambiar por dos razones: (i) porque las partículas sedimenten desapareciendo de la zona iluminada o, (ii) porque agreguen (la suspensión se desestabiliza), lo que en los estadios iniciales se traduce en la formación de dímeros a partir de partículas individuales (A suele aumentar). De este modo, una interpretación adecuada de los datos $A-t$, ofrece muchas posibilidades para el análisis de la estabilidad de las suspensiones diluidas, como veremos.

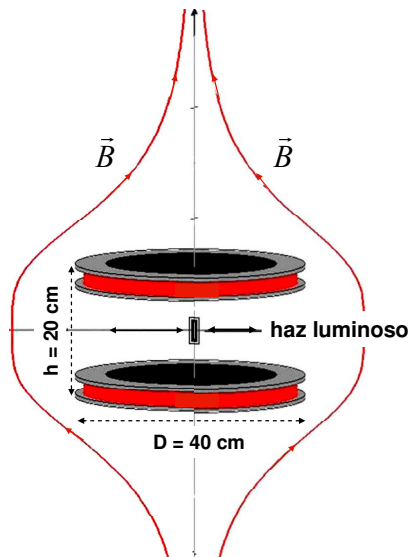


Figura. 3.6. Esquema del dispositivo utilizado para el estudio de la estabilidad de las suspensiones en presencia de campo magnético externo. En el centro de los carretes de Helmholtz situamos la cubeta que contiene la muestra.

La absorbancia óptica se midió en un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 601 (USA), a una longitud de onda de trabajo de 550 nm. El haz luminoso se hace incidir sobre cubetas rectangulares de 1 cm de camino óptico, a una altura de 1.5 cm (1 cm por debajo de la superficie de la suspensión). Los resultados de absorbancia se registraron a intervalos de 1 s durante 500 s. Para estos ensayos, todas las suspensiones contenían la misma concentración de magnetita (0.5 g/L) y una fuerza iónica constante 10^{-3} M de NaNO_3 .

Los efectos del pH y de la concentración de Aerosil 300 y de los dos polímeros Carbopol[®] sobre la estabilidad de las suspensiones de magnetita se estudiaron a fuerza iónica constante. Asimismo, estudiamos el efecto de la aplicación de un campo magnético externo. Para ello empleamos unos de carretes de Helmholtz de 20 cm de radio (Phywe, Alemania), que permiten generar campos magnéticos de hasta 2.5 mT en su centro, lugar en el que se situamos la cubeta del espectrofotómetro. El campo aplicado en todos los experimentos fue de 2.3 mT. En la Fig. 3.6, se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado. Las variaciones del campo magnético en la zona donde se sitúa la cubeta son inferiores al 10 %.

3.9.2. Suspensiones concentradas.

Para el estudio de la estabilidad de suspensiones concentradas, y dado que la intensidad del haz transmitido es extremadamente baja, no es posible registrar variación alguna de la absorbancia con respecto al tiempo. Teniendo en cuenta esta limitación, hemos diseñado en nuestro laboratorio [Durán y cols., (2005)] un nuevo dispositivo basado en la variación temporal de la inductancia de una o más bobinas sensoras, a partir de la frecuencia de resonancia de un circuito LC paralelo compuesto por la bobina sensora que rodea al tubo de ensayo que contiene la suspensión y un condensador, que ha de elegirse en función de la muestra a medir y de la frecuencia elegida.

La expresión que da la frecuencia f de resonancia de un circuito paralelo formado por un condensador de capacidad C y una bobina de inductancia L es:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (3.1)$$

De acuerdo con la ley de Faraday, la inductancia L de una bobina depende de la permeabilidad relativa μ_r del medio que hay en su interior, así como por sus propiedades geométricas, según la expresión:

$$L = \mu_0\mu_r \frac{N^2 A}{\ell} \quad (3.2)$$

donde, N el número de espiras de la bobina, A su sección y ℓ su longitud.

A partir de los datos de la gráfica de la Fig. 3.8, podemos obtener la información necesaria para determinar la capacidad del condensador que ha de usarse en paralelo con la bobina utilizada, teniendo en cuenta los rangos de medida y la sensibilidad del frecuencímetro utilizado (en nuestro caso, multímetro Keithley 2700). Los ensayos realizados nos llevaron a seleccionar bobinas de 75 vueltas de hilo de cobre de 0.2 mm^2 de sección, con un condensador en paralelo de 1 nF. Con estos parámetros, la frecuencia varía en la zona de los cientos de kHz. En todos los casos, las bobinas tenían un diámetro de 10 mm, correspondiente al diámetro externo del tubo de ensayo utilizado para contener la muestra.

Para determinar la relación entre la frecuencia y la concentración de partículas magnéticas, se usa la expresión de Maxwell-Garnett [Jiles, (1991); López-López y cols., (2005)], que relaciona la permeabilidad relativa de la suspensión, μ_r , con la de las partículas, μ_p y la del medio, μ_m . Si, como ocurre en el caso de las partículas magnetizables, $\mu_p \gg \mu_m$,

$$\mu_r = \mu_m \frac{1+2\phi}{1-\phi} \quad (3.3)$$

siendo ϕ la fracción de volumen de partículas magnéticas.

Teniendo en cuenta las expresiones de la inductancia L y de la frecuencia de resonancia, f , podemos definir una frecuencia normalizada f_r para cualquier instante t como cociente de la frecuencia inicial y la frecuencia en ese instante. Esta frecuencia nos proporciona información de la fracción de volumen de sólidos existente en la posición de la bobina sensora:

$$f_r(t) = \frac{f(t=0)}{f(t)} \propto \sqrt{\frac{1+2\Phi(t)}{1-\Phi(t)}} = F(\Phi) \quad (3.4)$$

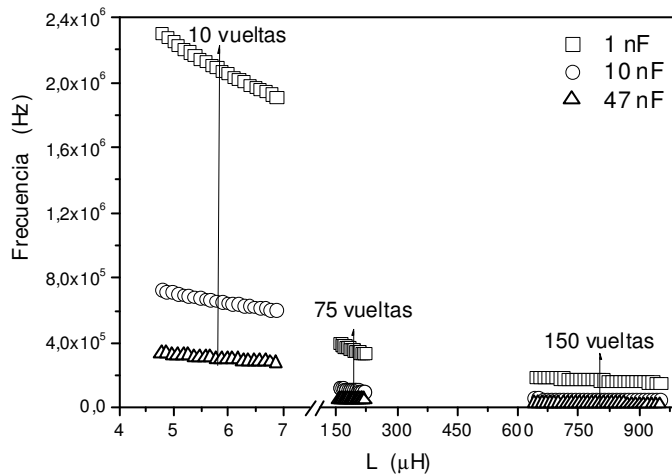


Figura 3.8. Frecuencia de resonancia f en función de la inductancia de la bobina sensora para las capacidades indicadas del condensador en el circuito LC paralelo.

La Fig. 3.9 muestra cómo varía la función $F(\Phi)$ con la concentración. Nótese que esta función crece con la fracción de volumen de partículas que, en un tiempo dado, se encuentran a la altura de la bobina sensora.

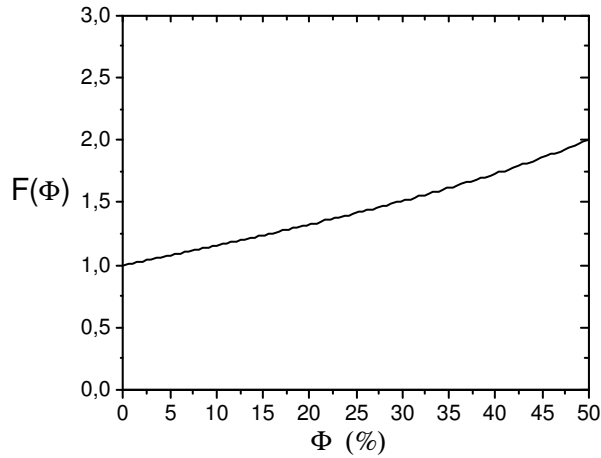


Figura 3.9. Representación de la función $F(\Phi)$ (véase ec. 3.4). Φ es la fracción de volumen de sólidos existentes en la posición de la bobina sensora.

3.10. Reología y magnetorreología de las suspensiones

La caracterización reológica y magnetorreológica de las suspensiones se llevó a cabo mediante medidas de viscosimetría y oscilometría, utilizando un reómetro Bohlin CS-10 de esfuerzo controlado (Fig. 3.10.a). En las medidas de viscosimetría, con el fin de evitar deslizamiento en paredes, se utilizó un rotor de paletas (*vane*) dentro de un cilindro rayado (Bohlin V-25; diámetro/longitud de las seis paletas: 1.4 cm/3.0 cm; diámetro/altura del cilindro rayado: 1.5 cm/4.7 cm), para la determinación del esfuerzo umbral estático. En todos los casos, la temperatura se mantuvo en el intervalo 25.0 ± 0.2 °C.

Para obtener resultados reproducibles y minimizar los efectos debidos a la sedimentación de las partículas, es importante aplicar a todas las suspensiones el mismo protocolo de tratamiento previo y medida: se comienza por someterlas a un esfuerzo, adecuado para que el rotor gire apreciablemente en la muestra de que se trate, durante 15 s, seguido de 120 s de reposo. Este tiempo es suficiente para que el rotor se detenga completamente. Se pretende así que las condiciones iniciales sean siempre las mismas, destruyendo posibles estructuras preexistentes y dando tiempo a

la formación de aquellas en las que estamos interesados. Tras el periodo de reposo, las muestras fueron sometidas a rampas de esfuerzos de cizalla con 60 escalones durante un tiempo total de 300 s.

El procedimiento utilizado para estimar el esfuerzo umbral estático (σ_y) de las suspensiones es el sugerido por Barnes y cols. (1989), que identifica σ_y con el valor del esfuerzo correspondiente a la región de plateau en una representación log-log del esfuerzo, σ , frente a la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$.

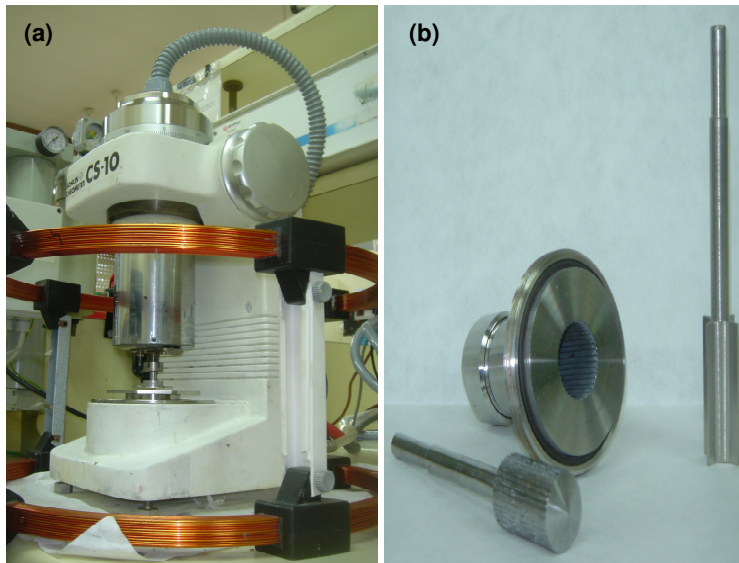


Figura 3.10. (a) Reómetro Bohlin CS10 rodeado por los carretes de Helmholtz utilizado en la caracterización reológica de las suspensiones acuosas de magnetita-silice. (b) detalle de las geometrías utilizadas (cilindro rayado y rotor de paletas – “vane”).

Para los experimentos de magnetorreología, el campo magnético se generó mediante unos carretes de Helmholtz (Phywe, Alemania), igual al que describimos en el apartado anterior. Los carretes se situaron de modo que su eje coincidiera con los de la geometría utilizada (Fig. 3.11). Medimos la densidad de flujo magnético dentro de la geometría de medida mediante un teslámetro de efecto Hall (Phywe, Alemania), encontrando que las variaciones de B en la región de medida eran inferiores al 10 %. Además, comprobamos que la electrónica del reómetro no se ve afectada por el campo magnético, midiendo la viscosidad de tres líquidos

newtonianos (glicerina, y dos muestras patrón de aceite de silicona de viscosidades conocidas [4940 y 100800 mPa·s] de Brookfield) en presencia y en ausencia de campo magnético externo, dentro del intervalo comprendido entre 0 y 2.3 mT. Para este intervalo, obtuvimos los mismos resultados independientemente de la intensidad de campo magnético aplicado, demostrando que no existe ningún efecto del mismo en los componentes electrónicos del reómetro.

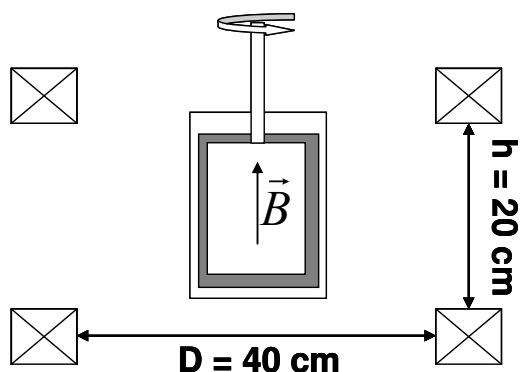


Figura 3.11. Esquema de la disposición del campo generado por los carretes de Helmholtz en relación con la geometría utilizada.

Las medidas de oscilometría se realizaron siguiendo el protocolo descrito anteriormente en viscosimetría con la salvedad de que utilizamos como geometrías de medida dos cilindros concéntricos rayados (Bohlin C-14; diámetro/longitud del cilindro rotor: 1.4 cm /3.0 cm; diámetro/altura del recinto cilíndrico externo rayado: 1.5 cm /4.7 cm). La determinación de la región viscoelástica lineal (RVL) se efectuó a la frecuencia de 1 Hz. La dependencia del módulo complejo, G^* , con la frecuencia, ν , se estudió para esfuerzos comprendidos siempre dentro de la RVL.

La caracterización magnetorreológica de las suspensiones de magnetita estabilizadas con polímeros se realizó mediante medidas de viscosimetría a distintos pH y fuerza iónica constante 10^{-3} M NaNO_3 en un magnetorreómetro (MCR 300 Physica-Anton Paar, Alemania) trabajando en el modo de operación con velocidad de deformación controlada, a la temperatura de $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

La geometría utilizada fue la de placas paralelas de 2 cm de diámetro con una separación de 0.35 mm entre las mismas. Las muestras se sometieron a rampas de velocidad de deformación crecientes, y se determinaron los correspondientes esfuerzos umbrales. También en este caso se siguió el proceso de precizallado y tiempo de equilibrio. En las medidas en las que se estudiaba el efecto de la intensidad del campo magnético externo (hasta valores de $H = 343$ kA/m), este se aplicaba justo antes de comenzar la medida, esto es, transcurridos los 120 s de espera después de la precizalla.

Finalmente, para caracterizar magnetorreológicamente las suspensiones bimodales se siguió el siguiente protocolo de medida con el fin de fijar la historia mecánica previa de las muestras a medir: (i) se somete a la muestra durante 60 segundos a un esfuerzo de cizalla mucho mayor que el esfuerzo umbral de modo que la muestra alcance una velocidad de deformación suficiente para romper las posibles estructuras existentes en la suspensión. De este modo se procura conseguir una distribución uniforme de las partículas en la muestra, y mayor reproducibilidad; (ii) Acto seguido se deja reposar la muestra durante 120 segundos; (iii) se comienza la medida de viscosimetría, realizando un barrido de esfuerzos comprendidos entre (10^{-5} - 10^3) Pa, dejando un tiempo de espera entre los sucesivos escalones de la rampa de esfuerzos de 5 segundos. La aplicación del campo magnético se realiza justo en el instante en el que finalizan los 120 segundos del tiempo de espera

CAPÍTULO 4

FMR MAGNETITA-SÍLICE

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en nuestra investigación sobre la estabilización de fluidos magnetorreológicos de base acuosa mediante la adición de partículas de sílice. El capítulo se inicia detallando las propiedades eléctricas y termodinámicas superficiales, así como la imanación de las partículas, factores todos ellos esenciales para explicar la estabilidad de las suspensiones. Esta se estudia mediante métodos ópticos, tanto en presencia como en ausencia de campo. A continuación, se describen las propiedades reológicas de las suspensiones magnetita-sílice en medio acuoso. Finalmente se comparan los resultados obtenidos con el análogo del FMR en medio no acuoso.

4.1. Introducción.

La estabilidad frente a procesos de coagulación y sedimentación sigue siendo un problema central para la incorporación de los FMR en distintas aplicaciones tecnológicas [Ginder, (1996); Hartsock, (1991)]. Para minimizar los problemas derivados de la sedimentación es frecuente utilizar aditivos que forman geles. Dichos geles han de presentar bajos esfuerzos umbrales con objeto de facilitar el flujo bajo esfuerzos moderados. Uno de los métodos propuestos con este fin consiste en añadir partículas nanométricas de sílice que, pueden formar espontáneamente geles tixotrópicos mediante enlaces de hidrógeno entre las partículas incluso para bajas fracciones de volumen (2-3 %). Las suspensiones resultantes efectivamente presentan esfuerzos umbrales de solo unos pocos Pa en ausencia de campo magnético externo, por lo que la adición de sílice se puede considerar, en principio, un método adecuado para estabilizar los FMR [Bossis, (2002); Charles, (2002)].

4.2. Propiedades eléctricas superficiales.

4.2.1. Punto isoeléctrico de las partículas de magnetita.

En el apartado 3.2 (cap. 3) se describió la síntesis de las partículas micrométricas de magnetita y mencionamos que, terminado el proceso, es imprescindible proceder a la limpieza de las suspensiones para eliminar productos residuales de la síntesis, bien sean iones o bien, subproductos sólidos tales como partículas de goetita (α -FeOOH).

Como dijimos, el protocolo de separación se facilita gracias al carácter magnético de las partículas: mediante un imán permanente se promueve la sedimentación rápida de la magnetita (no así de la goetita, no magnética). A continuación se elimina el sobrenadante y se sustituye por agua Milli-Q. El proceso

se repite las veces necesarias hasta conseguir un sobrenadante transparente y de baja conductividad eléctrica.

La determinación de la dependencia de la movilidad electroforética con el pH del medio constituye un excelente método de diagnóstico del progreso del proceso de limpieza y la consiguiente pureza de la superficie de los óxidos metálicos. En la Fig. 4.1 se muestran los resultados obtenidos en nuestro caso. Como podemos observar, las partículas de magnetita presentan un punto isoeléctrico próximo a pH 5, lo cual no coincide con los valores previamente publicados por otros autores, que lo sitúan en el intervalo comprendido entre pH 6 y 7 [Regazzoni y cols., (1983)]. Este hecho sugiere la posibilidad de que tras la síntesis las partículas de magnetita pueden haber sufrido una alteración de sus propiedades superficiales durante el transcurso de la limpieza.

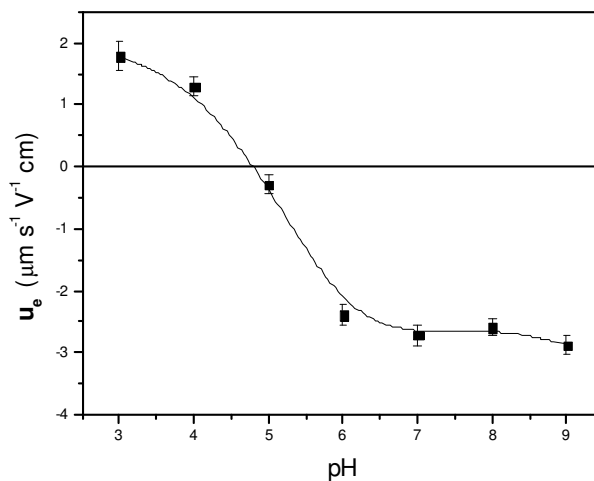


Figura 4.1. Dependencia con el pH de la movilidad electroforética de partículas de magnetita en disolución 10^{-3} M NaNO_3 , tras el proceso de limpieza con agua.

Con el fin de eliminar los iones posiblemente adsorbidos durante la síntesis de las partículas de magnetita, se optó por emplear ácidos y bases fuertes. Las partículas se dispersan primero en ácido nítrico 1 M y, posteriormente, en hidróxido sódico 1 M durante un periodo de 12 horas en cada caso en el transcurso de la limpieza. El resultado obtenido mediante este procedimiento se muestra en la Fig.

4.2. Los resultados obtenidos, aunque mejoran levemente respecto a los anteriores (ver Fig. 4.1), aún quedan lejos de los obtenidos por otros autores, dado que nuestros datos muestran un punto isoeléctrico cercano a pH 5.5.

Considerando la posibilidad de que las partículas de magnetita sufran una oxidación superficial en el transcurso de la limpieza, repetimos la síntesis y efectuamos la limpieza con etanol en lugar de agua. Teniendo en cuenta que por este procedimiento no podemos determinar la evolución del proceso de limpieza mediante medidas de conductividad, optamos por efectuar 15 lavados con alcohol. En la Fig. 4.3, mostramos la dependencia entre la movilidad electroforética, u_e , y del potencial zeta, ζ , de las partículas de magnetita a dos concentraciones de electrolito, 10^{-2} y 10^{-3} M NaNO_3 , y el pH de la suspensión. El potencial zeta se estimó de acuerdo con la teoría de O'Brien y White (1978).

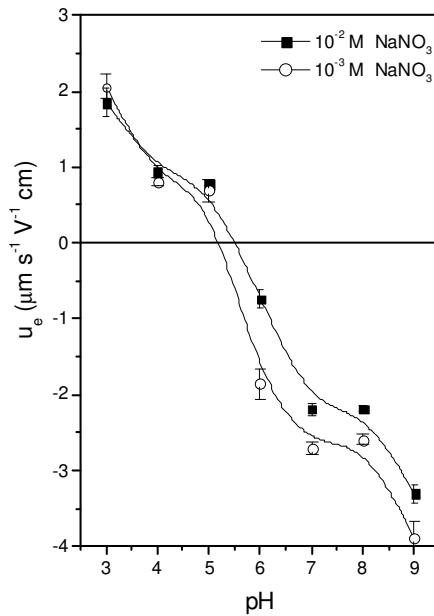


Figura 4.2. Dependencia con el pH de la movilidad electroforética de partículas de magnetita en disolución 10^{-2} - 10^{-3} M NaNO_3 , tras el proceso de limpieza con HNO_3 y NaOH .

Como se deduce de la Fig. 4.3, existe una fuerte dependencia de u_e con el pH, encontrándose un punto isoeléctrico en torno a valores de pH comprendidos entre 6.2 y 6.3 para las dos concentraciones de electrolito utilizadas, valor que no

difiere significativamente de los correspondientes al punto de carga nula publicados por distintos autores [Iwasaki y cols., (1962); Regazzoni y Matijević, (1982); Tewari y Lee, (1975)]. Trabajos anteriores efectuados en nuestro grupo de investigación han corroborado estos resultados y se ha demostrado que la superficie de las partículas de magnetita se oxida en el transcurso de la limpieza con agua transformándose en magemita [Plaza y cols., (2002)].

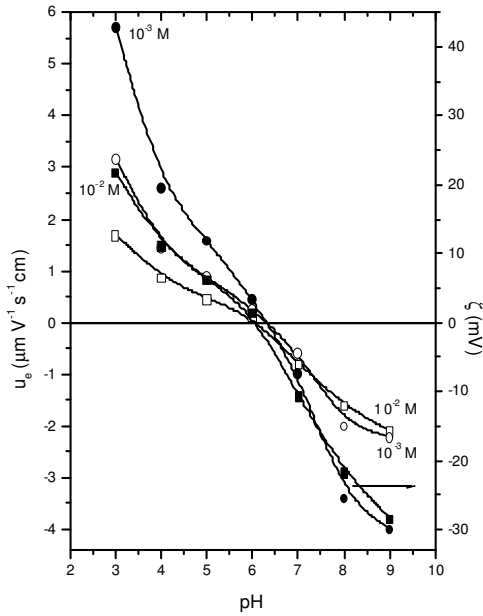


Figura 4.3. Dependencia con el pH de la movilidad electroforética (\square, \circ) y el potencial zeta (\blacksquare, \bullet) de partículas de magnetita en disolución 10^{-2} - 10^{-3} M NaNO_3 , limpiadas con etanol.

Volviendo a los datos de la Fig. 4.3, se observa que un aumento de la concentración de electrolito se traduce en una disminución de $|u_e|$ y $|\zeta|$. Este efecto es debido a la compresión de la doble capa eléctrica: el espesor de esta disminuye cuando se incrementa la concentración iónica de la disolución debido a la mayor eficiencia en el apantallamiento de la carga superficial.

4.2.2. Electroforesis de la sílice.

La Fig. 4.4 muestra la variación con el pH de la movilidad electroforética, u_e , y el potencial zeta, ζ , correspondientes a suspensiones de partículas de Aerosil 300 a fuerza iónica constante, 10^{-3} M NaNO_3 . Se aprecia una fuerte dependencia de u_e y de ζ con el pH; ambas magnitudes son tanto más negativas cuanto más básico es el pH. No se observa punto isoeléctrico en el intervalo de pH estudiado para la concentración de electrolito utilizada. De acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores, la sílice tiene un punto isoeléctrico comprendido entre pH 2.5 y 2.6, [Gun'ko y cols., (1998)].

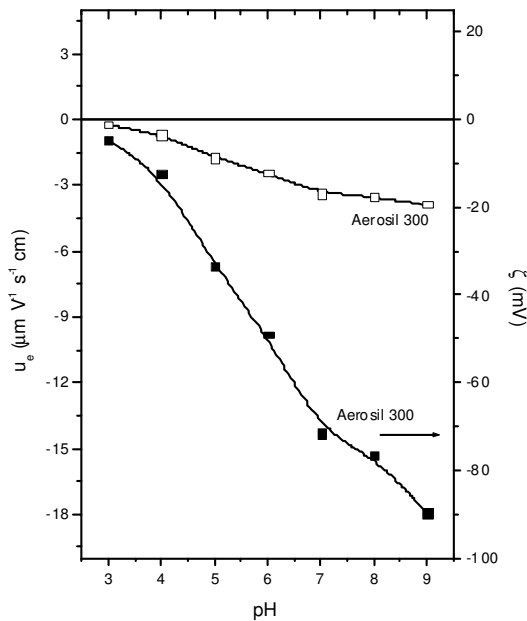


Figura 4.4. Dependencia con el pH de la movilidad electroforética (\square) y del potencial zeta (\blacksquare) de partículas de Aerosil 300 en disolución 10^{-3} M NaNO_3 .

4.3. Propiedades magnéticas.

En la Fig. 4.5.a, mostramos los resultados del ciclo completo de histéresis de las partículas de magnetita, variando el campo magnético aplicado entre -14×10^5 y $+14 \times 10^5$ A/m. Como puede observarse en el detalle de la Fig. 4.5.b, se trata de un

ciclo muy estrecho, característico de los materiales magnéticos blandos, multidominio (ver Fig. 2.3), con bajos valores de campo coercitivo ($H_C \sim 3700$ A/m) y de imanación remanente ($M_R \sim 20$ kA/m). Los datos se ajustaron a ley empírica de Frohlich-Kennely (Jiles, 1998):

$$M(H) = \frac{M_s \chi H}{M_s + \chi H} \quad (4.1)$$

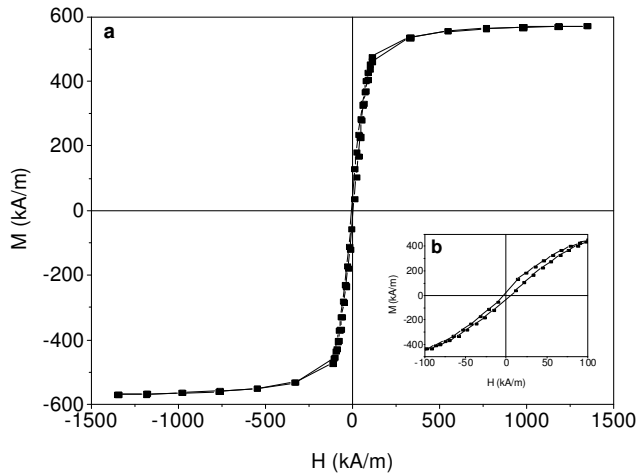


Figura 4.5.a. Dependencia entre magnetización e intensidad del campo magnético aplicado a la temperatura de 25 ° C. b. Detalle de la curva de magnetización para baja intensidad de campo magnético.

Del ajuste realizado se obtuvo una susceptibilidad inicial $\chi = 5.36 \pm 0.05$, y permeabilidad relativa inicial $\mu_p = 6.36 \pm 0.05$. La imanación de saturación resultó $M_s = 566.4 \pm 1.4$ kA/m. Se deduce de aquí que el momento magnético de las partículas en condición de saturación es: $m = 7.45 \times 10^{-13}$ A·m².

4.4. Energía libre superficial.

En la Tabla 4.1 se recogen los valores de los ángulos de contacto obtenidos para gotas de distintos líquidos depositados sobre la magnetita. Los datos presentados se obtuvieron a una temperatura ambiente de 23.0 ± 0.5 °C.

Sustituyendo en la ec. (2.10) los valores de ángulo de contacto que aparecen en la Tabla 4.1, se obtienen las componentes de la energía libre superficial que se indican en la Tabla 4.2. Estos resultados indican que, igual que muchos óxidos, la magnetita es un sólido monopolar, con carácter esencialmente electrón-donante, dado que la componente electrón-receptor, γ^+ , es prácticamente nula comparada con la componente electrón-donante, γ^- . En trabajos anteriores en nuestro grupo, se han obtenido valores semejantes de las componentes de la energía libre superficial para partículas de magnetita [Arias y cols., (2001); Gómez-Lopera y cols., (2001)], o para ferritas de cobalto [de Vicente, (2000)].

Tabla 4.1. Ángulos de contacto (grados) de los líquidos indicados sobre magnetita.

SÓLIDO	AGUA	FORMAMIDA	DIIDOMETANO
MAGNETITA	34 ± 3	26 ± 3	13 ± 3

Como ocurre en otros materiales monopolares el elevado valor de la componente electrón-donante de la energía libre superficial les confiere un carácter fuertemente hidrofílico. Ello implica la existencia de intensas interacciones repulsivas en las que la energía libre de interacción entre partículas está dominada por la repulsión ácido-base, es decir que: $|\Delta G_{121}^{AB}| > |\Delta G_{121}^{LW}|$.

Tabla 4.2. Componentes de la energía libre superficial de las partículas de magnetita y sílice (mJ/m²). γ_S^{LW} : componente London-van der Waals; γ_S^+ : componente electrón-receptor; γ_S^- : componente electrón-donante. Las componentes correspondientes a la energía libre superficial de las partículas de sílice han sido extraídas de la ref: Chibowski, E., en *Contact Angle: Wettability and Adhesion* (Ed. K.L. Mittal). pp. 641-662, VSP, N. York (1993).

SÓLIDO	γ_S^{LW}	γ_S^+	γ_S^-
MAGNETITA	49.3 ± 0.4	0.060 ± 0.012	41.8 ± 1.1
SÍLICE	39.8	2.4	43.7

En efecto, si calculamos la energía libre de interacción mediante la ec. (2.22), obtendremos los resultados que se recogen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Energía libre de interacción entre las partículas de magnetita y sus componentes AB y LW en medio acuoso.

SÓLIDO	ΔG_{121}^{LW} (mJ/m ²)	ΔG_{121}^{AB} (mJ/m ²)	ΔG_{121} (mJ/m ²)
MAGNETITA	-11.1 ± 0.8	27.2 ± 0.2	16.1 ± 2.1

Como vemos, el carácter electrón-donante da lugar a una repulsión de tipo ácido-base ($\Delta G_{121}^{AB} > 0$). Por el contrario, la interacción LW, siempre atractiva en estos casos, es notablemente menos intensa. Se obtiene, por tanto, un valor resultante positivo para la energía libre de interacción. De acuerdo con el criterio establecido por van Oss y cols. (1991), si la energía libre de interacción total es negativa, las interacciones interfaciales favorecen la atracción entre las partículas y se consideran hidrófobas, mientras que la hidrofiliidad se asocia con valores positivos de la energía libre de interacción. Podemos afirmar que la magnetita es un material claramente hidrofílico, por lo que es de esperar que exista repulsión interfacial neta entre las partículas, cuando se encuentren inmersas en medio acuoso.

4.5. Curvas de energía de interacción.

Dado que la mínima relación superficie/volumen en una suspensión coloidal se tiene cuando todas las partículas se agrupan formando un único agregado, puede decirse que cualquier sistema de este tipo será esencialmente inestable, pues la agregación minimizará su energía superficial. No obstante, la existencia de fuerzas repulsivas entre las partículas puede reducir la frecuencia de colisión entre ellas por la presencia de una barrera de potencial que dificulte su aproximación. En ese caso, el tiempo necesario para la agregación de un número suficiente de partículas puede ser tan alto que la suspensión se puede considerar estable, al menos desde un punto

de vista cinético. Será esencial, por tanto, conocer las interacciones entre las partículas para poder explicar los resultados de estabilidad.

4.5.1. Cálculo de la energía de interacción entre las partículas coloidales.

A partir de las ecuaciones descritas en el Cap. 2 calcularemos la energía de interacción total entre las partículas de magnetita en medio acuoso considerando, en particular, el efecto de la aplicación de un campo magnético sobre dicha energía de interacción. De forma análoga calculamos las interacciones entre partículas de magnetita y de sílice.

INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS.

De acuerdo con la Ecs. (2.14 y 2.15), es necesario conocer la constante de Hamaker para poder calcular esta contribución a la energía potencial total. Los valores de la constante de Hamaker y de la tensión interfacial (ecs. 2.15 y 2.19), necesarios para su cálculo, se presentan en la Tabla 4.4, tanto en ausencia como en presencia de partículas de sílice. El valor obtenido para la constante de Hamaker de la magnetita es similar al obtenido previamente para otra ferrita (ferrita de cobalto) sintetizada mediante un método similar al de este trabajo [de Vicente y cols., (2000)]. Utilizando estos valores de A en la ecuación (2.16) se puede calcular la energía V_{LW} en función de la distancia entre las superficies de las partículas.

Tabla 4.4. Valores de la constante de Hamaker, A_{IJK} , determinadas para interacciones entre partículas de magnetita (A_{121}), de sílice (A_{323}) y magnetita-sílice (A_{123}), a partir de los valores indicados de la componente LW de la tensión interfacial sólido/líquido, γ_{SL}^{LW} .

SÓLIDOS	A_{IJK} (J)	γ_{12}^{LW} (mJ/m ²)
MAGNETITA-MAGNETITA	$1.04 \cdot 10^{-20}$	49.3
SÍLICE-SÍLICE	$3.93 \cdot 10^{-20}$	39.8
MAGNETITA-SÍLICE	$7.26 \cdot 10^{-21}$	-

INTERACCIÓN ÁCIDO-BASE.

Para determinar la contribución de las fuerzas de hidratación a la energía de interacción total entre partículas, es necesario determinar los valores de γ_{SL}^{AB} (S : fase sólida; L : fase líquida). De nuevo, a partir de las componentes de la energía libre superficial presentadas en la Tabla 4.2, y utilizando la ecuación (2.19) (v. Cap. 2) , obtenemos los valores de la tensión interfacial ácido-base que presentamos en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Valores de las componentes electrón-donante, γ_{SL}^- , y electrón-aceptor, γ_{SL}^+ , de la tensión interfacial determinadas para partículas de magnetita y de sílice.

SÓLIDO	γ_{SL}^- (mJ/m ²)	γ_{SL}^+ (mJ/m ²)
MAGNETITA	41.8	-13.60
SÍLICE	43.7 ¹	2.4 ¹

¹ Valores bibliográficos, véase Chibowski (1993).

INTERACCIÓN MAGNÉTICA.

La ecuación (2.26) es válida para valores de H en el intervalo 0-50 kA/m. En nuestro caso, los valores correspondientes a la susceptibilidad inicial y a la constante de Rayleigh para la magnetita fueron: $\chi_\alpha = 4.0 \pm 0.5$; $\beta = 0.00006 \pm 0.00002$ m/A. Por tanto, la ecuación (2.26) queda de la forma: $M = 0.4 \cdot H + 0.0006 \cdot H^2$. El valor de la inducción magnética aplicada a las suspensiones en este trabajo fue $B = 2.3$ mT y, por tanto, $H = 1.83$ kA/m. En consecuencia, el valor de imanación es de $M = 0.7$ kA/m, valor que, incluido en la ec. (2.25), permitirá calcular la energía de interacción magnética, V_M .

INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA.

Para calcular V_{EL} (Ec. 2.12) es necesario conocer los valores del potencial zeta de las partículas de magnetita. En nuestro caso, hemos aplicado la teoría de O'Brien y White para la determinación de ζ a partir de los valores de movilidad electroforética (u_e). Los resultados correspondientes se muestran en la Tabla.4.6:

Tabla 4.6. Valores de la movilidad electroforética y del potencial zeta de partículas de magnetita y de sílice a los valores de pH que se indican. Fuerza iónica 10^{-3} M de NaNO_3 .

pH	MAGNETITA		SÍLICE	
	u_e ($\mu\text{m} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}$)	ζ (mV)	u_e ($\mu\text{m} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}$)	ζ (mV)
3	3,185	42,92	-0,25	-4,63
7	-0,566	-7,24	-3,36	-71,38
9	-2,198	-29,88	-3,90	-89,67

4.5.2. Curvas de energía de interacción.

En la Fig. 4.6 presentamos las curvas de energía potencial de interacción entre partículas de magnetita a pH neutro. Como se puede observar (Fig. 4.6.a), la contribución a la energía potencial total de interacción electrostática es casi despreciable, dado que a este valor de pH las partículas de magnetita se encuentran en el entorno de su punto isoeléctrico y el potencial zeta es prácticamente nulo. La energía de interacción ácido-base (repulsión hidrofílica) es más fuerte que las otras tres contribuciones a cortas distancias de separación entre partículas (≤ 13 nm). Sin embargo, para distancias de separación más elevadas existe un mínimo de energía potencial de interacción en torno a ≈ 17 nm (Fig. 4.6.b). La existencia de este mínimo explicaría la coagulación entre partículas a valores de pH cercanos al punto isoeléctrico, especialmente en presencia de campo magnético externo cuando el mínimo es aún más pronunciado, como veremos.

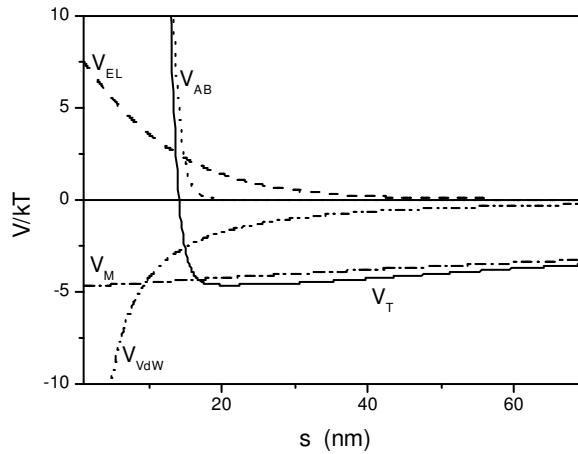


Figura 4.6. Energía potencial de interacción entre partículas de magnetita en disolución acuosa 10^{-3} M NaNO_3 y pH 7, en función de la distancia entre superficies, s . V_{LW} : energía potencial de Lifshitz-van der Waals; V_{EL} : electrostática; V_M : magnética; V_{AB} : ácido-base; V_T , total.

Para valores de pH alejados del punto isoeléctrico la repulsión electrostática deja de ser despreciable, de modo que el mínimo que existía a pH 7 en torno a 21 nm ya no existe. En cambio, aparece una barrera de energía potencial hasta distancias mayores de ≈ 50 nm, como se aprecia en la Fig. 4.7.a para valores de pH 4 y 9. Se puede predecir que en estas condiciones las suspensiones serán estables frente a fenómenos de coagulación entre partículas.

Si se tiene en cuenta la interacción magnética (ver Fig. 4.7.b), el mínimo de energía que existía a 21 nm para pH 7 también aparece ahora. Para valores de pH 4 y 9, el mínimo se ha desplazado hasta distancias de unos 60 nm. La existencia de este mínimo podría justificar la formación de flóculos muy abiertos (distancia entre partículas ≈ 60 nm) cuando se aplique el campo magnético a las suspensiones. La existencia de estos mínimos secundarios a altas distancias de separación entre partículas, como consecuencia de la interacción magnética, también se ha observado en suspensiones acuosas de ferritas de cobalto [de Vicente y cols., (2000)].

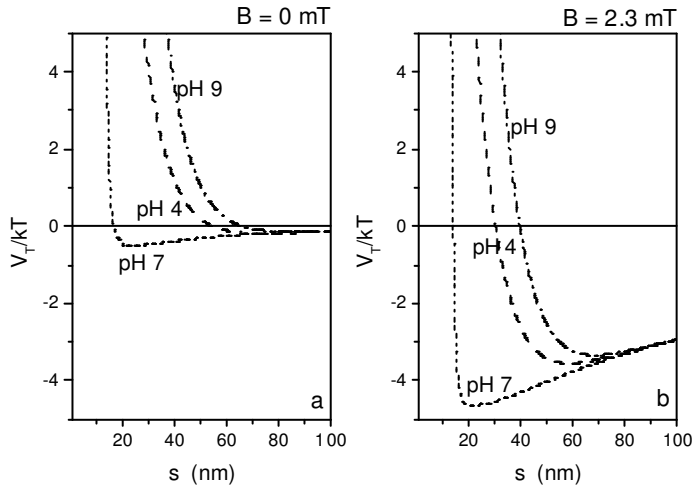


Figura 4.7. (a) Energía potencial total de interacción entre partículas de magnetita en función de la distancia entre superficies, s , a distintos valores de pH, en ausencia de campo magnético. (b) En presencia de campo magnético externo.

En la Fig. 4.8 presentamos las curvas de energía potencial de interacción entre magnetita y nanopartículas de sílice a pH 3 y pH 9. Obsérvese (Fig. 4.8.a) cómo la contribución de la componente van der Waals a la energía potencial total es casi despreciable. Por el contrario, la energía de interacción ácido-base (repulsión hidrofílica) es más fuerte que el resto de contribuciones, a distancias cortas (≤ 6 nm).

A pH ácido, la atracción electrostática entre la sílice y la magnetita es la contribución principal a distancias superiores a 8 nm, mientras que para distancias inferiores predomina la componente ácido-base. Se aprecia un mínimo de energía potencial de interacción (≈ 6 nm) (detalle en Fig. 4.8.a). La existencia de este mínimo explica la heterocoagulación entre partículas a valores de pH ácidos. Por el contrario, a pH 9 (Fig. 4.8.b), la interacción electrostática es de tipo repulsivo. No se aprecia mínimo alguno de energía potencial de interacción. Por tanto, las suspensiones a pH 9 son estables frente a fenómenos de heterocoagulación entre las partículas de magnetita y sílice.

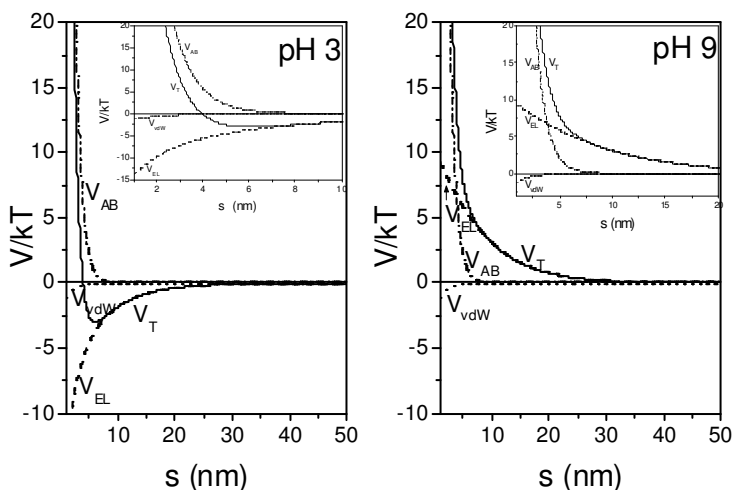


Figura 4.8 Energía potencial de interacción entre partículas de magnetita y sílice en disolución acuosa 10^{-3} M NaNO_3 en función de la distancia entre superficies, s . V_{LW} : energía potencial de Lifshitz-van der Waals; V_{EL} : electrostática; V_{AB} : ácido-base; V_T , total. (a) Para pH 3 ; (b) Para pH 9.

Finalmente, en la Fig. 4.9 se comparan los diagramas de energía total de interacción a los tres valores de pH comentados. Es claro que sólo a pH 3 se favorece la heterocoagulación.

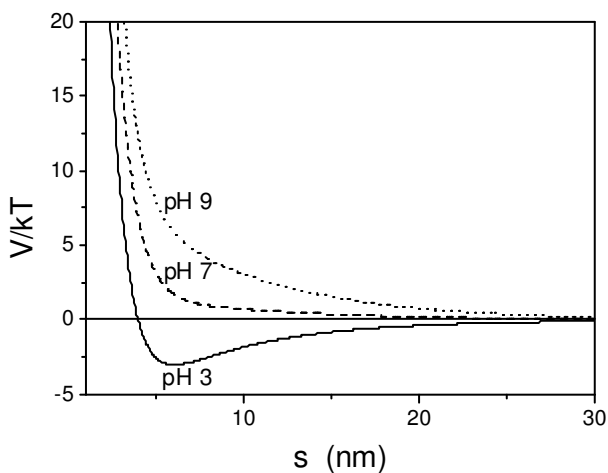


Figura 4.9. Energía potencial de interacción total entre partículas de magnetita y de sílice en función de la distancia entre superficies, s , para distintos valores de pH.

4.6. Determinación experimental de la estabilidad.

4.6.1. Introducción.

La combinación de la alta densidad de la magnetita ($5180 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) con el diámetro moderadamente grande de las partículas sintetizadas ($520 \pm 30 \text{ nm}$), hace que el fenómeno predominante cuando las suspensiones se dejan en reposo sea la sedimentación progresiva de las partículas. En consecuencia, si la estabilidad se determina mediante medidas de absorbancia-tiempo, la tendencia a la sedimentación se manifiesta en una disminución de la absorbancia medida con el tiempo, dado que la concentración de partículas va disminuyendo en la zona de paso del haz de luz. La Fig. 4.10.a muestra una curva típica de absorbancia (A) normalizada respecto a su valor inicial (A_0) frente al tiempo.

Los aspectos a considerar son:

Las modificaciones del pH, debido a su efecto sobre la interacción neta entre partículas y su grado de agregación, producirán alteraciones en la curva de sedimentación.

Si bien la sedimentación tiene lugar con independencia de la aplicación o no del campo magnético, será importante considerar el efecto de este sobre la velocidad de sedimentación de las suspensiones. Ello nos dará claves para comprender la intensidad de la interacción magnética en comparación con las interfaciales.

Un objetivo importante es minimizar la sedimentación de las partículas de magnetita mediante la adición de nanopartículas de sílice. Estudiaremos cuál es el efecto producido por el Aerosil 300 sobre la estabilidad de las suspensiones de magnetita, y determinaremos la concentración óptima para obtener la máxima estabilidad sin comprometer la respuesta de las suspensiones a campos magnéticos aplicados.

4.6.2. Estabilidad de suspensiones de magnetita. Efecto del pH.

Comenzamos estudiando el efecto del pH de la disolución sobre la estabilidad de las suspensiones de magnetita en ausencia de campo magnético. Como se puede observar en la Figura 4.10.a, la absorbancia (relativa a su valor inicial) de las suspensiones decrece monótonamente con el tiempo. Sin embargo, la forma de las curvas $(A/A_0)-t$ cambia con el pH, lo cual nos indica que existen claras diferencias entre las velocidades de sedimentación de las partículas de magnetita al modificar el pH de la disolución. En particular, se puede observar cómo la absorbancia decrece tanto más rápidamente cuanto más nos acercamos a valores de pH cercanos al al punto isoeléctrico (pH ~ 6.3 , ver Fig. 4.3). La pendiente de las curvas es menor cuanto más nos alejamos del pH correspondiente al punto de potencial zeta nulo.

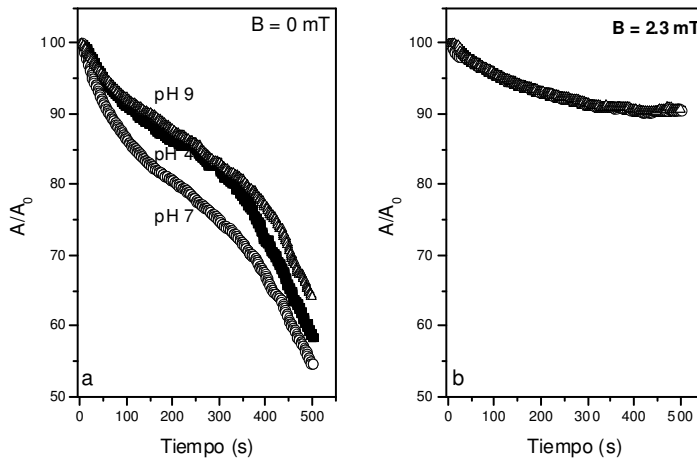


Figura 4.10. Curvas de absorbancia A normalizadas a la absorbancia inicial A_0 de suspensiones acuosas de magnetita con concentración 0.5 g/L en disoluciones 10^{-3} M NaNO_3 , a los valores de pH: (■) 4, (○) 7, (▲) 9. (a) En ausencia de campo magnético externo aplicado; (b) en presencia de un campo magnético de 2.3 mT.

4.6.3. Efecto del campo magnético.

La aplicación de un campo magnético vertical de 2.3 mT se traduce en una notable disminución de la velocidad de sedimentación de las partículas y en un menor efecto del pH sobre la misma. Las curvas de absorbancia de la Fig.4.10.b, así

lo muestran: obsérvese que la caída de A/A_0 es más lenta en presencia del campo, y que los efectos del pH (es decir, de la doble capa eléctrica) son enmascarados por las interacciones magnéticas, de modo que las curvas correspondientes a distintos pH prácticamente se solapan unas con otras. La Fig. 4.11 facilita la distinción entre los resultados obtenidos en distintas condiciones de pH: se aprecia una notable disminución en las pendientes iniciales de las curvas de absorbancia para $B = 2.3$ mT respecto a las obtenidas en ausencia de campo. Para valores de pH próximos al punto isoeléctrico obtenemos de nuevo pendientes de menor valor.

Podemos concluir que la aplicación de un campo magnético de 2.3 mT es suficiente para inducir un momento magnético apreciable en las partículas. Este comportamiento ya se ha descrito previamente [de Vicente y cols., (2000); Hayes, (1975); Ozaki y cols., (1986); Peterson y Krueger, (1977)] y se ha explicado mediante la teoría DLVO, como acabamos de describir. El campo imana las partículas, da lugar a la atracción entre los momentos magnéticos individuales y favorece la formación de grandes flóculos que ocupan casi todo el volumen de la suspensión.

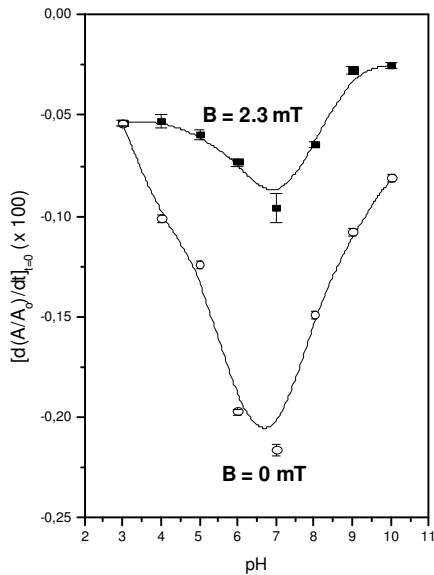


Figura 4.11. Dependencia de las pendientes iniciales correspondientes a las curvas de absorbancia tiempo de suspensiones acuosas de magnetita (0.5 g/L, 10^{-3} M NaNO_3) con el pH en presencia y ausencia de campo magnético externo.

La imanación provocada por el campo explica los cambios observados en la absorbancia: las partículas forman estructuras aproximadamente columnares paralelas al campo. La lenta sedimentación de grandes flóculos de partículas da lugar a una disminución lenta y gradual de la absorbancia.

4.6.4. Efecto de la adición de sílice (Aerosil 300).

A continuación veremos el efecto que ejerce sobre la estabilidad de las suspensiones de magnetita la adición de nanopartículas de sílice. Para esta investigación se utilizaron distintas concentraciones de sílice y las suspensiones se estudiaron a distintos valores de pH, manteniendo fija la concentración de partículas de magnetita (0.5 g/L) y la fuerza iónica (10^{-3} M NaNO_3).

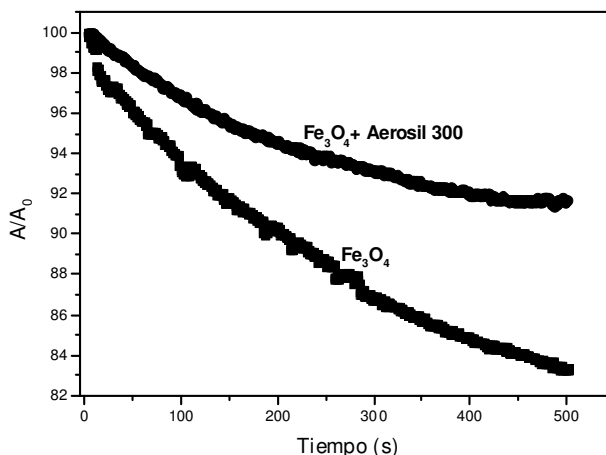


Figura 4.12. Comparación entre las curvas de absorbancia normalizada en función del tiempo de suspensiones acuosas de magnetita (0.5 g/L, 10^{-3} M NaNO_3) a pH 7, con y sin Aerosil 300 (0.75 g/L).

La adición de nanopartículas de sílice a las suspensiones de magnetita produce una importante disminución de su velocidad de sedimentación, como se puede apreciar en la Fig. 4.12. El aumento de la viscosidad de la suspensión por las partículas de sílice parece ser la razón más probable de la disminución observada en la velocidad de sedimentación de las partículas de magnetita. La capacidad de las partículas de sílice para aumentar la viscosidad en medios orgánicos, es debida a los

enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol (Si-OH) de partículas de sílice contiguas [Degussa, (2005); Khan y Zoeller (1993)]. Cuando las uniones establecidas abarcan todo el volumen de la muestra, el resultado es un gel coloidal (red tridimensional de partículas) [Barthel y cols., (1996)]. La formación de geles ha sido demostrada en medios apolares tales como aceites minerales, ciclohexano y otros medios hidrocarbonados [Khan y Zoeller, (1993)], sin embargo, esta propiedad no es exclusiva para este tipo de medios. De acuerdo con Barthel y cols. (1996) el aumento de viscosidad producido por partículas de sílice es efectivo para medios líquidos compuestos por moléculas cuyos grupos no son altamente polares (grupos que no generan enlaces de hidrógeno). Cuando existen grupos polares, es de esperar que exista una interacción preferencial entre estos grupos y los silanol y, como resultado, los valores de viscosidad son bajos. De acuerdo con los resultados reológicos obtenidos por Raghavan y cols., (2000) para dispersiones de sílice (Aerosil 200) en distintos medios orgánicos polares, las dispersiones de sílice se pueden clasificar en dos tipos: (i) la sílice da lugar a suspensiones con baja viscosidad y respuesta viscoelástica fundamentalmente viscosa, es decir, las suspensiones se comportan como fase sol. Así ocurre por ejemplo en los siguientes líquidos: propanol, etilenglicol (EG), polietilenglicol (PEG 300); (ii) las partículas de sílice se estructuran en particulares redes tridimensionales de partículas capaces de generar importantes incrementos de la viscosidad en medios líquidos tales como 1-heptanol, carbonato de dimetilo, carbonato de propileno, en las que se forma un gel.

Para comprobar si al dispersar las partículas de Aerosil 300 en agua se obtiene un gel o un sol, hemos estudiado el comportamiento reológico de estas suspensiones. En el estudio viscosimétrico de las suspensiones, la respuesta de las suspensiones se mide bajo condiciones de cizalla simple. El esfuerzo de cizalla, y la viscosidad aparente se miden en función de la velocidad de deformación. Para las medidas oscilométricas, se aplicó un esfuerzo oscilatorio con una amplitud de 0.2 Pa. El carácter viscoelástico de la suspensión se caracteriza mediante dos magnitudes: el módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G''). La variación de estos dos módulos con la frecuencia nos permite obtener información sobre la

microestructura interna de las suspensiones de Aerosil 300. El experimento consistió en la determinación, mediante el reómetro Bohlin, de la dependencia del esfuerzo con la velocidad de deformación para rampas primero crecientes y luego decrecientes de esfuerzo de cizalla. En las medidas de viscosimetría, utilizamos la geometría de rotor de paletas dentro de un cilindro rayado. Se aplicaron idénticas condiciones de preshear (velocidad de deformación 7 s^{-1} durante 60 s, seguido de 120 s de tiempo de espera) para todas las medidas. Los experimentos de viscosimetría consistieron en rampas de velocidades de deformación ascendente entre 0.05226 s^{-1} y 500 s^{-1} durante 600 s, en rampas logarítmicas. Los resultados se muestran en la Fig. 4.13. Obsérvese que, en efecto, la adición de Aerosil aumenta el esfuerzo necesario para producir una misma velocidad de deformación en las dos suspensiones estudiadas, además de producir un pequeños esfuerzo umbral ($\sigma_y = 0.67 \text{ Pa}$) para concentraciones de sílice 1,25 g/L y un comportamiento tixotrópico significativo.

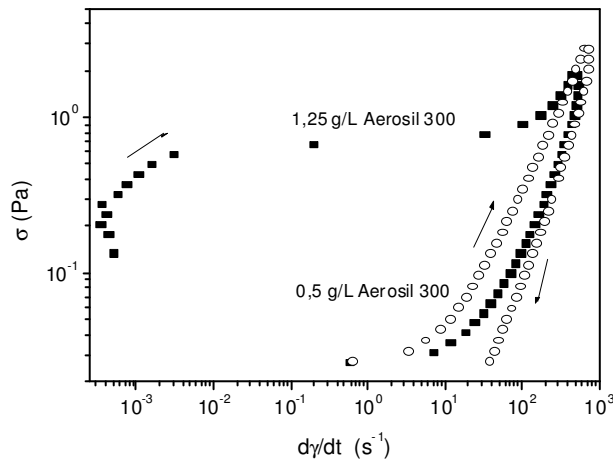


Figura 4.13. Dependencia del esfuerzo con la velocidad de deformación para rampas primero crecientes y luego decrecientes de esfuerzo de cizalla en suspensiones de Aerosil 300 a pH 7, para las concentraciones indicadas.

En la Fig. 4.14 se muestran los resultados correspondientes a las medidas de oscilometría. Para ambas concentraciones de sílice, se aprecia una fuerte dependencia del módulo elástico y del módulo viscoso con la frecuencia. A frecuencias medias-bajas, el módulo viscoso excede al módulo elástico, mientras

que la tendencia se invierte a frecuencias altas. Este resultado implica que la dispersión es un sol, constituido por distintas unidades no floculadas. Teniendo en cuenta estos resultados reológicos, las dispersiones de sílice son esencialmente fases sol de baja viscosidad. Este comportamiento es idéntico al descrito para dispersiones de sílice en polietilén glicol por Raghavan y cols., (2000b).

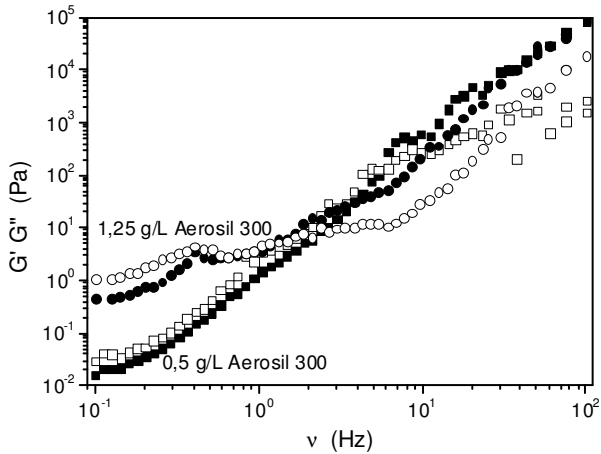


Figura 4.14. Dependencia del módulo elástico, G' (símbolos rellenos) y del módulo viscoso, G'' (símbolos huecos), con la frecuencia, para suspensiones de Aerosil 300 a pH 7, a las concentraciones: (■, □) 0.5 g/L, (●, ○) 1.25 g/L.

La Fig. 4.15.a muestra que: (i) al aumentar la concentración de sílice, la velocidad de sedimentación disminuye simplemente porque el sol de Aerosil es más viscoso; (ii) cerca del punto isoeléctrico, al existir homoagregados de magnetita, estos sedimentan más rápidamente que a valores de pH (pH 3 y pH 9) alejados del punto isoeléctrico; (iii) a pH 3, y concentraciones de Aerosil inferiores a 1 g/L, los heteroagregados magnetita-silice formados (ver Fig. 4.9) sedimentan más rápidamente que a pH 9 (donde no existen heteroagregados magnetita-silice) y (iv) para concentraciones de Aerosil superiores a 1 g/L, los heteroagregados magnetita-silice que existen a pH 3 sedimentan más lentamente que las partículas individuales de magnetita que existen a pH 9, o que los homoagregados de magnetita que existen a pH 7.

En presencia de campo magnético ($B = 2.3$ mT, Fig. 4.15.b) se observa: (i) el efecto de la variación de pH sobre la velocidad de sedimentación es muy débil; (ii) el efecto de la variación de la concentración de Aerosil, en el intervalo estudiado, es asimismo muy débil, y (iii) el proceso claramente dominante es que el campo magnético favorece la formación de grandes flóculos de partículas de magnetita (como ya preveía la Fig. 4.7.b) que sedimentan muy lentamente, cualquiera que sea el valor de pH o la concentración de Aerosil (en el rango 0-1.25 g/L).

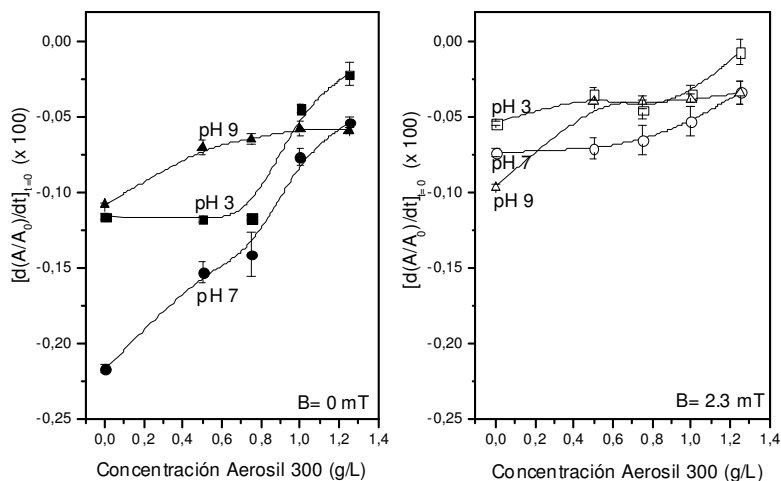


Figura 4.15. Pendientes iniciales de las curvas de absorbancia-tiempo en suspensiones acuosas de magnetita (0.5 g/L, 10^{-3} M NaNO_3) en función de la concentración de Aerosil 300, en (a) ausencia, y (b) presencia de campo magnético externo, para los valores indicados de pH.

4.7. Magnetorreología de las suspensiones en medio acuoso.

Para caracterizar reológicamente las suspensiones acuosas de magnetita en presencia de nanopartículas de sílice, se emplearon las siguientes técnicas reológicas: estudio viscosimétrico (aplicando rampas de esfuerzo crecientes determinando la viscosidad de las suspensiones y el esfuerzo umbral) y estudio oscilométrico (para esfuerzos de cizalla pertenecientes a la zona viscoelástica lineal, se midieron el módulo elástico y el módulo viscoso a una frecuencia de 1 Hz).

Con el fin de obtener resultados reproducibles, y teniendo en cuenta la dependencia temporal de las propiedades reológicas en suspensiones tixotrópicas, aplicamos un preshear bajo esfuerzos de cizalla de 15 Pa, durante 60 s. Tras la aplicación de dicho esfuerzo, se esperó 120 s. En viscosimetría, todas las medidas se realizaron bajo rampas de esfuerzos crecientes y el tiempo transcurrido entre cada dos puntos consecutivos fue de 5 s. Acabado el experimento, esperamos 30 minutos para dar comienzo al siguiente. En particular, en presencia de campo magnético, tanto en viscosimetría como en oscilometría, las medidas se realizaron aplicando el campo magnético en el instante en el que se finaliza el tiempo de espera de 120 s.

4.7.1. Viscosimetría

Se estudió el comportamiento viscosimétrico de suspensiones con ≈ 0.5 g/L de magnetita y concentraciones de sílice de 0.5 y 1.25 g/L. El pH de las suspensiones estudiadas se fijó en tres valores: pH 3, pH 7 y pH 9.

Los reogramas correspondientes a las suspensiones de magnetita y Aerosil 300 se muestran en la Fig.4.16.

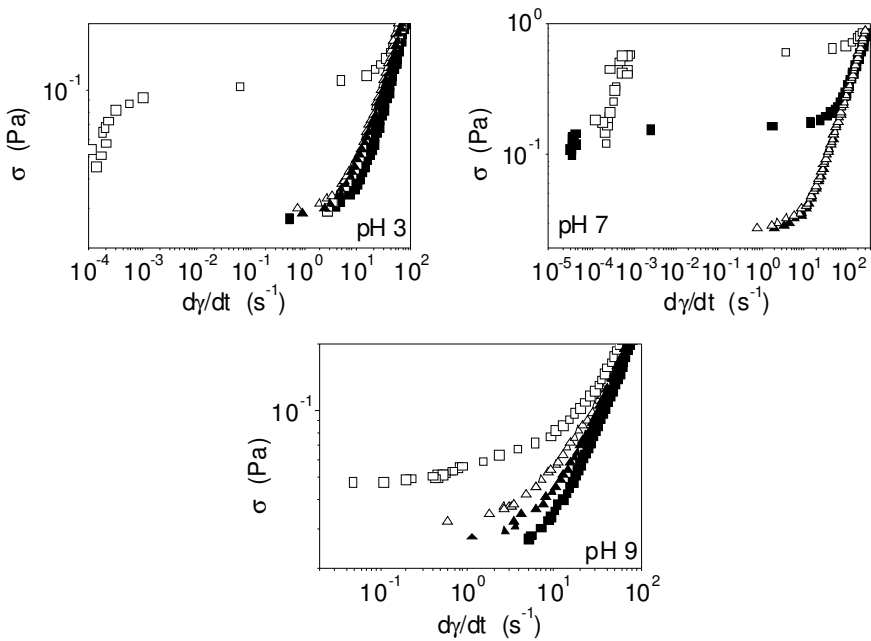


Figura 4.16. Reogramas de suspensiones acuosas de magnetita (0.5 g/L, 10^{-3} M NaNO_3) a pH 4, 7 y 9. (■, □) 0.5 g/L A-300, (▲, △) 1.25 g/L A-300. Símbolos rellenos, $B = 0$ mT; símbolos huecos: $B = 2.3$ mT.

Como se puede apreciar, las diferencias debidas al pH son poco significativas, siendo siempre mayores a bajas concentraciones de Aerosil 300. Sin embargo, a pH neutro, la inestabilidad descrita para las partículas de magnetita en el apartado anterior, genera la aparición de pequeños esfuerzos umbrales, debidos a la homoagregación de las partículas magnéticas. De este modo las suspensiones muestran un comportamiento plástico. Para concentraciones superiores de sílice, las suspensiones muestran comportamiento newtoniano. La presencia de una mayor concentración de partículas de sílice en la suspensión dificulta la homoagregación entre las partículas magnéticas y, por tanto, reduciendo el esfuerzo umbral debido a los flóculos de magnetita mostrado por las suspensiones a menores concentraciones.

El efecto de la aplicación de un campo magnético externo durante la medida, se aprecia principalmente a bajas concentraciones de partículas de sílice, y de modo más notable a pH neutro, es decir, cuando la interacción atractiva magnética no se ve dificultada por la repulsión entre dobles capas. A concentraciones más elevadas de

Aerosil 300, el efecto del campo magnético queda completamente enmascarado. La viscosidad del medio no permite que el campo controle la respuesta reológica, como ya encontrábamos en el estudio de la estabilidad descrito anteriormente, y por consiguiente no hay efecto magnetorreológico.

4.7.2. Oscilometría

BARRIDO DE AMPLITUDES

Es esencial en primer lugar determinar el intervalo de esfuerzos para el cual se observa un comportamiento viscoelástico lineal. Para esfuerzos aplicados fuera de dicha región, las estructuras internas del sistema, que le confieren naturaleza elástica, se romperán y se producirá una deformación permanente. Es posible detectar el intervalo de valores de esfuerzos para el cuál existe comportamiento viscoelástico lineal, teniendo en cuenta que G' no debe depender de la amplitud del esfuerzo. Si se supera el esfuerzo crítico, σ_0 , se producirá una variación de G' con σ_0 , específicamente una disminución, dado que el sistema pierde rigidez a medida que se destruyan las microestructuras (agregados de partículas). Como sabemos, la determinación de G' se lleva a cabo perturbando al sistema con un esfuerzo oscilatorio de frecuencia adecuada, y midiendo la amplitud y el desfase de las deformaciones oscilatorias inducidas. Dentro de la región viscoelástica lineal, G' , no dependerá del esfuerzo, ya que toda la energía que se le suministre al sistema será completamente devuelta por el mismo. La Fig. 4.17, muestra cómo varían G' y G'' , para una suspensión de magnetita (0.5 g/L) y sílice (0.5 g/L), en función de la amplitud del esfuerzo oscilante aplicado y para una frecuencia de 1 Hz.. Obsérvese que no se aprecia región viscoelástica lineal para suspensiones diluidas de magnetita a bajas concentraciones de sílice. En presencia de campo magnético el comportamiento es similar, si bien, los efectos debidos al pH son más claros. Nótese cómo el módulo elástico varía con el esfuerzo especialmente a valores de esfuerzo bajo, si bien las diferencias son mayores para valores de pH 7 debido a la presencia de agregados de partículas de magnetita. Está claro que la repulsión electrostática

entre las partículas de magnetita cuando el pH no coincide con el punto isoeléctrico debilita las estructuras formadas (incluso las debidas al campo magnético), de modo que incluso un esfuerzo de pequeña amplitud es suficiente para destruirlas.

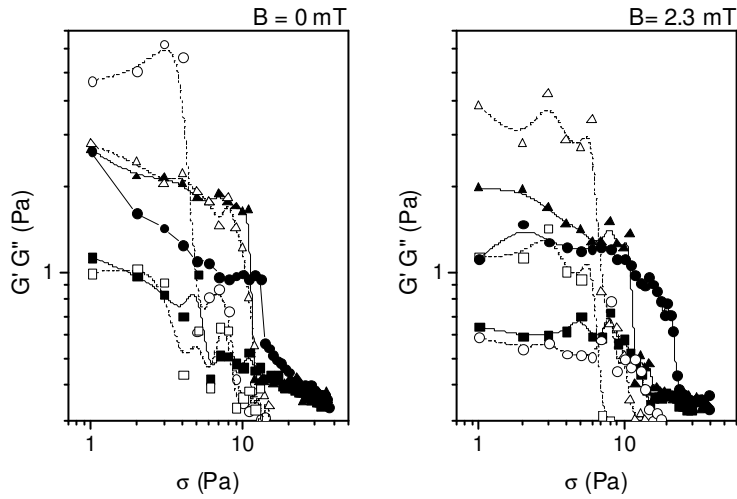


Figura 4.18. Dependencia de los módulos de almacenamiento, G' , y de pérdidas, G'' , con la amplitud σ de un esfuerzo oscilante de frecuencia 1 Hz, para suspensiones acuosas de 0.5 g/L de magnetita en 10^{-3} M NaNO_3 , con 0.5 g/L de A-300. Símbolos rellenos: G'' ; Símbolos huecos: G' . (■, □): pH 3; (●, ○): pH 7; (▲, △): pH 9.

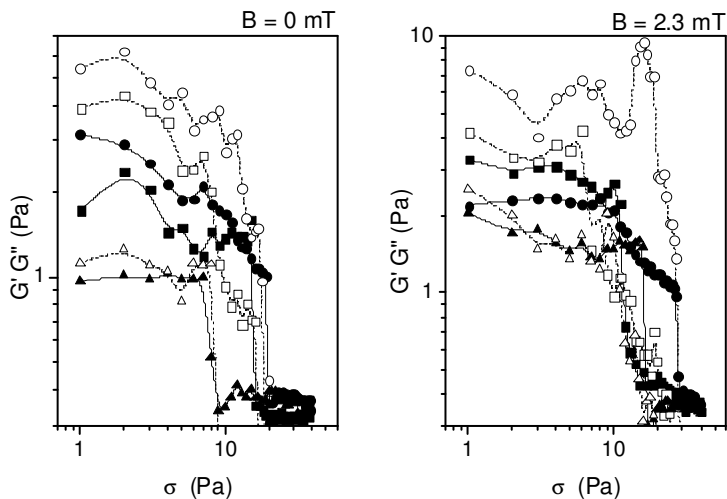


Figura 4.19. Como Fig. 4.18, pero para una concentración de 1.25 g/L de Aerosil.

El papel del incremento en la concentración de sílice nanométrica se demuestra comparando la Fig. 4.18 con la Fig. 4.19. Claramente los valores de G' y G'' aumentan al aumentar la concentración de sílice, sin embargo, la identificación de la región viscoelástica lineal no es clara. La aplicación del campo externo genera un leve incremento del valor correspondiente a G' para todos los valores de pH estudiados, debido a la formación de estructuras debidas a la interacción magnética entre las partículas de magnetita.

BARRIDO DE FRECUENCIAS

La dependencia del módulo elástico y el módulo viscoso con la frecuencia permite una caracterización cuantitativa de las propiedades viscoelásticas de las suspensiones. En nuestro caso, es interesante obtener información acerca de las dispersiones en las que se encuentran las partículas magnéticas.

Los oscilogramas de las suspensiones de magnetita en presencia de dos concentraciones diferentes de partículas de Aerosil 300 en la región viscoelástica lineal, se muestra en las Figs. 4.20 y 4.21.

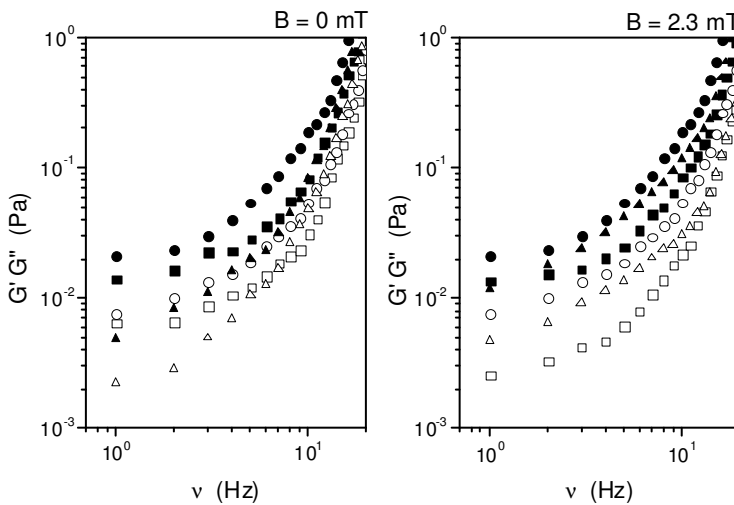


Figura 4.20. Dependencia del módulo elástico, G' , y del módulo viscoso, G'' , con la frecuencia a los valores de pH (■) 3, (●) 7, (▲) 9 para $B = 0$ mT y $B = 2.3$ mT, en suspensiones acuosas con magnetita (0.5 g/L) y sílice (0.5 g/L). Los símbolos rellenos: G' , símbolos huecos: G'' . Amplitud esfuerzo aplicado 0.5 Pa.

Como se puede apreciar, a bajas (0.5 g/L) concentraciones de Aerosil 300 (Fig. 4.20), existe una fuerte dependencia con la frecuencia tanto del módulo elástico, como del módulo viscoso. Obsérvese como para todos los valores de pH estudiados, el módulo elástico G' excede al módulo viscoso G'' , para todo el intervalo de frecuencias, con ambos módulos dependiendo fuertemente de la frecuencia. Esta respuesta reológica es característica de sistemas que muestran un comportamiento más elástico que viscoso. La dependencia con el pH, aunque es menos significativa, ilustra las interacciones entre las partículas de ambos tipos. En ausencia de campo, el módulo elástico es más elevado a pH 7, lo que se explica por la mayor agregación entre partículas de magnetita en las proximidades de su punto isoeléctrico. Es igualmente claro que G' es más elevado a pH 3 que a pH 9. También en este caso es posible explicar los resultados, sin más que considerar que a pH ácido se facilita la agregación sílice-magnetita (Fig. 4.8 y Fig. 4.22). No obstante, estas diferencias se matizan considerablemente si la frecuencia es alta, en cuyo caso, los efectos dinámicos enmascaran a los interfaciales.

En presencia de campo magnético externo aumentan las diferencias entre G' y G'' , siempre en el sentido de que el primero es el mayor. Esta separación más significativa sugiere la presencia de estructuras inducidas por el campo magnético, base del interés de estos sistemas. Puede así explicarse el hecho de que el módulo elástico sea mínimo a pH 3, dado que el probable recubrimiento de la magnetita por sílice (favorecido por su atracción electrostática) apantallará la atracción magnética entre las partículas de magnetita. Por otro lado, las diferencias observadas entre pH 7 y pH 9 en ausencia de campo son poco significativas, dado el creciente papel de las interacciones magnéticas frente a las interfaciales. Es también notable el hecho de que a pH 3 el módulo viscoso es mínimo, consecuencia de la desaparición de partículas de sílice del seno de la suspensión para situarse sobre las de magnetita, como hemos descrito.

La Fig. 4.21 muestra el comportamiento de G' y G'' para suspensiones con una mayor concentración de Aerosil 300 (1,25 g/L). Como es de esperar, al aumentar la concentración de partículas de sílice la viscosidad del medio también es

mayor. Por esta razón los valores de G'' aumentan; tanto es así que a pH 9 y baja frecuencia este coeficiente es el más elevado: la repulsión electrostática entre las partículas de sílice aumenta la viscosidad del medio. Como en el caso de suspensiones más diluidas (Fig. 4.20), sin embargo, la agregación entre partículas de magnetita a pH 7 provoca que los valores del módulo G' sean mayores que para el resto de pH estudiados.

Al aplicar un campo de 2.3 mT, se produce un aumento de la componente elástica, G' , debido a las interacciones dipolares establecidas entre las partículas magnéticas, con independencia del pH. Es significativo en cambio que de nuevo observemos valores mínimos del módulo elástico a pH 3, cuando las interacciones magnéticas están dificultadas por el recubrimiento de sílice.

Como vemos, la presencia de una capa más o menos gruesa de partículas no magnéticas (sílice) sobre la magnetita es un fenómeno cuya existencia está sugerida indirectamente por las medidas reológicas y de energía de interacción sílice-magnetita a pH ácido. Las fotografías TEM de Fig. 4.22 muestran que tal recubrimiento ocurre en realidad, dado que la capa de sílice es muy notable a pH 3, casi inexistente a pH 7 y no observable en absoluto a pH 9.

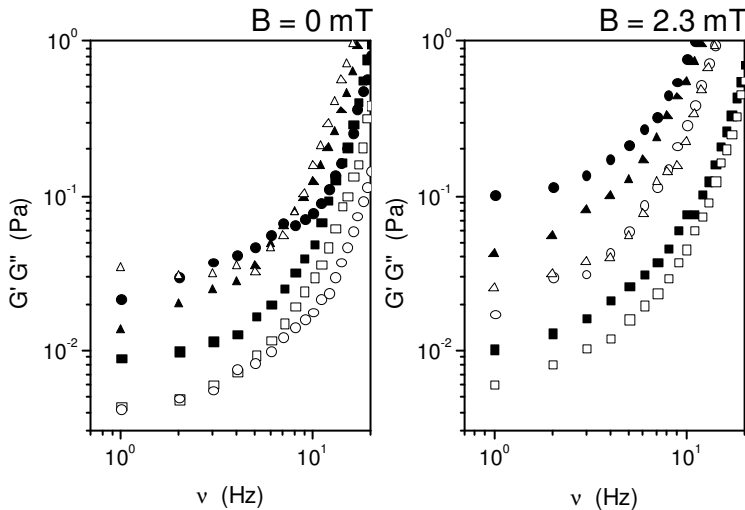


Figura 4.21. Como Fig. 4.20, pero con una concentración de Aerosil de 1.25 g/L.

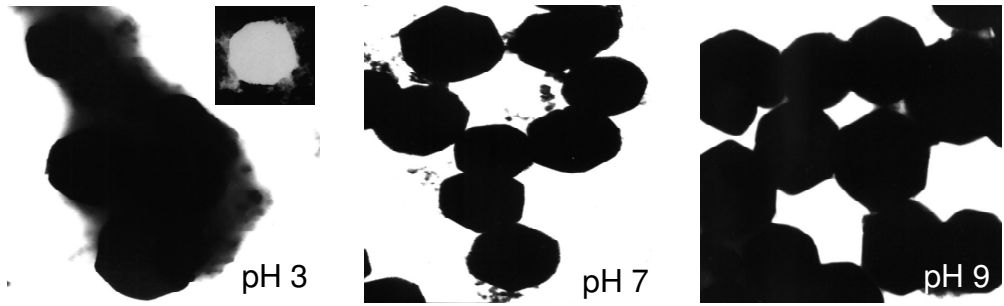


Figura 4.22. Fotografías TEM de las partículas de magnetita-sílice a pH 3, 7 y 9.

4. 8. Suspensiones de Magnetita-Sílice en medio no acuoso.

4.8.1. Introducción

Como hemos mencionado repetidamente, un FMR consta de partículas magnetizables dispersas en un medio no magnético. Las partículas magnéticas suelen ser de tamaño micrométrico y las suspensiones han de ser estables, lo cual da lugar a magnetizaciones altas y procesos de agregación reversibles. La elección del medio de dispersión obedece principalmente a criterios reológicos y tribológicos, así como a estabilidad frente a variaciones de temperatura y a las potenciales aplicaciones a las que se formule. Los fluidos base más utilizados desde hace unos diez años han sido aceites derivados del petróleo, siliconados, poliésteres, poliéteres o aceites sintéticos hidrocarbonados, pero rara vez se utilizan medios polares. Kormann y cols., (1995), estudiaron el comportamiento magnetorreológico en distintos medios polares tales como: trietilenglicol, dietilenglicol metiléter, acetato de hexilo y ciclohexilo, metil propionato, etc... Generalmente se suelen añadir aditivos que mejoren las propiedades tribológicas, que inhiban la sedimentación y la agregación. La sedimentación se puede controlar, de modo similar a como hemos visto en el caso de FMRs de base acuosa, mediante la adición de agentes tixotrópicos (como fibras de carbón o nanopartículas de sílice) [Shtarkman, (1991); Bossis y cols., (2002); Bombard y cols., (2002); López-López y cols., (2005)], tensioactivos (ácido oleico o esteárico) [de Gans y cols., (1999); van Ewijk y

Philipse, (2001); Bombard y cols., (2002); Shimada y cols., (2002)], así como portadores viscoplásticos [Rankin y cols., (1999)]. Con este mismo objetivo se han ensayado emulsiones agua/aceite como medio de dispersión [Park y cols., (2001)].

El objetivo del siguiente apartado consiste en comparar la eficiencia del Aerosil 300 en la estabilización y en la respuesta magnetorreológica del FMR en medio acuoso con su FMR análogo en medio no acuoso (ciclohexano).

4.8.2. Estudio de la estabilidad

La estabilidad se estudió igualmente utilizando métodos ópticos. La Fig. 4.23 muestra una imagen cualitativa de la estabilidad mostrada por las suspensiones de magnetita en ciclohexano, para dos concentraciones distintas de Aerosil 300. Se aprecia cómo las partículas de Aerosil 300 son capaces de mantener a las partículas de magnetita en suspensión durante más tiempo, especialmente cuando aumenta la concentración. La altura del sedimento final en las suspensiones con mayor concentración de Aerosil 300 es casi tres veces la altura alcanzada en las suspensiones estabilizadas con 0.5 g/L. Esto nos sugiere la formación de heteroagregados de gran tamaño entre las partículas de magnetita y sílice. La existencia de una atracción anómala similar entre partículas de sílice micrométricas y de magnetita nanométricas en medio apolar fue descrita por van Ewijk y Philipse (1999). En su caso observaron una fuerte atracción entre partículas de sílice recubiertas con estearil alcohol y nanopartículas de magnetita. Estos autores atribuyeron esta adhesión a la transferencia de cargas superficiales, debidas a reacciones de tipo ácido-base de Brønsted entre los dos tipos de partículas, dando como resultado atracciones de tipo coulombianas. Este razonamiento es consistente con el hecho de que la cinética de la reacción sea lenta.

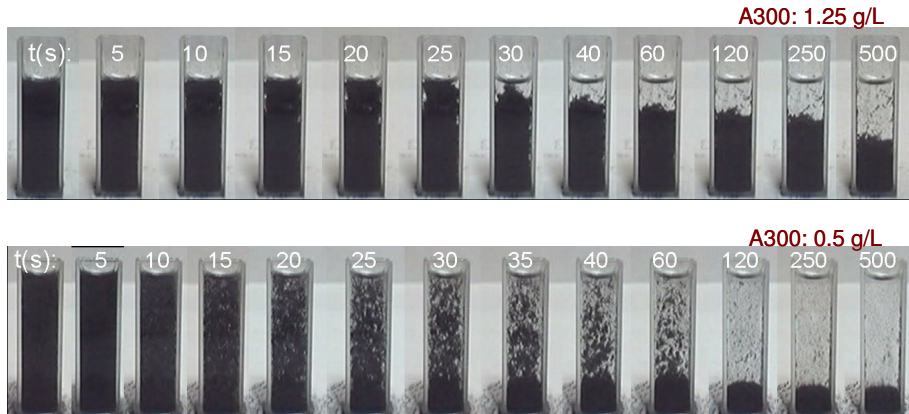


Figura 4.23. Evolución temporal de la sedimentación de suspensiones de magnetita, (0.5 g/L), en ciclohexano a dos concentraciones de Aerosil-300 (0.5 g/L y 1.25 g/L).

La Fig. 4.24, muestra las curvas correspondientes a medidas de absorbancia-tiempo normalizadas a la absorbancia inicial de sistemas idénticos a los anteriores. Como se puede apreciar, la estabilidad de las suspensiones de magnetita mejora claramente tras la adición de las partículas de sílice, siendo muy notables las diferencias entre las pendientes iniciales de las curvas de absorbancia-tiempo obtenidas para las dos concentraciones ensayadas. Cabe preguntarse si, las diferencias observadas en la Fig. 4.24 son debidas a un incremento de la absorbancia debido a la adhesión sílice-magnetita, o bien son debidas a un incremento de la viscosidad del medio generada por el aumento de la concentración de partículas de Aerosil 300. Para ello, determinamos el módulo elástico en función de la frecuencia en suspensiones de sílice en ciclohexano, bajo un esfuerzo constante de 0,5 Pa perteneciente a la región viscoelástica lineal. La Fig. 4.25, muestra los resultados. Nótese como a bajas concentraciones de sílice, el módulo elástico depende de la frecuencia. Sin embargo, para mayores concentraciones de sílice (1,25 g/L), el módulo elástico aumenta casi 3 órdenes de magnitud, y no depende de la frecuencia. Comparando las pendientes entre ambas curvas, podemos afirmar que la de menor pendiente genera un gel más elástico, como es de esperar al aumentar la concentración. Este comportamiento más elástico indica la presencia de una estructura tridimensional en forma de red, esto es, el sistema es un gel.

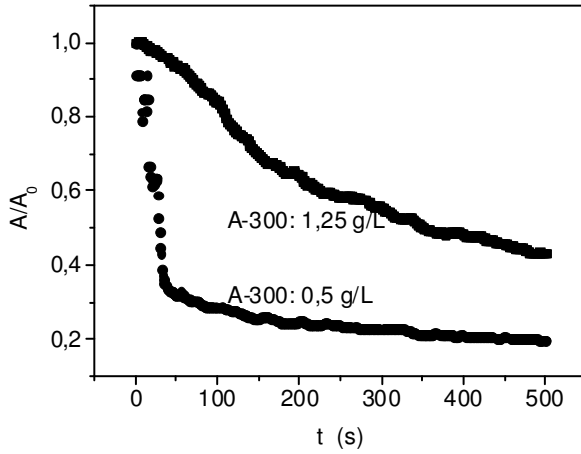


Figura 4.24. Comparación entre las curvas de absorción normalizadas para suspensiones de magnetita (0.5 g/L), con dos concentraciones de Aerosil 300 en ciclohexano.

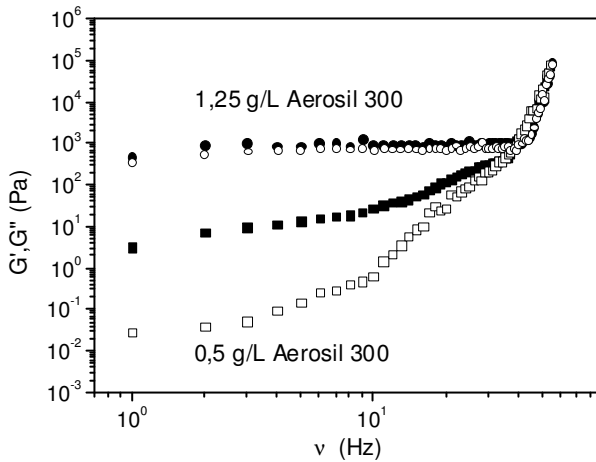


Figura 4.25. Dependencia del módulo de almacenamiento, G' , y del módulo de pérdidas, G'' , con la frecuencia en suspensiones de Aerosil 300 en ciclohexano a las concentraciones indicadas. Esfuerzo de cizalla: 0.5 Pa. Símbolos rellenos: G'' ; símbolos huecos: G' .

4.8.3. Reología

Comprobadas las características de estabilidad de las suspensiones en ciclohexano, procedimos a estudiar su comportamiento reológico. La Fig. 4.26

muestra los resultados correspondientes al estudio viscosimétrico de suspensiones de magnetita para dos concentraciones distintas de Aerosil-300 en ciclohexano.

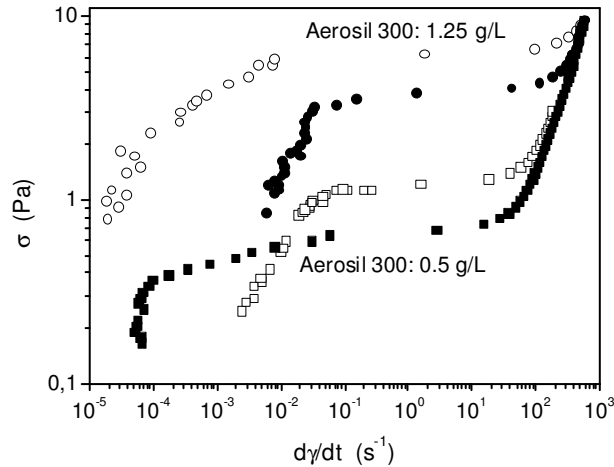


Figura 4.26 Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación para suspensiones de 0.5 g/L de magnetita en ciclohexano con (■,□) 0.5 g/L y (●,○) 1.25 g/L de A-300. Símbolos rellenos: sin campo magnético; símbolos huecos: muestras medidas en presencia de campo magnético externo aplicado 2.3 mT.

Todas las muestras presentan un comportamiento plástico, más notable para suspensiones más concentradas. La aplicación del campo magnético externo induce la formación de estructuras que dan lugar a un cambio en el comportamiento de la suspensión. Esta se asemeja tanto más a un sólido cuanto mayor es el campo. Por esta razón, es necesario aplicar esfuerzos mayores para hacer fluir la suspensión. Comparando estos reogramas con los obtenidos para las suspensiones en medio acuoso (Fig. 4.17), es claro que en medio no acuoso los valores de esfuerzo umbral y como consecuencia de la sedimentación más lenta corroboran la formación de una estructura de gel en ciclohexano. Sin embargo, la mayor respuesta magnetorreológica en las suspensiones con menor concentración de partículas de sílice, es un resultado común a ambos tipos de sistemas.

Con objeto de utilizar métodos oscilométricos para estudiar la reología de las suspensiones en medio no polar, comenzamos por determinar la zona viscoelástica lineal. La Fig. 4.27 muestra la dependencia del módulo de

almacenamiento, G' , con la amplitud del esfuerzo aplicado, a la frecuencia constante de 1 Hz. A bajas concentraciones de sílice (0.5 g/L), no hay región viscoelástica lineal. Sin embargo, el comportamiento de la muestra cambia notablemente para aquellas suspensiones con una concentración de sílice de 1,25 g/L: es clara la existencia de una región viscoelástica lineal bien delimitada por una transición a esfuerzos de 2 Pa hacia la región viscoelástica no lineal. La aplicación de un campo tan débil como 2.3 mT genera una RVL bien delimitada para las suspensiones con menor concentración de partículas de sílice, mostrando un cambio significativo entre esta región y la región viscoelástica no lineal a esfuerzos comprendidos entre 1-2 Pa. Este valor del esfuerzo crítico está en buen acuerdo con el esfuerzo umbral obtenido a partir de los datos de la Fig. 4.26. Las suspensiones con una mayor concentración de sílice en presencia de campo magnético muestran valores de esfuerzo crítico mayores. La Tabla 4.7 recoge los valores correspondientes al esfuerzo umbral y esfuerzo crítico, obtenidos en las medidas de viscosimetría y oscilometría respectivamente. Nótese como los valores de esfuerzo umbral y esfuerzo crítico para bajas concentraciones de sílice son aproximadamente iguales. Por el contrario, los valores de esfuerzo crítico obtenidos para las suspensiones de sílice con una concentración de 1,25 g/L son ligeramente inferiores a los obtenidos mediante medidas de viscosimetría, siendo en ambos casos, del mismo orden.

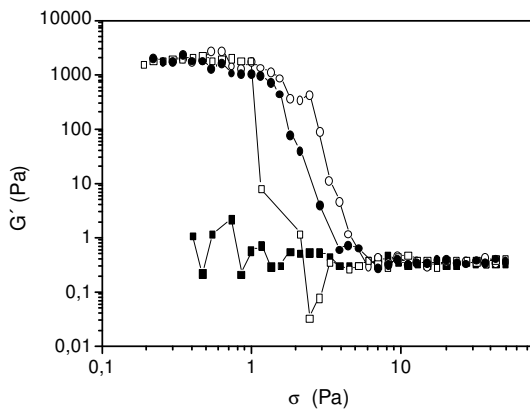


Figura 4.27. Relación entre el módulo de almacenamiento y la amplitud del esfuerzo para suspensiones de magnetita en ciclohexano para distintas concentraciones de A-300. (■, □): 0.5 g/L; (●, ○): 1.25 g/L. Símbolos rellenos: sin campo aplicado; símbolos huecos: $B = 2.3$ mT.

Tabla 4.7. Valores de esfuerzo umbral, σ_y , y esfuerzo crítico, σ_0 , correspondientes a las suspensiones de magnetita (0.5 g/L) y sílice a las concentraciones indicadas, en presencia y ausencia de campo magnético externo.

CONCENTRACIÓN SÍLICE	σ_y		σ_0	
	B = 0 mT	B = 2.3 mT	B = 0 mT	B = 2.3 mT
0.5 g/L	0.7	1.3	0	1,5
1.25 g/L	4.0	6.0	2.1	3.3

En la Fig. 4.28 mostramos la dependencia de G' y G'' con la frecuencia para las suspensiones de magnetita estudiadas. A la izquierda, las suspensiones de magnetita estabilizadas con 0.5 g/L de Aerosil 300 muestran pocas diferencias entre ambos módulos. Tanto en ausencia como en presencia de campo magnético, el módulo viscoso excede al módulo elástico para el intervalo de frecuencias comprendido entre 0.1 y 5 Hz. En este intervalo claramente se aprecia una fuerte dependencia de ambos módulos con la frecuencia. Este comportamiento reológico es característico de sistemas fundamentalmente viscosos. Las interacciones magnéticas aumentan la componente G' , e intensifican las diferencias entre G' y G'' .

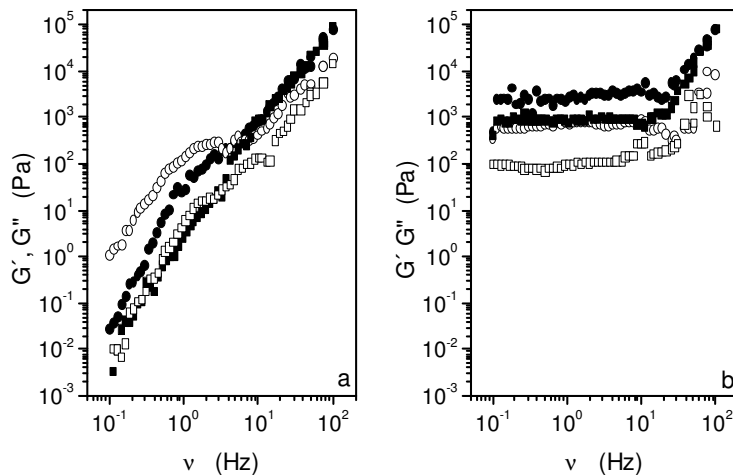


Figura 4.28. Dependencia del módulo de almacenamiento (símbolos llenos) y del módulo de pérdidas (símbolos huecos) con la frecuencia para suspensiones de magnetita (0.5 g/L) y sílice en ciclohexano, para $B = 0$ mT (■, □) y $B = 2.3$ mT (●, ○). (a) Concentración de sílice 0.5 g/L; (b) concentración de sílice 1.25 g/L.

En presencia de 1.25 g/L de Aerosil 300, se demuestra que la componente elástica es superior a la viscosa en todo el intervalo de frecuencias estudiado. La aplicación del campo magnético externo incrementa siempre los valores de G'' , disminuyéndose las diferencias con G' respecto a los obtenidos en ausencia de campo magnético externo. Por último, se aprecia un cambio en la pendiente de las curvas, y por tanto de la consistencia del gel, al aumentar la concentración de Aerosil 300.

CAPÍTULO 5

FMR ESTABILIZADOS CON POLÍMEROS DEL ÁCIDO ACRÍLICO

El objetivo del presente capítulo es el análisis del efecto de la adición de polímeros (en concreto, del ácido poliacrílico) sobre la velocidad de sedimentación en presencia y ausencia de campo magnético externo, y el efecto magnetorreológico en suspensiones acuosas de magnetita,. Hemos elegido este tipo de polímeros (nombre comercial Carbopol[®], [Noveon, (2003)]) por su gran poder espesante y facilidad de adsorción, razón por la cual se utilizan ampliamente en la industria farmacéutica. El hecho de que se trate de macromoléculas que pueden adquirir carga eléctrica en determinadas condiciones de pH (son polielectrolitos) ofrece una posibilidad adicional de acción sobre la estabilidad y estructura interna de las suspensiones de magnetita. Estudiaremos la estabilidad de las suspensiones magnetita/Carbopol para distintas composiciones del medio acuoso (pH, distintos tipos de Carbopol, fuerza iónica) y, posteriormente, las propiedades viscosimétricas de las suspensiones de magnetita estabilizadas por ácidos poliacrílicos, tanto en ausencia como en presencia de un campo magnético externo.

5.1. Introducción.

Como hemos mencionado a lo largo de esta Memoria, aunque muchas aplicaciones de los FMR están basados en formulaciones no acuosas, también se han descrito aplicaciones tecnológicas en medios polares [Phulé, (1998)], si bien es cierto que se les ha prestado un menor interés en general y, en particular, a sus mecanismos de estabilización frente a la sedimentación gravitacional. Sin embargo, el reto de evitar la sedimentación de partículas coloidales con alta densidad en medio acuoso no es exclusivo del campo magnetorreológico, y de hecho ha sido abordado en distintas áreas tecnológicas tales como las suspensiones cerámicas o la industria farmacéutica [González-Caballero y Durán, (2000); Pugh, (1994)].

Ya hemos investigado en el capítulo anterior la posibilidad de uso de nanopartículas de sílice con el objetivo mencionado. Consideramos ahora otro enfoque. Uno de los métodos más utilizados para estabilizar suspensiones consiste en añadir agentes viscosizantes tales que, bajo pequeños esfuerzos de cizalla, eviten la sedimentación de las partículas, debido a la alta viscosidad que confieren al medio líquido. Entre los distintos viscosizantes utilizados con este fin, los ácidos poliacrílicos de alto peso molecular están entre los más comunes [Gallardo y cols., (2000); Zhou y cols., (2001)]. Además, la posible adsorción de este tipo de moléculas en la interfase sólido/líquido puede contribuir a un descenso en la velocidad de sedimentación mediante la modificación de las interacciones coloidales entre las partículas. Por otro lado, estos polímeros están cargados y su carga hace que tanto las interacciones estéricas como las electrostáticas puedan intervenir en la protección estabilizadora [Gallardo y cols., (2000); Johnson y cols., (2000); Zhou y cols., (2001)], que se añade al efecto viscosizante que el polímero no adsorbido produce en el medio.

El objetivo de esta parte del trabajo consiste esencialmente en investigar el efecto de la adsorción de polímeros del ácido acrílico sobre la velocidad de sedimentación de suspensiones acuosas de magnetita. Estimaremos la densidad de adsorción de polímero a partir de medidas de movilidad electroforética interpretadas

a la luz de la teoría de Ohshima (1995, 2002) para partículas recubiertas por polímeros adsorbidos. El estudio de la velocidad de sedimentación se llevará a cabo mediante medidas de absorbancia óptica. También en este caso las explicaciones de las observaciones experimentales requieren la estimación previa de la energía de interacción entre las partículas, incluyendo no solo la contribución magnética, sino también la electrostática, van der Waals, estérica y ácido/base, dentro del contexto de la denominada teoría DLVO de estabilidad coloidal que ya se describió en el Cap. 2 [Israelachvili, (1991); van Oss, (1994)]. Describiremos el efecto del pH, concentración de polímero y densidad de flujo magnético, tanto sobre la estabilidad observada como sobre la energía de interacción entre las partículas.

Una vez conocidas las condiciones en las que se pueden obtener FMR magnetita/Carbopol más estables, abordaremos el estudio magnetorreológico de los mismos. Pretendemos determinar la intensidad de la respuesta magnetorreológica y el efecto que sobre la misma tiene la presencia de polímeros en disolución y, en su caso, adsorbidos sobre las partículas de magnetita.

5.2. Electroforesis de partículas recubiertas por polímeros

5.2.1. Aspectos teóricos

Mientras que las propiedades electrocinéticas de partículas coloidales están relativamente bien estudiadas, la situación para el caso de coloides recubiertos con un polímero permeable, no lo es tanto. Para las partículas coloidales, el transporte de iones y la hidrodinámica siguen el modelo clásico, pero los intentos de modelar los procesos de transporte dentro de una capa porosa delgada, han adoptado una variedad de aproximaciones [Dukhin y Semnikhin, (1970); Rosen y cols., (1993)]. Los modelos que tratan las capas de polímero como un medio continuo poroso con una permeabilidad que refleja la densidad y tamaño hidrodinámico de los segmentos del polímero son los más realistas desde el punto de vista físico.

El hecho de que las moléculas adsorbidas posean carga supone un reto adicional. A pesar de la gran variedad de aproximaciones utilizadas en los distintos modelos, ninguno ha alcanzado el carácter general de la solución numérica de O'Brien y White, (1978). Levine y cols., (1983) y, Sharp y cols., (1985) desarrollaron un modelo para los eritrocitos humanos en el que, con el fin de imitar la capa extracelular, consideraron capas uniformemente cargadas, mientras que Hermans y Fujita (1955) modelaron los eritrocitos humanos como esferas porosas cargadas. Ohshima (1989), desarrolló soluciones aproximadas para estimar la movilidad electroforética. López-García y cols., (2003) desarrollaron un método numérico para el estudio de la movilidad electroforética de suspensiones coloidales de partículas recubiertas. Posteriormente, Hill y Saville [Hill y cols., (2003); Hill, (2004); Hill y Saville, (2005); Saville, (2000)] presentaron una generalización del modelo de Ohshima que tiene en cuenta los fenómenos de polarización y relajación en la doble capa eléctrica en este tipo de sistemas.

De todos los modelos propuestos, los que mejor se ajustan a los resultados experimentales son los desarrollados por Ohshima y por Hill-Saville. Ambos admiten que el polímero adsorbido y la partícula se mueven como una partícula compuesta, despreciando las interacciones entre partículas. Teniendo en cuenta que pretendemos estimar las propiedades eléctricas superficiales de las partículas recubiertas, hemos considerado conveniente, por su mayor simplicidad, aplicar el modelo desarrollado por Ohshima.

En la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos, se supone que la superficie de la partícula en suspensión es lisa a escala molecular. En presencia de polímeros o polielectrolitos en el medio, la densidad de adsorción de las macromoléculas depende de la naturaleza de las interacciones entre ellas y el sólido, y de la afinidad del disolvente para el polímero de que se trate. La adsorción afecta notablemente a la estructura de la interfase tanto desde el punto de vista hidrodinámico como eléctrico. Esto último será especialmente relevante en el caso de que el polímero se encuentre ionizado, es decir, se trate de un polielectrolito. La Fig. 5.1 ilustra esta última situación. Es comprensible que los cambios puedan ser

muy significativos hasta el punto de que, si la capa polimérica es lo suficientemente gruesa y homogénea comparada con el radio de la partícula sólida, la superficie exhibirá esencialmente las propiedades de la capa de polímero adsorbido [Makino, (2002)].

5.2.2. Bases de la teoría de Ohshima

Sea una partícula coloidal esférica, de radio a cubierta por una capa de polielectrolito de espesor d , en la que pueden entrar o salir iones y es posible el conocimiento del líquido (Fig. 5.1). La esfera recubierta tiene un radio exterior $b = a + d$, y se encuentra inmersa en una disolución de electrolito compuesta por N especies iónicas móviles de valencia z_i ($i = 1, \dots, N$) y concentración n_i^∞ (número de iones por unidad de volumen lejos de la interfase). Llamaremos f_i al coeficiente de arrastre hidrodinámico de los iones de tipo i .

Para caracterizar la capa de polímero desde el punto de vista hidrodinámico, se usa el modelo de Debye y Bueche, según el cual las cadenas poliméricas se consideran como centros de resistencia distribuidos uniformemente sobre la capa de polielectrolito y ejercen fuerzas de fricción sobre el flujo del líquido en la citada capa. Las cargas fijas se hallan uniformemente distribuidas en ella.

Las hipótesis básicas del modelo son:

- Los números de Reynolds del flujo de líquido tanto dentro como fuera de la capa de polielectrolito son lo suficientemente pequeños como para ignorar los términos de inercia en la ecuación de Navier-Stokes. Además, el líquido puede considerarse como incompresible.
- El campo eléctrico aplicado, \vec{E} , es lo suficientemente débil como para considerar que la velocidad de las partículas \vec{v}_e , es proporcional a él.
- El plano de deslizamiento partícula-fluido (en el cual la velocidad relativa entre ambos se hace cero) está localizado en el núcleo sólido de la partícula ($r = a$).
- Los iones de polielectrolito no pueden penetrar en dicho núcleo.

- La capa de polielectrolito es permeable para las especies móviles cargadas.
- La constante dieléctrica, ϵ_{rs} , toma el mismo valor dentro y fuera de la capa de polielectrolito.

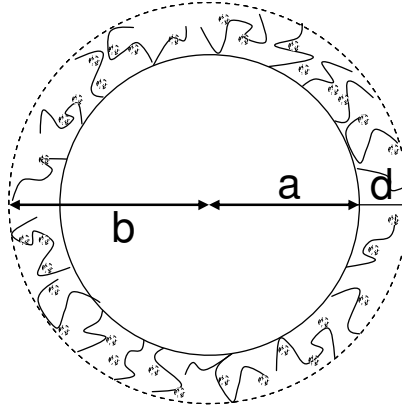


Figura 5.1. Esquema de una partícula recubierta por una capa de polielectrolito.

No parece conveniente reproducir aquí el cálculo de Ohshima, por lo que solo mostraremos el resultado final. En principio, por simplicidad, consideraremos una interfase sólido-líquido prácticamente plana ($a \gg d$). La movilidad electroforética, u_e , de la partícula recubierta con una capa de polielectrolito, en la que hay una distribución uniforme (con densidad numérica N) de grupos ionizados de valencia z que, se mueve en un líquido que contiene una concentración n (m^{-3}) de electrolito simétrico de valencia v , viene dada por:

$$u_e = \frac{\epsilon_{rs} \epsilon_o}{\eta} \frac{\frac{\psi_o}{\kappa_m} + \frac{\psi_{DON}}{\lambda}}{\frac{1}{\kappa_m} + \frac{1}{\lambda}} + \frac{zeN}{\eta\lambda^2} \quad (5.1)$$

donde

$$\begin{aligned}
 \psi_{DON} &= \frac{kT}{ve} \ln \left[\frac{zN}{2vn} + \left\{ \left(\frac{zN}{2vn} \right)^2 + 1 \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \\
 \psi_o &= \frac{kT}{ve} \left(\ln \left[\frac{zN}{2vn} + \left\{ \left(\frac{zN}{2vn} \right)^2 + 1 \right\}^{\frac{1}{2}} \right] + \frac{2vn}{zN} \left[1 - \left\{ \left(\frac{zN}{2vn} \right)^2 + 1 \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \right) \\
 \lambda &= \left(\frac{\gamma}{\eta} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 \kappa_m &= \kappa \left[1 + \left(\frac{zN}{2vn} \right)^2 \right]^{\frac{1}{4}} \\
 \kappa &= \left(\frac{2ne^2v^2}{\varepsilon_{rs}\varepsilon_o kT} \right)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

En estas expresiones, γ es el coeficiente de fricción en la capa de hidrogel, ψ_{DON} es el potencial de Donnan en esa capa, ψ_o es el potencial en la frontera entre la capa de hidrogel y la disolución que la rodea, y por último κ es el parámetro de Debye-Hückel. El parámetro λ , cuyo inverso tiene dimensiones de longitud, caracteriza el grado de fricción ejercido sobre el flujo del líquido por la capa de hidrogel. Debe indicarse que la ecuación (5.2) solo es válido si no hay efecto de relajación (deformación de la doble capa), y si $\lambda a, \kappa a, \lambda d, \kappa d \gg 1$.

En la Fig. 5.2 se muestra la distribución de velocidades dentro de la capa de hidrogel de la partícula recubierta, y la Fig. 5.3 es un esquema de la variación del potencial eléctrico. Notemos que el potencial en el interior de la capa de polielectrolito es prácticamente igual al potencial de Donnan y únicamente varía en la región cercana a la frontera entre esta capa y la solución que la rodea, en $r = b$.

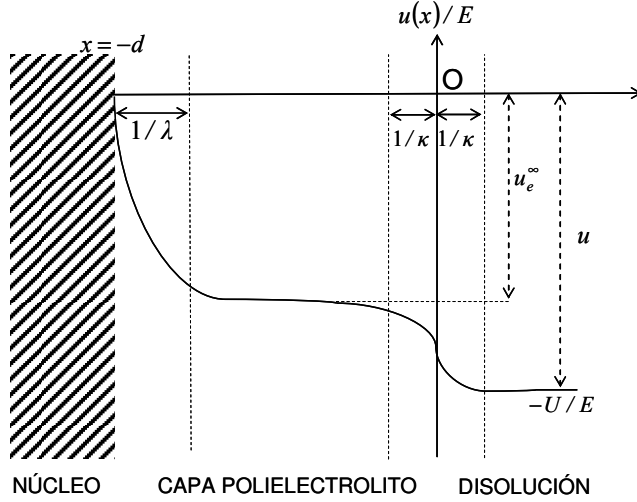


Figura 5.2. Distribución de velocidades en torno a la partícula recubierta de una capa de polielectrolito.

La expresión anterior de la movilidad (ec. 5.1) puede generalizarse para considerar diferentes esferas relativas de polielectrolito:

$$u_e = \frac{\varepsilon_{rs}\varepsilon_o}{\eta} \frac{\kappa_m}{\frac{1}{\kappa_m} + \frac{1}{\lambda}} \frac{\psi_o + \psi_{DON}}{\lambda} \cdot f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{zeN}{\eta\lambda^2} \quad (5.3)$$

donde $f(d/a)$ varía desde 1 a $2/3$, a medida que d/a aumenta (ver Fig.5.4). Esto es, el espesor de la capa de polielectrolito d juega esencialmente el mismo papel que el espesor de la doble capa eléctrica $1/\kappa$ para una partícula no cubierta por polielectrolito.

La Ec. (5.3) no incluye el espesor de la capa superficial cargada o la posición del plano de deslizamiento. Esto implica que el potencial zeta y el plano de deslizamiento pierden su significado, y solo en el límite de $\lambda \rightarrow \infty$, la Ec. (5.3) se transforma en la de Smoluchowski, como era de esperar. Por otro lado, en el límite de altas concentraciones de electrolito, dicha ecuación tiende a un valor no nulo:

$$u_e \rightarrow u_e^\infty = \frac{ZeN}{\eta\lambda^2} \quad (5.4)$$

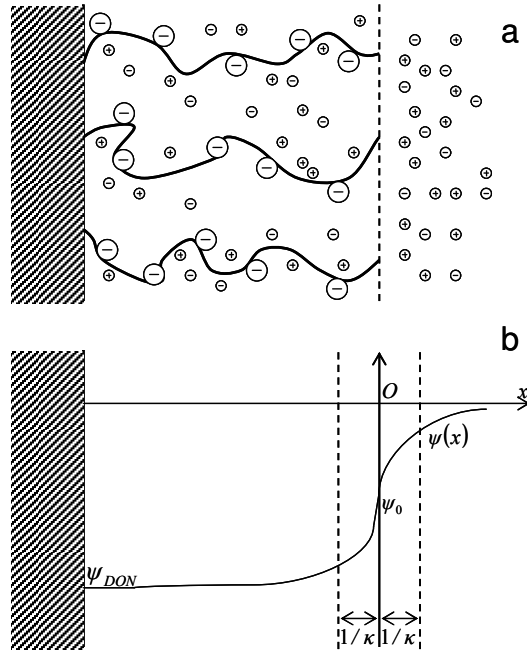


Figura 5.3. (a) Distribución de los iones de electrolito a lo largo de una capa de polielectrolito cargada negativamente sobre la superficie plana de un sólido. (b) Distribución de potencial eléctrico a lo largo de la capa de polielectrolito.

Esta es la diferencia más importante entre la Ec. (5.3) y la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski. Puede entenderse en términos de la distribución de velocidades del líquido en el interior de la capa superficial cargada (Fig 5.2), dado que en la región media de la capa superficial cargada la velocidad del líquido tiene un valor u_e^∞ casi constante, independiente de la posición.

Observemos finalmente que la ecuación (5.3) incluye como casos límite (ver Fig. 5.4):

1. $d \ll a$, $f\left(\frac{d}{a}\right) \approx 1$, la capa de polielectrolito se puede considerar como plana.
2. $d \gg a$, $f\left(\frac{d}{a}\right) \approx \frac{2}{3}$, la partícula se comporta como un polielectrolito esférico, sin ninguna partícula como núcleo.

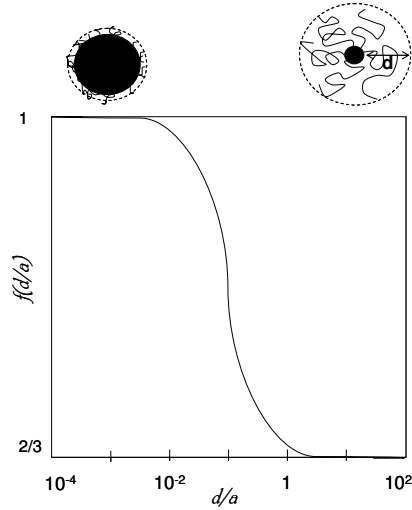


Figura 5.4. $f(d/a)$ como función del cociente d/a .

Por tanto, la teoría de electroforesis para partículas recubiertas por polímero representa un modelo intermedio entre el de partículas indeformables y el de polielectrolitos con conformación esférica (v. Fig. 5.5).

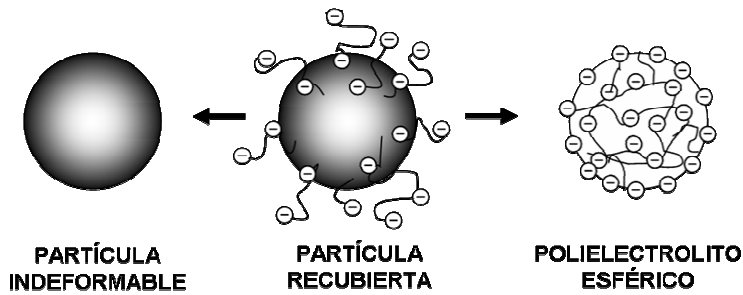


Figura 5.5. Una partícula recubierta se convierte en una esfera rígida en ausencia de capa de polielectrolito y tiende a un polielectrolito esférico en ausencia de núcleo de la partícula.

5.3. Propiedades eléctricas superficiales de las partículas recubiertas de polímeros Carbopol®

5.3.1. Carbopol 941®

Para caracterizar electroforéticamente las partículas de magnetita recubiertas de polímero determinaremos la movilidad electroforética en función de la concentración de polímero a pH ácido, neutro y básico. Recuérdese que el pH afecta tanto a la conformación y carga de las cadenas de polímero como al estado eléctrico de la superficie de las partículas de magnetita. Comenzaremos con el polímero de menor peso molecular (Carbopol 941®; M.W.= 1.25×10^6 g/mol). El apartado siguiente lo dedicaremos a las suspensiones magnetita/Carbopol con Carbopol 934®, cuyo peso molecular es de 3×10^6 g/mol.

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO Y DEL PH

La Fig. 5.6 muestra la dependencia de la movilidad electroforética de las partículas de magnetita recubiertas de Carbopol 941® (C941), a distintos valores de pH. Estos datos suponen un primer indicio de que nuestras partículas están recubiertas de polímero, ya que los valores de movilidad experimentan un descenso (tendencia a valores más negativos) muy acusado, respecto a los obtenidos sin polímero (capítulo 4, Fig. 4.3), incluso a concentraciones tan bajas como 10^{-5} g/L de polímero.

El efecto del pH es igualmente notable: era de esperar, si tenemos en cuenta que al neutralizar la suspensión añadiendo NaOH, el polímero se va desenrollando y adquiriendo progresivamente más carga negativa (capítulo 3, Figs. 3.4 y 3.5). Hay que tener en cuenta que el aumento de movilidad mencionado se produce a pesar de que el polímero tiene un efecto viscosizante [Noveon, (2003)]; esto es un indicativo de la gran carga negativa que acompaña a las cadenas de Carbopol y de su capacidad para adsorberse sobre las partículas. Precisamente los cambios de viscosidad son los que explican la forma concreta de dependencia entre u_e y la concentración de Carbopol 941®. Al aumentar esta, cabe esperar una mayor adsorción de polímero

cargado, pero igualmente un aumento de la viscosidad. El comportamiento observado (máximo de movilidad en torno a 10^{-3} g/L) indica que a partir de esta concentración la disminución de $|u_e|$ por el aumento de viscosidad predomina sobre su aumento por la adsorción, y el resultado es que la movilidad disminuye en valor absoluto.

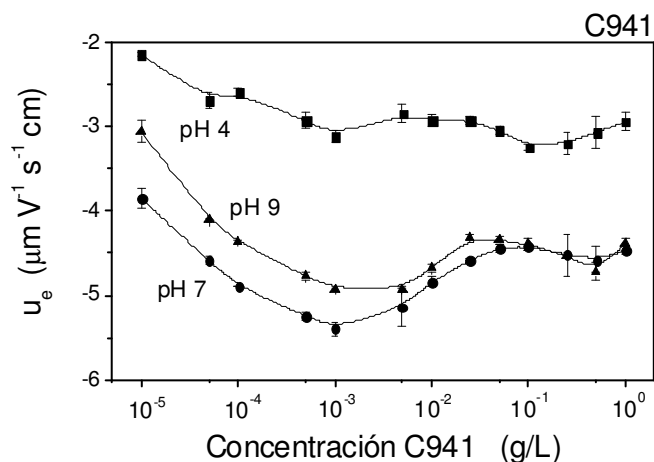


Figura 5.6. Movilidad de las partículas de magnetita en función de la concentración de Carbopol 941[®], para distintos valores de pH. Concentración salina 10^{-3} M NaNO_3 .

EFEECTO DE LA FUERZA IÓNICA

Como dijimos, una diferencia esencial entre el comportamiento electrocinético de una partícula recubierta y una lisa es la tendencia a un valor finito de $|u_e|$ si la fuerza iónica se aumenta hasta las proximidades de 1 M en el primer caso. La comprobación de este hecho indicará la existencia de la capa de polielectrolito y tendrá entonces sentido aplicar la ec. (5.3) siguiendo el método descrito por Ohshima (2002) y Makino (2002) para partículas de látex recubiertas de polímero. Este método consiste en ajustar la ecuación 5.3 a las curvas experimentales de movilidad electroforética en función de la concentración de un electrolito simétrico (en nuestro caso NaNO_3). El procedimiento experimental empleado en este proceso consistió en los siguientes pasos: *i*) adsorción del polímero en las partículas magnéticas en suspensiones a la composición deseada (pH 4, 6, 7 ó 9; 0.01 g/L de

Carbopol 934 o Carbopol 941; 10^{-3} mol/L NaNO_3 ; concentración de partículas de magnetita 0.05 g/L) durante 24 h.; *ii*) centrifugación de las suspensiones y eliminación del sobrenadante; *iii*) redispersión de las partículas obtenidas en disoluciones a distintas concentraciones de NaNO_3 y finalmente se ajustó, el valor de pH a los valores deseados, añadiendo NaOH o HNO_3 ; *iv*) La movilidad electroforética se midió 24 h después del tercer paso, e inmediatamente después de reajustar el pH de las disoluciones. Siguiendo este procedimiento se obtuvieron los resultados mostrados en la Fig. 5.7, correspondientes a la dependencia con la fuerza iónica de la movilidad electroforética de las partículas de magnetita recubiertas de polímero. Nótese que la movilidad de las muestras es negativa en todo el intervalo de fuerza iónica estudiado, y disminuye ligeramente en valor absoluto a medida que la fuerza iónica va incrementándose. El hecho de que la movilidad electroforética posea valores que no tienden a cero, incluso para fuerzas iónicas tan altas como 0.16 M de NaNO_3 , sugiere, como decíamos, que la superficie de estas partículas es deformable, por lo que los resultados obtenidos se discutirán en términos de la teoría de Ohshima.

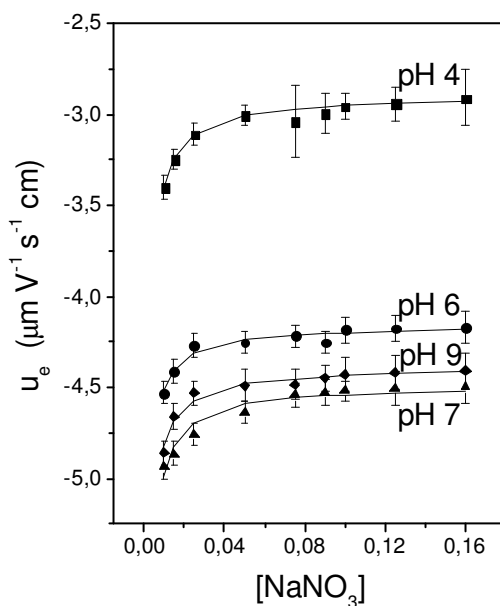


Figura 5.7. Movilidad de las partículas de magnetita recubiertas de polímero Carbopol 941[®]. Efecto de la fuerza iónica y del pH. Las líneas se corresponden con el ajuste a la teoría de Ohshima.

Utilizando un programa de regresión no lineal (incluido en el software de Origin 6.0), obtuvimos los parámetros de la teoría que mejor ajustan los datos de la Fig. 5.7 a la ecuación 5.1. (ó 5.3 con $f(d/a)=1$). Los valores obtenidos tras este ajuste se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Dependencia de la densidad de carga polimérica (zN) y del parámetro de fricción ($1/\lambda$), con el pH. Polímero: Carbopol 941[®].

CARBOPOL 941					
pH	ZN/N_A (mol/L)	$1/\lambda$ (nm)	κ_m^{-1} (nm)	ψ_{DON} (mV)	Ψ_0 (mV)
4	-3.70×10^{-3}	2.8	3.04	-5.4	-2.7
6	-4.30×10^{-3}	7.9	3.05	-4.7	-2.3
7	-6.14×10^{-3}	7.7	3.06	-7.7	-3.9
9	-0.68×10^{-3}	24.3	3.07	-8.7	-4.3

De los datos que figuran en la Tabla 5.1 se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Notemos en primer lugar las variaciones de la densidad de carga de grupos poliméricos (ZN). Se produce un aumento en zN entre pH 4 y 7, como consecuencia de la adsorción de moléculas de polímero cada vez más ionizadas (recuérdese que para el ácido poliacrílico $pK_a = 6$) sobre la superficie de partículas con carga inicial positiva o neutra. Por el contrario, se observa una reducción en zN al pasar de pH 7 a 9. Ello es debido a que en este intervalo de pH la adsorción de moléculas de polímero con carga negativa se ve parcialmente impedida por la repulsión electrostática, dado que las partículas de magnetita poseen carga inicial negativa.

- Por otra parte, al aumentar el pH aumenta $1/\lambda$, lo cual significa que dentro de la capa de hidrogel disminuye la fricción viscosa del líquido con los segmentos de polímero adsorbido: se puede decir que al aumentar $1/\lambda$ la capa de hidrogel se hace menos rígida. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que, al aumentar el pH, se pasa de una conformación enrollada a otra estirada en las moléculas adsorbidas, lo que dará lugar a una disminución de la fricción viscosa (disminuye γ , o factor de fricción, y aumenta $1/\lambda$).
- En cuanto a la variación en los valores de los dos potenciales ψ_{DON} y ψ_0 , se observa un aumento con el pH. Parece que el efecto dominante en este caso es la progresiva disociación de las moléculas de polímero adsorbidas. Es sorprendente que los potenciales ψ_{DON} y ψ_0 tengan valores tan pequeños comparados con los que predice la ecuación de Smoluchowski para el potencial zeta de partículas rígidas (para $u_e \sim -4 \mu\text{m}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}$, se obtiene $\zeta \sim -50 \text{ mV}$). Pero, como ya mencionamos, y de acuerdo con Ohshima (2002), en partículas con polímero adsorbido, tanto el potencial zeta como el plano de cizalladura carecen de significado debido al flujo de líquido en el interior de la capa de hidrogel.

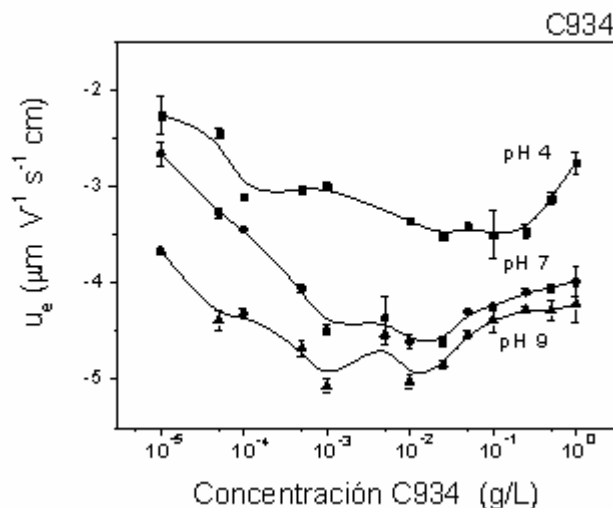


Figura 5.8. Similar a la Figura 5.6, pero con Carbopol 934®.

5.3.2. Carbopol 934[®]

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO Y DEL PH

Se realizó una investigación similar a la descrita para el Carbopol 941[®]. La Fig. 5.8 muestra la variación de la movilidad de las partículas de magnetita en función de la concentración del polímero Carbopol 934[®] a pH 4, 7 y 9. Como puede observarse estos datos nos indican de nuevo que las partículas están recubiertas de polímero, ya que la movilidad experimenta un descenso (aumento en valor absoluto) acusado respecto a los valores obtenidos sin polímero, incluso a bajas concentraciones de polímero. Si comparamos esta Figura con la correspondiente al Carbopol 941[®] (ver Fig. 5.6), podemos observar que este polímero es capaz de aumentar $|u_e|$ más que el Carbopol 934[®]. El efecto del pH es igualmente significativo, por las mismas razones antes apuntadas. En el caso del Carbopol 934[®], el máximo de viscosidad producido por la configuración extendida de las cadenas ocurre en torno a pH 8-9 [Noveon, (2003)], y es precisamente a pH 9 cuando la movilidad es igualmente máxima. Igual que ocurría con el Carbopol 941[®], el máximo de movilidad en valor absoluto en todos los casos está localizado en torno a la concentración de polímero 10^{-2} g/L. La ligera subida posterior es debida al aumento de la viscosidad, demostrado por los datos de la Fig 5.9, que detalla el aumento de viscosidad de las disoluciones de polímero a medida que aumenta el pH de la disolución. Nótese que la viscosidad del Carbopol 941[®] en disolución es mayor, para cualquier valor de pH, que la del correspondiente Carbopol 934[®]. La viscosidad máxima se presenta a valores de pH 6 y pH 7 para el Carbopol 934[®] y Carbopol 941[®], respectivamente. Por tanto, el hecho de que $|u_e|$ sea mayor a pH 7 que a pH 4 para ambos polímeros debe venir relacionado con el incremento de carga negativa, en las cadenas de polímero debido a la disociación de los grupos carboxilo. La adsorción de estas moléculas negativamente cargadas compensará el incremento de la viscosidad de pH 4 a pH 7

Nótese que debido a que la atracción electrostática entre las partículas y el polímero debe estar dificultada a pH neutro-básico, la adsorción de moléculas cargadas de Carbopol a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$, debe tener lugar predominantemente por la

formación de complejos superficiales entre los iones metálicos y los grupos carboxilo del polímero. Estos tipos de mecanismos han sido propuestos para otros óxidos metálicos en presencia de polielectrolitos con bajo peso molecular [Ochs y cols., (1994); Ramos-Tejada y cols., (2001), (2003)]. Sin embargo, el efecto es distinto para ambos tipos de polímeros Carbopol a pH 7 y 9. Para el Carbopol 934[®] (M.W. = 3×10^6 g/mol), $|u_e|$ es mayor a pH 9 que a pH 7, mientras que para el Carbopol 941[®] (M.W. = 1.25×10^6 g/mol) la situación es diferente, o no se aprecian diferencias significativas para ambos valores de pH. Para explicar este comportamiento podríamos, en principio, considerar la competición de dos fenómenos simultáneamente a la velocidad electroforética (v_e): (i) la disociación progresiva de los grupos carboxilo conforme aumenta el pH y (ii) el incremento de la viscosidad debido al polímero en disolución a medida que el valor del pH se aproxima al pH neutro. Será el balance entre estos dos efectos opuestos el que determine el cambio en $|u_e|$.

Por otro lado, para justificar el incremento de $|u_e|$ para el Carbopol 934 entre pH 7 y pH 9, es suficiente considerar que ambos efectos, ionización progresiva del polímero y disminución de la viscosidad trabajan en la misma dirección, dando lugar al observado incremento de $|u_e|$. Sin embargo, la tendencia de $|u_e|$ para las partículas de magnetita recubiertas de Carbopol 941, no puede ser explicada utilizando los mismos argumentos (Fig. 5.6). Es necesaria información adicional acerca de la carga superficial, el potencial eléctrico, y el modo en el que fluye el líquido en la capa de polímero adsorbida, para poder explicar el comportamiento de la movilidad electroforética observado en el intervalo de pH 7-9 para ambos polímeros. Nótese que aunque la viscosidad de ambos polímeros es tan distinta, los valores de u_e son similares en las Figuras 5.6 y 5.8. Sin embargo, como veremos más adelante, la concentración superficial estimada de moléculas adsorbidas (ξ , moléculas/m²) es mayor en el caso del Carbopol 941 que para el Carbopol 934, de modo que ambos fenómenos parecen compensarse, dando lugar a que la movilidad electroforética resultante presente valores similares, aunque la viscosidad del Carbopol 941 es mayor.

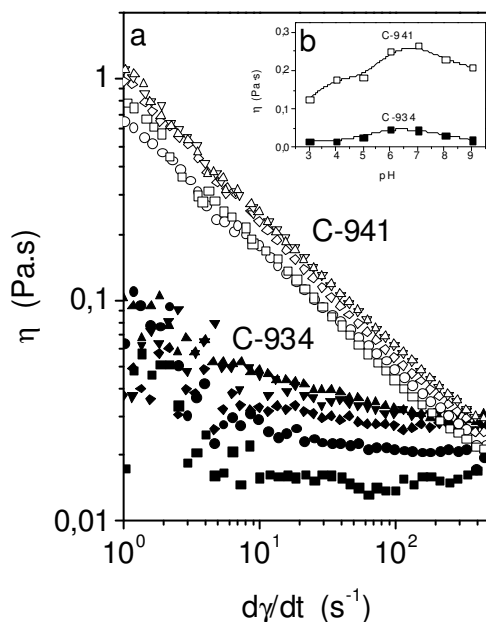


Figura 5.9 a. Viscosidad frente a velocidad de deformación para suspensiones acuosas de 1 g/L de los polímeros Carbopol 934[®] y Carbopol 941[®], en función del pH. b. Detalle de los valores de la viscosidad a la velocidad de deformación 10 s^{-1} . pH: (□) 4; (○) 5; (△) 6; (▽) 7; (▷) 8; (◇) 9.

EFFECTO DE LA FUERZA IÓNICA

La metodología usada para este polímero es idéntica a la expuesta en el caso del polímero anterior. El efecto de la fuerza iónica sobre la movilidad de las partículas recubiertas de polímero Carbopol 934[®] se presenta en la Fig. 5.10. La movilidad es negativa en todo el intervalo de fuerzas iónicas, y disminuye en valor absoluto a medida que la fuerza iónica va incrementándose. Además, al igual que ocurría con el polímero Carbopol 941[®], los valores de la movilidad electroforética no tienden a cero incluso para fuerzas iónicas tan altas como 0.16 M de NaNO_3 , por lo que los resultados obtenidos se discutirán de nuevo en términos de la teoría de Ohshima. La Tabla 5.2 muestra los valores de los parámetros de interés que mejor ajustan los datos de la Fig. 5.10 a la ecuación (5.1).

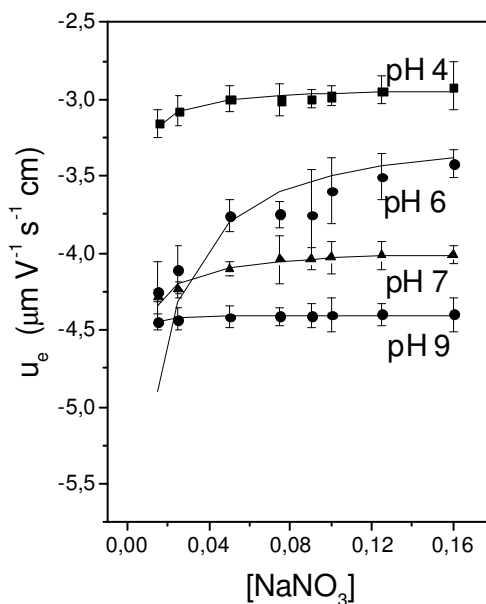


Figura 5.10. Como Fig. 5.8, pero para Carbolpol 934.

Tabla 5.2. Dependencia de los parámetros del modelo de Ohshima con el pH. Polímero: Carbolpol 934®.

CARBOPOL 934					
pH	ZN/N_A (mol/L)	$1/\lambda$ (nm)	κ_m^{-1} (nm)	ψ_{DON} (mV)	Ψ_0 (mV)
4	-6.06×10^{-3}	6.6	3.01	-7.7	-3.8
6	-4.02×10^{-3}	9.7	3.04	-5.1	-2.5
7	-5.66×10^{-3}	8.5	3.01	-7.2	-3.6
9	-4.96×10^{-3}	9.0	3.03	-6.3	-3.1

En esta Tabla destacan los siguientes hechos:

- Comentemos en primer lugar las variaciones de la densidad de carga en la capa polimérica (ZN). Se produce una disminución en ZN entre pH 4 y 6; aunque las cadenas están más cargadas a pH 6, la atracción electrostática con

la magnetita es igualmente menor. Este segundo efecto debe prevalecer, explicándose así la disminución de ZN . Un razonamiento similar se puede dar para las fluctuaciones posteriores de ZN en el intervalo de pH 6-9. Como consecuencia de la adsorción de moléculas de polímero cada vez más ionizadas sobre la superficie de las partículas, se observa por el contrario un aumento en ZN .

- Por otra parte, al aumentar el pH aumenta $1/\lambda$, un incremento de fricción viscosa en la capa de hidrogel que ya comentamos anteriormente.
- En cuanto a la variación en los valores de los dos potenciales ψ_{DON} y ψ_0 , no se observan cambios significativos con el pH. De nuevo, los potenciales tienen valores muy pequeños.

En el caso del Carbopol 941[®], el efecto del pH tanto en la densidad de cargas como en el parámetro $1/\lambda$ no son tan pronunciados como para el Carbopol 934[®] debido al menor peso molecular del polímero (1.25×10^6 g/mol). Únicamente es apreciable un aumento significativo en el parámetro $1/\lambda$ cuando el pH cambia de 4 a 6, como consecuencia del desenrollado de las moléculas, que pueden facilitar tanto la movilidad de las cadenas de polímero como el movimiento del líquido en la capa de hidrogel. Este hecho parece estar contrarrestado por el aumento en la disociación de grupos carboxilo, y por esta razón no se aprecian cambios significativos de ZN entre pH 4 y pH 6. Para valores de pH ≥ 6 ni ZN ni $1/\lambda$ están significativamente afectadas por el pH de la disolución.

En conclusión, la interpretación de las medidas de movilidad electroforética a la luz de la teoría de Ohshima nos indica que la adsorción de moléculas de Carbopol confiere una carga superficial negativa a las partículas de magnetita para cualquier valor de pH. Como consecuencia, es de esperar que se produzca un efecto neto en la estabilización debido a la repulsión electrostática de la doble capa. Simultáneamente, se ha encontrado un incremento del parámetro $1/\lambda$ al aumentar el pH de ácido a básico. Este resultado es coherente con la progresiva extensión de las cadenas de polímero.

5.4. Energía libre superficial

Con el fin de determinar las diferentes contribuciones a la energía total de interacción entre las partículas de magnetita recubiertas de polímero determinamos la energía libre superficial a partir de medidas de ángulo de contacto sobre capas de magnetita recubierta de polímero, empleando para ello tres líquidos (diiodometano, agua y formamida) cuyas componentes de la tensión superficial son conocidas. Con el fin de obtener capas de magnetita recubierta de polímero lo más lisas posibles empleamos los siguientes pasos: (i) preparamos disoluciones con 1g/L de polímero y 10^{-3} NaNO₃, dejándolas homogeneizarse durante un periodo de 12 h; (ii) añadimos una fracción en volumen al 10% de magnetita a la disolución de polímero, ajustando el pH a 7 y se reajustó al cabo de 12 h.; (iii) la fase sólida fue separada por sedimentación magnética empleando un imán que produce un campo magnético con $B = 0.42$ T, eliminando el sobrenadante; (iv) secamos las partículas de magnetita recubierta a 60 °C durante 15 min.; (v) finalmente, preparamos comprimidos de 1.1 cm de radio comprimiendo las partículas secas en una prensa hidráulica Spepac (U.K.) bajo una presión de 10^3 MPa durante 25 min, obteniendo de este modo una superficie apropiadamente lisa para medir el ángulo de contacto con el trío de líquidos mencionados anteriormente.

En la Tabla 5.3 se recogen los valores de los ángulos de contacto obtenidos para los líquidos sobre la magnetita con y sin recubrimiento polimérico. Los datos presentados se obtuvieron a una temperatura de 23.0 ± 0.5 °C.

Tabla 5.3. Ángulos de contacto (grados) de los líquidos indicados sobre comprimidos de magnetita y de magnetita recubierta por polímero.

SÓLIDO	AGUA	FORMAMIDA	DIIDOMETANO.
MAGNETITA	34 ± 3	26 ± 3	13 ± 3
MAGNETITA +C-934	45.6 ± 1.7	25.0 ± 0.9	22.6 ± 0.5
MAGNETITA +C-941	37.2 ± 0.7	29.5 ± 0.5	23.0 ± 0.6

Introduciendo en la Ec. (2.10) los datos de la Tabla 5.3, se obtienen las componentes de la energía libre superficial que se muestran en la Tabla 5.4, que indica que, igual que muchos óxidos, la magnetita es un sólido monopolar, con carácter esencialmente electrón-donante, dado que la componente electrón-aceptor, γ^+ , es prácticamente nula. La adición de cualquiera de los polímeros no cambia este comportamiento, si bien la componente γ es sensible a la presencia de Carbopol[®] en la superficie (nótese que esto no ocurre en la componente London-Van der Waals, que se mantiene inalterada al recubrir la magnetita con polímero). Los datos de la Tabla 5.4 indican que el valor de la componente γ de la magnetita se reduce al recubrirla por cualquiera de los dos polímeros utilizados, siendo dicha reducción más pronunciada en el caso del polímero con mayor peso molecular (C-934). Este hecho implica que la naturaleza hidrofílica ($\gamma_S^+ \approx 0$, $\gamma_S^- > 28 \text{ mJ/m}^2$) de las partículas de magnetita o de las recubiertas por Carbopol 941[®], se convierte en hidrofóbica ($\gamma_S^+ \approx 0$, $\gamma_S^- < 28 \text{ mJ/m}^2$) para las partículas de magnetita recubiertas por Carbopol 934[®]. Este resultado puede atribuirse al alto peso molecular ($3 \times 10^6 \text{ g/mol}$) del Carbopol 934[®].

Tabla 5.4. Componentes de la energía libre superficial de las partículas de magnetita con y sin Carbopol[®] (mJ/m^2). γ_S^{LW} : componente London-van der Waals; γ_S^+ : componente electrón-aceptor; γ_S^- : componente electrón-donante.

SÓLIDO	γ_S^{LW}	γ_S^+	γ_S^-
MAGNETITA	49.3 ± 0.4	0.060 ± 0.012	41.8 ± 1.1
MAGNETITA + C-934	46.0 ± 1.7	0.1 ± 0.9	25.0 ± 1.5
MAGNETITA + C-941	46.0 ± 0.7	0.0 ± 0.5	40 ± 3

Como ya mencionamos, el cálculo de las componentes de γ tiene el interés adicional de permitirnos estimar las contribuciones LW y AB a la

energía potencial de interacción. Basta para ello utilizar las expresiones (2.9) y (2.10), obteniéndose los resultados que incluimos en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Energía de interacción entre las partículas, ΔG_{SLS} , y sus componentes LW y AB, en medio acuoso.

SÓLIDO	ΔG_{SLS}^{LW} (mJ/m ²)	ΔG_{SLS}^{AB} (mJ/m ²)	ΔG_{SLS} (mJ/m ²)
MAGNETITA	-11.1 ± 0.8	27.2 ± 0.2	16.1 ± 2.1
MAGNETITA + C-934	-8.9 ± 1.7	-1.0 ± 1.9	-9.9 ± 1.5
MAGNETITA + C-941	-8.9 ± 1.7	24.7 ± 2.5	16 ± 4

Debido al valor positivo de la componente AB de la energía de interacción entre partículas de magnetita, podemos afirmar que su naturaleza fuertemente monopolar provoca una repulsión significativa entre las ellas. Del mismo modo, la interacción LW, debida a la parte apolar y siempre atractiva en estos casos, es notablemente menos intensa, obteniéndose de este modo un valor resultante positivo para la energía libre de interacción total. Lo mismo sucede con las partículas recubiertas por el polímero de menor peso molecular (Carbopol 941[®]). Por el contrario, las partículas de magnetita recubiertas del polímero de mayor peso molecular (Carbopol 934[®]) presentan valores negativos de la energía libre de interacción (atracción hidrofóbica).

5.5. Energía de interacción entre partículas recubiertas. Comparación entre los polímeros utilizados

Atendiendo a la teoría clásica descrita en el Cap. 2, calcularemos el balance de energía de interacción entre partículas con el fin de determinar las características de la barrera energética capaz de evitar la agregación. El potencial total de interacción se puede escribir como:

$$V_T(s) = V_{LW}(s) + V_{AB}(s) + V_{EL}(s) + V_M(s) + V_S(s) \quad (5.5)$$

Este cálculo de la energía de interacción nos permitirá explicar los datos experimentales de estabilidad de las suspensiones, e identificar las interacciones responsables de la estabilidad observada.

5.5.1. Energía de interacción entre partículas coloidales.

INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS.

Los valores de la constante de Hamaker (capítulo 2, ec. 2.14) y de la tensión interfacial, necesarios para calcular la interacción de van der Waals (ec. 2.13), se presentan en la Tabla 5.6, tanto en ausencia como en presencia de los distintos polímeros adsorbidos. El valor de la constante de Hamaker obtenido para las partículas de magnetita es similar al determinado para otra ferrita (ferrita de cobalto) sintetizada mediante un método similar al de este trabajo [De Vicente y cols., (2000)]. Utilizando estos valores de A en la ecuación (2.13) se puede calcular la energía V_{LW} en función de la distancia entre las superficies de las partículas.

Tabla 5.6. Valores de la constante de Hamaker determinados para partículas de magnetita y de magnetita con Carbopol[®] adsorbido. Concentración de polímero añadido: 1 g/L; pH 7 y 10^{-3} M de NaNO_3 .

SÓLIDO	A (J)	γ_{SL}^{LW} (mJ/m^2)
MAGNETITA	$1.04 \cdot 10^{-20}$	5.5 ± 1.4
MAGNETITA + C-941	$3.93 \cdot 10^{-20}$	20.9 ± 1.7
MAGNETITA + C-934	$6.80 \cdot 10^{-20}$	36.1 ± 2.2

INTERACCIÓN ÁCIDO-BASE.

Para determinar la contribución de las fuerzas de hidratación a la energía de interacción total entre partículas, es necesario estimar los valores de γ_{SL}^{AB} . A partir de

las componentes de la energía libre superficial presentadas en el apartado anterior, obtenemos los valores de la tensión interfacial ácido-base que presentamos en la Tabla 5.7.

INTERACCIÓN MAGNÉTICA.

Los datos necesarios para el cálculo de V_M se detallaron en el cap. 4. Recuérdese que la imanación de las partículas de magnetita es de $M = 0.7$ kA/m para el campo empleado en los experimentos.

Tabla 5.7. Valores de la tensión interfacial ácido-base determinados para partículas de magnetita y de magnetita con polímeros Carbopol® (1 g/L).

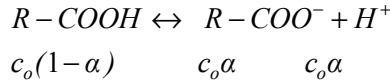
SÓLIDO	γ_{SL}^{AB} (mJ/m ²)
MAGNETITA	-13.60
MAGNETITA + C-941	-12.36
MAGNETITA + C-934	0.48

INTERACCIÓN ESTÉRICA.

Para el cálculo del potencial estérico utilizaremos la expresión propuesta por de Gennes [Quemada y Berli, (2002)] (ver Ec. 2.28). Ello requiere la determinación previa de la concentración superficial de moléculas de polímero, para lo cual de nuevo es útil la teoría de Ohshima. De los ajustes de los valores de movilidad frente a fuerza iónica, obtuvimos el valor de la densidad de carga por unidad de volumen, en el interior de la capa de hidrogel (zN , Tabla. 5.1 y Tabla. 5.2). A partir de los valores de zN , obtendremos la concentración de polímero cargado en la capa de hidrogel teniendo en cuenta:

$$\frac{zN}{N_A} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \cdot M_{\text{MONOMERO}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \cdot \frac{1}{M_{\text{POLIMERO}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = c_0 \cdot \alpha \quad (5.2)$$

donde c_0 es la concentración total de polímero en la capa adsorbida y α el grado de disociación del monómero de ácido acrílico:



Si tenemos en cuenta que el pK_a del monómero es 6.0 ± 0.5 [Noveon, (2003)], obtenemos que:

$$K_a = 10^{-6} = \frac{c_0^2 \alpha^2}{c_0(1-\alpha)} \tag{5.3}$$

$$[H^+] = c_0 \alpha$$

de donde, conocido el pH de la disolución, podemos obtener los valores de c_0 y α . A partir de este resultado podemos estimar el número total de moléculas adsorbidas (N_{molec}) como:

$$N_{molec} = N_A \cdot c_0 \cdot V_c \tag{5.4}$$

N_A es el número de Avogadro y V_c es el volumen total de la capa de hidrogel que rodea a las partículas (ver Fig. 5.1) y que viene dado por:

$$V_c = \frac{4}{3} \pi (a + \kappa_m^{-1})^3 - \frac{4}{3} \pi a^3 \tag{5.5}$$

puesto que κ_m^{-1} es el espesor de la capa de polímero adsorbido (ver, Tabla 5.1 y Tabla 5.2). Para hallar el número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie (ξ , ver ec. 2.28) debemos tener en cuenta que las partículas no son esferas lisas, sino que presentan rugosidades, de modo que habrá que considerar el valor de la superficie real de una partícula (S). Determinamos la superficie específica². Para las partículas de magnetita, obtuvimos un valor de $S_e = (3.67 \pm 0.14) \text{ m}^2/\text{g}$. Si tenemos

² La medida de la superficie específica se realizó empleando el dispositivo Quantasorb Jr. (Quantachrome, U.S.A.), que posee un detector de conductividad térmica para determinar la cantidad de gas desorbido de la muestra. El gas adsorbato (nitrógeno) utilizado se mezcla con helio como gas transportador inerte no condensable en las concentraciones requeridas para el análisis: 10-20 %

en cuenta que la densidad de la magnetita es $\rho = 5180 \text{ kg/m}^3$, se puede estimar S a partir de:

$$S = S_e \rho \frac{4}{3} \pi a^3 = 1.42 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \quad (5.6)$$

En las Tablas 5.8 y 5.9 recogemos todos los datos necesarios para el cálculo del potencial estérico.

Tabla 5.8. Magnitudes necesarias para el cálculo del potencial estérico entre partículas de magnetita con Carbopol 941®.

CARBOPOL 941				
pH	ZN/N_A (mol/L)	κ_m^{-1} (nm)	c_0 (mol/L)	ξ (molec/m ²)
4	-3.70×10^{-3}	3.04	1.3×10^{-4}	2.0×10^{14}
6	-4.30×10^{-3}	3.05	2.0×10^{-4}	2.2×10^{14}
7	-6.14×10^{-3}	3.06	2.6×10^{-4}	2.9×10^{14}
9	-0.68×10^{-3}	3.07	3.8×10^{-5}	4.2×10^{14}

Tabla 5.9. Magnitudes necesarias para el cálculo para el potencial estérico entre partículas de magnetita con Carbopol 934®.

CARBOPOL 934				
pH	ZN/N_A (mol/L)	κ_m^{-1} (nm)	c_0 (mol/L)	ξ (molec/m ²)
4	-6.06×10^{-3}	3.01	1.27×10^{-4}	1.4×10^{14}
6	-4.02×10^{-3}	3.04	8.80×10^{-5}	9.6×10^{13}
7	-5.66×10^{-3}	3.01	1.20×10^{-4}	1.3×10^{14}
9	-4.96×10^{-3}	3.03	1.10×10^{-4}	1.3×10^{14}

5.5.2. Curvas de energía de interacción.

Consideraremos en primer lugar en qué medida el comportamiento (en cuanto a estabilidad y reología) de las suspensiones de magnetita en presencia de los

polímeros Carbopol está controlado por la interacción estérica entre partículas con polímero adsorbido. La Fig. 5.11 muestra la componente estérica de la energía de interacción determinada para ambos polímeros, para cada pH estudiado. Se han usado para ello los datos de las Tablas 5.8 y 5.9 y la ec. (2.28).

Como se observa en esta Figura, la repulsión estérica es claramente inferior a la energía térmica prácticamente en todos los casos y para todas las distancias. Se comprueba fácilmente que la baja concentración de moléculas de polímero adsorbido sobre la superficie de las partículas de magnetita (unas 190 moléculas por partícula, ver Tablas 5.8 y 5.9), no puede generar intensas repulsiones de naturaleza estérica. El gran tamaño de las moléculas de ambos polímeros induce a pensar que el anclaje de los polímeros tiene lugar por más de un punto sobre la superficie de las partículas y una vez adsorbidas unas pocas moléculas se impide la posterior adsorción de más moléculas por repulsión electrostática. Por esta razón, el parámetro κ_m^{-1} determinado por la teoría de Ohshima es pequeño y varía poco con el pH o el tipo de polímero.

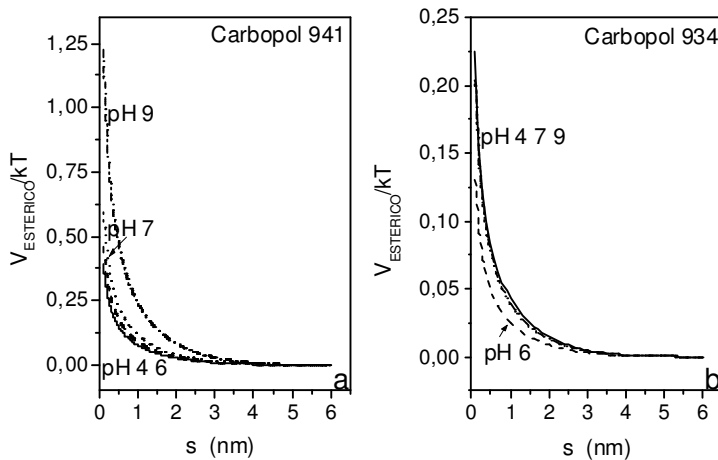


Figura 5.11. Energía potencial estérica entre partículas de magnetita recubiertas por polímero en función de la distancia entre superficies, s , para los valores indicados de pH, (a) Carbopol 941[®]; (b) Carbopol 934[®].

Podemos por tanto predecir que la contribución estérica a la energía total de interacción será muy pequeña comparada con las demás fuerzas. Por esta razón, la

componente estérica no será incluida en el potencial de interacción total entre las partículas de magnetita recubierta de polímeros.

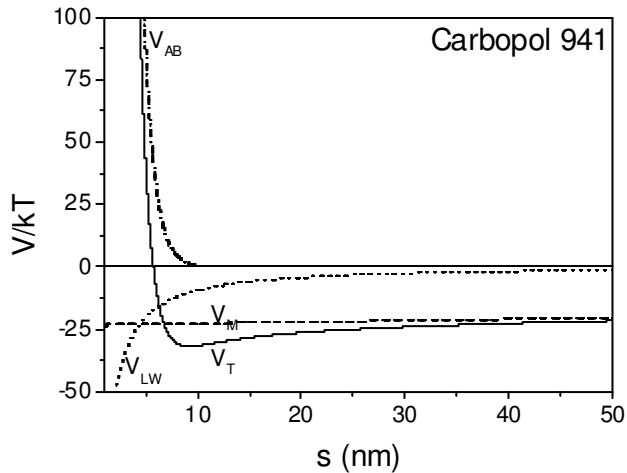


Figura 5.12. Energía potencial de interacción entre partículas de magnetita recubiertas de Carbopol 941[®], en función de la distancia entre superficies, s . V_{LW} es el potencial de Lifshitz-van der Waals; V_M es el potencial magnético; V_{AB} es el potencial ácido-base; V_T potencial total. Concentración de polímero 10^{-2} g/L, pH 7 y 10^{-3} M de NaNO_3 .

La Fig. 5.12 muestra la dependencia con la distancia de cada una de las contribuciones a la energía de interacción total, para partículas de magnetita en agua con una concentración de polímero Carbopol 941[®] de 10^{-2} g/L a pH 7. Como se puede apreciar, la componente electrostática no ha sido incluida en la representación debido al bajo valor del potencial superficial. Nótese como la contribución repulsiva ácido-base es la más fuerte de las contribuciones a cortas distancias de aproximación entre partículas (para $s < 10$ nm). En consecuencia, la repulsión ácido-base impide la coagulación entre las partículas. Sin embargo, a distancias mayores de 10 nm dicha repulsión se hace prácticamente nula, de modo que dominan las contribuciones atractivas debidas a fuerzas magnéticas y de van der Waals. Ello da lugar a un mínimo en la curva V - s que puede facilitar la formación de flóculos con distancias entre partículas mayores de 8 nm.

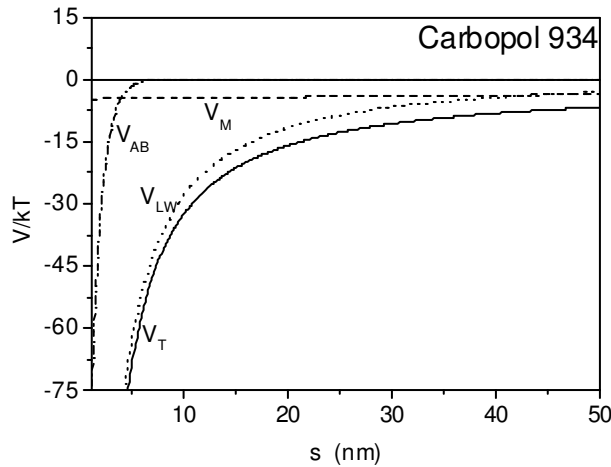


Figura 5.13. Energía potencial de interacción entre partículas de magnetita recubiertas de Carbopol 934[®], en función de la distancia entre superficies, s . Concentración de polímero 10^{-2} g/L, pH 7 y 10^{-3} M de NaNO_3 .

Análogamente, la Fig. 5.13 muestra la dependencia con la distancia de cada una de las tres contribuciones a la energía de interacción total, para partículas de magnetita dispersas en agua con una concentración de polímero Carbopol 934[®] de 10^{-2} g/L a pH 7. Es interesante comentar que a diferencia del Carbopol 941[®], en este caso V_{AB} es negativa y, por tanto, existe atracción hidrofóbica entre las partículas de magnetita recubiertas de Carbopol 934[®]. Ante la ausencia de contribuciones repulsivas, el potencial de interacción total entre las superficies de las partículas cargadas de polímero es atractivo debido al carácter hidrófobo que este polímero confiere a las partículas de magnetita.

5.6. Estabilidad de las suspensiones estabilizadas con polímeros. Determinación experimental

Consideramos ahora el efecto que tiene la adición de polímeros Carbopol sobre la estabilidad de las suspensiones de magnetita. Para determinar cuál de los dos polímeros es mejor para actuar como aditivo estabilizante en un fluido magnetorreológico, hemos estudiado la sedimentación de las suspensiones con distintas concentraciones de polímero y para distintos valores de pH. La

concentración de partículas de magnetita se mantiene constante en un valor de 0.5 g/L y también será constante la concentración salina (10^{-3} M NaNO_3).

5.6.1. Sedimentación en suspensiones Magnetita/Carbopol 934[®]

El efecto de la presencia de un polímero de peso molecular tan elevado como el Carbopol 934[®] (peso molecular = 3×10^6 g/mol) sobre la velocidad de sedimentación de las partículas de magnetita es, como se puede observar en la Fig. 5.14, significativo. Obsérvese cómo la velocidad de sedimentación de las partículas de magnetita en presencia de polímero es menor en el intervalo de tiempo estudiado. Sin embargo, la sedimentación no se evita completamente, y es la viscosidad que el polímero libre en el medio de dispersión confiere al sistema, la que contribuye más significativamente al descenso en la velocidad de sedimentación de los agregados formados. Como veremos a continuación.

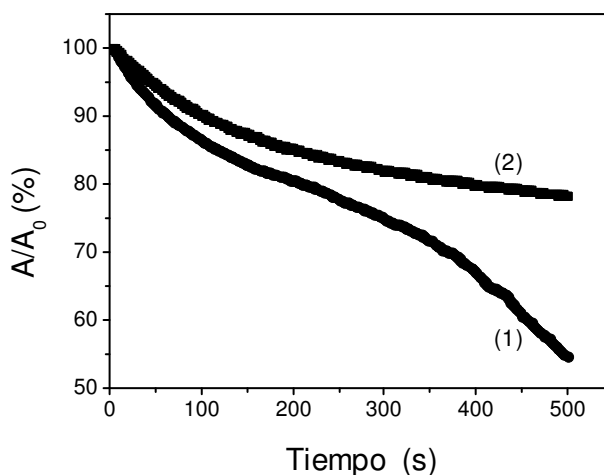


Figura 5.14. Curvas de absorbancia relativa vs. tiempo para una suspensión acuosa con 0.5 g/L de magnetita, 10^{-3} M NaNO_3 en ausencia de Carbopol (1) y con una concentración de Carbopol 934[®] de 0.75 g/L (2). El pH de la disolución es 7.

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO, pH Y CAMPO MAGNÉTICO

La adición de cantidades crecientes de polímero Carbopol 934[®] sobre las suspensiones de magnetita genera una notable disminución de la velocidad de

sedimentación, como se puede apreciar en la Fig. 5.15, que muestra la pendiente de caída inicial de la absorbancia relativa en función del pH y la concentración de polímero. La disminución del valor absoluto de la pendiente se interpreta como una sedimentación más lenta, es decir una suspensión más estable. Este efecto es más pronunciado para valores de pH neutro, debido a que en estas condiciones se alcanza la máxima viscosidad de las disoluciones de Carbopol 934[®] (ver Fig.5.9). La adición de polímero a la suspensión da lugar a la formación de un gel tanto más viscoso cuanto mayor sea la concentración de polímero en la suspensión.

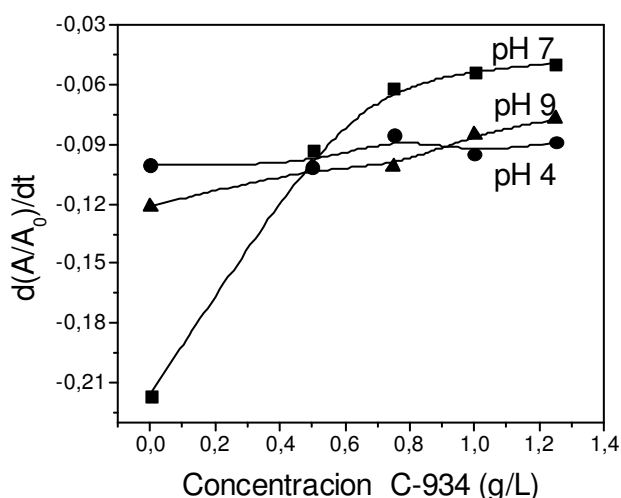


Figura 5.15. Pendientes iniciales de las curvas absorbancia relativa frente al tiempo en función de la concentración de polímero Carbopol 934[®] para una suspensión acuosa con 0.5 g/L de magnetita y 10⁻³ M NaNO₃ a pH 4, 7 y 9.

El efecto que produce la aplicación de un campo magnético $B = 2.3$ mT sobre las suspensiones de magnetita que contienen Carbopol 934[®] se muestra en la Figura 5.16. La presencia del campo externo da lugar a una menor pendiente de las curvas de absorbancia, lo que indica que la suspensión es estable durante más tiempo sin que las partículas sedimenten. Como vimos en la Fig. 5.13, la atracción resultante de las interacciones de van der Waals, ácido-base y magnética permite la formación de grandes flóculos de partículas de magnetita recubiertas de polímero, que ocupan todo el volumen del recipiente. Como, además, el medio tiene una

viscosidad elevada, las estructuras inducidas por el campo permanecerán en suspensión, lo que explica que se registren menores velocidades de sedimentación.

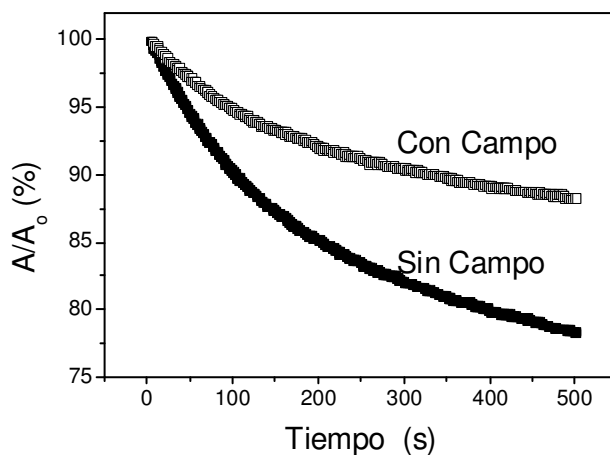


Figura 5.16. Absorbancia relativa vs. tiempo para una suspensión acuosa con 0.5 g/L de magnetita, 10^{-3} M NaNO_3 y con 0.5 g/L de Carbopol 934[®] a pH 7, en presencia y ausencia de campo magnético externo de 2.3 mT.

En la Fig. 5.17 presentamos los resultados experimentales para suspensiones estabilizadas con diferentes cantidades de polímero, a distintos valores de pH, en ausencia y en presencia de campo magnético aplicado. En todas las gráficas se observa el efecto estabilizador (reducción de la velocidad de sedimentación) provocado por la aplicación de un campo magnético sobre las suspensiones de magnetita en el intervalo de concentración de polímero estudiado. La variación de la velocidad con la concentración es tanto más notable cuanto más próximo es el pH al punto isoeléctrico de la magnetita, que a su vez se corresponde con el de máxima viscosidad del polímero. En todo caso, si la concentración de Carbopol se aumenta en el intervalo 0.5-1.25 g/L, no parece haber cambios significativos sobre la velocidad de sedimentación en presencia de campo magnético externo ya que se alcanza un plateau en los valores de las pendientes iniciales. Sugerimos que para la concentración de sólidos utilizada, 0.5 g/L es una concentración de polielectrolito suficiente para ralentizar la sedimentación de las partículas de magnetita recubiertas por polímero.

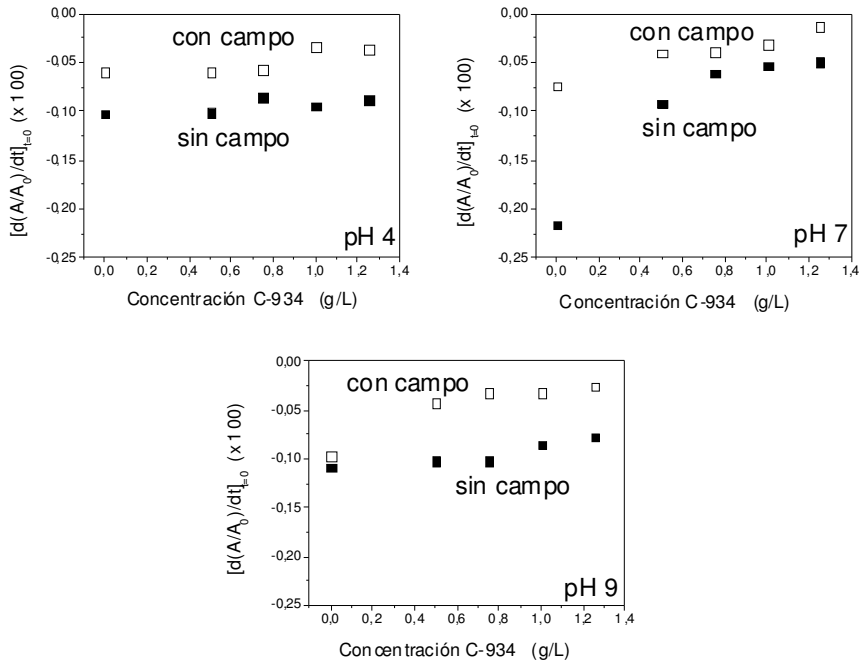


Figura 5.17. Pendientes iniciales de las curvas absorbancia-tiempo en función de la concentración de Carbopol 934[®] a pH 4, 7 y 9, para una suspensión acuosa con 0.5 g/L de magnetita, 10^{-3} M NaNO_3 , en presencia y ausencia de campo magnético externo.

Del mismo modo, se observa que en presencia del campo magnético se minimizan las diferencias provocadas por los cambios de pH. En la Fig 5.18 se observa mejor este hecho: las pendientes disminuyen conforme aumenta la concentración de polímero en el medio, con poco efecto del pH si hay campo aplicado.

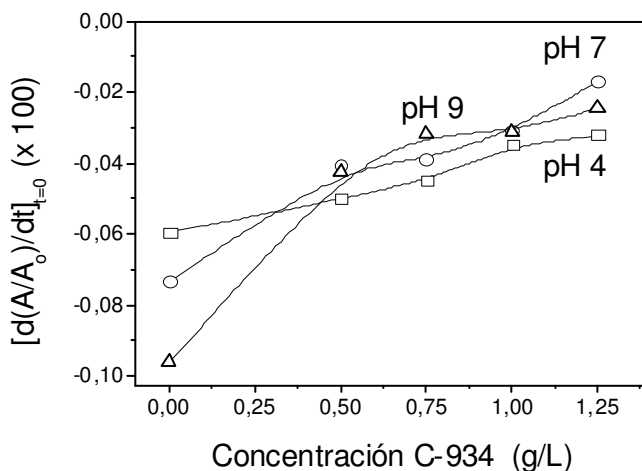


Figura 5.18. Pendiente inicial de las curvas de absorbancia en función de la concentración de Carbopol 934[®] a pH 4, 7 y 9 para una suspensión acuosa con 0.5 g/L de magnetita en 10⁻³ M NaNO₃, en presencia de campo magnético.

5.6.2. Sedimentación en suspensiones Magnetita/Carbopol 941[®]

Los comentarios referidos a la acción del Carbopol 934[®] se aplican al caso de la estabilización de las suspensiones de magnetita por medio del polímero Carbopol 941[®], con un peso molecular aproximado 1.25×10⁶ g/mol. Los datos absorbancia-tiempo de la Fig 5.19 facilitan la comparación entre ambos polímeros. Se observa que las suspensiones estabilizadas con Carbopol 941[®] muestran una caída menos pronunciada, es decir, son más estables en todo el intervalo de tiempo estudiado, de modo que el Carbopol 941[®] estabiliza las suspensiones más eficazmente. Ello es debido a que a pH 7 la viscosidad de las disoluciones de Carbopol 934[®] es menor que las de Carbopol 941[®] (ver Fig. 5.9), y a que en el primer caso se favorece la formación de agregados (de sedimentación más rápida) debido a la atracción hidrofóbica (Figs. 5.12 y 5.13).

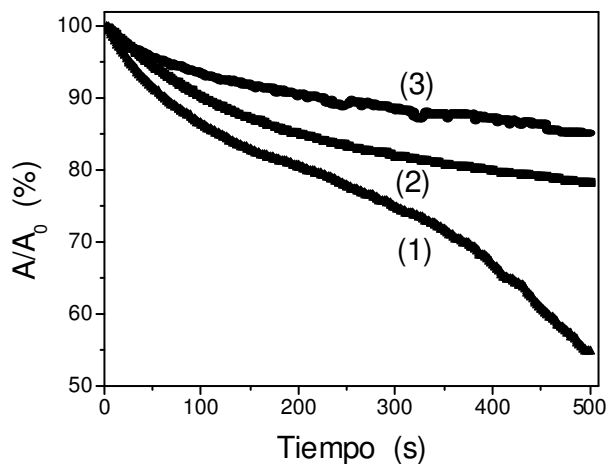


Figura 5.19. Curvas de absorbancia relativa en función del tiempo para una suspensión acuosa de 0.5 g/L de magnetita, 10^{-3} M NaNO_3 en (1) ausencia, (2) en presencia de 0.75 g/L de Carbopol 934[®] y (3) de 0.75 g/L Carbopol 941[®], a pH 7.

EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO, pH Y CAMPO MAGNÉTICO

La concentración de polímero Carbopol 941[®] en suspensión también afecta a la velocidad de sedimentación. La Fig. 5.20 incluye los resultados experimentales obtenidos para distintas concentraciones de este polímero a diferentes valores de pH. El efecto de la concentración de polímero es de nuevo importante sobre todo a pH 7. Al igual que para el Carbopol 934[®], las cadenas de polímero a pH 4 están poco extendidas, y la viscosidad que el polímero libre confiere a la disolución no es muy elevada a bajas concentraciones de polímero. Sin embargo, para concentraciones suficientemente altas, la viscosidad es similar para pH 4 y 9 (ver Fig 5.9), y las pendientes iniciales se solapan.

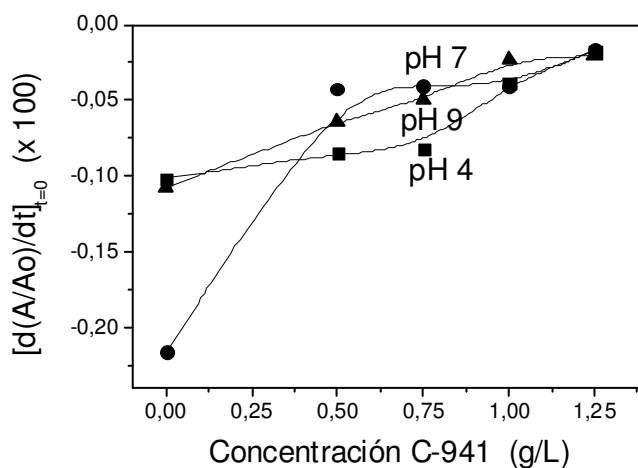


Figura 5.20. Pendientes iniciales de las curvas absorbancia relativa–tiempo en función de la concentración de Carbopol 941® para suspensiones acuosas de 0.5 g/L de magnetita 10^{-3} M NaNO_3 a pH: 4, 7 y 9.

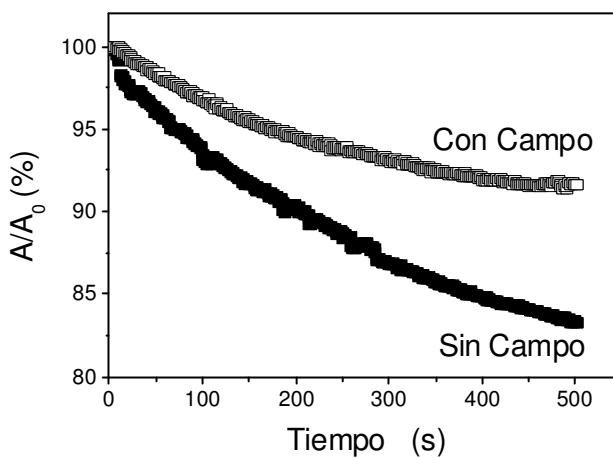


Figura 5.21. Absorbancia relativa vs. tiempo para una suspensión acuosa de 0.5 g/L de magnetita, 10^{-3} M NaNO_3 estabilizada con 0.75 g/L de Carbopol 941® en presencia de campo magnético de 2.3 mT, a pH 7.

Al igual que hemos comprobado para el Carbopol 934®, las suspensiones de magnetita con Carbopol 941® en presencia de un campo magnético de 2.3 mT, muestran una disminución de la velocidad de sedimentación. Nótese cómo la pendiente inicial de las curvas de absorbancia es sensiblemente menor que en ausencia de campo (ver Fig 5.21). La aplicación del campo magnético favorece la

existencia de grandes flóculos de partículas alineadas en la dirección del campo, lo que da lugar a una sedimentación mucho más lenta. Incluso se alcanza un estado estacionario, a partir del cual, la suspensión prácticamente deja de sedimentar, lo que ocurre para valores de tiempo superiores a 400 segundos.

En la Fig. 5.22 mostramos el comportamiento que presentan las suspensiones de magnetita estabilizadas con distintas concentraciones de polímero para distintos valores de pH. Se observa que las diferencias existentes entre las pendientes iniciales de las suspensiones en ausencia y en presencia del campo son poco significativas a altas concentraciones. Recuérdese que las suspensiones estabilizadas con Carbopol 941[®] alcanzan un máximo de viscosidad entre pH 7 y 8 (ver Fig. 5.9).

Como se puede observar, a pH básico los efectos de la concentración son poco importantes, y las diferencias entre las pendientes iniciales son mínimas. En parte, podemos atribuir este comportamiento al hecho de que, para esa región de pH, la viscosidad de la suspensión es tan grande (tanto mayor cuanto mayor sea la concentración de polímero) que los efectos del campo magnético pueden verse enmascarados. Cuando la viscosidad es tan alta, la estructuración de las partículas bajo la acción del campo magnético resulta dificultada. Por el contrario, a pH ácido, la suspensión no es tan viscosa, por lo que los efectos del campo magnético son sensiblemente mayores para bajas concentraciones de Carbopol 941[®]. A pH neutro, la viscosidad es máxima, y el efecto del campo magnético es importante para concentraciones de polímero inferiores a 0.5 g/L. Una visión más clara de los efectos del pH sobre las suspensiones en presencia de campo y estabilizadas con polímero, se puede obtener de la Fig. 5.23. De esta Figura se puede concluir que las suspensiones que presentan una menor velocidad de sedimentación en presencia de campo magnético se obtendrán para pH 7 y cualquier concentración de Carbopol 941[®] por encima de 0.5 g/L.

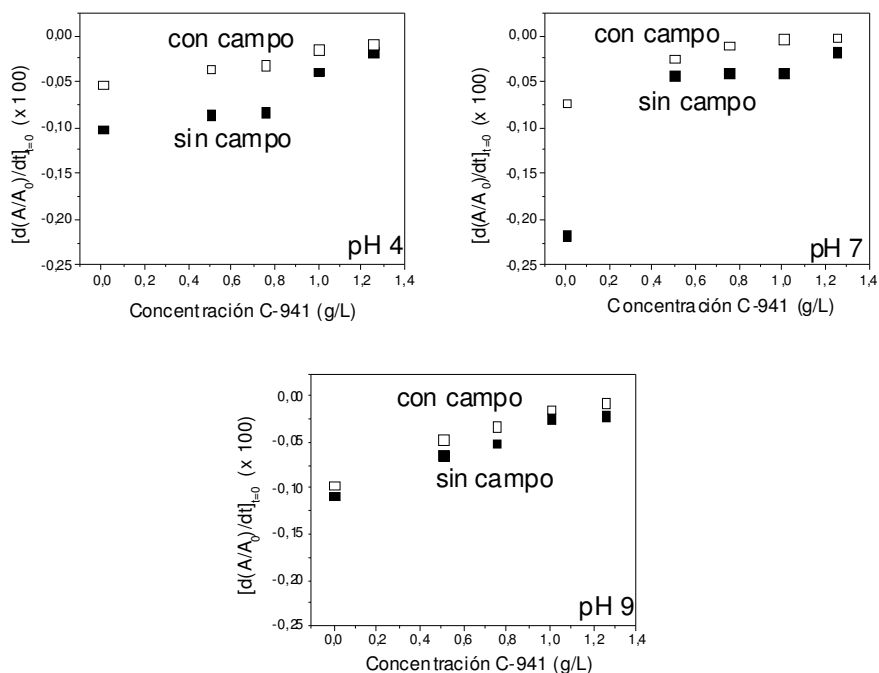


Figura 5.22. Pendientes iniciales de las curvas absorbancia-tiempo en función de la concentración de Carbol 941® a pH 4, 7, y 9 para una suspensión con 0.5 g/L de magnetita en disolución 10^{-3} M NaNO_3 en presencia y ausencia de campo magnético.

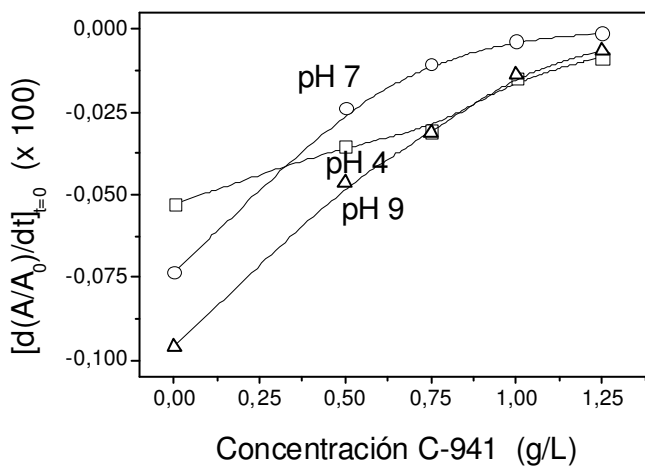


Figura 5.23. Pendientes iniciales de las curvas absorbancia (relativa al valor inicial) frente al tiempo en función de la concentración de Carbol 941® a pH 4, 7, y 9 para suspensiones con 0.5 g/L de magnetita y 10^{-3} M NaNO_3 en presencia de campo magnético.

5.6.3. ¿Cuál es el método de estabilización más efectivo?

A la vista de los resultados expuestos, podríamos preguntarnos cuál de los polímeros es el más efectivo para estabilizar las suspensiones de magnetita, sin olvidar que deseamos conseguir simultáneamente un efecto MR lo más intenso posible.

En la Fig. 5.24 se muestran las curvas de absorbancia tiempo en suspensiones de magnetita a pH 7, en presencia de los distintos aditivos estudiados. Se puede apreciar cómo las partículas de magnetita presentan una velocidad de sedimentación más lenta en presencia del polímero Carbopol 941[®], comparado con el obtenido con el polímero Carbopol 934[®]. No obstante, tras la aplicación de un campo magnético de 2.3 mT, las diferencias entre ambos son menores. Se confirma que las suspensiones con Carbopol 941[®] presentan una menor velocidad de sedimentación que las suspensiones en presencia de Carbopol 934[®].

Sin embargo, no podemos olvidar que la finalidad de este estudio radica en encontrar suspensiones de magnetita estables, y que al mismo tiempo exhiban respuesta frente al campo magnético. Como se desprende de la Fig. 5.24, el polímero Carbopol 934[®] disminuye la velocidad de sedimentación de las partículas magnéticas, y además, no enmascara la respuesta que exhibe el fluido magnético frente a la acción del campo, pero sin embargo se alcanzan valores de estabilidad más altos con el Carbopol 941[®]. Cada polímero presenta en principio una ventaja, por lo que ambos deben evaluarse desde el punto de vista magnetorreológico, como describiremos a continuación.

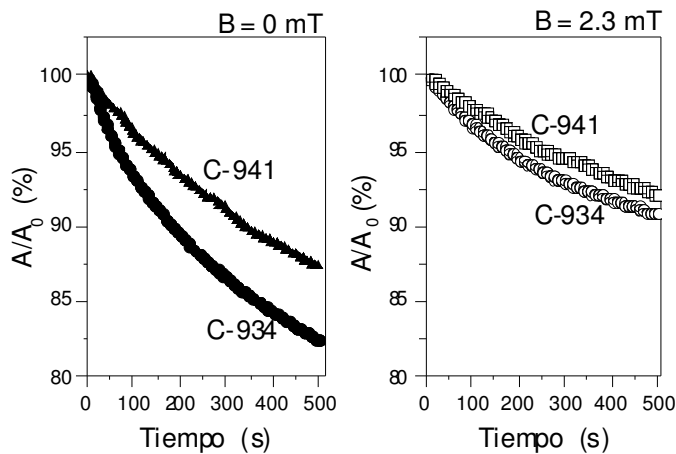


Figure 5.24. Absorbancia relativa vs. tiempo para suspensiones acuosas con 0.5 g/L de magnetita estabilizadas con 0.75 g/L de Carbopol 941® o Carbopol 934® a pH 7, en ausencia (izquierda) y presencia (derecha) de campo magnético.

5.7. Magnetorreología de las suspensiones estabilizadas con polímeros

Se pretende en este apartado investigar el comportamiento reológico de las suspensiones, considerando la interpretación de los datos experimentales desde la perspectiva de las propiedades interfaciales y de estabilidad de los sistemas magnetita-Carbopol expuestos anteriormente. Llevamos a cabo medidas reológicas en estado estacionario con el fin de obtener el esfuerzo umbral de las suspensiones de magnetita estabilizadas con ambos polímeros a distintas fracciones de volumen. Para ello, se seleccionó una concentración fija de 2.5 g/L de polímero Carbopol® y 10^{-3} M NaNO_3 como fuerza iónica. En todos los casos se analizó el efecto del pH y de la aplicación de campo magnético. Todas las medidas se obtuvieron empleando una geometría plato-plato (diámetro: 20.007 mm), a 25 ° C. Con el fin de fijar la historia mecánica previa de las muestras a medir, se siguió el siguiente protocolo de medida para todas ellas: (i) se somete a la muestra durante 60 segundos a un esfuerzo de cizalla mucho mayor que el esfuerzo umbral de modo que alcance una velocidad de deformación suficiente para romper las posibles estructuras existentes en la suspensión. De este modo se procura conseguir una distribución uniforme de

las partículas en la muestra, y un estado inicial reproducible y común a todos los ensayos; (ii) se deja reposar la muestra durante 120 segundos; (iii) se comienza la medida de viscosimetría, realizando un barrido de esfuerzos comprendidos entre $(0.01-10^5)$ Pa, dejando un tiempo de espera entre los sucesivos escalones de la rampa de esfuerzos de 5 segundos. La aplicación del campo magnético se realiza justo en el instante en el que finalizan los 120 segundos del tiempo de espera. Una vez finalizado el experimento a una intensidad de campo magnético determinada, la muestra se demagnetiza.

5.7.1. Reología en suspensiones Magnetita/Carbopol 934[®]

EFFECTO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN Y DEL PH

Comenzaremos exponiendo los resultados obtenidos en ausencia de campo magnético externo. En la Fig. 5.25 representamos el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación para suspensiones de magnetita, con distintas fracciones de volumen de sólidos, en presencia de Carbopol 934[®], 10^{-3} M NaNO₃, para valores de pH 7 y 9.

Nótese cómo el comportamiento reológico de las suspensiones depende en gran medida del pH. Todas las muestras presentan esfuerzo umbral, tanto mayor cuanto más alta es la fracción de volumen de partículas magnéticas, aunque las curvas de viscosimetría a pH 9 están siempre por encima de sus análogas a pH 7. El procedimiento utilizado para estimar el esfuerzo umbral (σ_y) de las suspensiones es el sugerido por Barnes et al. (1989), que identifica σ_y con el valor del esfuerzo correspondiente a la región de plateau en una representación log-log del esfuerzo, σ , frente a la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$. La Fig. 5.26 muestra la dependencia del esfuerzo umbral estimado para las suspensiones de magnetita-Carbopol 934[®] con la fracción de volumen de magnetita para los dos valores de pH estudiados.

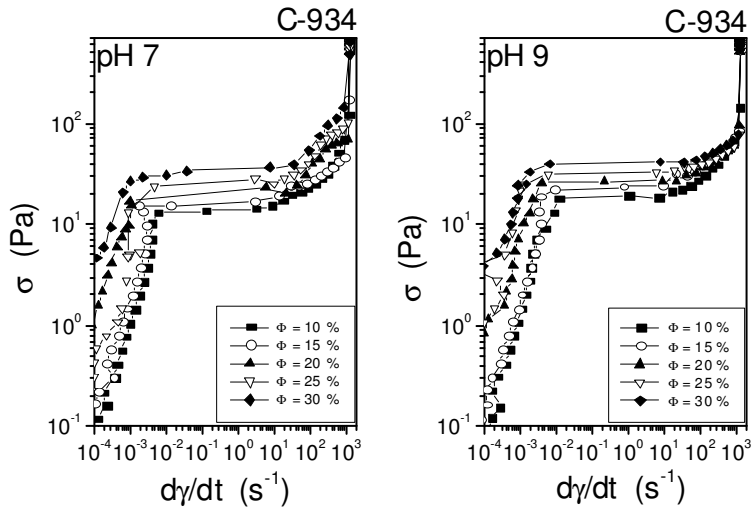


Figura 5.25. Esfuerzo de cizalla vs. velocidad de deformación para suspensiones acuosas de magnetita, a las fracciones de volumen indicadas, estabilizadas con Carbopol 934[®], 10⁻³ M NaNO₃ para, (a) pH 7 y (b) pH 9.

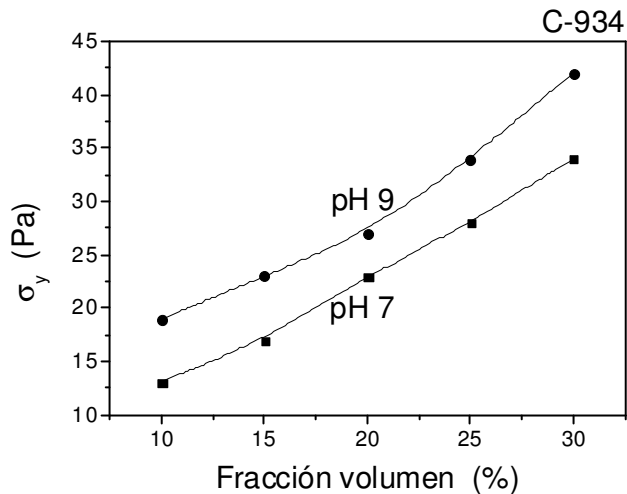


Figura 5.26. Dependencia del esfuerzo umbral estimado para suspensiones de magnetita/Carbopol 934[®] con la fracción de volumen de partículas de magnetita para pH 7 y pH 9, en ausencia de campo magnético.

Como se puede observar, el esfuerzo umbral aumenta con la fracción de volumen de partículas magnéticas. Claramente, los valores de esfuerzo umbral estimado para las suspensiones a pH 9 son siempre superiores a los correspondientes

a pH 7, y las diferencias debidas al pH se mantienen prácticamente constantes para todas las fracciones de volumen estudiadas.

EFFECTO DE LA INTENSIDAD DE CAMPO MAGNÉTICO

Similarmente a los experimentos descritos en el apartado anterior, se efectuaron medidas reológicas de las suspensiones de magnetita-Carbopol 934[®], variando la intensidad del campo magnético desde 85 kA/m a 323 kA/m (B en aire: 92 a 354 mT). La Figura 5.28 muestra la variación del esfuerzo umbral con la intensidad del campo magnético para las suspensiones magnetita-Carbopol 934[®] a las distintas fracciones de volumen de sólidos (10 %-30 %) estudiadas para los valores de pH 7 y pH 9. Como se puede apreciar, la respuesta magnetorreológica aumenta claramente con la intensidad de campo magnético. El efecto del campo magnético es también más intenso al aumentar la fracción de volumen de sólidos. Igualmente significativo es el efecto del pH: los valores de esfuerzo umbral estimados para las suspensiones a pH 9 son mayores que los obtenidos a pH 7. Este resultado es consistente con los datos obtenidos en ausencia de campo magnético (Fig. 5.26).

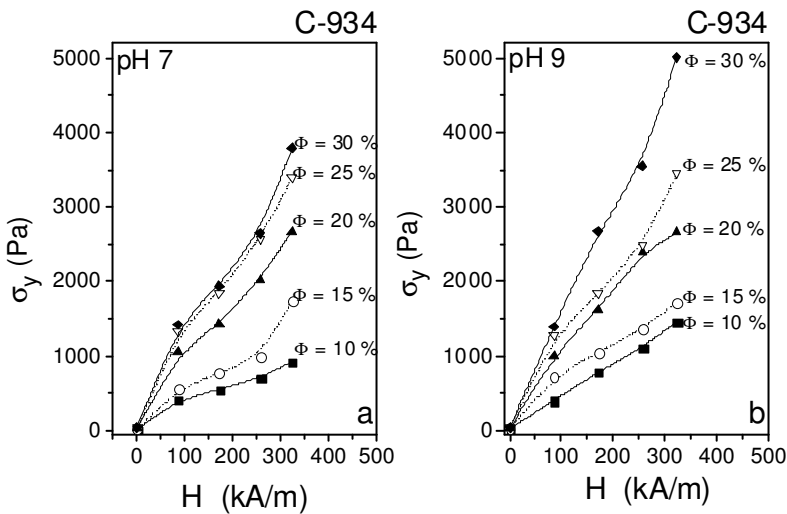


Figura 5.28. Esfuerzo umbral (σ_y) frente a la intensidad de campo magnético (H) para suspensiones de magnetita con 2.5 g/L de Carbopol 934[®], 10^{-3} M NaNO_3 , para valores de pH 7 y 9.

HISTÉRESIS MAGNETORREOLÓGICA

Análogamente a los experimentos descritos en el apartado anterior, se efectuaron medidas reológicas de las suspensiones variando la intensidad de campo magnético desde cero hasta su valor máximo (323 kA/m) para disminuir de nuevo hasta cero, con la diferencia de que en este caso no se desmagnetiza la muestra. La Fig. 5.29 muestra los valores de esfuerzo umbral correspondientes a las suspensiones de magnetita-Carbopol 934[®] en presencia de campo magnético en rampas de subida y bajada de la intensidad de campo magnético externo. Como se puede observar, los valores de esfuerzo umbral en la rama descendente del ciclo de histeresis $\sigma_y - H$ son notablemente superiores a los obtenidos en las rampas de subida. Este aumento es la consecuencia esperada de la remanencia de las estructuras inducidas por el campo creciente aplicado. El ciclo es de mayor área en el caso de pH 9, consecuencia también de que el gel de Carbopol 934[®], más rígido a pH 9, contribuye a mantener la estructura formada.

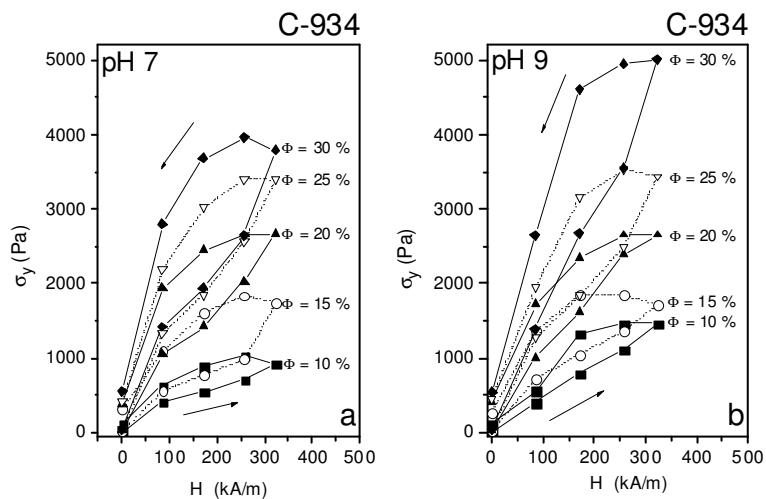


Figura 5.29. Esfuerzo umbral (σ_y) frente a la intensidad de campo magnético (H) en rampas de subida y de bajada, para suspensiones de magnetita-Carbopol 934[®], (2.5 g/L) y 10^{-3} M NaNO₃, para valores de pH: (a) 7 y (b) 9.

5.7.2. Reología en suspensiones Magnetita/Carbopol 941[®]

EFFECTO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN Y DEL PH

La Fig. 5.30 muestra las curvas correspondientes a la dependencia del esfuerzo de cizalla con la velocidad de deformación para suspensiones de magnetita, a distintas fracciones de volumen de sólidos, en presencia de Carbopol 941[®], 10⁻³ M NaNO₃, para valores de pH 7 y 9. Claramente, todas las muestras presentan esfuerzo umbral, tanto mayor cuanto más alta es la fracción de volumen de partículas magnéticas. Al igual que en el caso anterior, identificamos el esfuerzo umbral σ_y con el valor correspondiente a la región de plateau en la representación log-log del esfuerzo, σ , frente a la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$.

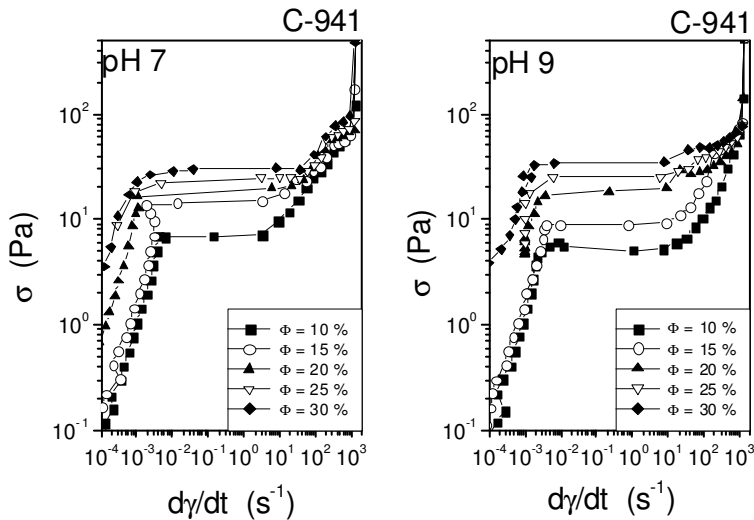


Figura 5.30. Esfuerzo de cizalla vs. velocidad de deformación para suspensiones acuosas de magnetita, a las fracciones de volumen indicadas, en presencia de Carbopol 941[®], 10⁻³ M NaNO₃ para, (a) pH 7 y (b) pH 9.

La Fig. 5.31 muestra la dependencia del esfuerzo umbral estimado para las suspensiones de magnetita-Carbopol 941[®] con la fracción de volumen de magnetita para los dos valores de pH estudiados. La relación es aproximadamente lineal, como después comprobaremos, y el efecto del pH es poco importante, aunque se sugieren

mayores valores de esfuerzo umbral a pH 7, contrariamente a los resultados obtenidos con el Carbopol 934[®].

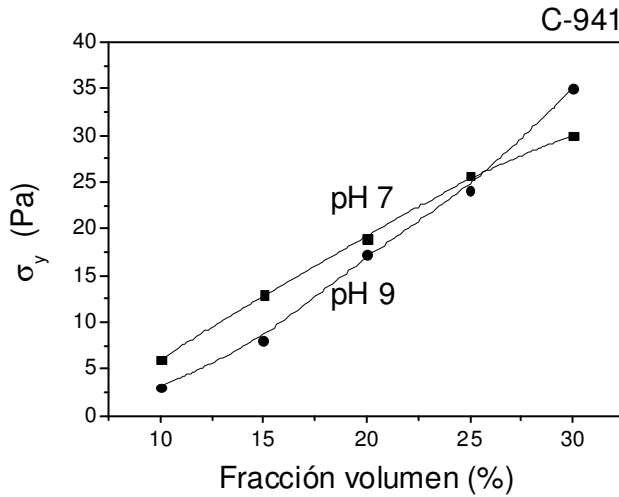


Figura 5.31. Dependencia del esfuerzo umbral estimado para suspensiones de magnetita/Carbopol 941[®] con la fracción de volumen de partículas de magnetita para pH 7 y pH 9.

EFFECTO DE LA INTENSIDAD DE CAMPO MAGNÉTICO

La Figura 5.32 muestra la variación del esfuerzo umbral con la intensidad del campo magnético para las suspensiones magnetita-Carbopol 941[®] a las distintas fracciones de volumen de sólidos (10 %-30 %) estudiadas para los valores de pH 7 y pH 9. Para los dos valores de pH estudiados, la respuesta magnetorreológica aumenta claramente con la intensidad de campo magnético. Igualmente significativo es el efecto del pH: nótese como nuevamente los valores de esfuerzo umbral estimados para las suspensiones con pH 7 son mayores que las obtenidas a pH 9. La escasa repulsión electrostática a pH 7 favorece la estructuración de las suspensiones por el efecto combinado de la atracción magnética y van der Waals.

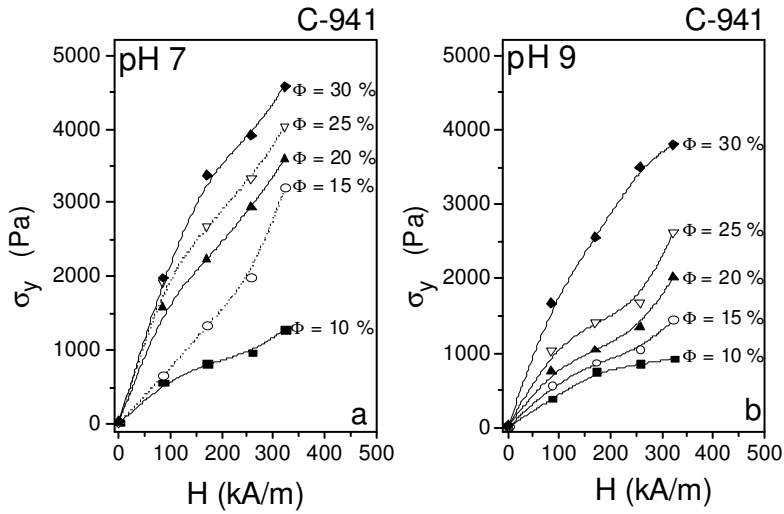


Figura 5.32. Esfuerzo umbral (σ_y) frente a la intensidad de campo magnético (H) para suspensiones de magnetita-Carbopol 941®, 2.5 g/L, 10^{-3} M NaNO_3 para valores de pH: (a) 7 y (b) 9.

HISTÉRESIS MAGNETORREOLÓGICA

La Fig. 5.33 muestra los valores de esfuerzo umbral correspondientes a las suspensiones de magnetita-Carbopol 941® en presencia de campo magnético en rampas de subida y bajada de la intensidad de campo magnético externo.

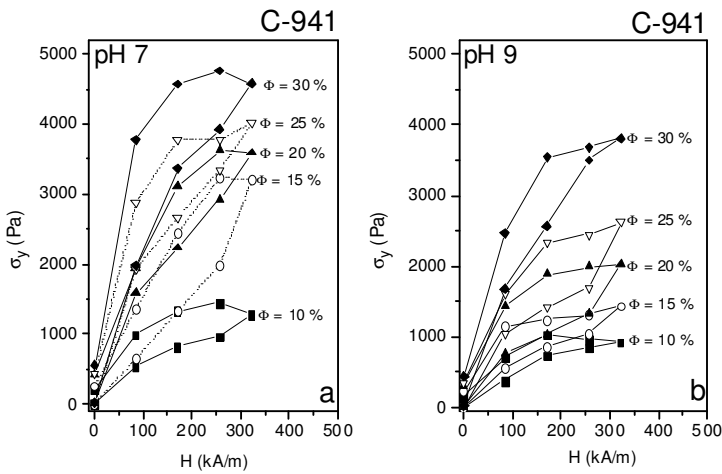


Figura 5.33. Esfuerzo umbral (σ_y) frente a la intensidad de campo magnético (H) en rampas de subida y de bajada, para suspensiones de magnetita-Carbopol 941®, 10^{-3} M NaNO_3 a distintas fracciones de volumen de magnetita, para valores de pH 7 y 9.

INTERPRETACIÓN: MODELO DE CADENAS

La dependencia del esfuerzo umbral con la intensidad del campo magnético ha sido estudiada por numerosos grupos, que con frecuencia han encontrado una relación expresada por una ley de potencias ($\sigma_y \sim H^n$, con $1 < n < 2$). Como hemos mencionado (Cap. 2), el modelo de cadenas estándar predice un exponente próximo a 3/2 [Ginder, (1996)], así como una dependencia lineal con la fracción de volumen, para concentraciones no muy altas ($\Phi < 0.2-0.3$). A partir de los resultados representados en la Fig. 5.34, hemos representado los datos σ_y - Φ y σ_y - H en escala log-log con objeto de investigar su acuerdo con la ley de potencias mencionada y el valor, en su caso, de los exponentes de Φ y H . La Fig. 5.34 incluye estas representaciones.

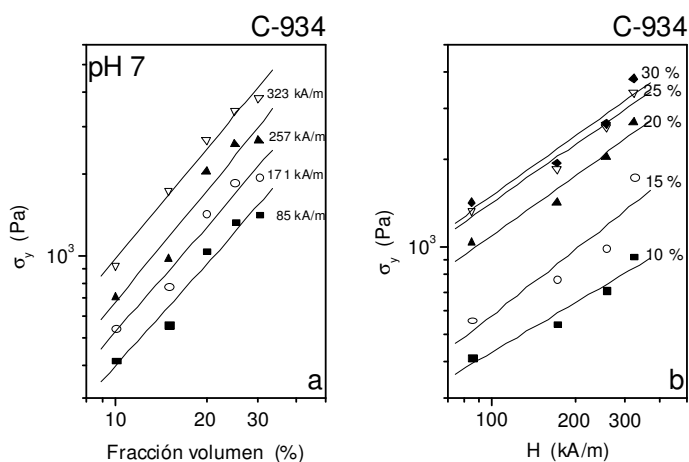


Figura 5.34. Dependencia del esfuerzo umbral para suspensiones de magnetita-Carbopol 934[®], 2.5 g/L, 10^{-3} M NaNO₃ para pH 7: (a) con la fracción de volumen a distintas intensidades de campo magnético; (b) con la intensidad de campo magnético a distintas fracciones de volumen.

La Tabla 5.11 muestra los parámetros correspondientes al ajuste del esfuerzo umbral con la intensidad del campo magnético y con la fracción de volumen de acuerdo con las siguientes leyes potenciales: $\log \sigma_y = m \cdot \log H$ y $\log \sigma_y = n \cdot \log \Phi$. Como se puede observar, la dependencia lineal con Φ predicha por el modelo de cadenas se cumple aproximadamente, mientras que el exponente 3/2 de la dependencia con H está lejos de los datos experimentales.

Tabla 5.11. Exponentes de los ajustes de las dependencias $\sigma_y - H$ y $\sigma_y - \Phi$ a leyes potenciales para suspensiones de magnetita al 30 % en presencia de 2.5 g/L de Carbopol 934®.

<i>n</i>			<i>m</i>		
H (kA/m)	pH 7	pH 9	Φ	pH 7	pH 9
85	1.23 ± 0.15	1.15 ± 0.08	10	0.57 ± 0.09	0.94 ± 0.05
171	1.27 ± 0.14	1.09 ± 0.11	15	0.75 ± 0.22	0.63 ± 0.06
257	1.34 ± 0.19	1.06 ± 0.15	20	0.68 ± 0.15	0.74 ± 0.04
323	1.32 ± 0.15	1.12 ± 0.16	25	0.68 ± 0.09	0.71 ± 0.15
-	-	-	30	0.69 ± 0.13	0.92 ± 0.05

La Fig. 5.35 y la Tabla 5.12 muestran dependencias de σ_y con H y σ_y con Φ similares a las obtenidas con Carbopol 941®. Como se puede observar, la dependencia del esfuerzo umbral de las suspensiones en presencia de Carbopol 941® con la fracción de volumen nuevamente se aproxima a la dependencia lineal que predice el modelo de cadenas, con escasas diferencias debidas a las variaciones de pH. De nuevo, el exponente de $\sigma_y = a \cdot H^m$ se aleja notablemente de la predicción 3/2 establecida por el modelo de cadenas.

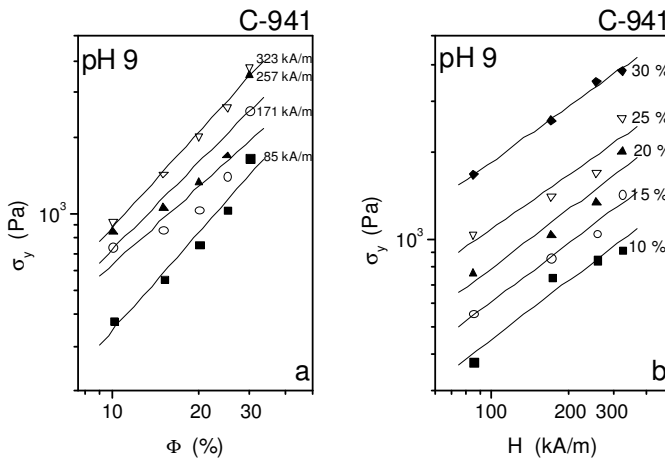


Figura 5.35 Dependencia del esfuerzo umbral en suspensiones de magnetita-Carbopol 934®, 2.5 g/L, 10⁻³ M NaNO₃ para valores de pH 7: (a) con la fracción de volumen a distintas intensidades de campo magnético; (b) con la intensidad de campo magnético a distintas fracciones de volumen.

Tabla 5.11. Exponentes de los ajustes de las dependencias $\sigma_y - H$ y $\sigma_y - \Phi$ a leyes potenciales para suspensiones de magnetita al 30 % en presencia de Carbopol 941[®] (2.5 g/L).

<i>n</i>			<i>m</i>		
H (kA/m)	pH 7	pH 9	Φ	pH 7	pH 9
85	1.35 ± 0.27	1.30 ± 0.15	10	0.59 ± 0.07	0.67 ± 0.10
171	1.30 ± 0.07	1.01 ± 0.30	15	1.15 ± 0.10	0.66 ± 0.06
257	1.26 ± 0.14	1.10 ± 0.30	20	0.60 ± 0.05	0.67 ± 0.15
323	1.10 ± 0.24	1.25 ± 0.10	25	0.55 ± 0.05	0.62 ± 0.15
-	-	-	30	0.60 ± 0.05	0.63 ± 0.05

De la comparación entre los comportamientos MR de las suspensiones preparadas con Carbopol 934[®] y Carbopol 941[®] se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. En ambos casos, y tanto a pH 7 como a pH 9 los reogramas presentan un ciclo de histéresis, consecuencia de que las estructuras inducidas por el campo son muy estables debido a la rigidez del gel de Carbopol a estos valores de pH. El área del ciclo de histéresis crece con la fracción de volumen de partículas (Figs. 5.29 y 5.33).
2. Haciendo uso de los datos $\sigma_y - H$ y $\sigma_y - \Phi$ correspondientes siempre a las rampas ascendentes de los reogramas, es posible comprobar que para los dos polímeros se dan dependencias potenciales del tipo: $\sigma_y = aH^n$ y $\sigma_y = b\Phi^m$. Las Figs. 5.34 y 5.35, y las Tablas 5.11 y 5.12 demuestran que *m* no dista mucho del valor unidad predicho por el modelo de cadenas, y esto con independencia del valor de H, del pH o del tipo de polímero Carbopol. Las estructuras inducidas por el campo son seguramente el resultado de la interacción entre las partículas individuales magnetizadas, y no es probable (para las fracciones de volumen investigadas) que se den interacciones entre cadenas. Por el contrario, la dependencia $\sigma_y \approx H^{3/2}$ que predice el citado modelo no se da en ningún caso: el campo magnético no es tan efectivo para estructurar la

suspensión como se deduce de la teoría de cadenas. La razón debe estar en el hecho de que las interacciones (van der Waals, electrostérica, ácido-base) no se contemplan en el cálculo (que incluye sólo las magnéticas), ni se considera tampoco la naturaleza gelificante del Carbopol, que sin duda dificultará la formación de cadenas (disminuyendo así σ_y), del mismo modo que ayuda a mantener las que se forman, dando lugar a los ciclos de histéresis.

3. A pesar de la similitud de resultados que, en líneas generales, se encuentran con ambos polímeros, hay diferencias que deben señalarse y que tienen que ver en el modo como el pH afecta a la respuesta MR (compárense las Figs. 5.29 a,b y 5.33 a,b). Puede decirse que los efectos de variar el pH de 7 a 9 son opuestos en ambos polímeros: σ_y es máximo a pH 9 con Carbopol 934[®] (Fig. 5.29) y a pH 7 con Carbopol 941[®] (Fig. 5.33). El resultado con Carbopol 934[®] se debe relacionar con la naturaleza hidrofóbica de este polímero que da lugar a atracción neta entre las partículas como consecuencia de la interacción ácido-base (Fig. 5.13). Recuérdese que la agregación entre partículas aumentará el esfuerzo umbral. Considerando que: (i) el número estimado de moléculas absorbidas sobre la superficie de las partículas de magnetita es bajo (Tabla 5.9), (ii) la concentración de polímero (2.5 g/L) no es demasiado alta, y (iii) el polímero tiene naturaleza hidrofóbica, proponemos que a pH 9, cuando las cadenas deben estar muy extendidas, se puede dar floculación por puenteo. Este fenómeno contribuirá al aumento de σ_y a ese pH. En el caso de Carbopol 941[®] (Fig. 5.33), en el paso de pH 7 a pH 9 debe contribuir principalmente la repulsión electrostérica (que, aunque débil, estará sin duda presente): cabe imaginar que las cadenas de menor tamaño de este polímero no darán a puenteo y, además, su naturaleza hidrofílica no dificultará su extensión desde la partícula al medio.
4. Nótese finalmente que para las mismas condiciones (de campo, fracción de volumen y pH) los esfuerzos umbrales en presencia de Carbopol 934[®] suelen ser mayores que los de Carbopol 941[®]. Ello confirma que el

mecanismo adicional de atracción hidrofóbica favorece en general la formación de estructuras por agregación, facilitando así la acción del campo.

CAPÍTULO 6

FLUIDOS MAGNETORREOLÓGICOS BIMODALES

En el presente capítulo se analizan los efectos que sobre las propiedades magnéticas, la estabilidad y las propiedades reológicas (en presencia y ausencia de campo magnético) genera la adición al fluido magnetorreológico de partículas magnéticas de tamaño mucho menor que las constituyentes básicas del fluido. Se tratará por tanto de un sistema bimodal extremo, compuesto por partículas nanométricas y micrométricas de magnetita con distintas fracciones de volumen relativas. Nuestras conclusiones se basan en medidas de estabilidad, de magnetización y reológicas de las suspensiones.

6.1. Introducción

Hemos dedicado los capítulos anteriores al estudio de la estabilidad y reología de fluidos magnetorreológicos con aditivos constituidos bien por nanopartículas no magnéticas (sílice) o bien por polímeros de elevado peso molecular (ácidos poliacrílicos). El objetivo básico era eliminar o minimizar el problema de la sedimentación gravitatoria en los FMR, que sin duda limita considerablemente las aplicaciones tecnológicas de este tipo de sistemas. Aunque hemos comprobado que tanto la utilización de polímeros viscosizantes como de concentraciones adecuadas de sílice puede aportar la estabilidad deseada para las partículas manteniéndolas en suspensión, al mismo tiempo se puede producir una pérdida de respuesta magnetorreológica. Esta es una de las razones de que en los últimos años [Bossis y cols., (2002); Chen y cols., (1998); Chin y cols., (2001); López-López y cols., (2005)] hayan aparecido algunos estudios enfocados a un nuevo tipo de fluidos magnéticos constituidos exclusivamente por partículas magnéticas dispersas en el líquido portador. Nos referimos a los fluidos magnéticos bimodales (FMB), es decir, aquellos en los que las partículas magnéticas micrométricas (principales responsables del efecto MR) se dispersan en una suspensión de partículas magnéticas de tamaño nanométrico, de modo que el medio de dispersión es en realidad un ferrofluido.

En el presente capítulo estudiaremos las propiedades magnéticas, la estabilidad y las propiedades reológicas de estos sistemas en dos tipos de suspensiones. En el primer caso, dispersaremos partículas comerciales de magnetita, con un tamaño superior a 1 μm , en el seno de un ferrofluido (fluido magnético compuesto por partículas monodominio, con un diámetro medio de 10 nm), variando las concentraciones de partículas pequeñas y grandes, pero manteniendo fija la fracción de volumen total de partículas en valores del 5 o del 10 %. En el segundo grupo de experimentos, mantendremos fija la fracción de volumen de partículas grandes en el 10 %, y variaremos la fracción de volumen de partículas pequeñas entre el 2 y el 7 %.

6.2. Materiales y métodos

6.2.1. Preparación de las suspensiones

El protocolo seguido para la preparación de las dispersiones consistió en: (i) preparar el ferrofluido y ajustar el pH a 4; (ii) añadir partículas micrométricas en el seno de las partículas nanométricas a las fracciones de volumen deseadas; (iii) redispersar la mezcla durante 4 minutos por ultrasonidos. El estudio de la estabilidad y de la sedimentación en las suspensiones bimodales fue realizado situando las muestras descritas en la Tabla 6.1, en tubos de ensayo de plástico (altura: 10 cm; diámetro: 1 cm). Con el fin de comparar la estabilidad de las mezclas en función del tiempo, se tomaron fotografías de manera regular para todas las series descritas en la Tabla, que muestra la composición de cada una de las suspensiones analizadas, así como los códigos empleados para identificarlas. En todos los casos, la fuerza iónica de la disolución acuosa fue de 10^{-3} M NaNO_3 .

6.3. Caracterización magnética de las suspensiones

6.3.1. Fracción de volumen total de partículas fija

CURVAS DE MAGNETIZACIÓN

La Fig. 6.1 muestra las curvas de histéresis correspondientes a las suspensiones de la serie I. En ellas, la magnetización, M , aparece representada en función de la intensidad de campo magnético, H , para las distintas mezclas de magnetita comercial y ferrofluido.

Tabla 6.1. Composición (en tanto por ciento en volumen de cada tipo de partículas: magnetita micrométrica: Φ_g ; magnetita nanométrica: Φ_p) de las diferentes suspensiones analizadas, y los códigos utilizados para identificarlas.

SERIE I (Φ_{TOTAL}: 5 %)						
MUESTRA	I.0	I.1	I.2	I.3	I.4	
Φ_g (%)	1	2	2.5	3	4	
Φ_p (%)	4	3	2.5	2	1	
SERIE II (Φ_{TOTAL}: 10 %)						
MUESTRA	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	
Φ_g (%)	2	4	5	6	8	
Φ_p (%)	8	6	5	4	2	
SERIE III						
MUESTRA	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Φ_g (%)	10	10	10	10	10	10
Φ_p (%)	0.5	1	2	3	5	7

Nótese cómo la magnetización de saturación disminuye considerablemente cuando la concentración de partículas con mayor tamaño aumenta. Este resultado parece a primera vista paradójico dado que se mantiene el volumen total de material magnético. Sin embargo, puede explicarse considerando que se produzca heteroagregación de partículas grandes y pequeñas: dado que la rotación de las pequeñas puede favorecer su orientación en la dirección del campo, cabe la posibilidad de que la unidad de volumen de suspensión bimodal tenga un momento

magnético mayor que en la monomodal de mayor tamaño, a pesar de que la concentración en volumen de sólidos sea la misma en ambas.

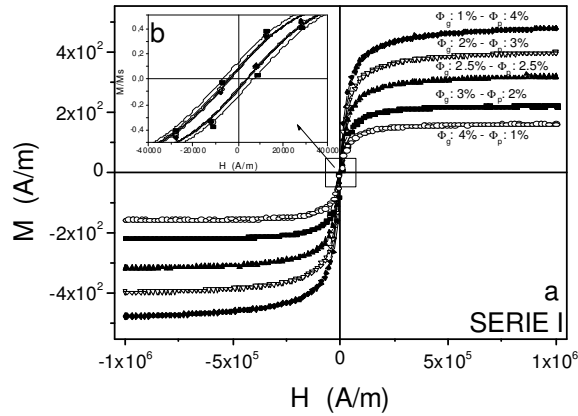


Figura 6.1. (a) Ciclos de histéresis correspondientes a la SERIE I (ver Tabla 6.1) para distintas mezclas de ferrofluido y magnetita comercial. Todas contienen una fracción de volumen total de magnetita del 5%. (b) Detalle de las curvas normalizadas a su valor de saturación.

Por otro lado, en el detalle de la Fig. 6.1 se observa que en las proximidades de campo cero los ciclos de histéresis se van haciendo paulatinamente más estrechos conforme aumenta la concentración de partículas grandes disminuyendo la de partículas monodominio. Como indicamos en el apartado (2.3), las partículas micrométricas (multidominio) presentan ciclos de histéresis más estrechos comparados con las de las partículas nanométricas (monodominio). Esto es debido a que los monodominios magnéticos que componen las partículas micrométricas, tienen una mayor facilidad para orientarse en la dirección cristalográfica de fácil imanación, a campos magnéticos débiles.

Al aumentar la fracción de volumen total de partículas (Serie II), se reproducen los resultados obtenidos para la serie I, como demuestran los datos de Fig. 6.2: nuevamente, los valores de magnetización de saturación obtenidos son tanto más altos cuanto mayor es la concentración de ferrofluido. Este aumento de concentración hace igualmente que los ciclos de histéresis se vayan haciendo más estrechos a medida que aumenta la concentración de partículas multidominio.

SUSCEPTIBILIDAD INICIAL

A partir de los ciclos de histéresis mostrados en las Figs. 6.1-6.2 es posible analizar en primer lugar la respuesta de las suspensiones para campos débiles. La Fig. 6.3 muestra la variación de la susceptibilidad magnética inicial (pendiente de las curvas a bajo campo) con la fracción de volumen de partículas pequeñas. El aumento de la fracción de volumen de partículas nanométricas genera un incremento en los valores correspondientes de la susceptibilidad inicial. Este resultado es razonable, si tenemos en cuenta que, como hemos mencionado, para un volumen dado de sólidos en suspensión será más fácil obtener imanación neta paralela al campo en el caso de las partículas de menor tamaño, dado que no solamente la rotación de la imanación del dominio (en la dirección fácil más próxima a la del campo), sino la rotación de la partícula completa en el medio, favorecen la orientación de los momentos magnéticos en la dirección del campo. En el caso de las partículas mayores, a campo bajo sólo se consigue el movimiento de paredes, quedando dominios que no se orientan en la dirección del campo, y, por tanto, menor imanación neta para un campo dado.

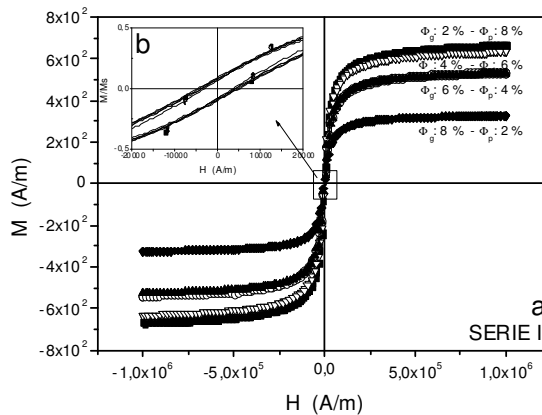


Figura 6.2. (a) Ciclos de histéresis correspondientes a la SERIE II (ver Tabla 6.1) para distintas mezclas de ferrofluido y magnetita comercial. Todas contienen una fracción de volumen total de magnetita del 10%. (b) Detalle de las curvas normalizadas a su valor de saturación.

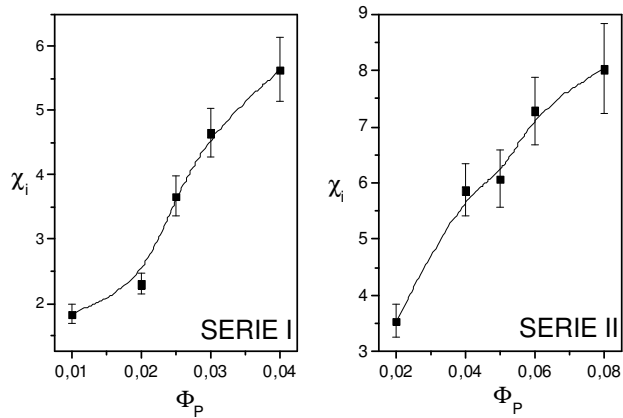


Figura 6.3. Susceptibilidad inicial en función de la fracción de volumen de partículas nanométricas, Φ_p , para las series I y II.

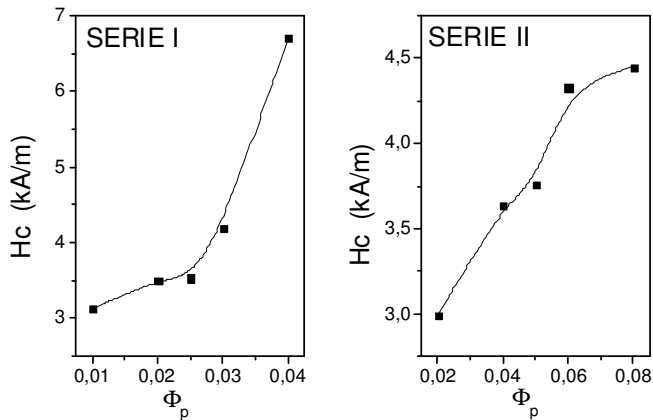


Figura 6.4. Coercitividad para distintas mezclas de ferrofluidos y magnetita comercial correspondientes a las series I y II.

COERCITIVIDAD

La coercitividad es una propiedad esencial para caracterizar a los cuerpos ferrimagnéticos. Recordemos que el campo coercitivo H_C es el campo magnético, necesario para reducir hasta cero la imanación. En nuestro caso, la variación de la coercitividad con la fracción de volumen de partículas nanométricas para las series estudiadas se muestra en la Fig. 6.4.

Nótese cómo para ambas series, I y II, al aumentarse la concentración de partículas nanométricas se produce un incremento del campo coercitivo. Debido a la facilidad con la que se desplazan las paredes que delimitan los dominios magnéticos para las partículas más grandes, las suspensiones con mayor concentración de partículas multidominio, generan respuestas relativamente más pequeñas. El hecho de que el único dominio magnético de las partículas pequeñas permanezca imanado a su nivel de saturación hace que cualquier cambio en la imanación requiera una inversión en bloque de la partícula. Esto exige campos elevados, que dependerán de la energía de anisotropía del material y de la forma de la partícula [Kittel, (1993)]. Por esta razón, las suspensiones compuestas por una mayor concentración de partículas nanométricas muestran una coercitividad mayor.

MAGNETIZACIÓN REMANENTE Y SATURACIÓN

La Fig. 6.5 muestra los valores correspondientes al cociente entre la magnetización remanente y la magnetización de saturación (*cuadratura* o “*squareness*”) extraídos de los ciclos de histéresis correspondientes a cada serie en función de la concentración de partículas nanométricas.

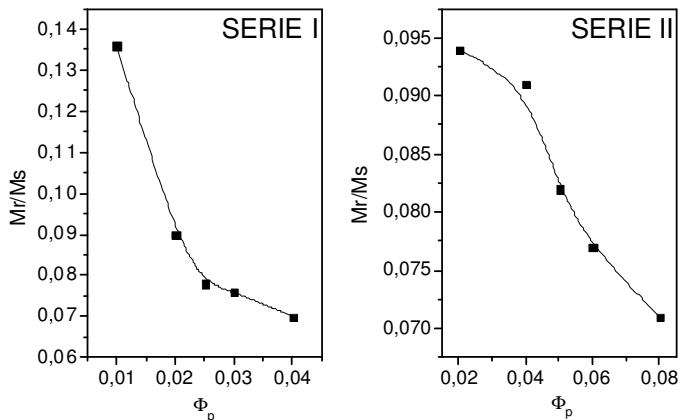


Figura 6.5. Cociente entre magnetización remanente, M_r , y magnetización de saturación, M_s , para distintas mezclas de magnetita micrométrica y nanométrica (Ver Tabla 6.1).

Hemos comprobado en los ciclos de histéresis correspondientes a las series I y II que los valores de magnetización de saturación son tanto mayores cuanto mayor es la concentración de ferrofluido. Recordemos que el momento magnético de una muestra sometida a la acción de un campo magnético aplicado sufre alguno de los siguientes dos procesos: (i) en campos aplicados débiles el volumen de los dominios que están favorablemente orientados con respecto al campo, crece a expensas de los que están desfavorablemente orientados; (ii) en campos intensos el momento magnético \vec{m} gira, tratando de orientarse en la dirección del campo \vec{H} . Ya mencionamos antes que la propia nanopartícula de magnetita podría adicionalmente girar como un todo, favoreciendo la orientación de la imanación en dirección paralela al campo en el caso del ferrofluido. Ello lleva a imanaciones de saturación mayores en el caso de mayores concentraciones de ferrofluido.

Por lo que se refiere a la imanación remanente, los datos de las Figs. 6.1 y 6.2 muestran que, como era de esperar, esta es mayor cuanto mayor es la concentración de nanopartículas en el ferrofluido. Ya hemos mencionado (Apartado 2.3, Fig. 2.3) que los ciclos de histéresis de partículas de menor tamaño son sistemáticamente más anchos (la remanencia es mayor) que en el material masivo. El cociente de cuadratura M_r/M_s disminuye con la concentración de nanopartículas de magnetita, de modo que el efecto de estas sobre la saturación (consecuencia de la heteroagregación) debe ser cuantitativamente más importante que sobre la remanencia.

6.3.2. Fracción de volumen total de partículas micrométricas fija

En esta parte del trabajo fijamos la fracción de volumen total de partículas grandes al 10%. El protocolo de preparación de las muestras es idéntico al descrito anteriormente: (i) preparamos suspensiones de partículas nanométricas a distintas fracciones de volumen (0.5% - 7 %); (ii) se ajusta a pH 4; (iii) se añaden las partículas micrométricas hasta una fracción de volumen del 10 %; (iv) se redispersan

las suspensiones durante 4 minutos con ayuda de ultrasonidos. En la Fig. 6.6 mostramos los ciclos de histéresis correspondientes a las suspensiones de la serie III (v. Tabla 6.1). Claramente, el efecto de la adición de partículas nanométricas es de nuevo un incremento considerable en la magnetización de saturación para las suspensiones de magnetita comercial. Nótese cómo a partir de fracciones de volumen del 5 % de ferrofluido las curvas de magnetización tienden a colapsar, produciéndose un cierto efecto de saturación, de modo que las diferencias apreciadas entre las suspensiones al 10 % de magnetita multidominio y ferrofluido al 5 o al 7 % en fracción de volumen son mínimas.

El mecanismo propuesto anteriormente para explicar el aumento de imanación de saturación con la concentración de magnetita nanométrica puede utilizarse ahora para explicar la saturación mencionada: es probable que una vez que las partículas grandes hayan alcanzado suficiente grado de recubrimiento por heteroagregación con las pequeñas, dicha agregación sea no progrese al aumentar Φ_p . Si seguimos aumentando la concentración de magnetita de pequeño tamaño, la imanación de saturación no crece porque es razonable suponer que la agitación térmica provocará una menor contribución directa a la magnetización del sistema.

La dependencia de la susceptibilidad inicial de las suspensiones de magnetita comercial al 10 % con la presencia de partículas nanométricas en el sistema se muestra en la Fig. 6.7. Como ocurría en las suspensiones de las series I y II, la susceptibilidad inicial aumenta con la fracción de volumen de partículas nanométricas. Las diferencias observadas entre fracciones de volumen del 5 y del 7 % son mínimas, confirmándose el fenómeno de saturación antes mencionado.

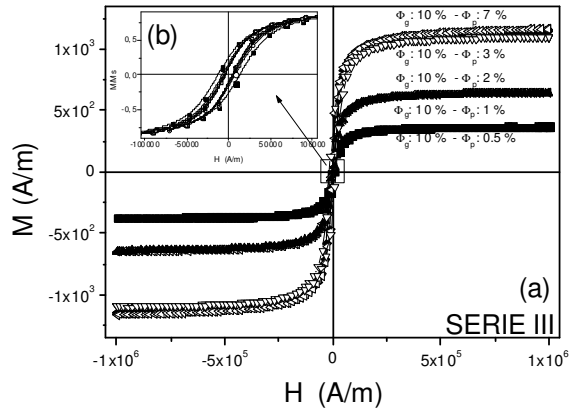


Figura 6.6. (a) Ciclos de histéresis correspondientes a la SERIE III (ver Tabla 6.1) para distintas mezclas de ferrofluidos y magnetita comercial. (b) Detalle de las curvas normalizadas a su valor de saturación.

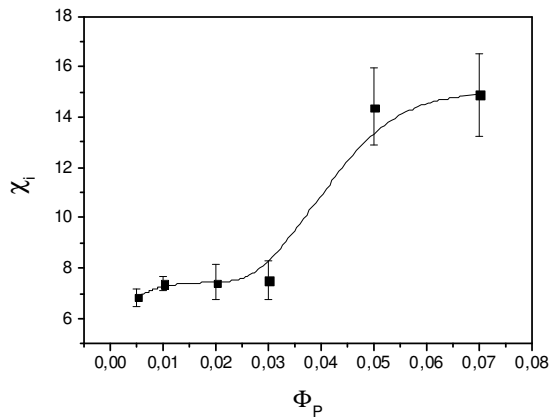


Figura 6.7. Dependencia de la susceptibilidad inicial, χ_i , con la fracción de volumen de partículas nanométricas correspondientes a la SERIE III (Ver tabla 6.1).

La Fig. 6.8 muestra la variación de coercitividad para las suspensiones correspondientes a la serie III. Nótese que, como observamos para las series I y II, un aumento en la concentración de ferrofluido genera un mayor campo coercitivo. La hipótesis mencionada antes, referente a la diferente remanencia de las partículas multi- y mono-dominio, es también aplicable a la serie III.

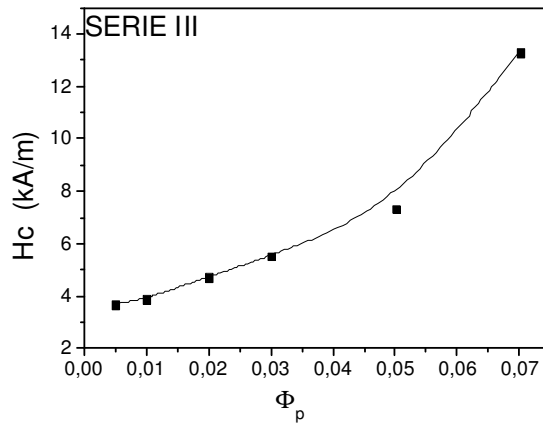


Figura 6.8. Coercitividad para distintas mezclas de ferrofluidos y magnetita comercial.

Con el fin de completar la caracterización magnética de las suspensiones, veamos de nuevo el cociente entre la magnetización remanente y la magnetización de saturación. La Fig. 6.9 muestra los resultados extraídos de los ciclos de histéresis para las suspensiones de la serie III. El comportamiento observado es muy similar al descrito en la Fig. 6.5, y se explica con los mismos argumentos.

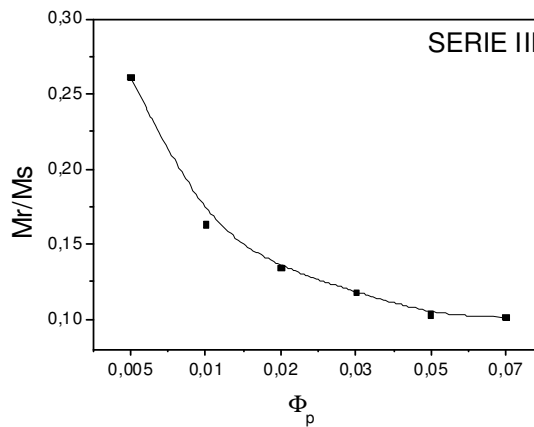


Figura 6.9. Cociente entre magnetización remanente, M_r , y magnetización de saturación, M_s , para distintas mezclas de ferrofluidos y magnetita comercial (ver Tabla 6.1).

6.4. Estudio de la estabilidad de las suspensiones bimodales

6.4.1. Determinación experimental

SERIES I Y II

Como hemos descrito anteriormente (véase Cap. 3.9), el método óptico no es aplicable a sistemas tan concentrados como los estudiados en este capítulo, dada su elevada absorbancia óptica en el visible. Por ello, el procedimiento más adecuado es el de inducción, basado en la determinación de la frecuencia de resonancia de un circuito LC, en el que la bobina se halla situada rodeando el tubo de ensayo a determinada altura desde la superficie (ver apartado 3.9.2). Las variaciones de frecuencia observada dependerán del estado de agregación y/o de la sedimentación de las partículas en suspensión en la zona rodeada por la bobina sensora. La Fig. 6.13 muestra la variación con el tiempo de f_r (ver ec. 3.4) para las suspensiones correspondientes a la serie I (Tabla 6.1), con una bobina sensora situada a 10 mm de la superficie libre del líquido contenido en el tubo de ensayo.

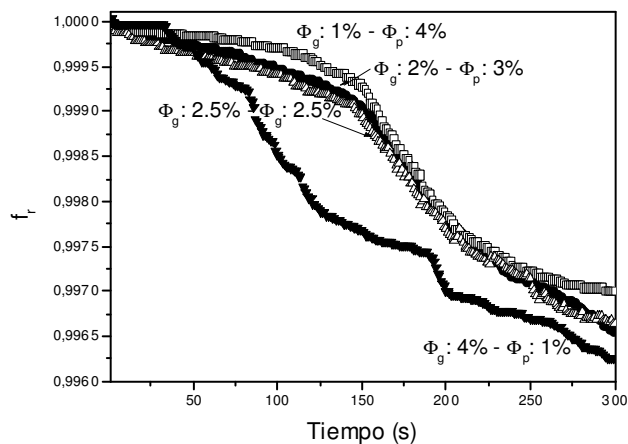


Figura 6.13. Variación con el tiempo de la frecuencia reducida f_r (ec. 3.4) para las suspensiones correspondientes a la serie I, a las fracciones de volumen que se indican (ver Tabla 6.1).

Nótese que este método permite distinguir claramente entre las distintas suspensiones preparadas al 5 % en fracción de volumen total. Las suspensiones con mayor concentración de magnetita nanométrica inician la sedimentación a tiempos

mayores que las de menor concentración. Aunque, finalmente, los sistemas sedimentan, lo hacen más tarde: debe haber alguna estructura que protege las micropartículas frente a la agregación y sedimentación. Después discutiremos su origen.

Es también muy ilustrativo (y ha sido menos investigado) el comportamiento de las suspensiones a tiempos más prolongados. La Fig. 6.14 permite comparar las alturas de los sedimentos correspondientes a la serie I al cabo de 24 h. Es especialmente significativo el incremento de la altura de sedimento (normalizada a la tenían inicialmente, h/h_0), en comparación con la correspondiente al 5 % de magnetita comercial, para las mismas condiciones de pH y fuerza iónica. Este incremento en la altura de los sedimentos sugiere que las partículas de magnetita de mayor tamaño sedimentan rodeadas de una capa de partículas nanométricas que reducen la intensidad de las interacciones interfaciales entre ellas. Esto ocurrirá mediante un mecanismo de protección que impide que las partículas de magnetita micrométrica se aproximen a distancias en las cuales dichas interacciones serían más efectivas.

Recientemente Klokkenburg y cols., (2006) han analizado un conjunto de fenómenos que pueden contribuir a explicar nuestros resultados, y que están también relacionados con la existencia de magnetización remanente de las partículas de magnetita de menor tamaño. Estos autores han demostrado experimentalmente la asociación (en ausencia de campo externo aplicado) de coloides con momento magnético permanente formando espontáneamente cadenas flexibles o clusters ramificados con clara geometría lineal. Estas cadenas podrían unirse a las micropartículas de magnetita o bien permanecer en el medio, dificultando en ambos casos la agregación y sedimentación del fluido MR.

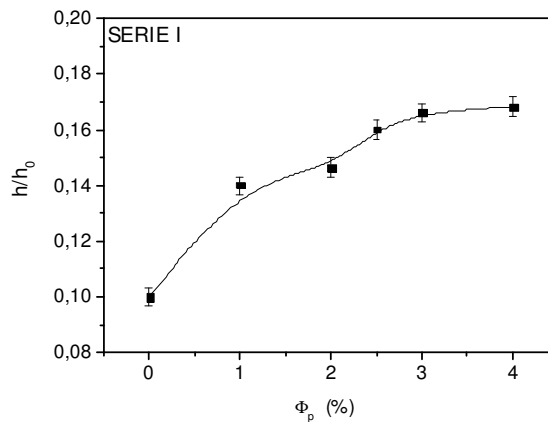


Figura 6.14. Variación de la altura de sedimento de las suspensiones correspondientes a la serie I, a las fracciones de volumen que se indican, tras 24 h.

Hemos comprobado que esta heteroagregación genera una disminución significativa en la concentración de las suspensiones de partículas nanométricas, de modo que al final de la sedimentación se produce un sobrenadante claro, algo que no sería de esperar en suspensiones formadas solo por las partículas nanométricas. Este hecho es una indicación clara de que las partículas mayores arrastran a las nanopartículas al sedimentar, aumentando la concentración de estas en los niveles inferiores del tubo de ensayo.

Para la serie II, la Fig. 6.15 muestra la variación con el tiempo de la frecuencia reducida. En los instantes iniciales del proceso de sedimentación se observa un claro efecto estabilizador de las partículas nanométricas, de modo que la disminución de f_r se inicia tanto más tarde cuanto mayor es la concentración de dichas partículas. Para tiempos más largos, el fenómeno es más complicado: es especialmente significativo el comportamiento de la muestra SII-5, (correspondiente al 8 % de magnetita nanométrica y 2 % de magnetita comercial), completamente estable en todo el periodo de medida. La estabilidad es también elevada en el caso de sistemas que contienen el 6 % de magnetita nanométrica. Pero esta tendencia no se mantiene para concentraciones menores, dado que en el intervalo 2-5 % los valores de f_r disminuyen (las suspensiones están más diluidas, es decir, la sedimentación ha avanzado más) al aumentar la proporción de ferrofluido.

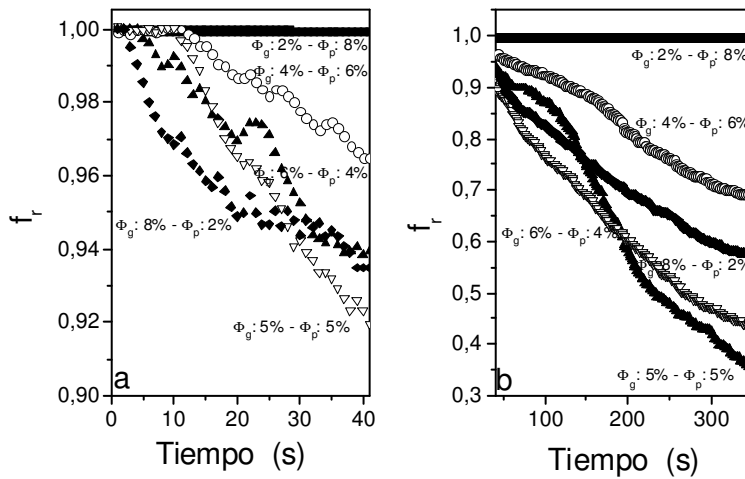


Figura 6.15. Variación con el tiempo de la frecuencia reducida f_r para las suspensiones correspondientes a la serie II (fracción de volumen total de partículas 10 %, ver Tabla 6.1) (a) tiempos cortos; (b) tiempos largos.

Al igual que para la serie I, una mayor concentración de ferrofluido da lugar a una altura mayor del sedimento final. La Fig. 6.16 muestra la altura en los sedimentos obtenidos al cabo de 24 horas de estar preparadas las muestras. Nuevamente se aprecian diferencias significativas entre la altura de los sedimentos formados por la heteroagregación entre las partículas de magnetita con distintos tamaños, y la obtenida a partir de magnetita comercial al 10 % en fracción de volumen. Igual que obtuvimos en la serie anterior, en este caso confirmamos que la fracción de volumen del ferrofluido en la parte superior de las suspensiones disminuye considerablemente, confirmandose la heteroagregación y el consiguiente arrastre de las partículas pequeñas por las de mayor tamaño.

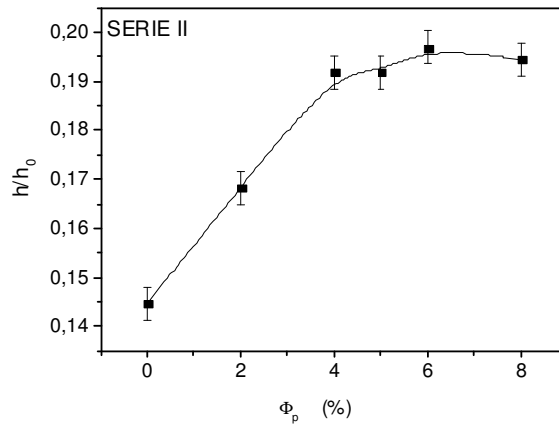


Figura 6.16. Comparación de altura de los sedimentos correspondientes a la serie II transcurridas 24 h.

SERIE III

La Fig. 6.17 muestra la variación de la frecuencia relativa con el tiempo para las muestras correspondientes a la serie III, en la que (Tabla 6.1) se mantiene constante la concentración de magnetita micrométrica (10 %) y se varía la de magnetita nanométrica, de modo que la fracción de volumen total de sólidos variará a lo largo de la serie.

La Figura demuestra claramente que la estabilidad de las partículas de magnetita comerciales en suspensión aumenta con la concentración de partículas nanométricas en suspensión, de tal modo que cuando la fracción de volumen de estas aumenta por encima del 7 % ya no se aprecian cambios significativos de la frecuencia relativa con el tiempo, lo que indica que se ha obtenido una estabilización óptima para nuestras condiciones experimentales.

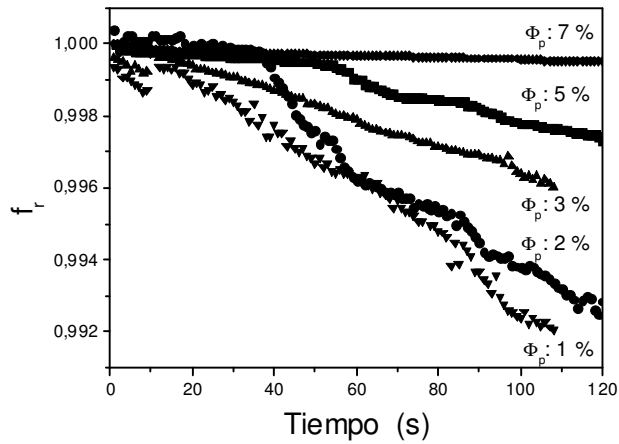


Figura 6.17. Variación con el tiempo de la frecuencia reducida f_r para las suspensiones correspondientes a la serie III (ver Tabla 6.1).

Como en el caso anterior, hemos realizado un seguimiento fotográfico del comportamiento de las suspensiones con el tiempo. Transcurridas 24 h, las muestras muestran nuevamente un sedimento tanto más alto cuanto mayor es la concentración de ferrofluido, como se puede apreciar en las Figs. 6.18 y 6.19.

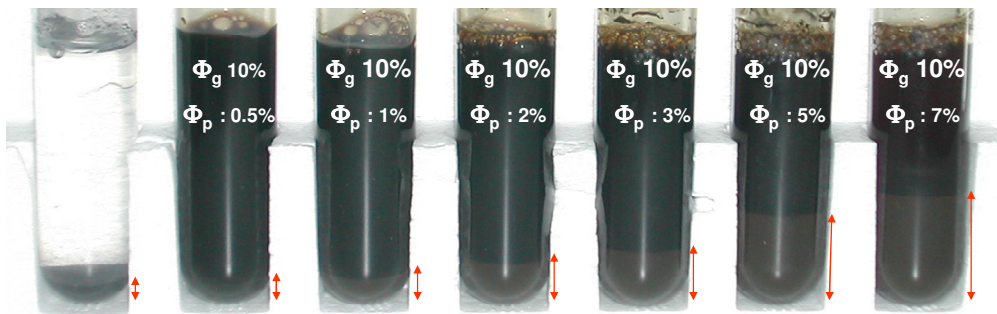


Figura 6.18. Imagen de las suspensiones correspondientes a la SERIE III, (ver Tabla 6.1), transcurridas 24 horas.

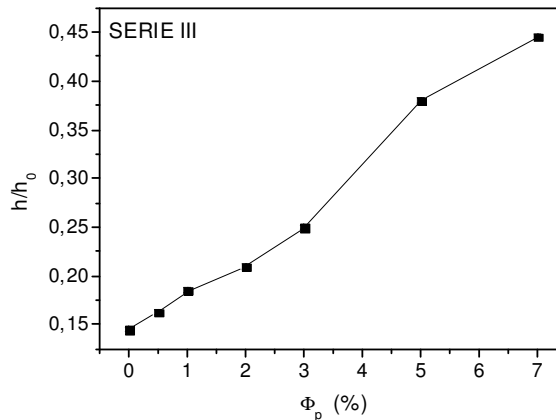


Figura 6.19. Comparación de altura de los sedimentos correspondientes a la serie II transcurridas 24 h.

Este aumento en la altura del sedimento final de las muestras confirma la formación de heteroagregados compuestos por partículas nanométricas y micrométricas.

Los procesos que creemos que pueden estar implicados son:

- (i) La adhesión de nanopartículas magnéticas sobre la superficie de las partículas de tamaño micrométrico, con lo cual su tamaño efectivo es mayor y su sedimentación puede hacerse más rápida. Ello provoca una disminución más rápida de la frecuencia reducida y el cruce de las curvas a tiempos cortos;
- (ii) La existencia de una “especie” de red de nanopartículas (agregadas como consecuencia de la imanación remanente) en el medio, que podrían disminuir la velocidad de sedimentación de las partículas micrométricas. Más efectiva a tiempo largos.

De este modo creemos que a bajas concentraciones de nanopartículas magnéticas el proceso de heteroagregación antes mencionado entre ambos tipos de partículas protege a la magnetita frente a la floculación inducida por las interacciones interfaciales, produciendo una cinética de agregación más lenta. Llegado el momento, la agregación ocurre y las partículas empiezan a sedimentar a mayor ritmo. Por otro lado, para concentraciones más elevadas de magnetita

nanométrica, la formación de la estructura mencionada (agregados de nanopartículas formando una red de cadenas o filamento) puede proporcionar una estabilidad mayor a tiempos más largos.

6.5. Magnetorreología de las suspensiones bimodales

A pesar de la gran cantidad de trabajos publicados sobre la caracterización de las propiedades de los fluidos MR y ER, hay aspectos que distan mucho de haber sido completamente aclarados. Uno de ellos es el referido a la influencia del tamaño y la forma de las partículas en suspensión. En la mayoría de los estudios llevados a cabo, los materiales utilizados presentan una polidispersión (anchura en la distribución estadística de tamaños) que usualmente se desprecia [de Gans, (2000)]. A pesar de que la mayoría de las teorías desarrolladas con el fin de describir las magnitudes magneto- o electro-reológicas incluyen la posible influencia del radio de las partículas, ninguna de ellas predice claramente tal dependencia [Bossis y cols., (1997); Martin y Anderson, (1996); Rosensweig, (1995)].

Con el fin de ilustrar estos aspectos, consideremos el siguiente ejemplo: sea un fluido magnetorreológico confinado entre los dos platos de medida de un reómetro, en presencia de un campo magnético. Tras aplicar el campo, se forman estructuras compuestas por las partículas a modo de cadenas, que ocupan todo el espacio confinado entre los platos del reómetro. Esta formación de estructuras en forma de cadena es debida a las interacciones dipolares inducidas por el campo entre las partículas esféricas en suspensión. Si el plato superior comienza a moverse, estaremos produciendo una deformación en el fluido magnetorreológico. El esfuerzo necesario para ello puede escalarse como $\sigma \sim (N_{cadenas}/A) \times F_{enlace}$, donde $(N_{cadenas}/A)$ representa el número de cadenas por unidad de área, y F_{enlace} la fuerza de interacción magnética entre partículas de una cadena. La densidad de cadenas se puede estimar como $(N_{cadenas}/A) \sim \Phi/a^2$, donde Φ denota la fracción de volumen de partículas magnéticas, y a su radio. La fuerza F_{enlace} dependerá de m^2/a^4 , donde m es el

momento magnético, proporcional al volumen, $m \sim a^3$. En consecuencia, sin cometer demasiados errores por nuestras suposiciones, σ debería ser independiente de a , [de Gans, (2000)].

Sin embargo, esta predicción aún no ha sido confirmada experimentalmente. Felt y cols., (1996), estudiaron la viscosidad aparente y el esfuerzo umbral en función del tamaño de partícula, de la fracción de volumen y de la intensidad de campo magnético. Utilizando partículas de poliestireno con núcleo de magnetita y para diámetros de partícula comprendidos entre 0.5 y 1 μm , encontraron un incremento lineal tanto de la viscosidad como del esfuerzo umbral con el radio de las partículas. Lemaire y cols., (1996) explicaron los resultados descritos por Felt en términos del movimiento Browniano, que afectará a las posiciones de las partículas en la cadena. Sin embargo, no parece razonable que, para partículas de 1 μm y con una densidad tan alta, el movimiento Browniano dé lugar al incremento lineal de la viscosidad y del esfuerzo umbral observados por Felt.

Si consideramos el análogo electrorreológico, Shih y Conrad, (1994), encontraron que el campo eléctrico induce aumentos del esfuerzo con el radio como $\sigma \sim a^{1/2}$. Posteriormente, Wu y Conrad, (1998) han especulado con el papel que puede jugar la rugosidad de la superficie de las partículas como posible explicación de este aumento.

Menos estudiado está el efecto de la polidispersión de las suspensiones (sobre todo, si se trata de una polidispersión tan extrema como en nuestro estudio) sobre el comportamiento reológico de las suspensiones. Con este objetivo en mente, nos proponemos estudiar la magnetorreología en medio acuoso de las suspensiones de magnetita micrométrica y nanométrica descritas. Para ello hemos realizado medidas reológicas en estado estacionario en suspensiones a pH 4 y 10^{-3} M NaNO_3 de fuerza iónica, en ausencia y presencia de campo magnético externo, para las Series I, II y III descritas en la Tabla 6.1.

6.5.1. Series I y II: fracción de volumen total de partículas constante

Todas las medidas se llevaron a cabo empleando una geometría plato-plato (diámetro: 20.007 mm), a 25 ° C. Se siguió el siguiente protocolo de medida descrito en el apartado (3.10).

Comenzaremos exponiendo los resultados obtenidos en ausencia de campo magnético externo. En la Fig. 6.20 aparecen representados el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación para las series I y II descritas en la Tabla 6.1. Claramente, el comportamiento reológico de las suspensiones depende de la proporción de partículas nanométricas en las suspensiones. Nótese que todas las muestras presentan esfuerzo umbral, con valores tanto más altos cuanto mayor es la concentración de partículas nanométricas. Ya mencionamos el mecanismo de formación de agregados micro-y nanopartículas que podría producir mayores agregados, y por tanto, altos esfuerzos umbrales.

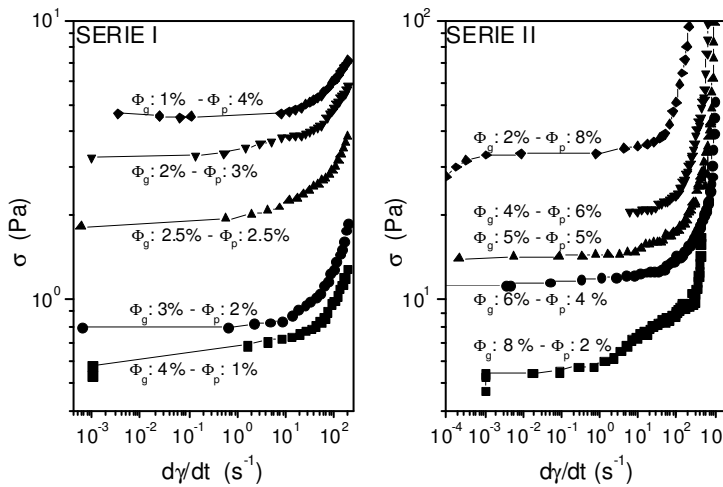


Figura 6.20. Esfuerzo de cizalla vs. velocidad de deformación para suspensiones acuosas de magnetita correspondientes a las series I y II (Tabla 6.1). En todos los casos, el medio es una disolución acuosa 1 mM de NaNO₃ a pH 4.

6.5.2. Serie III: fracción de volumen constante de magnetita micrométrica

Igualmente estudiamos el comportamiento reológico de suspensiones con una fracción de volumen constante de partículas de magnetita micrométrica, y

distintas concentraciones de partículas pequeñas. Los resultados se muestran en la Fig. 6.21. Como se puede observar, al aumentar la fracción de volumen de partículas pequeñas se incrementa el esfuerzo umbral de las suspensiones. Estos resultados confirman los anteriores: aunque este incremento se produce en parte por el aumento de la fracción de volumen total de partículas, no debemos olvidar los mecanismos mencionados de formación de cadenas de composición mixta cuando ambos tipos de partículas están presentes. Debe señalarse de nuevo el papel esencial de la magnetita nanométrica: obsérvese, por ejemplo, que la suspensión 10 % magnetita micrométrica y 7 % magnetita nanométrica (fracción de volumen total: 17 %) de la Fig. 6.21 tiene esfuerzo umbral inferior a la 2 % magnetita micrométrica y 8 % magnetita nanométrica (fracción de volumen total: 10 %) de la Fig. 6.20.

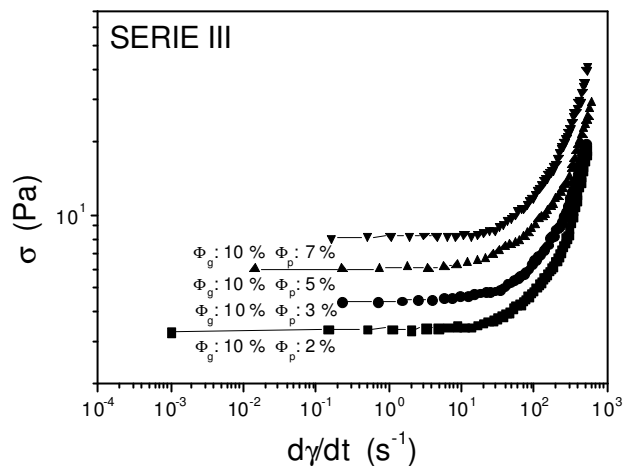


Figura 6.21. Como Fig. 6.20, pero para la Serie III de Tabla 6.1.

6.5.3. Efecto de la intensidad de campo magnético

De forma análoga a los experimentos descritos en el apartado anterior, se efectuaron medidas reológicas de las suspensiones variando la intensidad del campo magnético desde 85 kA/m a 323 kA/m. El protocolo de medida utilizado es similar al descrito en ausencia de campo magnético, con la diferencia de que tras los 120 s del tiempo de espera, se aplica el campo magnético justo en el instante en el que

comienza la medida. Una vez finalizado el experimento a una intensidad de campo magnético determinada, la muestra se desimana.

CONCENTRACIÓN TOTAL DE PARTÍCULAS CONSTANTE

Hemos comprobado que el comportamiento reológico de las suspensiones formadas por magnetita micrométrica y magnetita nanométrica está notablemente influenciado por la presencia de distintas proporciones de nanopartículas. Nos planteamos ahora investigar si existe una influencia semejante en la fenomenología de mayor interés de estas suspensiones, es decir, en lo referente a su respuesta magnetorreológica. A este respecto, un claro ejemplo se puede ver en la Fig. 6.22, correspondiente a las muestras SI-4 y SII-5. Nótese el significativo efecto del campo magnético sobre el comportamiento reológico: se aprecia un notable incremento del esfuerzo umbral con la intensidad del campo aplicado; como sabemos, si esta crece lo suficiente se producirá la imanación de las partículas de magnetita (ahora también las partículas micrométricas adquirirán cierto momento magnético neto). La atracción magnética entre las de mayor tamaño dará lugar a complejas estructuras en forma de cadena, reforzadas por la presencia de las partículas más pequeñas. Blair y Patey [Blair y Patey, (1999)] estudiaron el efecto generado por partículas pequeñas neutras sobre la formación de estructuras de cadenas por partículas más grandes. Mediante simulación por ordenador demostraron que las partículas pequeñas, debido a su movimiento Browniano, interaccionan con las partículas más grandes, perturbando su agregación en cadenas. Por otro lado, Wang y Holm [Wang y Holm, (2003)], también mediante simulación numérica, han demostrado que las partículas más pequeñas pueden agregarse a las cadenas formadas por las partículas más grandes, debido a la interacción dipolar. Esta combinación puede ocurrir de dos maneras distintas: moviéndose perpendicularmente al eje de la cadena pudiendo ser atrapadas entre dos partículas grandes dentro de ella, o bien al final de las cadenas. Aunque la energía dipolar no es muy grande, es suficientemente intensa al final de las cadenas como para que las más pequeñas formen parte de la estructura. La máxima atracción tendrá lugar cuando el momento magnético de la partícula pequeña esté orientado paralelamente al eje de la cadena.

En todo caso, es tan importante la presencia de las nanopartículas para asegurar la estabilidad coloidal, que en su ausencia es imposible realizar medidas magnetorreológicas fiables. Una vez que se asegure la estabilidad en el tiempo de la medida, es posible que se produzcan las estructuras citadas, que podemos imaginar como cadenas de micropartículas reforzadas por magnetita nanométrica. Estas estructuras darán lugar a un notable aumento del esfuerzo umbral en presencia del campo. Como se puede apreciar en la Fig. 6.22, dicho esfuerzo depende de las concentraciones de partículas grandes y pequeñas, y, por supuesto, de la intensidad de campo magnético aplicado.

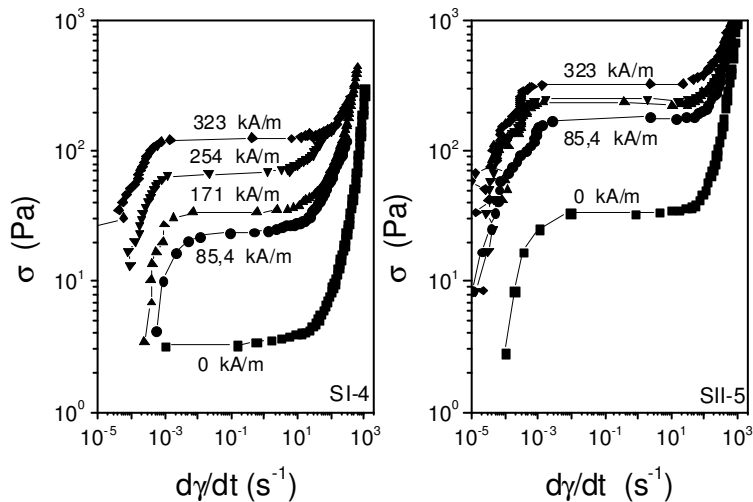


Figura 6.22. Esfuerzo de cizalla vs. velocidad de deformación para suspensiones acuosas SI-4 y SII-5 (ver Tabla 6.1), para las intensidades de campo magnético indicadas.

La Fig. 6.23 representa los valores de estos esfuerzos umbrales para las suspensiones correspondientes a las series I y II. Como ya hicimos en el capítulo 5, es de gran interés analizar en qué medida el modelo estándar de cadenas es capaz de justificar los resultados experimentales. Con este fin hemos estudiado la dependencia con el campo de los esfuerzos umbrales determinados. La Tabla 6.2 recoge los parámetros obtenidos para los mejores ajustes del esfuerzo umbral con la intensidad del campo magnético siguiendo la ley potencial $\sigma_y = a H^n$. Los datos de la Tabla muestran, en primer lugar, un exponente próximo a cero para las

suspensiones SI-1 y SI-2: en ellas se puede suponer que no existe efecto magnetorreológico significativo³. En los demás casos, la dependencia con el campo magnético aplicado mostrada por el esfuerzo umbral se aproxima a los valores que predice el modelo, con valores de n entre 1 y 2 (el promedio es 1.40 ± 0.05)

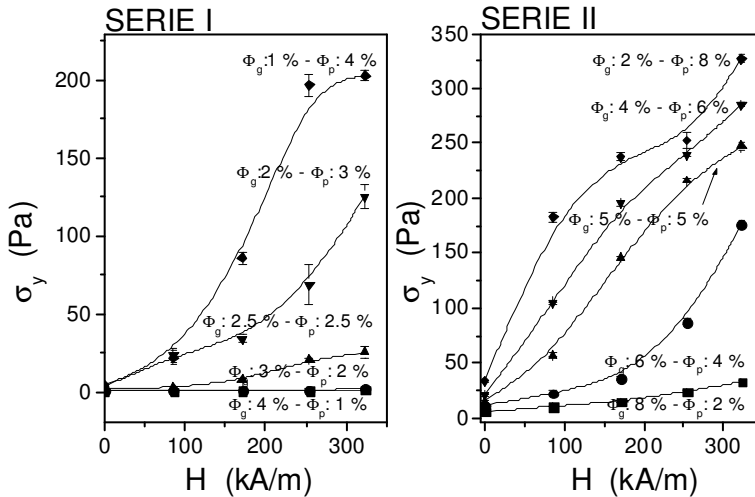


Figura 6.23. Esfuerzo umbral en función de la intensidad de campo magnético para suspensiones de magnetita de las series I y II.

Análogamente, podemos analizar la respuesta magnetorreológica considerando los valores de viscosidad (2.48). Para ello hemos seleccionado a modo de ejemplo la suspensión SI-3. La Fig.6.24 muestra la dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ y con el cociente $\dot{\gamma}/H^2$ (proporcional al número de Mason). En la parte (a) de la Figura se aprecia claramente el efecto del campo magnético aplicado, que se traduce en un aumento de la viscosidad de la suspensión al aumentar H . La parte (b) muestra que todas las curvas de viscosidad colapsan en una misma dependencia, independientemente del valor del campo aplicado. Ello indica que la viscosidad muestra una dependencia potencial con la

³ De hecho, las determinaciones experimentales fueron extremadamente difíciles, dado que las suspensiones tenían en estos casos una gran tendencia a sedimentar. La sedimentación, más difícil de evitar en este tipo de sistemas, dificulta la formación de cadenas, que serán más débiles y menos numerosas, reduciendo por tanto la respuesta MR buscada.

intensidad de campo, con exponente próximo a 2, y que las interacciones claramente dominantes son las hidrodinámicas y de atracción magnética, siendo despreciables todas las demás (gravitatorias, térmicas e interfaciales). Este resultado, encontrado también para las demás suspensiones (excepto los casos mencionados de SI-1 y SI-2), corrobora el obtenido mediante los ajustes del esfuerzo umbral frente al campo por el modelo de cadenas.

Este hecho no hace más que indicarnos que, una vez asegurada la estabilidad de las suspensiones, la interacción magnética predomina sobre el resto de las que intervienen en este tipo de suspensiones, de acuerdo con nuestro cálculo de las curvas de energía de interacción total.

Tabla 6.2. Parámetros de ajuste de la dependencia potencial ($\sigma_y = aH^n$) del esfuerzo umbral con la intensidad de campo magnético, para las series I y II.

SERIE I			SERIE II		
MUESTRA	a	n	MUESTRA	a	n
SI-1	0.04 ± 0.08	0.06 ± 0.03	SII-1	0.097 ± 0.091	1.01 ± 0.28
SI-2	0.06 ± 0.13	0.06 ± 0.04	SII-2	0.001 ± 0.001	1.80 ± 0.38
SI-3	0.01 ± 0.01	1.63 ± 0.38	SII-3	0.29 ± 0.14	1.20 ± 0.08
SI-4	0.020 ± 0.001	1.91 ± 0.43	SII-4	0.063 ± 0.038	1.22 ± 0.55
SI-5	0.020 ± 0.008	1.32 ± 0.37	SII-5	0.80 ± 0.48	1.10 ± 0.18

FRACCIÓN DE VOLUMEN DE MAGNETITA MICROMÉTRICA CONSTANTE

La Fig. 6.25 muestra los valores correspondientes al esfuerzo umbral para las suspensiones correspondientes a la serie III. Como se puede apreciar, el esfuerzo umbral aumenta con la intensidad de campo magnético aplicado. Nótese como la adición de mayores concentraciones de nanopartículas de magnetita genera una respuesta mayor frente al campo magnético. Como ya hemos visto, este aumento es debido al hecho de que las nanopartículas de magnetita refuerzan las cadenas que

forman las partículas micrométricas, permitiendo así que las suspensiones presenten un comportamiento plástico más acentuado cuanto mayor sea la intensidad de campo magnético aplicado.

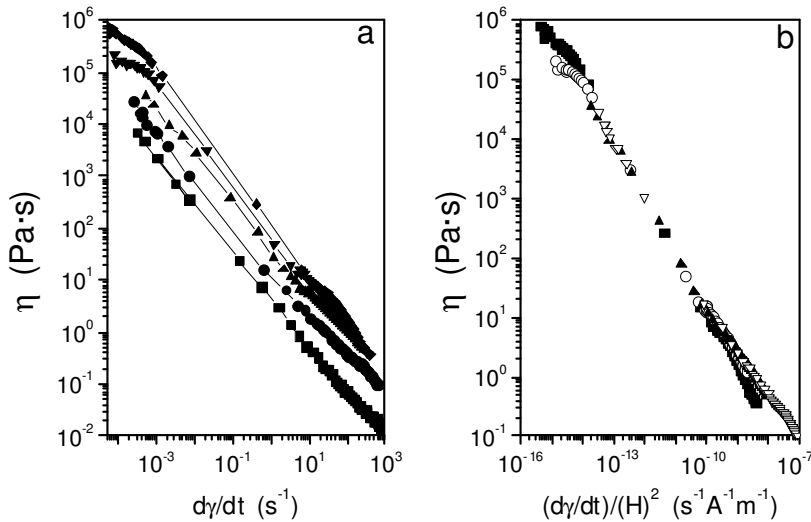


Figura 6.24. a) Viscosidad vs. velocidad de deformación para la suspensión SI-3, para distintos campos magnéticos: (■) 0 A/m, (●) 85.7 kA/m, (▲) 171 kA/m, (▼) 254 kA/m, (◆) 323 kA/m. b) Representación de los datos de a) en función del cociente $\dot{\gamma}/H^2$ (proporcional al número de Mason).

Como en el apartado anterior, la dependencia mostrada por el esfuerzo umbral con el campo magnético se ha ajustado a una ley potencial, y la Tabla 6.3 muestra los parámetros del ajuste a esta ley. Son las suspensiones con una menor concentración de nanopartículas en suspensión las que más se alejan de la dependencia $H^{3/2}$ que predice el modelo de cadenas. Esta desviación confirma que es crucial el papel de las nanopartículas como fuente de estabilización de las suspensiones. Al evitar la sedimentación de las partículas micrométricas (componentes esenciales de la respuesta MR), favorecen la interacción magnética entre ellas.

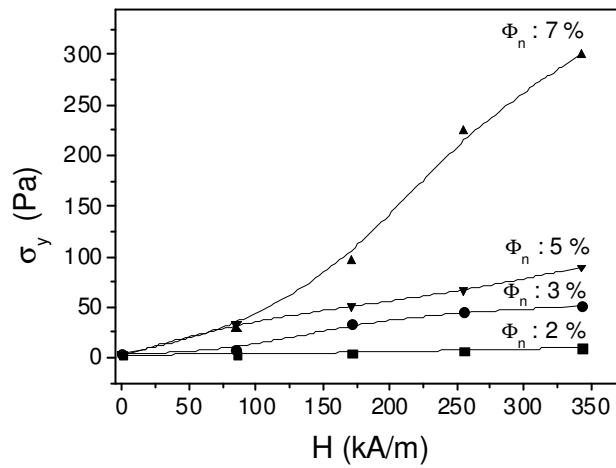


Figura 6.25. Dependencia del esfuerzo umbral con la intensidad de campo magnético para suspensiones de magnetita de la serie III.

Tabla 6.3. Parámetros de ajuste del esfuerzo umbral con la intensidad de campo magnético, para la serie III.

SERIE III		
MUESTRA	a	n
SIII-1	0.07 ± 0.09	0.83 ± 0.33
SIII-2	0.22 ± 0.32	0.94 ± 0.24
SIII-3	0.05 ± 0.04	1.5 ± 0.2
SIII-4	0.70 ± 0.07	1.2 ± 0.5

Análogamente al caso de las suspensiones de las Series I y II, las de la Serie III (en la Fig. 6.26 mostramos la SIII-5 como ejemplo), muestran curvas de viscosidad que colapsan en una única tendencia común si se representan en función del cociente $\dot{\gamma}/H^2$, lo cual demuestra de nuevo que el aumento de viscosidad mostrado en la parte a) se debe esencialmente a la acción del campo magnético, no perturbada de modo significativo por otras interacciones, en particular las

interfaciales, ni por la sedimentación, bien controlada por las nanopartículas de magnetita.

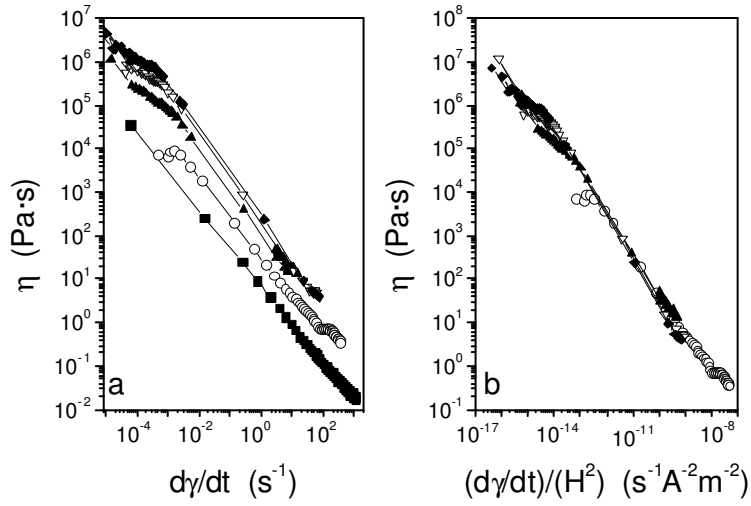


Figura 6.26. (a) Viscosidad vs. velocidad de deformación para la suspensión SIII-5, para distintos campos magnéticos: (■) 0 A/m, (●) 85.7 kA/m, (▲) 171 kA/m, (▼) 254 kA/m, (◆) 323 kA/m. (b) Representación de los datos de (a) en función del cociente (proporcional al número de Mason) $\dot{\gamma} / H^2$.

SUMMARY

This work deals with the study of Magnetorheological (MR) fluids which constitute a significant example of the so-called smart materials. The main characteristic of MR fluids is that they show an abrupt change in their mechanical properties upon the application of an external magnetic field. These rheological changes are associated with the formation of field-induced structures of particles so that the viscosity enhancement is the manifestation of the mechanical work required to break such structures in order to make the system flow.

1. Introduction

Magnetorheological suspensions are fluids of micron-sized magnetizable particles dispersed in suitable carrier liquids. These suspensions exhibit a fast and very strong response to the action of an external magnetic field [Carlson et al., (1996); Phulé and Ginder, (1998); Ginder, (1998)]. In the absence of an external magnetic field, these fluids typically behave as nearly newtonian, but the application of an even modest external magnetic field provokes that the particles attain large magnetic moments aligned in the direction of the external field. This result in strong magnetic interactions leading to aggregation in complex networks, and hence an increase in viscosity. In addition, these structures can withstand a certain shear stress without breaking, leading to a solid-like behavior of the suspension, characterized by a high yield stress.

An important issue is that magnetorheological fluids (MRF) contain particles with high density (e.g. iron, ferrites) dispersed in a liquid carrier with low density. In consequence, stability against gravitational settling remains a central problem in the potential technological applications of MRF [Charles, (2002); Ginder, (1998); Hartsock et al., (1997)]. To overcome this problem different methods have been proposed for MRF with non-polar oils as carrier liquid: *(i)* adding thixotropic agents (stearates, anisotropic carbon fibers, silica nanoparticles) [Bossis et al., (2002); Charles, (2002); de Vicente et al., (2003)]; *(ii)* the use of viscoplastic media [Rankin et al., (1999)], or *(iii)* water-in-oil emulsions as continuous phase [Park et al., (2001)].

MRF in polar carriers have also potential technological applications [Phulé and Ginder, (1998)], and in this case less attention has been paid to the possible mechanisms of stabilization against gravitational settling. But, especially in aqueous media, the challenge of avoiding the sedimentation of high density colloidal particles has been tackled in different technological areas as ceramic processing or pharmaceutical suspensions [González-Caballero and Durán, (2000); Pugh, (1994)]. One of the most frequently used methods is to stabilize these suspensions by adding

thickening agents that, under low shear stress, hinder the particle settling because of the high viscosity that they impart to the aqueous solutions. Among the thickeners employed for this purpose, high molecular weight polyacrylic acid (PAA) polymers are among the most common additives [Gallardo et al, (2000); Zhou et al., (2001)]. Furthermore, the possible adsorption of PAA molecules on the solid/liquid interface can contribute to decrease the sedimentation rate because of the modification of the colloidal interactions between magnetic particles. In this case the existence of both steric and electrostatic forces may be evidenced indirectly through the stabilizing protection afforded against coagulation by adsorbed molecules [Johnson et al., (2000); Zhou et al., (2001)].

The aim of this work is to investigate the magnetorheological effect in aqueous magnetite suspensions. In order to improve the stability of these systems, silica nanoparticles, polyacrylic acid polymers, and magnetite nanoparticles will be employed. An explanation of the experimental observations is made possible through the estimation of the interaction energy between the particles, including not only the magnetic contribution but also the electrostatic, van der Waals, steric, and acid-base or hydration forces in the context of the so-called extended DLVO theory of colloidal stability [Israelachvili, (1991); Quemada and Berli, (2002); van Oss (1994)]. The effect of pH, polymer concentration, and magnetic flux density on both the experimental data and the calculated interaction energies will be described and discussed.

2. Materials and experimental methods.

2.1. Materials

Deionized and filtered water (Milli-Q Academic, Millipore, France) was used in the preparation of all the suspensions and solutions, and analytical quality chemicals (Panreac, Spain) were used for fixing the pH and salt (NO_3Na) concentration of the aqueous solutions. All other chemicals used were purchased from either Merck (Germany), Sigma-Aldrich (Spain), Degussa-Hüls, (Germany) and or Panreac (Spain) with analytical quality and were not further purified.

MAGNETITE

Micrometer-sized magnetite particles were prepared following the coprecipitation method proposed by Sugimoto and Matijević, (1981). The first stage of the synthesis is the preparation of an aqueous solution containing 25 mL of 5 M KOH, 10 mL of 2 M KNO_3 , and 452 mL of water, previously purged with pure N_2 for at least 30 minutes to avoid the presence of dissolved oxygen as much as possible. The resulting solution was also purged with N_2 for two hours. At the same time, 20 mL of 1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution was prepared with nitrogen purged water. Then, 13 mL of this Fe^{2+} solution was added to the KOH and KNO_3 solution.

This starting solution was placed in a 500 cm^3 stoppered flask, immersed in an oil bath (Memmert, Germany) preheated at 90 °C, and kept at such temperature for 4 h. After this time, the reaction is stopped in a cold water bath. The suspensions thus obtained were repeatedly cleaned of undesired material (such as goethite, α - FeOOH) by magnetic sedimentation. The material not adhered to the flask wall in contact with a permanent magnet ($B = 0.42$ T) was pipetted off, and substituted with ethanol. Water is not used in this step because the aging of magnetite surface in water solutions can produce maghemite (γ - Fe_2O_3), thus modifying the isoelectric point (see below) of the particles [Plaza et al., (2002)]. The process was considered finished after 15 cleaning steps with ethanol.

The specific surface area of the magnetite powder, determined by means of N₂ adsorption using the B.E.T. multipoint method (Quantasorb Jr., Quantachrome, USA), was $3.76 \pm 0.14 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nanometer-sized magnetite particles were prepared by chemical coprecipitation following the method of Massart, (1981). Briefly, the method consists on mixing ferric chloride and ferrous chloride in ammonia solution. In order to obtain an acidic sol, the precipitate was stirred with aqueous 2 M perchloric acid and the particles were separated by magnetic decantation.

POLYACRYLIC ACID POLYMERS

The polyacrylic acid polymers used were two different Carbopol[®] hydrosoluble resins cross-linked with allyl sucrose with molecular weights $\approx 3 \times 10^6$ and $1.25 \times 10^6 \text{ g/mol}$ (C-934 and C-941, respectively), manufactured by Noveon Inc. (Cleveland, Ohio, USA). The manufacturer reports that for 0.2 wt % resin concentration the polymer solutions present a maximum viscosity at pH 8, with a quasi plateau in the pH range 6-10, and that the equivalent weight of these polymers is $76 \pm 4 \text{ g/eq}$, and the pK_a of the acrylic carboxyl group is 6.0 ± 0.5 .

AEROSIL 300

Fine spherical particles of silica 7 nm in diameter Aerosil-300 were purchased from Degussa-Hüls, Germany.

2.2. Magnetic properties

The magnetization, M , of the solids was measured at 25°C as a function of the applied magnetic field, H , in a Manics DSM-8 magnetosusceptometer (France). The hysteresis of the magnetization was obtained by changing H between -1400 and +1400 kA/m). These measurements were carried out at room temperature, $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

The magnetization, M , of the suspensions was determined by using an Alternating Gradient Magnetometer (AGM). This apparatus works as follows: The sample is mounted on a vertical extension rod, positioned between the poles of an electromagnet. A magnetic field is generated that magnetizes the sample. By means of an alternating current through the two gradient coils, an alternating magnetic field gradient is created, giving rise to an alternating force exerted on the sample. The force induces a bending moment on the tip of the extension rod that is measured using a piezo-electric element. All measurements were performed at room temperature in the range 0-1 MA·m⁻¹. The field strength was increased with steps 10 kA·m⁻¹. The results were checked for independence of the averaging time per measuring point. A glass capillary was used as a sample holder, and it was filled by dipping it in the sample, using capillary rise. All the samples were measured two hours after preparation.

2.3. Electrical surface characterization

Electrophoretic mobility (u_e) measurements were performed in a Malvern Zetasizer 2000 (Malvern Instruments, England) at 25.0 ± 0.5 °C, using suspensions containing 0.05 g/L solids. Measurements were carried out 24 hours after preparation of the suspensions, and the pH was readjusted immediately before measuring the mobility.

2.4. Rheological measurements

STEADY-STATE FLOW (VISCOMETRY)

The rheological analysis of silica-magnetite suspensions was performed in a CS-10 Bohlin rheometer (Bohlin Instruments, U.K.) in controlled stress operation mode, using vane-in-cup geometry. The experiments were carried out at different pH values in the range 3-9 10^{-3} M NaNO₃ ionic strength, and in the absence or presence of an applied magnetic field. In order to obtain reproducible results and minimize the effect of particle settling, prior to each experiment the suspensions were pre-

sheared by applying a shear stress in the post-yield regime during 60 s, and then they were left to equilibrate for a long enough time to allow the rotor come to a full stop. Then, the samples were subjected to a shear stress ramp, and the corresponding shear rates, $\dot{\gamma}$, were measured. The stress was applied in sixty linearly spaced steps and it took 300 s to be completed. The procedure to estimate the yield stress (σ_y) of the suspensions was, as suggested by Barnes et al., (1989), to identify σ_y with the stress value corresponding to the plateau in a *log-log* plot of σ vs. $\dot{\gamma}$. The magnetic field was generated using a pair of Helmholtz coils (Phywe, Germany). The coils were placed so that their axis coincided with that of the measuring plates thus producing a magnetic field in the vertical direction. A Hall-effect teslameter (Phywe, Germany) was used to measure the magnetic flux density B in the air gap between the plates. Variations in B throughout the gap were always below 10%. We checked that the electronics of the rheometer is not affected by the magnetic field, by measuring, in steady-state and dynamic experiments the rheological behavior of different Newtonian liquid samples (glycerine and two standard silicone oils: 4940 and 100800 mPa·s, from Brookfield) in the presence and absence of an applied magnetic field in the 0-2.5 mT range. In this range the same results were obtained whatever the field applied, thus demonstrating that no effect exists on the rheometer components.

The apparent viscosities of both silica (0.5-1.25 g/L) at pH 7, and Carbopol (1 g/L concentration) in 10^{-3} NaNO₃ ionic strength solutions, and pH between 4 and 9, were measured in the CS-10 rheometer using the vane-in-cup geometry. Considering the thixotropic behavior of the solutions, a pre-shear of $\dot{\gamma} = 7 \text{ s}^{-1}$ was applied during 60 s, followed by a waiting time of 120 s for the silica suspensions, and $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ was applied during 30 s, followed by a waiting time of 300 s for Carbopol solutions. The apparent viscosity of Carbopol solutions was obtained in a shear stress ramp between 0.057 and 460 s^{-1} in sixty logarithmically spaced steps during a total time of 300 s.

OSCILLATORY STRESS

The dynamic measurements carried out to study the viscoelastic properties of the suspensions consisted in obtaining the strain signal of suspensions subjected to an oscillatory stress amplitude sweep. The serrated concentric cylinders geometry was used for dynamic measurements (Bohlin C-14; bob diameter/height: 1.4 cm/2.2 cm; cup diameter/height: 1.5 cm/4.7 cm) in order to avoid slippage. Prior to starting the experiments, a pre-shear of stress amplitude σ_0 between 0.5 and 2 Pa, for Aerosil 300 concentrations in the range 0 – 1.25 g/L, and frequency 1 Hz, was applied during 60 s, followed by a waiting time equal to that in steady-state regime. The storage modulus, G' , was measured for a frequency of 1 Hz. The critical shear stress amplitude, σ_c , needed to get into the non-linear viscoelastic region was also determined by calculating the maximum slope in G' vs. σ_0 plots. Recall that this critical stress is a measure of the disruption of the internal structure in the suspensions.

In order to ensure reproducible results, and taking into account the time-dependent behavior of thixotropic suspensions, a precise time control is needed in all the rheological experiments. For this purpose, samples were initially presheared for 30 s at a large shear rate in the post-yield regime and zero magnetic flux density, to ensure a uniform distribution of particles and reproducible initial conditions. Then, a magnetic field was applied, both in viscometry and oscillometry tests. The elapsed time between successive steps in shear ramps was always 1 s.

MAGNETORHEOLOGY

A controlled-rate magnetorheometer (MCR 300 Physica, Anton Paar, Austria) was used to investigate the MR effect in magnetite suspensions stabilized by Carbopol polymers, and magnetite bimodal suspensions. All measurements were carried out at room temperature. In the magnetite-polyacrylic acid suspensions the experiments were performed at different pH: 7-9, 10^{-3} M NaNO_3 ionic strength, for different magnetite volume fractions (10-30 %), in the absence or presence of

different intensities of an applied magnetic field (0-323 kA/m). After the application of the magnetic field, all samples were demagnetized according to the procedure of the magnetorheometer. In the bimodal suspensions two cases were studied: one in which the total volume fraction of solids is fixed (5-10 %), and another whereby we kept the volume fraction of large particles constant (10 %) and increased the volume fraction of the small ones (2 % -7 %). In both series of experiments, the rheological properties of the mixed systems were studied both in absence and presence of the external magnetic field.

2.5. Stability experiments

DILUTED SUSPENSIONS

The colloidal stability of dilute suspensions was inferred from optical absorbance measurements as a function of time. A Milton Roy Spectronic 601 (USA) spectrophotometer set at a wavelength of 550 nm was used. Square cuvettes with 1 cm light path were used; the center of the light beam strikes the cuvette 1.5 cm above its bottom. When the effect of the magnetic field was studied, a pair of Helmholtz coils (Phywe, Germany) was used; the center of the cuvette was located at the center of the line joining the centers of each coil. The magnetic flux density inside the cuvette position can be varied between 0 and 2.3 mT and was measured with a Hall-effect teslameter (Phywe, Germany). Variations of the magnetic flux density along the suspensions were always below 10 %.

CONCENTRATED SUSPENSIONS

The sedimentation of concentrated suspensions was studied by measuring the time evolution of the electromotive force induced by a weak a.c. field in a coil that surrounds the sample. The sedimentation of the suspension generates a decrease in the local particle concentration inside the coil. As a consequence, the magnetic permeability also decreases and eventually a lower electromotive force is measured.

2.6. Surface free energy determination

In order to estimate the van der Waals and acid-base interactions between particles, their surface free energy was determined from measurements of advancing contact angles of three probe liquids (diiodomethane, water, and formamide) of known surface tension components, on dry solid layers. These were prepared by uniformly spreading a 35% volume fraction suspension in dichloromethane on a clean microscope glass slide. It was verified that spreading a volume of 2.5 mL of these dichloromethane suspensions on the slides was enough to ensure a thickness of the magnetite layer to provide contact angles significantly different from those corresponding to the bare glass support. After placing the suspensions, the magnetite-covered slides were dried at room temperature in order to evaporate the dichloromethane solvent, and then placed in a desiccator during 24 h. The contact angles formed by the probe liquids were measured with a Ramé-Hart 100-07-00 (USA) telegoniometer. The image of drops placed on the magnetite layers were captured with a video camera adapted to the goniometer, immediately after their deposition with a Gilmont (USA) micrometer syringe. Only stable drops were used to compute (see below) the surface free energy components of the solids.

To estimate the surface free energy components of the Carboxyl contacted magnetite particles a different method was followed, due to the difficulty of obtaining smooth layers and reliable measurements of contact angle. The procedure consisted in the following steps: (i) a solution containing 1g/L polymer and 10^{-3} M NaNO_3 was prepared and left to equilibrate overnight; (ii) a 10% volume fraction magnetite suspension was made by adding the particles to the polymer solution, and then the pH was adjusted to 7 and readjusted after 12 h.; (iii) the solid phase was separated by magnetic sedimentation and the supernatant was discarded; (iv) the polymer-covered magnetite particles were dried at 60 °C during 15 min.; (v) finally, pellets with 1.1 cm radius of the solid material were obtained by compressing the dry powder in a Specac (U.K.) mechanical press under 100 MPa for 25 min. So, an appropriate smooth surface was obtained for measuring contact angles with the same triad of liquids above mentioned.

According to van Oss, Chaudhury, and Good theory (1986), the surface free energy, γ_i , of a material i can be expressed as the sum of two components, non-polar or Lifshitz-van der Waals (LW), and polar or acid-base (AB), as:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (1)$$

Where γ_i^{AB} is the result of the electron-donor (γ_i^-) and electron-acceptor (γ_i^+) parameters of the material:

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

The surface free energy components of the solid material ($\gamma_S^{LW}, \gamma_S^+, \gamma_S^-$) can be obtained by measuring the contact angles (θ) of the three above mentioned probe liquids on solid surfaces, and then solving the system of three Young's equations of the type [van Oss, (1994)]:

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

where the surface tension components ($\gamma_L^{LW}, \gamma_L^+, \gamma_L^-$) of the three liquids (water, formamide, and diiodomethane) were taken from van Oss (1994).

3. FMR: magnetite-silica.

3.1. Particle morphology

Transmission electron microscopy micrographs like those shown in Fig. 1 demonstrate that spherical and quite monodisperse particles can be obtained with the method of Sugimoto and Matijević (1981). Measurements on 114 particles yielded an average diameter of 520 ± 30 nm.

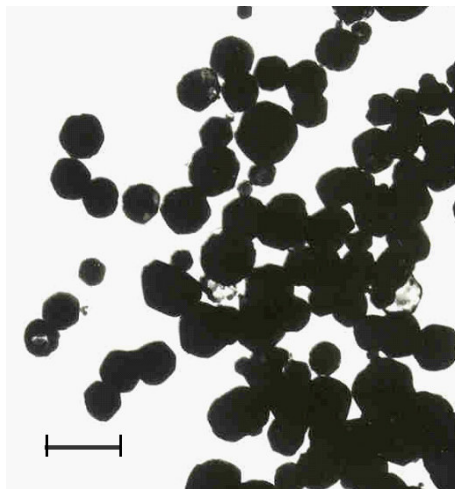


Figure 1. TEM picture of the magnetite spheres synthesized. Bar length: 1 μ m.

3.2. Magnetic Properties

Figure 2 shows the hysteresis loop of the magnetite powder. As observed, a saturation magnetization M_s of 570.7 kA/m was obtained; this value is of the same order as that reported in the literature [Ashcroft and Mermin, (1976)] on pure magnetite, for which $M_s = 510$ kA/m, and, as expected, higher than that previously obtained in our laboratory for colloidal particles of cobalt ferrite ($M_s = 270$ kA/m) synthesized [de Vicente, (2000)] following a similar procedure originally proposed by Tamura and Matijević (1982). Figure 2 demonstrates that the synthesized ferrite is rather soft magnetic material, because of its small coercitive field $H_c = 4.07$ kA/m and its high saturation magnetization. Furthermore, its remnant magnetization (29.3 kA/m) is quite low in comparison to that of hard magnetic materials.

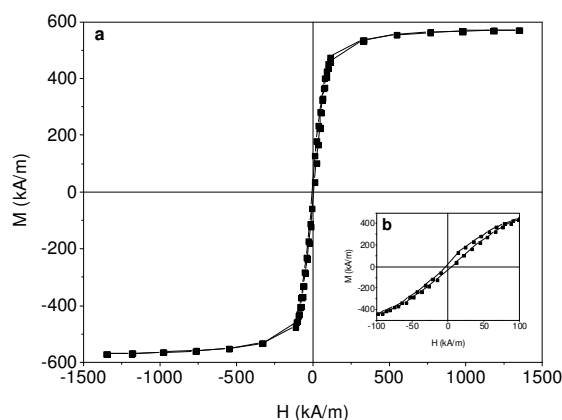


Figure 2. Hysteresis cycle of the magnetization of magnetite powder, at room temperature (25 ± 1 °C). (a) Full range measured; (b) H between -100 and +100 kA/m.

3.3. Electrophoretic mobility

In Figure 3 we show the electrophoretic mobility, u_e , and zeta potential of magnetite particles in 10^{-2} and 10^{-3} M NaNO_3 solutions, as a function of pH. In Fig. 4 we show similar data for silica nanoparticles in 10^{-3} M NaNO_3 solutions. The zeta potential was estimated by means of the O'Brien and White (1978) theory. As observed for magnetite, the isoelectric point (or pH of zero zeta potential) was found to be $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6.3$. This value is slightly lower than that obtained for magnetite particles in previous works [Gómez-Lopera et al., (2001); Iwasaki et al., (1962); Regazzoni and Matijević, (1982); Tewary and Lee, (1975)] and can be attributed to a slight surface oxidation produced during the synthesis, despite the nitrogen atmosphere maintained during the process, as demonstrated in a previous work of our laboratory [Plaza et al., (2002)]. For silica, no isoelectric point was observed in the same range of pH. This result is in agreement with those previously reported by several authors [Chibowski, (1993); Gun'ko et al., (1998)].

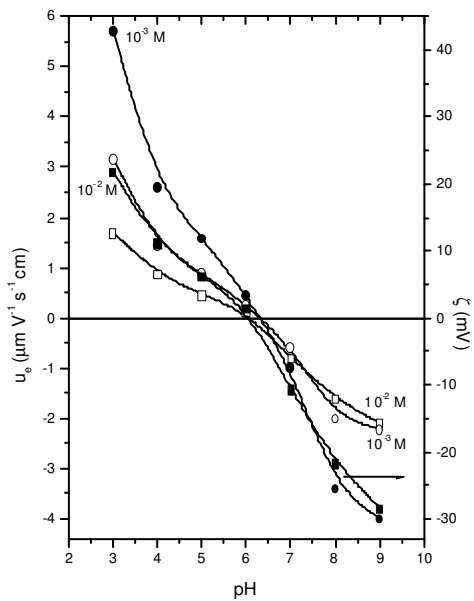


Figure 3. Electrophoretic mobility (\square, \circ) and zeta potential (\blacksquare, \bullet) of magnetite particles as a function of pH, at in the indicated NaNO_3 concentrations.

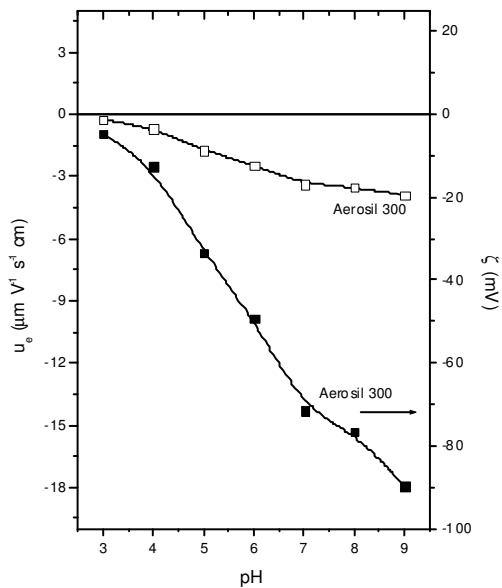


Figure 4. Electrophoretic mobility (\square) and zeta potential (\blacksquare) of silica particles as a function of pH, at 10^{-3} M NaNO_3 concentrations.

3.4. Stability of the suspensions: effect of pH and magnetic field

The stability of magnetite suspensions was checked studying the evolution with time of the normalized optical absorbance (A/A_0) of dilute suspensions under different conditions of the aqueous media and in absence or presence of applied magnetic field. Figure 5 is an example of the absorbance vs. time plots, corresponding to different pH values and constant ionic strength (10^{-3} M NaNO_3). Due to the high density of the magnetite particles, the overall trend consists in a decrease of the absorbance with time, due to the progressive settling of the particles. As observed, the sedimentation rate is larger when the pH is closer to the pH_{iep} of the particles.

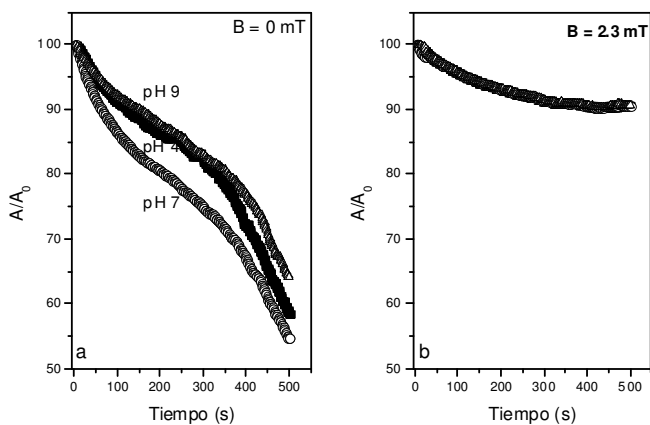


Figure 5. (a) Optical absorbance A (expressed as % of initial absorbance, A_0) of magnetite suspensions as a function of time for different pH values. Magnetite concentration 0.5 g/L. Ionic strength 10^{-3} M NaNO_3 . (b) In presence of applied magnetic field.

A better picture of the different sedimentation rates can be obtained if we represent the initial slope of the A/A_0-t curves as a function of the quantity of interest. In Figure 6 the initial slope is represented as a function of the pH of the solution, and in absence or presence of magnetic field. In the former case, the suspension stability is very dependent on pH: the sedimentation rate (proportional to the absolute value of the initial slope ($[d(A/A_0)/dt]_{t=0}$)) increases as the pH is closer to the pH_{iep} of magnetite particles (see Fig. 6). This is a consequence of the particle aggregation favored by the absence of electrostatic repulsion between particles.

Nevertheless, we will support this conclusion on interaction energy calculations below.

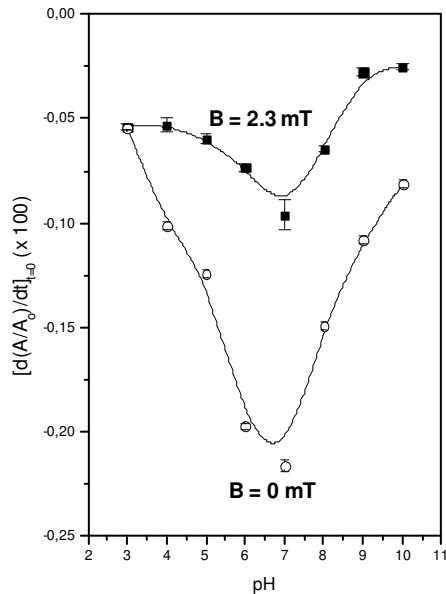


Figure 6. Initial slopes of A/A_0-t plots for magnetite suspensions as a function of pH with and without constant field ($B = 2.3$ mT) parallel to the gravitational field.

Similar experiments were performed applying an external magnetic field. The field is suddenly applied at the beginning of absorbance vs. time measurements and the suspension is left to sediment under a vertical magnetic flux density $B = 2.3$ mT. Now the sedimentation rate is significantly reduced in the whole pH range studied. The suspensions are clearly more stable in the presence of the field. In a previous work devoted to the stability of cobalt ferrite suspensions [de Vicente et al., (2000)], it was demonstrated that the field-induced magnetization of the particles brings about the formation of large flocculi occupying most of the suspension volume, thus explaining the slow absorbance changes and the small sedimentation rates, as compared to those in absence of magnetic field, shown in Figure 5. The intensity of the interparticle magnetic attraction, in comparison with other colloidal interactions, will be considered below.

3.5. Stability of the suspensions: effect of silica nanoparticles.

The effect of Aerosil 300 addition was studied in a similar way to that described in the previous paragraph. The results are shown in Figure 7. In absence of applied magnetic field, one can observe a clear decrease in the sedimentation rate as the Aerosil 300 concentration increases. In order to check for the possible origin of this decreased settling rate, we determined the viscosity of the silica suspensions. The Bohlin rheometre was used to obtain the up and down shear stress (σ)-shear rate ($\dot{\gamma}$) dependences. The rheograms are characterized by a marked hysteresis and well defined yield stress for the highest silica concentration (1.25 g/L). The stress is, however rather low (≈ 1 Pa), so that the structure responsible for it must be very weak. The post-yield viscosity (Fig. 8.b) is rather low and increases slightly with the shear rate. This shear thickening rheological response is probably an indication of perikinetic aggregation. For the concentrations used, nanosized silica suspensions are essentially structureless. Data in Fig. 9 confirm this argument: the viscous modulus G' for the low frequency range of the oscillograms (obtained at 0.5 Pa amplitude for frequencies 0.1 to 10 Hz). When the frequency is further increased this situation is reversed, and the silica suspensions behave with a slight more solid-like behavior. As a whole, we can summarize these results by saying that the silica suspensions consist of distinct, non flocculated colloidal units [Atkins and Ninham, (1997)].

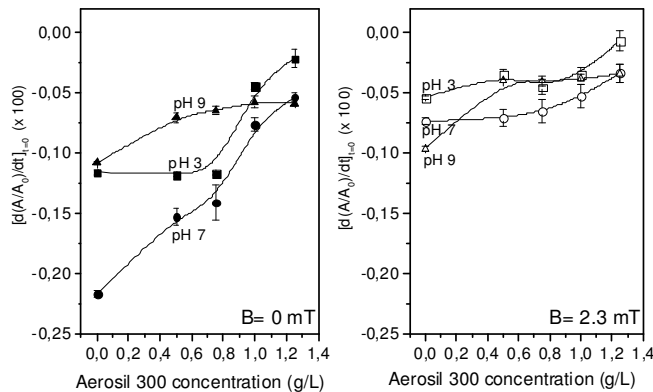


Figure 7. Initial slope of A/A_0-t plots for 0.5 g/L magnetite suspensions as a function of Aerosil 300 concentration, at the indicated pH values and 10^{-3} M NaNO_3 ionic strength. (a) In absence of magnetic field. (b) Magnetic flux density $B = 2.3$ mT.

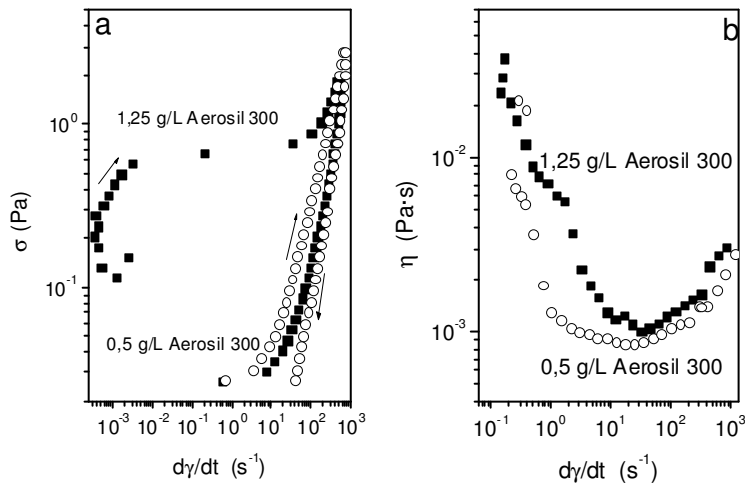


Figure 8. (a) Shear stress-shear rate curves of silica (Aerosil 300) dispersions in water at pH 7 for two concentrations (0.5 -1.25 g/L), in 10^{-3} M NaNO_3 solutions. (b) Viscosity-shear rate curves of the same silica dispersions, estimated using the silica (Aerosil 300) dispersions.

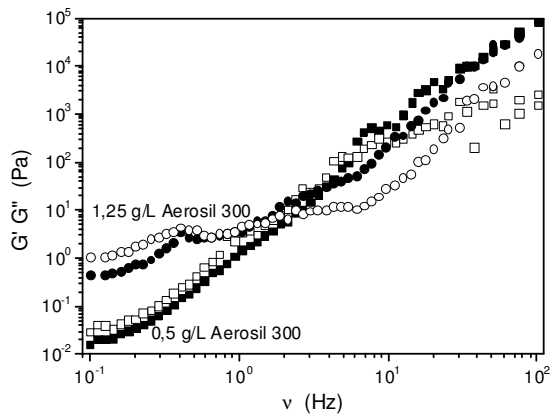


Figure 9. Frequency dependence of the elastic (G') and viscosus (G'') moduli of silica dispersions at two concentrations (0.5 -1.25 g/L), in 10^{-3} M NaNO_3 solution at pH 7.

Considering these results we can now try to explain the absorbance kinetics of Fig. 7. It is likely that the increased viscosity of Aerosil 300 suspensions suffices to explain the lower absolute values of dA/dt because of the slower settling of magnetite. This sort of protection against sedimentation finally provokes that the differences between neutral and either basic and acid magnetite suspensions disappear if the Aerosil concentration is high enough.

When a magnetic flux density $B = 2.3$ mT is applied, the sedimentation rate is significantly reduced in the overall concentration range studied, in comparison to that in absence of magnetic field (see Fig. 7). Note that if the silica concentration is high enough, the field effect is negligible. This fact represents a disadvantage of the use of silica to stabilize magnetorheological fluids. The increase in viscosity produced by silica does not allow the migration of the particles leading to chaining. As repeatedly proposed [Charles, (2002); Bossis et al., (2002)], an excessive addition of gel-forming agent avoids the magnetic structuring of the system.

3.6. Energy of interaction between particles

MAGNETITE-MAGNETITE

The stability of the suspensions can be explained in terms of the potential energy of interaction between the particles. Assuming additive potentials, we will extend the DLVO theory to include hydration forces [Israelachvili, (1991)] (or acid-base interactions in van Oss *et al.* notation [van Oss, (1994)]), and magnetic interactions.

The magnetic contribution can be expressed in terms of a potential energy function, V_M , given by [Rosensweig, (1985)]:

$$V_M = -\frac{8\pi \mu_0 M^2 a^3}{9 \left(\frac{s}{a} + 2\right)^3} \quad (4)$$

where M is the magnetization of the material, a the radius of the particles, s the distance between the surfaces of two interacting particles, and μ_0 is the permeability of vacuum. Eq. (4) is obtained from the expression for the potential energy of interaction between two magnetic dipoles under the simplifying assumptions that both magnetic moments are parallel, of the same strength, and oriented head-to-tail. As the experiments were performed at low magnetic flux density, the magnetization

can be estimated by the Rayleigh expression [Herpin, (1968)] valid for $H = 0-50$ kA/m:

$$M = \chi_{\alpha}H + \beta H^2 \quad (5)$$

where χ_{α} is the initial susceptibility and β the Rayleigh constant. Fitting the magnetization data to Eq. (5) the following values were obtained: $\chi_{\alpha} = 9.2 \pm 0.7$, and $\beta = (-0.06 \pm 0.01)$ m/A. So, considering the value $B = 2.3$ mT, the magnetization is $M = 1.6$ kA/m. Since the experiments were performed at very low magnetic fields, the magnetization will be considered proportional to H .

The electrostatic repulsion between the electric double layers of the particles can be calculated from the following potential [Hunter, (1987)]:

$$V_{EL} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\zeta^2 \ln(1 + e^{-\kappa s}) \quad (6)$$

where without polymer, it is assumed that the particle has a constant and moderate surface potential, and the diffuse layer potential can be identified with the electrokinetic or zeta potential, ζ . In eq 6, ϵ_r is the relative dielectric constant of the liquid, ϵ_0 is the permittivity of the vacuum, and κ is the reciprocal Debye length.

The London-van der Waals attraction can be obtained from [Gregory, (1966)]:

$$V_{LW} = \left(-\frac{A}{6} \right) \left[\frac{2a^2}{s(4a+s)} + \frac{2a^2}{(2a+s)^2} + \ln \frac{s(4a+s)}{(2a+s)^2} \right] \quad (7)$$

where A is the Hamaker constant. This value was estimated to be 1.04×10^{-20} J for the magnetite particles.

Finally, the acid-base interaction can be calculated as follows [van Oss, (1980)]:

$$V_{SLS}^{AB}(s) = \Delta G_{SLS}^{AB}(s_0) 2\pi a \lambda \exp\left(\frac{s_0 - s}{\lambda}\right) \quad (8)$$

Where λ is the so-called water correlation distance. A value of $\lambda = 1$ nm is usually assumed for hydrophobic particles dispersed in aqueous media [Israelachvili, (1992); van Oss, (1980)]. $\Delta G_{SLS}^{AB}(s_0)$ is the acid-base contribution to the interfacial

free energy at the equilibrium distance ($s_0 = 1.58 \text{ \AA}$). This quantity is given, as a function of the electron-donor (γ_i^-) and electron-acceptor (γ_i^+) parameters of the surface tension of both materials (Table 1), by:

$$\Delta G_{SLS}^{AB} = -4 \left(\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} \right) \quad (9)$$

Figure 10 illustrates the dependence with the distance between particles of each contribution to the total potential energy of interaction, for magnetite particles suspended in water at pH 7 ($\zeta \sim -6.4 \text{ mV}$), in presence of a magnetic field of 2.3 mT. As observed, the attractive magnetic interaction is stronger than van der Waals attraction, except for distances shorter than 10 nm. Note also that the acid-base repulsion is very strong but short ranged. Fig. 11 whows that for pH values far form the isoelectric point, the electrostatic repulsion begins to be more important. The minimum that it is obtained at pH 7 for distances around 20 nm disappears, and a barrier appears for larger distances, of about 50 nm. In addition, the predicted minima are less deep, so that the particles will not experience such a strong attraction as at pH 7. Similar calculations were performed in presence of magnetic field, as Figure 11.b shows. The application of a magnetic field of 2.3 mT increases the death of the energy minimum at pH 7, and provokes the apparance of minima at pH 4 and 9. The existence of this minima can justify the very big flocculi formation when the magnetic field is applied.

The fact that this minimum is not deep might explain the observation that the suspensions are readily redispersed by mild shaking of the cuvette, as previously was seen in cobalt ferrite suspensions [de Vicente et al., (2000)].

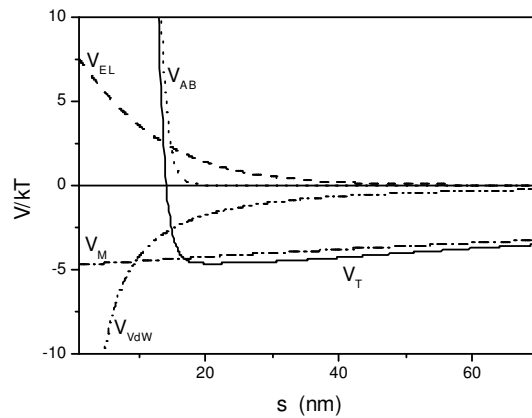


Figure 10. Potential energy of interaction between the magnetite spheres dispersed in water, as a function of the distance between surfaces, s . V_{AB} , acid-base; V_{EL} , electric double layer; V_{VDW} , van der Waals; V_M , magnetic; V_T , total energy.

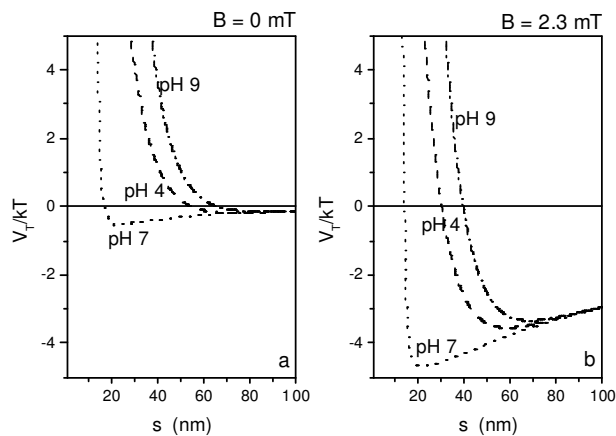


Figure 11. Potential energy of interactions between magnetite particles in 10^{-3} M NaNO_3 solutions for different pH values, in absence (a) and presence (b) of magnetic field.

SILICA-MAGNETITE

To calculate the colloidal interaction (electrostatic, Lifshitz-van der Waals, and acid-base) between magnetite (phase 1) and silica particles (phase 2) immersed in aqueous solution (phase 3), we can consider a sphere-plane configuration, based

on the shape differences between the sizes of hematite and silica. For this geometry the EL interaction can be calculated from [Hogg, Healy and Fuerstenau, (1966)]:

$$V_{EL}(s) = \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 a \left[(\zeta_1 + \zeta_2)^2 \ln(1 + e^{-\kappa s}) + (\zeta_1 - \zeta_2)^2 \ln(1 - e^{-\kappa s}) \right] \quad (10)$$

where ζ_1 and ζ_2 are the zeta potentials of magnetite and silica particles, respectively. The LW interaction is given by [Visser, (1976)]:

$$V_{LW}(s) = \frac{A_{123}}{6} \left[\ln \frac{s+2a}{s} - \frac{2a(a+s)}{s(s+2a)} \right] \quad (11)$$

where the Hamaker constant A_{123} can be calculated from [van Oss, (1994)]:

$$A_{123} = -24\pi s_0^2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_3^{LW} \gamma_2^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \gamma_3^{LW} \right) \quad (12)$$

Finally, the acid base interaction can be calculated by means of [van Oss, (1980)]:

$$V_{AB}(s) = \Delta G_{132}^{AB}(s_0) 2\pi a \lambda \exp\left(\frac{s_0 - s}{\lambda}\right) \quad (13)$$

where

$$\Delta G_{132}^{AB}(s_0) = 2 \left[\sqrt{\gamma_3^+} \left(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) + \sqrt{\gamma_3^-} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) \right] - 2 \left[-\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right] \quad (14)$$

The total potential energy of interaction between magnetite and silica particles is represented in Figure 12 as a function of surface to surface distance for different pH values. As can be seen, the heterocoagulation between magnetite and silica nanoparticles is favorable for $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ (magnetite), and in such conditions we can expect that magnetite particles can be coated by silica particles at pH 3. At pH 7, the electrostatic repulsion between magnetite and silica is almost negligible. Finally, at pH 9 such repulsion represents the strongest contribution to the total potential energy of interaction.

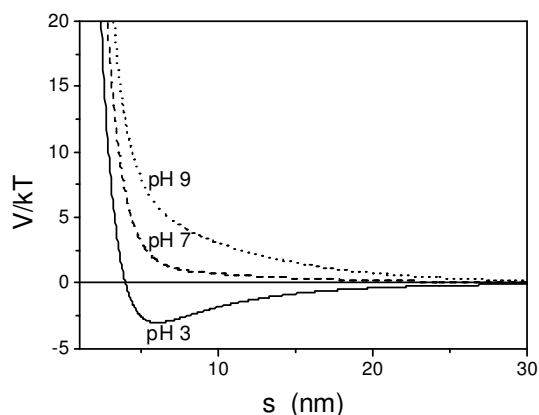


Figure 12. Potential energy of interaction between magnetite and silica particles in 10^{-3} M NaNO_3 solutions for different pH values.

3.7. Magnetorheology in aqueous media

VISCOSIMETRY

Figure 13 shows the shear stress-shear rate curves for magnetite/silica aqueous suspensions, at different pH values and in the presence and absence of applied magnetic field, for different Aerosil 300 concentrations. A first preliminary analysis of these graphs reflects the changes that even small external magnetic fields provoke on the mechanical behavior of these systems. In absence of applied magnetic field, the suspensions exhibit the typical flow properties of liquids, namely, a continuous deformation (flow) upon the application of a shear stress. However, dispersions behave very differently at neutral and at either basic or acid pH's. At neutral pH, due to the proximity to the isoelectric point, the magnetite particles will tend to aggregate, this explaining the higher sedimentation rate, and the yield stress. At basic or acid pH, the electrostatic repulsion between the particles, keeps them reasonably stable, and the obtained yield stress is almost negligible.

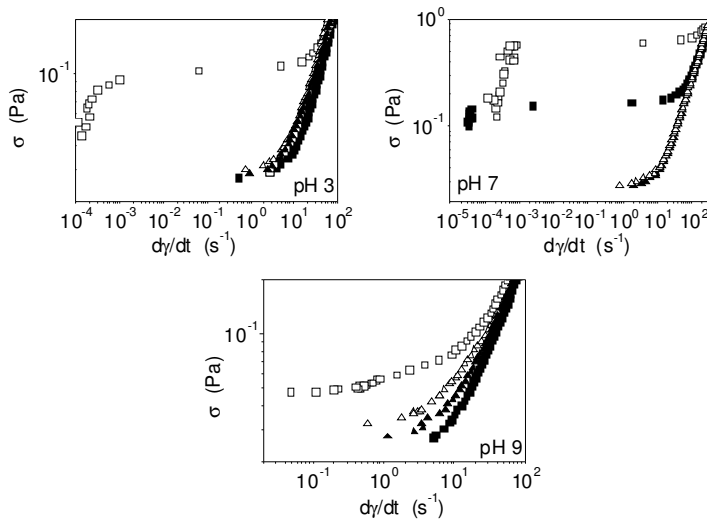


Figure 13. Shear stress-shear rate curves for aqueous suspensions containing 0.5 g/L magnetite, 10^{-3} M NaNO_3 , at pH 4, 7 and 9. (■,□) 0.5 g/L A-300, (▲,△) 1.25 g/L A-300. Full symbols, $B = 0$ mT; open symbols: $B = 2.3$ mT.

Note that it is precisely at pH 7 that the magnetic field induces a MR response manifested in a measurable yield stress. This, however, is only possible for the lowest silica concentration. For suspensions of high silica concentration the effects under the presence of an applied magnetic field are hidden due to the higher viscosity produce by the silica. All the suspensions presents a Newtonian behavior, and no yield stress can be observed.

OSCILLOMETRY

In order to further check the consistency of steady-state results, and to gain information about the viscoelasticity of the suspensions, additional rheological dynamic experiments in oscillatory regime were performed. After evaluation of the viscoelastic linear region by means of stress amplitude (σ_0) sweep experiments, we found that $\sigma_0 = 0.5$ Pa was well in the linear regime. Hence this amplitude was used in the rest of the experiments involving the determination of the storage and viscous modulus of magnetite-silica suspensions (0.5 g/L magnetite, 0.5 g/L silica, and 10^{-3} M NaNO_3) in absence and presence of an applied magnetic field, at different pH values.

The analysis of the frequency dependence of both the elastic modulus and viscous moduli, allows a quantitative characterization of the viscoelastic properties of the suspensions, and provides information on the mechanical strength of our MR suspensions, particularly when they are magnetized. The oscillograms of magnetite suspensions are shown in Figs. 14 and 15, for 0.5 g/L and 1.25 g/L silica concentrations, respectively.

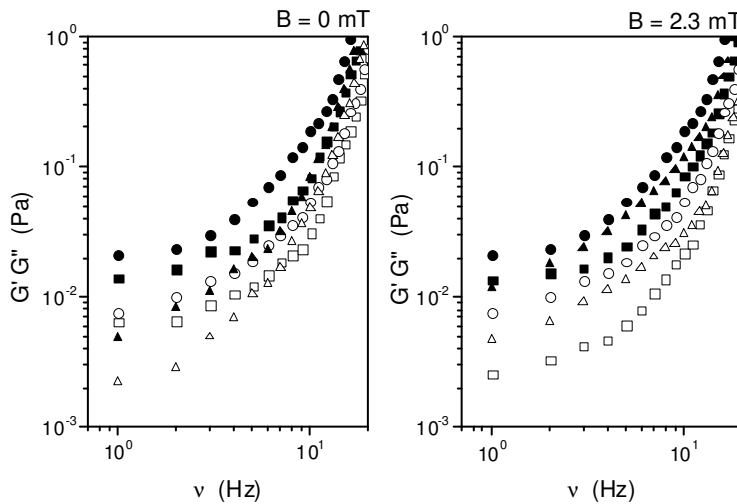


Figure 14. Frequency dependence of elastic (G') and viscous (G'') moduli at pH (■) 3, (●) 7, (▲) 9 for $B = 0$ mT and $B = 2.3$ mT, in magnetite (0.5 g/L) and silica (0.5 g/L) aqueous suspensions. Full and open symbols represent G' and G'' , respectively. The inset show a detail of the low frequency region. In all cases the stress amplitude was 0.5 Pa.

For low silica concentrations (Fig. 14), the elastic modulus exceeds the viscous one for the whole frequency range studied. The differences between G' and G'' are highest at pH 7, due to enhanced aggregation between the magnetite particles in the vicinity of the isoelectric point. Note also that G' is larger at pH 3 than at pH 9, a consequence of the silica-magnetite aggregation at acid pH, absent at pH 9. In any case, the differences become smaller at high frequencies, when dynamic effects completely overcome the interfacial ones.

Upon application of a magnetic field, the differences between G' and G'' increase, a manifestation of the structures induced by the field. In general changes due to pH variations tend to be masked by the important role of the magnetic

interaction. Nevertheless it can be seen that the elastic modulus is smaller at acid pH, due to the aggregation between the silica and magnetite particles screenen to some extend the magnetic attraction. Note also that the viscous modulus is smallest at acid pH, likely a consequence of the reduction of the concentration of silica particles in the bulk suspension due to their adhesion onto the magnetite surface.

Considering now the behavior of the moduli for a silica concentration of 1.25 g/L (Fig. 15), some additional features must be considered. As expected, the viscosity of the medium increases and this gives rise to higher G'' values. In fact, at pH 9 and low frequencies, the viscous modulus is the highest.

When the magnetic field is applied, the elastic component increases, as in the case of 0.5 g/L silica. Once again, G' is lowest at pH 3, due to the reduction of the strength of magnetic interactions because of silica adhesion on magnetite. A direct evidence of this fact is obtained from electron microscope pictures as shown in Fig. 16: the TEM observation confirm the presence of this silica layer at pH 3, almost negligible at pH 7, and not observable at all at pH 9.

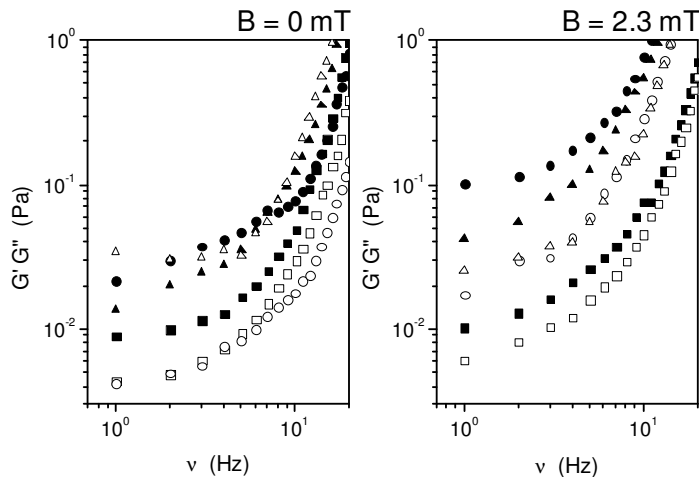


Figure 15. As Fig. 14, for 1.25 g/L silica concentration.

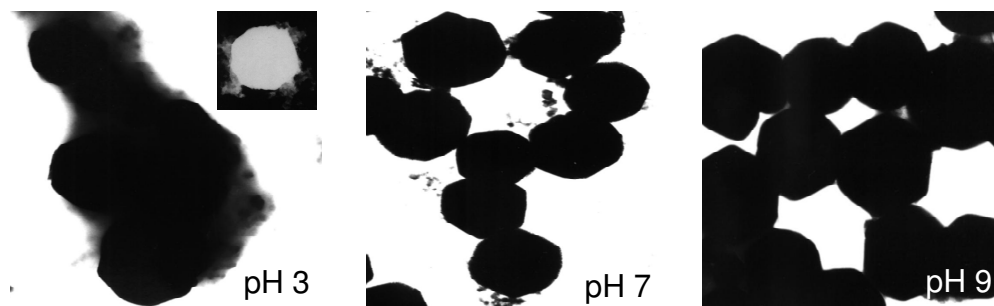


Figure 16. TEM pictures of magnetite-silica at pH 3, 7 y 9.

3.8. Magnetorheology in non- aqueous media

In order to further investigate the mechanisms of stabilization associated to the addition of Aerosil 300 silica particles, it appeared of interest to compare the behaviours in aqueous and non aqueous media. For this reason, magnetite-Aerosil suspensions in cyclohexane were investigated. Their stability was also checked studying the evolution with time of the normalized optical absorbance (A/A_0) of dilute suspensions for two silica concentrations. Figure 17 is an example of that evolution in the case of 0.5 g/L magnetite and 0.5 or 1.25 g/L silica. As observed, the sedimentation rate is larger when silica concentration is low, whereas the height of the sediment in the case of 1.25 g/L Aerosil 300 suggests the formation of heteroaggregates. This anomalous attraction in apolar media, was previously reported by van Ewijk and Philipse (1999).

Since the formation of thixotropic gels in suspensions of silica in non aqueous media, is well documented, we investigated the viscoelastic behaviour of silica/cyclohexane suspensions. The result are shown in Fig. 18. As can be observed the elastic modulus G' exceeds the viscous modulus G'' over the frequency range 1- 40 Hz. In addition, for the highest Aerosil concentration both moduli are frequency independent, indicating that a 3 dimensional network structure is present (the system is a gel).

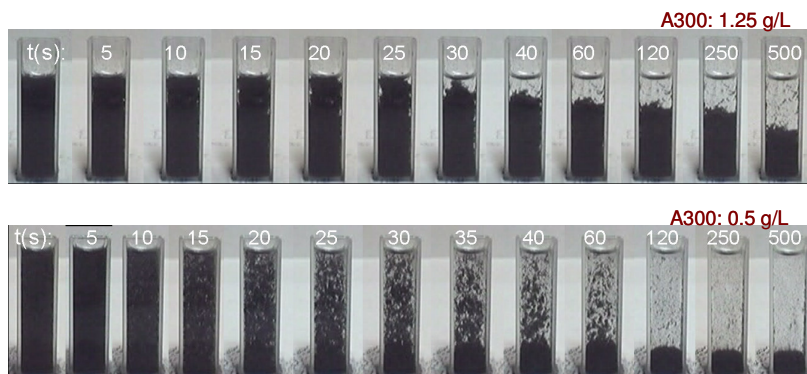


Figure 17. Time evolution of the sedimentation of magnetite particles in the presence of two silica concentrations: 0.5 and 1.25 g/L.

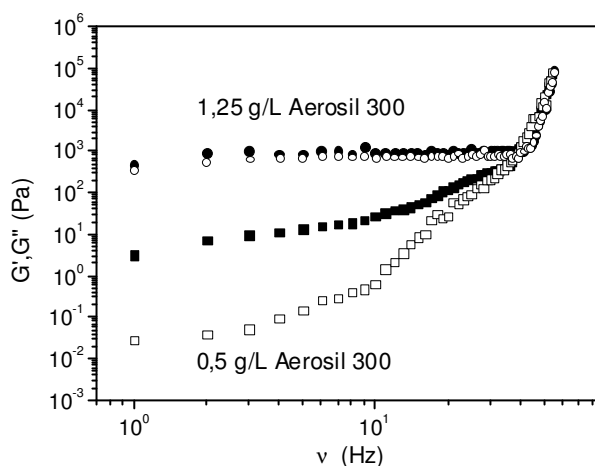


Figure 18. Frequency dependence of the elastic (full symbols) and viscous (open symbols) moduli, for 0.5 g/L and 1.25 g/L cyclohexane silica suspensions.

After studying the behaviour of suspensions containing silica alone, we will consider the rheology of magnetite/silica suspensions, and in particular the effect of magnetic field on their flow properties. Figure 19 shows the shear stress-shear rate curves for magnetite/silica suspensions in cyclohexane, at different silica concentrations, in the presence and absence of applied magnetic field. A first preliminary analysis of these graphs reflects plastic behavior for all suspensions. The increase on yield stress associated to the action of the magnetic field, is clearly observable. Comparison of these results with those obtained in aqueous media (Fig. 13) shows that the silica gel formed imparts a yield stress to the non aqueous

suspensions, that is absent in the case of aqueous systems, where no structure of Aerosil is expected. In addition, higher MR response is observed in cyclohexane because of the protection against sedimentation due to the gel structure.

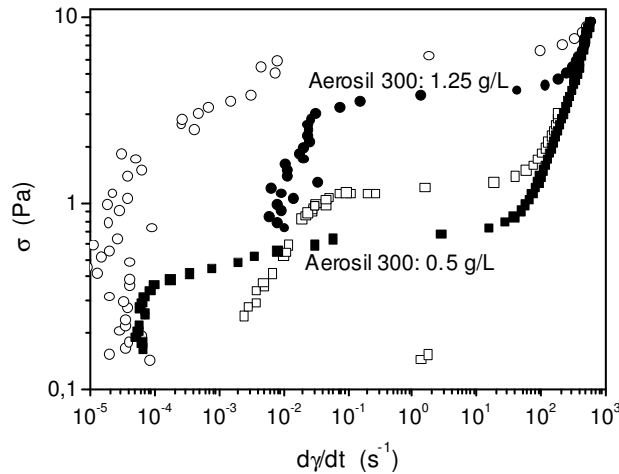


Figure 19. Plot of shear stress against shear rate for 0.5 g/L magnetite cyclohexane suspensions in presence of 0.5- 1.25 g/L concentration of silica. Full symbols magnetic field $B=0$ mT; open symbols, $B=2.3$ mT.

In order to further check the consistency of steady-state results, and to gain information about the viscoelasticity of the suspensions, additional rheological dynamic experiments in oscillatory regime were performed. In Fig. 20 the frequency dependence of the elastic and viscous moduli is shown for the studied suspensions. In the case of 0.5 g/L silica suspensions, both moduli depend strongly on the frequency. Such a dynamic rheological response is characteristic of a system showing purely viscous behavior. However, at high silica concentrations we find a significant change in the rheological response: both moduli are independent of the frequency, the elastic modulus exceeds the viscous one, indicating a mostly elastic system. The magnetic interaction increases the G' component, intensifying the differences between G' and G'' . This confirms that thixotropic silica gel improves the MR response of the systems.

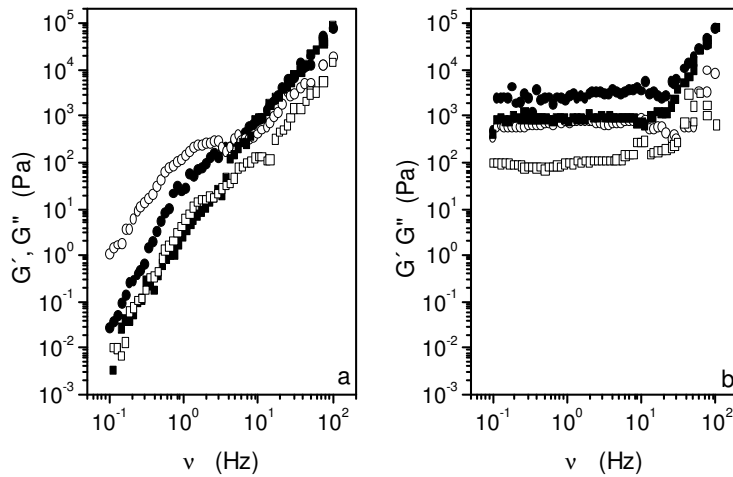


Figure 20. Frequency dependence of elastic (full symbols) and viscous (open symbols) moduli, for magnetite and silica cyclohexane suspensions for $B = 0$ mT (\blacksquare, \square) and $B = 2.3$ mT (\bullet, \circ). a) silica concentration 0.5 g/L; b) silica concentration 1.25 g/L.

4. FMR in the presence of polyacrylic acid.

4.1. Electrophoretic mobility

Carbopol adsorption on magnetite particles can be qualitatively checked by measuring the electrophoretic mobility in the presence of polymer in solution. In Fig. 21, the dependence between u_e and polymer concentration is shown at different pH values, and constant ionic strength (10^{-3} M NaNO_3). As observed, whatever the pH value, u_e is negative in the overall polymer concentration and pH range studied, and it is lower in absolute value at pH 4. A clear charge reversal of magnetite particles is provoked by polymer adsorption at pH 4 (below pH_{iep}), for both Carbopol tested (C-934, Fig. 21a; C-941, Fig. 21b), as a consequence of the adsorption of polyacrylic molecules that bear carboxyl groups partially dissociated (remark that $\text{pK}_a = 6.0$).

Let us note that, because the electrostatic particle-polymer attraction must be hindered at neutral-basic pH conditions, the adsorption of charged Carbopol molecules at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ must predominantly take place via formation of surface complexes between the surface metal ions and the carboxyl groups of the polymer. Such a mechanism has been previously proposed for other metal oxides in the presence of low molecular weight polyelectrolytes [Ochs et al., (1994); Ramos-Tejada (2001), (2003)]. However, the effect of the polymer addition is different from each other at pH 7 and 9. For C-934 (M.W. = 3×10^6 g/mol), $|u_e|$ is larger at pH 9 than at pH 7, while the opposite situation or no significant differences (concentration > 0.1 g/L) occurs for C-941 (M.W. = 1.25×10^6 g/mol) for the same pH values. To explain this behavior we can, in principle, consider two simultaneous phenomena that would play an opposite effect on electrophoretic velocity (v_e): (i) the progressive dissociation of carboxyl groups as pH increases, and (ii) the increase in polymer solution viscosity as the pH approaches to neutral pH. It will be the balance between these two opposite effects that will determine the change in $|u_e|$. In the next paragraph, we will consider viscosity effects.

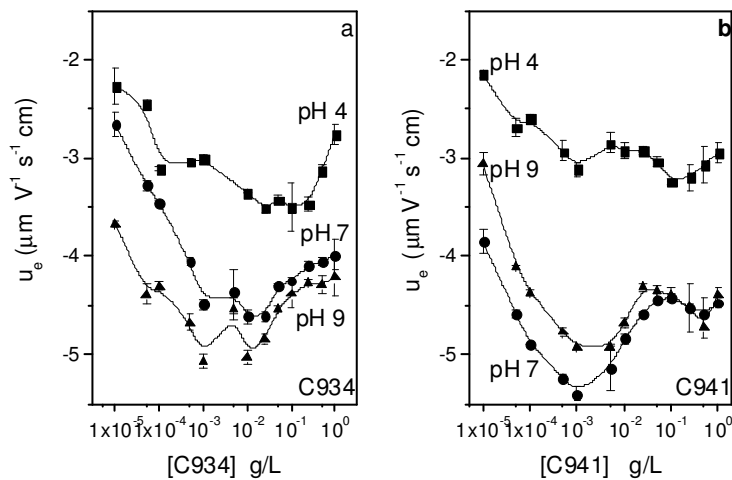


Figure 21. Electrophoretic mobility of magnetite particles as a function of Carbopol concentration for the pH values indicated, in the presence of 10^{-3} M NaNO_3 . (a) Carbopol 934; (b) Carbopol 941.

4.2. Viscosity of polymer solutions

In order to confirm the possible above-mentioned effect of liquid medium viscosity on $|u_e|$, we have measured the viscosity of both polymer solutions in the pH range 4-9. In Figure 22 we present the viscosity vs. shear rate measurements, as well as the values obtained at a representative shear rate $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, and 1 g/L polymer concentration (10^{-3} M NaNO_3). At first glance, it is evident that the viscosity of C-941 solutions is larger, whatever the pH, than that of C-934. The maximum viscosity was found at pH 7 or pH 6 for C-941 and C-934, respectively. So, the fact that $|u_e|$ is larger at pH 7 than at pH 4 for both polymers studied (see Fig. 21) must be related to the increasingly negative charge of the polymer chains because of the dissociation of carboxyl groups. The adsorption of these negatively charged molecules must overcome the increase in viscosity from pH = 4 to pH = 7.

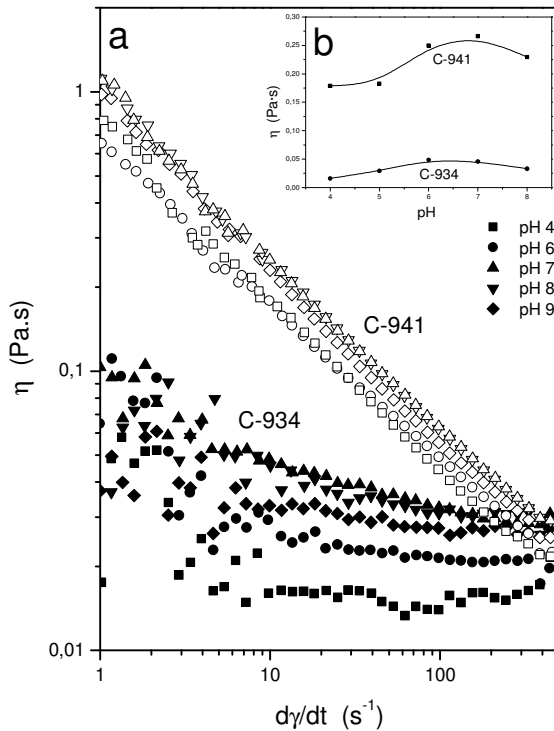


Figure 22. (a) Viscosity of Carbopol solutions as a function of pH. (b) Viscosity values at $d\gamma/dt = 10 \text{ s}^{-1}$. Polymer concentration: 1 g/L; 10^{-3} M NaNO_3 .

On the other hand, to justify the increase in $|u_e|$ for C-934 between pH 7 and 9 (Fig. 21.a) it is enough to consider that both the progressive ionization of polymer and the decrease in viscosity, work in the same direction to provoke the observed increase in $|u_e|$. However, for C-941-covered magnetite particles the observed trend in $|u_e|$ (Fig. 21.b) cannot be explained using the same argument. Only additional information concerning the surface charge, electric potential and liquid flow in the adsorbed polymer layer could help in explaining the different mobility behavior observed in the pH interval 7-9 for the two polymers (see below). Another effect worth to mention in Figure 21 is the decrease in $|u_e|$ for polymer concentrations larger than $\approx 10^{-3}$ g/L. This can be simply explained because the increase in viscosity as polymer concentration increases cannot be compensated for by the adsorption of charged polyelectrolyte.

4.3. Electrical double layer characteristics

We can obtain an additional insight of the interfacial layer properties of these systems if we estimate, among other relevant quantities, the interfacial electric potential. The estimation of electrokinetic potential (ζ -potential) from mobility data by means of the simple Helmholtz-Smoluchowski or more sophisticated methods, like those by O'Brien and White (1978), for polyelectrolyte-coated particles may lead to a wrong estimation of zeta potential, if not to a totally meaningless quantity. This is so because for such particles, as stated by Ohshima (2002), we must consider the potential distribution and the liquid flow distribution not only outside but also inside the charged surface layer. In this work we will estimate the surface potential of the polymer-covered magnetite particles using the theory and experimental method proposed by Ohshima *et al.* (1993) [Makino, (2002); Ohshima, (1993), (1995), (1998), (2002)].

This approach assumes that the electrical double layer around a solid surface with an adsorbed polyelectrolyte can be separated into two regions: a hydrogel layer of thickness d that contains the adsorbed polyelectrolyte molecules, and the diffuse

double layer. It is assumed that Donnan equilibrium is established between the two layers because of the different salt concentration inside the hydrogel layer and the surrounding solution. Two electric potentials are involved in the overall description of the electrical double layer: the Donnan potential (ψ_{DON}) inside the hydrogel layer, and the surface potential (ψ_0) at the boundary between the adsorbed polymer layer and the surrounding solution. The model assumes that the polyelectrolyte segments can be regarded as resistance centers, exerting frictional forces on the liquid in the hydrogel layer given by $-\gamma\mathbf{u}$ (γ : frictional coefficient; \mathbf{u} : velocity of the liquid flow inside the polyelectrolyte layer). Considering this additional frictional force in the Navier-Stokes equation inside the hydrogel layer, an expression can be derived that relates the surface potential ψ_0 and the electrophoretic mobility u_e . It is assumed that the ionized groups of valence Z of the polyelectrolyte molecule are uniformly distributed over the surface with a number density N (m^{-3}), and that the liquid contains a symmetrical electrolyte of valence z and bulk concentration (number density) n (m^{-3}). For a spherical particle, consisting of a hard particle of radius a covered by a polyelectrolyte layer of thickness d , u_e is related to ψ_0 by [Makino, (2002); Ohshima, (2002)]:

$$u_e = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{DON} / \lambda}{1 / \kappa_m + 1 / \lambda} f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{ZeN}{n\lambda^2} \quad (15)$$

where η is the viscosity of the liquid medium, λ is a frictional parameter given by $(\gamma/\eta)^{1/2}$, and κ_m is the effective Debye-Hückel parameter of the surface hydrogel layer, and involves the contribution of the fixed charge ZeN . The parameter $1/\lambda$ can be considered to characterize the “softness” of the polyelectrolyte layer, because at the limit $1/\lambda \rightarrow 0$, the particle becomes rigid, an Eq. (15) tends to the classical Smoluchowski equation. It can also be shown [Ohshima, (2002)] that the parameter $1/\lambda$ is the distance between the slipping plane and the region where the liquid velocity is almost constant. In Eq. (15), the function $f(d/a)$ varies between 1 and 2/3 from thin to thick hydrogel layers, respectively. In our case, given that $a \gg d$, we assume $f(d/a) = 1$. The corresponding expressions for ψ_{DON} , ψ_0 , and κ_m are given by [Ohshima, (2002)]:

$$\psi_{DON} = \frac{kT}{ze} \arg \sinh \left(\frac{ZN}{2zn} \right) \quad (16)$$

$$\psi_0 = \psi_{DON} - \frac{kT}{ze} \tanh \left(\frac{Ze\psi_{DON}}{2kT} \right) \quad (17)$$

$$\kappa_m = \kappa \left[\cosh \left(\frac{ze\psi_{DON}}{kT} \right) \right]^{1/2} \quad (18)$$

where k is the Boltzmann constant, e the electron charge, T temperature, and κ is the Debye-Hückel parameter of the system. Finally, the potential distribution inside the polyelectrolyte layer as a function of the distance (x) from the solid surface is given by:

$$\psi(x) = \psi_{DON} + (\psi_0 - \psi_{DON}) \exp(-\kappa_m |x|) \quad (19)$$

The procedure for the experimental determination of both parameters ZN and λ was described by Ohshima *et al.* (1993) and Makino (2002) for different polymer-covered latex particles. This method has also been followed by us in a recent work to characterize the humic acid/hematite interface [Ramos-Tejada, (2003)]. It involves fitting Eq. (15) to experimental mobility (u_e) curves *vs.* concentration of symmetrical electrolyte (NaNO_3 in our case). The experimental method used in this work consisted of the following steps: *i*) adsorption of the polymer on the particles in suspensions of the desired electrolyte composition (pH 4, 6, 7 or 9; 0.01 g/L of Carbopol C-934 or C-941; 10^{-3} M NaNO_3) during 24 h.; *ii*) the suspensions were centrifuged and the supernatant was discarded; *iii*) the resulting particles were redispersed in polymer-free solutions with different NaNO_3 concentrations, and the pH was finally adjusted to the desired value by addition of NaOH or HNO_3 ; *iv*) the electrophoretic mobility was measured 24 h after the third step, immediately after readjusting the pH.

This procedure allows obtaining the results shown in Figure 23. Here we represent the electrophoretic mobility as a function of the ionic strength for different pH values. As observed, u_e is negative whatever the pH or ionic strength for both polymer used. The electrophoretic mobility is less negative as the NaNO_3

concentration is increased. The fact that the electrophoretic mobility tends to a non-zero value even in solutions with an ionic strength as high as 0.16 M, confirms that the surface of the particles is covered by a “soft” polymer layer and the data obtained can be discussed in terms of Ohshima’s theory [Makino, (2002); Ohshima, (1993), (1995), (1998), (2002)].

The lines in Figure 23 were obtained by fitting the experimental points to Eq. (15). The best-fit parameters $1/\lambda$ and ZN are given in Table 1. From these parameters, it is possible to calculate ψ_{DON} , ψ_0 , and κ_m using Eqs. (16-18), and the results are also included in Table 1.

First of all we will analyze the data corresponding to Carbopol C-934 (remember M. W. 3×10^6 g/mol) in Table 1. It is clear that increasing the pH in the range 4 to 6 brings about an increase of the negative charge density (ZN) in the polyelectrolyte layer, and simultaneously a decrease in the softness parameter $1/\lambda$, which characterize the distance between the slipping plane and the region of constant liquid velocity. The reverse tendency is observed between pH 6 and 9. To explain these results we must consider two opposite phenomena: (i) the increase in the ionization degree of carboxyl groups in acrylic monomers ($pK_a = 6.0 \pm 0.5$) as pH increases from acid to neutral-basic pH, and (ii) the simultaneous uncoiling of polymer chains that provokes an increase in the “softness” parameter $1/\lambda$. The first factor seems to be predominant for the C-934 sample between pH 4 and pH 6, and consequently the charge density increases. The opposite situation is observed in the pH range from 6 to 9, where the predominant phenomenon seems to be the uncoiling of the adsorbed polymer molecules that bear a progressively higher proportion of dissociated carboxyl groups, thus producing a strong increase in the softness parameter $1/\lambda$ and the corresponding decrease in the charge density ZN in a gradually larger volume of the hydrogel layer.

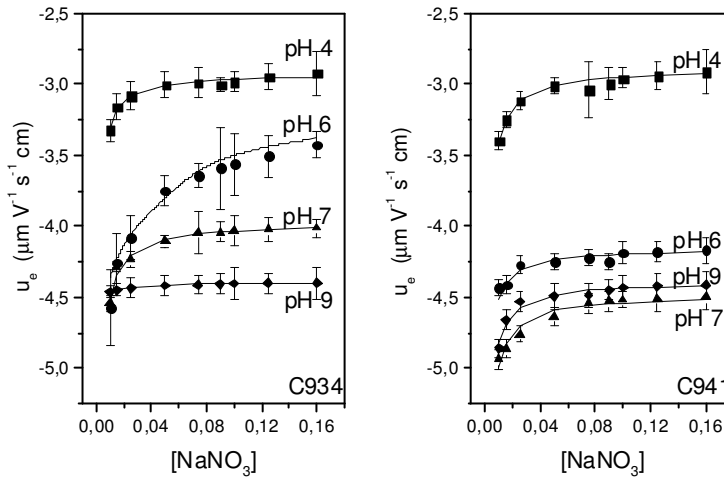


Figure 23. Electrophoretic mobility of Carbopol-covered magnetite particles as a function of NaNO_3 ionic strength and for the pH values indicated. Magnetite particles were pretreated with 0.01 g/L polymer solutions (see text). The solid curves are the result of fitting the data to Eq. (15).

In the case of Carbopol C-941 the pH effect on charge density and softness parameter are less pronounced as compared with C-934 because of the lower molecular weight of the polymer (M. W. 1.5×10^6 g/mol). In this case only a significant increase in the softness parameter is observed when the pH changes from 4 to 6, as a consequence of the uncoiling of the molecules that can allow an easier mobility of the polymer chains and liquid flow into the hydrogel layer. This fact seems to be counterbalanced by the increasing dissociation of the carboxyl groups, and for this reason no significant change in ZN is provoked between pH 4 and 6. For $\text{pH} \geq 6$ neither ZN nor $1/\lambda$ are significantly affected by the change in the pH of the solution.

The estimated changes in charge density (ZN) have a direct correlation with the values of interfacial potentials ψ_{DON} and ψ_0 . It is clear that the overall effect in both polymer coated-magnetite suspensions, in the pH range 4-9, is to impart a low negative surface potential to the magnetite particles that will provoke a slight electrostatic repulsion between the particles. It can be surprising that ψ_{DON} and ψ_0 reach such rather low values as compared to values predicted by Smoluchowski

equation for rigid particles (for mobility data $u_e \approx -4 \mu\text{m s}^{-1} / \text{V cm}^{-1}$, it leads to $\zeta \approx -50 \text{ mV}$). But, as Ohshima stated, in soft particles both the zeta potential and the slipping plane lose their meaning because of the liquid flow inside the hydrogel layer. On the other hand, the surface potentials obtained in this work are of the same order as those calculated using mobility data reported by Makino et al. (2002) for core latex particles covered by a poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel layer at 25 °C ($\psi_{\text{DON}} = -1.93 \text{ mV}$, $\psi_0 = -0.96 \text{ mV}$). Only in the case of hydrogel layers produced by adsorption of low M.W. polyelectrolytes, in which the softness parameter must be lower than those obtained in this work, the Donnan potential can be of the same order (a bit lower) than zeta potential, as we have demonstrated in a previous work dealing with humic acid adsorption on hematite particles [Ramos-Tejada et al., (2003)]. We must remark that no contradiction exists between the results in Table 1 and those in Fig. 23, because the dispersion media are polymer-free and Carbopol solutions, respectively. From Fig. 23 we only can state an increase in electric potential at the slipping plane, situated somewhere into the hydrogel layer, as pH changes from acid to neutral-basic pH; while ψ_{DON} and ψ_0 described the variation (see Eq. 19) in electric potential into the hydrogel layer.

Table.1. Charge density (ZN), and softness parameter ($1/\lambda$) of the polymer hydrogel layer covering magnetite particles, obtained by fitting data in Fig. 25 to Eq. (15). Also included are κ_m (effective Debye-Hückel parameter), ψ_{DON} (Donnan potential), ψ_0 (surface potential), at the pH of the solution indicated. In all cases magnetite particles were pretreated with 0.01 g/L polymer and 10^{-3} M NaNO_3 solution.

CARBOPOL 934					
pH	ZN (mol/L)	$1/\lambda$ (nm)	κ_m^{-1} (nm)	ψ_{DON} (mV)	Ψ_0 (mV)
4	-6.06×10^{-3}	6.6	3.01	-7.7	-3.8
6	-4.02×10^{-3}	9.7	3.04	-5.1	-2.5
7	-5.66×10^{-3}	8.5	3.01	-7.2	-3.6
9	-4.96×10^{-3}	9.0	3.03	-6.3	-3.1

CARBOPOL 941					
pH	ZN (mol/L)	$1/\lambda$ (nm)	κ_m^{-1} (nm)	Ψ_{DON} (mV)	Ψ_0 (mV)
4	-3.70×10^{-3}	2.8	3.04	-5.4	-2.7
6	-4.30×10^{-3}	7.9	3.05	-4.7	-2.3
7	-6.14×10^{-3}	7.7	3.06	-7.7	-3.9
9	-0.68×10^{-3}	24.3	3.07	-8.7	-4.3

Summarizing, the combination of data on electrophoretic mobility and double layer potentials leads us to conclude that Carbopol adsorption confers a negative surface charge to magnetite particles whatever the pH value. As a consequence, a net stabilizing effect, caused by double layer electrostatic repulsion, is expected in the suspensions. Simultaneously, a clear increase in the softness parameter of the adsorbed hydrogel layer is found as pH increases from acid to basic. This is coherent with the progressive uncoiling of polymer chains. An additional contribution to the stability of the suspensions by steric repulsion is expected due to the hindrance for polymer layer overlapping. In the next sections we will discuss the stability of the system.

4.4. Stability of the suspensions: effect of polymer addition

The stabilizing effect of polymer addition is shown in Figs. 24 and 25.

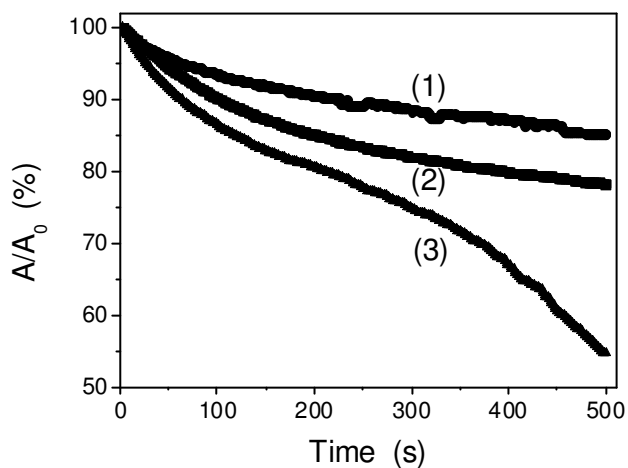


Figure 24. Optical absorbance A (expressed as % of initial absorbance, A_0) of magnetite suspensions as a function of time for (1) Magnetite/Carbopol 941[®], (2) Magnetite/Carbopol 934[®], (3) Magnetite. Magnetite concentration: 0.5 g/L. Polymer concentration: 0.75 g/L Ionic strength 10^{-3} M NaNO_3 .

In absence of applied magnetic field, we can observe a clear decrease in the sedimentation rate as the polymer concentration increases for both Carbopol samples used, the effect being more pronounced at pH 7. These results are coherent with the larger thickening effect imparted to the solution by both polymers at neutral pH (see Fig. 22), where the uncoiling of the polymer chains induce the maximum viscosity in the aqueous gel. On the other hand, the anti-settling effect of C-941 (Fig. 24) is slightly more effective than that observed for C-934 (Fig. 24), because of the larger viscosity reached by the solutions of the former. But the most interesting feature in Figs. 24 and 25 is the disappearance of the maximum in sedimentation rate at pH 7 observed in Fig 6. This fact cannot only be provoked by the thickening action of the dissolved polymer, but also the hindrance to particle coagulation caused by the adsorbed polymer layer must play a fundamental role. As shown in Figure 23 (see also Table 1), at least electrostatic repulsion must hinder the particle aggregation. In addition other colloidal interactions between polymer-covered particles (*e.g.* steric repulsion, hydration forces) could impose energy barriers that avoid coagulation and stabilize the suspensions, as we will analyze below. Thus, the global effect of polymer addition is to impart a high stability and anti-settling effect to the

suspensions by the modification of the solution viscosity and the interfacial properties of the particles.

When a magnetic flux density $B = 2.3$ mT is applied the sedimentation rate is significantly reduced for both Carbopol polymers (Figs. 24, 25), in the overall concentration range studied, in comparison to those in absence of magnetic field. In the case of the polymer with a higher M.W. (C-934), the pH dependence is practically masked (Fig. 25), and only a slight pH effect remains in the case of C-941 (lower M.W.). The important feature is that the existence of a hydrogel layer around the particles thus not seems to screen the magnetic interactions between them and the subsequent formation of particle chains that lead to a practically zero sedimentation rate. This fact represents an important advantage of polymer stabilization over other additives used to stabilize magnetorheological fluids, because the polymer gel allows the migration of the particles leading to chaining.

4.5. Interaction energy between particles

In addition to viscoelasticity of the medium, the energy of interaction between the particles must play a fundamental role in the explanation of the stability of the suspensions. Assuming additive potentials, we will use an extended DLVO theory including van der Waals, hydration, magnetic, and steric interactions [Israelachvili, (1991); van Oss, (1994)]. For the latter, we considered the expression derived by de Gennes [de Gennes, (1987); Quemada and Berli, (2002)] which accounts for the osmotic repulsion between the polymer layers and the elastic energy of the polymer chains:

$$\frac{V_S}{kT} = \frac{64 \cdot \pi \cdot a \cdot L^2}{g^3} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{s}{2L} \right)^{\frac{1}{4}} - \frac{1}{77} \left(\frac{s}{2L} \right)^{\frac{11}{4}} + \frac{3}{35} \left(\frac{s}{2L} \right) - \frac{3}{11} \right] \quad (20)$$

where g is the mean distance between the chain attachment points at the core surface, a is the radius of the hard particle, L is the thickness of the layer formed by the polymer chains attached to the core.

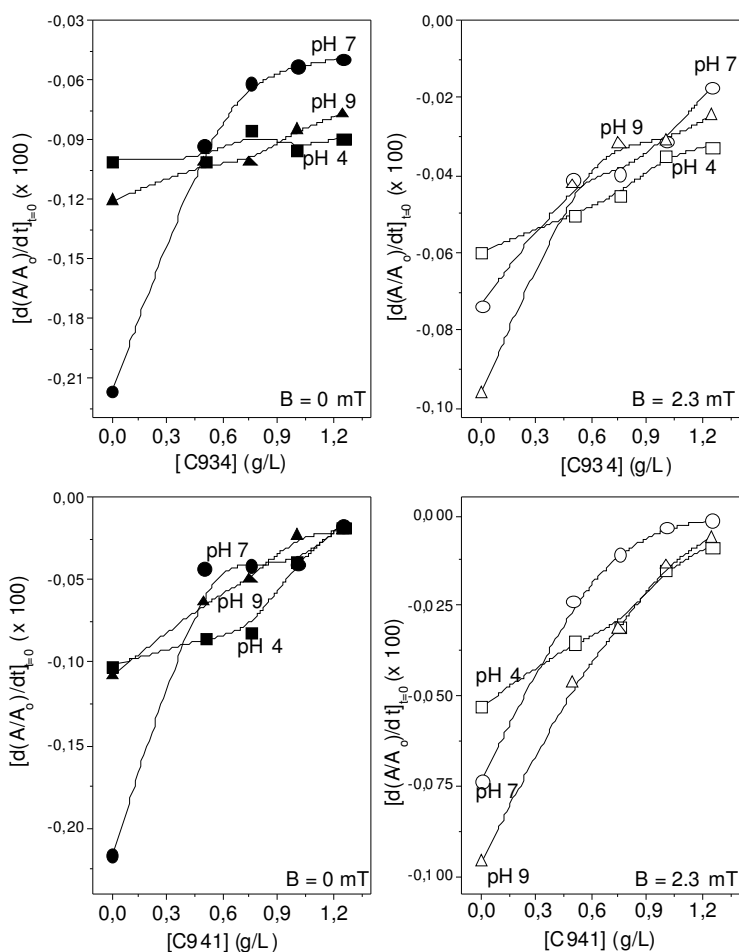


Figure 25. Initial slope of A/A_0-t plots for 0.5 g/L magnetite suspensions as a function of Carbopol 934[®] and Carbopol 941[®] concentration, at the indicated pH values and 10^{-3} M NaNO_3 ionic strength. (a) In absence of magnetic field. (b) Magnetic flux density $B = 2.3$ mT.

Figure 26 illustrates the dependence with the distance between particles of the steric contribution for both polymers. It is clearly observed that the steric contribution it is comparable with the thermal energy, kT . A low concentration of polymer molecules on the magnetite surface (around 190 molecules per particle) was estimated. This result, together with the large size of the polymer molecules used, suggests that any polymer chain maybe anchored to the surface in several points, so once the polymer is adsorbed, the electrostatic repulsion prevents further adsorption

of more polymer molecules. For this reason, the κ_m^{-1} parameter estimated by Ohshima's theory (see Table 1) is almost constant in the whole pH range.

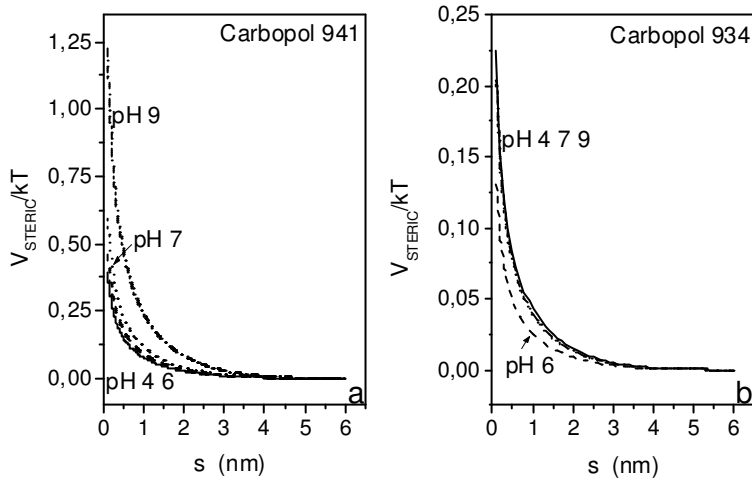


Figure 26. Distance dependence of the steric potential for Carbopol 934[®] and Carbopol 941[®] polymers.

Figure 27 shows the distance dependence of each contribution to the total interaction energy of magnetite particles in the presence of Carbopol 934[®] at 1g/L concentration and pH 7. The attractive Lifshitz-van de Waals interaction is stronger than the other contributions at very short distances between the particles ($s \leq 6$ nm). Figure 27.b shows with detail the behavior of each contribution at short distances. As can be seen, the total interaction energy is attractive, and hence the formation of particles aggregates is favored by the addition of Carbopol 934 at the concentrations indicated.

Figure 28 shows the distance dependence of the total interaction energy of magnetite particles in presence of polymer Carbopol 941[®] at 1 g/L concentration and pH 7. It must be pointed out that the short-distance behavior is controlled by a strongly repulsive (hydrophilic) acid-base interaction. The total interaction energy presents a minimum around 10 nm that will ease the formation of weak flocculi of particles.

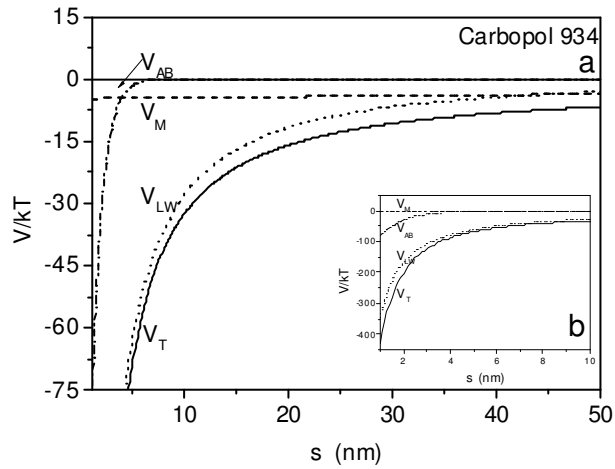


Figure 27. (a) Potential energy of interaction between the magnetite spheres dispersed in water in presence of Carbopol 934[®], as a function of the distance between surfaces, s . V_{AB} , acid- base; V_{LW} , van der Waals; V_M , magnetic; V_T , total energy. (b) Detail of the short distance behavior of the potentials.

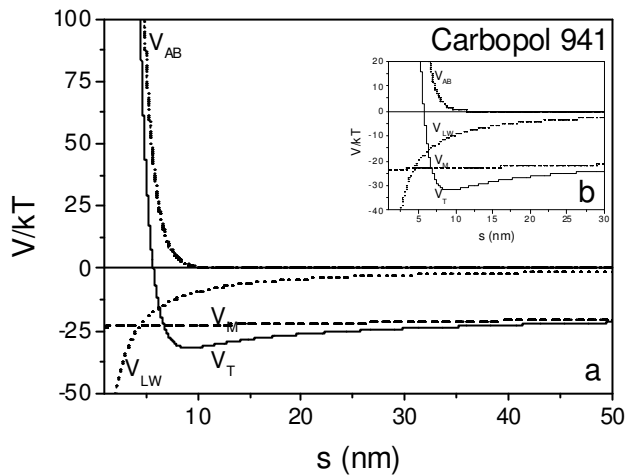


Figure 28. As Figure 27 for Carbopol 941[®].

4.5. Rheology

Finally, we will now investigate the rheological response of the magnetite suspensions in the presence of polyacrylic acid. All the results will be explained in

terms of the interfacial properties and the stability of the suspensions, described in the previous sections. The rheological measurements performed in steady state. With this purpose, a fixed concentration of 2.5 g/L was chosen for Carbopol polymers, the ionic strength was maintain at 10^{-3} M NaNO_3 , and two different pH values were investigated: 7 and 9, in absence and presence of an applied magnetic field. All the measurements were performed in a parallel plate geometry (diameter: 20.007 mm), with a MCR-300 Physica magnetorheometer (Anton Paar) at 25 ° C. The measurements were made using the following steps: (i) before each experiment the suspension was initially sheared at zero field above its yield stress, during 60 s; (ii) this presheared was followed by 120 s of rest period; (iii) the shear stress was measured as a function of the shear rate, with 5s waiting time between each measurement point. The experiments in presence of magnetic field were performed applying the magnetic field at the strength desired after the waiting time of 120 s. Once the experiment was finished, the sample was demagnetized.

4.5.1. Rheology of Magnetite/Carbopol 934[®]

VOLUME FRACTION AND PH EFFECT

Figure 29 shows the shear stress curves as a function of the shear rate for magnetite suspensions, at different volume fractions, with Carbopol 934[®], 10^{-3} M NaNO_3 , for pH 7 and pH 9.

Note that the rheological response strongly depends on pH. As observed, all the samples present yield stress, which is higher the more concentrated the suspensions. Using the procedure suggested by Barnes et al. (1989), we could estimate the yield stress (σ_y) that is plotted in Figure 30 as a function of pH and volume fraction of magnetite. It can be observed that the yield stress is higher at pH 9, probably due to the fact that the ionizable groups of Carbopol at fully charged at this pH, giving rise to a stiffer gel and hence, to suspensions needing a stronger shear to flow.

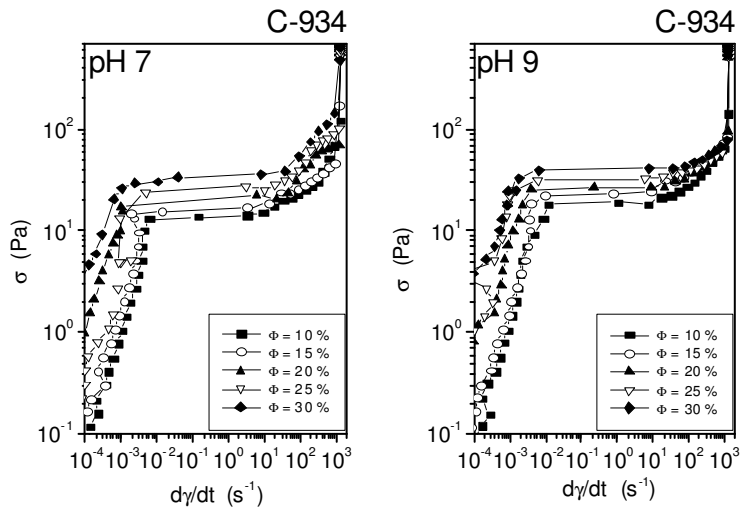


Figure 29. Shear stress as a function of the shear rate for magnetite/Carbopol 934[®] aqueous suspensions 10^{-3} M $NaNO_3$, at different magnetite volume fractions, at (a) pH 7 and (b) pH 9.

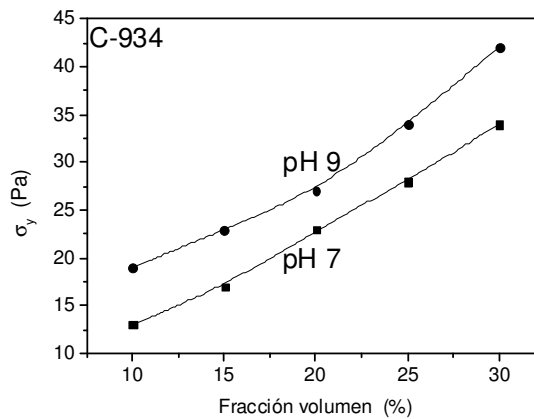


Figure 30. Estimated yield stress values (σ_y) as a function of magnetite volume fraction, for magnetite/Carbopol 934[®] suspensions at pH 7 and pH 9.

MAGNETIC FIELD STRENGTH EFFECT

Similar to the experiments described in the previous section, new rheological measurements were performed in the presence of different magnetic field strengths (85 kA/m to 323 kA/m). The measurement protocol is similar to the one

described before. Figure 31 shows the yield stress dependence on the field strength for magnetite-Carbopol 934[®] suspensions at different volume fractions (10 %-30 %) for pH 7 and pH 9.

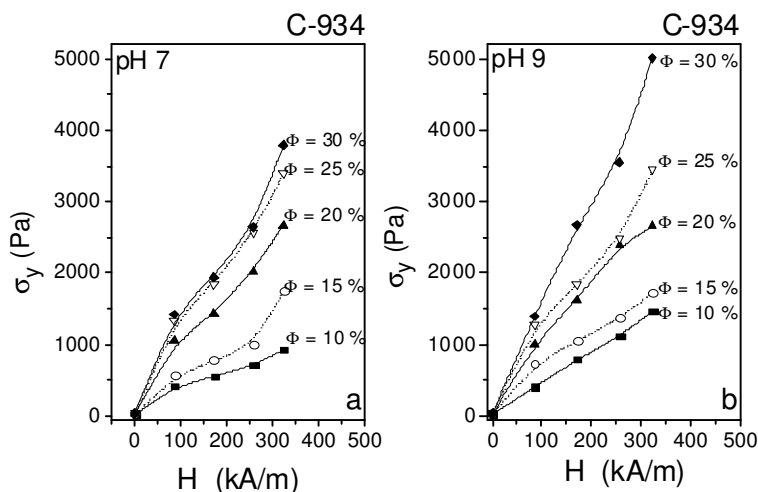


Figure 31. Estimated yield stress (σ_y) as a function of the magnetic field strength for magnetite-Carbopol 934[®] suspensions, at different magnetite volume fractions, 10^{-3} M NaNO_3 at (a) pH 7 and (b) pH 9.

As can be observed, the magnetorheological response clearly increases with the magnetic field strength and with volume fraction. It is also significant the effect of pH: again the estimated yield stress at pH 9 is higher than that obtained at pH 7.

MAGNETORHEOLOGICAL HYSTERESIS

In order to evaluate the stiffness of the field-induced structure we performed the rheological measurements using a loop of field strength ranging from 0 to 323 kA/m and back to 0 kA/m, without demagnetizing the sample in the descending branch from one field to another. Note how in all conditions the yield stress of this branch is higher than the ascending one, an indication of the remanence of the field induced structures. The larger response at pH 9 manifest also in these experiments as the more rigid C 934 gel will contribute to maintaining the structure. Figure 32

shows the yield stress values for magnetite suspensions in the presence of Carbopol 934[®] in up/down ramps.

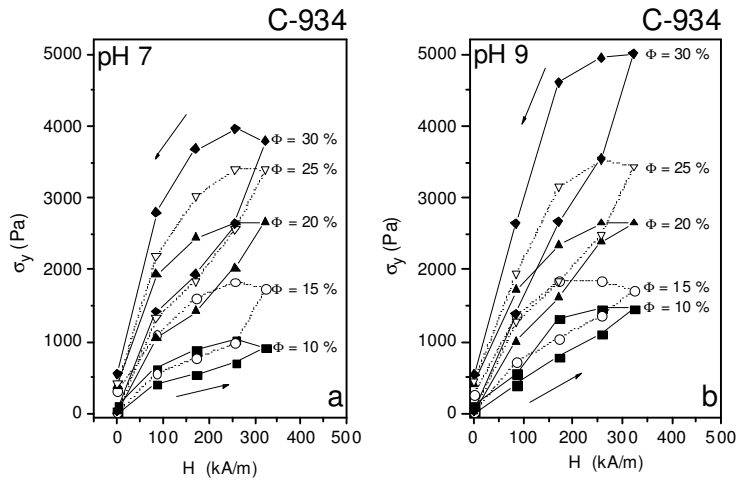


Figure 32. Yield stress values (σ_y) as a function of the magnetic field strength (increasing and decreasing) for magnetite-Carbopol 934[®] suspensions, at the magnetite volume fractions indicated. Ionic strength: 10^{-3} M NaNO_3 . (a) pH 7; (b) pH 9.

4.5.2. Rheological properties of Magnetite/Carbopol 941[®] suspensions

VOLUME FRACTION AND pH EFFECT

Figure 33 shows the shear stress curves as a function of the shear rate for magnetite suspensions, at different volume fractions, with Carbopol 941[®], 10^{-3} M NaNO_3 , at pH 7 and pH 9. The significant effect of both pH and volume fraction on the flow behavior, in particular on the yield stress is clearly observed, and Figure 34 shows a roughly linear increase of σ_y with volume fraction and larger yield stress at pH 7.

MAGNETIC FIELD STRENGTH EFFECT

Figure 34 shows the estimated yield stress values for magnetite/Carbopol 941[®] suspensions in presence of different magnetic field strengths (85 kA/m to 323

kA/m) at different magnetite volume fractions (10 %-30 %) for pH 7 and pH 9. In addition to the expected increasing trends of σ_y with H and Φ , it is worth to mention that the yield stress is higher at pH 7 than at pH 9, contrary to the results obtained with Carbopol 934. This is confirmed when the shape of the magnetorheological hysteresis cycle is obtained as shown in Figure 36. We will return to this point below.

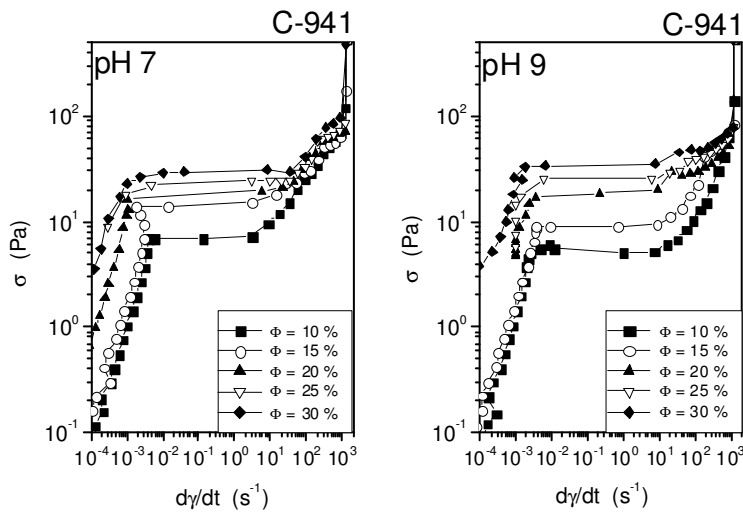


Figure 33. Shear stress as a function of the shear rate for magnetite/Carbopol 934[®] aqueous suspensions 10^{-3} M NaNO_3 , at different magnetite volume fractions, at (a) pH 7 and (b) pH 9.

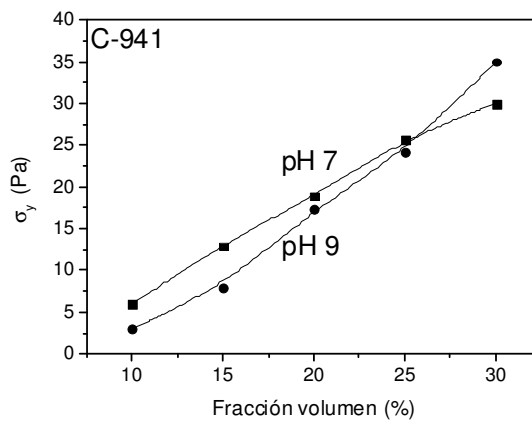


Figure 34. Estimated yield stress values (σ_y) as a function of magnetite volume fraction, for magnetite/Carbopol 934[®] suspensions at pH 7 and pH 9.

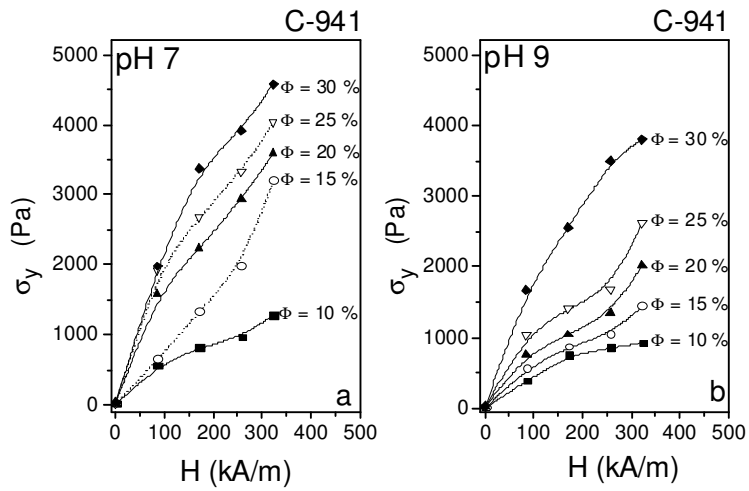


Figure 35. Yield stress values (σ_y) as a function of the magnetic field strength for magnetite-Carbopol 941[®] suspensions, at the magnetite volume fractions indicated. Ionic strength: 10^{-3} M NaNO_3 . (a) pH 7; (b) pH 9.

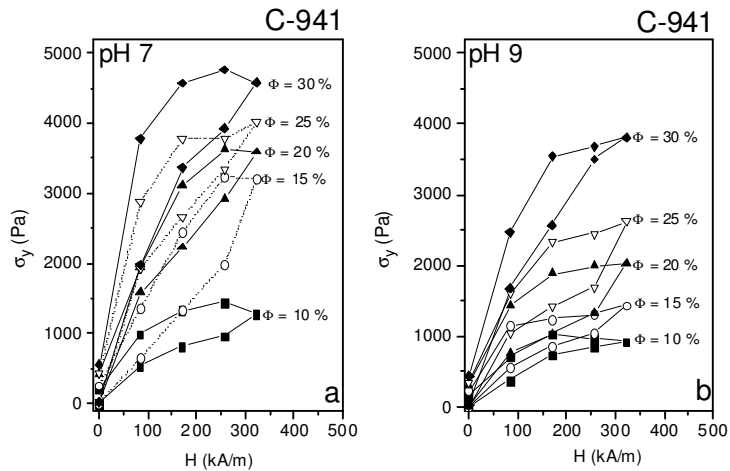


Figure 36. Yield stress values (σ_y) as a function of the magnetic field strength (increasing and decreasing) for magnetite-Carbopol 941[®] suspensions, at the magnetite volume fractions indicated. Ionic strength: 10^{-3} M NaNO_3 . (a) pH 7; (b) pH 9.

DISCUSSION: COMPARISON WITH THE FREE CHAIN MODEL

The free chain model of magnetorheology [Bossis et al., (2002); Martin and Anderson, (1996)] is based on the hypothesis of the formation of a cubic network of chains of particles aligned in the direction of the field. These chains are supposed to deform affinely with the strain. The model predicts the following simple relation between the yield stress and the magnetic field strength:

$$\sigma_y = 2.31\Phi\mu_0 M_S^{1/2} H^{3/2} \quad (21)$$

where M_S is the saturation magnetization of the particles. As observed, the model predicts a linear dependence between the yield stress and the volume fraction, that has been experimentally confirmed for not very concentrated suspensions ($\Phi < 0.2-0.3$) [Kordonsky et al., (1990); Ranking et al., (1999)]. Concerning the exponent of H in eq. 21, a number of authors have found a value close to $3/2$ [Martin and Anderson, (1996); Phulé and Ginder, (1998); Ranking et al., (1999)].

Martin and Anderson (1996) found a simple expression for the post-yield viscosity based on this model. They found:

$$\eta_F = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{5}{2}} Mn^{-1} \propto H^2 \quad (22)$$

where η_F is the *field-specific viscosity*, and Mn is the *Mason number*, relating the strength of the viscous and magnetic forces between the particles:

$$Mn = \frac{8\eta\dot{\gamma}}{\mu_0\mu_f\beta^2 H^2} \quad (23)$$

Eq. 21 has been experimentally confirmed for low Mason numbers [de Gans et al., (1999); Jolly et al., (1996); Martin and Anderson, (1996); Ranking et al., (1998)]

Figure 37 shows the dependence of the static yield stress on magnetite volume fraction and magnetic field strength for Carbopol 934[®] suspensions. Table 2 shows the parameters of the fitting of the data with the potential laws

$\log \sigma_y = n \cdot \log H$ and $\log \sigma_y = m \cdot \log \Phi$. Note that the linear Φ dependence predicted by the chain model is approximately fulfilled, whereas the 3/2 exponent of the H power law is far from our experimental observations.

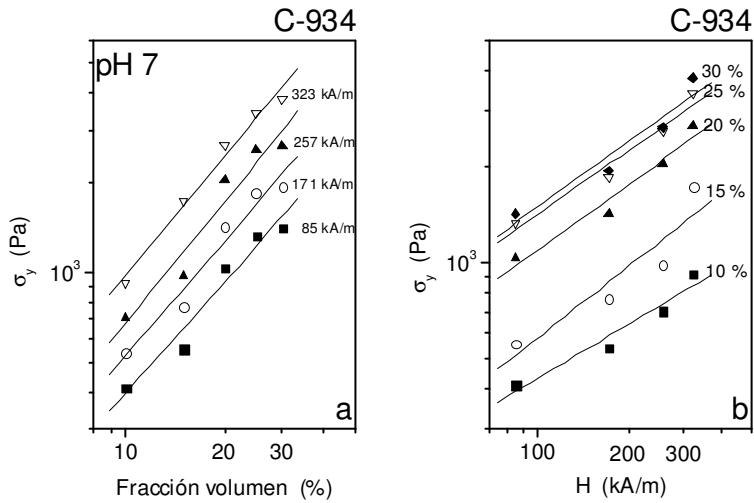


Figure 37. (a) Yield stress values of magnetite/Carbopol 934[®] suspensions as a function of the magnetite volume fraction for different magnetic field strength at pH 7; (b) Yield stress of magnetite/Carbopol 934[®] suspensions as a function of the applied magnetic field for different magnetite volume fractions.

Table 2. n and m values obtained by fitting the equations $\log \sigma_y = n \cdot \log H$ and $\log \sigma_y = m \cdot \log \Phi$ to the experimental data.

H (kA/m)	n		Φ	m	
	pH 7	pH 9		pH 7	pH 9
85	1.23 ± 0.15	1.15 ± 0.08	10	0.57 ± 0.09	0.94 ± 0.05
171	1.27 ± 0.14	1.09 ± 0.11	15	0.75 ± 0.22	0.63 ± 0.06
257	1.34 ± 0.19	1.06 ± 0.15	20	0.68 ± 0.15	0.74 ± 0.04
323	1.32 ± 0.15	1.12 ± 0.16	25	0.68 ± 0.09	0.71 ± 0.15
-	-	-	30	0.69 ± 0.13	0.92 ± 0.05

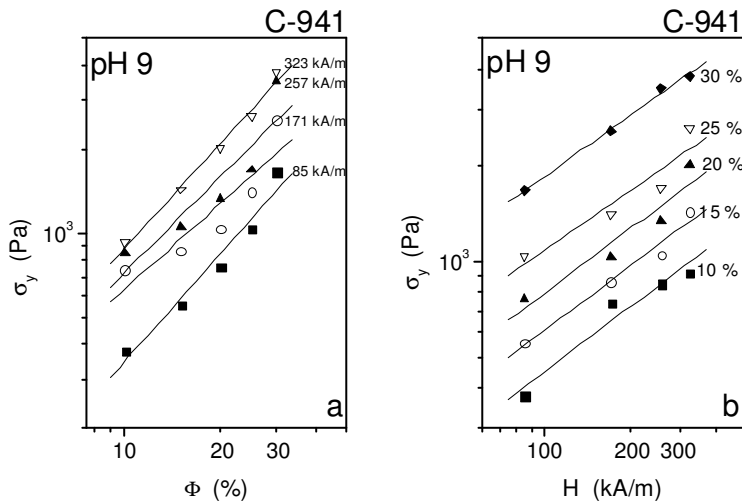


Figure 38. (a) Yield stress values of magnetite/Carbopol 941[®] suspensions as a function of magnetite volume fraction, at pH 7, for different magnetic field strength; (b) Yield stress of magnetite/Carbopol 934[®] suspensions as a function of the applied magnetic field for different magnetite volume fractions.

Table 3. n and m values obtained by fitting the equations $\log\sigma_y = n\log H$ and $\log\sigma_y = m\log\Phi$ to the experimental data.

n			m		
H (kA/m)	pH 7	pH 9	Φ	pH 7	pH 9
85	1.35 ± 0.27	1.30 ± 0.15	10	0.59 ± 0.07	0.67 ± 0.10
171	1.30 ± 0.07	1.01 ± 0.30	15	1.15 ± 0.10	0.66 ± 0.06
257	1.26 ± 0.14	1.10 ± 0.30	20	0.60 ± 0.05	0.67 ± 0.15
323	1.10 ± 0.24	1.25 ± 0.10	25	0.55 ± 0.05	0.62 ± 0.15
-	-	-	30	0.60 ± 0.05	0.63 ± 0.05

Similar results are obtained for suspensions prepared in presence of Carbopol 941[®], as shown in Figure 38 and Table 3.

From the comparison between the MR behaviours of suspensions prepared with Carbopol 934[®] and Carbopol 941[®], the following conclusions can be reached:

1. The least-squares fitting of $\sigma_y - H$ and $\sigma_y - \Phi$ to potential laws demonstrates that for both polymers and whatever the field strength or pH, a linear dependence between yield stress and volume fraction is experimentally obtained, in accordance with the chain model. On the contrary, the $H^{3/2}$ dependence is not found in any case: apparently, the magnetic field is not as effective in structuring the suspension as deduced from the chain theory. The reason is likely that the model does not include either non-magnetic interactions between particles or, the gel structure of the Carbopol solutions.
2. In spite of the similitude of the results found on both polymers, there are differences that must be pointed out and that deal with way in which pH affect the MR response. One can say that the results of changing pH from 7 to 9 are opposite in each polymer: the yield stress is maximum at pH 9 with Carbopol 934[®] and at pH 7 with Carbopol 941[®]. The former result must be related with the hydrophobic nature of Carbopol 934[®], that promotes attraction between particles, and that at pH 9, when the chains are most highly charged, may provoke bridging flocculation, thus contributing to the increase of σ_y at that pH. In the case of Carbopol 941[®], its hydrophilicity and smaller molecular size, will not favour bridging. Hence, changing pH from 7 to 9, will mainly contribute an increased the electrosteric repulsion that will reduce the average aggregate size, and hence the yield stress.

Let us finally mention that for the same conditions (field strength, volume fraction, pH) σ_y tends to be larger in presence of Carbopol 934[®], this confirms that the additional mechanism of hydrophobic attractions favours the structure formation by aggregation, facilitating the action of the field.

5. Bimodal FMR.

Three series were prepared for this study (Table 5.1), considering two cases: one in which the total volume fraction of solids is fixed at 5 % and 10 %, and another where we keep the volume fraction of large particles constant (10 %) and increase the volume fraction of the small ones (0.5-7 %). In all the three series of experiments, the pH was adjusted to 4.

5.1. Magnetic characterization of the suspensions

5.1.1. Total volume fraction of solids fixed

MAGNETIZATION CURVES

Figure 39 shows the hysteresis loops corresponding to the samples of the series I. The magnetization is plotted as a function of the magnetic field. Note that the saturation magnetization increases as the concentration of nanometre magnetite particles increases.

Table 4. Composition (concentration in volume fraction of micrometer (Φ_g) and nanometre (Φ_p) magnetite particles) of the suspensions analyzed, and identification codes.

	SERIES I (Φ_{TOTAL} : 5 %)					SERIES II (Φ_{TOTAL} : 10 %)				
SAMPLE	I.1	I.2	I.3	I.4	I.5	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5
Φ_m (%)	1	2	2.5	3	4	2	4	5	6	8
Φ_n (%)	4	3	2.5	2	1	8	6	5	4	2

SERIES III						
SAMPLE	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Φ_m (%)	0.5	1	2	3	5	7
Φ_n (%)	10	10	10	10	10	10

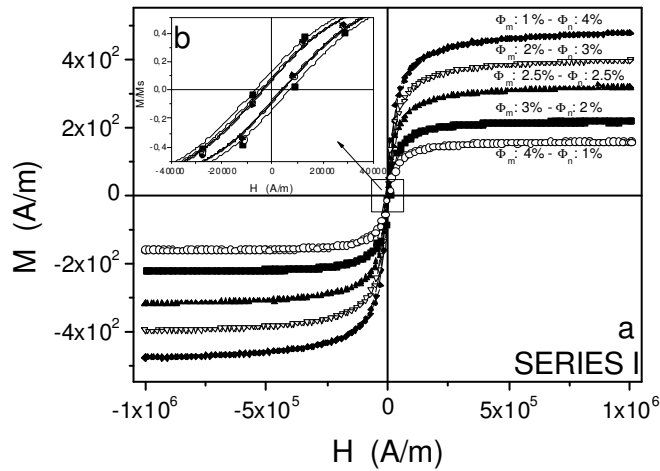


Figure 39. (a) Hysteresis loops for the samples of the series I (see Table 4) with different micronmeter (Φ_m) and nanometre (Φ_n) magnetite concentrations. The samples contain 5% total volume fraction of solids. b. Detail of the curves normalized to the saturation magnetization.

These results can be explained in terms of the heteroaggregation between the nanometre and micrometer magnetite particles: taking into account that the small particles can orient in the magnetic field direction, it is likely that the unit volume of the bimodal suspensions has a larger magnetic moment than an equal volume of large particles. On the other hand it can be observed that the hysteresis cycles get narrowed when the concentration of micrometer particles is increased, a consequence of the fact that the domains forming part of the large particles can more easily orient in the direction of easy magnetization at weak magnetic fields. Increasing the total volume fraction of magnetizable particles, (series II), the results are similar.

INITIAL SUSCEPTIBILITY

Figure 40 shows the dependence of the initial susceptibility with the volume fraction of small particles for the series I and II. It can be observed that increasing the volume fraction of nanometre particles gives rise to an increase in susceptibility, a reasonable result if we take into account that it is easier for single domain particles to orient their magnetic moment parallel to the field, as both the orientation of the

domain magnetization and the rotation of the whole particle in the dispersion medium favour the overall orientation of magnetic moments parallel to the field.

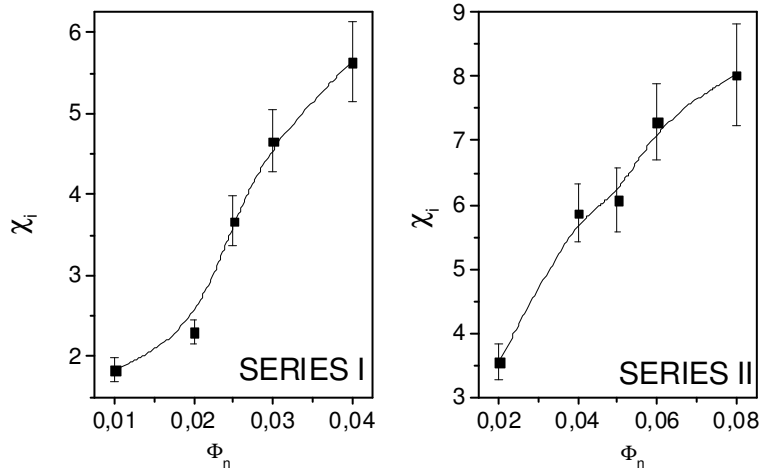


Figure 40. Initial susceptibility values plotted as a function of nanometre magnetite concentration, Φ_p , for series I and II.

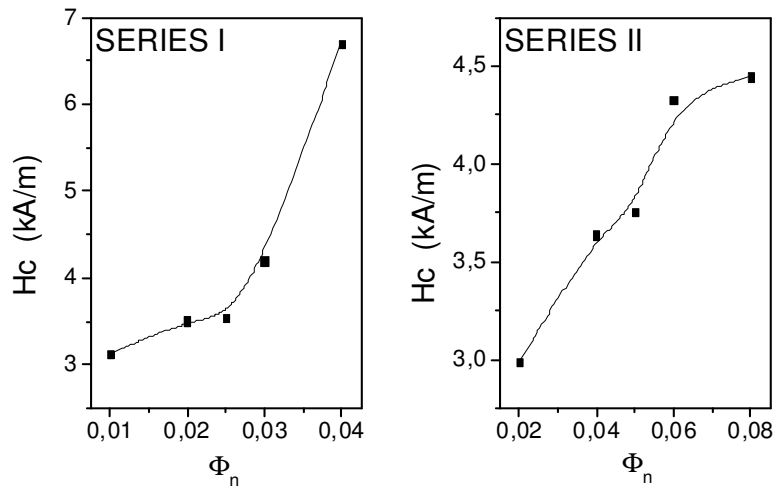


Figure 41. Coercivity values plotted as a function of the nanometre magnetite particle concentration for series I y II.

COERCIVITY

The Figure 41 shows the variation of the coercivity with the volume fraction of nanometric particles in the suspension. For both series, as the nanometric particles concentration increases, higher values of coercive field are obtained. The fact that the single magnetic domain of the small particles is magnetized to saturation provokes that high fields, which will depend on the anisotropy energy and the shape of the particles [Kittel, (1993)], will be needed to change the orientation of the magnetic moment (or the whole particle), for this reason a larger coercivity will be found for larger nanometre particle concentration.

5.1.2. Volume fraction of large particles constant

In this section, the total volume fraction of micron-sized magnetic particles is fixed at 10%, and the nanometre magnetite concentration is varied from 0.5 % to 7 %. All the samples were prepared by adding the micrometer magnetite particles to the small magnetite suspensions. Figure 42 shows the hysteresis loops of series III suspensions. Clearly, the consequence of the addition of nanometre magnetite particles is an important increase in the saturation magnetization. It is also significant the fact that for volume fraction of ferrofluids above 5 %, the magnetization curves tends to collapse. It is possible that once the larger particles have been covered by the small ones at a sufficient degree, the heteroaggregation will be less likely and the magnetization will not further increase. This is confirmed by the initial susceptibility data plotted in Figure 43. Note, however, that similar to series I and II the increase in ferrofluids concentration systematically yields larger coercivity (Figure 44) as a consequence of the larger coercivity of single domain particles referred to above.

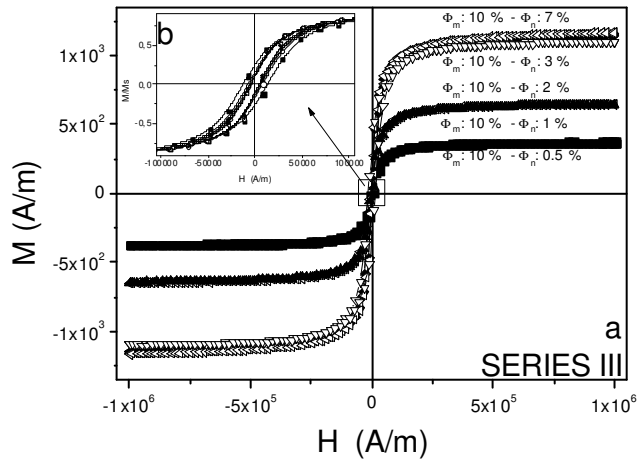


Figure 42. (a) Hysteresis loops for series III suspensions. (b) The insert shows the curves normalized to the saturation magnetization.

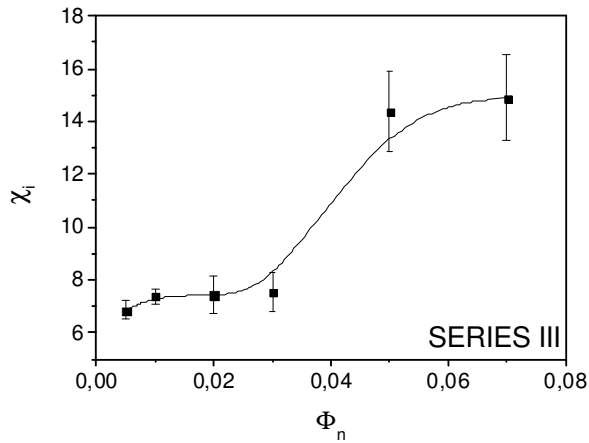


Figure 43. Initial susceptibility values, χ_i , plotted as a function of the nanometre magnetite particles concentration.

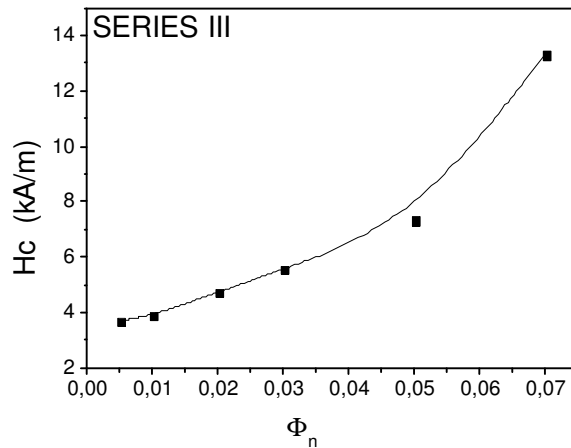


Figure 44. Coercivity values plotted as a function of nanometre magnetite particle concentration.

5.2. Stability of the bimodal suspensions

5.2.1. Total volume fraction of solids fixed

Optical methods cannot be used to investigate the stability of concentrated systems due to their high optical absorbance in the visible. Therefore we used the induction method, based on the determination of the resonance frequency of an LC circuit, in which a coil is placed around the sample tube at a certain distance below the surface. The observed frequency variations will depend on the aggregation state of the suspensions or the sedimentation of the sample at the coil position. Figure 45 shows the time dependence of the relative resonance frequency, f_r (eq. 3.4) for series I suspensions with a coil placed 10 mm from the liquid free surface.

Note that this method allows to distinguish the way in which the different 5 % volume fraction suspensions sediment. As can be observed, higher nanometre concentration suspensions need longer times to sediment, suggesting the possible formation of some kind of structures that avoid the sedimentation of the micron-sized particles. We will return to this point later.

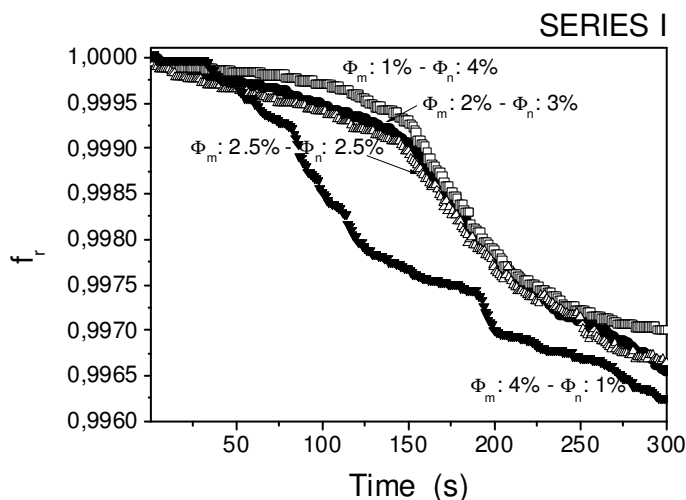


Figure 45. Relative frequency plotted as a function of time for the suspensions of the series I.

It is also very illustrative (and has also been less studied) the behavior of the suspensions after long settling times. Figure 46 shows the height of the sediments for series I samples after 24 hours. It is especially significant that the height of the sediment increases with the amount of nanometre particles. This unexpected result suggests that small particles aggregate on large ones and are driven with them in the settling process. In addition, the “shell” of nanometre magnetite will avoid the approach of the large particles to distances where interfacial interactions are important. As a consequence, open (high volume) aggregates will be formed, with consequently large sediment volumes. We found experimentally that this heteroaggregation provokes a significant reduction of the concentration of nanometre-sized in the supernatant.

Recently, Klokkenburg et al., (2006) have studied a group of phenomena that can also contribute to explain our results, and are related to the existence of magnetic remanence in the nanometre magnetite particles. These authors have experimentally demonstrated the association (in absence on an external applied magnetic field) of colloids with a permanent magnetic moment aggregating in chain-

like structures. These structures can join to the micron-sized particles, or stay in the dispersion medium, interfering in both cases the aggregation and sedimentation of the MR fluid.

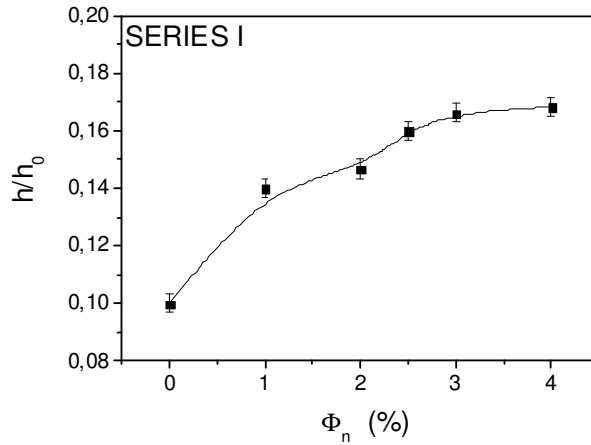


Figure 46. Sediment height after 24 h of the preparation of suspensions of series I, plotted as a function of the nanometre magnetite concentration.

These effects are magnified when the total solids concentration is increased (series II). Figure 47 shows the clear stabilizing effect of the nanometre particles, and in fact sample SII-5 (see Table 4) was completely stable during the whole measuring time. The stability is also high for suspensions with 6 % volume fraction concentration of small particles. However, this tendency is not maintained for more diluted samples, as the amount of larger particles (faster settling), and the protective effect of small ones affect the overall sedimentation in a rather complex fashion.

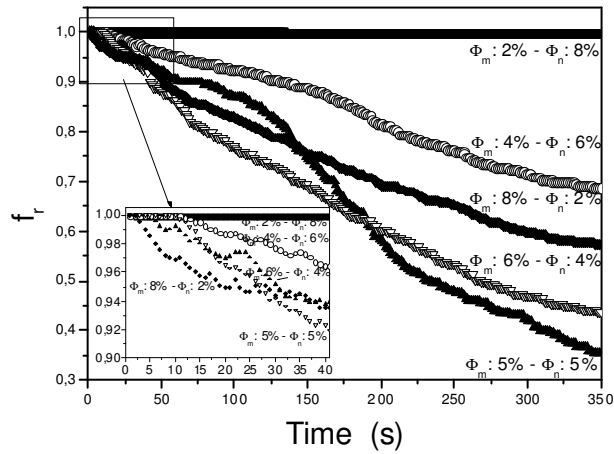


Figure 47. Relative frequency plotted as a function of time for the suspensions of series II. Total volume fraction of solids: 10 %.

5.2.2. Total volume fraction of large particles constant

Finally, Figure 48 shows the frequency-time dependence for the series III, in which we keep the volume fraction of micron-sized particles constant at 10 % and increase the volume fraction of the small ones from 0.5 % to 7 %. It is clear that the stability of the large magnetite suspension increases with the nanometre magnetite concentration, so that when this reaches a value close to 7 %, an optimum stabilization is obtained for our experimental conditions.

As in the previous series, we followed the long time-sedimentation by taking pictures of the suspensions. Figure 49 shows how the sediment height increases with the amount of small magnetite.

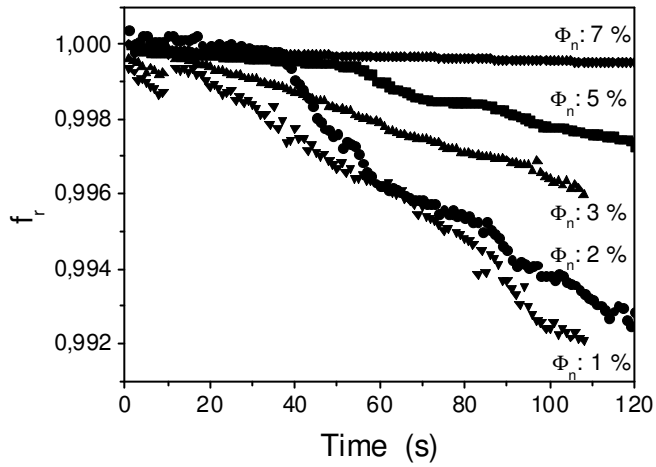


Figure 48. As Fig. 47 for series III.

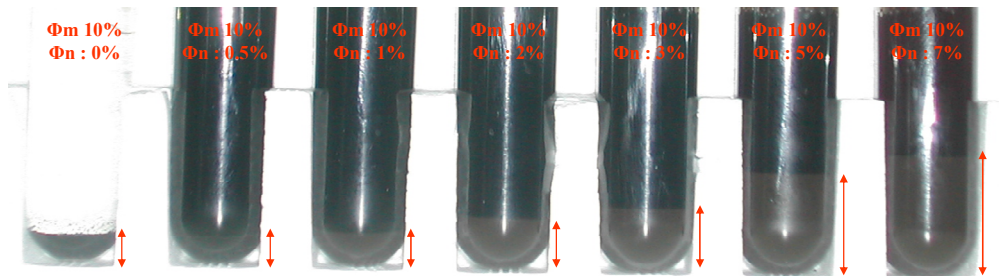


Figure 49. Pictures of the samples of series III after 24 h sedimentation.

5.3. Magnetorheology of bimodal suspensions.

5.3.1. No field applied.

Considering the important effect that, as shown before, the addition of small magnetite particles has on the overall stability of our FMR it appeared most important to check whether similar influences were found in the (magneto)rheology of the bimodal suspensions. It can be expected that the magnetic attraction between the large particles will form complex chain-like structures, reinforced by the nanometer particles. Blair y Patey (1998) have studied by computer simulation the effect of the addition of small particles on the chain-like structures formed by the

large particles, showing that the Brownian motion of the former particles can affect the generated structures. Additionally, Wang y Holm (2003), also by numeric simulation, have demonstrated that small particles can join the chain structures due to dipolar interactions. The combination can take place in two ways: at the end of the chain, or perpendicularly to the axis of the chain.

In any case, the presence of nanometre particles is so important to keep the colloidal stability, that in their absence, it is impossible to perform reproducible rheological measurements. Once the stability is ensured during the measuring time, it will be possible that mixed chains provoke a significant field-induced yield stress.

To begin with, we will show the results obtained in the absence of applied magnetic field. Figure 50, the shear stress is plotted as a function of shear rate for 5 % and 10 % volume fraction bimodal suspensions (series I and II). Note how all the samples present a higher yield stress the higher the nanometre magnetite concentration, consequence of the formation of large and small particles heteroaggregates.

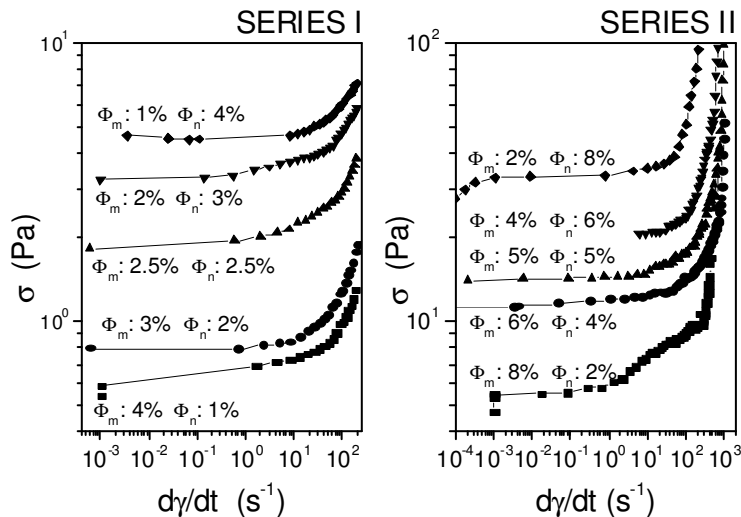


Figure 50. Shear stress plotted as a function of the shear rate for series I and II.

The same experiments were performed for the samples of series III. These results confirm the previous ones: although the increase in yield stress may in this case be due to the larger total volume fraction of solids, the above cited mechanism of mixed chains of particles must be also kept in mind. Note for example how the suspension with 10 % micron-sized magnetite and 7 % nanometre particles (total volume fraction: 17 %) in Figure 51 present a smaller yield stress than the sample of 2 % micrometer magnetite and 8 % nanometre magnetite (series II, Figure 50) (total volume fraction: 10 %).

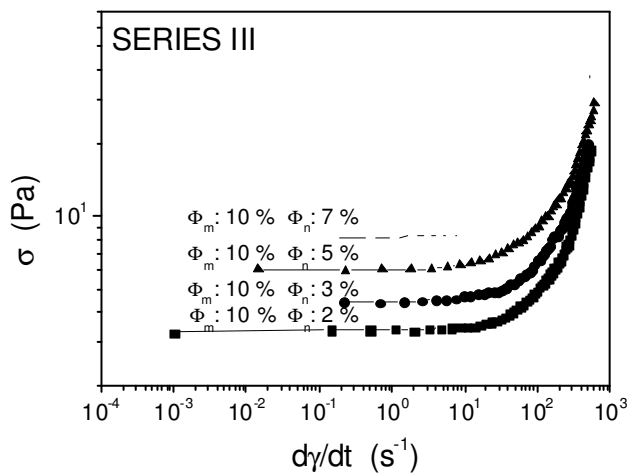


Figure 51. As Fig 50 for series III.

5.3.2. Effect of magnetic field strength.

Of the important effect that the magnetic field has on the rheological behaviour of our bimodal suspensions, can be observed in Figure 52, corresponding to the samples coded SI-4 and SII-5 (see Table 4). These figures demonstrate the important increment of the yield stress upon the application of the magnetic field.

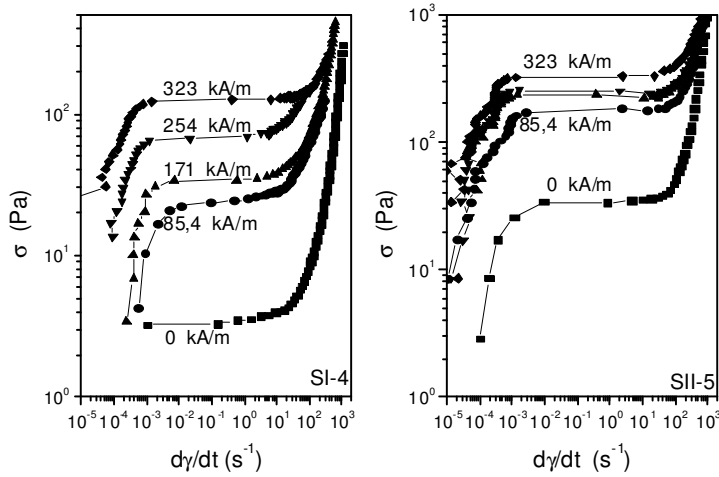


Figura 52. Shear stress as a function of shear rate at different magnetic field strengths for the aqueous suspensions coded as SI-4 and SII-5 (see Table 4).

A detailed analysis of the effect of H and composition on the yield stress is performed in Figure 53 and Table 5. This data show that the exponent n is close to zero for samples SI-1 and S1-2, one can say that there is no MR effect in these suspensions (in fact, measurements were extremely difficult because of their tendency to sediment). In the remaining cases, n takes values between 1 and 2 (average value 1.40 ± 0.05).

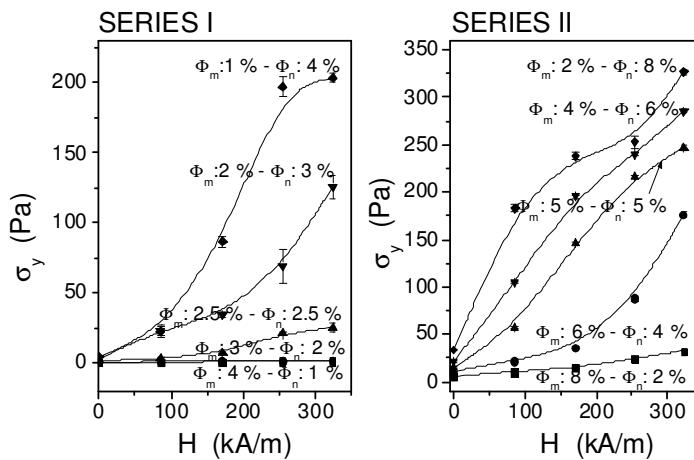


Figura 53. Yield stress values plotted as a function of the magnetic field strength and suspension composition for series I and II.

Table 5. a and n values obtained by fitting the equation $\sigma_y = aH^n$ to the experimental data plotted in Figure 53.

SERIES I			SERIES II		
SAMPLE	a	n	SAMPLE	a	n
SI-1	0.04 ± 0.08	0.06 ± 0.03	SII-1	0.097 ± 0.091	1.01 ± 0.28
SI-2	0.06 ± 0.13	0.06 ± 0.04	SII-2	0.001 ± 0.001	1.80 ± 0.38
SI-3	0.01 ± 0.01	1.63 ± 0.38	SII-3	0.29 ± 0.14	1.20 ± 0.08
SI-4	0.020 ± 0.001	1.91 ± 0.43	SII-4	0.063 ± 0.038	1.22 ± 0.55
SI-5	0.020 ± 0.008	1.32 ± 0.37	SII-5	0.80 ± 0.48	1.10 ± 0.18

Similar results were obtained with the data corresponding to series III, shown in Figure 54 and Table 6.

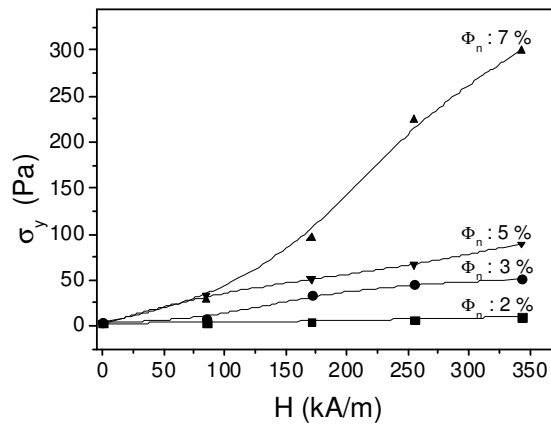


Figure 54. As Figure 53, for series III.

Table 6. As Table 5, for series III.

SERIES III		
SAMPLE	a	n
SIII-1	0.07 ± 0.09	0.83 ± 0.33
SIII-2	0.22 ± 0.32	0.94 ± 0.24
SIII-3	0.05 ± 0.04	1.5 ± 0.2
SIII-4	0.70 ± 0.07	1.2 ± 0.5

The MR response can also be analysed using the viscosity values (Eq. 22). As an example, in Figure 55 the viscosity is plotted as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$, and of the ratio $\dot{\gamma}/H^2$ (proportional to the Mason number) for the suspension SI-3. The fact that all data in part (b) of the figure collapse into a single master curve is a good indication that, in agreement to the chain model, the viscosity of these bimodal suspensions depends on Mn^{-1} (the slope of data in Figure 55.(b) is -0.93 ± 0.05). The same behavior is found for the rest of the suspensions, except for the already mentioned SI-1 and SI-2. These results indicate that, once the stability of the suspensions is guaranteed, the magnetic interaction prevails over the rest of interactions that take place in this kind of suspensions. According to this, we can conclude that the chain model reproduce noteworthy well the behavior of these systems in the presence of a magnetic field.

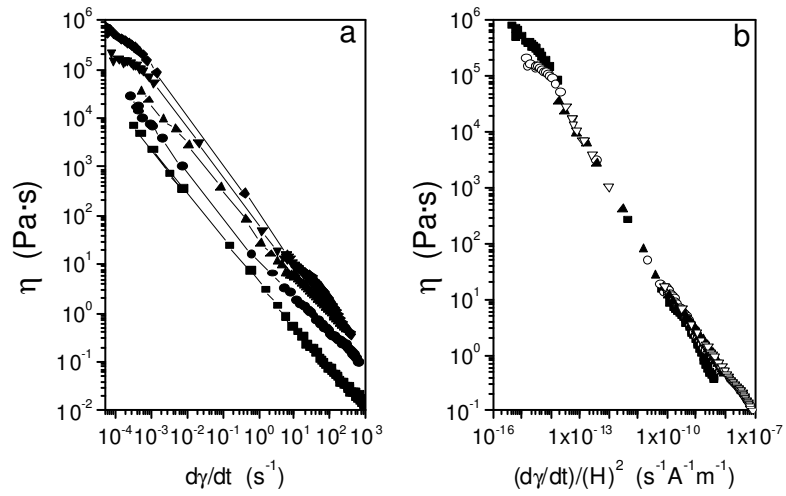


Figure 54. (a) Viscosity vs. shear rate for SI-3 suspension, para distintos campos magnéticos: (\blacksquare) 0 A/m, (\bullet) 85.7 kA/m, (\blacktriangle) 171 kA/m, (\blacktriangledown) 254 kA/m, (\blacklozenge) 323 kA/m. (b) Representación de los datos de a) en función del cociente $\dot{\gamma}/H^2$ (proporcional al número de Mason).

Summary.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONS

Los objetivos esenciales de este trabajo han sido la formulación de fluidos magnetorreológicos de base acuosa, el análisis y control de su estabilidad coloidal, y la determinación de su respuesta magnetorreológica, intentando encontrar una combinación óptima de estabilidad frente a sedimentación y agregación y, al mismo tiempo, respuesta suficiente al campo magnético. Se han utilizado partículas esféricas de magnetita como base de los fluidos magnetorreológicos y se ha investigado cómo afectan a su estabilidad y respuesta la adición de nanopartículas de sílice, de polímeros del ácido acrílico y de nanopartículas de magnetita. Como resultados fundamentales de esta investigación se pueden enunciar las siguientes conclusiones:

The main aims of this work were the formulation of aqueous magnetorheological fluids, as well as the analysis and control of their colloidal stability, and the determination of their MR response, trying to find an optimal combination of stability against sedimentation and aggregation, and significant response in the action of magnetic field. We used spherical magnetite particles as basis of these FMR's, and we have investigated the effect of the addition of silica nanoparticles, acrylic acid polymers and magnetite nanoparticles. The main results of these investigations can be summarized in the following conclusions:

A. Sobre los fluidos magnetita-sílice

A. Magnetite-silica systems

1. La determinación del potencial zeta de las partículas de sílice y magnetita ha mostrado que para pH inferior a 6-7 se favorece la atracción electrostática entre ambos tipos de partículas.

The determination of the zeta potential of silica and magnetite particles has shown that the electrostatic attraction between both kinds of particles is favoured for pH below 6-7.

2. Se han determinado las componentes (van der Waals, donante de electrones, y aceptor de electrones) de la energía libre superficial de las partículas de magnetita y sílice. Ambos sólidos han resultado ser monopulares y donantes de electrones, y en consecuencia la interacción ácido-base (hidrofóbica-hidrofílica) es repulsiva en todos los casos. Estas mismas determinaciones de energía libre han permitido estimar la intensidad de la interacción van der Waals, atractiva para cualquier combinación de partículas.

We have determined the components (van der Waals, electrón-donor, electrón aceptor) of the surface free energy on magnetite and silica particles. Both solids resulted to be monopolar and electrón-donor, this giving rise to a repulsive acid-base interaction. The same free energy determinations have allowed us to estimate the strength of the always attractive van der Waals interactions.

3. Se ha evaluado experimentalmente la estabilidad de suspensiones diluidas de magnetita determinando la absorbancia óptica en función del tiempo. Los resultados indican que la estabilidad es mínima (máxima velocidad de sedimentación) en las proximidades del punto isoeléctrico de las partículas, como consecuencia de la inexistencia de repulsión electrostática en tales condiciones.

The stability of the suspensions was experimentally determined based on optical absorbance measurements as a function of time. The results indicate that the stability is minimum (sedimentation velocity is maximum) in the vicinity of isoelectric point of magnetite, because of the absence of electrostatic repulsion in such conditions.

4. La aplicación de un campo magnético vertical induce una disminución en la velocidad de variación de la absorbancia, lo que sugiere la formación de estructuras de partículas agregadas en la dirección del campo magnético.

Estas estructuras de cadenas o columnas ocupan todo el volumen de la suspensión y permanecen estables mientras el campo está aplicado.

The application of a vertical magnetic field provokes a decrease in the rate of change of absorbance with time, suggesting the formation of structures of particles aggregated in the direction of the field, and occupying the whole volume of the suspension. These structures remain stable as long as the field is applied.

5. La adición de nanopartículas de sílice (Aerosil 300) a las suspensiones de magnetita produce igualmente una disminución en la velocidad de sedimentación, tanto más significativa, cuanto mayor sea la concentración de sílice. El efecto del pH en este caso es igualmente significativo: cerca del punto isoeléctrico de la magnetita, los homoagregados de esta provocan una velocidad de sedimentación máxima; a pH 3 y pH 9 se observa mayor estabilidad, pero en los experimentos se detecta la formación de heteroagregados magnetita-sílice en el primero de los casos.

The addition of silica nanoparticles (Aerosil 300) to magnetite suspensions gives rise to a decrease in the sedimentation velocity, more significant the higher silica concentration. The effect of pH is equally noticeable: in the vicinity of isoelectric point of magnetite, its homoaggregates provoke a maximum settling velocity; at pH 3 and pH 9, a greater stability is observed, but the experiments allow detecting the formation of magnetite silica heteroaggregates at pH 3.

6. La acción del campo magnético sobre las suspensiones magnetita-sílice, produce de nuevo grandes agregados orientados de magnetita, minimizándose las diferencias debidas a cambios de pH o de concentración de sílice.

The action of a magnetic field of these magnetite silica suspensions provoke again the formation of large oriented aggregates of magnetite, with negligible differences due to pH or silica concentration changes.

7. La caracterización reológica de los sistemas ha demostrado que a pH neutro y con bajas concentraciones de sílice la agregación entre partículas de magnetita produce un comportamiento plástico de las suspensiones con esfuerzo umbral bien determinado. Si se aumenta la concentración de nanopartículas de sílice, se disminuye la homoagregación y las suspensiones se comportan casi como newtonianas. Si a estos sistemas se les aplica campo magnético, sólo se observa respuesta magnetorreológica con baja concentración de sílice y pH neutro, es decir, cuando se favorece la atracción entre partículas de magnetita.

The rheological characterization of the systems has demonstrated that at neutral pH, and low silica concentration magnetite aggregation manifest the plastic behaviour with well defined yield stress. If silica nanoparticles concentration is increased homoaggregation is hindered, and the suspensions behave as a Newtonian fluids. These systems only display Magnetorheological response at neutral pH and low silica concentration, that is, when magnetite-magnetite interaction is favoured.

8. Los ensayos de oscilometría llevados a cabo han demostrado que las suspensiones magnetita-sílice en medio acuoso muestran un comportamiento más elástico que viscoso, con un módulo elástico más elevado a pH 7 (homoagregación de magnetita) y pH 3 (heteroagregación). La estructuración inducida por el campo se manifiesta por un incremento del módulo elástico.

The oscillometric measurements have demonstrated that magnetite-silica suspensions are more elastic than viscous, with higher elastic modulus at pH 7 (magnetite-magnetite homoaggregation) and pH 3 (magnetite-silica

heteroaggregation). Field induced structures manifest in increased elastic moduli.

9. Con objeto de precisar más los mecanismos de estabilización, se hicieron experimentos en medio no acuoso (ciclohexano) con los mismos sistemas. La diferencia esencial en este caso es la formación de un gel de sílice sobre todo a las mayores concentraciones ensayadas. Ello se manifiesta en un elevado esfuerzo umbral, y en un módulo elástico sensiblemente mayor que el módulo viscoso.

With the aim of performing a more precise evaluation of the stabilization mechanism, we carried out experiments in non-aqueous media (cyclohexane) with the same systems. The essential difference with the aqueous suspensions is the formation of a silica gel, mainly at the highest concentrations used. As a consequence both the yield stress and the elastic modulus are considerably elevated.

B. FMR magnetita-ácidos poliacrílicos

B. FMR magnetite acrylic acid polymers

1. Se seleccionaron estos polímeros (de nombre comercial Carbopol[®]) por su gran poder espesante y por el hecho de que pueden adquirir carga eléctrica en un amplio intervalo de pH (son polielectrolitos).

These polymers commercially known as Carbopol), where selected because of their very well know thickening effect and because they can acquire electric charge in a Wide pH interval (polyelectrolytes).

2. Con objeto de estimar las características de la adsorción de Carbopol sobre magnetita, se realizaron medidas de movilidad electroforética de partículas precontactadas con disoluciones de polímero en función de la concentración de electrolito indiferente. Los resultados se analizaron utilizando la teoría de

Ohshima de “soft particles”. Se pudo encontrar en todos los casos un muy buen acuerdo teoría-experimento, encontrándose valores razonables de los parámetros de adsorción. En particular, los datos indican que la densidad de adsorción, está en torno a 10^{14} moléculas/m², o 190 moléculas por partícula. Por ello, la repulsión estérica entre partículas de magnetita en presencia de Carbopol será pequeña.

With the aim of estimating the adsorption characteristics of Carbopol on magnetite, we measured the electrophoretic mobility of particles precontacted with polymers solutions as a function of the concentration in different electrolyte. The results were analyzed using Ohshima's theory of the electrokinetic of soft particles. In all cases we found a very good agreement between theory and experiments and reasonable values of the adsorption parameters were found, in particular an adsorption density around 10^{14} molecule/m², or 190 molecules per particle, was estimated. Hence the steric repulsion between magnetite particles in the presence of Carbopol would be very low.

3. Es fundamental el papel jugado por las interacciones ácido-base en estos sistemas: así, hay una clara diferencia entre el C941 que produce repulsión hidrofílica, y el C934 que da lugar a atracción hidrofóbica.

The role played by the acid-base interaction in these systems is essential: there is a clear difference in the behaviours found with C941, that produces hydrophilic repulsion, and C934, that gives rise to hydrophobic attraction.

4. La determinación óptica de la velocidad de sedimentación demostró que para ambos polímeros dicha velocidad decrece al aumentar su concentración, debido sobre todo a la viscosidad que el polímero libre confiere al medio de dispersión. No obstante, la repulsión hidrofílica inducida por C-941 se manifiesta en una mayor estabilidad frente a sedimentación.

Optical methods demonstrated that the sedimentation velocity of magnetite decreases with the concentration of either polymer, mainly due to the larger viscosity due to free polymer in the medium. Nevertheless, the hydrophilic repulsion induced by C-941 manifests in a greater stability against sedimentation.

5. En todos los casos la aplicación de un campo magnético reduce aún más la velocidad de sedimentación, lo que sugiere que la adición de estos polímeros no anula la respuesta magnetorreológica. En efecto, el análisis reológico de los sistemas magnetita-Carbopol demostró la existencia de esfuerzos umbrales crecientes con el campo y con la fracción de volumen, con importante histéresis debido a la rigidez de las estructuras inducidas por el campo.

In all cases, the application of a magnetic field reduces even more the sedimentation velocity, this suggesting that the addition of the polymers does not prevent the Magnetorheological response. In fact, the rheology of magnetite-Carbopol systems demonstrated the existence of yield stress that increases with both the field and the volume fraction, with significant magnetic hysteresis due to the rigidity of the field-induced structures.

6. También en este caso aparecen diferencias entre C934 y C941 asociadas a su distinta naturaleza hidrofóbica-hidrofílica. En particular los esfuerzos umbrales en presencia de C934 suelen ser mayores que con C941, debido al mecanismo adicional de atracción hidrofóbica en el primer caso.

Also in this case there are important differences between C934 and C941, associated to their different hydrophilic/hydrophobic nature, in particular, the yield stress is larger in the presence of the former polymer, as expected from the hydrophobic attraction mechanism.

C. FMR bimodales.

C. Bimodal FMR's.

1. Se han formulado sistemas formados por dos tipos de partículas magnéticas en medio acuoso: magnetita micrométrica y nanométrica. Puede decirse que se trata de FMR en los que el medio es un ferrofluido. El análisis se ha llevado a cabo en tres series de suspensiones: en las series I y II, la fracción de volumen de sólidos se mantuvo constante en el 5 y 10 % respectivamente. En la serie III la fracción de magnetita micrométrica se mantuvo en el 10 %, variándose la concentración de la nanométrica.

We have formulated magnetorheological fluids consisting of two types of magnetic particle sin aqueous medium: micrometric and nanometric magnetite. In other words, we are dealing with FMR's in which the liquid medium is a ferrofluid. The analysis was carried out with three series of suspensions: in series I and II, a total volume fraction of solids, was kept constant at 5 and 10 %, respectively. In series III, the fraction of micrometric magnetite was 10 % , and the concentration of nanometric particles was varied.

2. La caracterización magnética de estos sistemas demostró que tanto la imanación de saturación, como la susceptibilidad inicial y el campo coercitivo, aumentan con la concentración de partículas monodominio.

The magnetic characterization of these systems demonstrated that the saturation magnetization, the initial susceptibility and the coercive field increased with the concentration of nanometre particles.

3. Se ha determinado experimentalmente la velocidad de sedimentación de estos sistemas utilizando un método de inducción, así como un seguimiento fotográfico de las suspensiones a largos tiempos de ensayo. Como resultado general puede decirse que la adición de concentraciones crecientes de

magnetita nanométrica contribuye a reducir la velocidad de sedimentación, y aumentar el volumen de los sedimentos finales. Ello sugiere un mecanismo de heteroagregación, en virtud del cual las nanopartículas se agregan a las partículas de mayor tamaño protegiéndolas frente a su floculación por las interacciones interfaciales.

The sedimentation velocity of these systems was experimentally determined using an induction method, as well as a photographic follow-up of the suspensions after long test times. As a general result it can be said that the addition of increasing concentrations of nanometric magnetite brings about a reduction of the settling velocity, and an increase in the final sediment volume. This suggests a Heteroaggregation mechanism, in virtue of which the nanoparticles adhere to the larger ones, thus protecting them against the flocculation induced by interfacial interactions.

4. A elevadas concentraciones de magnetita nanométrica es posible un mecanismo adicional asociado a la formación de redes de cadenas o filamentos formados por nanopartículas agregadas debido a su imanación remanente.

An additional mechanism can be proposed at high concentrations of nanometric magnetite: it is associated to the formation of networks of chains or filaments of nanoparticles aggregated because of their remnant magnetization.

5. Se ha investigado el comportamiento (magneto)reológico de las series mencionadas encontrándose en primer lugar que al aumentar la concentración de nanopartículas aumenta el esfuerzo umbral de las suspensiones.

We have also investigated the (magneto)rheological behaviour of these series, with the main finding that increasing the amount of nanoparticles provokes an increase in the yield stress of the suspensions.

6. Dicho esfuerzo aumenta significativamente cuando se aplica un campo magnético, siguiendo una ley potencial con exponente 1.4, muy próximo a las predicciones del modelo clásico de cadenas. Este acuerdo se manifiesta también en la dependencia de la viscosidad con el campo y con la velocidad de deformación, encontrándose en todos los casos un colapso de los datos en una curva maestra cuando la viscosidad se representa frente al número de Mason.

Such stress increases with the strength of an applied magnetic field, following a potential law with an exponent close to the predictions of the classical chain model. This agreement manifests also the dependence between the viscosity and the field strength or the shear rate. In all cases the data collapse onto a single curve when the viscosity is plotted against the Mason number.

7. Este acuerdo con el modelo, no encontrado en los sistemas magnetita-sílice, magnetita carbopol, indica que el ferrofluido juega un papel esencial para que las interacciones magnéticas dominen sobre las interfaciales en las suspensiones acuosas de magnetita.

The agreement with the model, not found in magnetite-silica or magnetite-Carbopol systems, indicates that the ferrofluid plays an essential role for magnetic interactions to overcome interfacial ones in aqueous magnetite suspensions.

Conclusiones.

BIBLIOGRAFÍA

Adamson, A.W., “*Physical Chemistry of Surfaces*”, 4^o Ed., John Wiley & Sons, New York, (1982).

Ahn, Y.K., Yang, B., Ahmadian, M., Morishita, S., *J. Intelligent Mater. Systems and Structures*, **16**, 127, (2005).

Alexiou, Ch., Schmid, R., Jurgons, R., Bergemann, Ch., Arnold, W., Parak, F.G., En Odenbach S (Ed) *Ferrofluids, Lecture Notes in Physics*, Berlin, (2002).

Arias, J.L., Gallardo, V., Gómez-Lopera, S., Plaza, R.C., Delgado, A.V., *J. Controlled Release*, **77**, 309 (2001)

Asakura, S., Oosawa, F., *J. Chem. Phys.*, **22** (7) 1255, (1954).

Ashour, O., Rogers, C.A., Kordonsky, W.L., *J. Intelligent Mater. Systems and Structures*, **7**, 123, (1996).

Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., “*Solid State Physics*”, HRW International Editions, Philadelphia, USA, (1968).

Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K., “*An introduction to Rheology*”, Elsevier, Amsterdam, (1989).

Barthel, H., Rosch, L., Weis, J., in Auner, N., Weis, J. (Ed) *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*, VCH Publishers, Weinheim, p 761-777, (1996)

BASF: <http://www.basf.com>

Bica, D., Vékás, L., Raşa, M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**, 10 (2002)

Blair, M.J., Patey, G.N., *J. Chem. Phys.*, **111** (7), 3278, (1999).

Bombard, A.J.F., Knobel, M., Alcantara, M.R., Joekes, I., *J. Intelligent Mater. Sys. Str.*, **13**, 7-8, 471-478 (2002).

Bossis, G., Lemaire, E., Volkova, O., Clercx, H., *J. Rheol.*, **41** (3) 687 (1997)

Bossis, G., Volkova, O., Lacis, S., Meunier, A. En Odenbach S (Ed) *Ferrofluids, Lecture Notes in Physics*, Berlin, p 206, (2002)

Carlson, J.D., Weiss, K.D., *Machine Design* **8**, 61-66, (1994).

Carlson, J.D., Weiss, K.D., patente EE.UU. **5.382.373** (1995).

Carlson, J.D., Catenzarite, D.M., Clair, K.A.ST., *Int J Modern Phys. B*, **10**, 2857, (1996).

Bibliografía.

Carlson, J.D., Spencer, B.F., *Proc. 3rd Int. Conference on Motion and Vibration Control* **3**, 35, (1996)

Charles, S.W., En Odenbach S (Ed) *Ferrofluids*, Lecture Notes in Physics, Berlin, p15, (2002)

Chen, Z.Y., Tang, X., Zhang, G.C., Jin, Y., Ni, W., Zhu, Y.R., En: Nakano y Koyama, (Eds) *Proc. 6th Int. Conference on Electrorheological Fluids, Magnetorheological suspensions and their applications*, World Scientific, Singapur (1998)

Chibowski, E., González-Caballero, F., *Langmuir*, **9**, 330, (1993).

Chibowski, E., González-Caballero, F., *J adhesión Sci Technol* **7**, 1195, (1993b).

Chibowski, E., Hołysz, L., Zdziennicka, A., González-Caballero, F., En: AK Chattopadhyay, KL Mittal, eds. *Surfactants in solution*. New Cork: Marcel Dekker, p.31, (1996).

Chin, B.D., Park, J.H., Kwon, M.H., Park, O.O., *Rheol. Acta* **40**, 211, (2001).

Choi, K.M., Cho, S.W., Jung, H.J., Lee, I. W., *Earthquake Engng. Struct. Dyn.* **33**, 723, (2004).

Christenson, H.K., *J. Disp. Sci. Technol.*, **9**, 171, (1998).

Comstock, L.R., “*Introduction to Magnetism and Magnetic Recording*”, Wiley, New York, Chapter 2, (1995).

Cosgrove, T., “*Colloid Science: principles, methods and applications*”, Blackwell Publishing, Bristol, (2005).

Couarraze, G., Grossiord, J.L., “*Initiation à la Rheologie*”, Technique et documentation, Lavoissier, Paris, (1983).

de Gans, B.J., Blom, C., Philipse, A.P., Mellema, J., *Phys. Rev. E*, **60**, 4518, (1999).

de Gans, B.J., Doctoral Thesis, University of Twente, (2000).

de Gennes, P.G., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **27**, 189-209, (1987).

Degüssa (2005) : <http://www.degussa.com>

Delgado, A.V., “*Interfacial electrokinetics and electrophoresis*”, Vol 106, Marcel Dekker, New York, (2002).

Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R.J., Koopal, L.K., Lyklema, J., *Pure Appl. Chem.*, **77**, 10, 1753-1805, (2005)

De Vicente, J., Delgado, A.V., Plaza, R.C., Durán, J.D.G., González-Caballero, F., *Langmuir*, **16**, 7954-7961, (2000).

De Vicente, J., Tesis doctoral, Universidad de Granada, (2002).

Dukhin, S.S., Semenikhin, N.M., *Kolloidn. Zh.*, **32**, 360 (1970)

Duncan-Hewitt, W., Nisman, R., En: KL Mittal, eds. Contact angle, wettability and adhesion. Utrecht, VSP, p.791, (1993).

Durán, J.D.G., Tesis Doctoral, Universidad de Granada, (1994).

Durán, J.D.G., Guindo, M.C., Delgado, A.V., González-Caballero, F., *Langmuir*, **11**, 3648, (1995).

Durán, J.D.G., González-Caballero, F., Delgado, A.V., Iglesias, G., (2005) Patente número: **P200502282**.

Dyke, S.J., Spencer, B.F., Sain, M.K., Carlson, J.D., *Smart. Mater. Struct.*, **5**, 565 (1996).

Elaissari, A., Sauzedde, F., Montagne, F., Pichot, C., En : A. Elaissari, ed. Colloidal Polymers, Synthesis and Characterization, Surfactant Science Series, Vol. 115, Marcel Dekker, New York, p. 285, (2003).

Farris, R.J., *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 281, (1968).

Felt, D.W., Hagenbüchkle, M., Liu, J., Richard, J., *J. Intelligent Mater. Sys. Str.*, **7**, 589, (1996).

Felici, N.J., Foulc, J.N., Atten, P., *Proc. 4th Inter. Conf. on Electrorheological Fluids* (R. Tao y G.D. Roy, Ed), World Scientific, Singapore, p.139, (1994).

Ferrotec, (2006), <http://www.ferrotec.com>

Fleer, G.J., Cohen Stuart, M.A., Scheutjens, J., Cosgrove, T., Vincent, B., *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, New York, (1993).

Flory, P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Hanser, Munich, (1989).

Fowkes, F.M., *J. Phys. Chem.*, **66**, 382, (1962).

Fowkes, F.M., "Physicochemical Aspects of Polymers Surfaces", Vol. 2, Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, (1983).

Bibliografía.

Gallardo, V., Ruiz, M. A., Delgado, A. V., En: F. Nielloud, G. Marti-Mestres (Eds.), *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Marcel Dekker, New York, p.409, (2000).

Gavin, H.P., Hanson, R.D., *Proc. 2nd World Conference on Structural Control*, Kyoto (1998).

Ginder, J.M., *Enciclopedia of Applied Physics*, **16**, 487 , (1996).

Gómez-Lopera, S.A., Plaza, R., Delgado, A.V., *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 40, (2001).

González-Caballero, F., Durán, J. D. G., En: F. Nielloud, G. Marti-Mestres (Eds.), *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Marcel Dekker, New York, p.127, (2000).

Good, R.J., Girifalco, L.A., *J. Phys. Chem.* **62**, 304, (1960).

Good, R.J., En: R.J. Good, R.R. Stromberg, eds. *Surface and Colloid Science*, Vol. 11. New York: Plenum Press, Chapter 1, (1979).

Good, R.J., “*Contact Angle, Wettability and Adhesion*”, (Ed. Mittal, K.L.), VSP, Utrecht, (1993).

Goodwin, J.W., Highes, R.W., “*Rheology for Chemist*”, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2000).

Gregory, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 138, (1981).

Gun'ko, V.M., Zarko, V.I., Turov, V.V., Leboda, R., Chibowski, E., Gun'ko, V.V., *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 106-120 (1998).

Hayes, C., *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 2, 239, (1975).

Hartsock, F.L., Novark, R.F., Chaundy, G.H., *J. Rheol.* **35**, 1305, (1991).

Harrison, C. G. A., *Nature*, **217**, 46-47, (1968).

Henry, D.C., *Proc.Roy. Soc.*, **A133**, 106, (1931).

Hermans, J.J., Fujita, H., *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. B* , **58** ,182, (1955).

Herpin, A., “*Theorie du Magnétisme*”, Institute National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclai, (1968).

Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R. “*Principles of Colloid and Surface Chemistry*”, Marcel Dekker Inc., New York (1997).

Hill, R.J., Saville, D.A., Russel, W.B., *J. Colloid Interface Sci.*, **258**, 56, (2003).

Hill, R.J., *Phys. Rev. E*, **70**, 051046, (2004).

Hill, R.J., Saville, D.A., *Colloids and Surfaces: A*. **267**, 31 (2005).

Holton, W.C., *Photonics Spectra*, **27**, 30, (1993).

Hogg, R., Healy, T.W., Fuerstenenau, D.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **62**, 1638, (1966).

Hunter, R.J., “*Zeta potential in Colloid Science*”, Vol.1, Clarendon Press, Oxford, (1981).

Hunter, R.J., “*Foundations of Colloid Science*”, Vol. I, Oxford University Press, Oxford, (1987).

Hunter, R.J., “*Introduction to modern colloid science*”, Oxford University Press, Oxford, (1997).

Hunter, R.J., “*Foundations of Colloid Science*”, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, (2001).

Israelachvily, J., “*Intermolecular and Surface Forces*”, 2^o Ed., Academic Press, London, (1991).

Iwasaki, I., Cooke, S.R.B., Kim, Y.S., *Trans AIME.*, **223**, 113, (1962).

Janczuk, B., Chibowski, E., Bialopiotrowicz, T., González-Caballero, F., *Colloid and Surfaces*, **35**, 41, (1989).

Jiles, D., “*Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*”, Chapman & Hall, Londres, (1991).

Johnson, S.B., Franks, G.V., Scales, P.J., Scales, D.V., Healy, T.W., *Int. J. Miner. Process.*, **58**, 267, (2000).

Jolly, M.R., Carlson, J.D., Muñoz, B.C., *Smart Mater. Struct.*, **5**, 607-614, (1996)

Keesom, W.H., *Physik*, **22**, 129, 643, (1921).

Kamath, G.K., Werely, N.M., Jolly, M.R., *SPIE. Symp. On Smart Structures and Materials*, SPIE Proc. Ser. Ed. Reggelbrugge. Vol. 3392, (1998).

Bibliografía.

- Khan, S.A., Zoeller, N.J., *J. Rheol.*, **37**, 1225 (1993).
- Kim, D.K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K., Muhammed, M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 30, (2001).
- Kittel, C., *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Ed. Reverté, Barcelona, (1993).
- Klokkenburg, M., Dullens, R., Kegel, W.K., Erné, B.H., Philipse, A.P., *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 037203 (2006).
- Kordonsky, V.I., Shulman, Z.P., Gorodkin, S.R., Demchik, S.A., Prokhorov, V., Zaltsgendler, E.A., Khusid, B.M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **85**, 114 (1990).
- Kormann, C., Laun, H.M., Richter, H.J., *Proc. Of the 5th Int. Conf. on ERF, MRS, and Associated Technology*, (Ed. Bullough, W.A.), World Scientific, Sheffield, (1995).
- Lacis, S., Zavickis, E., Bossis, G., *Int. J. Modern Phys. B*, **16** (17-18): 2307, (2002).
- Lemaire, E., Bossis, G., Volkova, O., *Int. J. Mod. Phys. B.*, **10**, 3173, (1996).
- Levine, S., Levine, K., Sharp, K.A., Books, D.E., *Biophys. J.*, **42**, 127-135, (1983).
- Liu, Y., Davidson, R.I., Taylor, P.M., Ngu, J.D., Zárraga, J.M.C., *Displays*, **26**, 29-35, (2005).
- López-García, J.J., Grosse, C., Horno, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **265**, 327-340, (2003)
- López-López, M.T., de Vicente, J., Bossis, G., González-Caballero, F., Durán, J.D.G., *J. Mater. Re.*, **20**, 874-881 (2005).
- Lyklema, J., “*Fundamentals of Interface and Colloid Science (Vol. II): Solid-Liquid Interfaces*”, Academia Press, London, (1995).
- Lyklema, J., “*Structure of the Solid/Liquid Interface and the Electrical Double Layer*”. *Solid/Liquid Dispersions*. Ed. Tadros T.F., Academic Press, London, (1995b).
- Macosko, C., “*Rheology. Principles, measurements and applications*” VCH Publishers, Inc., New York, (1994).
- Makino, K., (2002) *Electrophoresis of Polymer-coated Particles*. (Chap. 25 in “*Interface electrokinetics and electrophoresis*” (Eds. Delgado, A.V., Marcel-Dekker, Nueva York)

Margida, A.J., Weiss, K.D., Carlson, J.D., *Proc. Of the 5th Int. Conf. on ERF, MRS, and Associated Technology*, (Ed. Bullough, W.A.), World Scientific, Sheffield, (1996).

Martin, J.E., Anderson, R.A., *J. Chem, Phys.*, **104**, 4814, (1996).

Martin, J.E., *Phys. Rev. E*, **63**, 0114061-9, (2001).

Massart, R., *IEEE Trans Magnetics*. **17**, 1247-1248 (1981)

Matijević, E., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **15**, 483, (1985).

Neelakantan, V.A., Washington, G.N., *J. Int, Mat System and Structures*, **16**, 703-711, (2005).

Neumann, A., Good, R.J., *J Colloid Interface Sci.*, **38**, 341, (1972).

Neumann, A., Omenyi, S.N., van Oss, C.J., *J. Colloid Polymer Sci.*, **257**, 413, (1979).

Newman, A.W., "Micromeritics" En: "Physical Characterization of Pharmaceutical Solids", Ed: Brittain H.G., Marcel Dekker Inc., New York, 253-280, (1995).

Noveon, *Pharmaceutical Polymers*, Bulletin 3, (2003)

O'Brien, R.W., White, L.R., *J. Chem.Soc.Faraday.Trans.2.*, **74**, 1607, (1978).

Océ (2006), <http://www.oce.com>

Ochs, M., Ćosović, B., Stumm, W., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 639, (1994).

Odenbach, S., *Colloid and Surfaces A*, **217**, 171, (2003).

Odiel, A.L., Lewis, J.A., "Effect of Nonadsorbed Polymer on the stability of weakly Flocculated Suspensions", *Langmuir*, **12**, 3413-3424, (1996).

Ohshima, H., *J. Colloid Interface Sci.* **130**, 281, (1989).

Ohshima, H., Makino, K., Kato, T., Fujimoto, K., Kondo, T., Kawaguchi, H., *J Colloid Interface Sci* **159**, 512-514, (1993).

Ohshima, H., *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* **103**, 249-255, (1995).

Ohshima, H., in Ohshima, Furosawa K (Ed) *Electrical Phenomena at Interfaces*, Marcel Dekker, New York, Cap.2. (1998).

Ohshima, H., in Delgado AV (Ed) *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, Marcel Dekker, New York, p 123, (2002).

Bibliografía.

Ozaki, M., Suzuki, H., Takahashi, K., Matijević, E., (1986), *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 76.

Papell, S., Patente EE.UU. **3.215.572**, (1965).

Park, J.H., Chin, B.D., Park, O.O., *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 349, (2001).

Parthasarathy, M., Klingenberg, D.J., *Rheological Acta*, 34, 417 (1995).

Peterson, E.A., Krueger, D.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 1, 15, (1977).

Plaza, R.C., Arias, J.L., Espin, M., Jimenez, M.L., Delgado, A.V., *J. Colloid Interface Sci.* **245**, 86-90, (2002).

Phulé, P.P., Jatkar, A.D., Ginder, J.M., *Proc, MRS: Materials for Smart Systems*, **459**, (Eds. George, E.P. Gothardt, R., Otsuka, K., Trolrier-McKinstry, S., Wun Fogle, M.), Materials Research Society, Pittsburgh, P.99, (1997).

Phulé, P.P., Ginder, J.M., *MRS Bulletin*, **23**, 19, (1998).

Pugh, R.J., En: R. J. Pugh, L. Bergström (Eds.), *Surface Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, Marcel Dekker, New York, p.127, (1994).

Quemada, D., Berli, C., *Adv. Colloid and Int. Sci.* **98**, 51, 85, (2002).

Rabinow, J., *AIEE Trans.* 67, 1308 (1948).

Raghavan, S.R., Khan, S.A., *J. Rheol.*, **39**, 1311, (1995).

Raghavan, S.R., Hou, J., Baker, G.L., Khan, S.A., *Langmuir*, **16**, 1066, (2000).

Raghavan, S.R., Walls, H.J., Khan, S.A., *Langmuir*, **16**, 7920, (2000b).

Ramos-Tejada, M.M., de Vicente, J., Ontiveros, A., Durán, J.D.G., *J. Rheol.*, **45**, 1159, (2001).

Ramos-Tejada, M.M., Ontiveros, A., Viota, J.L., Durán, J.D.G., *J. Colloid Interface Sci.* **268**, 85, (2003).

Rankin, P.J., Horvath, A.T., Klingenberg, D.J., *Rheol. Acta* **38**, 471, (1999).

Regazzoni, A.E., Blesa, M.A., Maroto, A.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **91** (2), 560-570, (1983).

Regazzoni, A.E., Matijević, E., *Corrosion Houston*, **38**, 212, (1982).

- Reitz, J.R., Milford, F.J., Christy, R.W., “*Fundamentos de la Teoría Electromagnética*”, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, (1996).
- Riordan, M., Hoddeson, L., *Sci. Am.*, **8**, 10, (1997).
- Rosen, L.A., Baygents, J.C., Saville, D.A., *J. Chem. Phys.* **98** (5) 4183, (1993).
- Rosensweig, R.E., *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press: Cambridge, U.K., (1985).
- Rosensweig, R.E., *Sci. Am.*, **247**, 136, (1982).
- Russel, W.B., Saville, D.A., Schowalter, W.R., “*Colloidal Dispersions*”, Cambridge University Press, Cambridge, (1989).
- Saville, D.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **222**, 137, (2000)
- Saville, D.A., Russel, W.B., *J. Colloid Interface Sci.*, **258**, 56-74, (2003).
- Schenkel, J.H., Kitchener, J.A., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 161, (1960).
- Senqun, M.Z., Probstein, R.F., *Rheol. Acta* **28**, 382, (1989).
- Shapiro, A.P., Probstein, R.F., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1422, (1992).
- Sharp, K.A., Brooks, D.E., *Biophys. J.*, **47**, 563-566 (1985).
- Shimada, K., Akagami, Y., Kamiyama, S., Fujita, T., Miyazaki, T., Shibayama, A., *J. Intelligent Mater. Systems and Structures*, **13**, 405, (2002).
- Shtarkman, E.M., U.S. Patent 4.992.190 (1991).
- Shulman, Z.P., Gorodkin, R.G., Korobko, E.V., Gleb, V.K., *J. Non-Newtonian Fluid*, **8**, 29, (1981).
- Skavarla, J., Kmet, S., *Int J. Min Processing*, **32**, 111, (1991).
- Sugimoto, T., Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **74** (1), 227-243 (1980).
- Svoboda, J., Zofka, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 1, 37, (1983).
- Tadros, TH. F., “*Solid/Liquid Dispersions*”, Academic Press, (1987).
- Tewari, P.H., Lee, W., *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 77, (1975).
- Tjipangandjara, K.F., Somasundaran, P., *Colloids Surf. A.*, **55**, 245-255, (1991).
- van Ewijk, G.A., Philipse, A.P., *Langmuir*, **17**, 7204-7209, (2001).

Bibliografía.

van Olphen, H.J., “*An Introduction to Clay Colloidal Chemistry*”, 2^o Ed., Wiley, New York, (1977).

van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 378, (1986).

van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J., *Adv. Colloid Int. Sci.*, **28**, 35, (1987).

van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J., *Chem Rev.*, **88**, 927, (1988).

van Oss, C.J., Good, R.J., *J. Macromolec. Sci. Chem.*, **A26**, 1183, (1989).

van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J., *Separ. Sci. Tech.* **24**, 15, (1989).

van Oss, C.J., *Clays & Clay Min.*, **38**, 151, (1990).

van Oss, C.J., “*Interfacial Forces in Aqueous Media*”, Marcel Dekker Inc., New York, (1994).

Viota, J.L., de Vicente, J., Durán, J.D.G., Delgado, A.V., *J. Colloid Interface Sci.*, **284** (2), 527, (2005).

Visser, J., *J. Advan. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331, (1972).

Visser, J., in Matijević, E., (Ed) *Surface and Colloid Science*, Wiley, New York, 8, p 21 (1976).

Volkova, O., Bossis, G., Guyot, M., Bashtovoi, V., Reks, A., *J. Rheol.*, **44**, 91 (2000).

Wang, Z.W., Holm C., *Phys.Rev. E*, **68** (4), 041401, (2003).

Weiss, K.D., “*High Strength Magneto- and Electro rheological fluids*”.425-430, (1993).

White, L.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 286, (1983).

Winslow, W.M., *J. Appl. Phys.*, **20**, 1137-40, (1949).

Wolfe, R., North, J.C., *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 122, (1974).

Wu, C.W., Conrad, H., *J. Appl. Phys.*, **83**, 3880, (1998).

Xerox (2006), <http://www.xerox.com>

Zhou, Z., Scales, P.J., Boger, D.V., *Chem. Engineering Sci.*, **56**, 2901, (2001).

