

PROPIEDADES ELECTROKINÉTICAS DE SUSPENSIONES COLOIDALES CONCENTRADAS



TESIS DOCTORAL

SILVIA ALEJANDRA AHUALLI

Grupo de Física de Interfases y Sistemas Coloidales

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Granada, 2008

D. Ángel V. Delgado Mora, Catedrático de Física Aplicada de la Universidad de Granada y Francisco J. Arroyo Roldán, Profesor Titular de Física Aplicada de la Universidad de Jaén,

CERTIFICAN:

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

**PROPIEDADES ELECTRODINÁMICAS DE
SUSPENSIONES COLOIDALES CONCENTRADAS**

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, así como durante su estancia en PITTSBURGH, Carnegie Mellon University (USA) y en TUCUMÁN, Universidad Nacional de Tucumán (Argentina), por la Licenciada Dña. Silvia Alejandra Ahualli, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Granada, 10 de Marzo de 2008

Dr. Ángel V. Delgado Mora
Catedrático del Departamento
de Física Aplicada
Universidad de Granada

Dr. Francisco J. Arroyo Roldán
Profesor Titular de
Física Aplicada
Universidad de Jaen,

El doctorando
Silvia Alejandra Ahualli

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción. Justificación del trabajo	3
1.2. Objeto	6
1.3. Planificación del trabajo.....	7

Capítulo 2. Doble capa y fenómenos electrocinéticos. Revisión

2.1 Introducción. Doble capa en equilibrio.....	13
2.2. Potencial zeta. Fenómenos electrocinéticos	16
2.3. La doble capa en condiciones de no equilibrio.....	18
2.4 Fenómenos electrocinéticos	32
2.4.1. Electroforesis	33
2.4.2 Relajación dieléctrica	37
2.4.3. La constante dieléctrica en suspensiones coloidales. Relación con el coeficiente dipolar.....	40
2.4.4. La constante dieléctrica en el dominio de la frecuencia. Relajación dieléctrica en una suspensión	41
2.4.5. Electroacústica de suspensiones coloidales	45
2.4.6. Bases teóricas del efecto electroacústico	49
2.4.7. Movilidad dinámica: análisis cualitativo.....	52
2.5. Referencias	54

Capítulo 3. Elaboración de un modelo de la movilidad dinámica de suspensiones concentradas

3.1. Introducción	59
-------------------------	----

3.2. Ecuaciones básicas	62
3.3. El problema de las condiciones de contorno	66
3.3.1. Para el sistema en equilibrio	67
3.3.2. Para la perturbación de primer orden.....	67
3.4. Resolución numérica de las ecuaciones del problema	76
3.5. Teoría semianalítica: Aspectos físicos del modelo	80
3.5.1. Interacciones hidrodinámicas: "back flow"	81
3.5.2. Interacciones electrostáticas entre partículas	83
3.5.3. Sistema de referencia: velocidad o momento nulo	87
3.5.4. Dependencia con la frecuencia	88
3.5.5. Fórmula de O'Brien	88
3.6. Resultados	91
3.6.1. Aspectos generales del comportamiento de la movilidad dinámica	91
3.6.2. Diferentes condiciones de contorno.....	94
3.6.3. Comparación con fórmulas analíticas aproximadas.....	97
3.6.4. Predicciones del modelo para la permitividad eléctrica	101
3.7. Sistemas polidispersos. Particularidades	106
3.8. Referencias	109
Apéndices	112

Capítulo 4. Aspectos experimentales

4.1 Materiales	123
4.1.1. Sílice	124
4.1.2. Alúmina	126
4.2 Preparación de las suspensiones	128
4.3 Determinación de la movilidad electroforética	129

4.4 Relajación dieléctrica de baja frecuencia	129
4.5 Medida de la movilidad dinámica	140
4.6 Referencias	145

Capítulo 5. Resultados. Sílice coloidal

5.1 Introducción. Justificación del sistema elegido	149
5.2 Efecto de la fracción de volumen y de la concentración iónica sobre la movilidad dinámica	149
5.2.1. Sistemas estudiados.....	149
5.2.2. Modo de análisis.....	150
5.2.3. Resultados y discusión	151
5.3 Comparación con el modelo de celda. Discusión de su validez	160
5.4 Referencias	165

Capítulo 6. Resultados. Alúmina coloidal

6.1 Justificación del sistema elegido	169
6.2 Dependencia de la movilidad dinámica con la concentración de partículas y de electrolito en sistemas polidispersos	169
6.2.1. Sistemas estudiados	169
6.2.2. Método	170
6.2.3. Modo de análisis	171
6.2.4. Resultados y discusión	172
6.3 Movilidad dinámica y relajación dieléctrica	180
6.4 Referencias	189

Capítulo 7. Electrocinética de partículas deformables

7.1. Introducción. Interés del estudio	193
---	-----

7.2. Elaboración del modelo	198
7.2.1. Ecuaciones básicas.....	198
7.2.2. Condiciones de contorno.....	203
7.3. Análisis de resultados	207
7.3.1. Distribución de potencial en equilibrio.....	207
7.3.2. Distribución de velocidades.....	210
7.3.3. Efecto de la fracción de volumen sobre la movilidad dinámica y la permitividad.....	212
7.3.4. Efecto de la carga de la partícula y del polímero.....	216
7.4. Comparación con modelos previos	220
7.5 Estudio experimental	223
7.5.1. Introducción.....	223
7.5.2. Materiales y procesos requeridos para el recubrimiento.....	223
7.5.3. Electroforesis de hematites y hematites recubierta de PDADMAC y PSS.....	227
7.5.4 Movilidad dinámica de hematites y hematites recubierta.....	232
7.5.5 Relajación dieléctrica en suspensiones de hematites y hematites recubiertas.....	242
7.6 Referencias	251
 Capítulo 8. Conclusiones	 255
 English summary	
1. Introduction. Aims of this work	265
2. Electric double layer and electrokinetic phenomena	267

3. Experimental	274
3.1. Materials.....	274
3.2. Methods	274
4. Elaboration of the electrokinetic cell model	278
5. Comparison with experimental data: spherical silica	281
6. Alumina suspensions	289
7. Soft particles	302
7.1. Basic equations of the model.....	304
7.2. Some theoretical results	307
7.3. Experimental results: PSS and PDADMAC covered hematite	313
8. Conclusions	319
9. References	326

Capítulo 1.

Introducción

1.1 Introducción. Justificación del trabajo

Acaban de cumplirse 200 años desde que F.F. Reuss realizó en Moscú un experimento que resultó crucial: en un trozo de arcilla húmeda colocó dos cilindros de agua a los que aplicó una diferencia de potencial continua insertando en ellos electrodos conectados a una batería formada por 92 rublos de plata y un número igual de piezas de zinc. A simple vista observó que el nivel de agua ascendía en un cilindro y descendía en el otro, y que las partículas de arcilla se movían en sentido contrario, hacia el ánodo. Todos los autores coinciden en que este sencillo experimento constituye el descubrimiento de la electroforesis y la electroósmosis, y que supuso el inicio de toda una rama de la ciencia, la electrocinética.

Posteriormente, el estudio de estos fenómenos continuó realizándose de modo cualitativo y meramente descriptivo, hasta que en 1856 Wiedemann y en 1861 Quincke dieron las primeras ideas para el estudio cuantitativo de electroforesis y electroósmosis. Hubo que esperar hasta 1879 para que Helmholtz diera la primera explicación teórica, y a comienzos del siglo XX para que Smoluchowski generalizara la misma e incluyera otros fenómenos descubiertos después.

Todas las investigaciones mencionadas llevaron pronto a la idea de que los fenómenos electrocinéticos y su causa, la presencia de cargas eléctricas en la interfase sólido/líquido^{*}, no eran excepción sino regla. Prácticamente todas las sustancias mostraban movilidad al aplicar un campo eléctrico a sus suspensiones, en particular acuosas. Claramente, la determinación del signo de la carga era trivial y pronto se vio que la mayoría de los materiales se movían hacia el ánodo indicando carga superficial negativa. La determinación cuantitativa de ésta no era posible de modo directo.

También se hizo evidente, más avanzado el siglo XX, y gracias a las contribuciones de autores como Derjaguin, Overbeek o el mismo Landau, que muchas propiedades de los sistemas dispersos estaban

* Algunos autores prefieren denominarla intercara o interfaz; mantendremos la denominación más tradicional, en el bien entendido de que nos referimos a la superficie ideal que separa dos medios no miscibles.

controladas por la cuantía de esa carga superficial, las características del medio de suspensión y el tamaño y forma de las partículas en suspensión. El interés de la evaluación de estas propiedades es claro desde el punto de vista fundamental, pero también se ha demostrado en un gran número de procesos industriales y tecnológicos, particularmente en las últimas décadas, cuando el interés en la nanociencia y nanotecnología se ha hecho manifiesto. Piénsese en la elevada relación superficie/volumen característica de los sistemas de escala nanométrica para comprender el papel fundamental de la interfase, su control y caracterización. Más aún, existe un buen número de procesos industriales más clásicos en los que estos conceptos son igualmente importantes; mencionemos, por ejemplo, procesado de minerales, industria del papel, producción de catalizadores y metales en polvo, productos farmacéuticos, pinturas, productos alimenticios,...

Nuestro conocimiento de los fundamentos físicos de los fenómenos electrocinéticos es hoy día muy amplio, pero aún hay aspectos en los que el avance es posible. En este trabajo nos centraremos en uno, en el que las contribuciones han sido más limitadas: se trata de la investigación de sistemas coloidales concentrados, es decir con contenidos de sólidos lo suficientemente elevados como para que hayan de tenerse en cuenta las interacciones (hidrodinámicas y eléctricas) entre las partículas. Recuérdese que la mayor parte de los trabajos teóricos sobre fenómenos electrocinéticos han considerado el caso de suspensiones diluidas, es decir, aquellas en las que basta resolver el problema para una sola partícula aislada en una disolución infinita comparada con el tamaño de la partícula. De nuevo, tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado, se hace necesario profundizar en el estudio de sistemas concentrados, nuestro principal objetivo.

Lo haremos teniendo en cuenta las técnicas más usadas para su estudio. Aunque existe un método de determinación de la movilidad electroforética en suspensiones concentradas usando un campo eléctrico

continuo (el llamado de transporte de masa, prácticamente abandonado[†]), puede decirse que solo hay tres procedimientos para estimar las propiedades eléctricas superficiales en sistemas concentrados:

- Potencial de sedimentación o efecto Dorn. Se determina el campo eléctrico generado por las partículas al sedimentar. No es aplicable a partícula aislada o suspensión diluida. No ha llegado a comercializarse.
- Movilidad dinámica mediante electroacústica. Se determina la movilidad electroforética de las partículas en función de la frecuencia de un campo alterno aplicado (con frecuencia del orden de los MHz). La distancia recorrida por la partícula en cada oscilación es demasiado pequeña como para ser determinada directamente. Pero es posible inferirla mediante técnicas electroacústicas. Estas son de hecho inaplicables a sistemas muy diluidos (por la baja relación señal/ruido), pero requieren una teoría que ligue la señal experimental electroacústica con la movilidad de las partículas en el sistema concentrado, y ésta con las propiedades eléctricas de la interfase.
- Permitividad y/o conductividad eléctrica de suspensiones. De nuevo, la técnica requiere una concentración finita de partículas, pero, hasta hace poco, la teoría se había elaborado solo para suspensiones diluidas. Es complicado el equilibrio entre aplicabilidad de modelos y suficiente precisión experimental, por lo que un modelo adecuado a sistemas concentrados es una contribución de gran utilidad.

[†] A.V. Delgado, F.J. Arroyo, Cap. 1: Electrokinetic Phenomena and Their Experimental Determination: An Overview; Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis, Editado por A.V. Delgado, Marcel Dekker, 2002.

1.2. Objeto

En los dos últimos aspectos se pretende que nuestro trabajo encuentre su justificación. Los objetivos centrales de esta Tesis son, por tanto:

1. Llevar a cabo una revisión de los conceptos fundamentales que deben tenerse en cuenta en el estudio de sistemas dispersos concentrados.
2. Elaborar un modelo de movilidad dinámica de suspensiones concentradas.
3. Discutir los modelos existentes sobre electrocinética de sistemas concentrados, con énfasis en el modelo de celda, el más utilizado. Se discutirán las posibles opciones de condiciones de contorno, necesarias para tener en cuenta las interacciones. Analizaremos en especial la elección original que se ha llevado a cabo en este trabajo.
4. Se utilizará el procedimiento descrito para generalizar el modelo elaborado en nuestro grupo previamente para el análisis de la permitividad eléctrica.
5. Dada la escasez de datos experimentales existentes en estos campos, nos propusimos también realizar experimentos, tanto de movilidad dinámica como de permitividad eléctrica. Hay que decir que, dado que se deseaba una aproximación a las situaciones que frecuentemente se encuentran en la técnica, hemos utilizado en algunos experimentos partículas disponibles comercialmente, en lugar de sintetizadas por nosotros. Ello ha supuesto enfrentarse al problema de la polidispersión en tamaños, que hemos analizado también teóricamente.
6. Un aspecto en el que el conocimiento es aún más limitado, es el que se refiere a las partículas blandas o deformables: en ellas, un núcleo rígido se recubre de una capa de polímero cargado, flexible y parcialmente permeable al fluido. La situación física es totalmente nueva y había sido resuelta solo para suspensiones diluidas. En la última parte del trabajo describiremos estos sistemas y elaboraremos un modelo teórico acerca de su comportamiento electrocinético. También en este caso se llevará a cabo una comparación con datos experimentales.

1.3. Planificación del trabajo

Atendiendo a los objetivos descritos, la presente Tesis se ha estructurado en siete capítulos. En el Capítulo 2 se realiza una revisión de las características eléctricas de la interfase sólido/líquido, describiendo para ello la doble capa eléctrica (DCE). Se hace primero un estudio clásico de la doble capa en equilibrio y posteriormente se analizan los flujos iónicos y de fluido cuando se aplica un campo eléctrico alterno. Se presta especial atención a las características del dipolo eléctrico que el campo induce en la DCE. Es un concepto esencial, dado que nos permitirá explicar la mayor parte de los conceptos físicos asociados a los fenómenos electrocinéticos. Estos se analizan someramente en el Capítulo.

El Capítulo 3 se dedica a la elaboración de un modelo de la movilidad dinámica en suspensiones concentradas. Es aquí donde se establece el modelo de celda que se ha elaborado en este trabajo y se describe un cálculo riguroso semianalítico que intenta explicar los aspectos físicos esenciales de las interacciones entre partículas. El capítulo incluye también un amplio conjunto de datos teóricos en los que se aprecian las predicciones del modelo en muy diversas condiciones experimentales.

Tras analizar en el Capítulo 4 los procedimientos experimentales y los materiales utilizados, dedicamos el 5 al primer sistema elegido: suspensiones concentradas de sílice de distintos tamaños. Se justifica esta selección de sólidos teniendo en cuenta que la señal electroacústica es proporcional a la diferencia de densidad entre las partículas y el fluido, por lo que conviene usar materiales suficientemente densos (o ligeros) comparados con el agua. La sílice cumple este requisito, así como la posibilidad de sintetizarse en forma esférica de modo sencillo y reproducible. Los resultados se analizarán en términos del modelo de celda.

El capítulo 6 se dedica a un sistema en principio más complejo: suspensiones de alúmina comercial. No obstante, nos dará la oportunidad de, por un lado, reelaborar nuestros cálculos teniendo en cuenta la polidispersión, y, por otro, ponerlos a prueba con un sistema que, probablemente, será similar a los utilizados con frecuencia en los laboratorios de las plantas industriales.

Finalmente, el Capítulo 7, previo a las Conclusiones finales, incluye un estudio totalmente original referente a la movilidad dinámica y relajación dieléctrica de suspensiones de partículas deformables. Se describirá el estudio teórico que proponemos y se compararán los resultados con los que se obtienen en suspensiones preparadas al efecto, incluyendo hematites recubierta de PSS (polielectrolito negativo) y PDADMAC (positivo) en distintas condiciones de fuerza iónica y pH.

Capítulo 2.

Doble capa y fenómenos electrocinéticos. Revisión

2.1 Introducción. Doble capa en equilibrio

Prácticamente todas las partículas coloidales adquieren carga eléctrica superficial cuando son suspendidas en un medio polar como el agua. La carga tiene su origen en diferentes mecanismos entre los que se cuentan la disociación de moléculas superficiales, la desigual adsorción de iones disueltos en el medio, desigual disolución de iones de los cuales están compuestas, defectos en la red cristalina de la partícula o adsorción de tensioactivos iónicos.

Cualquiera sea el mecanismo, el campo eléctrico producido por esta carga atrae iones de signo opuesto (contraiones) del medio, los cuales forman una fina capa compacta cerca de la superficie de la partícula, rodeada a su vez por una más gruesa, denominada capa difusa. La carga superficial y la de los contraiones que se distribuyen alrededor manteniendo la electroneutralidad del sistema, forman la doble capa eléctrica, DCE.

Sobre la superficie de la partícula, tal como se representa en la Fig 2.1, se encuentran las cargas responsables de la carga superficial o carga valorable, σ_0 . Al potencial en ese plano se le denomina potencial superficial, ψ_0 . Inmediatamente después de esta capa, puede haber otra de aproximadamente un radio iónico, con iones adsorbidos. El plano donde se suponen localizadas estas cargas, llamado plano interior de Helmholtz, IHP, tiene una densidad de carga σ_i . Los iones interaccionan con la superficie por fuerzas electrostáticas y/o fuerzas de enlace suficientemente intensas como para vencer la agitación térmica y hasta incluso un campo eléctrico contrario. Estas fuerzas tienen su origen en enlaces covalentes, atracción de van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas o hidrofílicas [Hunter, 1993; Lyklema, 1995; Delgado, 2002]. Esta parte interna de la doble capa, llamada capa de Stern, puede modelarse como un condensador de placas paralelas, donde las placas son la superficie de la partícula y el plano donde se localizan las cargas, y su separación está dada por la distancia β .

A distancias superiores a un radio de ión hidratado, $\beta_1 + \beta_2$, delimitada por el plano exterior de Helmholtz, OHP, hay una región con iones que solo interactúan eléctricamente con la carga de la superficie. Debido a que esta interacción es más débil, las colisiones con las moléculas del medio les afectan de modo significativo y por tanto no se acumulan en un único plano, originando una distribución espacial de carga. A esta región se le llama capa difusa o atmósfera de Debye y la distribución iónica en esa capa viene determinada (modelo de Gouy-Chapman) por el equilibrio entre el flujo difusivo y el eléctrico para cada tipo de ión. En ausencia de campo aplicado, el flujo neto de cada ión se anula y se obtiene que la concentración de iones de tipo j , n_j , sigue la distribución de Boltzmann. Si la simetría es esférica y r es la distancia desde el centro de la partícula esférica,

$$n_j(r) = n_j(\infty) \exp\left(-\frac{z_j e \Psi^{(0)}(r)}{kT}\right) \quad (2.1)$$

donde n_j es la concentración del ión j -ésimo, el símbolo ∞ representa una posición lejos de la doble capa donde no hay perturbación debida a la partícula, z_j es la valencia, e la carga del electrón, $\Psi^{(0)}$ el potencial eléctrico (el superíndice "⁽⁰⁾" indica equilibrio), k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Una medida del espesor de esta región es la longitud de Debye:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_0 kT}{\sum_{j=1}^N e^2 z_j^2 n_j(\infty)}} \quad (2.2)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ_m es la permitividad relativa del medio y N el número de especies iónicas. Aún tratándose de una distribución espacial de carga, es usual introducir el concepto de densidad de carga difusa, σ_d como la densidad de carga que habría en el plano $\beta_1 + \beta_2$ si toda la carga estuviese en ese plano. Al potencial eléctrico en ese plano se le denomina potencial difuso o potencial de Stern, Ψ_d .

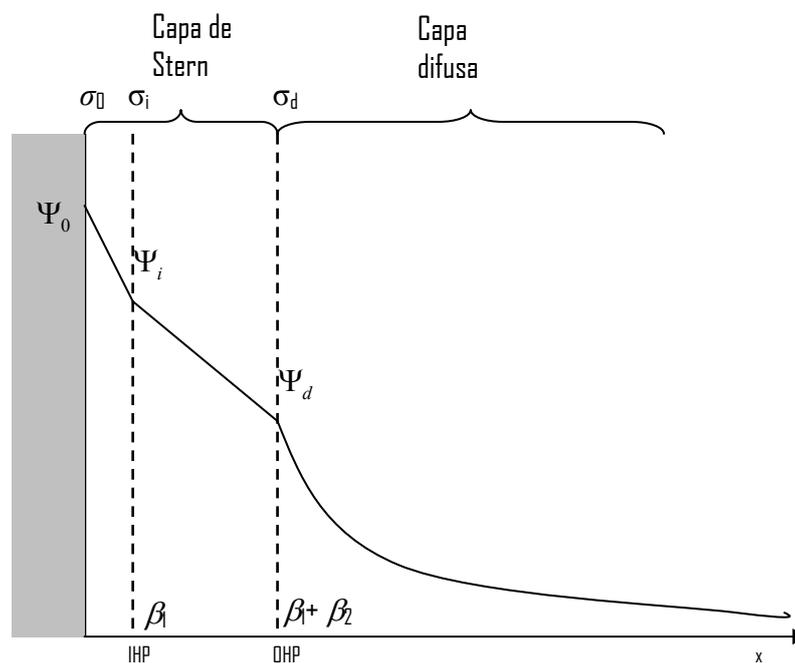


Fig. 2.1: Estructura de la doble capa en equilibrio de una partícula cargada positivamente.

El acceso experimental directo a las magnitudes que caracterizan la doble capa es casi siempre imposible, con la excepción de la determinación de la carga superficial σ_0 , mediante técnicas de valoración potenciométrica o conductimétrica. Por lo tanto hay que recurrir a métodos indirectos para obtener una información razonable.

Si en la ecuación (2.1) se reemplaza la concentración iónica por la densidad volumétrica de carga y a ésta la escribimos en términos del potencial eléctrico -que en esa región cargada obedece a la ecuación de Poisson-, se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzmann para el potencial en la zona de la doble capa difusa

$$\nabla^2 \Psi^{(0)}(r) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_m} \sum_{j=1}^N z_j n_j(\infty) \exp\left(-\frac{z_j e \Psi^{(0)}(r)}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Una solución de la ecuación (2.3) para interfase plana y potencial superficial pequeño es $\Psi^{(0)}(\mathbf{x}) = \Psi_d \exp(-\kappa x)$, es decir, el potencial decae exponencialmente a cero en una distancia del orden de la longitud de Debye.

2.2. Potencial zeta. Fenómenos electrocinéticos

Una vía usual para acceder a las magnitudes que describen la doble capa eléctrica es el estudio del comportamiento del sistema cuando se le aplica un campo eléctrico, ya sea continuo o alterno. Supongamos que aplicamos un campo eléctrico paralelo a la superficie sólido-líquido de la Fig. 2.1: el líquido más próximo a la superficie contiene iones que están firmemente ligados a la superficie por fuerzas de corto alcance, por lo que se puede suponer que no se mueve ante la acción del campo. A esa región (cuyo espesor se desconoce, pero que debe ser aproximadamente de un radio iónico hidratado, [Lyklema, 2002]) se le suele denominar capa de estancamiento. Fuera de esa zona, la fuerza eléctrica sobre los iones provocará su movimiento y con este, el arrastre del líquido. El potencial existente en la superficie ideal (plano de cizalla) que separa la capa móvil y la de estancamiento se conoce como potencial zeta, ζ . La localización del plano que separa ambas regiones, y la propia existencia del potencial zeta es una abstracción (implica una discontinuidad en la viscosidad del medio, que pasa de ser infinita en la capa de Stern a un valor finito en la capa difusa), pero resulta sumamente útil ya que las técnicas electrocinéticas dan información sobre esta magnitud donde quiera que esté localizado el plano de estancamiento. Por lo general se considera que $\Psi_d = \zeta$, es decir se identifica la capa de Stern con la capa de estancamiento. Dukhin [1974] discute sobre esta aproximación y en general sobre las aproximaciones del modelo descrito, llamado modelo estándar:

- La igualdad supuesta para los potenciales de Stern y zeta es válida siempre y cuando la concentración iónica sea baja. A altas concentraciones, el decrecimiento exponencial del potencial es tan rápido que es crítico conocer la posición exacta del plano de cizalla.

- Incluso en el caso de que ambos potenciales sean iguales, las propiedades de viscosidad y permitividad eléctrica del líquido en la capa de estancamiento deben ser muy diferentes de las existentes lejos de la partícula y esto afectaría el comportamiento electrocinético.
- Es posible que tal superficie, no sea en muchos casos molecularmente plana. Si las dimensiones típicas de las rugosidades son menores que el espesor de la DCE, el tratamiento estándar no se ve afectado por la inhomogeneidad. Si por el contrario, esas magnitudes son comparables, esta discusión pierde significado (es el caso de partículas soft que trataremos en el Capítulo 7).

2.3. La doble capa en condiciones de no equilibrio

Analizaremos en este apartado los procesos que ocurren en la DCE desde que se aplica un campo eléctrico hasta que el sistema llega al estado estacionario. Si aplicamos un campo eléctrico a una partícula suspendida en un electrolito, la distribución del potencial eléctrico se ve perturbada, de forma tal que

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} \quad (2.4)$$

donde la perturbación $\Psi^{(1)}$ se supondrá siempre lineal con el campo aplicado, y será la superposición del potencial producido por el campo aplicado \mathbf{E} y un término dipolar, como se muestra en la ecuación (2.5).

$$\Psi^{(1)} = -Er \cos \theta + \frac{Ca^3 E}{r^2} \cos \theta \quad (2.5)$$

donde C es el coeficiente dipolar, a es el radio de la partícula y θ es el ángulo entre el vector posición y la dirección del campo eléctrico. Por lo tanto, es el coeficiente dipolar el que contiene toda la información sobre los procesos que tienen lugar en la suspensión al aplicar un campo eléctrico. Estudiaremos paso a paso el comportamiento de los componentes de la suspensión durante la aplicación

de un campo. Imaginaremos que este es un escalón, y describiremos los procesos que sucesivamente ocurren hasta llegar al estado estacionario.

El primer proceso es la polarización de las nubes electrónicas, pero ocurre en tiempos tan cortos (en frecuencias tan altas, si se trabaja en este dominio), que lo supondremos instantáneo. Consideramos por ello, en primer lugar, la polarización molecular, tanto del medio como de la partícula, como se muestra en la Fig. 2.2.

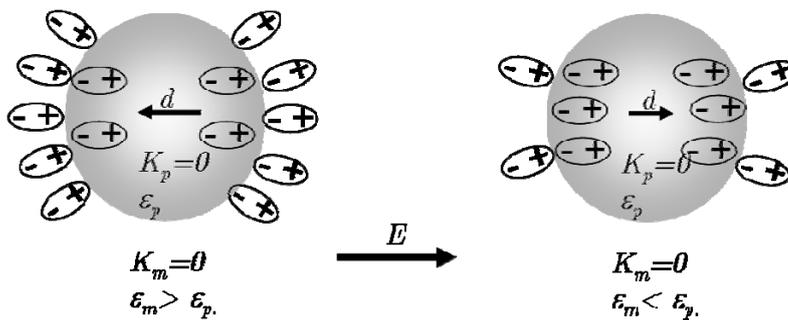


Fig. 2.2: Esquema de los dipolos de polarización inducidos por el campo en la interfase partícula-medio. K_p y K_m son las conductividades eléctricas de la partícula y el medio, respectivamente. ϵ_p y ϵ_m son sus permitividades relativas.

Dada la diferencia entre los valores de permitividad, en la interfase aparece una densidad de carga positiva sobre uno de los polos y negativa, sobre el opuesto, que da lugar a un momento dipolar, \mathbf{d} , que es igual a [Shilov y cols., 2000]:

$$\mathbf{d} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \mathbf{E} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (2.6)$$

Consideremos ahora que el medio y la partícula tienen conductividades no nulas, por lo que bajo la acción del campo se establecen flujos de cargas libres en ambas regiones, que son más lentos que los pequeños desplazamientos que supone la separación de carga en una molécula. Los iones positivos se desplazan en la dirección del campo y los negativos en dirección opuesta. Debido a la diferencia de conductividad de partícula y medio, se origina una acumulación de carga sobre la superficie de la partícula, dependiendo su signo de la relación entre las mismas. La teoría de Maxwell-Wagner [Maxwell,

1892 y Wagner, 1914] tiene en cuenta este fenómeno y predice el comportamiento de la suspensión, suponiendo que se generan cargas libres de polarización en una región cuyo espesor es del orden del de la doble capa.

La situación se ve complicada por el hecho de que el origen de la conductividad de la partícula coloidal no es necesariamente debida a que el material que la constituye sea en sí mismo conductor, sino que posee conductividad superficial K^σ , asociada a la distribución específica de iones (exceso de cationes, déficit de aniones) en la doble capa. En efecto, la conductividad del medio electrolítico se puede expresar muy aproximadamente como:

$$K_m = \sum_{j=1}^N z_j n_j(\infty) \Lambda_j^\infty \quad (2.7)$$

siendo Λ_j^∞ la conductividad límite equivalente de la especie iónica j-ésima. En la doble capa se produce una conductividad de exceso (la conductividad superficial) por la distribución iónica mencionada, lo cual altera la distribución de campo eléctrico que se tendría en el caso de partícula no cargada. Es posible simular la distribución de campo resultante suponiendo que la conductividad superficial se puede sustituir por una conductividad de volumen, asignando a la partícula una conductividad efectiva K_p^{ef} dada por (Fig 2.3):

$$K_p^{ef} = \frac{2K^\sigma}{a} \quad (2.8)$$

Esto significa que el comportamiento fuera de la doble capa de la partícula aislante con una conductividad superficial K^σ es el mismo que el de una partícula conductora con una conductividad K_p^{ef} . O'Konski [1960] fue el primer autor que investigó este efecto para partículas esféricas.

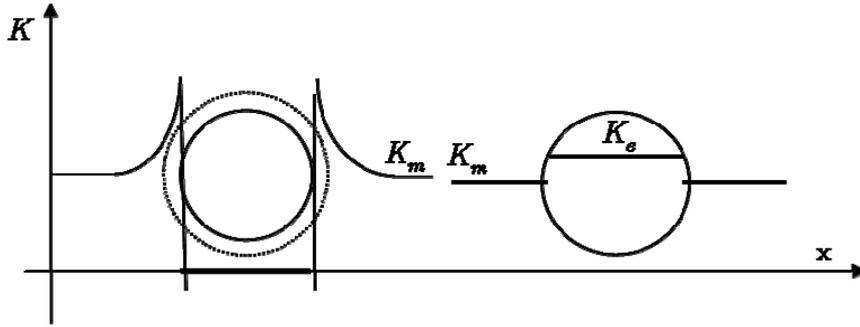


Fig. 2.3: Dependencia espacial de la conductividad en la región que rodea a una partícula coloidal con su atmósfera iónica. A la izquierda se representa a la partícula y su doble capa eléctrica (línea de puntos) y a la derecha a una partícula, sin DCE pero con una conductividad equivalente tal que en ambos casos el campo eléctrico fuera de la partícula es el mismo.

Siguiendo el modelo estándar para la dinámica de la DCE (la fuerza eléctrica sobre los iones situados entre el plano de cizalla y la superficie de la partícula es despreciable frente a su interacción con la superficie y no contribuyen a la conductividad superficial), se llega a la expresión de Bikerman para la conductividad superficial, que, para el caso $N = 2$, $z_1 = -z_2 = z$, se expresa:

$$K^\sigma = \frac{2z^2 e^2 n(\infty)}{\kappa kT} \left\{ D^+ \left[\exp\left(-\frac{ze\zeta}{2kT}\right) - 1 \right] \left(1 + \frac{3m^+}{z^2} \right) + D^- \left[\exp\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right) - 1 \right] \left(1 + \frac{3m^-}{z^2} \right) \right\} \quad (2.9)$$

donde $n(\infty)$ es la concentración de ambos tipos de iones lejos de la doble capa, D^\pm son los coeficientes de difusión de los iones y m^\pm son los coeficientes adimensionales relacionados con movimiento convectivo de los iones:

$$m^\pm = \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0}{3\eta} \left(\frac{kT}{e} \right)^2 \frac{1}{D^\pm} \quad (2.10)$$

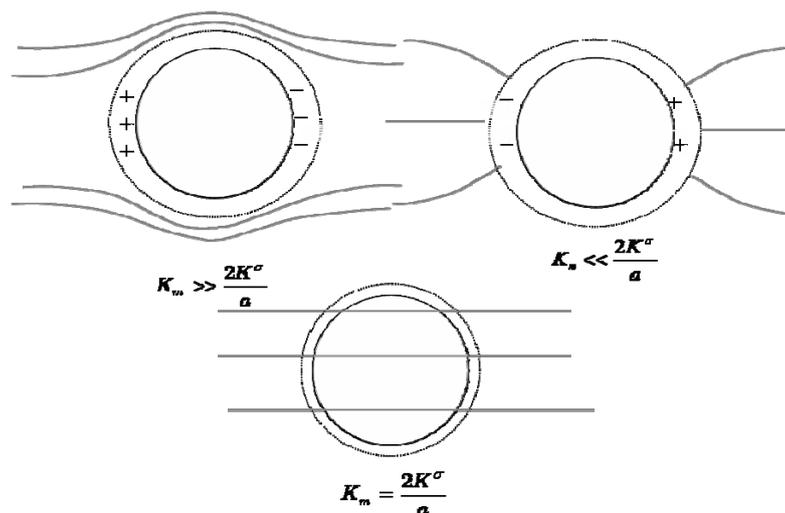


Fig. 2.4: Líneas de campo eléctrico fuera de la doble capa eléctrica para distintas conductividades superficiales.

Para comprender la influencia de la conductividad superficial sobre el coeficiente dipolar del sistema analizamos tres casos en la Fig. 2.4, donde se representa la partícula equivalente y las líneas de campo eléctrico. En el caso en que la conductividad del medio sea igual a la conductividad equivalente, las líneas de campo no se alteran al pasar de la partícula a la solución. Si $\frac{2K^\sigma}{a} \ll K_m$, habrá corriente iónica en el medio externo y no en la partícula, y en la dirección del campo aplicado se comenzará a acumular una densidad de carga positiva sobre el lado izquierdo de la partícula y una densidad negativa, sobre el derecho. Esta distribución de carga produce fuera de la partícula un campo dipolar que se opone al campo aplicado sobre el eje de simetría. A medida que se acumulan más cargas, el campo normal sobre la superficie va disminuyendo y el proceso termina cuando la componente normal de la densidad de corriente se reduce a cero sobre la superficie. Al alcanzar un estado estacionario, las líneas de campo corresponden a una partícula aislante en un medio conductor y el coeficiente dipolar tomará aproximadamente el valor $-1/2$. Si $\frac{2K^\sigma}{a} \gg K_m$, la presencia de la conductividad superficial modifica el flujo de corriente en el sistema, produciendo una corriente superficial alrededor de la partícula. En el instante inicial, esta corriente superficial lleva carga positiva hacia el polo de la derecha y carga

negativa sobre el polo de la izquierda. El campo de esta nueva distribución de carga modifica el flujo de corriente hasta que se alcanza una configuración final, en la cual la corriente que llega a la partícula sobre el polo izquierdo es igual a la corriente que atraviesa el ecuador de la partícula hacia la derecha. Las líneas de campo corresponden a una partícula conductora. Este comportamiento refleja una fuerte dependencia del coeficiente dipolar con la conductividad superficial, que toma la forma [Shilov y cols, 2000]:

$$\mathbf{d} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{2Du - 1}{2Du + 2} \mathbf{E} \quad (2.11)$$

donde $Du = \frac{K^\sigma}{aK_m}$ es el número de Dukhin, una magnitud adimensional muy útil para cuantificar el peso de la conductividad superficial sobre la dinámica del sistema.

El tiempo característico en el cual el sistema deja de depender de las permitividades y comienzan a dominar los movimientos electromigratorios es

$$\tau_{MW} = \frac{\epsilon_0\epsilon_p + \epsilon_0\epsilon_m}{\frac{2K^\sigma}{a} + K_m} \quad (2.12)$$

Otro proceso que ocurre al aplicar un campo eléctrico, el último (el más lento) en la escala de tiempo es el establecimiento de los flujos difusivos en el sistema. Para comprender mejor el fenómeno, analicemos en la Fig. 2.5 la densidad de corriente en una zona del espacio sobre el lado derecho de la partícula, que incluye una porción de la doble capa, con campo aplicado de izquierda a derecha.

Cerca de la superficie, el flujo se debe casi exclusivamente a contraiones, y sólo una pequeña fracción de la densidad de corriente se debe al flujo de iones negativos (coiones). Lejos de la superficie, la contribución a la conductividad de cada tipo de ion es prácticamente la misma y, por lo tanto, el flujo de iones positivos que sale del elemento de volumen considerado es prácticamente igual al flujo de negativos que entra a él. Vemos así que los flujos eléctricos positivo y negativo (\mathbf{j}_E^+ y \mathbf{j}_E^- , respectivamente) que entran dentro del volumen considerado son mayores que los que salen. Debido a

que los iones migran por la DCE en proporciones diferentes, no es suficiente escribir $\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$ para analizar el transporte de carga por el campo aplicado y debe escribirse una ecuación de continuidad independiente para cada tipo de portador. No se podría alcanzar un estado estacionario si se consideran solamente los flujos producidos por el campo eléctrico. Se establece un flujo difusivo, que evita una acumulación infinita de electrolito frente a una superficie cargada y permite que se alcance dicho estado estacionario. Analicemos cómo son los flujos iónicos cuando se alcanza el estado estacionario, donde se cumple que $\nabla \cdot \mathbf{j}^{\pm} = 0$. Esto implica que el flujo entrante en cualquier elemento de volumen (tanto dentro como fuera de la DCE) ha de ser igual al flujo saliente.

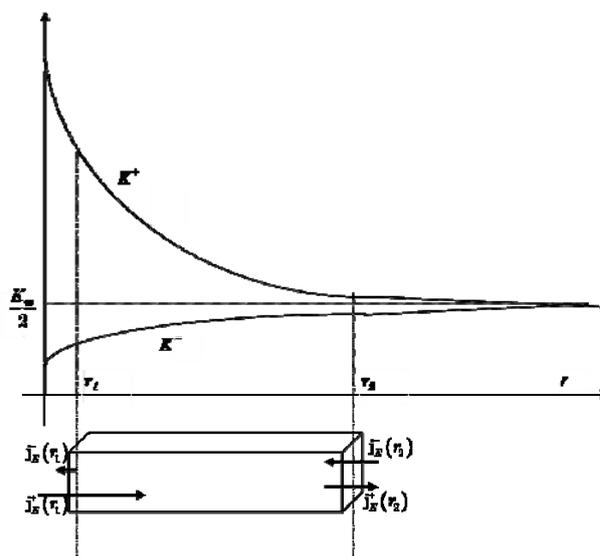


Fig. 2.5: Gráfica cualitativa de la conductividad sobre el lado derecho de una partícula con carga negativa, rodeada de su doble capa eléctrica

Supongamos una partícula negativa y el campo eléctrico de izquierda a derecha como en la Fig 2.6. En la doble capa hay mayoritariamente iones positivos. Sobre el ecuador de la partícula se mueven tangencialmente, alejándose de ella por el polo de la derecha y acercándose por la izquierda. Al mismo tiempo, en el límite de la DCE los iones negativos se acumulan por la derecha y desaparecen por la izquierda arrastrados por el campo. Se producirá así un exceso de ambos tipos de iones en el lado

derecho y un defecto en el izquierdo. Por tanto, en lo que respecta a la difusión, cerca del polo de la derecha hay una fuente de electrolito, y en el izquierdo un sumidero. La concentración de iones de ambos signos se incrementa sobre el lado derecho de la partícula y decrece sobre el lado izquierdo, por lo que la concentración del electrolito neutro va a cambiar respecto de sus valores de equilibrio.

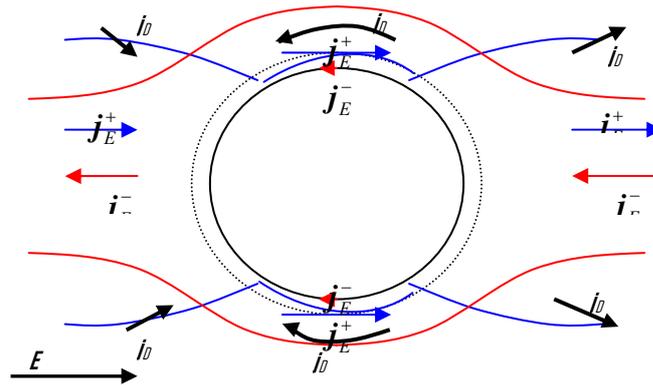


Fig. 2.6: Líneas de flujo de iones positivos (azul) y negativos (rojo) resultado de la superposición de los flujos migratorios eléctricos (j_E) y los flujos difusivos (j_D).

La presencia de esta nube de sal modificará el flujo de iones que dependerá no sólo del campo eléctrico sino de los gradientes de concentración. En la Figura 2.6 se han representado las líneas del movimiento iónico: los iones positivos se mueven hacia el lado izquierdo de la partícula impulsados por el campo eléctrico y el gradiente de concentración que tiende a curvar las líneas hacia el eje de simetría, como si siguieran a un campo eléctrico de una partícula más conductora. Los iones negativos, en el lado derecho, son empujados hacia la partícula pero son repelidos por el gradiente de concentración, como si siguieran líneas de campo correspondientes a una partícula aislante.

Este fenómeno se conoce con el nombre de polarización de contraiones o polarización de concentración, y provoca una disminución del coeficiente dipolar por dos razones (Figura 2.7):

1. Debido al aumento de concentración de electrolito sobre un lado de la partícula y a su disminución sobre el opuesto, la doble capa se deforma porque se vuelve más delgada en el lado de mayor concentración y más gruesa en el extremo de menor concentración. Este efecto se traduce en la aparición de un momento dipolar que se opone al de las cargas libres alrededor de la partícula.
2. Debido al exceso de electrolito sobre uno de los polos y al defecto en el otro, aparece un flujo de iones que, si bien fuera de la doble capa no produce corriente eléctrica, dentro de ella produce un flujo de contraiones en sentido opuesto al campo, que provoca un reordenamiento de las cargas.

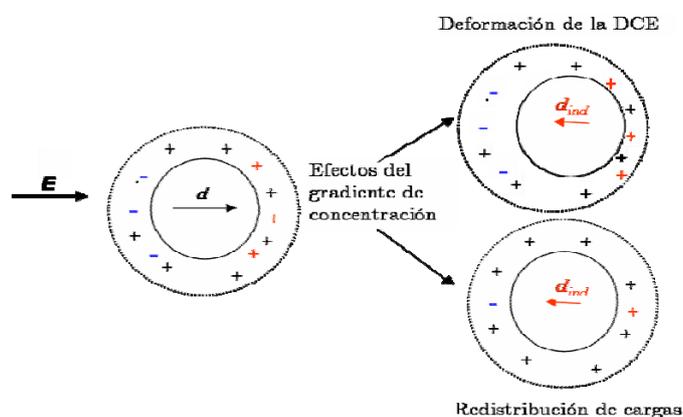


Fig. 2.7: Distribución de cargas en la región de la doble capa para una partícula con número de Dukhin elevado. En la parte izquierda se representa el momento dipolar inducido por cargas libres, y a la derecha el momento dipolar inducido por el gradiente de concentración que se superpone al anterior.

El momento dipolar total cuando se desarrolla la polarización de contraiones es [Grosse y Shilov, 1997], en el caso de DCE delgada:

$$\mathbf{d} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m \mathbf{E}a^3 \left[\frac{R^+ - 1}{R^+ + 2} + \frac{R^- - 1}{R^- + 2} \right] \quad (2.13)$$

donde R^\pm es:

$$R^{\pm} = \frac{4}{\kappa a} \left[\exp\left(\mp \frac{ez\zeta}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (2.14)$$

que está relacionado con el número de Dukhin de la siguiente forma:

$$Du = \frac{1}{2} \left[\frac{D^+}{D^+ + D^-} R^+ + \frac{D^-}{D^+ + D^-} R^- \right] \quad (2.15)$$

Finalmente, el tiempo característico para el que ocurre la polarización de contraiones es

$$\tau_{\alpha} \approx \frac{a^2}{2D_{\text{ef}}} \quad (2.16)$$

donde $D_{\text{ef}} = \frac{2D^+D^-}{D^+ + D^-}$ es el coeficiente de difusión efectivo.

Cuando estos procesos son reinterpretados en el dominio de la frecuencia, se supone que actúa un campo eléctrico con dependencia temporal armónica, con frecuencia ω . El coeficiente dipolar será entonces complejo y dependiente de ω . Cada uno de los procesos antes mencionados, a los que hemos asociado un tiempo característico, dará lugar a una relajación en el dominio de la frecuencia. Cualitativamente, desde frecuencias altas, las sucesivas relajaciones son:

- **Relajación Delta o de Maxwell Wagner:** El coeficiente dipolar, al pasar por la zona de frecuencias de Maxwell Wagner (ω_{MW}), deja de depender de las permitividades y comienza a depender de la conductividad del medio y de la conductividad superficial de la partícula.
- **Relajación Alfa:** Por debajo de la frecuencia característica de esta relajación, el coeficiente dipolar comienza a depender de los procesos difusivos que se deben a diferencias de las conductividades de cada tipo de ión en la doble capa.

Un cálculo riguroso de dichas dependencias puede hacerse numéricamente utilizando la teoría de DeLacey y White [1981] de la permitividad de suspensiones de esferas. La Fig. 2.8 muestra el

comportamiento del coeficiente dipolar para una partícula muy cargada y otra débilmente cargada (valor elevado y pequeño de ζ , respectivamente), en función de la frecuencia.

Para frecuencias muy altas, mayores que la de Maxwell-Wagner, el coeficiente dipolar tiene el valor

$$C = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}, \text{ próximo a } -1/2 \text{ cuando la permitividad de la partícula es mucho menor que la del}$$

medio. A frecuencias menores que ω_{MW} C aumenta con la conductividad superficial de la partícula y del medio. Los casos límites para frecuencias bajas (subíndice 0) y para frecuencias entre ω_α y ω_{MW} (subíndice ∞) son como sigue:

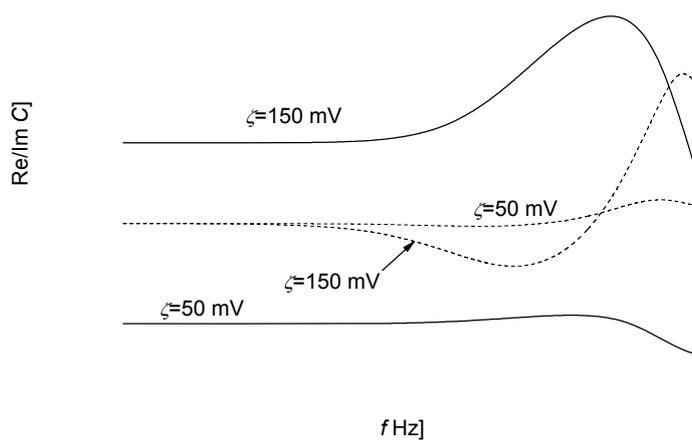


Fig 2.8: Coeficiente dipolar (parte real: línea continua y parte imaginaria: línea de puntos) de una partícula de radio $a=100$ nm y ζ indicado en la figura, disuelta en 1 mM de KCl.

Para conductividad superficial pequeña

$$d_{\infty}|_{Du \ll 1} = -\frac{1}{2} 4\pi\epsilon_m \epsilon_0 a^3 E a^3 \Rightarrow C_{\infty}|_{Du \ll 1} = -\frac{1}{2}$$

$$d_0|_{Du \ll 1} = -\frac{1}{2} 4\pi\epsilon_m \epsilon_0 a^3 E a^3 \Rightarrow C_0|_{Du \ll 1} = -\frac{1}{2}$$

En el límite opuesto, para conductividad superficial alta

$$d_{\infty}|_{Du \gg 1} = 4\pi\epsilon_m \epsilon_0 a^3 E a^3 \Rightarrow C_{\infty}|_{Du \gg 1} = 1$$

$$d_0|_{Du \gg 1} = \frac{1}{4} 4\pi\epsilon_m \epsilon_0 a^3 E a^3 \Rightarrow C_0|_{Du \gg 1} = \frac{1}{4}$$

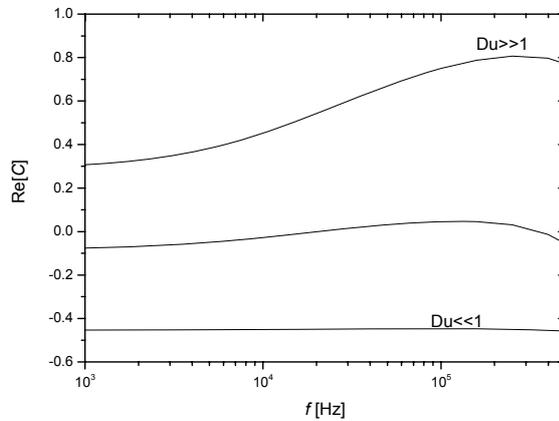


Fig. 2.10: Coeficiente dipolar en la región de la dispersión α , para los casos límites de número de Dukhin grande y pequeño.

En el límite de partícula no cargada, cuando la conductividad superficial es baja, el coeficiente dipolar no cambia con la frecuencia, mientras que para partículas muy cargadas, tenemos una curva que parte de $1/4$ y llega a 1 para frecuencias altas. En situaciones intermedias puede ocurrir que el coeficiente dipolar cambie de signo. El hecho de que a bajas conductividades superficiales el coeficiente dipolar no cambie con la frecuencia se debe a que los efectos difusivos que ocurren son despreciables (para una partícula no cargada la conductividad no varía en el espacio). El caso contrario ocurre para partículas muy cargadas, donde los efectos difusivos disminuyen el coeficiente dipolar en un factor 4 con respecto al valor en alta frecuencia.

2.4 Fenómenos electrocinéticos

Se conoce con este nombre al conjunto de fenómenos asociados al movimiento relativo entre la partícula y el medio, forzado por la acción de un campo externo. En todos los casos estudiados en este trabajo, dicho campo es un campo eléctrico E y se analizan tres tipos de respuesta del sistema:

- En electroforesis, se determina la velocidad (o movilidad, velocidad por unidad de campo) de desplazamiento de las partículas respecto al sistema de referencia del laboratorio. El campo aplicado es constante en el tiempo y en el espacio, y aunque afecta tanto a la carga de la partícula como a la contracarga de su doble capa, no lo hace del mismo modo, y se produce un movimiento relativo sólido/líquido.
- En medidas de relajación dieléctrica, el campo aplicado es alterno, la partícula se considera en reposo, y el fenómeno de interés es la polarización de la atmósfera iónica y su manifestación en la permitividad eléctrica de la suspensión.
- La última técnica, es el método electroacústico denominado ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude): el campo eléctrico es de nuevo alterno, y la magnitud determinada es la amplitud y fase de la onda de presión producida debido a la diferente densidad de la partícula y el medio. Suele interpretarse en términos de la llamada movilidad electroforética dinámica (o simplemente movilidad dinámica, equivalente a la de la movilidad electroforética ordinaria).

2.4.1. Electroforesis

Como se ha dicho, es el fenómeno que consiste en el movimiento de partículas coloidales cargadas bajo la acción de un campo eléctrico aplicado \mathbf{E} . La magnitud de interés es la movilidad electroforética, u_e , relación entre la velocidad alcanzada por las partículas, \mathbf{U} , y el campo aplicado (en el caso de que el campo aplicado sea alterno, la llamaremos movilidad dinámica). Para campos pequeños dicha relación es lineal

$$\mathbf{U} = u_e \mathbf{E} \quad (2.17)$$

La movilidad u_e está relacionada con las propiedades de la suspensión, entre ellas el potencial zeta y la conductividad superficial de la doble capa. Su valor es el resultado del balance de fuerzas que actúan sobre la partícula y su doble capa:

- Fuerza eléctrica sobre la carga superficial
- Fuerza de arrastre del fluido
- Fuerza de retardo de los contraiones que se mueven en dirección opuesta a la partícula y arrastran líquido con ellos
- Fuerza de polarización debida al dipolo inducido.

Para comprender mejor la electroforesis se puede dividir el problema en otros dos usando el principio de superposición (válido para campos aplicados pequeños, de modo que se puedan despreciar efectos de orden 2 y superiores en el campo) y poniendo el sistema de referencia fuera de la partícula (Fig. 2.8):

1. La partícula se mueve con una velocidad igual a la electroforética, sin campo eléctrico aplicado, por la acción de una fuerza externa.

Como consecuencia de la aplicación de una fuerza, la partícula se mueve en sentido contrario arrastrando líquido junto a ella y provoca en el líquido una perturbación que es del orden de su radio. Este problema hidrodinámico se puede resolver analíticamente [Landau y Lifshitz, 1986].

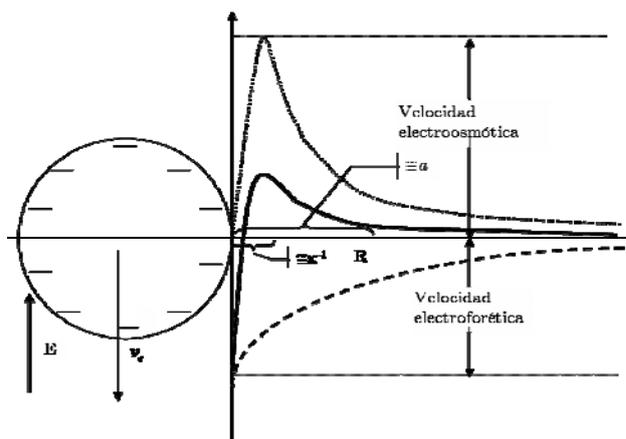


Figura 2.8: Gráficas cualitativas de los perfiles de velocidades del líquido (problema 1: línea discontinua y problema 2: línea puntos) que rodea a una partícula moviéndose bajo la acción de un campo eléctrico E . Línea sólida: superposición de la velocidad de ambos problemas.

2. La partícula se mantiene inmóvil y el fluido se mueve por acción del campo sobre los iones de la doble capa (electroósmosis)

El líquido se adhiere a la superficie de la partícula y en la zona de la doble capa hay un aumento de velocidad hasta alcanzar un máximo en la superficie externa de la doble capa. Fuera de la misma, la velocidad cae a cero con un perfil que responde a la dimensión y a la forma del obstáculo. Este problema no tiene solución analítica exacta.

Esta descomposición del problema no sólo es útil para una mejor comprensión de la electroforesis, sino que en 1978 fue usada por O'Brien y White para resolver numéricamente las ecuaciones electrocinéticas linealizadas sin realizar aproximaciones. Determinaron para cada problema la fuerza sobre la partícula e impusieron la condición de que la fuerza neta (suma de las fuerzas en ambos problemas) sea nula [O'Brien y White, 1978].

En el caso que la doble capa sea delgada se puede encontrar una solución aproximada para la velocidad electroosmótica [Lyklema, 1995]

$$\mathbf{v}_\theta = -\frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} (\zeta - \psi_0) \mathbf{E}_\theta \quad (2.18)$$

con lo cual en la superficie externa de la doble capa, donde el potencial de equilibrio es prácticamente nulo y que por hipótesis coincide con la de la partícula, la velocidad tangencial del líquido toma la forma

$$\mathbf{v}_\theta = -\frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta \mathbf{E}_\theta \quad (2.19)$$

La resolución para el problema del potencial de velocidades (fuera de la doble capa obedece a la ecuación de Laplace), establece una relación de proporcionalidad entre las dos velocidades, la electrosmótica y la electroforética [Dukhin y Derjaguin, 1974]:

$$\mathbf{U} = -\frac{2}{3 \sin \theta} \mathbf{v}_\theta \quad (2.20)$$

De este modo, cuanto mayor sea la velocidad electrosmótica, más grande será la electroforética. Si se sustituye la ecuación (2.19) en (2.20) se obtiene la relación entre la velocidad electroforética y el campo tangencial:

$$\mathbf{U} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \frac{\zeta}{\sin \theta} \mathbf{E}_\theta \quad (2.21)$$

Sustituyendo además la forma del campo tangencial en función del coeficiente dipolar [Dukhin y Derjaguin, 1974]

$$\mathbf{U} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C) \mathbf{E} \quad (2.22)$$

se encuentra una importante relación entre la velocidad electroforética y el coeficiente dipolar.

El comportamiento cualitativo de la movilidad electroforética en función del potencial ζ se representa en la Fig 2.9

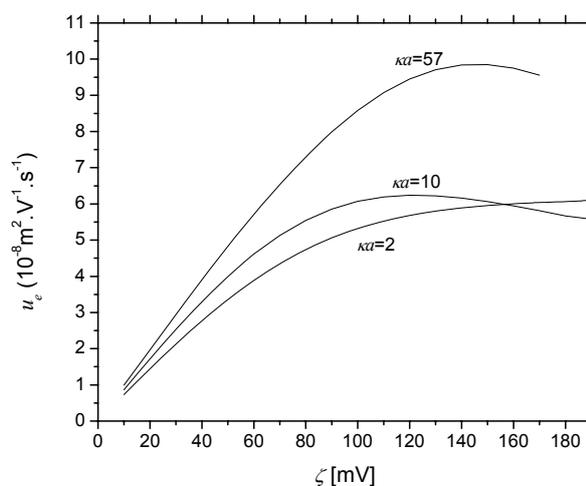


Figura 2.9: Representación cualitativa de la movilidad electroforética en función del potencial zeta, para distintos valores de κa . La línea de puntos representa el comportamiento de la movilidad en el caso en que no hubiera polarización de contraiones.

En el límite en que la partícula más su doble capa sean aislantes (potencial zeta pequeño y/o doble capa delgada) la velocidad electroforética es proporcional al potencial zeta siguiendo la conocida ley de Helmholtz-Smoluchowski (coeficiente dipolar igual a $-1/2$ en la ecuación (2.22)). A medida que aumenta el potencial zeta se puede observar que las curvas de movilidad están por debajo de la de Smoluchowski, presentando un máximo que aumenta ligeramente con κa .

La presencia del máximo se puede explicar analizando la ecuación (2.22). A medida que el potencial zeta aumenta, también lo hace la conductividad superficial de la partícula, cuyo efecto sobre el coeficiente dipolar fue representado en la Fig 2.4. A mayor número de Dukhin, el coeficiente dipolar aumenta, por lo que en la ecuación (2.22) el aumento del potencial se compensa con la disminución del término $(1-C)$.

El plateau que alcanza la movilidad para potenciales zeta muy altos se debe a que la polarización de contraiones impide que el coeficiente dipolar tome el valor máximo de 1 llegando solo a 1/4, razón por la cual la curva de movilidad no cae a cero.

2.4.2 Relajación dieléctrica

Imaginemos un medio al que se le aplica un campo eléctrico homogéneo variable con el tiempo $\mathbf{E}(t)$. La polarización $\mathbf{P}(t)$ causada por este no tiene por que estar en equilibrio, dado que el movimiento de las cargas del dieléctrico necesita un tiempo para que se alcance algún grado de polarización. Solo si la variación temporal del campo es suficientemente lenta alcanzarán la polarización y el desplazamiento sus valores de equilibrio. En el caso de medio lineal e isótropo:

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}(t) \quad (2.23)$$

y el desplazamiento eléctrico:

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}(t) \quad (2.24)$$

donde χ (susceptibilidad eléctrica) y ε son valores independientes del tiempo.

Consideremos a continuación una variación rápida en el tiempo. El caso más simple consiste en la aplicación de un pulso eléctrico cuadrado. La respuesta del medio será la superposición (no olvidemos que estamos en el caso de medios lineales) de las respuestas al escalón creciente y decreciente. Cada una de ellas se puede considerar a su vez como la suma de la respuesta instantánea (polarización electrónica o iónica) caracterizada por una permitividad relativa ε_∞ , más otra lenta caracterizada por $\varepsilon(0)$.

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \mathbf{E}_0 (f(t - t') - f(t - t' - \Delta t)) \quad (2.25)$$

donde $f(t)$ caracteriza matemáticamente la respuesta lenta al cambio del campo eléctrico. Si la duración del pulso (Δt) es lo suficientemente pequeña, podemos hacer la siguiente sustitución:

$$f(t - t') - f(t - t' - \Delta t) \approx \left. \frac{df}{dt} \right|_{t-t'} \Delta t \equiv \Phi(t - t') \Delta t \quad (2.26)$$

A la función $\Phi(t)$ se le denomina función respuesta del dieléctrico. Un campo variable cualquiera, $\mathbf{E}(t)$, aplicado desde $t \rightarrow -\infty$ se puede considerar como la suma de infinitos pulsos cuadrados de duración infinitesimal. De acuerdo con el principio de superposición, el vector desplazamiento eléctrico en un instante t vendrá dado por la suma, en forma integral, de las contribuciones correspondientes a cada uno de los pulsos anteriores a tal instante:

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \mathbf{E}(t') \Phi(t - t') dt' \quad (2.27)$$

Estudiemos el caso particular de variación armónica con el tiempo:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t) \quad (2.28)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}_0(t) \exp(i\omega t) + \\ &+ \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \mathbf{E}_0 \int_0^\infty \exp(i\omega(t - t')) \Phi(t') dt' = \\ &\left[\varepsilon_0 \varepsilon_\infty + \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \exp(-i\omega t') \Phi(t') dt' \right] \mathbf{E}(t) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Se define entonces la permitividad relativa compleja $\varepsilon^*(\omega)$, cuyas componentes son:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \cos(\omega t') \Phi(t') dt' \quad (2.30)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \sin(\omega t') \Phi(t') dt' \quad (2.31)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.32)$$

En el caso de nuestras suspensiones, habrá que considerar la posibilidad de conducción por portadores libres, de modo que el sistema tendrá pérdidas óhmicas. Su descripción se puede llevar a cabo mediante la permitividad compleja, para lo que caben dos posibilidades. Se empieza por tener en cuenta que la densidad de corriente tendrá dos términos, el de portadores y el de desplazamiento. Si σ es la conductividad asociada al primero,

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = (\sigma + i\omega \varepsilon^* \varepsilon_0) \mathbf{E} \quad (2.33)$$

Si se quiere expresar como una ley de Ohm ordinaria (en términos de una conductividad), la conductividad será compleja, \mathcal{K}^* :

$$\mathbf{J} = (\sigma + i\omega \varepsilon^*) \mathbf{E} = \mathcal{K}^* \mathbf{E} \quad (2.34)$$

Si, por otro lado, se desea interpretar la densidad de corriente como una de desplazamiento, exclusivamente, bastará con definir una permitividad efectiva, $\varepsilon_{\text{ef}}^*$, de modo que:

$$\mathbf{J} = i\omega \varepsilon_{\text{ef}}^* \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.35)$$

Con ello, la relación entre la conductividad y permitividad complejas será:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}^* &= \sigma + \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 + i\omega \varepsilon' \varepsilon_0 = i\omega \varepsilon_{\text{ef}}^* \varepsilon_0 = \omega \varepsilon_{\text{ef}}'' \varepsilon_0 + i\omega \varepsilon_{\text{ef}}' \varepsilon_0 \\ \varepsilon_{\text{ef}}^* &= \frac{\mathcal{K}^*}{i\omega \varepsilon_0}; \quad \varepsilon_{\text{ef}}' = \varepsilon'; \quad \varepsilon_{\text{ef}}'' = \varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \end{aligned} \quad (2.36)$$

2.4.3. La constante dieléctrica en suspensiones coloidales. Relación con el coeficiente dipolar.

La constante dieléctrica de un sistema disperso caracteriza sus propiedades eléctricas macroscópicas y depende, de una forma bastante compleja, de parámetros tales como las propiedades dieléctricas del medio, el tamaño y la forma de las partículas, la fracción de volumen que ocupan y de la forma en que se distribuyen en el espacio. El término campo eléctrico macroscópico en tal sistema debe entenderse como un campo promediado sobre volúmenes que contengan una gran cantidad de partículas dispersas, es decir, grande comparado con la escala de inhomogeneidad. Respecto a estos campos promediados, la dispersión coloidal se puede considerar homogénea. De esta manera, la mezcla se puede caracterizar por una permitividad efectiva: $\langle \mathbf{D} \rangle = \langle \varepsilon \rangle \varepsilon_0 \langle \mathbf{E} \rangle$. Este procedimiento llevó a Maxwell y a Wagner independientemente a obtener la relación entre la constante dieléctrica compleja de un sistema disperso y el coeficiente dipolar complejo G^* de una partícula.

Una suspensión coloidal está formada por muchas partículas, que supondremos por simplicidad, esféricas e idénticas, disueltas en una solución electrolítica. Consideremos dos volúmenes macroscópicos, uno de suspensión y el otro de algún material homogéneo tal que la conductividad compleja de este material, que no es otra cosa que la conductividad de la suspensión, K^* , produzca el mismo campo externo fuera de la esfera que el de partículas en suspensión. Puede demostrarse [Grosse, 2002] que la conductividad compleja buscada se puede calcular como sigue:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega) \frac{1 + 2\phi C^*(\omega)}{1 - \phi C^*(\omega)} \quad (2.37)$$

donde ϕ es la fracción de volumen ocupada por las partículas. Para pequeños valores de esta magnitud, se pueden despreciar las interacciones entre partículas vecinas, con lo cual la ecuación (2.37) se reduce a:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega) (1 + 3\phi C^*(\omega)) \quad (2.38)$$

que puede ser separada en parte real e imaginaria haciendo uso de la ec. (2.38) y teniendo en cuenta que a las frecuencias de interés la parte imaginaria de la permitividad del medio se puede considerar nula:

$$K_m^* = K_m + i\omega\varepsilon_m\varepsilon_0$$

$$K^*(\omega) = K_m + 3\phi K_m \left\{ \text{Re}[C^*(\omega)] - \frac{\omega\varepsilon_m\varepsilon_0}{K_m} \text{Im}[C^*(\omega)] \right\} \quad (2.39)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_m + 3\phi\varepsilon_m \left\{ \text{Re}[C^*(\omega)] + \frac{K_m}{\omega\varepsilon_m\varepsilon_0} \text{Im}[C^*(\omega)] \right\} \quad (2.40)$$

2.4.4. La constante dieléctrica en el dominio de la frecuencia. Relajación dieléctrica en una suspensión

Supongamos que en el instante t suprimimos un campo eléctrico constante previamente aplicado a un medio, por ejemplo, una dispersión coloidal. Podemos suponer que la respuesta lenta a este escalón representada por la función $f(t)$ es un decaimiento exponencial caracterizado por una sola constante de tiempo τ :

$$f(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.41)$$

en cuyo caso, la función respuesta vendrá dada por

$$\Phi(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.42)$$

y por tanto, la constante dieléctrica compleja (Ec. (2.32)):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.43)$$

En los sistemas de interés para este trabajo raramente se encuentra una forma tan sencilla (fórmula de Debye) para la relajación dieléctrica. Se supone entonces que el sistema se describe mediante una distribución (a menudo empírica) de tiempos de relajación.

En suspensiones coloidales el espectro dieléctrico presenta típicamente dos relajaciones que no aparecen en disoluciones homogéneas (Fig. 2.9): la relajación α debida a la polarización de concentración y la relajación Maxwell-Wagner. Los flujos iónicos que se generan alrededor de la partícula y contribuyen al campo de polarización tardan un tiempo en llegar al estado estacionario. Este tiempo está relacionado con la diferencia de conductividad (incluida la conductividad superficial en la DCE) y permitividad de partícula y disolución en el caso de los flujos electromigratorios que producen la dispersión dieléctrica Maxwell-Wagner. En este proceso, el tiempo (eq (2.12)) (llamado tiempo crítico o tiempo característico) es del orden de 10^{-7} s. Por tanto, si el tiempo transcurrido entre dos inversiones sucesivas del campo es menor que este tiempo característico, la acumulación iónica no tiene lugar y la permitividad relativa de la suspensión tiene la forma

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_{MW}} - \frac{iK(0)}{\omega\varepsilon_0} \quad (2.44)$$

con

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)} \quad (2.45)$$

$$K(0) = K_m \frac{K_p}{K_p + \phi(K_m - K_p)} \quad (2.46)$$

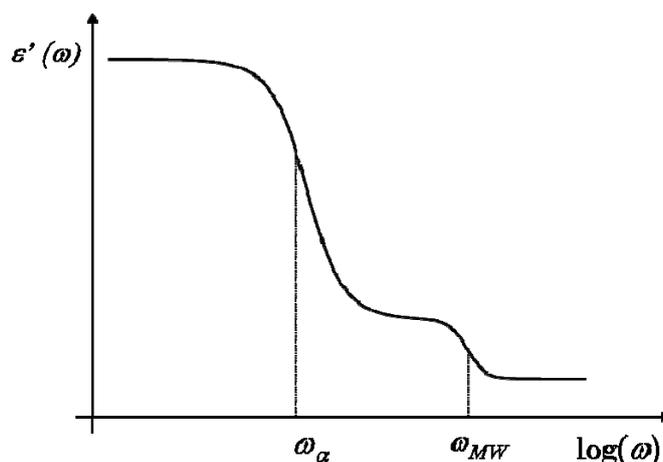


Fig. 2.9: Representación esquemática de la parte real de la permitividad compleja de una suspensión en función de la frecuencia.

Si el tiempo es superior al tiempo crítico, se produce la polarización debida a dichas acumulaciones iónicas, y la constante dieléctrica tendrá un valor mayor [Grosse, 2002]:

$$\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty = \frac{9\phi\varepsilon_m(1-\phi)(K_p/K_m - \varepsilon_p/\varepsilon_m)^2}{[(1-\phi)\varepsilon_p/\varepsilon_m + 2 + \phi][(1-\phi)K_p/K_m + 2 + \phi]^2} \quad (2.47)$$

En el caso de la relajación α , el tiempo crítico está relacionado con el tiempo que tardan los iones en difundirse como consecuencia del gradiente de electrolito neutro generado fuera de la DCE. Este tiempo (Ec. (2.16)), es del orden de 10^{-4} s. Si el tiempo que tarda el campo en invertir su polaridad es inferior al tiempo crítico, es decir, para frecuencias por encima de la frecuencia de relajación α , los procesos difusivos carecen de importancia y la teoría de O'Konski basta para explicar el valor de la constante dieléctrica. Por el contrario, para frecuencias inferiores, el efecto de los flujos difusivos será importante, manifestándose en un valor elevado de la constante dieléctrica.

Al ser distintos los tiempos que tardan en generarse ambos flujos, los dos fenómenos de relajación están en general separados en el espectro de la parte real de la constante dieléctrica. En la parte imaginaria encontraremos dos picos de absorción relacionados con las pérdidas dieléctricas asociadas a cada fenómeno. En la Fig. 2.9 se muestra un esquema del comportamiento típico de ϵ' . En el caso de la relajación de baja frecuencia, se observa que a frecuencias en torno a 1 kHz la constante dieléctrica tiene un valor muy elevado para un sistema coloidal en el que el medio es conductor. El proceso de relajación a estas frecuencias puede examinarse mediante un análisis trivial de (2.40). El segundo sumando de dicha ecuación decae con la frecuencia como $1/\omega$. Así, si a baja frecuencia el campo de polarización de las partículas está retrasado respecto del campo, el producto $\frac{K_m}{\omega \epsilon'' \epsilon_0} C''$ se traduce

en un valor elevado de ϵ' . La explicación física consiste en lo siguiente: la acción de los factores que determinan el campo de polarización de una partícula no produce su efecto instantáneamente, sino que el estado estacionario de polarización tarda un cierto tiempo en establecerse. El hecho de que este tiempo sea finito tiene como consecuencia que el campo de polarización puede quedar retrasado respecto del campo externo. Si este tiempo es grande, el desfase se producirá a baja frecuencia. En un medio conductor, el campo de polarización de las partículas producirá corrientes de conducción en fase con él, pero desfasadas respecto del campo externo, con lo cual aparecerán macroscópicamente como corrientes de desplazamiento. Es decir, las corrientes producidas por el campo de polarización son de conducción para este campo y de desplazamiento para el campo externo. Por otro lado, la existencia de grandes corrientes de desplazamiento se traduce experimentalmente en una elevada constante dieléctrica del sistema.

De la teoría de polarización de la parte difusa de la DCE se deduce que el campo eléctrico aplicado produce un aumento de concentración (o disminución de la misma, según la zona de la partícula que se considere) fuera de la DCE, a una distancia del orden de las dimensiones lineales de la partícula. El tiempo necesario para que se establezca esta diferencia es del orden del tiempo que necesita el frente

difusivo para propagarse hasta la superficie de la partícula, el cual viene determinado por la ecuación

de Einstein $\tau = \frac{a^2}{D}$, donde D es el coeficiente de difusión de los iones.

2.4.5. Electroacústica de suspensiones coloidales

En el contexto de las suspensiones coloidales o de las emulsiones, el término electroacústica se refiere a aquellos procesos que involucran la interacción de ondas de presión y campos eléctricos. Suelen describirse dos tipos de fenómenos electroacústicos, recíprocos el uno del otro.

El primero tiene lugar cuando una onda sonora (onda de presión) atraviesa una suspensión coloidal. Se origina una corriente o una diferencia de potencial que cambia armónicamente con el tiempo. Este fenómeno se llama Colloid Vibration Current (CVI) o Colloid Vibration Potential (CVP). El efecto CVP es similar a otro fenómeno electrocinético llamado Efecto Dorn o potencial de sedimentación. En éste una partícula coloidal cargada sedimenta debido a la gravedad generando una diferencia de potencial entre dos electrodos separados verticalmente. La analogía es clara si se sustituye el campo gravitatorio por un gradiente de presión y siempre que haya una diferencia de densidades apreciable entre la partícula y el medio. Podemos visualizar este fenómeno para una partícula simple en la Fig 2.10

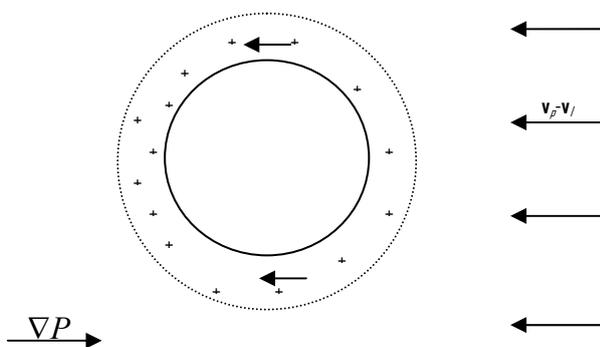


Fig 2.10: Representación esquemática del efecto CVP en una partícula.

Cuando la onda sonora atraviesa la suspensión, la partícula comienza a moverse con respecto al líquido siempre que haya una diferencia entre las densidades de ambos. Este movimiento del líquido en la zona de la doble capa, reduce el número de contraiones sobre uno de los polos y enriquece el polo opuesto. Como resultado, la DCE sale del equilibrio al inducirse en ella un dipolo eléctrico. La suma del campo eléctrico de todos los dipolos origina una diferencia de potencial macroscópica entre los electrodos, que es el CVP.

El efecto recíproco ocurre cuando un campo eléctrico alterno se aplica a una suspensión coloidal generando una onda de presión armónica microscópica. A este fenómeno se le conoce con el nombre de Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA).

Se puede analizar lo que ocurre cuando se aplica un campo eléctrico alterno a una partícula suspendida en una solución electrolítica. Debido a su carga, la partícula se mueve, oscilando a la misma frecuencia del campo. Ya que el líquido es localmente incompresible, un volumen igual de líquido se mueve en dirección opuesta. Siempre que haya una diferencia de densidad entre ambos, aparecerá un cambio neto de cantidad de movimiento en la dirección del electrodo que origina un gradiente de presión. Estos dipolos acústicos elementales, asociados con cada partícula, se cancelan uno con otro en el volumen de la solución, pero en la cercanía de los electrodos tal cancelación no ocurre, propagándose la onda sonora hasta el transductor del equipo de medida (es necesario que el líquido sea algo compresible para que la onda sonora se propague en el medio). En ambos efectos, el campo aplicado y la respuesta resultante tienen la misma frecuencia.

La primera referencia a este tipo de procesos fue un tratamiento teórico realizado por Debye del UVP (ultrasonic vibration potential) [Hunter, 1998] que se genera cuando se aplica un campo a una disolución acuosa de electrolito. A medida que la onda sonora se mueve a través de la disolución electrolítica produce una separación de carga debido a la diferencia entre las masas efectivas y los coeficientes de fricción de cationes y aniones. Debye sugirió que este fenómeno daría una importante información sobre

el comportamiento de hidratación de los iones separados. Posteriormente a este trabajo, que se verificó experimentalmente 16 años después, se mostró que para suspensiones coloidales el efecto es mucho mayor [Yeager 1949].

Los primeros trabajos teóricos y sus aplicaciones fueron adecuadamente llevados a cabo por Zana y Yeager [1982], quienes describieron la teoría del CVP y su uso en polielectrolitos y proteínas. Más recientemente, Marlow y cols. [1988] describieron las bases del instrumento comercial basado en el efecto CVP (Pen Kem, System 7000 Acoustophoretic Titrator) y resaltaron la analogía con el efecto Dorn.

La técnica ESA, descubierta a comienzos la década de 1980, ha transformado la caracterización de suspensiones coloidales, en especial si se trata de sistemas concentrados porque permite medir simultáneamente el potencial zeta y el tamaño de las partículas suspendidas. El tiempo que ha transcurrido entre las primeras predicciones teóricas [Debye, 1933] del efecto CVP y su aplicación tecnológica da una idea de las dificultades técnicas involucradas, relacionadas en particular con la aplicación de campos eléctricos para generar las ondas sonoras que interfieren con el potencial resultante y, además, con la necesidad de llevar a cabo mediciones de señales electroacústicas pequeñas mediante amplificadores de bajo ruido y alta frecuencia. Sin embargo el efecto ESA fue descubierto y desarrollado comercialmente más recientemente (1980) por un grupo de ingenieros de Matec Applied Sciences, cuando se les ocurrió revertir el proceso CVP. Sobre los detalles experimentales volveremos más adelante.

2.4.6. Bases teóricas del efecto electroacústico

Hay dos tratamientos bastante diferentes para la obtención de una teoría electroacústica. Históricamente, el primero comenzó con Booth y Enderby [1952] que trataron de resolver un sistema de ecuaciones electrocinéticas clásicas sin usar termodinámica. Aunque esta teoría inicial resultó válida

para sistemas diluidos, Marlow [1988] la generalizó a sistemas más concentrados usando el modelo de celda de Levine y Neale [1974]. Esta aproximación llevó a ecuaciones muy complicadas y tal vez fue la razón por la que se la abandonó. El otro tratamiento teórico, usado hasta el presente, fue realizado por O'Brien [1988] quien introdujo el concepto de movilidad dinámica, u_e , y su relación con los parámetros electroacústicos medidos, CVP o ESA. Este es el que usaremos en adelante.

O'Brien escribió las relaciones entre la velocidad de la partícula \mathbf{U} y la densidad de corriente promedio $\langle \mathbf{j} \rangle$ con los campos, \mathbf{E} y ∇P :

$$\begin{aligned}\mathbf{U} &= \alpha \nabla P + u_e \mathbf{E} \\ \langle \mathbf{j} \rangle &= \beta \nabla P + \mathbf{K}^* \mathbf{E}\end{aligned}\tag{2.48}$$

donde las magnitudes α , β , \mathbf{K}^* y u_e son propiedades de transporte de la suspensión. Tanto el campo eléctrico como el gradiente de presión son alternos con una dependencia del tipo $\exp(-i\omega t)$. En general, la movilidad de la partícula se desfasa respecto al campo aplicado, así que u_e es una magnitud compleja con un argumento igual al retraso de la fase en el movimiento de la partícula.

El coeficiente β determina el campo eléctrico generado por una onda sonora, mientras u_e hace lo mismo con la forma de la onda sonora generada por un campo eléctrico alterno. El cálculo de β y u_e corresponde a la solución de las ecuaciones electrocinéticas del sistema para campo eléctrico nulo y gradiente de presión macroscópico nulo, respectivamente.

Sin embargo, sólo es necesario resolver uno de los dos problemas, ya que ambas magnitudes están vinculadas por una relación de reciprocidad de Onsager, al igual que lo están el potencial de sedimentación y la movilidad electroforética. Es decir, las ecuaciones (2.48) son similares a las que definen los flujos de masa y carga en presencia simultánea de un campo gravitatorio y uno eléctrico [Delgado, 2002]:

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \mathbf{K}^* \mathbf{E} + \phi \mathbf{d}u_e (1 - \omega_1 / \omega_4) \mathbf{g} \\ \mathbf{f} &= \phi \mathbf{d}u_e (1 - \omega_1 / \omega_4) \mathbf{E} + \phi \mathbf{d}u_s (1 - \omega_1 / \omega_4) \mathbf{g} \end{aligned} \quad (2.49)$$

donde los coeficientes cruzados del campo \mathbf{g} en la primera ecuación y \mathbf{E} en la segunda son idénticos, de acuerdo con la teoría de Onsager: el flujo de carga eléctrica por unidad de campo gravitatorio (relacionado con la corriente de sedimentación) es igual que el flujo de masa por unidad de campo eléctrico (relacionado con la electroforesis).

O'Brien [1988] demostró que la misma reciprocidad se da entre CVP y ESA, siendo la relación entre los coeficientes:

$$\beta = \phi \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \mathbf{u}_e \quad (2.50)$$

donde ρ_m es la densidad del líquido y ρ_p la de la partícula. Queremos determinar ahora la relación entre ESA y CVP. El efecto CVP se mide en circuito abierto, así que hacemos $\langle \mathbf{j} \rangle = \mathbf{0}$ en la ecuación (2.48), lo que lleva a:

$$\nabla V = \frac{\beta \nabla P}{\mathbf{K}^*} \Rightarrow \text{CVP} = \frac{\beta}{\mathbf{K}^*} \quad (2.51)$$

Por otro lado, y con objeto de determinar la señal ESA, consideremos una partícula que se mueve durante medio ciclo por acción del campo en una dirección dada. Como el líquido se considera localmente incompresible, un volumen igual de líquido se moverá en dirección opuesta. La presión se genera por el cambio en el momento neto por unidad de área en la dirección del electrodo y, como tanto el líquido como la partícula se mueven con la misma velocidad \mathbf{U} , la amplitud de la onda de presión tendrá la forma

$$V_p (\rho_p - \rho_m) \mathbf{U} \quad (2.52)$$

donde V_p es el volumen de la partícula. La señal ESA es una medida de esta onda de presión por unidad de campo eléctrico, por lo que

$$\text{ESA} \propto \phi (\rho_p - \rho_m) \mathbf{u}_e \quad (2.53)$$

La forma exacta de la señal ESA depende de la geometría del instrumento. Para nuestro dispositivo en especial presentaremos la forma exacta de ESA en el Capítulo 4. Una diferencia importante, desde el punto de vista práctico, es que mientras la señal ESA es proporcional a ν_{β} que es la magnitud de interés, el CVP viene dado por el cociente $\frac{\beta}{K^*}$, por lo que es necesario conocer la conductividad compleja de la muestra para determinar la movilidad con este método.

El análisis inicial de O'Brien se limitó a soluciones diluidas [1988], aunque posteriormente fue extendido a concentraciones arbitrarias de partículas, siempre que su tamaño fuera pequeño comparado con la longitud de onda del sonido (condición satisfecha para sistemas coloidales a una frecuencia por debajo de 20 MHz, véase [Rider, 1993]).

2.4.7. Movilidad dinámica: análisis cualitativo

Al analizar cualitativamente la evolución de la movilidad electroforética dinámica con la frecuencia del campo aplicado, podemos observar tres relajaciones (Figura 2.11). La primera ocurre a la frecuencia de la dispersión alfa que, como se recordará, dependerá del tamaño de partícula (por ejemplo, será del orden de 1 kHz si el radio de la partícula es 1 μm , o 100 kHz si es de 0.1 μm). La relajación alfa produce una disminución de la movilidad electroforética que solo es apreciable para un potencial zeta muy elevado, superior a 120 mV aproximadamente.

La segunda relajación, que es la de Maxwell Wagner, origina un aumento de la movilidad electroforética siempre que la permitividad de la partícula sea mucho menor que la del medio. La frecuencia de esta relajación depende del sistema, pero suele estar en torno a los MHz.

Estas dos relajaciones están asociadas a las del coeficiente dipolar. La relación movilidad-momento dipolar inducido puede seguir interpretándose, aun para campos alternos y si la DCE es delgada, con la ecuación (2.22). En la Fig. 2.11 se representan por ello conjuntamente el coeficiente dipolar y la movilidad electroforética en función de la frecuencia. Como ya se ha explicado en el apartado 2.4.1, un aumento del coeficiente dipolar produce una disminución de la velocidad electroforética de la partícula, que es el caso de la relajación alfa. A la inversa, una disminución del coeficiente dipolar de la partícula origina una caída de la movilidad electroforética, observable en la zona de relajación de Maxwell-Wagner.

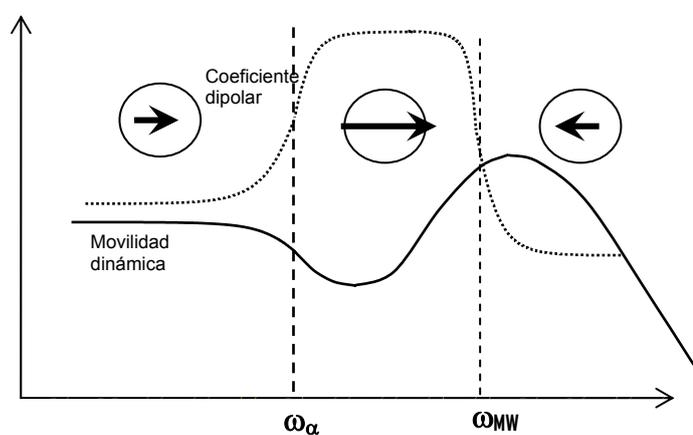


Figura 2.11: Representación esquemática del coeficiente dipolar (línea de puntos) y de la movilidad dinámica (línea continua) en función de la frecuencia.

La última relajación está relacionada con el tiempo que tarda en establecerse el movimiento del líquido y el de la partícula. Por efecto del campo eléctrico, el líquido en la zona de la doble capa se mueve sobre la superficie de la partícula casi instantáneamente. Sin embargo, fuera de la misma, a una distancia del orden del radio de la partícula, el fluido tarda un tiempo en alcanzar un estado hidrodinámico estacionario. Ese tiempo característico es del orden de [Landau, 1986]

$$\tau_h = O\left(\frac{a^2 \rho}{\eta}\right) \quad (2.54)$$

y se determina comparando el término viscoso y el de la derivada temporal en la ecuación de Navier Stokes. Para una partícula de 100 nm suspendida en solución acuosa $\tau_h = O(10^{-8})s$.

La frecuencia asociada a estos procesos está en torno a los MHz, y a partir de ella la movilidad electroforética disminuye drásticamente porque la partícula ya "no sigue" al campo.

El aumento de movilidad debido a la relajación de Maxwell-Wagner y su caída por efectos inerciales ocurren aproximadamente a la misma frecuencia. Dependiendo de los parámetros del sistema, ambos procesos podrán verse separados o no: en el primer caso, se observará el aumento y la caída inercial a continuación (un máximo en el módulo o la parte real de la movilidad). En el segundo, sólo se apreciará una abrupta caída de μ_b . En este caso, la frecuencia de relajación de Maxwell-Wagner es mayor que la inercial y el aumento en la movilidad asociado a la relajación de Maxwell Wagner se ve enmascarado.

2.5. Referencias

F. Booth, J. Enderby, *Proc. Am Phys Soc. A*, **208** (1952) 32.

C.J.F. Bottcher, P.Bordewijk, "Theory of Electric Polarization" vol II, Elsevier, Scientific, Amsterdam (1978).

E.H.B. DeLacey, L.R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **77** (1981) 2007.

A.V. Delgado, F.J. Arroyo, Cap. I: Electrokinetic Phenomena and Their Experimental Determination: An Overview; Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis, Editado por A.V. Delgado, Marcel Dekker, 2002.

P. Debye, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933) 13.

S.S. Dukhin, B.V. Derjaguin, "Surface and Colloid Science", Vol. 7, Ed. E. Matijevic, Wiley, New York, 1974.

S.S. Dukhin, V.N. Shilov, "Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes" Wiley, New York (1974).

C. Grosse, Cap. 11: Relaxation Mechanisms of Homogeneous Particles and Cells Suspended in Aqueous Electrolyte Solutions; Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis, Editado por A.V. Delgado, Marcel Dekker, 2002.

C. Grosse, V.N. Shilov, *J. Colloid Interface Sci.*, **193** (1997) 178.

R.J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science, Ed. Oxford University Press, US, 1993.

R.J. Hunter, *Colloids and Surfaces A*, **141** (1998) 37.

L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Mecánica de Fluidos, Ed Reverté, 1986.

S. Levine, G.H. Neale, *J. Colloid Interface Sci.*, **47** (1974) 520.

H. Lyklema, Solid-Liquid Interfaces, Ed. Academic Press Limited, 1995.

H. Lyklema, Cap 3: The role of Surface Conduction in the Development of Electrokinetics; Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis, Editado por A.V. Delgado, Marcel Dekker, 2002.

B.J. Marlow, D. Fairhurst, H.P. Pendse, *Langmuir*, **4** (1988) 611.

J.C. Maxwell, "Electricity and Magnetism", Vol I, Clarendon, Oxford (1892).

R.W. O'Brien, L.R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74** (1978) 1607.

R.W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **190** (1988) 71.

P.F. Rider, R.W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **257** (1993) 607.

C.T. O'Konski, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 605.

V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. González-Caballero, J. Horno, J.J. López-García, C. Grosse, *J. Colloid Interface Sci.* **232**, (2000), 141.

K.W. Wagner, *Arch. Electrotech.* **2** (1914) 371.

E.B. Yeager, J. Bugosh, F. Hovorka, J. McCarthy, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 411.

R. Zana, E.B. Yeager, Ultrasonic Vibration Potentials; Modern Aspects of Electrochemistry, Editado por J.O.M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (1982)

Capítulo 3.

**Elaboración de un modelo de la
movilidad dinámica de
suspensiones concentradas**

3.1. Introducción

A pesar de las dificultades matemáticas involucradas, hay un creciente interés en la investigación de las propiedades electrocinéticas de suspensiones concentradas (con elevada fracción de volumen de sólidos), dado que muchas suspensiones de interés en procesos industriales de muy diversa índole son concentradas. Por ejemplo, las pastas cerámicas alcanzan fácilmente concentraciones del 50 % en sólidos, las suspensiones farmacéuticas o las pinturas llegan al 30 %, etc. No es pues sólo por el interés de sus propiedades físicas, sino también por sus aplicaciones, que la investigación de la electrocinética de suspensiones concentradas sea un objetivo importante en nuestro trabajo. Sin embargo, hubo que esperar hasta la década de 1970 para disponer de los primeros cálculos rigurosos, debidos a Levine, Neale y Epstein [1974 y 1976], en el caso de la movilidad electroforética, el flujo electroosmótico o el potencial de sedimentación de una suspensión concentrada de partículas sólidas. El problema es considerablemente más complejo que el de las suspensiones diluidas, donde basta con resolverlo para una partícula individual supuesta en un volumen infinito de líquido. Ello es así porque ha de encontrarse un método para tener en cuenta los efectos de las interacciones entre partículas sobre el movimiento del fluido y el de las propias partículas.

Antes de los trabajos citados, varios autores habían trabajado sobre el problema del flujo de líquido en un lecho de partículas no cargadas usando los llamados modelos de celda: los dos modelos más aceptados fueron el de superficie libre [Happel, 1957] y el de vorticidad nula de Kuwabara [1959]. Ambos enfoques son equivalentes, como ya señalaron Levine y Neale, y como han demostrado posteriormente otros autores [Ding, 2001]. En estos tratamientos, el problema se reduce al de una sola partícula (esférica, de radio a) supuesta inmersa en una esfera concéntrica de disolución, b está determinado por la fracción de volumen, ϕ , de sólidos en suspensión, de tal forma que se mantiene la relación volumen de partículas y volumen total (Fig. 3.1):

$$\phi = \frac{a^3}{b^3} \tag{3.1}$$

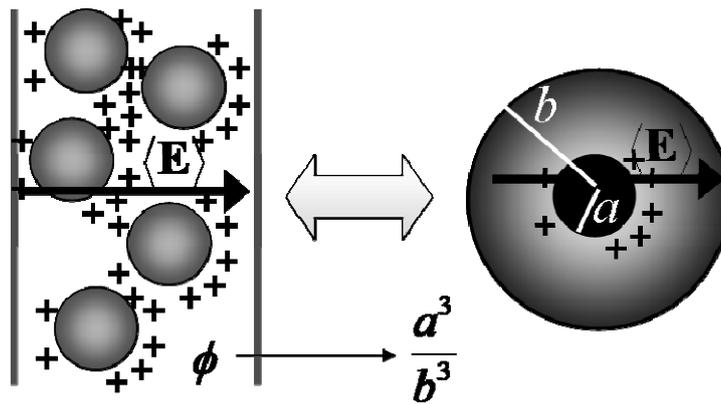


Fig. 3.1: Representación esquemática del modelo de celda de Kuwabara. La partícula de radio a está rodeada de una capa de líquido de radio b .

El modelo de celda tiene la ventaja de que la simetría del sistema es idéntica a la de una partícula aislada en un campo eléctrico, de modo tal que la representación de las magnitudes perturbadas por el campo para el caso diluido es válida para el concentrado. Tiene, por otro lado, la dificultad de idear las condiciones de contorno adecuadas para cada magnitud sobre la celda, que seguramente no serán las condiciones reales alrededor de la partícula a una distancia b del centro de la misma. Sobre este complejo problema nos centraremos en la sección 3.3.

Como se ha mencionado, la primera generalización de los modelos de celda hidrodinámicos al caso de partículas cargadas se debió a Levine, Neale y Epstein, que supusieron potenciales zeta bajos y dobles capas delgadas, y utilizaron las condiciones de Kuwabara. Posteriormente, Kozak y Davis [1989] extendieron la teoría al caso de potenciales zeta arbitrarios, aunque sin solapamiento de las dobles capas de partículas vecinas, mientras que Lee y cols. [1999] consideraron el caso más general de solapamiento.

En un conjunto reciente de trabajos de nuestro grupo [Carrique y cols., 2002; Carrique y cols., 2003; Arroyo y cols., 2004; Ahualli y cols., 2006], hemos considerado con detalle el problema de las condiciones de frontera, y aplicado modelos de celda a muy diversos fenómenos electrocinéticos,

particularmente, por primera vez, a sistemas en presencia de campos alternos, determinándose la movilidad dinámica y la permitividad eléctrica de suspensiones concentradas.

En este capítulo nos proponemos describir nuestra contribución al estudio de fenómenos electrocinéticos en suspensiones concentradas. Describiremos en primer lugar las ecuaciones básicas del problema y las condiciones de contorno necesarias para su resolución numérica, que también se describirá. Mostraremos algunos resultados y discutiremos su significación física en términos de la estructura y dinámica de la doble capa y del fluido en presencia de los campos aplicados, así como su comparación con resultados previos. Debido a su interés práctico, concluiremos el capítulo con el estudio de suspensiones polidispersas, las más frecuentes en la realidad experimental y en muchas aplicaciones tecnológicas.

3.2. Ecuaciones básicas

Escribiremos ahora el conjunto de ecuaciones electrocinéticas clásicas que rigen el comportamiento del sistema. La partícula está inmersa en una celda que contiene la solución electrolítica del medio compuesta por N especies iónicas de valencia z_j , coeficiente de difusión D_j y concentración n_j^∞ ($j = 1, \dots, N$). La celda está sometida a la acción del campo promediado en el volumen de la suspensión o campo macroscópico $\langle \mathbf{E} \rangle$ aplicado en la dirección del eje polar $\theta = 0$, referido a sistema de coordenadas polares (r, θ, φ) centrado en la partícula. Las suposiciones para la resolución del problema son: i) El campo eléctrico es débil de forma tal que sólo consideraremos efectos lineales o de primer orden en $\langle \mathbf{E} \rangle$. ii) El plano de deslizamiento, donde la velocidad del líquido con respecto a la partícula es nula, coincide con la superficie de la misma. Como consecuencia, el potencial sobre la superficie de la partícula es el potencial zeta, ζ . No se considera aquí el movimiento de los iones en el interior de la capa de estancamiento. iii) La permitividad en la capa difusa es igual a la del medio. Las ecuaciones que rigen la distribución de potencial, concentración iónica y velocidad del líquido son:

1. La ecuación de Poisson para el potencial eléctrico Ψ :

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = - \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{e}z_j n_j(\mathbf{r}, t)}{\epsilon_m \epsilon_0} \quad (3.2)$$

\mathbf{r} es el radio vector desde el centro de la partícula sólida, y r su módulo. La permitividad eléctrica, $\epsilon_m \epsilon_0$, corresponde a la del medio.

2. La ecuación de continuidad para cada especie iónica:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot (n_j(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t)) \quad (3.3)$$

Los iones se mueven por difusión, por la presencia de un campo eléctrico local y por convección debida al movimiento del líquido (primer término de la ecuación (3.4)). Los dos primeros efectos implican un gradiente del potencial electroquímico, μ_j , (segundo término de la ecuación (3.4))

$$\mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\lambda_j} \nabla \mu_j(\mathbf{r}, t) \quad (3.4)$$

donde

$$\mu_j(\mathbf{r}, t) = -z_j e \Phi_j(\mathbf{r}, t) = \mu_j^\infty + \mathbf{e}z_j \Psi(\mathbf{r}, t) + kT \ln [n_j(\mathbf{r}, t)] \quad (3.5)$$

y λ_j está relacionado con la conductividad límite equivalente A_j^∞ por:

$$\lambda_j = \frac{N_A e^2 |z_j|}{A_j^\infty} \quad (3.6)$$

3. Ecuaciones de movimiento del fluido. Corresponden a un fluido newtoniano de viscosidad η , por lo que obedece a la ecuación de continuidad

$$\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.7)$$

y a la de Navier-Stokes

$$\rho_m \frac{\partial (\mathbf{u} + \mathbf{U})}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\nabla P(\mathbf{r}, t) + \eta \nabla^2 (\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{U}) - \sum_{j=1}^N \mathbf{e}z_j n_j(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.8)$$

siendo \mathbf{u} es la velocidad del líquido desde un sistema anclado en la partícula, \mathbf{U} es la velocidad de la partícula y la suma de ambas es la velocidad del líquido desde el sistema de laboratorio en cualquier punto y P la presión. El término inercial en la ecuación de Navier-Stokes se ha omitido teniendo en cuenta que el número de Reynolds, $Re = \frac{\rho_m a v_e}{\eta}$, es pequeño lo cual es razonable para las velocidades y tamaño de partículas usadas en el problema de electroforesis.

Cada una de las funciones Ψ , n_j , P , y \mathbf{u} se pueden escribir como la suma de dos términos: uno independiente del campo eléctrico aplicado, y que representa los valores de equilibrio, y otro proporcional a dicho campo, despreciándose términos de segundo orden y superiores. Si designamos por un superíndice "(0)" a las variables en equilibrio y "(1)" a las perturbaciones lineales, las magnitudes perturbadas se pueden escribir como:

$$\Xi(\mathbf{r}, t) = \Xi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Xi^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{O}(\langle \mathbf{E}(t) \rangle^2) \quad (3.9)$$

Para un campo alterno de frecuencia ω

$$\langle \mathbf{E}(t) \rangle = \langle \mathbf{E} \rangle \exp(-i \omega t) \quad (3.10)$$

las contribuciones de primer orden a la magnitud perturbada se pueden expresar como:

$$\Xi^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \Xi^{(1)}(\mathbf{r}) \exp(-i \omega t) \quad (3.11)$$

donde $\Xi^{(1)}(\mathbf{r})$ es proporcional a $\langle \mathbf{E} \rangle$.

En el equilibrio, las distribuciones de potencial eléctrico y de concentraciones iónicas vienen dadas por las ecuaciones (2.2, 2.3) del capítulo anterior. De modo similar, la presión y el potencial químico:

$$P^{(0)}(\mathbf{r}) = P_{\text{amb}} + \sum_{j=1}^N (n_j^{(0)}(\mathbf{r}) - n_j^{\infty}) kT \quad (3.12)$$

$$\mu_j^{(0)}(\mathbf{r}) = -z_j e \Phi_j^{(0)}(\mathbf{r}) = \mu_j^{\infty} + kT \ln n_j^{\infty} \quad (3.13)$$

donde P_{amb} es la presión ambiental fuera de la doble capa. Sustituyendo cada una de las magnitudes linealizadas como se muestra en las ecuaciones (3.9) y (3.11) en el sistema de ecuaciones (3.2)-(3.8), se

obtiene un sistema de ecuaciones de primer orden en el campo (Ohshima, 2000; Arroyo y cols., 2004; Ahualli y cols., 2006):

$$\nabla^2 \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) = - \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{e} z_j n_j^{(1)}(\mathbf{r})}{\epsilon_m \epsilon_0} \quad (3.14)$$

$$\nabla^2 \Phi_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \frac{i \omega \lambda_j}{kT} (\Phi_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \Psi_j^{(1)}(\mathbf{r})) = \frac{\mathbf{e}}{kT} \frac{d\Psi^{(0)}}{dr} \left(z_j \frac{\partial \Phi_j^{(1)}(\mathbf{r})}{\partial r} + \frac{\lambda_j}{\mathbf{e}} \mathbf{u}^{(1)}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{r}} \right) \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} -i \omega \rho_s (\mathbf{u}^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}) = & -\nabla P^{(1)}(\mathbf{r}) + \eta \nabla^2 (\mathbf{u}^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}) - \\ & - \sum_{j=1}^N \mathbf{e} z_j n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \nabla \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \mathbf{e} z_j n_j^{(1)}(\mathbf{r}) \nabla \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

con

$$n_j^{(1)}(\mathbf{r}) = - \frac{z_j \mathbf{e}}{kT} n_j^{(0)} [\Psi^{(1)}(\mathbf{r}) + \Phi_j^{(1)}(\mathbf{r})] \quad (3.17)$$

Al igual que otros autores (Mangelsdorf y White [1992]; Ohshima y cols. [1996]) han hecho para el caso de suspensiones diluidas y, como anteriormente se ha explicado, la extensión a una celda en condiciones concentradas no altera la simetría dipolar del problema, se sugiere la siguiente forma para la velocidad del fluido [Landau, 1986]:

$$\mathbf{u}^{(1)} = \left(- \frac{2h(r)}{r} \langle \mathbf{E} \rangle \cos \theta, \frac{1}{r} \frac{d(rh(r))}{dr} \langle \mathbf{E} \rangle \sin \theta, 0 \right) \quad (3.18)$$

Del mismo modo, las funciones perturbadas en primer orden por el campo $\Psi^{(1)}$, $\Phi_j^{(1)}$ y $P^{(1)}$, son de tipo dipolar, por lo que tienen la forma matemática:

$$\Xi^{(1)}(\mathbf{r}) = \xi(r) \langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad (3.19)$$

donde $\xi(r)$ representa a las funciones auxiliares $\psi(r)$, $\phi_j(r)$ y $p(r)$ de las funciones $\Psi(\mathbf{r})$, $\Phi_j(\mathbf{r})$ y $P(\mathbf{r})$, respectivamente. Reemplazando estas funciones auxiliares y la ecuación (3.18) para la velocidad del líquido en el sistema de ecuaciones linealizado (3.14)-(3.16):

$$L \psi(r) = \frac{e^2}{\varepsilon_m \varepsilon_0 kT} \sum_{j=1}^N z_j^2 n_j^{(0)}(r) (\phi_j(r) + \Psi(r)) \quad (3.20)$$

$$L \phi_j(r) + \gamma_j^2 [\phi_j(r) + \psi(r)] = \frac{e}{kT} \frac{d\Psi^{(0)}}{dr}(r) \left(z_j \frac{d\phi_j(r)}{dr} - \frac{2\lambda_j}{e} \frac{h(r)}{r} \right) \quad (3.21)$$

$$L [L + \gamma^2] h(r) = -\frac{e^2}{\eta kT} \frac{1}{r} \frac{d\Psi^{(0)}}{dr} \sum_{j=1}^N z_j^2 n_j^{(0)} \phi_j(r) \quad (3.22)$$

donde

$$\gamma^2 = \frac{i\omega\rho}{\kappa^2\eta} \quad \gamma_j^2 = \frac{i\omega\lambda_j}{\kappa^2 kT} \quad (3.23)$$

y L es un operador diferencial definido como:

$$L = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{2}{r^2} \quad (3.24)$$

Como se puede observar, las ecuaciones del sistema en el equilibrio se pueden escribir en forma separada de las correspondientes a la perturbación de primer orden, y por lo tanto puede resolverse en primer lugar la ecuación de Poisson-Boltzmann (2.3) para $\Psi^{(0)}$ y con esta magnitud se puede resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (3.20)-(3.22) para ψ , ϕ_j y h .

3.3. El problema de las condiciones de contorno

Las condiciones de contorno necesarias para resolver el problema provienen de condiciones físicas existentes sobre la superficie de la partícula y sobre la superficie de la celda.

3.3.1. Para el sistema en equilibrio

En el equilibrio necesitamos dos condiciones para resolver el sistema. La primera proviene de la suposición de que la superficie de la partícula coincide con la de deslizamiento, por lo cual el potencial coincide con el potencial zeta:

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{a}) = \zeta \quad (3.25)$$

La otra condición es sobre la celda y proviene de la condición de electroneutralidad de la celda. El valor nulo de la carga neta en su interior se expresa:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\text{a}}^{(0)}(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{V} \int_V \rho_{\text{a}}^{(0)}(\mathbf{r}) dV \\ &= \frac{\epsilon_m \epsilon_0}{V} \int_V \nabla^2 \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) dV = 0 \end{aligned} \quad (3.26)$$

es decir,

$$\left. \frac{d\Psi^{(0)}}{dr} \right|_{r=b} = 0 \quad (3.27)$$

aplicando la Ley de Gauss a la celda.

3.3.2. Para la perturbación de primer orden

De nuevo distinguiremos las condiciones que deben imponerse a las magnitudes perturbadas, tanto en la superficie de la partícula como en la de la celda.

a) Sobre la superficie de la partícula

La condición de adherencia del líquido sobre la superficie de la partícula trae como consecuencia que la velocidad del líquido desde el sistema de referencia de la partícula se anule en $r = a$ ($\mathbf{u}(\mathbf{r} = a) = \mathbf{0}$), por lo que:

$$h(\mathbf{a}) = 0 \quad (3.28)$$

$$\left. \frac{dh}{dr} \right|_{r=a} = 0 \quad (3.29)$$

Los iones no pueden penetrar en la partícula. Por lo tanto, $\mathbf{v}_j \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$ en $r=a$. Reemplazando esta condición en la ecuación (3.4) se obtiene:

$$\left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_{r=a} = 0 \quad (3.30)$$

La continuidad de la componente normal del vector desplazamiento eléctrico $\varepsilon_p (\nabla \Psi^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{n}})_{a^-} = \varepsilon_m (\nabla \Psi^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{n}})_{a^+}$ y la continuidad del potencial $\Psi^{(1)}(a^-) = \Psi^{(1)}(a^+)$

llevan a:

$$\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=a} - \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m a} \psi(a) = 0 \quad (3.31)$$

donde se considera solo la contribución al desplazamiento de términos del potencial perturbado, razón por la cual la componente normal es continua y no sufre un salto por la presencia de la carga libre, como ocurre en el problema de equilibrio. Se supone que en el interior de la partícula el campo eléctrico es uniforme y que $\Psi^{(1)}(\mathbf{r} = 0) = 0$ por simetría.

b) Sobre la superficie de la celda

Considerando los órdenes de las ecuaciones diferenciales del problema, se puede observar que aún necesitamos una condición para ψ , otra para ϕ y dos para h para encontrar la solución. Sin embargo, llegar a enunciar las condiciones "correctas" es un problema que se puede considerar abierto y en ocasiones falta de criterios para distinguir la elección correcta de la que no lo es. De hecho, casi se podría decir que en la literatura electrocinética hay tantas elecciones como autores investigan este tema. Es por eso que en este punto haremos hincapié en la exposición y justificación de nuestra propuesta original, a la vez que repasamos las de otros autores.

Nosotros proponemos [Ahualli y cols., 2006] que en el contexto del modelo de celda las condiciones que se ajustan mejor son aquellas que provienen de la evaluación de enunciados físicos globales que se aplican al sistema instantáneo (sistema real) y que deben ser transferidos a la celda promediado en su conjunto.

La primera condición no es otra que la definición del campo eléctrico macroscópico:

$$\langle -\nabla\Psi^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.32)$$

El cálculo del promedio (solamente lo haremos para este caso porque el cálculo se repite exactamente igual)

$$\langle -\nabla\Psi^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{1}{V} \int_V \nabla\Psi^{(1)}(\mathbf{r}) dV \quad (3.33)$$

puede realizarse recordando la forma del potencial (3.9) y (3.19) y usando el siguiente teorema (ver Apéndice A):

$$\nabla\Psi = \nabla \cdot (\Psi \mathbf{I}) \quad (3.34)$$

donde \mathbf{I} es el tensor identidad, se llega a:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{E} \rangle &= -\frac{1}{V} \int_V \nabla (\psi(\mathbf{r}) \langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}}) dV \\ &= -\frac{1}{V} \int_V \nabla \cdot [(\psi(\mathbf{r}) \langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}}) \mathbf{I}] dV \end{aligned} \quad (3.35)$$

y, aplicando el Teorema de Gauss:

$$\langle \mathbf{E} \rangle = -\frac{1}{V} \int_S [\psi(\mathbf{b}) \langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}}] dS \quad (3.36)$$

En el Apéndice B se demuestra que:

$$\begin{aligned} \int_S dS \hat{\mathbf{r}} &= b^2 \int_S d(\cos\theta) d\phi \hat{\mathbf{r}} \\ &= b^2 \frac{4\pi}{3} \mathbf{I} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Finalmente, reemplazando (3.37) en (3.36):

$$\langle \mathbf{E} \rangle = -\frac{4\pi}{3} \frac{\psi(\mathbf{b}) b^2}{V} \langle \mathbf{E} \rangle \cdot \mathbf{I} \quad (3.38)$$

De este resultado se concluye que:

$$\psi(\mathbf{b}) = -b \quad (3.39)$$

Esta condición, de tipo Dirichlet, ha sido propuesta previamente por Shilov, Zharkikh y Borkovskaya [1981] y usada en numerosos trabajos por Arroyo y cols. [2004], Carrique y cols. [2002, 2003] y Dukhin y cols. [1999] en numerosos trabajos, aunque no fue deducida de esta forma sino a partir de la suposición que sobre la superficie de la celda la perturbación al potencial eléctrico coincide con el potencial producido por el campo aplicado:

$$\Psi^{(1)}(\hat{\mathbf{r}}) = -\langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}} \Big|_{r=b} = -\langle \mathbf{E} \rangle b \cos\theta \quad (3.40)$$

expresión a partir de la cual se deduce (3.39).

Sin embargo, Ohshima [2000] usó para el potencial una condición del tipo Neumann, propuesta por Levine y Neale [1974], que involucra el valor de la derivada del potencial y no del propio potencial:

$$(\nabla \Psi^{(1)}) \cdot \hat{\mathbf{r}} \Big|_{r=b} = -\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} = -E \cos\theta \quad (3.41)$$

que implica:

$$\frac{d\psi}{dr} \Big|_{r=b} = -1 \quad (3.42)$$

En este enfoque, la notación usada para el campo eléctrico es deliberadamente diferente: se designa por \mathbf{E} al campo aplicado y por $\langle \mathbf{E} \rangle$ al campo macroscópico, relacionados por [Ohshima, 2000]:

$$\mathbf{E} = -\frac{b}{\psi(b)} \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.43)$$

Esta diferencia es muy importante a la hora de escribir las condiciones de contorno y sobre ello se discutirá mas adelante.

La segunda condición se refiere a la perturbación en la concentración de iones: según el criterio global que proponemos, debe evaluarse el promedio del gradiente de la concentración iónica e igualarlo a cero. Esto es así porque en electroforesis no hay un gradiente externo de concentración iónica, como ocurriría en la difusioforesis, y las partículas se mueven únicamente por acción del campo eléctrico. Por tanto,

$$\langle \nabla n_j^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (3.44)$$

Que, por el mismo razonamiento seguido desde (3.33) a (3.38), permite deducir valor sobre $r = b$ de la función auxiliar:

$$n_j^{(1)}(b) = 0 \quad (3.45)$$

que, reemplazada en la ecuación (3.17) y usando (3.39), nos lleva a:

$$\phi_j(b) = b \quad (3.46)$$

Lee y cols. [1999] enunciaron la misma condición a partir de la hipótesis de que la concentración iónica sobre la celda debe ser igual a su valor en el equilibrio. Sin embargo, al igual que para el potencial eléctrico, Ding y Keh [2001] sugirieron otra condición alternativa, también usada por Ohshima [2000]:

$$\left. \frac{\partial n_j(\mathbf{r})}{\partial r} \right|_{r=b} = 0 \quad (3.47)$$

que implica que:

$$\left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_{r=b} = - \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=b} = 1 \quad (3.48)$$

Carrique y cols. [2005] llegan a una importante conclusión con respecto a estas dos últimas condiciones: si se usa la de Shilov-Zharkikh (3.39) necesariamente se debe usar el campo macroscópico $\langle \mathbf{E} \rangle$ en la definición de las magnitudes perturbadas. Mientras que si se decide usar la condición de Levine y Neale, (3.42), se deben escribir las ecuaciones del problema en términos del campo aplicado \mathbf{E} . Una combinación incorrecta (condición de contorno y definición de campo) lleva a incoherencias en el cálculo de la conductividad del sistema. Sin embargo, si se respeta la definición de campo en cada caso, ambas condiciones llevan al mismo resultado en el cálculo de la conductividad y de la movilidad. En este último caso hay que tener en cuenta que en el formalismo de Levine y Neale, la velocidad electroforética de la partícula es proporcional al campo aplicado \mathbf{E} :

$$\mathbf{U} = u_{LN} \mathbf{E} \quad (3.49)$$

mientras que en el de Shilov-Zharkikh se define la velocidad en términos del campo macroscópico,

$$\mathbf{U} = u_{SZ} \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.50)$$

de modo que a la hora de comparar ambas movilidades es imprescindible tener en cuenta la relación entre los campos (3.43). Concluimos por tanto que u_{SZ} se debe comparar con:

$$-u_{LN} \frac{b}{\psi(b)} \quad (3.51)$$

Las condiciones restantes se obtienen de consideraciones sobre la velocidad del líquido. Estas son las que han provocado más controversia en la literatura. El problema radica en que un conocimiento del flujo del fluido en tiempo real y para cada punto del espacio requiere saber exactamente la posición de la partícula, complicada por el hecho de que esta es móvil. Y de hecho se ha propuesto distintas condiciones, razonables físicamente, pero basadas en una idea estática del sistema. Por ejemplo, la condición propuesta por Mehta y Morse [1975]:

$$(\mathbf{u} \times \langle \mathbf{E} \rangle) \Big|_{r=b} = 0 \quad (3.52)$$

se explica considerando la simetría del sistema.

Happel [1958] propuso por su parte una condición para el tensor de esfuerzos:

$$\sigma_{r\theta} \Big|_{r=b} = 0 \quad (3.53)$$

usada también por Dukhin y Gotees [1996]. Finalmente, Zharkih y Shilov [1981] hicieron una propuesta similar, referente en este caso al gradiente de presión:

$$\nabla P \Big|_{r=b} = 0 \quad (3.54)$$

La condición quizá más conocida y utilizada [Carrique y cols., 2002 y 2004; Arroyo y cols., 2003, Ohshima, 2000, López-García y cols., 2006] es la de Kuwabara [1959], que propuso:

$$(\nabla \times \mathbf{u}) \Big|_{r=b} = 0 \quad (3.55)$$

Nosotros proponemos una nueva condición, siguiendo como hilo conductor la idea de que debe evaluarse el promedio de la magnitud en la celda e igualarlo a la perturbación externa: así en el caso de la presión no hay un gradiente de presión aplicado, por lo que el promedio se iguala a cero:

$$\langle \nabla P^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (3.56)$$

que implica:

$$p(\mathbf{b}) = 0 \quad (3.57)$$

que nos lleva (ver Apéndice C) a la siguiente ecuación en términos de las funciones que deseamos conocer:

$$\frac{d}{dr} \left[r (L + \gamma^2) h \right] \Big|_{r=b} - 2h(\mathbf{b})\gamma^2 - \frac{\sum_{j=1}^N z_j e n_j^{(0)} b}{\eta} = 0 \quad (3.58)$$

La otra condición hidrodinámica nos sirve, en realidad, para la determinación de la movilidad. Kuwabara propuso que la componente radial de la velocidad del líquido sobre la celda debe igualarse (salvo signo) a la de la partícula (desde el sistema de laboratorio la componente de velocidad será nula), sin ofrecer en realidad una justificación rigurosa:

$$\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{r}}|_{r=b} = -U \cos \theta = -u_e E \cos \theta \quad (3.59)$$

Nosotros obtenemos la misma condición pero haciendo la hipótesis de promedio nulo de la velocidad del fluido:

$$\langle \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (3.60)$$

que se puede escribir (Apéndice D):

$$\langle \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rangle = u_e \langle \mathbf{E} \rangle - \frac{2h(b)}{b} \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.61)$$

y entonces:

$$u_e = \frac{2h(b)}{b} \quad (3.62)$$

Al conjunto mencionado de condiciones ha de añadirse la ecuación que expresa el balance de fuerza sobre la celda, desde el sistema laboratorio anclado fuera de la celda.

$$\int_{S(r=b)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} dS = -i\omega \left[\frac{4\pi}{3} a^3 \rho_p u_e \langle \mathbf{E} \rangle + \rho_s \int_{V_s} (\mathbf{u}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}) dV \right] \quad (3.63)$$

donde $\boldsymbol{\sigma} \exp(-i\omega t)$ es el tensor de tensiones total, eléctrico e hidrodinámico. La electroneutralidad de la celda y la uniformidad espacial del campo implican que la contribución eléctrica a la integral superficial sea nula. Solo la parte hidrodinámica es la que origina una fuerza neta no nula que es igual a la masa por la aceleración de la celda (segundo término de (3.63); ver Apéndice E para el cálculo detallado).

Esta ecuación lleva a la última condición:

$$Lh|_{r=b} = \gamma^2 \phi \left(\frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \right) h(b) \quad (3.64)$$

3.4. Resolución numérica de las ecuaciones del problema.

Para resolver el sistema de ecuaciones (3.20)-(3.22) definimos en primer lugar nuevas variables adimensionales:

$$\begin{aligned} x &= \kappa r \Rightarrow x_a = \kappa a \text{ y } x_b = \kappa b \\ Y &= \frac{e\psi^{(0)}}{kT} \\ \tilde{\phi}_j &= \kappa \phi_j \\ \tilde{\psi} &= \kappa \psi \\ \tilde{h} &= \frac{\kappa h}{\alpha_0} \end{aligned} \quad (3.65)$$

donde $\alpha_0 = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 kT}{\eta e}$. También conviene introducir nuevos parámetros adimensionales:

$$\begin{aligned} m_j &= \frac{\lambda_j \alpha_0}{e} \\ \alpha_j &= \frac{z_j n_j^\infty}{\sum_{j=1}^N z_j^2 n_j^\infty} \\ \beta_j &= z_j \alpha_j \end{aligned} \quad (3.66)$$

y la función G:

$$G = \sum_{j=1}^N \beta_j \exp(-z_j Y) \tilde{\phi}_j \quad (3.67)$$

En términos de estas nuevas variables y parámetros adimensionales el sistema de ecuaciones queda finalmente:

$$\begin{aligned}
 \tilde{L} \tilde{\psi} - \left[\sum_{j=1}^N \beta_j \exp(-z_j Y) \right] \tilde{\psi} &= G \\
 \tilde{L} \tilde{h} + \gamma^2 \tilde{h} &= Q \\
 \tilde{L} Q &= -\frac{1}{x} \frac{dY}{dx} G \\
 \tilde{L} \tilde{\phi}_j + \gamma_j^2 \tilde{\phi}_j &= z_j \frac{dY}{dx} \frac{d\tilde{\phi}_j}{dx} - 2m_j \frac{dY}{dx} \frac{\tilde{h}}{x} - \gamma_j^2 \tilde{\psi}
 \end{aligned} \tag{3.68}$$

donde $\tilde{L} = \frac{L}{\kappa^2}$ es la versión adimensional del operador L y definimos convenientemente una nueva función Q de forma tal que disminuya de 4 a 2 el orden de la ecuación diferencial de Navier-Stokes, aunque aparezca esta nueva función incógnita.

Las condiciones de contorno para la superficie de la partícula son:

$$Y(x_a) = \frac{e\zeta}{kT} \tag{3.69}$$

para el equilibrio y

$$\begin{aligned}
 \tilde{h}(x_a) &= 0 \\
 \frac{d\tilde{h}}{dx}(x_a) &= 0 \\
 \frac{d\tilde{\phi}_j}{dx}(x_a) &= 0 \\
 \frac{\tilde{\psi}(x_a)}{x_a} - \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_p} \frac{d\tilde{\psi}}{dx}(x_a) &= 0
 \end{aligned} \tag{3.70}$$

para el problema perturbado de primer orden. Sobre la superficie de la celda, $r=b$, las condiciones son:

$$\frac{dY}{dx}(x_b) = 0 \tag{3.71}$$

para el problema de orden cero. Para el de primer orden:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\psi}(b) &= -x_b \\
 \tilde{\phi}_1(b) &= x_b \\
 Q(x_b) &= \gamma^2 \left(1 + \phi \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \right) \tilde{h}(x_b) \\
 \frac{dQ}{dx}(x_b) + \frac{Q(x_b)}{x_b} - 2\gamma^2 \frac{\tilde{h}(x_b)}{x_b} - \sum_{j=1}^N \alpha_j \exp(-z_j Y(x_b)) &= 0
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

El sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias (3.68), sujeto a las condiciones (3.70) y (3.72) se ha resuelto utilizando el método de colocación [Ahualli y cols., 2006], que usa el entorno de programación Matlab, basado en la rutina interna BVP4C.

Como ya se ha mencionado, la solución del problema de primer orden necesita de la solución del de equilibrio, que se ha de encontrar previamente (distribución de potencial y de concentración iónica en la celda). A continuación se resuelve el problema lineal con el campo y se obtiene la movilidad usando (3.62):

$$\frac{u_e}{\alpha_0} = \frac{2\tilde{h}(x_b)}{x_b} \tag{3.73}$$

La Tabla 3.1 es un resumen de las diferentes opciones mencionadas en la selección de las condiciones de contorno. La discusión de los resultados obtenidos en los distintos casos se llevará a cabo en el apartado **3.6**.

Tabla 3.1: Diferentes condiciones de contorno sobre la celda según otros autores y las propuestas en este trabajo.

	$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$	$\Psi^{(1)}(\mathbf{r})$	$\Phi^{(1)}(\mathbf{r})$	Otras condiciones
Ohshima	$\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{r}} _{r=b} = -\mu \langle E \rangle \cos \theta$ $\Rightarrow \mu = \frac{2h(b)}{b}$ $(\nabla \times \mathbf{u}) _{r=b} = 0$ $\Rightarrow Lh(b) = 0$	$-\nabla \Psi^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{r}} _{r=b} = -\langle E \rangle \cos \theta$ $\Rightarrow \frac{d\psi}{dr} _{r=b} = -1$	<p>For low ζ and $\epsilon_p \ll \epsilon_s$</p> $n_j^{(1)}(\mathbf{r}) = 0$ $\Rightarrow \frac{d\phi_j}{dr} _{r=b} = 1$	$\int_{S_s; r=b} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} d\mathbf{S} = -i\omega \left[\frac{4\pi}{3} a^3 \rho_p \mu \langle \mathbf{E} \rangle + \rho_s \int_V \mathbf{u}(\mathbf{r}) dV \right]$ $\Rightarrow \frac{\gamma^2 h(b)}{b} \left(1 - \frac{2\phi(\rho_p - \rho_s)}{\rho_s} \right) - \frac{d(Lh + \gamma^2 h)}{dr} \Big _{r=b} + \frac{\rho_{el}^{(0)}(b)}{\eta} = 0$
Arroyo, Carrique, Ahualli, Delgado	$\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{r}} _{r=b} = -\mu \langle E \rangle \cos \theta$ $\Rightarrow \mu = \frac{2h(b)}{b}$ $(\nabla \times \mathbf{u}) _{r=b} = 0$ $\Rightarrow Lh(b) = 0$	$\Psi^{(1)}(b) = -\langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}} _{r=b}$ $\Rightarrow \psi(b) = -b$	$n_j^{(1)}(b) = 0$ $\Rightarrow \phi_j(b) = b$	$\int_{S_s; r=b} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} d\mathbf{S} = -i\omega \left[\frac{4\pi}{3} a^3 \rho_p \mu \langle \mathbf{E} \rangle + \rho_s \int_V \mathbf{u}(\mathbf{r}) dV \right]$ $\Rightarrow \frac{\gamma^2 h(b)}{b} \left(1 - \frac{2\phi(\rho_p - \rho_s)}{\rho_s} \right) - \frac{d(Lh + \gamma^2 h)}{dr} \Big _{r=b} + \frac{\rho_{el}^{(0)}(b)}{\eta} = 0$
Condición hidrodinámica Morse, Mehta y Eléctrica Shilov-Zharkikh	$\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{r}} _{r=b} = -\mu \langle E \rangle \cos \theta$ $\Rightarrow \mu = \frac{2h(b)}{b}$ $(\mathbf{u} \times \langle \mathbf{E} \rangle) _{r=b} = 0$ $\Rightarrow \frac{dh}{dr} \Big _{r=b} - \frac{h(b)}{b} = 0$	$\Psi^{(1)}(b) = -\langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}} _{r=b}$ $\Rightarrow \psi(b) = -b$	$n_j^{(1)}(b) = 0$ $\Rightarrow \phi_j(b) = b$	$\int_{S_s; r=b} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} d\mathbf{S} = -i\omega \left[\frac{4\pi}{3} a^3 \rho_p \mu \langle \mathbf{E} \rangle + \rho_s \int_V \mathbf{u}(\mathbf{r}) dV \right]$ $\Rightarrow \frac{\gamma^2 h(b)}{b} \left(1 - \frac{2\phi(\rho_p - \rho_s)}{\rho_s} \right) - \frac{d(Lh + \gamma^2 h)}{dr} \Big _{r=b} + \frac{\rho_{el}^{(0)}(b)}{\eta} = 0$
Nuevas condiciones	$\langle \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rangle = 0$ $\Rightarrow \mu = \frac{2h(b)}{b}$	$\langle -\nabla \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \mathbf{E} \rangle$ $\Rightarrow \psi(b) = -b$	$\langle \nabla n_j^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0$ $\phi_j(\mathbf{b}) = b$	$\int_{S_s; r=b} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} d\mathbf{S} = -i\omega \left[\frac{4\pi}{3} a^3 \rho_p \mu \langle \mathbf{E} \rangle + \rho_s \int_V \mathbf{u}(\mathbf{r}) dV \right]$ $\Rightarrow Lh(b) = \gamma^2 \phi \left(\frac{\rho_p - \rho_s}{\rho_s} \right) h(b)$ $\langle \nabla p^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \Rightarrow P(b) = 0$

3.5. Teoría semianalítica: Aspectos físicos del modelo

En este apartado, describimos nuestro procedimiento de búsqueda de una fórmula aproximada de la movilidad dinámica de sistemas moderadamente concentrados. El principal mérito de este modelo no es su razonable acuerdo con otras formulas analíticas sino que nos permite comprender el origen físico de la dependencia de la movilidad dinámica con la fracción de volumen y con la frecuencia. Comenzamos con una fórmula sencilla de la movilidad electroforética en función del potencial zeta y del coeficiente dipolar a la que añadiremos sucesivas correcciones, junto con la dependencia temporal asociada al campo alterno aplicado.

La movilidad electroforética dinámica de partículas esféricas se puede escribir para $\kappa a \gg 1$ (recuérdese la Ec. 2.22 para la movilidad en campo estático) [O'Brien, 1988; Shilov y cols., 2000]:

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C) G \quad (3.74)$$

donde C es el coeficiente dipolar correspondiente al momento inducido por el campo aplicado y

$$G = \frac{1 + \lambda}{1 + \lambda + \frac{\lambda^2}{9} \left(3 + 2 \frac{\Delta \rho}{\rho_m} \right)} \quad (3.75)$$

En esta expression:

$$\lambda = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega a^2 \rho_m}{2\eta}} \quad (3.76)$$

siendo $\Delta \rho = \rho_p - \rho_m$. La evaluación de G no es sencilla. Es el resultado de suponer que, para DCE delgada, no hay fuerzas eléctricas sobre la partícula y su doble capa, por lo que solo se ha de tener en cuenta la componente hidrodinámica del tensor de esfuerzos sobre la superficie de la partícula. Este tensor, que varía armónicamente se puede evaluar como se describe en Landau [1986] para el problema del cálculo de la fuerza de arrastre sobre una esfera que realiza oscilaciones en un fluido viscoso. Puede entonces demostrarse que G da información de la inercia de la partícula. La expresión (3.74) es el

punto de partida de nuestro modelo. En lo que sigue se generalizará considerando los efectos de concentración de partículas.

3.5.1. Interacciones hidrodinámicas: "back flow"

Fuera de la doble capa el flujo de fluido deriva de un potencial de velocidades que satisface la ecuación de Laplace. El término principal de la solución es de tipo dipolar, ya que cada partícula se comporta como un dipolo hidrodinámico. El campo de velocidades del líquido alrededor de una partícula que se mueve con velocidad \mathbf{U} [Ahualli y cols., 2006]:

$$\mathbf{u}(r, \theta) = -\mathbf{U}(\cos\theta\hat{\mathbf{e}}_r - \sin\theta\hat{\mathbf{e}}_\theta) + p_v \frac{2\cos\theta\hat{\mathbf{e}}_r + \sin\theta\hat{\mathbf{e}}_\theta}{r^3} \quad (3.77)$$

donde p_v es el momento dipolar hidrodinámico:

$$p_v = \frac{v_e a^3}{2} \quad (3.78)$$

Así, la interacción hidrodinámica de las partículas vecinas se puede calcular evaluando la velocidad del flujo de retorno o "back flow" creado por estos dipolos:

$$\mathbf{u}_{\text{bf}} = \sum \mathbf{u}_i \quad (3.79)$$

Nótese que en esta expresión la suma se extiende a todas las partículas alrededor de la considerada como referencia y \mathbf{u}_i son los campos de velocidades generados por los dipolos asociados a estas partículas en la posición de la mencionada:

$$\mathbf{u}_i = -\nabla_i \left(p_v \frac{\cos\theta_i}{r_i^2} \right) \quad (3.80)$$

donde r_i, θ_i son las coordenadas de la partícula i referidas a un sistema de coordenadas polares fijo en la partícula de referencia, como se muestra en la Fig. 3.2.

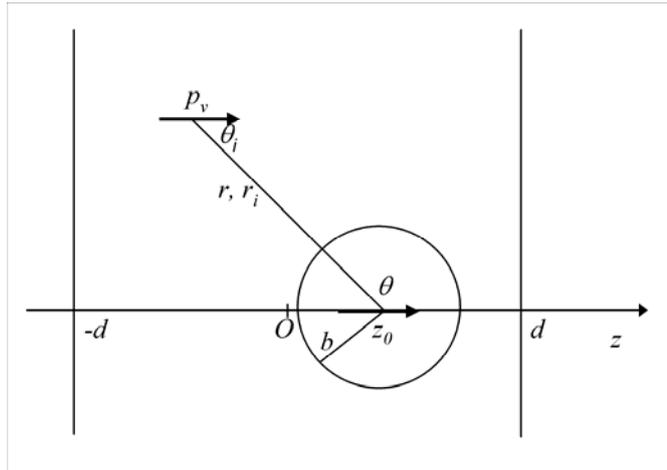


Fig. 3.2. Representación esquemática del efecto hidrodinámico de back flow: en la posición r_i, θ_i se sitúa una partícula que simulamos mediante el dipolo hidrodinámico p_v . El círculo representa la partícula de referencia.

La suma en la ecuación (3.79) se puede transformar en una integral:

$$\mathbf{u}_{\text{bf}} = -\frac{3}{4\pi b^3} \int_V \nabla \left(p_v \frac{\cos \theta}{r^2} \right) dV \quad (3.81)$$

donde V es el volumen de la suspensión y b se corresponde con el radio de la celda en el modelo anteriormente descrito. Se considera que el volumen de la suspensión está delimitado por los planos $z = d$, $z = -d$, y la superficie esférica de radio b que rodea a la partícula. La expresión final para la velocidad del líquido provocada por el movimiento de las partículas vecinas o \mathbf{u}_{bf} :

$$\mathbf{u}_{\text{bf}} = -\phi \mathbf{U} \quad (3.82)$$

La velocidad de "back flow" no modifica la velocidad electroosmótica (recuérdese que es el movimiento del fluido cargado de la DCE con relación a la partícula en presencia de un campo aplicado), por lo que tampoco afectará a la electroforética, si esta se mide con respecto al fluido en movimiento. Desde el sistema de laboratorio, se ve a la partícula como sumergida en un "río" que se mueve con \mathbf{u}_{bf} , y por

tanto desde ese sistema vemos que la partícula se mueve con velocidad $\mathbf{U}^{(1)}$, donde el superíndice ⁽¹⁾ significa la primera corrección a la velocidad por interacción (hidrodinámica) con sus vecinos.

$$\mathbf{U}^{(1)} = \mathbf{U} + \mathbf{u}_{\text{cf}} \quad (3.83)$$

Combinando con (3.82) se obtiene:

$$\mathbf{u}_{\text{cf}} = -\frac{\phi}{1-\phi} \mathbf{U}^{(1)} \quad (3.84)$$

y la expresión (3.74) queda, tras introducir esta primera corrección:

$$\mathbf{u}_e^{(1)} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m}{\eta_m} \zeta (1-C)(1-\phi) \mathbf{G} \quad (3.85)$$

3.5.2 Interacciones electrostáticas entre partículas

Cuando el sistema no es diluido, el campo externo o aplicado, \mathbf{E}_{ext} , es diferente del campo macroscópico, $\langle \mathbf{E} \rangle$, y ambos difieren del campo local, \mathbf{E}' , que actúa sobre cada partícula. Estos campos se pueden definir con la ayuda de la Fig. 3.3.

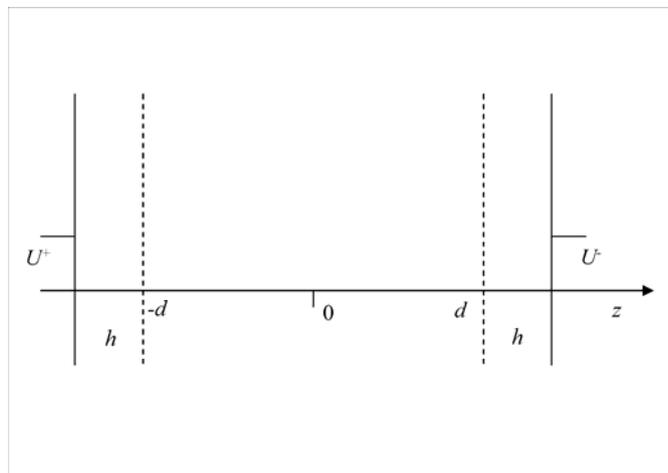


Fig. 3.3. Esquema para la evaluación de la interacción electrostática. El condensador entre $-d$ y $+d$ se llena de suspensión. Las regiones de anchura h están ocupadas por disolución.

que representa un condensador de placas paralelas. El volumen entre $z = -d$ y $z = d$ se llena con la suspensión y el restante volumen con una solución electrolítica. Entonces los campos se definen como:

$$\mathbf{E}_{\text{ext}} = -\frac{U(-d) - U^+}{h} \hat{\mathbf{e}}_z = -\frac{U^- - U(d)}{h} \hat{\mathbf{e}}_z \quad (3.86)$$

$$\langle \mathbf{E} \rangle = -\frac{U(d) - U(-d)}{2d} \hat{\mathbf{e}}_z \quad (3.87)$$

El campo local \mathbf{E}' , se calcula en cualquier posición como la superposición del campo externo más la suma de los campos de todas las partículas:

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \sum \mathbf{E}_i \quad (3.88)$$

Estos últimos, \mathbf{E}_i , tienen la forma general:

$$\mathbf{E}_i = -\nabla_i \left(\frac{\mathbf{p}_e \cdot \hat{\mathbf{r}}_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r_i^2} \right) \quad (3.89)$$

donde \mathbf{p}_e es el módulo del momento dipolar eléctrico de la partícula i junto con su DCE. La suma (3.88) se puede resolver igual que (3.79), transformándola en una integral que resulta similar a (3.81). De esta manera, se encuentra:

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \frac{2\mathbf{p}_e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m b^3} \quad (3.90)$$

Ahora, considerando la relación del momento dipolar con el coeficiente dipolar y el campo local:

$$\mathbf{p}_e = 4\pi\epsilon_m\epsilon_0 \mathbf{C} a^3 \mathbf{E}' \quad (3.91)$$

se obtiene:

$$\mathbf{E}' = \frac{\mathbf{E}_{\text{ext}}}{1 + 2\phi\mathbf{C}} \quad (3.92)$$

Las interacciones hidrodinámicas y eléctricas son formalmente similares, aunque hay entre ellas una importante diferencia: la velocidad de "back flow", \mathbf{u}_{bf} se calcula en función de la velocidad

electroforética \mathbf{U} , (3.82), y no de su valor corregido $\mathbf{U}^{(1)}$. Por el contrario, el momento dipolar eléctrico se calcula en términos del campo local \mathbf{E}' , (3.91), en vez del campo externo \mathbf{E}_{ext} . La razón de esta diferencia estriba en que un cambio en el campo eléctrico que actúa sobre la partícula cambia su velocidad electroosmótica, mientras que, como hemos dicho, esta velocidad permanece inalterada en presencia del flujo de retorno del fluido.

Combinando las ecuaciones (3.85) y (3.92) se obtiene la segunda corrección:

$$\mathbf{U}^{(2)} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\eta} \zeta (1-C)(1-\phi) \mathbf{G} \mathbf{E}' = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\eta} \zeta \frac{(1-C)(1-\phi)}{(1+2\phi C)} \mathbf{G} \mathbf{E}_{\text{ext}} \quad (3.93)$$

Si ahora queremos expresar el campo externo en términos del macroscópico, que es como hemos definido la movilidad, se puede seguir el mismo procedimiento que para el campo local, pero suponiendo que el condensador está totalmente lleno con la suspensión ($h=0$), y usando la definición dada en (3.87):

$$\langle \mathbf{E} \rangle = |\mathbf{E}_{\text{ext}}| - \frac{\sum U_i(d) - \sum U_i(-d)}{2d} \quad (3.94)$$

En esta expresión, la primera suma representa el potencial de todas las partículas en cualquier punto sobre el plano $z=d$, mientras la segunda, corresponde al potencial sobre $z=-d$. La expresión final, reemplazando las sumas por integrales, es:

$$\langle \mathbf{E} \rangle = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \frac{3\mathbf{p}_e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m b^3} \quad (3.95)$$

Combinando esta expresión con (3.91) y (3.92) llegamos al resultado final:

$$\langle \mathbf{E} \rangle = \mathbf{E}_{\text{ext}} \frac{1-\phi C}{1+2\phi C} \quad (3.96)$$

que coincide con la conocida fórmula de Maxwell-Wagner [Grosse, 2002]. Finalmente, sustituyendo la ecuación (3.96) en la (3.93) es posible expresar la velocidad electroforética en términos del campo macroscópico:

$$\mathbf{v}_e^{(3)} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\eta} \zeta \frac{(1-C)(1-\phi)}{(1-\phi C)} \mathbf{G} \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.97)$$

3.5.3 Sistema de referencia: velocidad o momento nulo

En toda la deducción precedente se usó un sistema de referencia inmóvil en el laboratorio. Sin embargo, la teoría electroacústica de O'Brien [1988 y 1989] y Rider y O'Brien [1993] definen la velocidad electroforética en términos de un sistema de referencia de momento nulo (volveremos sobre esto más adelante). Tenemos que utilizar el mismo sistema de referencia si queremos interpretar correctamente nuestros datos experimentales de movilidad dinámica: estos proceden de la señal ESA y el software de control del equipo utiliza la teoría de O'Brien para obtener la movilidad a partir de la señal electroacústica.

En el sistema de laboratorio, la velocidad del centro de masas es:

$$\mathbf{u}_{cm} = \frac{\phi \rho_p \mathbf{U}^{(3)} + (1-\phi) \rho_m \mathbf{u}_{bf}}{\phi \rho_p + (1-\phi) \rho_m} \quad (3.98)$$

Sustituyendo la expresión para la velocidad del líquido \mathbf{u}_{bf} y para $\mathbf{U}^{(3)}$:

$$\mathbf{u}_{cm} = \frac{\phi \mathbf{U}^{(3)} (\rho_p - \rho_m)}{\phi \rho_p + (1-\phi) \rho_m} \quad (3.99)$$

De aquí, la velocidad de la partícula con respecto a un sistema de referencia de momento nulo es:

$$\mathbf{U}^{(4)} = \mathbf{U}^{(3)} - \mathbf{u}_{cm} = \frac{\mathbf{U}^{(3)}}{1 + \phi \Delta \rho / \rho_m} \quad (3.100)$$

$(\Delta \rho = \rho_p - \rho_m)$

lo que lleva a la expresión final para la movilidad dinámica

$$u_e^{(4)} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\eta} \zeta \frac{(1-C)(1-\phi)}{(1-\phi C)(1+\phi \Delta\rho/\rho)} G \quad (3.101)$$

3.5.4 Dependencia con la frecuencia

La movilidad depende con la frecuencia a través del coeficiente dipolar y del factor G relacionado con los efectos inerciales. El coeficiente dipolar válido a altas frecuencias, en la región de relajación de Maxwell-Wagner (ver Cap. 2) es:

$$C = \frac{2Du + i\omega \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\sigma} \right) - 1}{2Du + i\omega \left(\frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}{\sigma} \right) + 2} \quad (3.102)$$

3.5.5 Fórmula de O'Brien

Como ya se anticipó en el apartado anterior y al comienzo del capítulo, O'Brien y cols. [2003], después de trabajos previos para suspensiones diluidas [1988] y generalizaciones al caso concentrado [1989, 1993], obtuvieron una fórmula para la movilidad dinámica, que describiremos brevemente. La velocidad de la partícula incluye dos términos: uno es proporcional al campo macroscópico y el otro depende de la velocidad local de la suspensión, ya que las partículas se moverán por convección y no solo por electromigración:

$$\mathbf{U} = \alpha \langle \mathbf{m} \rangle + u_e \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.103)$$

donde α es otro tipo de movilidad asociada con el movimiento de la partícula en una onda sonora macroscópica y $\langle \mathbf{m} \rangle$ es el momento promedio por unidad de masa de suspensión, que se define como:

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \frac{1}{\langle \rho \rangle V} \int_V \rho \mathbf{u} dV \quad (3.104)$$

con ρ es la densidad local y \mathbf{u} la velocidad local. Se puede relacionar con la velocidad de la partícula a través de:

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \frac{\rho \langle \mathbf{u} \rangle + \phi \Delta \rho \langle \mathbf{U} \rangle}{\langle \rho \rangle} \quad (3.105)$$

En el cálculo de movilidad dinámica el momento promedio es nulo, ya que un cambio en esta magnitud está relacionado con un gradiente de presión macroscópica en la suspensión. Puede por tanto afirmarse que O'Brien define a la movilidad dinámica con la condición $\langle \mathbf{m} \rangle = 0$.

Las hipótesis básicas del tratamiento de O'Brien para suspensiones concentradas son:

- Cada partícula interacciona solo con sus vecinas más próximas, de acuerdo con la ecuación de Percus-Yevick.
- Las interacciones entre pares de partículas son aditivas.
- El campo eléctrico efectivo experimentado por la partícula se calcula usando la teoría electromagnética (ecuación de Clausius-Mossotti). No es un cálculo trivial pero se puede hacer numéricamente.

Con esta teoría se pueden calcular el potencial zeta y el tamaño hasta concentraciones del 50% en volumen, siempre que el potencial zeta no sea demasiado elevado (menor que 50 mV), y la doble capa sea delgada en comparación con el tamaño de la partícula. Esto significa que la fórmula es válida para partículas cuyo coeficiente dipolar sea aproximadamente $-1/2$:

$$u_e^{\text{OB}} \Big|_{c=-1/2} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m \zeta}{\eta_m (2 + \phi)} \frac{(2 - 2\phi) - 3\phi(F - 1) - \frac{2\lambda^2}{3 + 3\lambda + \lambda^2}}{1 + \frac{\Delta\rho}{\rho} \left[\phi F + \frac{2\lambda^2}{3(3 + 3\lambda + \lambda^2)} \right]} \quad (3.106)$$

donde

$$\lambda = (1+i) \sqrt{\frac{\omega a^2 \rho}{2\eta}} \quad (3.107)$$

$$F = \frac{2}{3} \left\{ \frac{1}{2} + [4\lambda^2 + (1+2\lambda)e^{-2\lambda}] J^2 \right\} \quad (3.108)$$

$$J = \frac{e^\lambda}{1 + \lambda + \lambda^2/3} \quad (3.109)$$

$$I = \int_1^\infty [g(r) - 1] r e^{-2\lambda r} dr \quad (3.110)$$

y $g(r)$ es la función de distribución de pares de Percus-Yevick.

Como se ha indicado, la ecuación (3.106) es válida para potencial zeta pequeño. Si el potencial zeta es mayor que ese valor límite se debe hacer una nueva corrección debida a que la proximidad entre partículas altera su propio campo tangencial. La función de corrección es [Hunter, 2001]:

$$u_e^{OB} = \frac{u_e^{OB} \Big|_{c=-1/2}}{1 + \frac{K_p^* (1-\phi)}{K_m^* (2+\phi)}} \quad (3.111)$$

donde K_p^* y K_m^* son las conductividades complejas de la partícula y el medio, respectivamente definidas como (Cap 2):

$$\begin{aligned} K_p^* &= K_p + i\omega \varepsilon_p \varepsilon_0 \\ K_m^* &= K_m + i\omega \varepsilon_m \varepsilon_0 \end{aligned} \quad (3.112)$$

Es muy interesante notar que nuestra expresión para la movilidad dinámica (3.101) tiene la misma dependencia con el coeficiente dipolar que la de O'Brien:

$$u_e^{(4)} = \frac{u_e^{(4)} \Big|_{c=-1/2}}{1 + \frac{K_p^* (1-\phi)}{K_m^* (2+\phi)}} \quad (3.113)$$

Más aún, en el límite de bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow 0$, $F \rightarrow 1$) ambos modelos llegan a idéntico resultado:

$$u_e^{OB} \Big|_{\omega=0} = u_e^{(4)} \Big|_{\omega=0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m \zeta (2-2\phi)}{\eta (2+\phi)} \frac{1}{\left[1 + Du \frac{(2-2\phi)}{(2+\phi)} \right] \left(1 + \frac{\phi \Delta \rho}{\rho_m} \right)} \quad (3.114)$$

Puede decirse por tanto que la diferencia principal entre ambos modelos es su tratamiento de la inercia y de las interacciones de corto alcance.

3.6. Resultados

.

3.6.1. Aspectos generales del comportamiento de la movilidad dinámica

Contrariamente a la representación usual en la literatura electrocinética (módulo y fase de la movilidad dinámica -compleja- en función de la frecuencia, hemos encontrado que considerar la parte real (que coincide con el módulo a muy bajas frecuencias, es decir en el caso estático) e imaginaria, es mucho más ilustrativo para comprender los procesos que ocurren en la DCE en presencia de un campo AC. Así, en la Fig. 3.4 hemos representado la movilidad obtenida de nuestro programa de cálculo numérico antes descrito para ciertos casos donde los efectos que se persigue al investigar la movilidad dinámica son claramente observados. En líneas generales, podemos observar las mismas características de la curva cualitativa de la Fig. 2.11, con excepción de la disminución por la relajación alfa que en este caso no es observable (sólo se puede apreciar a potenciales zeta muy elevados y cuando ocurre a una frecuencia bien alejada de la de Maxwell-Wagner). Como hemos mencionado en el Cap. 2, los aspectos principales del comportamiento de la movilidad se pueden explicar en términos del coeficiente dipolar C^* (excepto la disminución inercial).

Cuanto más elevado es el número de Dukhin, ya sea por una conductividad superficial alta (valor elevado de potencial zeta) y/o debido a un tamaño pequeño de partícula, más baja es la movilidad electroforética. Esto es una consecuencia de que $Du \gg 1$ corresponde a campos eléctricos muy pequeños en el límite de la DCE y este hecho se traduce en una velocidad de la partícula muy pequeña. Por el contrario, si el número de Dukhin es muy pequeño, el coeficiente dipolar tiende al valor límite $-1/2$. Para frecuencias mayores que ω_{MW} , la contribución de la conductividad es despreciable y el coeficiente dipolar está controlado por la relación $\epsilon_p = 2 \ll \epsilon_m = 78.5$, lo que origina un valor de coeficiente dipolar cercano a su límite inferior y por lo tanto una elevada intensidad de campo tangencial.

Este incremento se ve claramente reflejado en la Figura 3.4, que también indica que la frecuencia de relajación aumenta con el potencial zeta o la disminución del tamaño de partícula (en forma equivalente con el incremento del número de Dukhin). Este argumento también explica por qué el incremento de la movilidad es más significativo para ζ mayores.

Debido al efecto inercial, la curva de movilidad de la Fig. 3.4 presenta una frecuencia característica fuertemente decreciente con el tamaño de la partícula e independiente de ζ , ambos hechos esperados (ver Cap. 2). La amplitud de relajación inercial depende únicamente del potencial zeta.

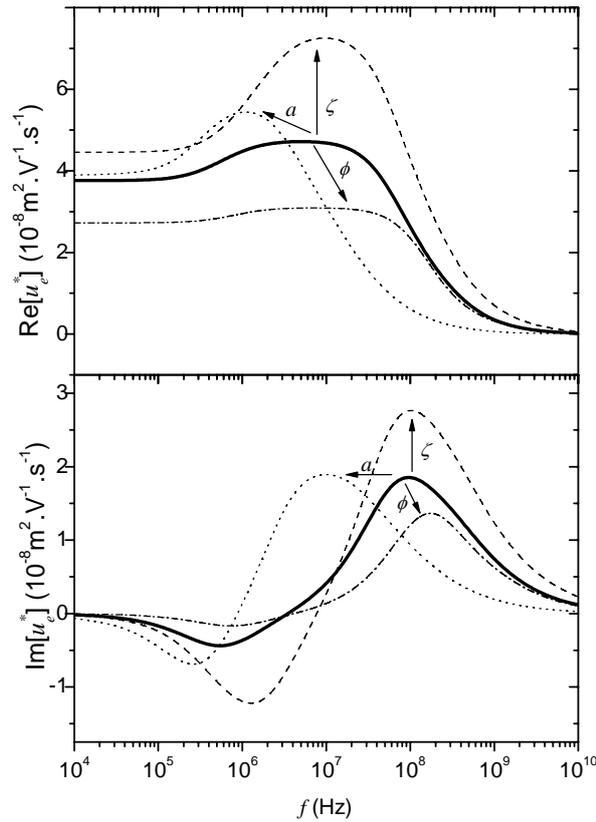


Fig. 3.4: Partes real e imaginaria de la movilidad dinámica de suspensiones de partículas de silica esféricas ($\epsilon_p=4.5$, $\rho_p=2.2$ g/cm³) en $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L de KCl en función de la frecuencia del campo aplicado, para $\zeta=100$ mV, fracción de volumen $\phi=2\%$ y radios de partículas $a=50$ nm (línea continua); $\zeta=150$ mV, $\phi=2\%$, $a=50$ nm (línea discontinua); $\zeta=100$ mV, $\phi=8\%$, $a=50$ nm (línea dashed dotted); $\zeta=100$ mV, $\phi=2\%$, $a=200$ nm (línea de puntos).

Por último, estudiemos el efecto de la concentración de sólidos en suspensión. Como se puede ver en la Fig. 3.4, la movilidad es una función decreciente de ϕ debido a la interacción con las partículas vecinas. Además, la frecuencia asociada con la relajación inercial se incrementa con la fracción de volumen. Esto se debe a que la longitud característica de la distribución del flujo de fluido alrededor de la partícula se reduce por la "jaula" formada por sus vecinos y esta longitud reducida implica un tiempo de relajación más corto para que la inercia comience a actuar. Concluimos, por tanto, que el modelo de celda explica perfectamente las principales características de la movilidad dinámica.

3.6.2. Diferentes condiciones de contorno

Consideremos a continuación cómo afecta a la movilidad predicha teóricamente la elección concreta de los diferentes conjuntos de condiciones de contorno resumidas en la Tabla 3.1 (Figs. 3.5-3.8). Como muestran las Figs. 3.5 y 3.6, el modelo de Arroyo y cols. [2004] predice valores que son iguales a los obtenidos por nosotros en toda la región de baja frecuencia y parecidos en la de alta frecuencia. En esa región predice un decrecimiento de la movilidad más lento, que implica frecuencias de relajación inercial mayores. A muy bajas frecuencias ambos modelos predicen un valor que coincide con el de la teoría de movilidad electroforética para campos estáticos enunciada por O'Brien y White [1978].

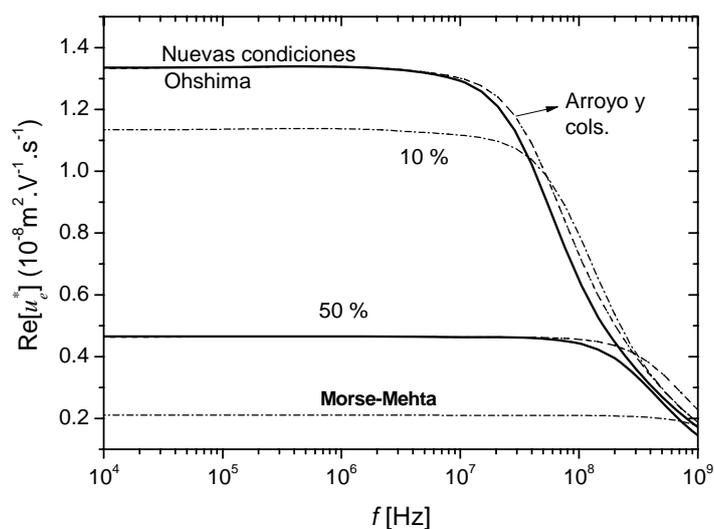


Fig. 3.5: Módulo de la movilidad dinámica en función de la frecuencia para cuatro conjuntos diferentes de condiciones de contorno: nuestras nuevas condiciones (líneas continuas), las usadas por Arroyo y cols. (líneas discontinuas), las del modelo de Ohshima (líneas de puntos) y las mismas condiciones de Arroyo pero usando la condición hidrodinámica de Morse-Mehta (líneas discontinua con puntos). Se han representado dos conjuntos de curvas con fracciones de volumen 10 % y 50 % para partículas de radio $a = 100$ nm, con $\kappa a = 10$ y $\zeta = 25$ mV.

Los resultados de Ohshima coinciden a alta frecuencia con los de Arroyo: ambos usan la condición de Kuwabara para la velocidad. Sin embargo, para potenciales zeta elevados, las Figs. 3.6 y 3.8 muestran en forma clara que a bajas frecuencias predice valores menores de movilidad que los nuestros o los de Arroyo, tendiendo asintóticamente a un valor incorrecto de movilidad estática. En cambio, para ζ pequeño (Figs 3.5 y 3.7) el modelo de Ohshima coincide exactamente con el de Arroyo.

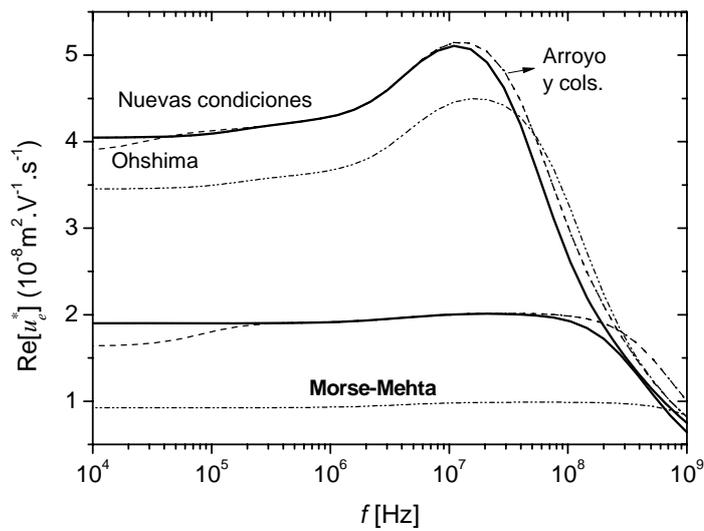


Fig. 3.6: Igual que Fig. 3.5 excepto $\zeta=100$ mV.

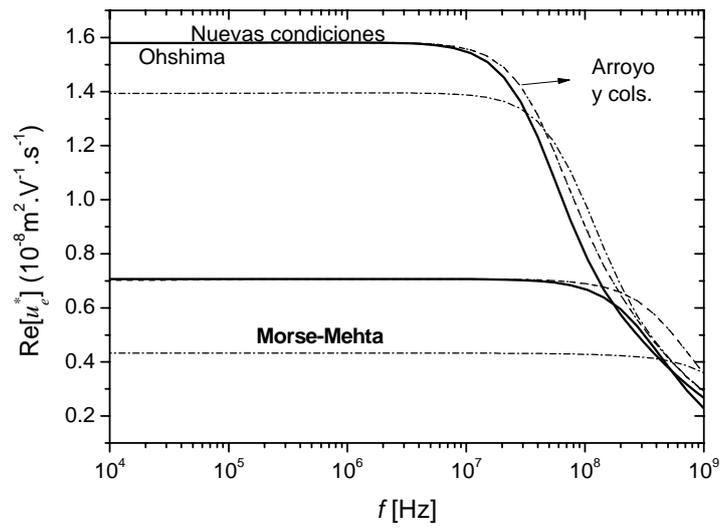


Fig. 3.7: Igual a la Fig. 3.5 pero $\kappa a=58$ y $\zeta=25$ mV.

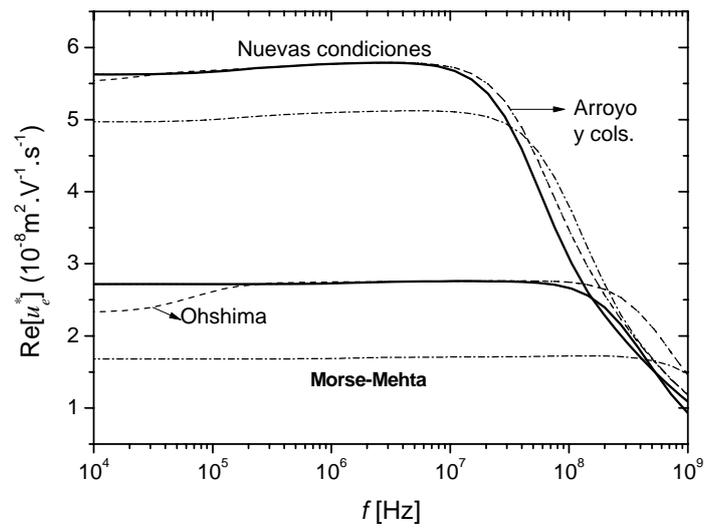


Fig. 3.8: Igual a la Fig. 3.5 pero $\kappa a=58$ y $\zeta=100$ mV.

La impresión sistemática de los resultados obtenidos usando la condición hidrodinámica de Morse-Mehta es que subestima el valor de la movilidad en todo el espectro aunque reproduce las características cualitativas de la movilidad.

3.6.3. Comparación con fórmulas analíticas aproximadas

Estudiaremos ahora cómo se comparan los resultados de nuestro modelo de celda propuesto con los de las fórmulas analíticas para la movilidad presentadas en el apartado 3.5. Las Figs. 3.9-3.11 muestran que la movilidad predicha por los modelos analíticos se comporta cualitativamente igual que la del modelo de celda. La Fig. 3.9 representa concretamente la movilidad dinámica para el caso $\kappa a = 10$, para partículas con un potencial zeta igual a 100 mV y $\rho_p = 2.4 \text{ g/cm}^3$, para fracciones de volumen de 2 %, 10 % y 20 %. Para poder comparar el modelo de celda con las fórmulas aproximadas de movilidad es necesario tener en cuenta que en éstas se ha definido la movilidad bajo la hipótesis de momento promedio nulo (3.105) y no de velocidad promedio nula como en la ecuación (3.60). Si aplicamos la condición de momento nulo a nuestro modelo de celda, se puede demostrar que sólo es necesario modificar la definición de la movilidad por un factor:

$$u_{e,\langle m \rangle=0} = u_{e,\langle u \rangle=0} \frac{1}{1 + \phi \frac{\Delta\rho}{\rho_m}} \quad (3.115)$$

donde $u_{e,\langle u \rangle=0}$ es la movilidad definida usando la condición de velocidad promedio nula y $u_{e,\langle m \rangle=0}$ es la obtenida con momento nulo. Es evidente que nuestro modelo aproximado coincide con la fórmula de O'Brien a bajas frecuencias, como predice la ecuación (3.114). A medida que la frecuencia aumenta por encima de la de Maxwell-Wagner (zona de aumento de la movilidad), las tendencias predichas por las dos expresiones difieren, tanto más cuanto más concentrada sea la suspensión. Este hecho es consecuencia de que la función G usada en nuestro modelo simplificado corresponde a suspensiones diluidas.

Ambos modelos analíticos difieren de los cálculos del modelo de celda a bajas frecuencias y a determinados valores de κa . Se puede dar, sin embargo, un argumento sencillo a favor del modelo de celda: a bajas frecuencias y a pequeña fracción de volumen tiende al valor de la teoría de movilidad estática de O'Brien y White [1978].

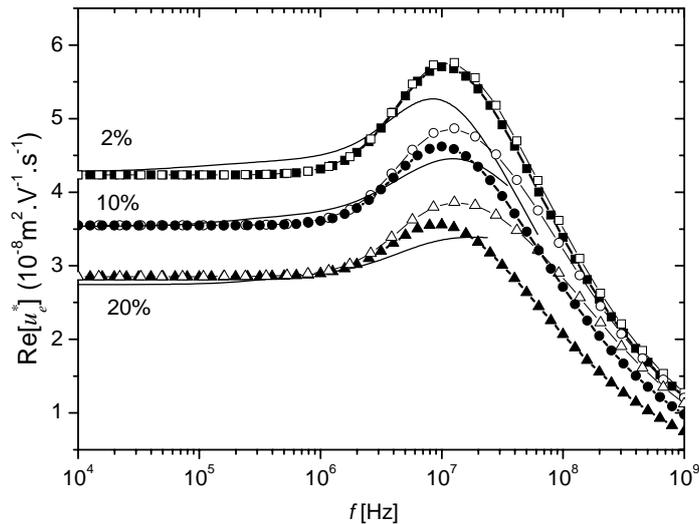


Fig. 3.9: Módulo de la movilidad dinámica de suspensiones al 2%, 10% y 20% de fracción de volumen de partículas esféricas en función de la frecuencia del campo. Línea sólida: predicciones del modelo de celda; símbolos vacíos: fórmula de O'Brien; símbolos llenos: nuestra fórmula analítica. Otros parámetros: $\zeta = 100$ mV, $\rho_p = 2.4$ g/cm³, radio de la partícula $a = 100$ nm, y 10^{-3} mol/l de KCl ($\kappa a = 10$).

El mismo comportamiento se observa en las Figuras 3.10 y 3.11, correspondientes a $\kappa a = 31.2$ y 69, respectivamente. Ya en el primer caso, pero más claramente en el segundo, el modelo de celda y la fórmula de O'Brien muestran un buen acuerdo. Para valores de ϕ no muy elevados los tres cálculos llevan a casi el mismo resultado. En las suspensiones más concentradas nuestra fórmula aproximada difiere de las predicciones de O'Brien y de las del modelo de celda: nuestro cálculo analítico predice una frecuencia de relajación menor que la de O'Brien y este a su vez menor que la del modelo de celda.

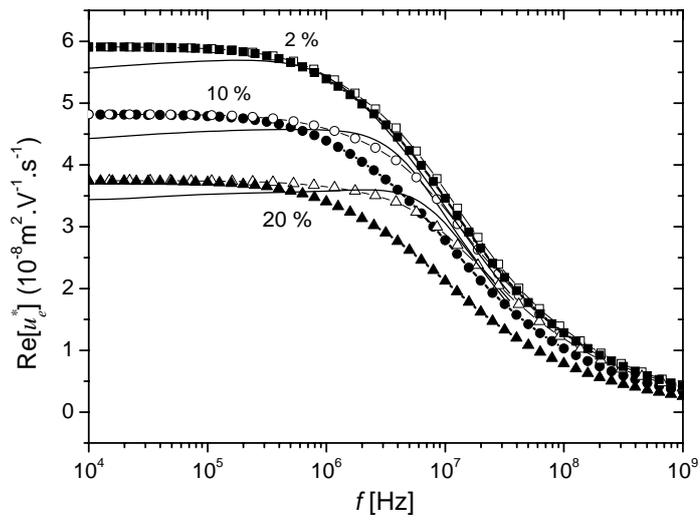


Fig 3.10: Igual que la figura anterior pero para $a = 300$ nm y una solución 10^{-3} mol/L de KCl ($\kappa a = 31.2$).

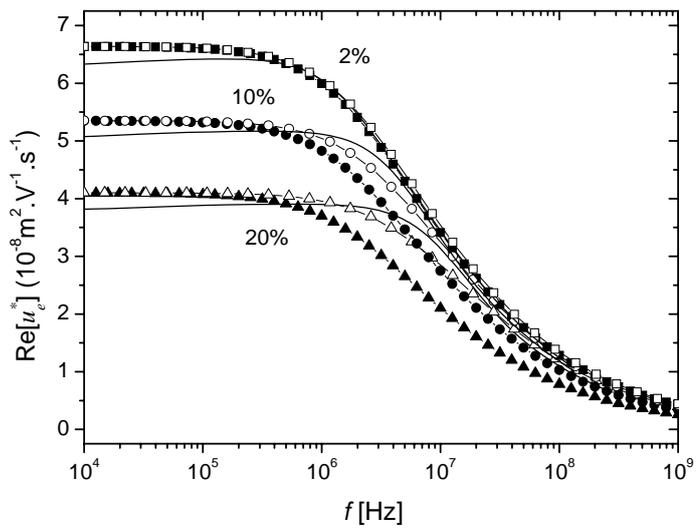


Fig 3.11: Igual que la Fig. 3.9 pero para $a = 300$ nm y una solución 5×10^{-3} mol/L de KCl ($\kappa a = 69$).

3.6.4. Predicciones del modelo para la permitividad eléctrica

Así como se obtuvo la movilidad dinámica, también se puede obtener la permitividad eléctrica de la suspensión [Carrique y cols., 2003], a partir de la densidad de corriente promediada en todo el volumen. La densidad de corriente es la suma de dos componentes, una conductiva originada por el movimiento de los iones libre y la otra de desplazamiento:

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N z_j e n_j(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t) - i \omega \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) \quad (3.116)$$

que en términos de las cantidades perturbadas lineales con el campo:

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{elec}}^{(0)} \mathbf{u}(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \frac{z_j e n_j^{(0)}(\mathbf{r})}{\lambda_j} \nabla \mu_j^{(1)} - i \omega \mathbf{D} \quad (3.117)$$

El promedio de la densidad de corriente es la integral de volumen

$$\langle \mathbf{i} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{i} dV \quad (3.118)$$

Haciendo uso de que la propiedad matemática de que $\nabla \cdot (\mathbf{r}\mathbf{i}) = \nabla \mathbf{r} \cdot \mathbf{i} + \mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{i}$ y como la $\nabla \cdot \mathbf{i} = 0$ entonces $\nabla \cdot (\mathbf{r}\mathbf{i}) = \mathbf{i}$, de modo tal que se puede aplicar el teorema de Gauss:

$$\langle \mathbf{i} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{i} dV = \frac{1}{V} \int_S \mathbf{r}\mathbf{i} \cdot \hat{\mathbf{r}} dS \quad (3.119)$$

Reemplazando (3.117) es sencillo obtener la expresión para la densidad de corriente:

$$\langle \mathbf{i} \rangle = \left[\sum_{j=1}^N \frac{z_j^2 e^2}{\lambda_j} n_j^{(0)}(b) \frac{d\phi_j}{dr} \Big|_{r=b} - \sum_{j=1}^N z_j e n_j^{(0)}(b) \frac{2h(b)}{b} + i \omega \varepsilon_m \varepsilon_0 \frac{d\psi}{dr} \Big|_{r=b} \right] \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.120)$$

donde se ha usado la definición para la movilidad $u_e = \frac{2h(b)}{b}$. A partir de esta expresión bastante general, podemos deducir la conductividad compleja K^* , como el término que acompaña al campo macroscópico. Las expresiones $\frac{d\phi_j}{dr} \Big|_{r=b}$ y $\frac{d\psi}{dr} \Big|_{r=b}$ se reemplazan por las condiciones de contorno que se estén usando. Además, se debe tener en cuenta que, en el formalismo de Levine y Neale, las funciones

auxiliares se definen en términos del campo externo \mathbf{E} , por lo tanto la expresión (3.120) queda en función del campo externo y no del macroscópico. Como

$$\langle \mathbf{i} \rangle = \mathbf{K}^* \langle \mathbf{E} \rangle \quad (3.121)$$

es necesario usar la relación (3.43) entre ambos campos para la determinación de la conductividad. La permitividad se obtiene a partir de la conductividad haciendo uso de las relaciones entre ambas enunciadas en la ec. (2.36).

Estudiaremos los mismos conjuntos de condiciones de contorno que para el análisis de la movilidad: nuestro nuevo conjunto de condiciones, aquellas propuestas por Arroyo y cols. y las de Ohshima (teniendo en cuenta que se debe transformar las expresiones en términos de campo macroscópico).

La Fig. 3.12 muestra como la parte real de la amplitud crece con la cantidad de sólido en suspensión hasta un valor máximo (cerca de un 15 %) a partir del cual decrece. El incremento inicial con la fracción de volumen se debe a los efectos acumulados de la polarización de la doble capa de todas las partículas. Sin embargo, a medida que la fracción de volumen aumenta, la permitividad comienza a disminuir porque las partículas vecinas tienden a reducir el efecto de la polarización de la DCE.

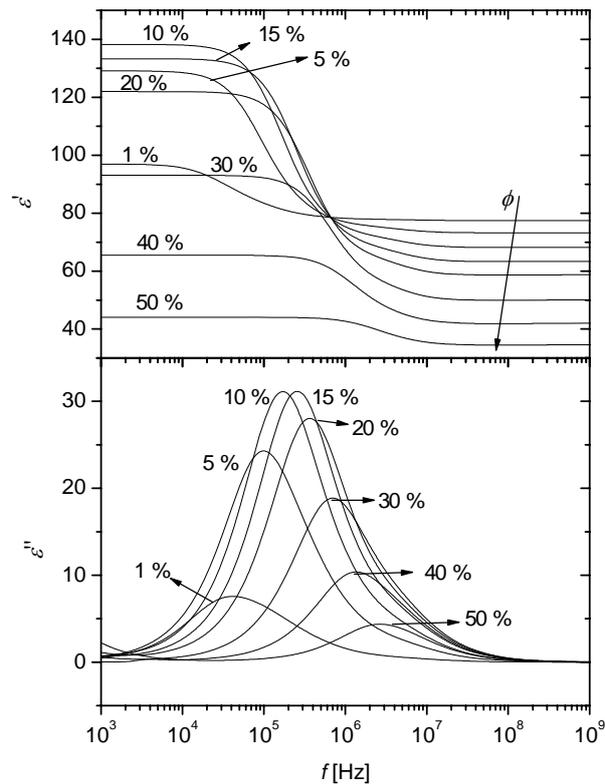


Fig. 3.12: Parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica obtenidas del modelo de celda (nuestro conjunto de condiciones o las de Arroyo y cols.) de suspensiones de partículas de 100 nm en una solución 1 mM de KCl, a las fracciones de volumen indicadas. Potencial zeta: 100 mV.

Esto se puede visualizar mejor si imaginamos partículas negativamente cargadas alineadas: si el campo se aplica de izquierda a derecha, sobre el polo de la derecha habrá un exceso de electrolito que se verá disminuido porque en la misma región hay un defecto de electrolito sobre el polo de la izquierda de la partícula vecina. Además, a mayor fracción de volumen, hay un mayor número de partículas con permitividad más baja que la del agua, que es otra razón para el decrecimiento de la permitividad de la muestra (se observa en el valor de $\varepsilon'(f \rightarrow \infty)$).

Se observa, además, un fuerte incremento de la frecuencia de relajación con la fracción de volumen. Se puede explicar por medio de la imagen visual del párrafo anterior: la longitud donde los procesos difusivos tienen lugar se ve reducida por la presencia de las partículas vecinas, por lo que el tiempo necesario para que las corrientes vayan de un lado a otro de la partícula es menor, lo que implica una mayor frecuencia de relajación. .

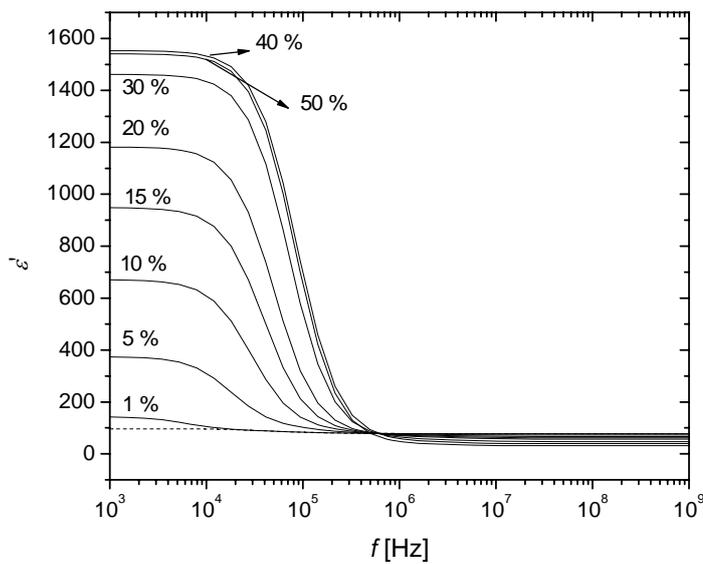


Fig. 3.13: Parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica obtenidas del modelo de celda usando las condiciones de Ohshima de suspensiones de partículas de 100 nm en una solución 1 mM de KCl, a las fracciones de volumen indicadas. Potencial zeta: 100 mV. Línea discontinua: gráfica de la figura anterior al 1%.

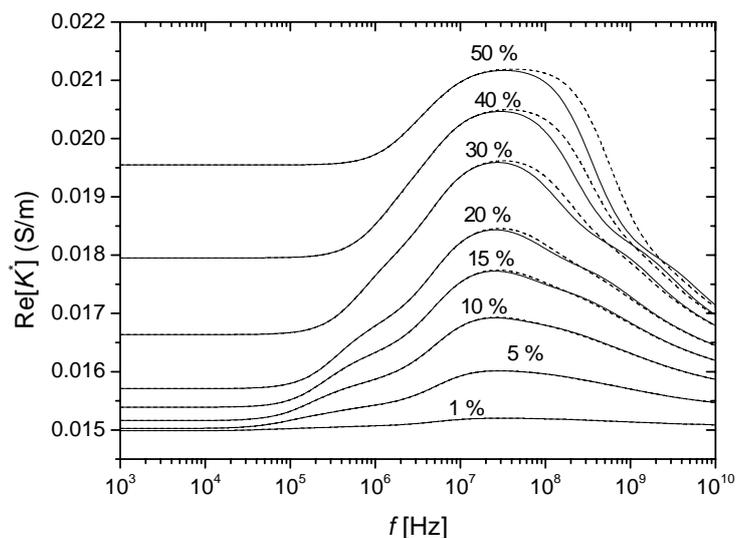


Fig. 3.14: Parte real de la conductividad eléctrica obtenidas del modelo de celda (líneas continuas: nuestro conjunto de condiciones y líneas discontinuas: Arroyo y cols.) de suspensiones de partículas de 100 nm en una solución 1 mM de KCl, a las fracciones de volumen indicadas. Potencial zeta: 100 mV.

No hay diferencia alguna en las predicciones del modelo de celda para la permitividad, si se usan las condiciones de contorno propuestas en este trabajo y las enunciadas por Arroyo y cols. No ocurre lo mismo para las predicciones del modelo usando las condiciones de Ohshima: en este caso la permitividad a baja frecuencia no llega a un valor máximo con el aumento de la fracción de volumen o lo alcanza a valores muy elevados, como se puede ver en la Fig. 3.13.

Como hemos encontrado para la movilidad, la diferencia entre el nuevo conjunto de condiciones propuestas y las de Arroyo y cols. se observan a muy altas frecuencias, allí donde casi no hay cambios en la permitividad (por eso las dos curvas son coincidentes en la Fig. 3.12). Con el objeto de buscar alguna diferencia, representamos en la Fig 3.14 la parte real de la conductividad de la muestra. Nótese que los dos enfoques predicen el mismo comportamiento de la conductividad con la frecuencia y la fracción de volumen:

- La conductividad aumenta con la frecuencia (debido al creciente papel de la corriente de desplazamiento), iniciando una caída sólo a frecuencias suficientemente altas como para que se manifiesta la inercia de la partícula.
- Para fracciones de volumen bajas o moderadas se observa el paso por las frecuencias de relajación alfa y Maxwell-Wagner. En la región de fracción de volumen más elevada ambas relajaciones se confunden.
- La conductividad crece con la fracción de volumen (para cualquier frecuencia), como consecuencia de que la conductividad efectiva de la partícula es mayor que la del medio, debido al moderado potencial zeta elegido.
- Se puede apreciar que los modelos difieren en que por encima del MHz la conductividad cae más rápidamente con la frecuencia si se usan nuestras condiciones de contorno.

3.7. Sistemas polidispersos. Particularidades.

Es muy difícil encontrar en la práctica sistemas monodispersos, (es decir, formados por partículas dispersas idénticas en forma y tamaño) para los cuales están elaborados los modelos descritos. Por eso resulta extremadamente útil rehacer el modelo de celda para partículas con una determinada distribución de tamaños. En este aspecto hemos realizado un primer intento de introducir la polidispersión en el modelo de celda.

Nuestro primer avance en este aspecto fue suponer que, en el sistema polidisperso, la movilidad es el valor promedio de las movilidades de cada partícula del sistema, calculada considerando que la celda que rodea a cada partícula está determinada por su propio tamaño y por la fracción de volumen total.

$$\phi = \frac{\sum_{i=1}^N n_i V_i}{V_{\text{susp}}} \quad (n_i \text{ es el número de partículas con volumen } V_i). \text{ Esta suposición, que no es rigurosa,}$$

simplifica el problema y es por eso que hablamos de un "primer" intento que puede ser mejorado, aunque nos da una idea bastante real de lo que ocurre (luego compararemos con datos experimentales).

La movilidad del sistema polidisperso $u_{e,pol}$ será:

$$u_{e,pol} = \frac{\int u_e(a)p(a)da}{\int p(a)da} \quad (3.122)$$

donde $u_e(a)$ representa la movilidad para una partícula dada de tamaño a $p(a)da$ es número de partículas en el intervalo de tamaños $(a, a+da)$ que presenta una probabilidad $p(a)$ de hallarse en la muestra. El denominador normaliza la sumatoria.

A la hora de ejecutar el programa de cálculo, esta integral se discretiza y se divide el intervalo en un número finito de partes. Se supone una distribución normal-logarítmica de tamaños:

$$p(a) = \frac{1}{a\sigma_g\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln a - \ln a_{50})^2}{2\sigma_g^2}\right] \quad (3.123)$$

donde a_{50} es la mediana de la población y σ_g la desviación estándar de la distribución logarítmica. La movilidad corresponde al valor central del intervalo $[a, a + \Delta a]$ y $p(a)$ su correspondiente probabilidad:

$$u_{e,pol} = \frac{\sum_{i=1}^N u_e(a_i)p(a_i)\Delta a_i}{\sum_{i=1}^N p(a_i)\Delta a_i} \quad (3.124)$$

Analicemos en la Fig. 3.12 cual es el efecto sobre la movilidad de una polidispersión en tamaño.

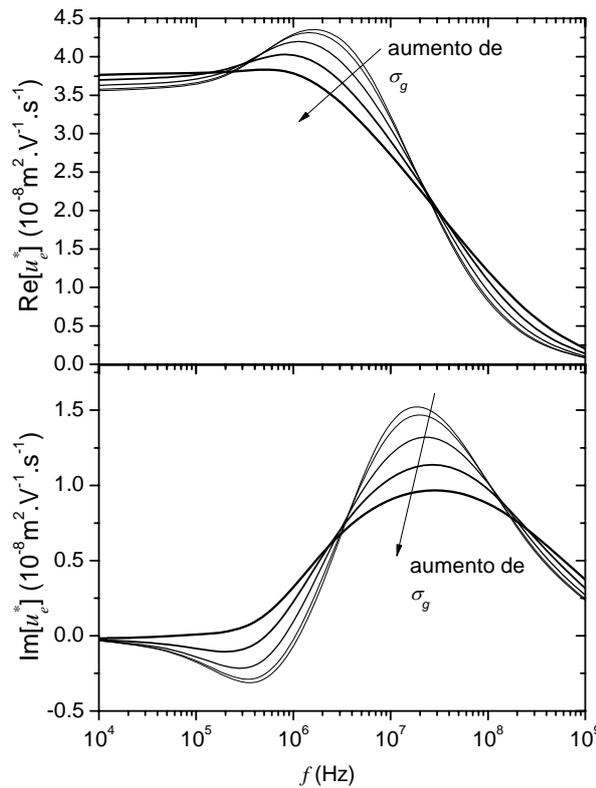


Fig 3.12: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica de una suspensión al 2 % de partículas de Sílice. El valor de la media es 150 nm y la desviación estándar, σ_g , toma valores de 0.1, 0.5, 1, 1.5 y 2.

Se puede ver claramente, especialmente en la parte real de la movilidad, cómo la relajación inercial se mueve a frecuencias más bajas con el aumento de σ_g ; Esto se puede explicar teniendo en cuenta que este aumento supone que la distribución de probabilidad toma valores no nulos para tamaños cada vez mayores, que contribuyen a una disminución de la frecuencia inercial. La parte imaginaria no muestra tan claramente este efecto por la presencia del mínimo debido a la relajación de alta frecuencia (o MW), que tiende a ser apantallada cada vez más por el aumento de la desviación estándar. Obsérvese igualmente que la polidispersión tiende a suavizar las variaciones de la movilidad con la frecuencia, mucho más notables para suspensiones monodispersas en las mismas condiciones. Cuando presentemos resultados experimentales, volveremos sobre este tema con algunas modificaciones.

3.8. Referencias

S. Ahualli, A.V. Delgado, C. Grosse, *J. Colloid Interface Sci.*, **301** (2006) 660.

S. Ahualli, A. V. Delgado, S. J. Miklavcic, L.R. White, *Langmuir*, **22** (2006) 7041.

F. J. Arroyo, F. Carrique, S. Ahualli, A.V. Delgado, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 1446.

F. Carrique, F. J. Arroyo, A. V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **252** (2002) 126.

F. Carrique, F. J. Arroyo, M. L. Jiménez, A. V. Delgado, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 1945.

F. Carrique, J. Cuquejo, F.J. Arroyo, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **118** (2005) 43.

A.S. Dukhin, P.J. Goetz, *Langmuir*, **12** (1996) 4987.

J.M. Ding, H.J. Keh, *J. Colloid Interface Sci.*, **236** (2001) 180.

A.S. Dukhin, V.N. Shilov, H. Ohshima, P.J. Goetz, *Langmuir*, **15** (1999) 6692.

A.S. Dukhin, H. Ohshima, V.N. Shilov, P.J. Goetz, *Langmuir*, **15** (1999) 3445.

C. Grosse, Cap. II: Relaxation Mechanisms of Homogeneous Particles and Cells Suspended in Aqueous Electrolyte Solutions; Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis, Editado por A.V. Delgado, Marcel Dekker, 2002.

J. Happel, H. Brenner, *A.I.Ch.E. J.*, **3** (1957) 506.

J. Happel, *A.I.Ch.E. J.*, **4** (1958) 197.

M.W. Kozak, E.J. Davis, *J. Colloid Interface Sci.*, **127** (1989) 497.

M.W. Kozak, E.J. Davis, *J. Colloid Interface Sci.*, **129** (1989) 166.

S. Kuwabara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14** (1959) 527.

L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Mecánica de Fluidos*, Ed Reverté, 1986.

E. Lee, J.W. Chu, J.P. Hsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **209** (1999) 240.

E. Lee, J.W. Chu, J.P. Hsu, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 11643.

S. Levine, G.H. Neale, *J. Colloid Interface Sci.*, **47** (1974) 520.

S. Levine, G.H. Neale, *J. Colloid Interface Sci.*, **49** (1974) 330.

S. Levine, G.H. Neale, N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **57** (1976) 424.

López-García, C. Grosse, J. Horno, *J. Colloid Interface Sci.*, **301** (2006) 651.

C.S. Mangelsdorf, L.R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **88** (1992) 3567.

G.D. Mehta, T.F. Morse, *J. Chem. Phys.*, **63** (1975) 1978.

R.W. O'Brien, L.R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74** (1978) 1607.

R.W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **190** (1988) 171.

R.W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **190** (1990) 71.

R.W. O'Brien, A. Jones, W. N. Rowlands, *Colloids Surf. A*, **218** (2003) 89.

H. Ohshima, T.W. Healy, L.R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **79** (1983) 1613.

H. Ohshima, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **88** (2000) 141.

H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, **225** (2000) 233.

P.F. Rider, R.W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **257** (1993) 607.

V.N. Shilov, N.I. Zharkikh, Y.B. Borkovskaya, *Colloid J. USSR*, **43** (1981) 434.

V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. González-Caballero, J. Horno, J.J. López-García, C. Grosse, *J. Colloid Interface Sci.* **232**, (2000), 141.

N.I. Zharkikh, V.N. Shilov, *Colloid J. USSR*, **43** (1981) 1061.

Apéndice A

Para probar $\nabla \cdot \Psi = \nabla \cdot (\Psi \mathbf{I})$ partimos de la divergencia de un tensor que tiene la forma:

$$(\nabla \cdot \mathbf{T})_i = \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (\text{A.1})$$

en el caso de un tensor de la forma $(\Psi \mathbf{I})$ se reduce a la expresión de abajo que se expresa como el producto escalar del operador nabla y el tensor, donde el tensor unitario está escrito como la suma de las diadas $(\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}})$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\Psi \mathbf{I}) &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} \right) \cdot [\Psi (\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}})] \\ \nabla \cdot (\Psi \mathbf{I}) &= \frac{\partial \Psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} \\ \nabla \cdot (\Psi \mathbf{I}) &= \nabla \Psi \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Apéndice B

El versor en la dirección normal coincide con el versor en la dirección radial:

$$\hat{\mathbf{r}} = \cos \theta \hat{\mathbf{z}} + \sin \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta \sin \varphi \hat{\mathbf{y}} \quad (\text{B.1})$$

La diada $\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}$ es:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} &= \cos^2 \theta \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}} + \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{y}} + \\ &+ \cos \theta \sin \theta \cos \varphi (\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}}) + \\ &+ \cos \theta \sin \theta \sin \varphi (\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{z}}) + \\ &+ \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi (\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{x}}) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Lo que queremos es tratar de evaluar la integral de superficie $\int_S d\mathbf{S} \hat{\mathbf{r}}$, por lo que calculamos cada

término de la suma considerando el resultado de la ecuación (B.2), si el elemento de superficie del casquete esférico es $b^2 \sin \theta d\theta d\varphi = b^2 d(\cos \theta) d\varphi$:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d(\cos \theta) d\varphi = \frac{4\pi}{3} \quad (\text{B.3})$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi d(\cos \theta) d\varphi = \frac{4\pi}{3} \quad (\text{B.4})$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi d(\cos \theta) d\varphi = \frac{4\pi}{3} \quad (\text{B.5})$$

Mientras las integrales que involucran los productos $\hat{x}\hat{z}$, $\hat{y}\hat{z}$, $\hat{x}\hat{y}$ y sus correspondientes inversos se anulan. Por lo tanto

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{s}} d\mathbf{S}\hat{\mathbf{r}} &= b^2 \int_{\mathbf{s}} d(\cos \theta) d\varphi \hat{\mathbf{r}} \\ &= b^2 \frac{4\pi}{3} \mathbf{I} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Apéndice C

La expresión para la presión se obtiene a partir de la ecuación de Navier Stokes (3.16):

$$\begin{aligned} -i\omega\rho_s(\mathbf{u}^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}) &= -\nabla P^{(1)}(\mathbf{r}) + \eta\nabla^2(\mathbf{u}^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}) - \\ &- \sum_{j=1}^N \mathbf{e}_j n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \nabla \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \mathbf{e}_j n_j^{(1)}(\mathbf{r}) \nabla \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Haciendo uso de (3.17), el último término se puede escribir

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \mathbf{e}_j n_j^{(1)}(\mathbf{r}) \nabla \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) &= - \sum_{j=1}^N \frac{e^2 z_j^2}{kT} n_j^{(0)}(\mathbf{r}) [\Phi_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r})] \nabla \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{j=1}^N \mathbf{e}_j [\Phi_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \Psi^{(1)}(\mathbf{r})] \nabla n_j^{(0)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Por lo tanto, la ecuación de Navier Stokes se puede escribir como:

$$-i\omega\rho_s(\mathbf{u}^{(1)} + \mathbf{U}) = -\nabla P^{(1)} + \eta\nabla^2\mathbf{u}^{(1)} - \nabla(\rho_{\text{elec}}^{(0)}\Psi^{(1)}) - \sum_{j=1}^N \mathbf{e}z_j \nabla n_j^{(0)}\phi_j \quad (\text{C.3})$$

Se busca encontrar expresión para el gradiente de presión en términos de un gradiente:

$$\nabla P^{(1)} = i\omega\rho_s(\mathbf{u}^{(1)} + \mathbf{U}) + \eta\nabla^2\mathbf{u}^{(1)} - \nabla(\rho_{\text{elec}}^{(0)}\Psi^{(1)}) - \sum_{j=1}^N \mathbf{e}z_j \nabla n_j^{(0)}\phi_j \quad (\text{C.4})$$

La velocidad del líquido se puede escribir como:

$$\mathbf{u} = \nabla \times \nabla \times (\mathbf{fE}) = [\nabla \nabla \cdot - \nabla^2](\mathbf{fE}) \quad (\text{C.5})$$

donde f se define como $\mathbf{h} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{r}}$ en función de la función auxiliar h , en términos de la cual escribimos

la velocidad.

$$\begin{aligned} \nabla P^{(1)} = & \eta\nabla^2(\nabla \nabla \cdot)(\mathbf{fE}) + i\omega\rho_m(\nabla \nabla \cdot)(\mathbf{fE}) - \nabla(\rho_{\text{elec}}^{(0)}\Psi^{(1)}) + i\omega\rho_m\mathbf{U} - \\ & - \sum_{j=1}^N \mathbf{e}z_j \nabla n_j^{(0)}\phi_j - i\omega\rho_m\nabla^2(\mathbf{fE}) - \eta\nabla^2\nabla^2(\mathbf{fE}) \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Se puede demostrar que a partir de la ecuación de Navier Stokes a la que se le ha aplicado el rotor en ambos miembros:

$$\eta\nabla^2(\nabla \times \mathbf{u}) + i\omega\rho_m(\nabla \times \mathbf{u}) = \sum_j z_j \mathbf{e} \nabla \phi_j \times \nabla n_j^{(0)} \quad (\text{C.7})$$

que:

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{e}z_j \frac{dn_j^{(0)}}{dr} \phi_j = r \frac{d}{dr} [\eta\nabla^2\nabla^2\mathbf{f} + i\omega\rho_m\nabla^2\mathbf{f}] \quad (\text{C.8})$$

De esta forma los últimos tres términos de la ecuación (C.6) son iguales a un gradiente que es lo que queríamos lograr:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \mathbf{e}_j \nabla n_j^{(0)} \Phi_j + i \omega \rho_m \nabla^2 (\mathbf{fE}) + \eta \nabla^2 \nabla^2 (\mathbf{fE}) &= \\ = \nabla \left[\mathbf{r} \left(\eta \nabla^2 \nabla^2 \mathbf{f} + i \omega \rho_m \nabla^2 \mathbf{f} \right) \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Por lo tanto el gradiente de presión es igual a una expresión que es otro gradiente:

$$\begin{aligned} \nabla P^{(1)} &= \nabla \left[\eta \nabla^2 (\nabla \cdot) (\mathbf{fE}) + i \omega \rho_m \nabla \cdot (\mathbf{fE}) - \rho_{\text{elec}}^{(0)} \Psi^{(1)} - \mathbf{r} \left(\eta \nabla^2 \nabla^2 \mathbf{f} + i \omega \rho_m \nabla^2 \mathbf{f} \right) \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \right] + \\ &+ i \omega \rho_m \mathbf{u}_e \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

A partir de esta expresión se obtiene para $p(\mathbf{r})$, la función auxiliar de $P(\mathbf{r})$, definida en (3.19):

$$p(\mathbf{r}) = \eta \frac{d}{dr} \nabla^2 \mathbf{f} + i \omega \rho_m \frac{d\mathbf{f}}{dr} - \rho_{\text{elec}}^{(0)} \psi - \mathbf{r} \left(\eta \nabla^2 \nabla^2 \mathbf{f} + i \omega \rho_m \nabla^2 \mathbf{f} \right) + i \omega \rho_m \mathbf{u}_e \mathbf{r} \quad (\text{C.11})$$

□

$$p(\mathbf{r}) = \eta L h + i \omega \rho_m h - \rho_{\text{elec}}^{(0)} \psi - \mathbf{r} \left[\frac{d^3 h}{dr^3} + \frac{4}{r} \frac{d^2 h}{dr^2} + i \omega \rho_m \left(\frac{dh}{dr} + \frac{2}{r} h \right) \right] + i \omega \rho_m \mathbf{u}_e \mathbf{r} \quad (\text{C.12})$$

Apéndice D

La velocidad del líquido desde el sistema de referencia del laboratorio es la suma de la velocidad de la partícula y la velocidad del líquido desde la partícula:

$$\mathbf{u}_{\text{SL}} = \mathbf{U} + \mathbf{u} \quad (\text{D.1})$$

La condición de que el promedio de la velocidad se anula nos lleva a:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}_{\text{SL}} \rangle &= \mathbf{u}_e \langle \mathbf{E} \rangle + \langle \mathbf{u} \rangle = \mathbf{0} \\ \Rightarrow \mathbf{u}_e \langle \mathbf{E} \rangle &= -\langle \mathbf{u} \rangle \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

El promedio de la velocidad desde un sistema anclado en la partícula se puede calcular así:

$$\langle \mathbf{u} \rangle = \frac{1}{V} \int dV \nabla \times \nabla \times (\mathbf{fE}) \quad (D.3)$$

recordando la ecuación (C.5). Usando un teorema análogo al de Stokes:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u} \rangle &= \frac{1}{V} \int_V dV \nabla \times \nabla \times (\mathbf{fE}) \\ &= \frac{1}{\frac{4\pi}{3}b^3} \int_S d\mathbf{S} \times (\nabla \times (\mathbf{fE})) \\ &= \frac{3}{4\pi b^3} \int_S d\mathbf{S} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{E}) \frac{df}{dr}(b) \end{aligned} \quad (D.4)$$

ya que $\nabla \times (\mathbf{fE}) = f\nabla \times \mathbf{E} + \nabla f \times \mathbf{E}$ y el primer término del segundo miembro se anula.

Volviendo al promedio de \mathbf{u} :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u} \rangle &= \frac{3}{4\pi b^3} \int_S d\mathbf{S} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{E}) \frac{df}{dr}(b) \\ &= \frac{3h(b)}{4\pi b^3} \int_S d\mathbf{S} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{E}) \\ &= \frac{3h(b)}{4\pi b^3} \int_S dS [\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{r}}\mathbf{E}] \\ &= \frac{3h(b)}{4\pi b^3} \int_S dS [\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{E}] \end{aligned} \quad (D.5)$$

La primera integral fue resuelta en el Apéndice B, con lo cual:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u} \rangle &= \frac{3h(b)}{4\pi b} \left[\frac{4\pi}{3} \mathbf{E} \cdot \mathbf{I} - 4\pi \mathbf{E} \right] \\ &= -\frac{2h(b)}{b} \mathbf{E} \end{aligned} \quad (D.6)$$

Volviendo a la ecuación de partida (D.2) probamos que:

$$u_e = \frac{2h(b)}{b} \quad (D.7)$$

Apéndice E

La fuerza sobre la celda es originada por fuerzas de origen eléctrico e hidrodinámico, sin embargo como la celda es eléctricamente neutra, solo la componente hidrodinámica será no nula. La fuerza hidrodinámica es:

$$\begin{aligned} F_{\text{hid}} &= \int_S d\mathbf{S}r \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ &= \int_S dS (\sigma_{rr} \hat{\mathbf{r}} + \sigma_{r\theta} \hat{\boldsymbol{\theta}}) \end{aligned} \quad (\text{E.1})$$

Las componentes del tensor de esfuerzos son:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= -P + 2\eta \frac{\partial u_r}{\partial r} \exp(-i\omega t) \\ \sigma_{r\theta} &= \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right] \exp(-i\omega t) \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

que reemplazando en la integral

$$F_{\text{hid}} = \int_S dS \left[-P \hat{\mathbf{r}} + 2\eta \frac{\partial u_r}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} + \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \hat{\boldsymbol{\theta}} \right] \quad (\text{E.3})$$

que haciendo cumplir la condición de contorno que la presión sobre la superficie se anula $p(b) = 0$ y escribiendo la velocidad de la forma (3.18), queda:

$$F_{\text{hid}} = \int_S dS \left[2\eta \left(\frac{2}{r^2} h - \frac{2}{r} h' \right) \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} + \eta h'' (\mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \right] \quad (\text{E.4})$$

donde

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= E \cos \theta \hat{\mathbf{r}} - E \sin \theta \hat{\boldsymbol{\theta}} \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} + \mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\theta}} \hat{\boldsymbol{\theta}} \\ \Rightarrow \mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\theta}} &= \mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

Por lo tanto la fuerza hidrodinámica sobre la celda es:

$$\begin{aligned} F_{\text{hid}} &= \eta b^2 \left[4 \left(\frac{h}{r^2} - \frac{h'}{r} \right)_{r=b} \frac{4\pi}{3} \mathbf{E} + h''(r=b) \left(4\pi \mathbf{E} - \frac{4\pi}{3} \mathbf{E} \right) \right] \\ &= -\frac{8\pi}{3} b^2 \eta (Lh)_{r=b} \mathbf{E} \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

Ahora bien, la fuerza neta es igual a la masa por la aceleración de la celda, que es la de la partícula más la del líquido:

$$\text{masa} \times \text{aceleración} = \rho_p \int_{V_p} dV \frac{d\mathbf{U}}{dt} + \rho_m \int_{V_l} dV \frac{d\mathbf{u}_s}{dt} \quad (\text{E.7})$$

donde el subíndice p simboliza a la partícula y m, al líquido. Reemplazando la velocidad del líquido desde el sistema de laboratorio (SL) (D.2):

$$\text{masa} \times \text{aceleración} = -i\omega \left[\rho_p \frac{4\pi}{3} a^3 u_e \mathbf{E} + \rho_l \int_{V_l} dV \mathbf{u} + \rho_l \frac{4\pi}{3} (b^3 - a^3) u_e \mathbf{E} \right] \quad (\text{E.8})$$

La integral volumétrica de la velocidad desde la partícula ya fue resuelta (ec. D.6), y esta expresión resulta igual a:

$$\text{masa} \times \text{aceleración} = -i\omega \frac{4\pi}{3} a^3 \Delta \rho u_e \mathbf{E} \quad (\text{E.9})$$

que al igualarla a la fuerza neta (E.6) se obtiene la condición (3.64).

Capítulo 4.

Aspectos experimentales

4.1 Materiales

El estudio de las propiedades electrocinéticas de suspensiones concentradas se llevó a cabo con dos tipos de partículas, que después describiremos. Las de sílice fueron sintetizadas en nuestro laboratorio, mientras que las de alúmina son de origen comercial. Se seleccionaron estos materiales teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

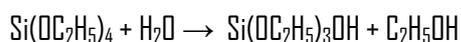
- Ambas tienen densidades que difieren suficientemente de la del medio acuoso de suspensión, optimizándose así la relación señal/ruido en el experimento de electroacústica.
- Ambos sistemas coloidales, en forma de suspensión diluida, son bien conocidos.
- Es factible preparar suspensiones de sílice de gran homogeneidad en tamaño, con forma esférica. La síntesis de este óxido es en efecto bastante sencilla y relativamente rápida de realizar (no hay que olvidar que para realizar experiencias de suspensiones concentradas es necesario producir suficiente sólido).
- La alúmina se puede conseguir comercialmente y ha sido previamente utilizada en experimentos de electroacústica. Ello nos da la posibilidad de comparar nuestros resultados (tanto teóricos como experimentales) con trabajos previos sobre el mismo tipo de sistema.
- Las partículas de óxidos son muy apropiadas para estos experimentos porque son muy estables químicamente y presentan muy baja solubilidad.

El agua empleada en la síntesis de partículas y en la preparación de suspensiones y disoluciones fue desionizada y filtrada por una membrana de $0.2 \mu\text{m}$ (Milli-Q Academic, Millipore, France). Los productos químicos fueron de calidad analítica, de las firmas Sigma-Aldrich (USA) o Panreac (España).

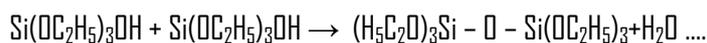
4.1.1. Sílice

Usando el método de Stöber [1968], sintetizamos partículas de dos diámetros: 234 ± 30 nm y 525 ± 23 nm, determinados mediante microscopía electrónica de transmisión y con un dispositivo Malvern 4700c basado en la tecnología PCS ("Photon Correlation Spectroscopy") o scattering casielástico de luz.

La síntesis se basa en la hidrólisis de un alcoholato, en este caso una reacción entre TEOS (ortosilicato de tetraetilo, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) y agua y la posterior condensación de los productos de hidrólisis. El disolvente es etanol y se usa amoníaco (NH_3) como catalizador para iniciar la reacción de hidrólisis y condensación, que se esquematiza a continuación:



...



→ Partícula de SiO_2

La Figura 4.1 es un esquema de las características de las partículas obtenidas para distintas características del medio de reacción.

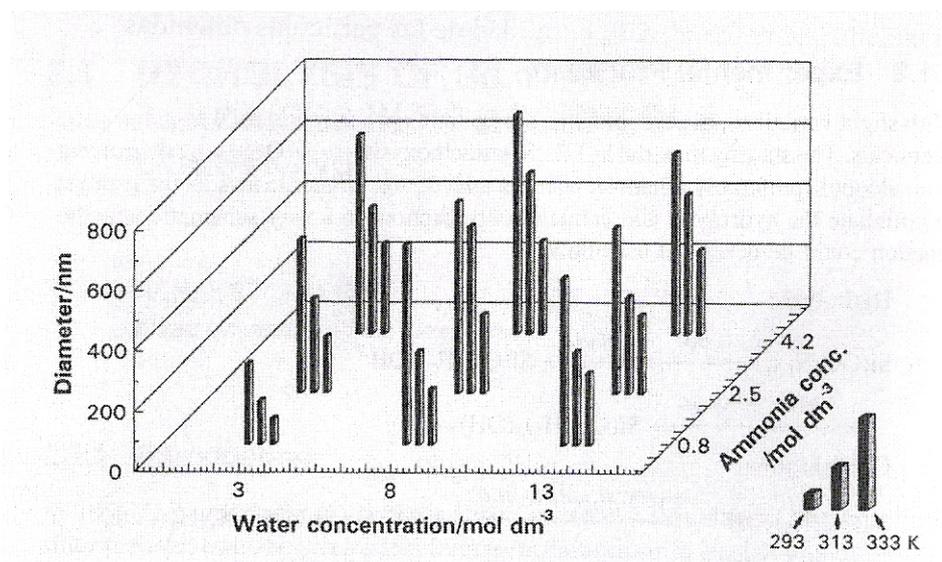


Fig. 4.1: Tamaño medio de la partícula de sílice en diferentes condiciones de reacción

Las partículas de diámetro 234 nm se obtuvieron disolviendo NH_3 (1 M), Tetraetilortosilicato o TEOS (0.17 M), agua (3.8 M) en etanol: La disolución se agitó mecánicamente durante 2 horas a temperatura ambiente, y el rendimiento fue en torno al 2 %, de sólidos, de modo que hubo que realizar varias síntesis en idénticas condiciones para obtener suspensiones de concentración suficiente. En todos los casos, las suspensiones recién obtenidas se centrifugaron a 8000 rpm durante 15 min (Centrífuga Kontron T-300, Italia) y los sedimentos se redispersaban en agua Milli-Q. El procedimiento de limpieza se repitió varias veces hasta conseguir que la conductividad del sobrenadante fuera próxima a la del agua. Por su parte, las partículas de mayor tamaño se obtuvieron usando el mismo procedimiento con la variante de que las más pequeñas, de 234 nm, se usaron como "semilla" [Stöber y cols., 1968]. En la Fig. 4.2 mostramos fotografías TEM de ambas muestras, así como sus histogramas de tamaños (obtenidos midiendo sobre fotografías al menos 100 partículas) con sus correspondientes ajustes a distribuciones log-normal.

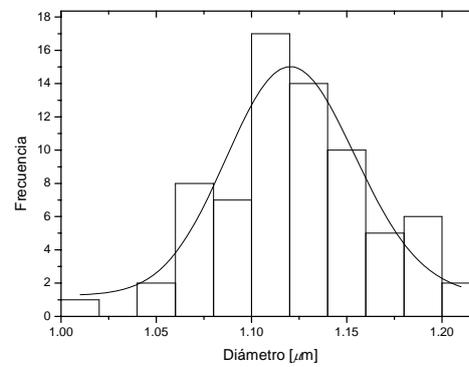
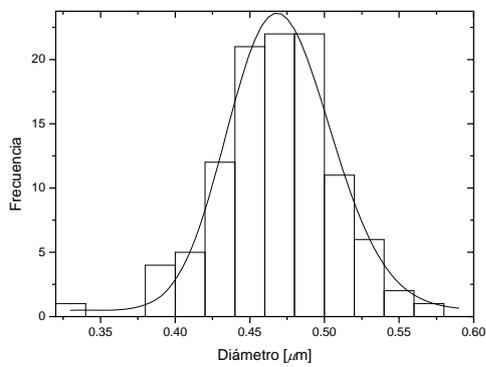
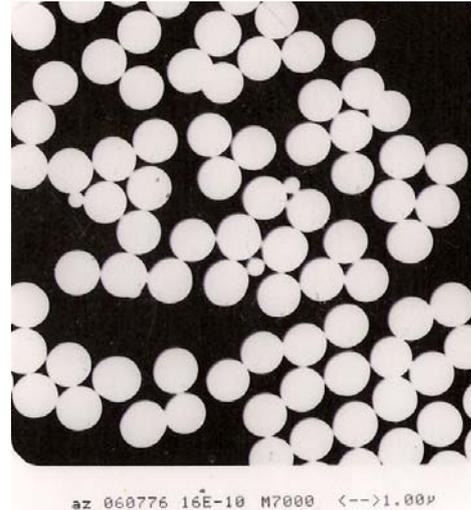
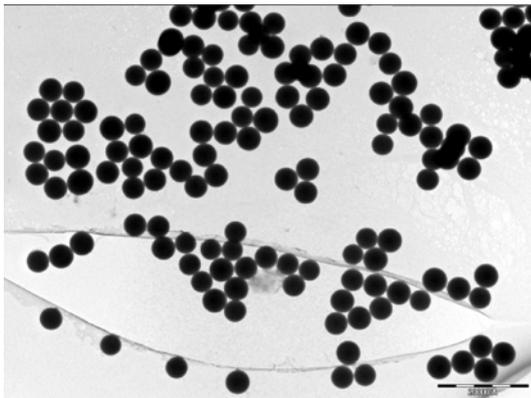


Fig. 4.2: Fotografías TEM de las partículas de sílice e histogramas de sus diámetros.

4.1.2. Alúmina

Se investigaron dos muestras diferentes de alúmina (Al_2O_3) cedidas por Dispersion Technology, Inc. (USA). La muestra A fue suministrada en forma de suspensión muy concentrada en un líquido de composición desconocida, mientras que la B es material en polvo.

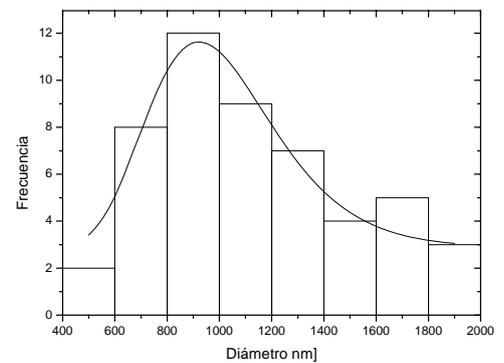
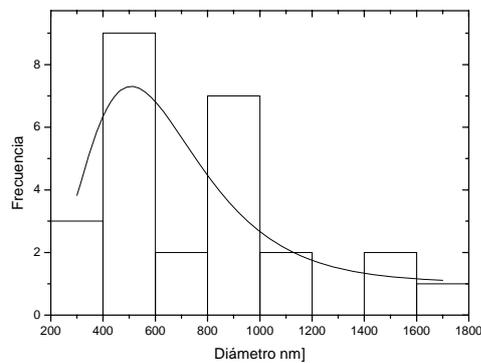
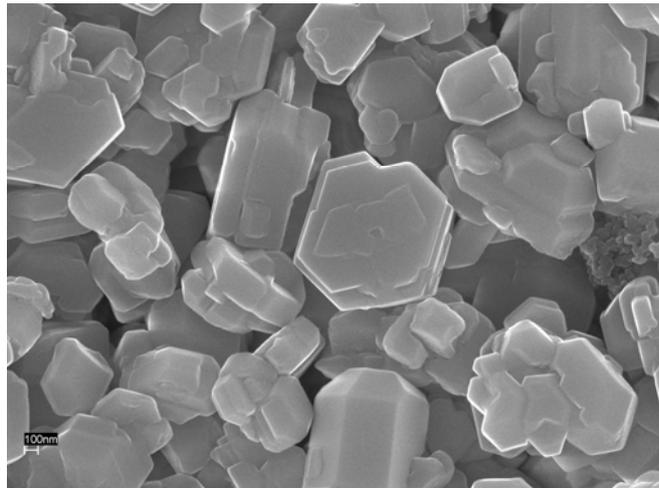


Fig. 4.3: Fotografías SEM de las partículas de alúmina e histogramas de sus distribuciones de tamaño.

La Figura 4.3 incluye una fotografía de una muestra de microscopía electrónica de las partículas de uno de los tamaños. Su regularidad externa sugiere que se trata de una muestra cristalina, y con elevada polidispersión (amplia distribución de tamaños). Dado que al secar la muestra para realizar la fotografía se pudieron producir agregados, pareció razonable llevar a cabo una determinación de tamaños in situ, en suspensiones diluidas. Para ello se utilizó el dispositivo Malvern 4700c basado en la tecnología PCS. El resultado obtenido arrojó un valor reproducible de 165 ± 30 nm para el radio equivalente de las partículas de la muestra A y 214 ± 50 nm, para las partículas B.

4.2 Preparación de las suspensiones

Como se ha mencionado, las partículas de sílice sintetizadas fueron sometidas a un exhaustivo proceso de limpieza para eliminar los restos de la síntesis. También las comerciales recibieron un tratamiento parecido para reemplazar el medio de suspensión de composición química no conocida. Para ello, se realizaron repetidos ciclos de centrifugación y redispersión en disoluciones de KCl de la concentración deseada (entre 5×10^{-5} y 1×10^{-3} mol/L).

La fracción en volumen de sólidos, ϕ , se determinó secando volúmenes conocidos de muestra para obtener el volumen de alúmina a partir del peso seco. Se usaron los datos $\rho_p = 2.2 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_p = 2.42 \text{ g/cm}^3$ para la densidad de la sílice y alúmina, respectivamente.

4.3 Determinación de la movilidad electroforética

Como procedimiento alternativo o complementario a la electrocinética de las suspensiones concentradas, las propiedades eléctricas superficiales de las partículas se determinaron también haciendo uso de la electroforesis en campo constante y suspensión diluida. Como se ha mencionado, la magnitud de interés es la movilidad electroforética, o velocidad por unidad de campo, u_e . Se utilizó para su determinación un dispositivo Malvern Zetasizer 2000, en suspensiones con fracción de volumen $\phi \approx 10^{-4}$ con la concentración deseada de KCl.

4.4 Relajación dieléctrica de baja frecuencia

Esta es una parte esencial de nuestra investigación. Para determinar las propiedades dieléctricas de las suspensiones coloidales se midió su impedancia con un analizador HP4284A en el intervalo de frecuencias 100 Hz - 1 MHz. La muestra se coloca en una celda de medida con electrodos de separación variable, cuyo esquema se presenta en la Fig. 4.4 [Arroyo, 1998].

Como se observa, se trata de un tubo de vidrio rodeado por una camisa por la que circula agua de termostatación. Es muy importante la estabilización de la temperatura, ya que la conductividad es una magnitud muy sensible a las variaciones de ésta. En los extremos del tubo se colocan los electrodos y de esta forma el sistema funciona como un condensador de placas plano-paralelas y el dispositivo se puede representar como un circuito formado por un condensador y una resistencia conectados en paralelo, por lo que su impedancia es:

$$Z^* = \frac{R / i\omega C}{R + 1 / i\omega C} \quad (4.1)$$

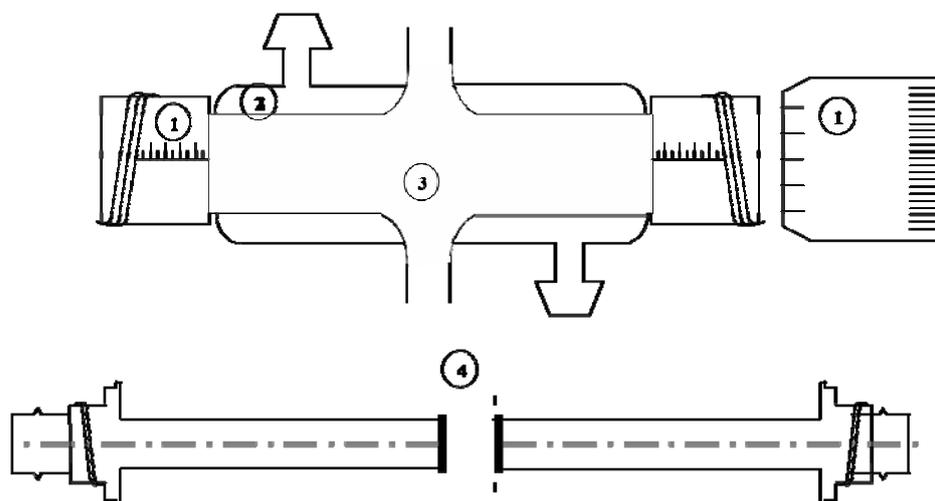


Figura 4.4: Esquema de la célula de conductividad. 1: tornillo micrométrico; 2: camisa de termostatación; 3: muestra a utilizar; 4: electrodo y adaptador BNC para la conexión al analizador.

Los electrodos están fijados a un par de tornillos micrométricos con los que se regula la distancia entre ellos. Las medidas de impedancia se repiten a distintas distancias para corregir, en lo posible, la contribución a la admitancia de la polarización de electrodos. Este efecto es muy perturbador de la medida, sobre todo en la zona de baja frecuencia, y ello a pesar de que los electrodos son de platino recubiertos por una capa de negro de platino con la intención de disminuir dichos efectos de polarización. El recubrimiento con negro de platino se realiza por electrolisis de una disolución de ácido cloroplátinico y acetato de plomo siguiendo métodos conocidos. Las etapas son:

1. Se llena la célula con una disolución de 3 g de ácido cloroplátinico y 20 mg de acetato de plomo en 100 mL de disolución.
2. Se conectan los electrodos a una fuente programable de corriente Keithley 220 y se hace pasar una corriente de 35 mA (10 mA/cm^2) durante 5 min.
3. Se invierte la polaridad de la fuente y se repite el proceso.
4. Tras lavar los electrodos haciendo pasar abundante agua por la célula, se repiten los pasos 1 y 2 utilizando una disolución 1 mM de ácido sulfúrico.

Mediante un proceso automatizado se mide la impedancia Z_c^* en todo el intervalo de frecuencias. Recuérdese que Z_c^* se relaciona con la conductividad compleja de la suspensión K^* , que es la magnitud de interés, mediante la expresión:

$$Z_c^* = \frac{\lambda}{K^*} \quad (4.2)$$

donde λ es la llamada constante de célula. Idealmente, corresponde al cociente L/A , donde L es la distancia entre los electrodos y A el área de contacto entre ellos y la muestra. Pero no se puede garantizar el paralelismo de los discos de platino, ni cuantificar el área de estos una vez recubiertos por el negro de platino, por no mencionar otros aspectos que hacen que nuestro condensador no

corresponda exactamente al modelo de dos placas de área A separadas una distancia L . Por lo tanto, es esencial determinar experimentalmente la constante de célula y para ello se usa el siguiente método: se coloca una muestra de conductividad conocida en la celda y se hace una lectura de la admitancia a frecuencias muy bajas (donde no hay contribución de la parte imaginaria de la conductividad). De esta forma podemos determinar la constante de celda de la relación

$$K_m = \lambda G \quad (4.3)$$

donde K_m es la conductividad conocida de la muestra y G es su admitancia. En realidad, dentro de la admitancia medida también está incluida aquella debida a elementos parásitos, cuya resistencia no varía con la distancia entre electrodos. Por lo tanto, no influirá en el valor final de la constante de célula. La determinación se realiza para un intervalo amplio de distancias, y en todo caso se repite siempre que haya que desmontar la célula para su limpieza o replatinizar los electrodos. La Fig. 4.5 es un ejemplo de estas determinaciones.

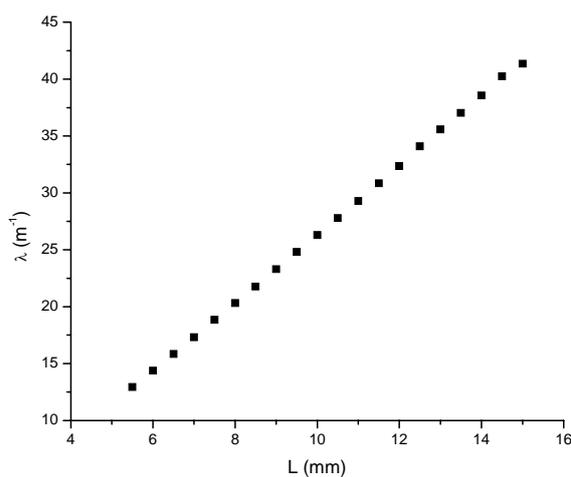


Figura 4.5: Constante de célula en función de la separación L entre electrodos.

En todo sistema por el que circula una corriente eléctrica hay que tener en cuenta las inductancias, resistencias y capacidades parásitas del mismo. El equipo de HP ya está calibrado para que la lectura de la impedancia no se vea afectada por los errores internos del aparato. Sin embargo, es necesario el uso

de cableado y conexiones a la célula, cuya influencia puede corregirse mediante una compensación de medidas que se conoce como OPEN/SHORT. Esta consiste en medir la señal que se obtiene cuando se cortocircuitan los terminales (corrección que se denomina SHORT ($Z = 0$) y cuando se dejan abiertos, OPEN ($G = 0$). Estos datos son integrados por el analizador en un circuito que simula las características de sus elementos mediante una matriz simétrica de impedancias.

En principio, conocida la constante de célula las medidas de la impedancia compleja permitirían obtener la conductividad compleja K^* de la suspensión. De aquí, usando las ecs. (2.34, 2.37) obtendremos las componentes real e imaginaria de la permitividad ε^* de la suspensión:

$$\varepsilon' = \frac{\text{Im}(K^*)}{\omega} \quad (4.4)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\text{Re}(K^*) - \sigma(0)}{\omega} \quad (4.5)$$

donde $\sigma(0)$ es la conductividad en continua de la suspensión y se puede aproximar por el valor de baja frecuencia de $\text{Re}(K^*)$.

Pero el tratamiento se complica a pesar del proceso utilizado para hacer los electrodos idealmente polarizables mediante el proceso de platinización descrito anteriormente. En efecto, la mayor fuente de error en la determinación de la impedancia es la polarización que tiene lugar en la interfase de separación entre los electrodos y la muestra. Este fenómeno se debe a la acumulación de iones en dicha interfase, que origina una diferencia de potencial que modula cualquier corriente alterna que se hace pasar por el sistema. La relación entre el potencial de modulación y la corriente alterna es lineal para densidades de corriente pequeñas (menores que 1 mA/cm^2), por lo que la polarización de electrodos se puede caracterizar por una impedancia de polarización, que se representa circuitalmente como una resistencia y un condensador en paralelo conectados en serie a la celda.

Precisamente para disminuir este efecto mediante una reducción del efecto del condensador de polarización se aumenta el área de los electrodos recubriéndolos de negro de platino, que es el material

que da lugar a una menor impedancia de polarización. Se conoce, además, que para frecuencias altas hay menor acumulación iónica en la interfase por lo que el efecto es mucho menor que a bajas frecuencias. Es pues un objetivo esencial la eliminación de este efecto, hasta donde sea posible, para lo que se pueden usar varios métodos. La técnica de la distancia variable para corregir la contribución de la polarización fue usada por primera vez por Fricke [1937] y posteriormente, ampliamente usada. Se basa en la suposición de que la impedancia de polarización no depende de la distancia de separación entre los electrodos. Dentro de los métodos, el más preciso, es el llamado método del cuadrupolo [Grosse y Tirado, 1996]. Se basa en una determinación experimental y realista de los efectos parásitos considerando al sistema global como una caja negra con dos entradas y dos salidas (tensión y corriente), como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.6. Las entradas (subíndice 1) son los valores accesibles de tensión y corriente que dependen de la impedancia compleja del sistema de medida (cables y demás elementos del analizador de impedancias) y de la muestra. Las salidas (subíndice 2) son las tensiones y corrientes relativas a la muestra, que incluyen la contribución de la polarización de electrodos. La ventaja clara de este método es que no requiere un modelo de elementos localizados como la compensación SHORT/OPEN.

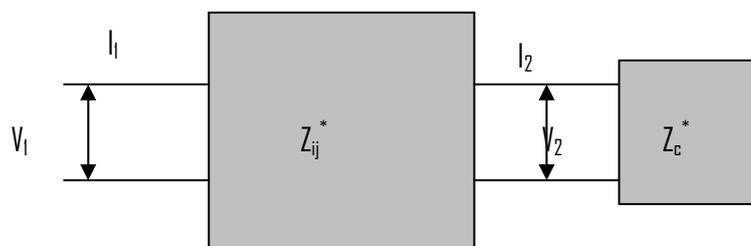


Figura 4.6: Representación esquemática del sistema de medida como una caja negra con dos entradas y dos salidas.

La relación entre las tensiones y corrientes viene dada por una matriz 2×2 de impedancias, donde los coeficientes Z_{ij} describen las características del sistema global.

$$\begin{aligned} V_1 &= Z_{11}^* I_1 + Z_{12}^* I_2 \\ V_2 &= Z_{21}^* I_1 + Z_{22}^* I_2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

La matriz de impedancia nos da la relación entre las tensiones y las corrientes de entrada y salida, es decir, entre lo que medimos (V_1 e I_1) y lo que queremos medir (V_2 e I_2). Para hallar los coeficientes necesitaríamos en principio ocho condiciones, aunque en el desarrollo del método los autores demuestran que para eliminar la polarización de electrodos sólo bastan seis (partes real e imaginaria de las magnitudes complejas: Z_{12}^* , Z_{21}^* , Z_{11}^* y Z_{22}^*). El procedimiento a seguir es:

- Cortocircuitamos los terminales del sistema ($Z_c^* = 0$), con ello la tensión $V_2 = 0$ y la lectura de impedancia del analizador será Z_{SHORT}^* .
- Dejando los terminales abiertos $I_2 = 0$. La admitancia medida será Y_{OPEN}^* .
- Poniendo una disolución de impedancia conocida (la conductividad y permitividad de disoluciones de KCl o NaCl son bien conocidas en un amplio intervalo de frecuencias), tendremos una impedancia de referencia $Z_c^* = Z_{\text{ref}}^*$.

Además, se mantiene la hipótesis fundamental de que la polarización no depende de la distancia entre los electrodos, mientras la impedancia verdadera de la muestra o de la solución de referencia es lineal con ella. Como disolución de referencia hemos usado una de NaCl con una concentración tal que la conductividad sea lo más parecida posible a la de la muestra.

Incluso con el método del cuadrupolo, el plató de baja frecuencia en la permitividad eléctrica, no siempre se alcanza, especialmente para suspensiones muy conductoras. Recientemente, Jiménez y cols [2002] propusieron un método alternativo basado en el análisis de la magnitud:

$$\varepsilon_D'' = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \quad (4.7)$$

llamada derivada logarítmica de la parte real de la permitividad. El método parte de la idea de que en la variación total de ε' con la frecuencia se encuentran (ocultas, por así decir) las relajaciones de la DCE,

junto con la relajación aparente debida a la polarización de los electrodos. Lo mismo puede decirse de la parte imaginaria de la permitividad relativa, ε'' ; en efecto, Cirkel [1997] elaboró un modelo en el que se calculan las propiedades dieléctricas de una disolución (sin partículas en suspensión, por tanto) en una célula de conductividad. Este autor demostró que por el simple hecho de existir la interfase electrodo/disolución existe una contribución a la permitividad, que denominaremos EP, que puede demostrarse depende de la frecuencia aproximadamente como:

$$\varepsilon^*(\text{EP}) = \varepsilon_m \left[1 - \frac{1}{1 + i\omega/\omega_0} \left(1 - \sqrt{\frac{\omega_L}{\omega_0}} \frac{1}{\sqrt{1 + i\omega/\omega_0}} \right) \right]^{-1} \quad (4.8)$$

Dicha dependencia está controlada por dos frecuencias características:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \kappa^2 D \\ \omega_L &= \frac{4D}{L^2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

siendo D el coeficiente de difusión efectivo de los iones. Si en la ec. (4.8) tomamos partes real e imaginaria, se obtiene:

$$\varepsilon''(\text{EP}) \propto \omega_0 / \omega \quad (4.10)$$

de modo que la contribución de los electrodos decrece con la inversa de la frecuencia, y es independiente de la separación entre ellos.

Wübbenhorst y Turnhout [2000] propusieron el enfoque basado en la derivada logarítmica de la parte real de la permitividad con la frecuencia (ec. (4.7)), aplicado por primera vez a suspensiones coloidales por Jiménez y cols. [2003]. Lo interesante es que ε''_D es, salvo un factor, prácticamente idéntica a la componente ε'' , pero su dependencia con la frecuencia y la separación entre electrodos es muy ventajosa para nuestro estudio. En efecto, aunque la contribución de los electrodos decrece con la frecuencia, puede ocurrir que no sea despreciable en la zona de relajación dieléctrica que buscamos. Esta región de frecuencias depende además de la geometría del dispositivo, de modo que puede llegar a

ser importante incluso en el intervalo de los MHz en algunos casos. En esa situación extrema la impedancia de polarización puede llegar a enmascarar completamente la LFDD de la suspensión.

Lo importante es que, mientras la parte imaginaria de la permitividad es independiente de la separación y decrece con ω^{-1} , la derivada logarítmica presenta el siguiente comportamiento:

$$\varepsilon_D''(\text{EP}) \propto \omega^{-3/2} L^{-1} \quad (4.11)$$

Estas dependencias son los aspectos más relevantes de esta magnitud: por un lado, la contribución de la polarización decrece con la separación de electrodos (para una frecuencia dada)*. Por otro lado, $\varepsilon_D''(\text{EP})$ disminuye con la frecuencia más rápidamente que $\varepsilon''(\text{EP})$ debido a su dependencia $\omega^{-3/2}$. En conclusión, es más probable que la derivada logarítmica sea capaz de separar dos picos de relajación para suspensiones coloidales (uno correspondiente a la polarización y el otro a la relajación α). Basta con disponer de a los electrodos con suficiente separación, siempre dentro de la aproximación de condensador de placas plano-paralelas. La Fig. 4.7 es una simulación que ilustra este hecho.

El procedimiento que proponemos es el siguiente [Jiménez y cols., 2002]:

1. Usando la ecuación (4.7) se obtienen los datos de ε_D'' en un amplio intervalo de frecuencias.
2. Si la frecuencia de relajación está suficientemente separada de la polarización, la contribución de ésta puede sustraerse ajustando $\log(\varepsilon_D'')$ a una recta, que teóricamente tiene pendiente $-3/2$ (ec.(4.11)).

* Recuérdese que la parte imaginaria de la permitividad, por el contrario, no depende de L.

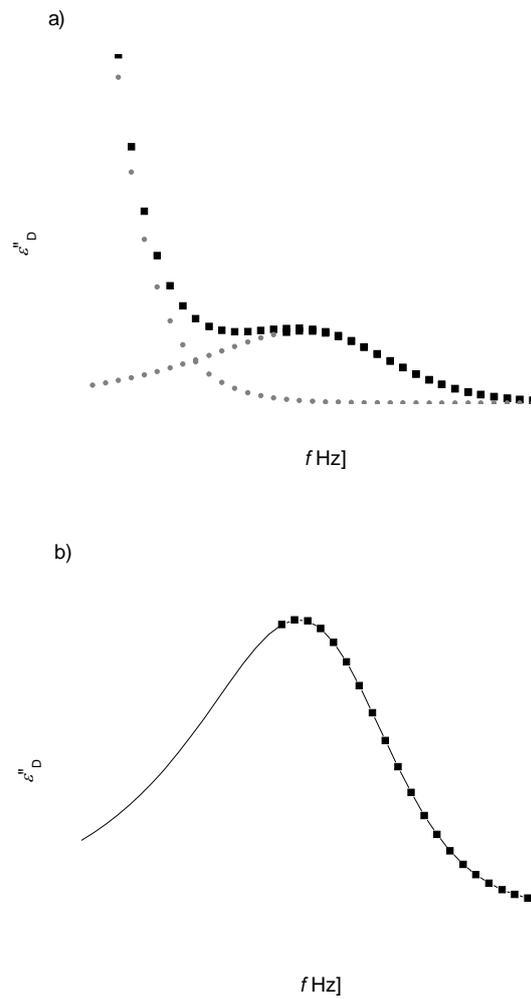


Fig. 4.7: Forma cualitativa de ϵ''_D antes (a) y después (b) de sustraer la contribución de la polarización de electrodos.

3. Los datos restantes se ajustan a la derivada logarítmica de una función de relajación. Hemos probado la de Dukhin-Shilov [1974]

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^{1/2} + i\omega\tau} \quad (4.12)$$

y la de Havriliak-Negami [Bottcher, Bordewijk, 1978]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^a]^b} \quad (4.13)$$

4. De aquí se obtiene la parte real y, por tanto, la mejor aproximación a la verdadera relajación dieléctrica de la suspensión.

4.5 Medida de la movilidad dinámica

La movilidad dinámica se determinó a partir de mediciones de la señal electroacústica en el dispositivo Acoustosizer II (Colloidal Dynamics, USA), cuya fotografía se muestra en la Figura 4.8.

El Acoustosizer mide el módulo y el ángulo de fase de la movilidad dinámica de suspensiones de cualquier concentración de partículas*. El intervalo de frecuencias de medida del instrumento es de 1 a 18 MHz y permite la estimación del tamaño de partícula entre 80 nm y 10 μm .

La suspensión coloidal se agita en un vaso donde se introducen electrodos de pH, y conductividad y una sonda de temperatura. Si se desea llevar a cabo una valoración (por ejemplo, ácido/base, concentración de tensioactivos, etc.) se introducen también los inyectores de dos microburetas controladas por el equipo para adición de reactivos según una secuencia programada.

* Hemos comprobado que las suspensiones al 1% en volumen no daban una respuesta correcta. Probablemente la señal es demasiado débil para esa concentración.

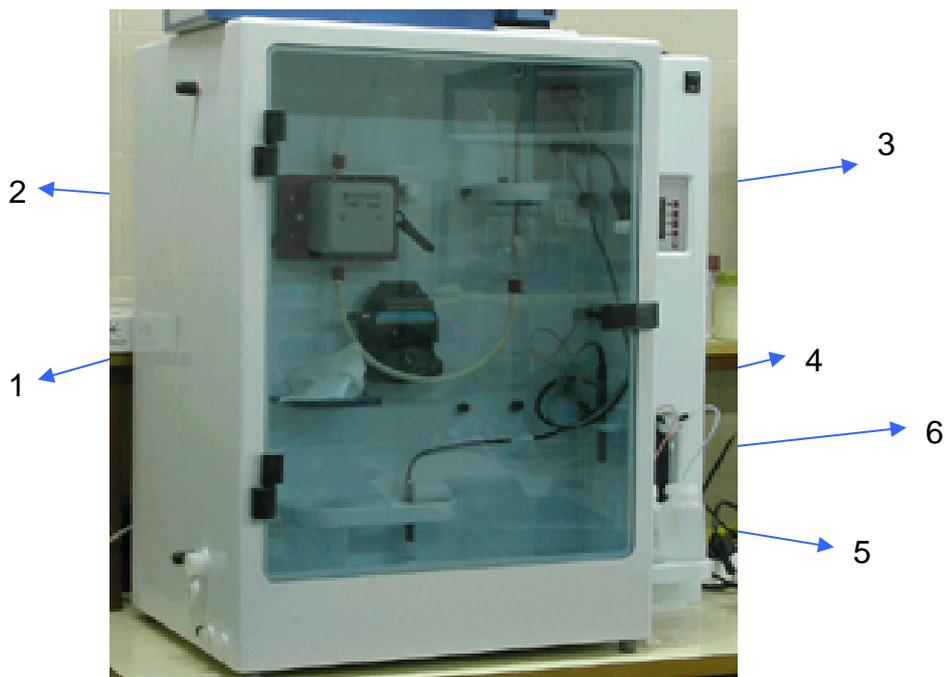


Figura 4.8: Dispositivo Acoustosizer II de Colloidal Dynamics: La bomba peristáltica (1) hace fluir la muestra por la célula de medida (2) y por un recipiente (3) donde se colocan el conductímetro (4), el electrodo de pH (5) y los inyectores de microburetas controladas por el equipo que inyectan ácido y base para hacer un barrido de pH (6). Por la parte superior del recipiente hay una varilla agitadora que evita la sedimentación de las partículas.

La suspensión fluye, impulsada por una bomba peristáltica hasta la célula de medida, circulando entre dos electrodos que están en los extremos de dos bloques de vidrio, como se muestra en el esquema simplificado de la Fig. 4.10. La señal ESA se genera por la aplicación de un pulso de voltaje alterno a los electrodos y la onda sonora resultante viaja a través de dos bloques de vidrio (delay rods o varilla de desfase) y se

detecta por el transductor situado a la derecha de la celda.

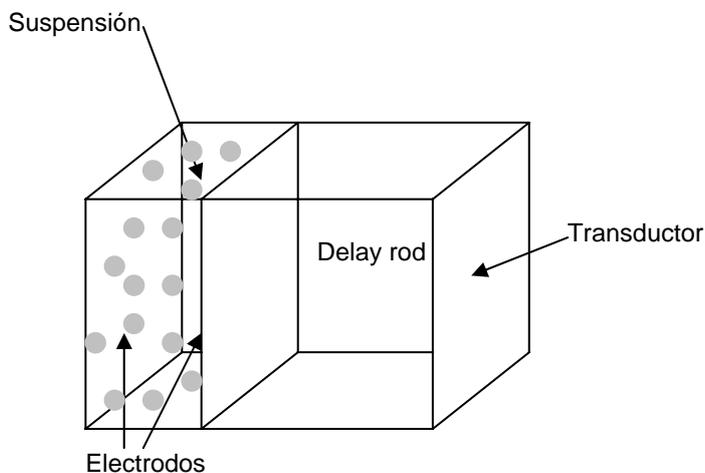


Figura 4.10: Esquema simplificado de la célula de medida de la señal electroacústica.

El pulso de alto voltaje requerido para generar el campo eléctrico se produce en un amplificador. La conexión del circuito de la izquierda de la Fig. 4.11 permite que la señal del amplificador sea usada para aplicar un campo al transductor de la izquierda (para medir la impedancia acústica) o a través de la celda (para medir la señal ESA). La conexión del circuito de la derecha permite al sistema seleccionar cuál será la señal procesada: 1) la señal ESA, 2) la señal reflejada de las medidas de impedancia acústica, 3) el voltaje aplicado al transductor de la izquierda y 4) el voltaje aplicado a través de la celda.

La primera señal que recibe el transductor no tiene nada que ver con el efecto ESA ya que la onda sonora no ha tenido tiempo de atravesar la cámara. Es una señal eléctrica "cross talk", radiada del pulso de alto voltaje aplicado a la celda. Justamente para evitar interferencia entre esta señal y la señal ESA se usa el delay rod y se aplica un pulso de tensión a la celda. El campo eléctrico alterno provoca un movimiento oscilatorio de las partículas suspendidas que generan una onda de presión que se anula en el volumen de la suspensión excepto en las cercanías de cada electrodo. La onda ESA proveniente del electrodo cercano, que es el que se emplea para determinar la movilidad dinámica, viaja a través del delay rod como un pulso y activa el transductor. Debido al ancho de la celda, el pulso que procede de su lado izquierdo alcanza el transductor en un tiempo posterior de forma tal que el primer pulso ya ha terminado y pueden distinguirse uno de otro. El primer paso en el procesado de esta señal es el cálculo de la transformada de Fourier para cada frecuencia

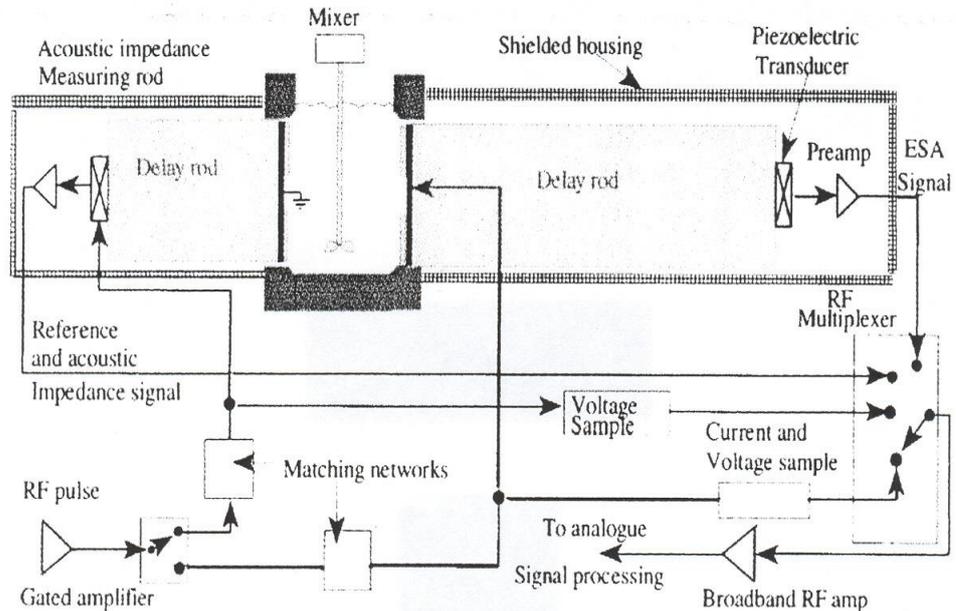


Figura 4.11: Diagrama de bloques del Acoustosizer.

Para determinar la movilidad dinámica, u_d , a partir de la señal ESA se usa la relación (2.53) que, para el caso especial de nuestro dispositivo experimental [Hunter, 1998], toma la forma:

$$ESA = A(\omega) \phi \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_m} \right) u_d \left[\frac{Z_s Z_c}{Z_s + Z_c} \right] \quad (4.14)$$

donde ESA es la tensión compleja medida en el transductor de presión, $A(\omega)$ es una constante del instrumento, y la función Z es la impedancia acústica, y se refiere a la de la suspensión Z_s y a la de la cámara por donde el sonido viaja, Z_c . En el caso de suspensiones diluidas, la impedancia de la suspensión es idéntica a la de la disolución y puede incorporarse a la constante de calibrado (para materiales homogéneos, la impedancia es simplemente la densidad por la velocidad del sonido). Sin embargo, para suspensiones concentradas, depende de la fracción de volumen de sólidos y de la densidad de partículas, por lo que es necesario medirla "in situ". Este es el propósito de la cámara del lado izquierdo de la celda en la Fig. 4.11. El pulso que se aplica a la celda es redirigido al transductor del lado izquierdo,

que genera una onda sonora. Esta pasa a través de la cámara y se refleja en la interfase cámara/suspensión. El cociente entre la amplitud de la onda reflejada y la de la onda incidente está dado por el coeficiente de reflexión

$$R = \frac{Z_c - Z_s}{Z_c + Z_s} \quad (4.15)$$

De esta fórmula se puede ver que la magnitud $1-R$ depende de la impedancia acústica de la misma forma que la señal ESA. Esta magnitud representa la diferencia entre la señal reflejada cuando la celda esta vacía (con aire, $Z_s = 0$) y cuando la celda está llena con suspensión. De esta forma, la dependencia de la impedancia acústica del sistema se puede eliminar al dividir la señal ESA por la diferencias de las transformadas de Fourier \mathcal{S} , de la señal reflejada cuando hay aire y cuando hay suspensión en la celda (subíndices A y S respectivamente):

$$\frac{ESA}{S_A - S_S} = B \phi \frac{\Delta\rho}{\rho_m} u_d E \quad (4.16)$$

La magnitud B es una función compleja de la frecuencia que depende de la longitud de la cámara, de las características del transductor y del circuito electrónico y también, en menor grado, de si la conductividad del coloide es baja o alta. La razón de que B dependa de la conductividad es que a altas conductividades (alrededor de 1 S/m) la impedancia de la celda es tan baja que el amplificador de tensión es incapaz de mantener su salida y hay una caída de tensión en la celda. A bajas conductividades la impedancia del coloide es tan alta que algo de corriente puede pasar por los bordes de la celda, lo que altera el campo eléctrico en la celda.

Para determinar B se mide la señal ESA de un sistema de movilidad conocida. La elección de ese sistema ha cambiado en el desarrollo de los dispositivos electroacústicos, que consistía antiguamente en una suspensión de partículas monodispersas de forma y tamaño conocidos, ya que su movilidad se encuentra como dato en la literatura. El fabricante suministra para ello una disolución de potasio α -dodecantungstosilicato ($K_4[SiW_{12}O_{40}].18H_2O$), aprovechando que los efectos electroacústicos se dan también en disoluciones iónicas, con tanta mayor intensidad cuanto mayor sea la masa de los iones y la diferencia entre la masa de cationes y aniones.

4.6 Referencias

F.J. Arroyo, Tesis doctoral: Propiedades Dieléctricas de Suspensiones Concentradas. Datos experimentales y predicciones teóricas. Granada (1998)

P.A. Cirkel, J.P.M. van der Ploeg, G.J.M. Koper, *Physica A*, **253** (1997) 269.

S.S. Dukhin, V.N. Shilov, *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley: New York, 1974.

H. Fricke, H.J. Curtis, *J. Phys. Chem.*, **41** (1937) 729.

C. Grosse, M. Tirado, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol **130**, Material Research Society (1996).

S. Havriliak, S. Negami, *J. Polymer Sci.*, **C14** (1966) 99.

R.J. Hunter, *Colloids and Surfaces A*, **141** (1998) 37.

M.L. Jimenez, F.J. Arroyo, J. van Turnhout, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **249** (2002) 327.

M.L. Jimenez, F.J. Arroyo, F. Carrique, U. Kaatze, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 12192.

W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) 26

M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, *Dielectric Newsletter* (2000).

Capítulo 5.

Resultados: sílice coloidal.

5.1 Introducción. Justificación del sistema elegido

A la hora de analizar la validez de cualquier modelo, son los resultados experimentales los que serán definitivos. Por lo tanto, no es sorprendente que los científicos busquen sistemas estables y que cumplan lo mejor posible las hipótesis del modelo evaluado. En nuestro caso, los experimentos de movilidad dinámica ideales habrían de realizarse con partículas de densidad suficientemente diferente de la del medio acuoso, homogénea en forma y tamaño, y susceptibles de utilizarse para la preparación de suspensiones concentradas. Como ya se describió en el Cap. 4, la sílice parecía un material ideal para estos objetivos: puede prepararse de modo relativamente fácil y reproducible, con gran control del tamaño y siempre con geometría esférica. Se cumplen por tanto todas las condiciones propuestas, por lo que la sílice coloidal esférica constituye un sistema probablemente ideal con el que comparar los resultados de nuestro modelo de movilidad dinámica en suspensiones concentradas.

5.2 Efecto de la fracción de volumen y de la concentración iónica sobre la movilidad dinámica.

5.2.1. Sistemas estudiados

La movilidad electroforética clásica o DC se determinó en suspensiones diluidas de sílice (fracción de volumen $\phi \sim 10^{-4}$) a las concentraciones de KCl correspondientes y pH 6, usando el dispositivo Malvern Zetasizer 2000 (Malvern Instruments, U.K.). Estas medidas se realizaron de forma complementaria a las de electroacústica, donde recordamos que la magnitud medida es la movilidad dinámica en un intervalo de frecuencias entre 1 y 18 MHz usando el dispositivo Acoustosizer II (Colloidal Dynamics, USA), descrito en el Capítulo anterior. En el caso de sistemas concentrados, medimos la movilidad dinámica de partículas de sílice de dos tamaños diferentes, con fracciones de volumen en el intervalo $\phi \sim 2.5-20\%$ para varias concentraciones de electrolito.

5.2.2. Modo de análisis

Los datos experimentales de la movilidad son más claros si se representan como su parte real e imaginaria en función de la frecuencia, en vez de módulo y fase como se obtienen del software y como se ha venido haciendo tradicionalmente. Los dos procedimientos son absolutamente equivalentes, como se muestra en la Fig 5.1, donde los valores de entrada de los resultados se han escogido de forma tal que se puedan observar los efectos de las dos relajaciones lo más separado posible en frecuencia.

Como se puede observar, un aumento de la parte real (región de Maxwell-Wagner) se corresponde con un mínimo en la parte imaginaria y una disminución (región inercial), a un máximo. La parte real de la movilidad y su módulo son prácticamente iguales, pero la fase parece tener una estructura de variación con la frecuencia no tan clara como la parte imaginaria. Así, en la región de Maxwell Wagner ambas presentan extremos exactamente a la misma frecuencia, pero en la región inercial la situación cambia. La fase varía gradualmente a medida que la partícula va retrasándose respecto al campo cuando la frecuencia crece; por el contrario, la parte imaginaria muestra un máximo muy claro. Esto es una ventaja en la representación y el análisis de resultados, ya que es mejor analizar los efectos de las magnitudes más importantes a través de amplitudes y no de pendientes.

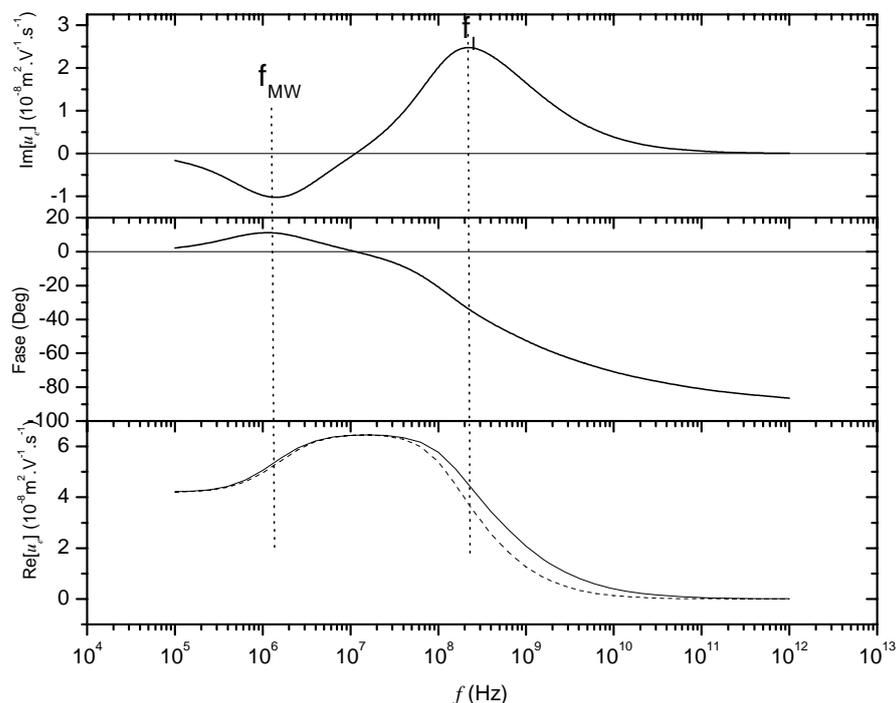


Fig. 5.1: Parte real e imaginaria, módulo (línea discontinua en el gráfico de la parte real) y fase de la movilidad dinámica para una partícula de látex de 50 nm de radio, suspendida en 5×10^{-5} mol/L de KCl al 5 % en volumen.

5.2.3. Resultados y discusión

El conjunto de datos de movilidad dinámica se muestra en las Figs. 5.2. a 5.5 para partículas de sílice de 234 nm de radio en suspensión, a dos fracciones de volumen (aproximadamente 3 y 10 %) y concentraciones crecientes de KCl. La sistemática seguida para realizar estas determinaciones comenzaba con la suspensión más diluida en electrolito y más concentrada en partículas. Una vez completada la medida en este sistema, se añadían cantidades crecientes de disolución de KCl para obtener fracciones de volumen menores. Posteriormente, la suspensión se centrifugaba varias veces redispersándose los sólidos en la disolución de KCl de la siguiente concentración y repitiéndose todo el proceso de dilución de sólidos.

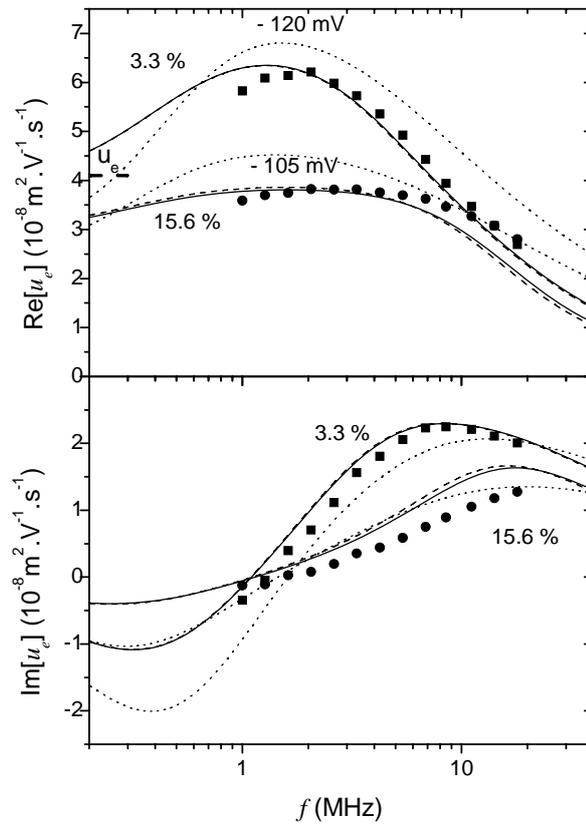


Fig 5.2: Parte real (cambiada de signo) e imaginaria de la movilidad dinámica (símbolos) y las correspondientes predicciones teóricas obtenidas del modelo de celda (líneas sólidas) para suspensiones de partículas de sílice de 234 nm de radio. El potencial zeta fue el único parámetro de ajuste. Concentración de KCl: 5×10^{-5} mol/L; se indican las fracciones de volumen. Líneas discontinuas corresponden al mejor ajuste del modelo semianalítico de O'Brien y cols.

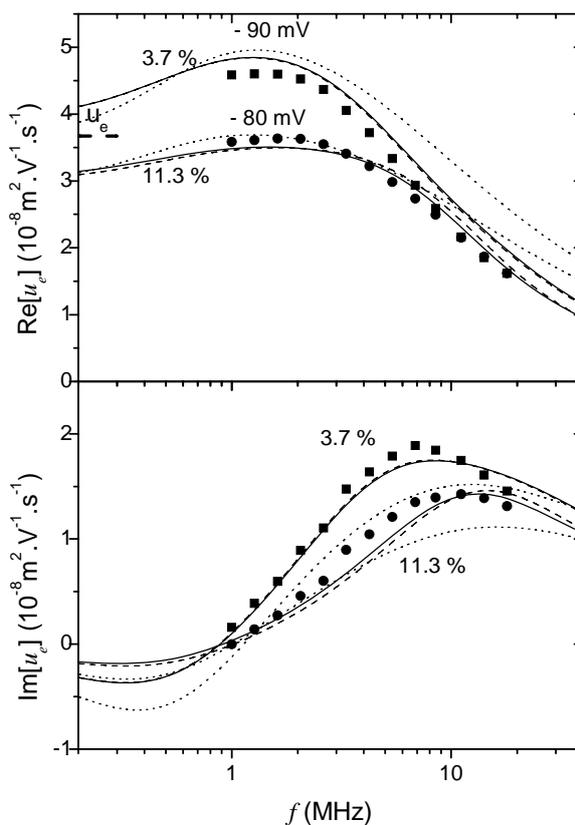


Fig. 5.3: Lo mismo que en la Fig. 5.2 pero a una concentración de 1×10^{-4} mol/L.

Señalamos a continuación los hechos más destacables de estas Figuras:

1) Un incremento en la fracción de volumen provoca una reducción de la movilidad. Este comportamiento es el esperado, como se predice en numerosos modelos teóricos [Ahualli, 2006; Arroyo, 2004; Dukhin, 2002; O'Brien, 2003], y se justifica bajo la hipótesis de que la presencia de las partículas vecinas obstaculiza el movimiento de la partícula. Nuestro modelo semianalítico presentado en el Cap. 3 permite entender esta interacción hidrodinámica entre partículas vecinas.

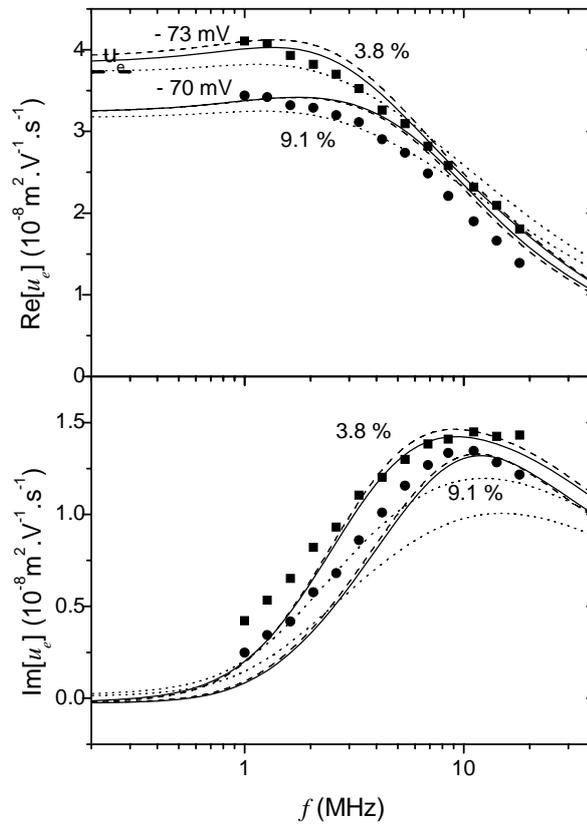


Fig. 5.4: Lo mismo que en la Fig. 5.2 pero a una concentración de 3×10^{-4} mol/L.

2) Casi en todas las gráficas de la parte imaginaria de la movilidad se observa la presencia de sólo un máximo, correspondiente al desfase entre la velocidad de la partícula y el campo, por efecto de la inercia. Solamente en las de baja concentración iónica se puede observar una ligera tendencia a un extremo de signo opuesto, asociado a un incremento en la parte real de la movilidad (obsérvese la región de baja frecuencia de la Fig. 5.2). Este incremento en la parte real de la movilidad está asociado a la relajación de Maxwell Wagner y no se observa a concentraciones mayores porque la frecuencia típica de la misma (Ec. 2.12) aumenta con la conductividad de la solución, quedando el incremento (o máximo en la parte imaginaria) solapado por los efectos inerciales.

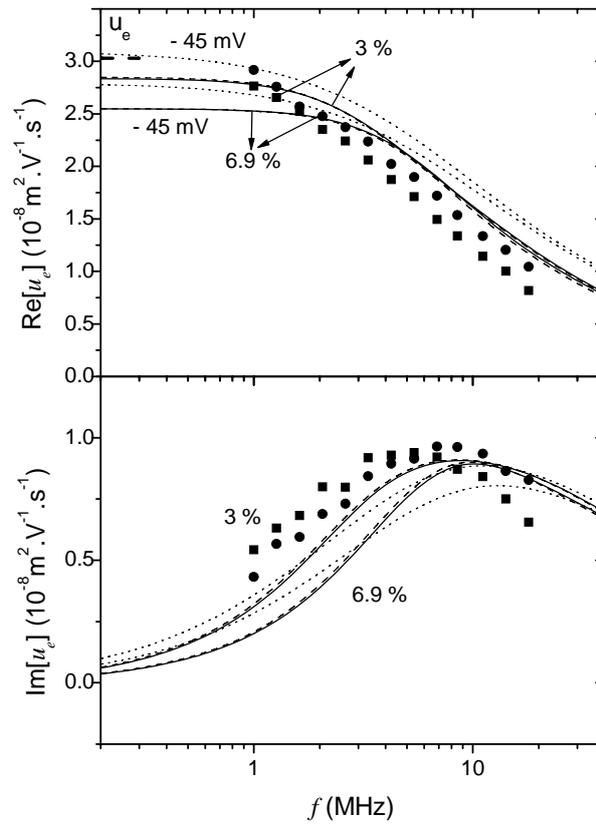


Fig. 5.5: Lo mismo que en la Fig. 5.2 pero a una concentración de $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

3) El análisis del espectro en frecuencia usando la parte imaginaria de u_e claramente permite localizar la presencia de un máximo para la frecuencia de relajación inercial. Este máximo ocurre a frecuencias mayores cuando aumenta la fracción de volumen.

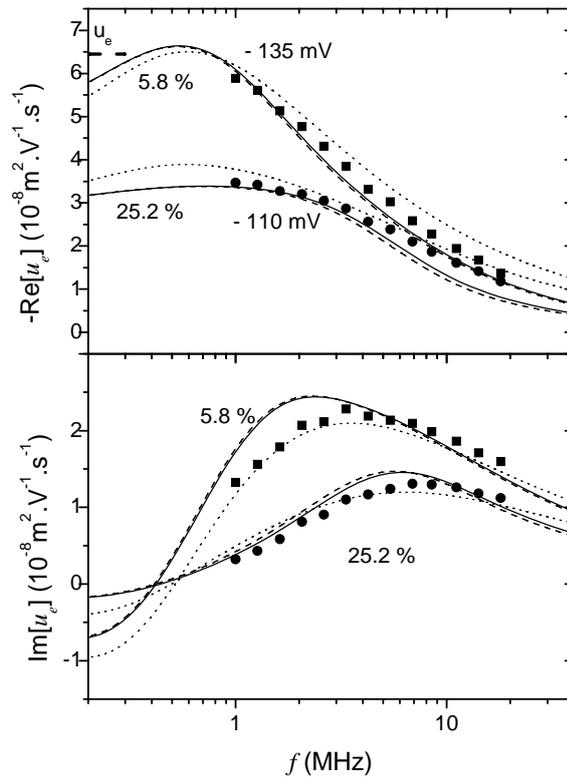


Fig 5.6: Parte real (cambiada de signo) e imaginaria de la movilidad dinámica (símbolos) y las correspondientes predicciones teóricas obtenidas del modelo de celda (líneas sólidas) para suspensiones de partículas de sílice de 525 nm. El potencial zeta fue el único parámetro de ajuste. Concentración de KCl: 5×10^{-5} mol/L; se indican las fracciones de volumen. Líneas discontinuas corresponden al mejor ajuste del modelo semianalítico de O'Brien y cols.

4) En el caso de los datos de la Fig. 5.5 (correspondiente a 1 mM KCl) se observa que la movilidad del sistema más concentrado ($\phi = 6.9\%$) es ligeramente mayor que la del diluido ($\phi = 3\%$), resultado que no se justifica teóricamente. Hay dos posibles razones para explicar este comportamiento: Una es que para el sistema considerado y el rango de frecuencias del experimento, estamos detectando casi exclusivamente la región de caída inercial en la movilidad, donde el efecto de ϕ es menos significativo (las curvas van tendiendo asintóticamente a cero): la diferencia se puede explicar por pequeñas incertidumbres en la determinación de la fracción de volumen, por ejemplo.

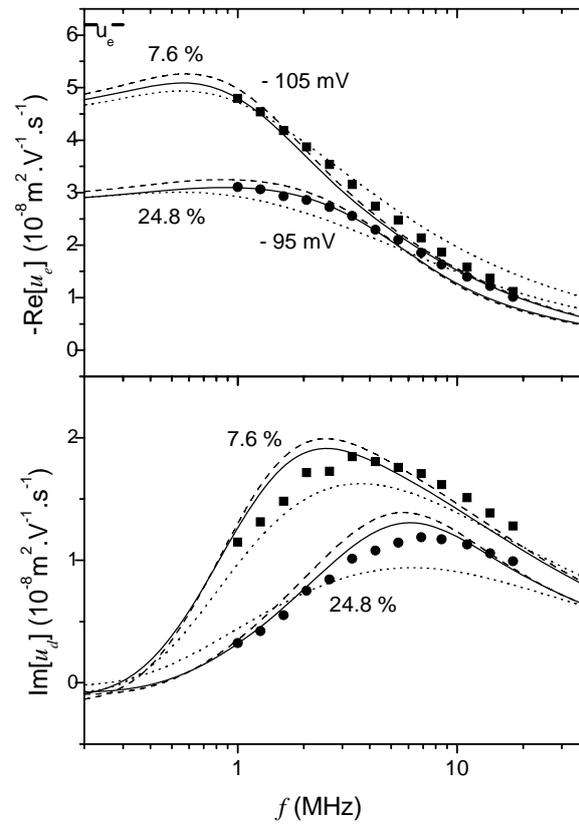


Fig. 5.7: Lo mismo que en la Fig. 5.6 pero a una concentración de 1×10^{-4} mol/L.

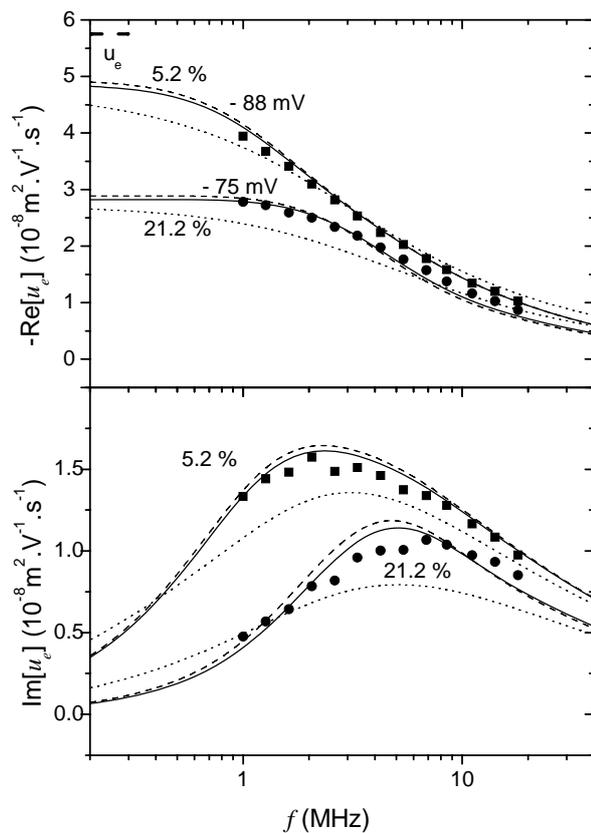


Fig. 5.8: Lo mismo que en la Fig. 5.6 pero a una concentración de 3×10^{-4} mol/L.

Otra fuente de incertidumbre es la posible agregación de partículas a medida que se incrementa la concentración de electrolito (el potencial zeta disminuye). Esta hipótesis es consistente con los datos de la parte imaginaria de u_e de la Fig. 5.5: la frecuencia inercial (máximo en la curva) ocurre a frecuencias más bajas que para las otras curvas de menor concentración de electrolito y que las predichas teóricamente. Este comportamiento es consistente con el hecho de que las partículas en estas condiciones agregan y los resultados delatan un radio efectivo mayor. Observaremos un comportamiento similar para las partículas de alúmina en el capítulo siguiente.

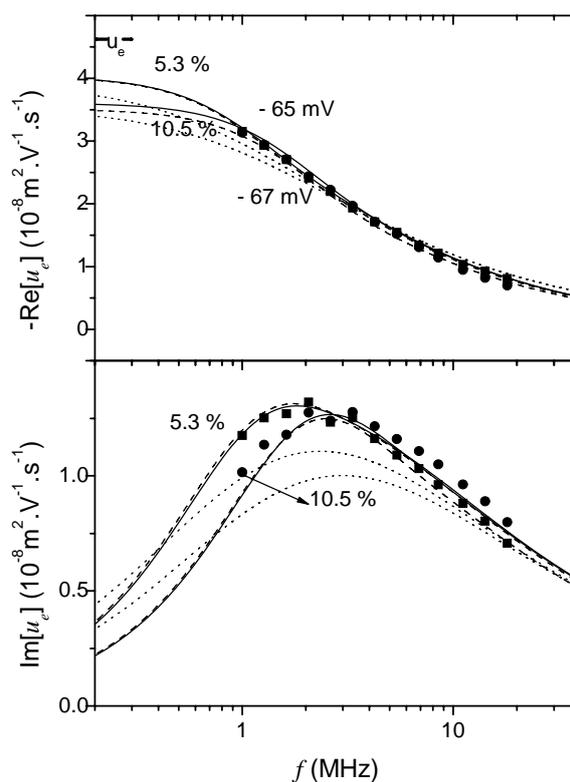


Fig. 5.9: Lo mismo que en la Fig. 5.6 pero a una concentración de 1×10^{-3} mol/L.

Para el caso de las partículas de mayor tamaño (radio 525 nm, Figs. 5.6-5.9), la movilidad tiene un comportamiento muy similar al descrito para las pequeñas. Los valores de movilidad, que son mayores que para estas últimas, (lo cual se puede apreciar mejor en los resultados correspondientes a movilidad electroforética), también decrecen con la fuerza iónica.

Si representamos conjuntamente (Fig. 5.10) la movilidad para la misma fuerza iónica (5×10^{-5} mol/L) y para los dos tamaños de partículas, se puede observar claramente cómo el máximo correspondiente a la inercia ocurre a una frecuencia mayor para las partículas más pequeñas que para las grandes.

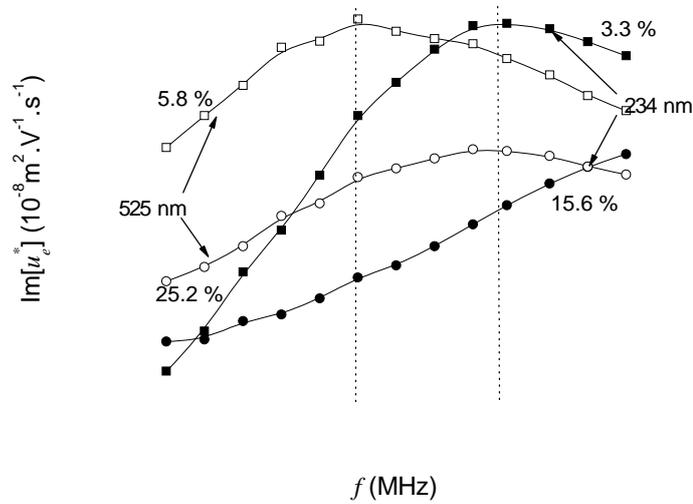


Fig. 5.10: Parte imaginaria de la movilidad de partículas de 234 nm (símbolos llenos) y de 525 nm (símbolos vacíos), para 5×10^{-5} mol/L de KCl y las fracciones de volumen indicadas.

5.3 Comparación con el modelo de celda. Discusión de su validez.

Los resultados experimentales para la movilidad dinámica, obtenidos por el método ESA, se comparan a continuación con las predicciones teóricas del modelo de celda, usando tanto nuestras condiciones de contorno como las enunciadas por Arroyo y cols. [2004]. Recuérdese que ambos modelos difieren en la sustitución de la condición de presión nula por la de rotacional nulo sobre la superficie de la celda (ec. 3.57 y 3.55, respectivamente). Además presentamos el mejor ajuste del modelo semianalítico de O'Brien y cols. [2003].

Hay que tener en cuenta un punto fundamental para realizar esa comparación: De acuerdo con O'Brien y cols. [2003] la relación entre la amplitud de la onda acústica, ESA, y la movilidad dinámica, u_e , usada

por el software del instrumento es sólo válida si $\langle \mathbf{m} \rangle$, el momento promedio por unidad de masa de suspensión se anula, tal como se explicó en el Capítulo 3 [Rider y O'Brien, 1989; O'Brien, 1990].

Esta condición es diferente a la que habíamos enunciado en el desarrollo del modelo de celda en el Capítulo 3, a partir de la cual se obtiene la movilidad del sistema. En ese caso postulamos que la velocidad del líquido desde el sistema laboratorio, promediada en toda la celda, se anula, lo que nos lleva a la definición de la movilidad (Ec. 3.62) como:

$$u_e = \frac{2h(b)}{b} \quad (5.1)$$

Sin embargo, si seguimos la condición de O'Brien de momento nulo, y usamos la ecuación (3.105):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{m} \rangle &= \langle \rho \mathbf{u}(\mathbf{SL}) \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_p+V_l} \rho \mathbf{U} dV + \frac{1}{V} \int_{V_l} \rho \mathbf{u} dV \\ &= \frac{1}{V} \rho_p \mathbf{U} V_p + \frac{1}{V} \int_{V-V_p} \rho_m \mathbf{U} dV + \frac{\rho_m}{V} \int_{V_l} \mathbf{u} dV \\ &= \phi \rho_p \mathbf{U} + (1 - \phi) \rho_m \mathbf{U} + \frac{\rho_m}{V} \int_{V_l} \mathbf{u} dV \\ &= \phi \rho_p \mathbf{U} + (1 - \phi) \rho_m \mathbf{U} - \rho_m \frac{2h(b)}{b} \langle \mathbf{E} \rangle \end{aligned} \quad (5.2)$$

que, igualando el momento a cero, lleva a la siguiente expresión para la movilidad

$$u_e = \frac{2h(b)}{b} \frac{1}{1 + \phi \frac{\Delta\rho}{\rho_m}} \quad (5.3)$$

Ninguna de las condiciones aplicadas sobre la partícula o sobre la celda se ven afectadas por el cambio en la definición de u_e , con excepción de la condición de contorno para el balance de fuerzas donde aparece explícitamente la movilidad en el término de masa por aceleración (ver Apéndice D). Reemplazando la ec. (5.3), esa condición se reduce a:

$$Lh(b) = 0 \quad (5.4)$$

que coincide con la ecuación que se obtiene al usar la condición de Kuwabara para la velocidad del líquido: $\nabla \times \mathbf{u}|_{r=b} = 0$.

A diferencia de trabajos realizados por otros autores [Gibss y Hunter, 2000; Ennis y cols., 2000] para sistemas monodispersos, el tamaño de la partícula se mantiene constante a la hora de realizar las predicciones teóricas y el único parámetro de ajuste es el potencial zeta. Se puede concluir que los resultados del modelo de celda coinciden muy bien con los valores experimentales. El potencial zeta para el que mejor ajustan las curvas tiene las siguientes características (Tabla 5.1):

- A medida que aumenta la fuerza iónica el potencial zeta disminuye en valor absoluto. Esto podría ser un indicio de que no hay contribución a la conductividad de los iones en la capa de estancamiento o de Stern.
- Por otro lado, el potencial zeta es aproximadamente independiente de la fracción de volumen de sólidos, o, como mucho, disminuye ligeramente a medida que aumenta la fracción de volumen. Para concentración de partículas no muy elevada, no debería haber un cambio de ζ debido a la presencia de partículas vecinas. Sin embargo, a medida que aumenta la fracción de volumen de sólidos es más probable que el potencial experimente algún cambio. Asociado a ese cambio se observa una disminución de la amplitud de la parte imaginaria en la zona de inercia.
- El valor absoluto del potencial zeta que ajusta mejor las curvas con cada uno de los modelos se presenta en la Tabla 5.1. En ella se puede observar claramente que en el intervalo de frecuencias de la experiencia no hay diferencia alguna entre los dos conjuntos de condiciones para el modelo de celda. Sin embargo, el modelo semianalítico presenta diferencias con los resultados experimentales y los valores de ajuste del potencial zeta son sistemáticamente menores que los del modelo de celda. En casi todos los casos, este no puede ajustar simultáneamente los valores de la parte real e imaginaria de la movilidad y la curva presenta un aspecto más "suave" o "plano" que la movilidad dinámica experimental.

Podemos concluir que el modelo de celda puede describir la movilidad dinámica u_e de suspensiones concentradas y su dependencia con el potencial zeta, la concentración iónica, el tamaño de partícula y la fracción de volumen. Esta conclusión ha sido posible gracias al uso de partículas de sílice esférica y monodispersa, ideales para este tipo de investigación teórico-experimental. En el siguiente Capítulo, consideraremos la aplicación de nuestros métodos a sistemas de quizá mayor aplicación tecnológica y, desde luego, formados por partículas que están lejos de poder considerarse monodispersas o esféricas.

Tabla 5.1: Valor absoluto del potencial zeta (ζ en mV) para los dos tipos de sílice a la concentración de electrolito y fracción de volumen indicadas, según los siguientes modelos: de celda con las condiciones de contorno propuesto en este trabajo; de celda con las enunciadas por Arroyo y cols. [2004]; semianalítico de O'Brien y cols. [2003].

Radio [nm]	KCl [mol/L]	ϕ (%)	ζ según modelo celda. Este trabajo.	ζ según modelo celda. Condiciones de Arroyo y cols.	ζ según modelo semianalítico de O'Brien y col.
234 nm	5×10^{-5}	3.3	120	120	110
		15.6	105	105	95
	1×10^{-4}	3.7	90	90	80
		11.3	80	80	70
	3×10^{-4}	3.8	70	70	63
		9.1	73	75	60
	1×10^{-3}	3	45	45	35
		6.9	45	45	45
525 nm	5×10^{-5}	5.8	135	135	125
		25.2	110	110	100
	1×10^{-4}	7.6	105	110	100
		24.8	95	100	85

	3×10^{-4}	5.2	88	90	78
		21.2	75	77	65
	1×10^{-3}	5.3	65	65	60
		10.5	67	65	62

5.4 Referencias

S. Ahualli, A.V. Delgado, S.J. Miklavcic, L.R. White, *Langmuir* (2006)

F.J. Arroyo, F. Carrique, S. Ahualli, A.V. Delgado, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 1446.

A.S. Dukhin, V.N. Shilov, H. Ohshima, P.J. Goetz, en: A.V. Delgado (Ed.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, Surfactant Science Series, Marcel Dekker Inc., New York, 2002 (Capítulo 17)

J. Ennis, A.A. Shugai, S.L. Carnie, *J. Colloid Interface Sci.*, **223** (2000) 37.

S.E. Gibb, R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.*, **224** (2000) 99..

R.W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **190** (1990) 71.

R.W. O'Brien, A. Jones, W. N. Rowlands, *Colloids Surf. A*, **218** (2003) 89.

P.F. Rider, R.W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **257** (1993) 607.

Capítulo 6.

Resultados: Alúmina coloidal.

6.1 Justificación del sistema elegido

En el Capítulo anterior nuestro propósito se centró en poner a prueba el modelo de celda con un sistema como la sílice, que cumple de forma aceptable las hipótesis del modelo evaluado. Sin embargo, la realidad se aparta de sistemas como la sílice y con frecuencia hemos de tratar con sistemas cuyos componentes incluyen partículas de formas variadas y tamaños diferentes. Por ello, en este Capítulo pretendemos estudiar suspensiones preparadas con partículas comerciales de alúmina y comparar los resultados experimentales con las predicciones de nuestro modelo de celda adaptado a sistemas polidispersos en tamaño. Además, se usará la relajación dieléctrica como otra técnica complementaria a la electroacústica para abordar el modelo de celda de diferentes formas.

6.2 Dependencia de la movilidad dinámica con la concentración de partículas y de electrolito en sistemas polidispersos.

6.2.1. Sistemas estudiados

Se utilizaron dos muestras diferentes de alúmina (muestra A: $r_{50} = 165$ nm, desviación estándar, $\sigma = 0.44$ y muestra B: $r_{50} = 214$ nm, y $\sigma = 0.52$; en ambos casos, se supone una distribución log-normal de parámetros r_{50} y σ), ambas proporcionadas por Dispersion Technology Inc. (USA). La primera fue lavada repetidas veces con una solución de KCl y diluida hasta obtener partículas suspendidas en disoluciones cuya concentración de electrolito varió entre 5×10^{-5} mol/L y 1×10^{-3} mol/L. Para concentrar la suspensión usamos una centrifuga Kontron T-124 a $8500 \times g$. La fracción de volumen de sólidos, ϕ , se determinó a partir del peso seco de un volumen conocido, usando $\rho_p = 2.4$ g/cm³ como densidad de la alúmina. La otra muestra, de partículas más grandes, estaba originalmente en polvo y fue suspendida en una disolución 2×10^{-4} mol/L al 30 %, diluyéndose sucesivamente hasta un 2 % de fracción de volumen. Debemos poner énfasis en que, al tratarse de muestras comerciales, hay una importante variedad de

formas, y una distribución ancha de tamaños (Fig. 4.3), de modo que el estudio que presentamos tiene el interés de aproximarse a la situación real en muchas aplicaciones de estas suspensiones. No obstante, el precio a pagar es que la aplicación de nuestro modelo debe considerarse más como indicativo de tendencias que como análisis estrictamente cuantitativo

6.2.2. Método

Con estos sistemas realizamos dos estudios por separado: con las partículas más pequeñas se midió la movilidad dinámica para diferentes concentraciones de electrolito y fracciones de volumen, comparando estos datos con los predichos por el modelo de celda para sistemas polidispersos. En el caso de las partículas más grandes, medimos a la vez la movilidad dinámica y la permitividad eléctrica de suspensiones a distintas fracciones de volumen y una única concentración de electrolito. Se llevó a cabo este método de medida dado que era de esperar que la correlación movilidad dinámica-permitividad fuese comparable en ambos tipos de alúmina, y el empleo de las dos técnicas en ambos tipos de sistemas sería repetitivo.

Además, como en otros casos investigados en este trabajo, la movilidad electroforética clásica o DC se determinó en suspensiones diluidas de alúmina (fracción de volumen $\phi \sim 10^{-4}$) a las concentraciones de KCl correspondientes y pH 6, usando el dispositivo Malvern Zetasizer 2000 (Malvern Instruments, U.K.).

6.2.3. Modo de análisis

Al igual que los resultados presentados para la sílice, se representa la parte real e imaginaria de la movilidad dinámica en función de la frecuencia. Como estos sistemas son polidispersos, realizamos el ajuste con el modelo de celda, modificado para incluir la polidispersión, como se ha descrito en el

Capítulo 3 (apartado 3.7). A la hora de comparar con los datos experimentales provenientes de mediciones ESA, tendremos en cuenta que la movilidad de un sistema polidisperso se puede escribir, como en la Ec. (3.116):

$$u_p = \frac{\int u_e(a)p(a)da}{\int p(a)da} \quad (6.1)$$

Sin embargo, la señal ESA es proporcional, no solo a la movilidad, sino también a la fracción de volumen, lo que implica que partículas más grandes en igual cantidad que las pequeñas generan una señal ESA mayor. Esto se debe tener en cuenta a la hora de evaluar la movilidad que resulta de la señal ESA de un sistema polidisperso:

$$ESA \propto \sum_{i=1}^N u_e^i \phi_i = \sum_{i=1}^N u_e^i \frac{n_i V_i}{V_{susp}} = \sum_{i=1}^N u_e^i \frac{p_i V_i \Delta a_i N}{V_{susp}} = \frac{\sum_{i=1}^N u_e^i p_i a_i^3 \Delta a_i}{\sum_{i=1}^N p_i a_i^3 \Delta a_i} \quad (6.2)$$

al suponer que la distribución de radios se discretiza en intervalos de anchura Δa_i centrados en a_i , cada uno de los cuales tiene frecuencia relativa p_i . En esta ecuación, u_e^i será la movilidad dinámica de las partículas en el intervalo citado, y $n_i = p_i \Delta a_i N$ es el número total de partículas con esa movilidad (N es el total de partículas en la suspensión). Por lo tanto la movilidad obtenida de las mediciones de la señal ESA, último término de la ecuación (6.2), está pesada, además de por la probabilidad p_i , por el cubo del radio de la partícula de ese tamaño (puede decirse que la movilidad dinámica de la suspensión polidispersa es el promedio en volumen de las movilidades individuales). Teniendo en cuenta este enfoque, procedimos a modificar el programa de cálculo numérico del modelo de celda con el fin de comparar con valores de movilidad promedio pesada por la fracción de volumen de partículas, que son los obtenidos de ESA.

6.2.4. Resultados y discusión

La Figura 6.1 muestra la movilidad electroforética de suspensiones de alúmina A diluidas como función de la concentración de electrolito. En una determinación previa del punto isoeléctrico (pH_{iep}) encontramos $\text{pH}_{iep} = 4$, por lo que se justifican los valores negativos de la movilidad y el potencial que obtenemos al pH de la medida (pH natural, 5.5) valores negativos de movilidad. Una característica significativa de la Fig 6.1 es el incremento de $|\mu_e|$ con la fuerza iónica; usando una teoría general como la de O'Brien y White [1978], se encuentra también que el potencial zeta crece en valor absoluto con la concentración de KCl. Este comportamiento va en contra del modelo electrocinético estándar: la compresión de la DCE que resulta al añadir iones llevaría a una reducción de $|\zeta|$. Esta variación anómala de $|\zeta|$ ha sido encontrada por muchos autores [Midmore y Hunter, 1988; Zukoski y Saville, 1986] y parece haber un acuerdo general en que se origina por la existencia de una conductividad en la capa de estancamiento o de Stern (SLC), y que una teoría que incluya esos efectos llevaría a la dependencia correcta ζ -concentración [Mangelsdorf y White, 1990; Dukhin y Shilov, 2002].

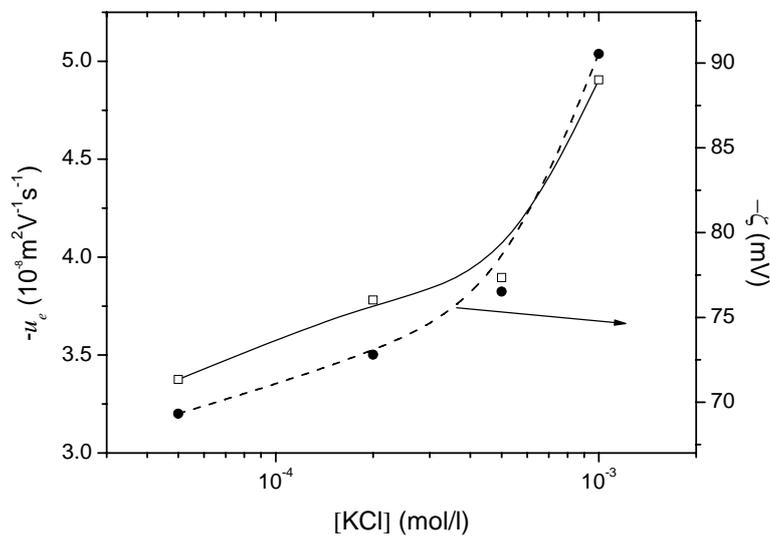


Fig 6.1: Movilidad electroforética DC (símbolos vacíos) y los correspondientes potenciales zeta (símbolos llenos) derivados de la teoría de O'Brien y White en función de la concentración de electrolito. Muestra A, pH natural: 5.5.

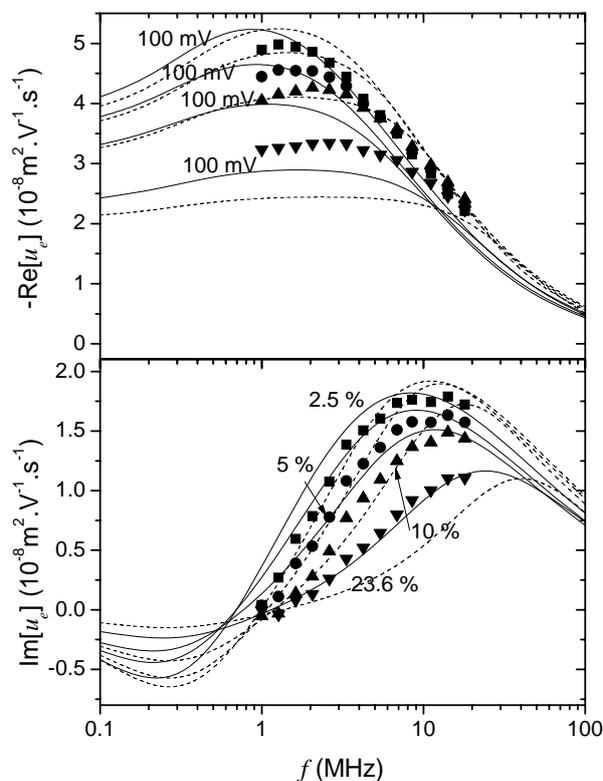


Fig 6.2: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica (símbolos) y las correspondientes predicciones teóricas obtenidas del modelo de celda (líneas continuas) para suspensiones de partículas de alúmina cuyo tamaño se ajusta a una distribución lognormal de radio $a_{50}=165$ nm y $\sigma=0.44$. El potencial zeta indicado fue el único parámetro de ajuste. Concentración de KCl: 5×10^{-5} mol/L; se indican las fracciones de volumen. Las líneas discontinuas corresponden al modelo de celda de partículas monodispersas para un tamaño correspondiente a la media de la distribución lognormal $a=182$ nm.

Por lo que se refiere a la movilidad dinámica de la muestra A, las Figs. 6.2-6.5 muestran los datos correspondientes a fracciones de volumen 2.5 %, 5 %, 10 % y 20 % y concentraciones crecientes de KCl. Seguimos el mismo método de medición descrito para la sílice: comenzamos con la suspensión más

concentrada en partículas y una vez completada la medida en este sistema, se añaden cantidades crecientes de disolución de KCl para obtener fracciones de volumen menores. Posteriormente, la suspensión se centrifuga varias veces redispersándose los sólidos en la disolución de KCl de la siguiente concentración y repitiéndose todo el proceso de dilución de sólidos.

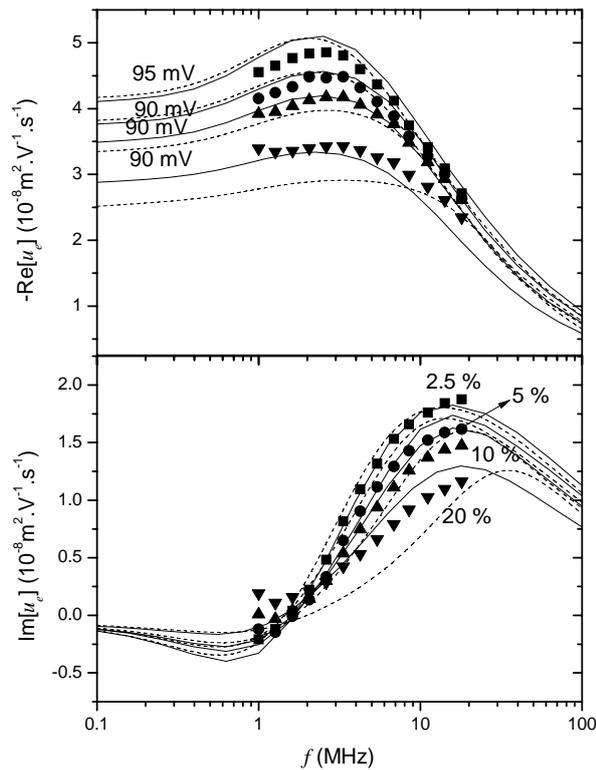


Fig. 6.3: Lo mismo que en la Fig. 6.2 pero a una concentración de 2×10^{-4} mol/L.

Al igual que para la sílice, observamos que a mayor concentración de partículas, el efecto de las partículas vecinas origina una disminución de la movilidad (tanto para la parte real como para la imaginaria). También se observa que a medida que aumenta la fuerza iónica, el efecto de la relajación de MW se deja de observar (a las frecuencias más bajas, tan sólo se aprecia un pequeño incremento en el

parte real o parte imaginaria con signo negativo) ya que queda solapada por la caída inercial que para las partículas de nuestro sistema ocurre en aproximadamente 5 MHz.

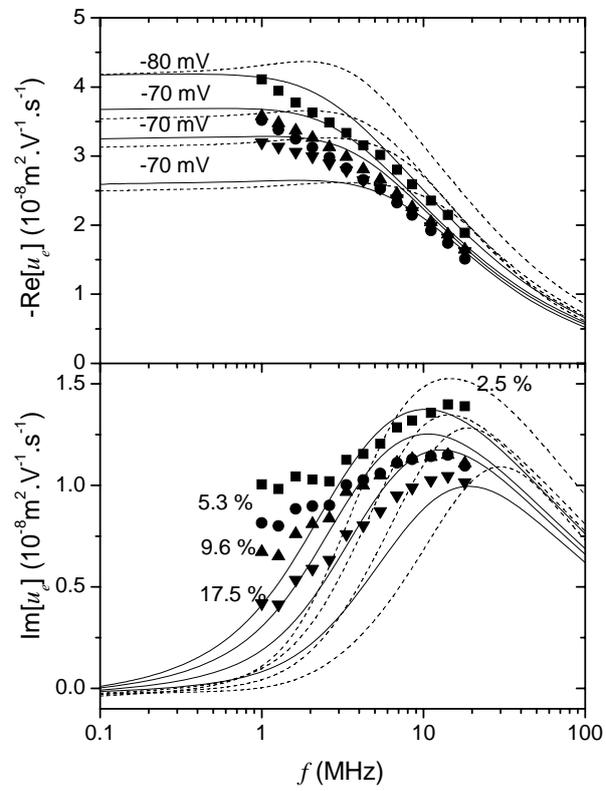


Fig. 6.4: Lo mismo que en la Fig. 6.2 pero a una concentración de 5×10^{-4} mol/L.

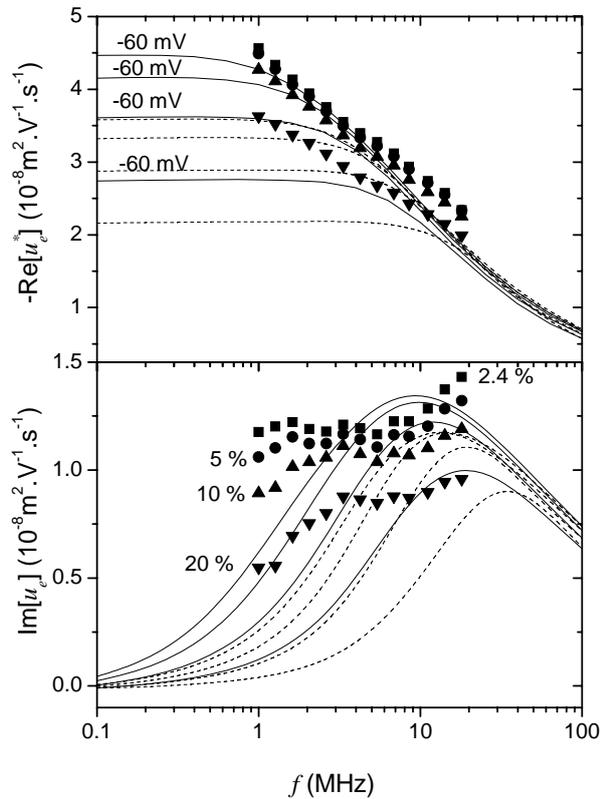


Fig. 6.5: Lo mismo que en la Fig. 6.2 pero a una concentración de 1×10^{-3} mol/L.

El análisis del espectro en frecuencia usando la parte imaginaria de u_e permite localizar claramente la presencia de un máximo para la frecuencia de relajación inercial, que se presenta a frecuencias mayores cuando aumenta la fracción de volumen. Sin embargo, las Figs. 6.4 y 6.5 muestran claramente la presencia de un segundo máximo a frecuencias menores de las observadas para 2×10^{-4} mol/L y 5×10^{-5} mol/L. Proponemos que este segundo pico corresponde a la formación de agregados, situación que se ve favorecida por la alta cantidad de sólido y concentración de electrolito (es mayor para 1×10^{-3} mol/L, donde el potencial zeta es menor que para los otros casos). Un análisis de este comportamiento es posible gracias a las determinaciones del espectro de atenuación ultrasónica que el dispositivo permite realizar simultáneamente a la de ESA. Para el caso donde ese pico es mayor, 1×10^{-3} mol/L y

$\phi = 20\%$, el ajuste del software entrega dos valores para el diámetro de la partícula: $d_1 = 306$ nm y $d_2 = 1147$ nm.

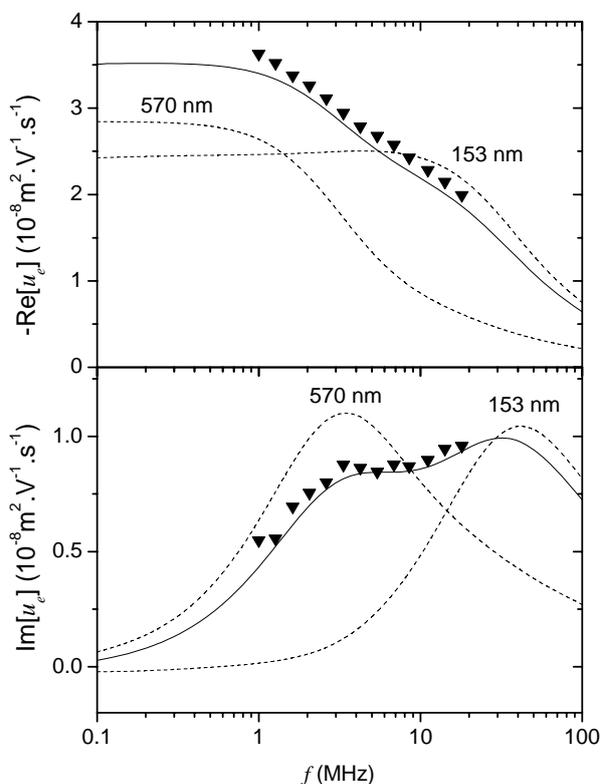


Fig. 6.6: Parte real e imaginaria (símbolos) de la movilidad de la suspensión de alúmina A más concentrada (20 %) en 1×10^{-3} mol/L de KCl. Las líneas discontinuas corresponden al ajuste del modelo de celda de partículas monodispersas para radios 153 nm y 570 nm; la línea continua es un promedio de ambas movilidades.

Notemos que el primero coincide prácticamente con el valor usado para el percentil 50 de la distribución original de tamaño de partículas. Para comprobar que se han formado agregados con un diámetro d_2 que originan este segundo pico, representamos las predicciones teóricas para sistemas monodispersos con ambos tamaños en la Fig. 6.6. Un promedio de ambas estimaciones (que tal vez es poco realista porque no sabemos la cantidad relativa partículas/agregados) muestra un espectro de

movilidad que coincide casi perfectamente con el experimental. Los resultados experimentales para la movilidad dinámica se comparan en las Figs. 6.2-6.5 con las predicciones teóricas del modelo de celda, bajo dos hipótesis, sistema polidisperso y monodisperso. En este último caso, se usa como tamaño de partícula el correspondiente valor medio de la distribución. Nuevamente, el tamaño de la partícula se mantiene constante a la hora de realizar las predicciones teóricas y el único parámetro de ajuste es el potencial zeta. Es importante notar que los resultados del modelo de celda coinciden muy bien con los valores experimentales. A medida que aumenta la fuerza iónica el potencial zeta disminuye en valor absoluto. Esto va en contra de los resultados experimentales obtenidos de electroforesis. Podría ser un indicio de que a altas frecuencias, en el rango de medición no hay contribución a la conductividad de los iones en la capa de Stern o juega un rol menos importante, por lo que se observa el comportamiento clásico: un aumento en la fuerza iónica origina una disminución del potencial zeta.

También observamos que el potencial zeta es prácticamente independiente de la fracción de volumen de sólidos. Esto probablemente es una consecuencia de haber tenido en cuenta la polidispersión del sistema ya que de no hacerlo (obsérvense las gráficas para la suposición de monodispersión), necesitaríamos cambiar el potencial zeta en el caso de suspensiones más concentradas para un mejor ajuste. En efecto, a fracciones de volumen moderadas no hay grandes diferencias entre considerar el sistema polidisperso o monodisperso, pero a altas fracciones de volumen la diferencia es notable y se hace prácticamente imprescindible tener en cuenta en el modelo la distribución de tamaños.

6.3 Movilidad dinámica y relajación dieléctrica

Ya hemos mencionado la gran utilidad de la técnica de relajación dieléctrica aplicada a sistemas complejos: puede darnos información complementaria sobre el sistema y a la vez "poner a prueba" el modelo de celda aplicado a las dos tecnologías en exactamente los mismos sistemas.

Debido a la alta concentración de sólidos y a que la densidad de las partículas es mayor que la del medio, las determinaciones se realizaron manteniendo los sistemas fluyendo a través de la celda de conductividad y de la de electroacústica al mismo tiempo usando una bomba conectada a su vez a un vaso termostatzado con un agitador mecánico. La temperatura se mantuvo constante a 25 °C usando un termostato Haake F3K. En las determinaciones de permitividad, la polarización de electrodos fue minimizada usando el método del cuadrupolo (Capítulo 4).

Se llevó a cabo esta experiencia con uno de los sistemas experimentales descritos arriba para alúmina A (con una concentración de KCl de 2×10^{-4} mol/L) y con el sistema B a la misma concentración de electrolito. Los datos de movilidad del primero se representaron en la Fig. 6.3. La Fig. 6.7 contiene la movilidad del segundo sistema para fracciones de volumen entre 3 % y 28 %.

El comportamiento es en este último caso el mismo que para la alúmina de tipo A.

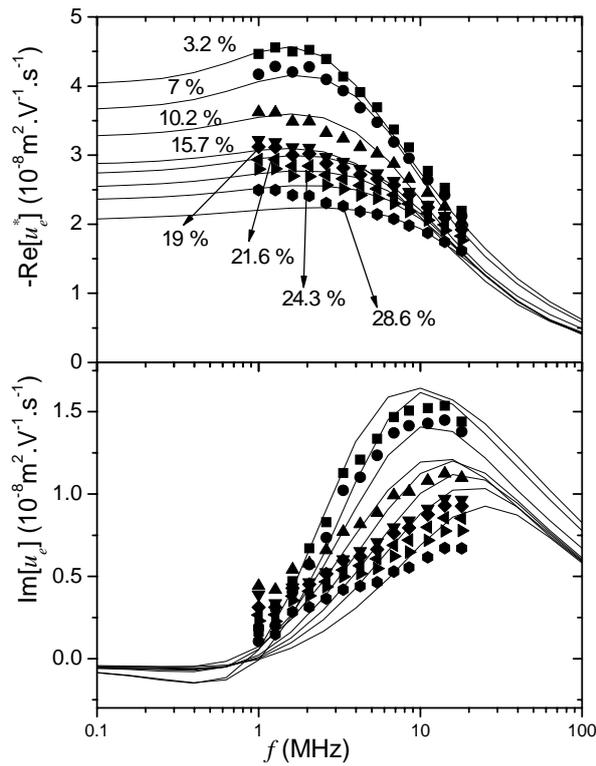


Fig 6.7: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica (símbolos) y las correspondientes predicciones teóricas obtenidas del modelo de celda (líneas sólidas) para suspensiones de partículas de alúmina B cuyo tamaño se ajusta a una distribución log-normal de parámetros 214 nm y 0.52. El potencial zeta, único parámetro de ajuste, es de 85 mV en todos los casos. Concentración de KCl: 2×10^{-4} mol/L; se indican las fracciones de volumen.

De forma tal vez más acentuada (por el alto contenido en sólido), se observa una discrepancia, para los valores de ϕ más elevados, entre la experiencia y las predicciones teóricas especialmente a frecuencias del orden de 1 MHz. Esta diferencia la atribuimos a la presencia de agregados que como se puede ver en la Fig 6.8 contribuyen a la movilidad a frecuencias bajas. Haciendo uso de la ecuación (6.2) y suponiendo que la muestra contiene un 5 % de agregados de 500 nm de radio, obtenemos una movilidad de ese sistema que tiene un comportamiento muy similar al de los datos experimentales.

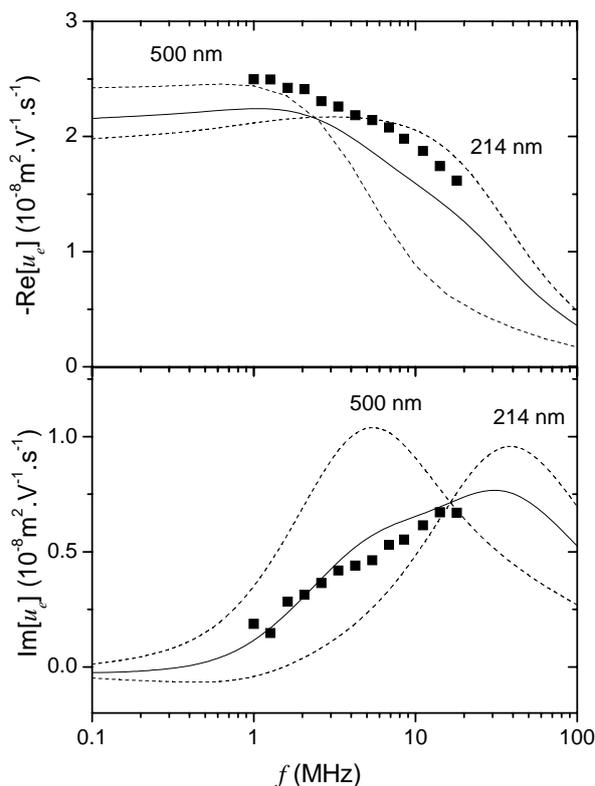
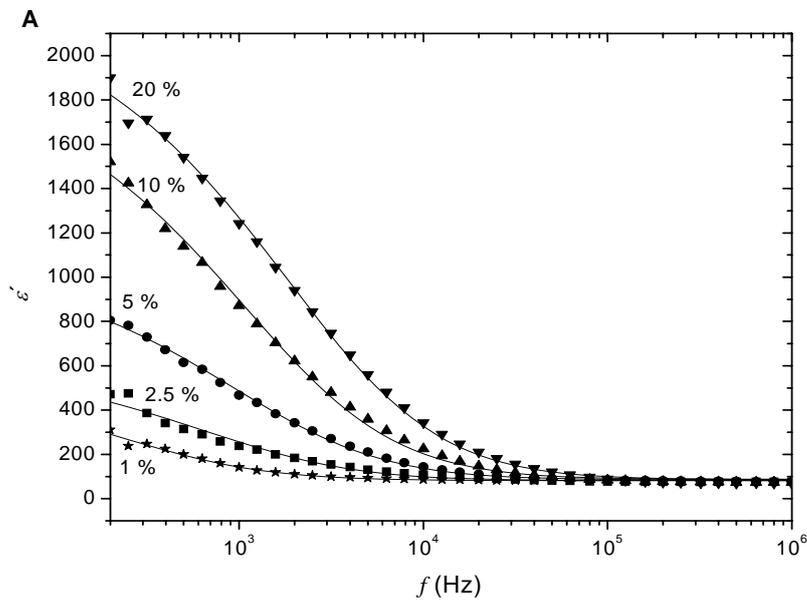


Fig 6.8: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica (símbolos) para la alúmina B a una fracción de volumen de 28.6 %, junto con las correspondientes predicciones teóricas obtenidas del modelo de celda (líneas discontinuas) para suspensiones de partículas de radio 215 nm y 500 nm. La línea sólida representa la movilidad de un sistema ideal formado por la mezcla de ambos sistemas en proporciones: 1.4 % agregados de 500 nm y 27.2 % de partículas individuales.

Consideraremos a continuación la permitividad eléctrica de ambos sistemas (alúminas A y B) en función de la frecuencia del campo aplicado para un conjunto de fracciones de volumen (Fig. 6.9). En primer lugar, destacamos la fuerte caída de la permitividad en la región de la relajación α en el intervalo 10^4 – 10^5 Hz. Los efectos de la relajación de Maxwell-Wagner sobre la permitividad no se pueden observar porque su amplitud (de unas pocas unidades en algunos casos) es mucho más pequeña que la de baja frecuencia y aun para los casos con ϕ muy elevada (la amplitud se incrementa fuertemente con la fracción de volumen) queda enmascarada por la relajación α . Sin embargo, los efectos de esta

relajación sí son notorios para la movilidad dinámica (Fig. 6.2 y 6.3), así que ambas técnicas pueden complementar la información que suministran en su respectivo intervalo de frecuencias.

El efecto de la fracción de volumen sobre la relajación dieléctrica se puede apreciar fácilmente: la amplitud de la permitividad sufre un fuerte incremento hasta un valor entre 15 % y 20 %, a partir del cual comienza a disminuir. Por otro lado, la frecuencia de relajación aumenta con la fracción de volumen. Ambos comportamientos pueden verse mejor en las Figs 6.10 y 6.11.



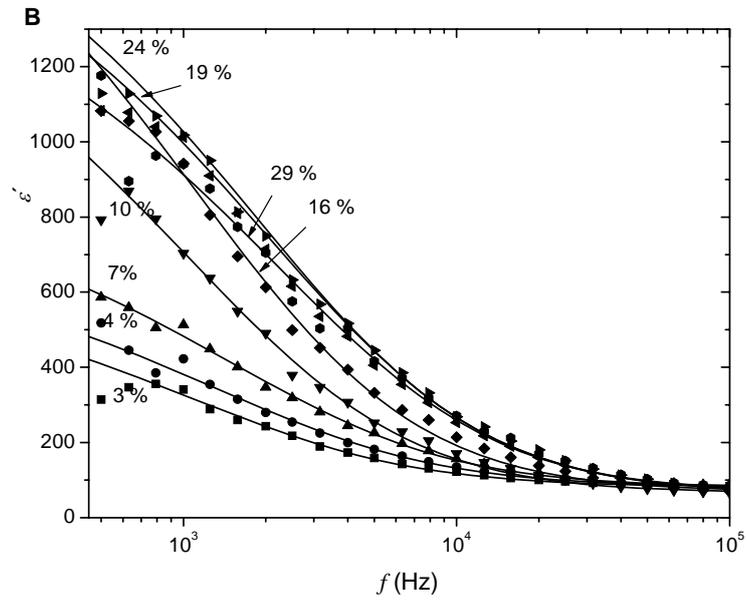
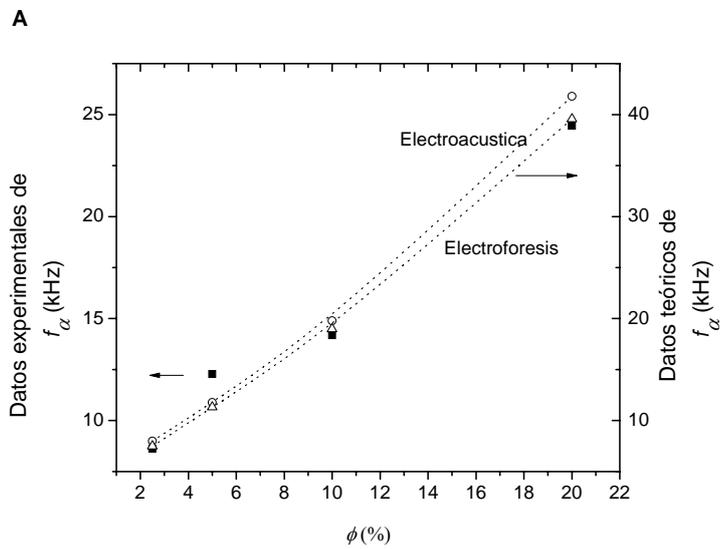


Fig. 6.9: Parte real de la permitividad relativa, $\epsilon'(\omega)/\epsilon_0$, en de la frecuencia (símbolos) para diferentes valores de fracciones de volumen de partícula de alúmina en KCl (2×10^{-4} mol/L). A y B corresponden a alúmina A y B, respectivamente. La línea continua corresponde al ajuste de la función de Shilov para cada relajación (ec. 4.12).



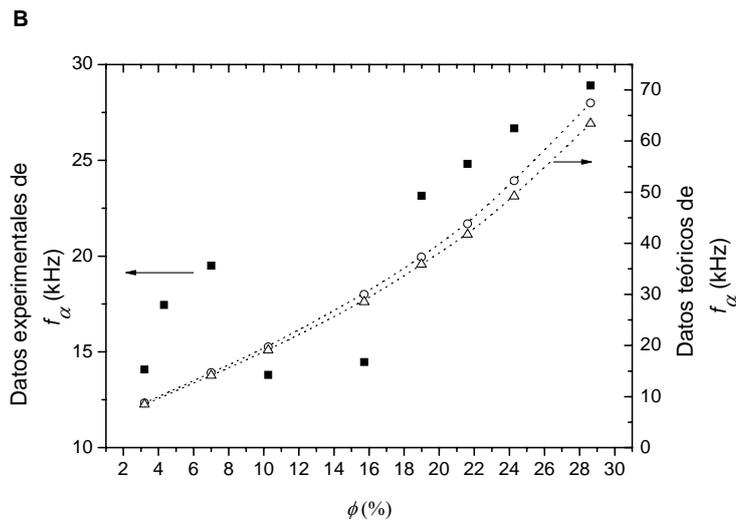


Fig 6.10: Datos experimentales (■) y teóricos (○,△) de la frecuencia de relajación alfa, f_α en función de la fracción de volumen de partículas de alúmina A y B en suspensión. Los datos teóricos fueron calculados usando el potencial zeta obtenido mediante medidas electroacústicas ESA (○) y de electroforesis (△) Nótese las diferentes escalas de las ordenadas de la izquierda y derecha. ζ obtenidos de electroforesis: -73 mV (alúmina A) y -68 mV (alúmina B).

Nuestro propósito final es comprobar si los datos experimentales presentan un comportamiento reproducido por el modelo de celda, ya verificado para la movilidad AC. Esto requiere un conocimiento previo del potencial zeta de las partículas, que tradicionalmente se obtiene de mediciones de movilidad electroforética DC en suspensiones diluidas de las mismas partículas y medio iónico. Ahora se presenta la interesante posibilidad de usar el potencial zeta obtenido de las mediciones de electroacústica y electroforesis para obtener la permitividad predicha por el modelo de celda. Esto ofrece la posibilidad de "chequear" la teoría en sí misma y el uso conjunto de las dos técnicas electrocinéticas. Las Figs. 6.10 y 6.11 muestran los valores de frecuencia de relajación α , f_α y de permitividad relativa de baja frecuencia, $\epsilon'(\omega \rightarrow 0)$, para diferentes fracciones de volumen.

Usando el potencial obtenido mediante movilidad dinámica, el modelo de celda permite explicar todas las características de la relajación dieléctrica y predice la variación de la amplitud de relajación y el

incremento de la frecuencia de relajación con la fracción de volumen. Sin embargo, nuevamente hay disparidad entre las predicciones del modelo electrocinético clásico y la experiencia, ya que la diferencia entre la permitividad de baja frecuencia es de hasta un orden de magnitud. Estas diferencias han sido explicadas considerando, como ya se ha dicho, que el modelo estándar tiene una limitación fundamental en la hipótesis de que la capa de estancamiento no es conductora.

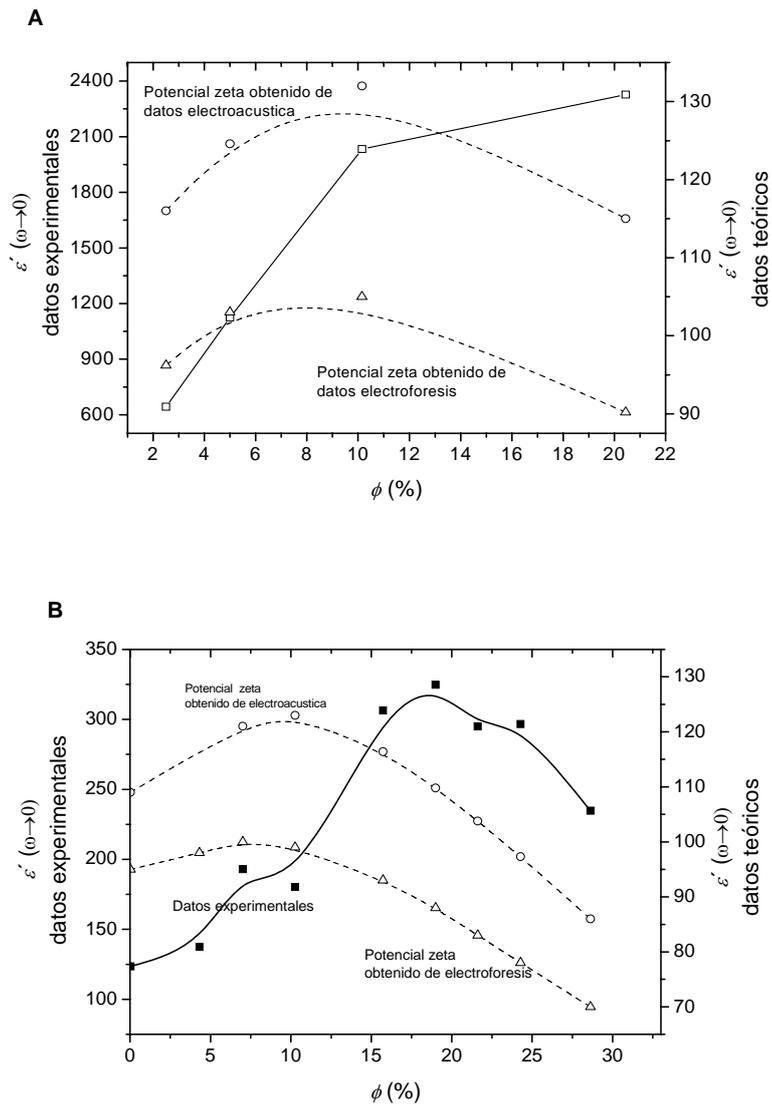


Fig 6.11: Lo mismo que para la Fig 6.10 pero para la permitividad relativa de baja frecuencia, $\varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$.

El comportamiento de la permitividad de baja frecuencia (Fig. 6.11) es similar a las predicciones teóricas [Carrique y cols., 2003; Delgado y cols., 1998] que se han descrito en el Capítulo 3: la amplitud crece con la cantidad de sólido en suspensión hasta un valor máximo (cerca del 15 %) a partir del cual decrece. Los datos experimentales de $\varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$ revelan un incremento con la fracción de volumen, tal como predice la teoría, hasta aproximadamente el 20 % a partir del cual disminuye (alúmina B). La teoría predice el mismo comportamiento sólo que la fracción de volumen para la que se alcanza el máximo es menor que la experimental (realmente depende del potencial zeta por eso es mayor para los datos de electroacústica que para los de electroforesis). Una posible explicación es nuevamente las hipótesis del modelo estándar: los datos de permitividad parecen corresponder a un potencial zeta mayor que los obtenidos con otras técnicas.

La comparación entre la frecuencia de relajación predicha teóricamente y la obtenida de valores experimentales muestra que ambas tienen el mismo comportamiento (un fuerte incremento con la fracción de volumen), con la salvedad de que los valores experimentales son menores que los teóricos, en especial en las suspensiones con mas contenido en sólidos (por eso se usó doble escala en la Fig. 6.10). Ha de tenerse en cuenta que la frecuencia de la relajación alfa es muy sensible al tamaño de la partícula y que, como ya pudimos comprobar en los resultados de movilidad, parece que para ϕ altos la suspensión tiene agregados. En consecuencia, la discrepancia entre los resultados puede deberse a que, en especial en los casos más concentrados, la anchura de la distribución de tamaños podría haber aumentado debido al proceso de agregación.

6.4 Referencias

A.V. Delgado, F.J. Arroyo, F. González-Caballero, V.N. Shilov, Y.B. Borkovskaya, *Colloids and Surfaces A*, **140** (1998) 139.

A.S. Dukhin, V.N. Shilov, en A.V. Delgado (Ed.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, Capítulo 2.

C.S. Mangeldorf, L. R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (1990) 2859.

R.R. Midmore, R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.*, **122** (1988) 521.

C.F. Zukoski, D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, **114** (1986) 32.

Capítulo 7.

Electrocinética de partículas deformables

7.1. Introducción. Interés del estudio

A lo largo del trabajo descrito, hemos considerado siempre que la partícula es rígida¹, es decir, mantiene su forma y tamaño cualesquiera que sean las condiciones externas a las que se encuentre sometida. El modelo es razonable, dados los pequeños esfuerzos aplicados, excepto cuando la partícula es fluida (caso de una emulsión o una microemulsión), lo que queda fuera de nuestro estudio, o cuando se distinguen en ella un núcleo rígido en el sentido comentado y una cubierta deformable y, de hecho, penetrable por el líquido exterior, y con dimensiones también dependientes de las características de carga de la propia capa, de la región sólida, o de los iones del medio.

Proponemos en este capítulo el análisis de este último caso. Su interés no es tan solo fundamental, dado que son múltiples los ejemplos de dispersiones coloidales en los que el material en suspensión responde a esa descripción. La situación que nos interesa es aquella en la que la partícula sólida está recubierta de una capa de polímero, más concretamente, de polielectrolito. Recuérdese que se denominan polielectrolitos a aquellas macromoléculas que, cuando se disuelven en un disolvente polar como el agua, adquieren carga eléctrica por la disociación de grupos cargados unidos covalentemente a la cadena polimérica. Esta particular estructura les confiere propiedades especiales [Cohen-Stuart y col., 2005], tales como excelente solubilidad en agua, tendencia al hinchamiento y absorción de agua, o capacidad de enlazarse electrostáticamente con superficies y macromoléculas de carga opuesta. Debido a estas propiedades se usan muy frecuentemente en el control de la estabilidad y reología de

¹ En la bibliografía anglosajona se distingue entre partículas rígidas o duras (hard) y partículas blandas o deformables (soft). Incluso está cada vez más extendido el uso de la terminología soft matter, que algunos autores traducen, quizá con limitado acierto, por materia blanda.

suspensiones, sobre todo si son concentradas. No cabe imaginar que las meras interacciones electrostáticas entre dobles capas sean capaces de mantener estable una suspensión con fracción de volumen de sólidos elevada, sin protegerlas frente a la agregación, muy probable dada la frecuencia de las colisiones entre las partículas en sistemas concentrados.

En disolución, los polielectrolitos adquieren su carga ya sea enlazando iones del medio o disociando grupos superficiales. Por ejemplo, las poliaminas forman grupos $-\text{NH}_3^+$ incorporando protones del medio, mientras que los poliacidos dan lugar a grupos negativos $-\text{COO}^-$ o $-\text{SO}_3^-$ al resorberse los protones. Se produce así, en cualquiera de los casos, una distribución de carga a lo largo de la cadena, y una carga igual y opuesta en la disolución. Si esta contiene un electrolito típico, de bajo peso molecular, aquellos iones que tienen el mismo signo que la cadena serán repelidos (adsorción negativa de coiones), mientras que los iones de signo contrario (contraiones) serán sustituidos por los provenientes de la disociación de los grupos. En conjunto, se produce por ello una expulsión de electrolito neutro fuera del volumen en torno a la cadena de polielectrolito. Este efecto se conoce como exclusión Donnan.

El problema de interés para nuestro estudio es el de cadenas de polielectrolito fijadas a la superficie de las partículas sólidas, formando un peine o cepillo o capa deformable y cargada (polyelectrolyte brush) que es el responsable en última instancia de las propiedades de la suspensión. La Fig. 7.1 es un esquema para el caso de interfase plana.

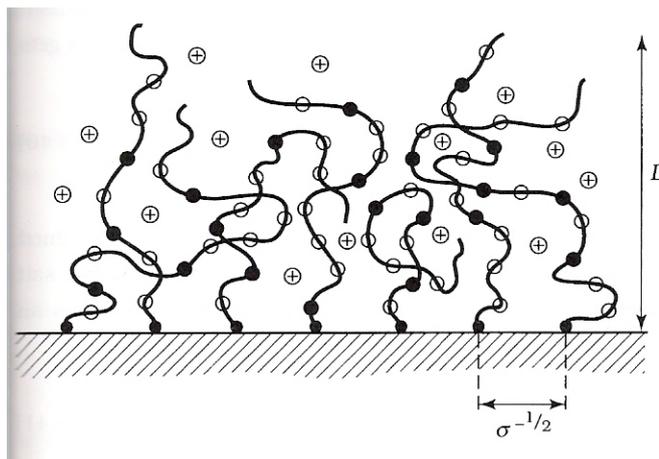


Fig. 7.1. Esquema de una capa de polielectrolito sobre una superficie plana.

La configuración del peine cargado depende en gran medida de la fuerza iónica del medio y del pH del mismo. No entraremos en este detalle, pero debe hacerse notar ante todo que entre la región considerada y la disolución externa a ella existirá una diferencia de potencial, llamada potencial Donnan: los contraiones de la carga de la cadena serán atraídos, mientras que los coiones son repelidos. Imaginemos que las cargas de la cadena son negativas, de modo que los contraiones (coiones) son cationes (aniones). Debido a la diferencia de concentración de electrolito en la capa polimérica y en el seno de la disolución se producirán flujos difusivos desde o hacia esta; los aniones, sin embargo, serán repelidos de la región de polielectrolito, y los cationes serán atraídos: el potencial en la disolución será más alto que en dicha región, y la diferencia es el potencial Donnan Ψ_D . Este potencial será más alto a baja fuerza iónica, y eso afecta a la disociación de los grupos, reduciendo la fracción de los mismos que están cargados. Al aumentar la concentración de la disolución Ψ_D decrece la carga aumenta y la capa se expande, pero si la concentración crece aún más las cargas son apantalladas y la capa polimérica tiende a colapsar. La Fig. 7.2 [Cohen-Stuart y col., 2005] lo muestra para el caso de cadenas de ácido poliacrílico fijadas a una superficie.

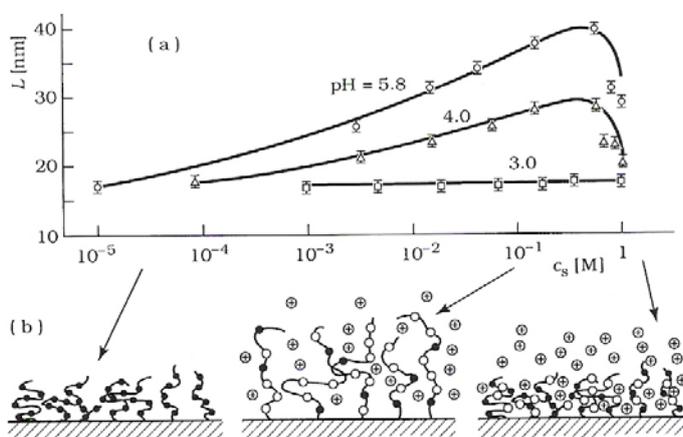


Fig. 7.2. Datos experimentales de espesor de capa vs. fuerza iónica. Polielectrolito: ácido poliacrílico.

Como se puede apreciar, la complejidad del problema de la configuración (carga, dimensiones, potencial Donnan) de la cadena polimérica fijada sobre una partícula es considerable. Más aún lo será si consideramos dos efectos adicionales: la presencia de un campo alterno externamente aplicado, y la posibilidad de que la concentración de partículas sea elevada. Ambos aspectos constituyen el núcleo central de este capítulo, en el que se busca un modelo electrocinético de partículas recubiertas o "blandas" en suspensiones concentradas. A pesar de las dificultades, el esfuerzo ha de merecer la pena, por cuanto hay muchas situaciones experimentales en las que se hace uso de polielectrolitos, en particular en el campo de las aplicaciones tecnológicas de los sistemas dispersos.

Por ello, en este capítulo, se describe en primer lugar el modelo electrocinético que hemos elaborado, y se analizan sus principales resultados y su acuerdo con modelos previos menos generales. Posteriormente, se consideran datos experimentales, absolutamente originales², de permitividad compleja y movilidad dinámica para suspensiones de partículas de hematites recubiertas de dos polielectrolitos, para distintas condiciones experimentales. La búsqueda de parámetros de la capa de polielectrolito que permitan ajustar teóricamente los datos experimentales supone un esfuerzo de estudio coordinado de todos los tipos de datos, que constituye la última parte del capítulo.

² No hemos encontrado un estudio similar, en el que se combinen datos experimentales de permitividad y movilidad dinámica de partículas recubiertas.

7.2. Elaboración del modelo

7.2.1. Ecuaciones básicas

Consideramos una suspensión de partículas esféricas mixtas (Fig. 7.3) compuestas por un núcleo de radio a y densidad de carga superficial σ , recubiertas por una membrana de polielectrolito de espesor $d - a$ y densidad volumétrica de carga ρ_{pol} . Usamos el modelo de celda para suspensión con un alto contenido en sólidos tal como lo habíamos hecho para partículas duras (Capítulo 3). La partícula y su membrana están inmersas en una celda esférica concéntrica de solución electrolítica de radio b , tal que la fracción de volumen de sólidos en la celda es idéntica a la de la suspensión, ϕ .

$$\phi = \frac{a^3}{b^3} \quad (7.1)$$



Fig. 7.3. Esquema de la celda esférica conteniendo la partícula y su capa de polielectrolito.

Las ecuaciones que rigen la distribución de potencial, concentración iónica y velocidad son:

1. La ecuación de Poisson para el potencial eléctrico Ψ :

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\sum_{j=1}^N \frac{e z_j n_j(\mathbf{r})}{\epsilon_m \epsilon_0} & \text{si } d < r < b \\ -\sum_{j=1}^N \frac{e z_j n_j(\mathbf{r})}{\epsilon_m \epsilon_0} - \frac{\rho_{pol}}{\epsilon_m \epsilon_0} & \text{si } a < r < d \end{cases} \quad (7.2)$$

Se ha supuesto que la disolución contiene N especies iónicas, de carga ez_j y concentración en equilibrio $n_j^{(0)}$. \mathbf{r} es el radio vector desde el centro de la partícula sólida, y r su módulo. La permitividad eléctrica, $\epsilon_m \epsilon_0$, en el interior de la membrana se considera igual que en la suspensión, igual a la del medio.

2. La ecuación de continuidad para cada especie iónica: se ve inalterada por la presencia del polímero:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-D_j \left(\nabla n_j + \frac{n_j e z_j \nabla \Psi}{kT} \right) + n_j \mathbf{u} \right) \quad (7.3)$$

donde el coeficiente de difusión de los iones, D_j , se considera igual dentro de la membrana que en la solución.

3. Ecuaciones de movimiento del fluido. Corresponden a un fluido newtoniano de viscosidad η e incompresible por lo que obedece a la ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (7.4)$$

y a la de Navier-Stokes:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \begin{cases} -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{u} - \sum_{j=1}^N e z_j n_j \nabla \Psi & \text{si } d < r < b \\ -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{u} - \sum_{j=1}^N e z_j n_j \nabla \Psi - \gamma \mathbf{u} & \text{si } a < r < d \end{cases} \quad (7.5)$$

siendo \mathbf{u} la velocidad en cualquier punto y P la presión. Como se puede observar, la presencia del polímero influye en el movimiento del líquido dentro de la membrana, originando una fuerza de fricción proporcional a la velocidad, con coeficiente de fricción γ . Este término proviene de considerar que cada cadena de polímero se modela como un conjunto de esferas (los segmentos) ligadas a la partícula sólida y distribuidas uniformemente en la corteza d - b de la Fig. 7.3. Estas esferas ejercerán fuerzas de arrastre de Stokes sobre el fluido [Ohshima, 2006].

Debe mencionarse que, en el caso de campos alternos (AC), la fuerza que actúa sobre una esfera de radio R que oscila con una velocidad $\mathbf{v} \exp(i\omega t)$ dentro de un fluido difiere de la expresión de Stokes,

dado que se escribe $\mathbf{F} = 6\pi\eta R\mathbf{v}(1 + g^*(\omega))$ [López-García, 2003]. Sin embargo, la importancia del término inercial introducido en la función g es despreciable para el tamaño usual de los polímeros, de modo que la densidad volúmica de fuerza se reduce a $\mathbf{F} = 6\pi\eta R N \mathbf{v} = \gamma \mathbf{v}$ donde N es el número de segmentos de polímero por unidad de volumen. El efecto de la membrana polimérica resulta entonces en una distribución homogénea de carga alrededor de la partícula, de tal modo que el fluido experimenta una fuerza de fricción adicional cuya magnitud dependerá del coeficiente de fricción γ .

Al igual que en el Capítulo 3 sobre movilidad dinámica de partículas indeformables, cada una de las funciones Ψ , n_j , P , y \mathbf{u} se puede escribir como la suma de dos términos: uno independiente del campo eléctrico, que representa los valores de equilibrio, y otro proporcional al campo eléctrico, despreciándose términos de segundo orden y superiores. Si designamos por un superíndice $^{(0)}$ a las variables en equilibrio y $^{(1)}$ a las perturbaciones lineales, será:

$$\Xi(\mathbf{r}) = \Xi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Xi^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (7.6)$$

En el equilibrio:

$$\nabla^2 \Psi^{(0)} = \begin{cases} -\sum_{j=1}^N \frac{e z_j n_j^{(0)}}{\epsilon_m \epsilon_0} & \text{si } d < r < b \\ -\sum_{j=1}^N \frac{e z_j n_j^{(0)}}{\epsilon_m \epsilon_0} - \frac{\rho_{\text{pol}}}{\epsilon_m \epsilon_0} & \text{si } a < r < d \end{cases} \quad (7.7)$$

$$n_j^{(0)} = n_j^\infty \exp\left(-\frac{z_j e \Psi^{(0)}}{kT}\right) \quad (7.8)$$

Mientras que el sistema de ecuaciones de primer orden en el campo es [Ohshima, 2001; López-García, 2003; López-García, 2006]:

$$\nabla^2 \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) = -\sum_{j=1}^N \frac{e z_j n_j^{(1)}(\mathbf{r})}{\epsilon_m \epsilon_0} \quad (7.9)$$

$$\nabla^2 \Phi_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \frac{i\omega\lambda_j}{kT} (\Phi_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \Psi_j^{(1)}(\mathbf{r})) = \frac{\mathbf{e}}{kT} \frac{d\Psi^{(0)}}{dr} \left(z_j \frac{\partial \Phi_j^{(1)}(\mathbf{r})}{\partial r} + \frac{\lambda_j}{\mathbf{e}} \mathbf{u}^{(1)}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{r}} \right) \quad (7.10)$$

$$-i\omega\rho_m (\mathbf{u}^{(1)} + \mathbf{U}) = \begin{cases} -\nabla P^{(1)} + \eta \nabla^2 (\mathbf{u}^{(1)} + \mathbf{U}) - \sum_{j=1}^N e z_j n_j^{(0)} \nabla \Psi^{(1)} - \sum_{j=1}^N e z_j n_j^{(1)} \nabla \Psi^{(0)} \\ \quad \text{si } d < r < b \\ -\nabla P^{(1)} + \eta \nabla^2 (\mathbf{u}^{(1)} + \mathbf{U}) - \sum_{j=1}^N e z_j n_j^{(0)} \nabla \Psi^{(1)} - \sum_{j=1}^N e z_j n_j^{(1)} \nabla \Psi^{(0)} - \gamma \mathbf{u}^{(1)} \\ \quad \text{si } a < r < d \end{cases} \quad (7.11)$$

La ecuación de Poisson solo se ve modificada en el equilibrio con un término adicional de la densidad de carga del polímero. Las ecuaciones de primer orden (7.9) y (7.10) son iguales a las obtenidas en el Capítulo 3, donde se ha detallado la matemática del procedimiento. Sin embargo, la ecuación de primer orden de Navier-Stokes (7.11) tiene el término adicional de fricción, proporcional a la velocidad relativa del líquido con respecto a la partícula \mathbf{u} .

Al igual que para partículas rígidas, la simetría dipolar del problema sugiere que la velocidad del fluido tiene la forma:

$$\mathbf{u}^{(1)} = (u_r, u_\theta, u_\varphi) = \left(-\frac{2h(r)}{r} \langle \mathbf{E} \rangle \cos \theta, \frac{1}{r} \frac{d(rh(r))}{dr} \langle \mathbf{E} \rangle \sin \theta, 0 \right) \quad (7.12)$$

y las funciones perturbadas en primer orden por el campo $\Psi^{(1)}$, $\Phi_j^{(1)}$ y $P^{(1)}$ tienen la forma

$$\Xi^{(1)}(\mathbf{r}) = \xi(r) \langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad (7.13)$$

donde $\xi(r)$ representa a las funciones auxiliares $\psi(r)$, $\phi_j(r)$ y $p(r)$.

Las variables y parámetros adimensionales son los mismos que se han usado para el modelo de celda de partícula sin recubrir, salvo por un nuevo parámetro, definido como:

$$\lambda^2 = \frac{\gamma}{\eta} \quad (7.14)$$

y relacionado con la fricción de las cadenas sobre el fluido.

7.2.2. Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno necesarias para resolver el problema provienen de condiciones físicas existentes sobre la superficie de la partícula, en la interfase polímero – solución y sobre la celda. Las enunciaremos a continuación sistemáticamente:

- Sobre la superficie de la partícula

Para el problema de equilibrio, el potencial debe satisfacer la condición de electroneutralidad de la celda, por lo tanto, aplicando la ley de Gauss:

$$-\varepsilon_m \varepsilon_0 \left. \frac{d\Psi^{(0)}}{dr} \right|_{r=a} = \sigma \quad (7.15)$$

La condición de adherencia del líquido sobre la superficie de la partícula trae como consecuencia que la velocidad del líquido desde el sistema de referencia de la partícula se anule ($\mathbf{u} = \mathbf{0}$), por lo que:

$$h(a) = 0 \quad (7.16)$$

$$\left. \frac{dh}{dr} \right|_{r=a} = 0 \quad (7.17)$$

Los iones no pueden penetrar en la partícula. Por lo tanto, el flujo normal de iones se anula

$$\left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_{r=a} = 0 \quad (7.18)$$

La continuidad de la componente normal del vector desplazamiento eléctrico (en términos del potencial perturbado o de primer orden) y del potencial eléctrico llevan a:

$$\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=a} - \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m a} \psi(a) = 0 \quad (7.19)$$

- En la interfase entre la membrana polimérica y la solución electrolítica:

1. La continuidad del potencial eléctrico y de la componente normal del vector desplazamiento nos llevan a las condiciones:

$$\psi(d^-) = \psi(d^+) \quad (7.20)$$

$$\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=d^-} = \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=d^+} \quad (7.21)$$

La última ecuación es válida si suponemos que la permitividad de la membrana es igual a la de la solución electrolítica.

2. Por otro lado, la velocidad del fluido debe ser continua en la interfase [Landau, 1986]. La continuidad de las componentes radial y tangencial de la velocidad llevan a:

$$h(d^-) = h(d^+) \quad (7.22)$$

$$\left. \frac{dh}{dr} \right|_{r=d^-} = \left. \frac{dh}{dr} \right|_{r=d^+} \quad (7.23)$$

3. Las componentes normal y tangencial del tensor de esfuerzos, dado por la suma del tensor hidrodinámico σ^H y el tensor de Maxwell σ^E , son continuas. Debido a la continuidad del potencial y su derivada ((7.20) y (7.21)) podemos asegurar que las componentes normal y tangencial del tensor de Maxwell son continuas en la interfase. Como consecuencia:

$$\sigma^H = -p\mathbf{I} + \eta(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) \quad (7.24)$$

Por lo tanto, tanto la vorticidad como la presión son continuas en la interfase. La primera condición:

$$\nabla \times \mathbf{u}|_{r=d^-} = \nabla \times \mathbf{u}|_{r=d^+} \quad (7.25)$$

lleva a una ecuación en términos de la función h :

$$Lh|_{r=d^-} = Lh|_{r=d^+} \quad (7.26)$$

La expresión para la presión dentro de la membrana se obtiene igual que en el capítulo 3 a partir de su gradiente (Ec. de Navier Stokes (7.11)):

$$p(r) = \eta Lh - (i\omega\rho_s - \gamma)h - r \frac{d^3h}{dr^3} - 4 \frac{d^2h}{dr^2} - r (i\omega\rho_m - \gamma) \frac{dh}{dr} + i\omega\rho_m u_e r - \rho^{(0)}\psi^{(1)} \quad (7.27)$$

que se reduce a la ecuación (3.58) cuando los términos en γ se anulan. De la continuidad de la presión en la interfase se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{d}{dr} \left(Lh + \frac{i\omega\rho_m}{\eta} h \right) - \frac{\gamma}{\eta} \left(\frac{dh}{dr} + \frac{h}{r} \right) \right] \Big|_{r=d^-} = \left[\frac{d}{dr} \left(Lh + \frac{i\omega\rho_m}{\eta} h \right) \right] \Big|_{r=d^+} \quad (7.28)$$

4. Con respecto a los iones, la interfase membrana-solución es permeable, así que tiene que haber continuidad en sus concentraciones y velocidades:

$$n_j^{(1)}(d^-) = n_j^{(1)}(d^+) \quad (7.29)$$

que, teniendo en cuenta

$$n_j^{(1)}(r) = -\frac{z_j e}{kT} n_j^{(0)} (\phi_j(r) + \psi(r)) \quad (7.30)$$

implica que

$$\phi_j(d^-) = \phi_j(d^+) \quad (7.31)$$

La velocidad de los iones v_j se expresa como

$$v_j(r) = u(r) - \frac{z_j e}{\lambda_j} \nabla \phi_j^{(1)}(r) \quad (7.32)$$

que lleva, igualando la componente radial, a

$$\left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_{r=d^-} = \left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_{r=d^+} \quad (7.33)$$

- Sobre la superficie de la celda

Lo mismo que para partícula rígida, el problema de equilibrio tiene una condición proveniente de la electroneutralidad de la celda, que derivando de la ley de Gauss toma la forma:

$$\left. \frac{d\Psi^{(0)}}{dr} \right|_{r=b} = 0 \quad (7.34)$$

Para el problema de primer orden, también usamos las mismas condiciones que para partícula rígida, basadas en el promedio de las magnitudes macroscópicas sobre la celda (Capítulo 3):

$$\langle -\nabla\Psi^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{E} \Rightarrow \psi(b) = -b \quad (7.35)$$

$$\langle \nabla n_j^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \Rightarrow \phi_j(b) = b \quad (7.36)$$

$$\langle \nabla P^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \Rightarrow p(b) = 0 \quad (7.37)$$

$$\langle \mathbf{u}^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad \mathbf{U} = u_e \mathbf{E} = \frac{2h(b)}{b} \quad (7.38)$$

Al conjunto mencionado de condiciones ha de añadirse la ecuación que expresa el balance de fuerza sobre la celda, desde el sistema laboratorio anclado fuera de la celda:

$$\int_{S(r=b)} \tilde{\sigma}^H \cdot \hat{\mathbf{r}} dS = -i\omega \left[\frac{4\pi}{3} a^3 \rho_p u_e \langle \mathbf{E} \rangle + \rho_m \int_{V_s} (\mathbf{u}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}) dV \right] \quad (7.39)$$

Nótese que, como la celda es eléctricamente neutra, la contribución eléctrica al tensor de tensiones desaparece y solo la parte hidrodinámica es la que origina una fuerza neta no nula. La fuerza viscosa que ejercen las cadenas poliméricas sobre el líquido no aparece como un término extra porque es una fuerza interna del sistema.

Al igual que para esferas rígidas, la movilidad se obtiene a partir de la condición de contorno enunciada en la ecuación (7.38). La permitividad eléctrica se obtiene de igual manera que para esferas duras, evaluando el balance de la densidad de corriente dentro de la celda, que lleva a la ecuación (3.120).

7.3. Análisis de resultados.

7.3.1. Distribución de potencial en equilibrio

En primer lugar se analizará cómo afecta al potencial de equilibrio (sin campo eléctrico aplicado) la presencia de una membrana cargada. El potencial de equilibrio de una esfera rígida tiene la forma presentada en la Fig. 7.4 a) y c). Nótese que, a diferencia del tratamiento que se desarrolló para partícula dura, no usamos como condición de contorno para el potencial eléctrico sobre la superficie de la partícula el valor del potencial zeta sino la correspondiente densidad de carga (ecuación (7.15)). Esto se hace necesario dado que, para las partículas deformables o *soft* no tiene sentido hablar de plano de deslizamiento y menos aún del potencial sobre ese plano.

En el caso de que el radio de la partícula sea mucho mayor que el espesor de la doble capa, la superficie de la partícula se puede aproximar a un plano. En tal caso, la ecuación de Poisson para el potencial de equilibrio $\Psi^{(0)}$ será la dada por la ec. (7.6). Suponiendo que la densidad de iones obedece la distribución de Boltzmann, la ecuación citada toma la forma [Ohshima, 2006]:

$$\frac{d^2\psi^{(0)}}{dx^2} = \frac{2|z_j|en_j^{(\infty)} \sinh\left(\frac{|z_j|e\psi^{(0)}}{kT}\right)}{\varepsilon\varepsilon_0} - \frac{\rho_{pol}}{\varepsilon_m\varepsilon_0} \quad \text{si } x \in \text{membrana} \quad (7.40)$$

$$\frac{d^2\psi^{(0)}}{dx^2} = \frac{2|z_j|en_j^{(\infty)} \sinh\left(\frac{|z_j|e\psi^{(0)}}{kT}\right)}{\varepsilon_m\varepsilon_0} \quad \text{si } x \notin \text{membrana}$$

En el caso de que el espesor de la capa polimérica sea mucho mayor que la longitud de Debye, el segundo término de la primera de las ecuaciones (7.40) se aproxima a cero debido a que la distribución de iones tiene una región difusiva muy pequeña, comportándose el sistema como si fueran solo los iones que penetran en la membrana los que apantallan toda la carga superficial de la partícula. El potencial en el interior tendrá un valor constante igual al potencial Donnan:

$$\psi_{Don} = \frac{kT}{|z_j|e} a \sinh\left(\frac{\rho_{pol}}{2|z_j|en_j^{\infty}}\right) \quad (7.41)$$

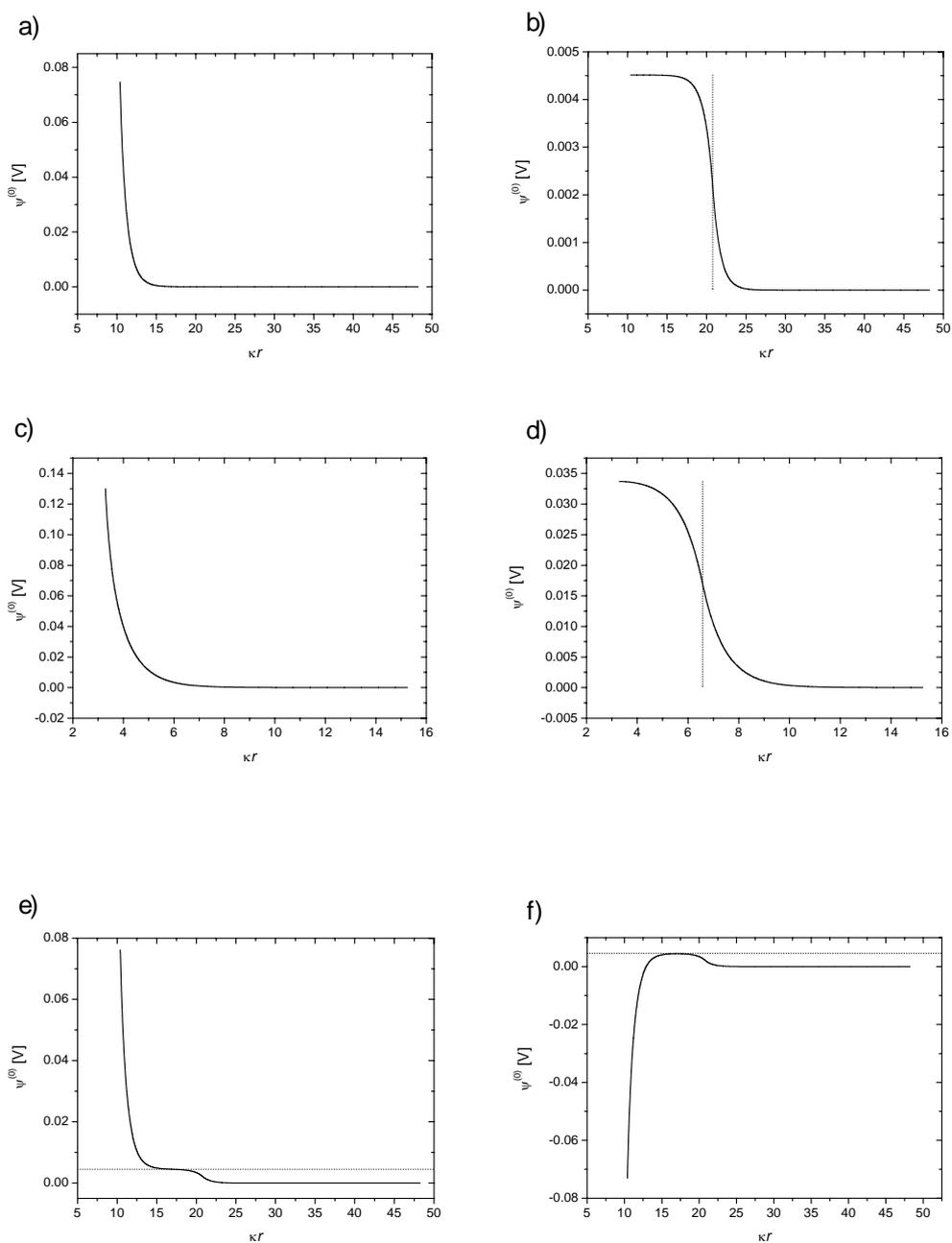


Fig. 7.4: Potencial de equilibrio para una partícula de radio 100 nm, a) para el caso de una partícula rígida con una carga de 10^{-15} C y concentración de electrolito de 1 mM; b) partícula recubierta con una membrana cargada (10^{-15} C), de 100 nm de espesor y la misma fuerza iónica que el caso anterior. La línea de puntos indica la interfase membrana-solución. c) Igual que a) pero en una solución 0.1 mM; d) igual que b) en una solución 0.1 mM; e) y f) partícula soft en las mismas condiciones del

caso a) pero con una carga de 10^{-15} C y de -10^{-15} C, respectivamente. La línea de puntos en e) y f) representa el valor del potencial Donnan.

Las Figuras 7.4 a) y b), muestran el potencial de una esfera dura cargada y el de una partícula *soft* con la misma carga, cuando se cumple la condición $\kappa^{-1} \ll d$; las figuras c) y d) corresponden a la situación en que dicha condición no se cumple. Se puede observar que en los dos primeros casos el potencial en el interior es igual al potencial Donnan, $\psi_{Don} = 0.004515$ V, mientras que en los dos últimos el potencial no es constante ni se aproxima a ese valor. Las Figuras 7.4 e) y f) representan el potencial en el caso de que la partícula y la membrana tengan igual carga, del mismo signo en el primer caso, y de signo opuesto, en el segundo. Los iones que pueden penetrar en la membrana apantallan rápidamente la carga sobre la partícula y el potencial toma el valor del potencial Donnan en el interior, si $\kappa^{-1} \ll d$.

7.3.2. Distribución de velocidades

Como veremos, es un resultado general el que una partícula recubierta por una capa de polielectrolito presenta, a igualdad de carga, una movilidad dinámica mayor que una rígida. Para intentar explicar el motivo de este comportamiento, se analizará el perfil de velocidad tangencial del líquido (Fig. 7.5) en torno a la partícula en ambos casos.

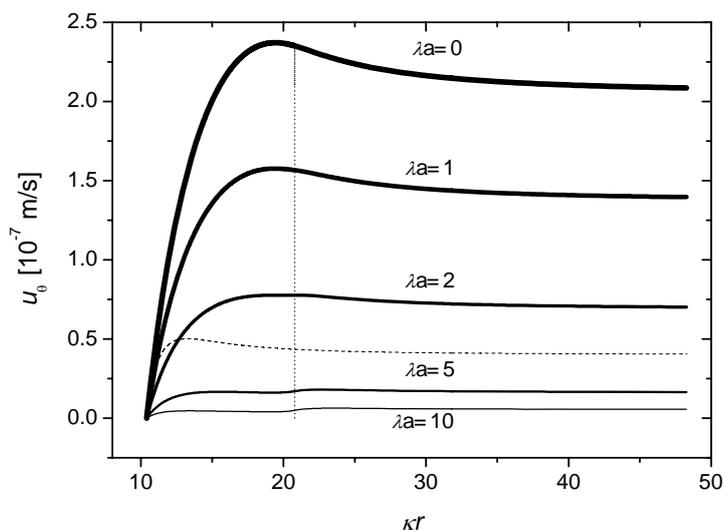


Fig. 7.5: Velocidad tangencial del líquido alrededor de una partícula dura (línea punteada) y de una partícula recubierta (línea continua). En ambos casos la carga es de 1×10^{-15} C, distribuida en la superficie en el primer caso y en la membrana, en el segundo. Otros parámetros: $a=100$ nm; $d=200$ nm y $c=1$ mM

Como sabemos (Cap. 2), en el caso de una partícula dura en la región difusa de la doble capa el fluido se mueve por electroósmosis, incrementando su velocidad desde cero hasta un máximo en la superficie externa de la doble capa, para decaer luego, en una distancia aproximadamente igual al radio de la partícula, a la velocidad electroforética (desde el sistema de referencia fijado a la propia partícula). Cuando la carga está distribuida en la membrana, los contraiones que pueden penetrar en su interior mueven el líquido en una región mucho más grande que la doble capa. Esto produce velocidades mucho mayores que para el caso sin recubrir a pesar de que el potencial eléctrico es mucho menor (ver Fig. 7.4 a) y b)). Sin embargo, al aumentar λ , es decir la fuerza de fricción sobre el fluido, la velocidad va disminuyendo en la membrana y también lo hará la electroforética. En el límite $\lambda \rightarrow \infty$ la partícula con el polímero se comporta como una esfera rígida de radio d . El plano de deslizamiento se mueve hacia fuera y coincide con la superficie externa de la partícula y el polímero. Sin embargo, la movilidad no es la de una esfera dura de radio d , ya que si bien el líquido no puede penetrar en la membrana, la

distribución de potencial es bastante diferente, dando valores de potencial mucho más bajos en el segundo caso.

7.3.3. Efecto de la fracción de volumen sobre la movilidad dinámica y la permitividad

Analizaremos ahora el efecto de la fracción de volumen de partículas a diferentes valores de λa sobre la movilidad dinámica (Figs. 7.6 y 7.7) y la permitividad eléctrica (Fig. 7.7). El aumento del coeficiente de fricción representado por el parámetro λa implica una fuerte disminución de la movilidad electroforética. Se pueden diferenciar tres zonas bien claras a diferentes valores de λa . En cada una de estas regiones la influencia de un aumento de la fracción de volumen sigue jugando el mismo rol que para las partículas desnudas: una disminución de la movilidad y un leve incremento en la frecuencia de relajación inercial que se puede apreciar mejor en la parte imaginaria de la movilidad.

Por el contrario, a simple vista parece que la frecuencia de relajación inercial no cambia con λ . A mayor coeficiente de fricción, la partícula se rodea de una capa de líquido, con mayor dificultad para moverse, por lo que en la región inercial se deberían observar los efectos de una partícula más grande obteniendo un máximo de relajación inercial a frecuencias menores a medida que aumenta la fricción en la membrana.

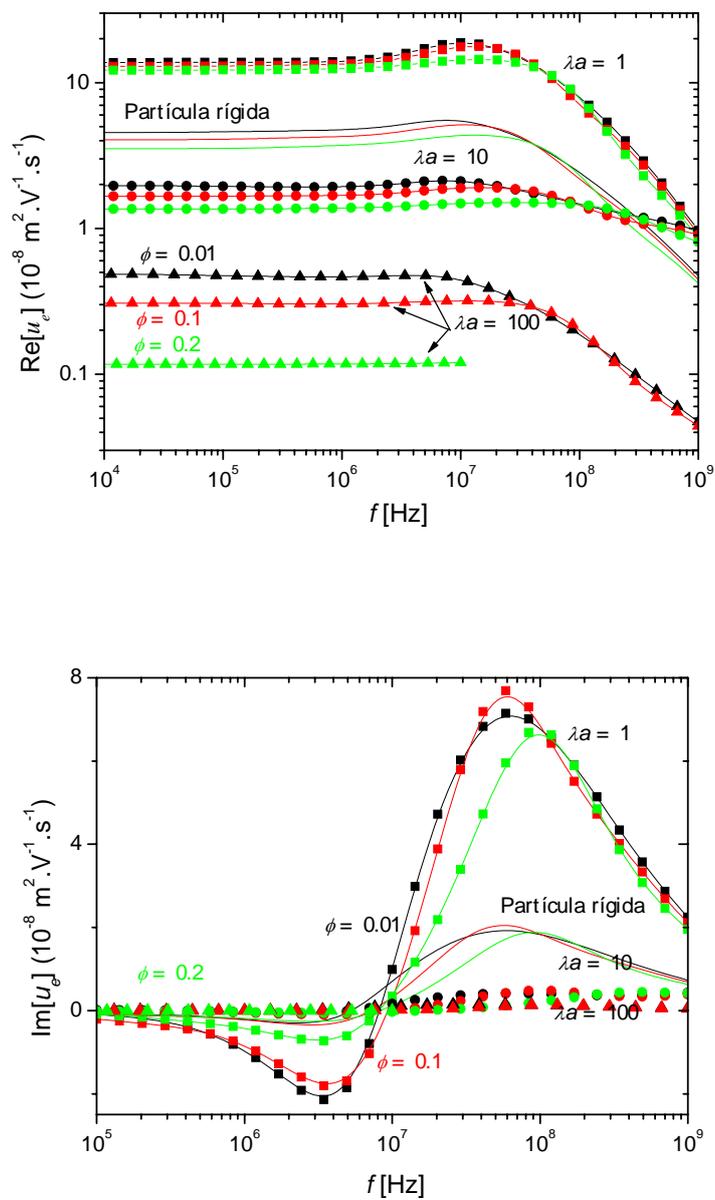
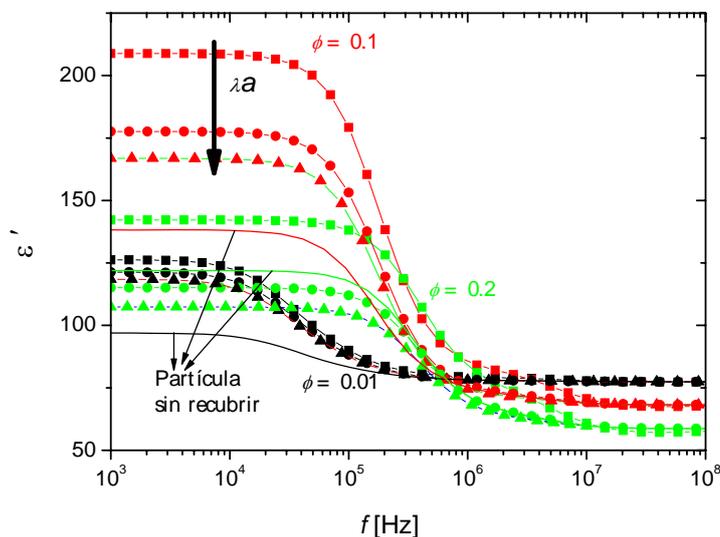


Fig. 7.6: Parte real ($\text{Re}[u_d]$) e imaginaria ($\text{Im}[u_d]$) de la movilidad dinámica de una suspensión de partículas de radio $a = 100$ nm en función de la frecuencia, para las fracciones de volumen ϕ que se indican: 0.01 (negro), 0.1 (rojo) y 0.2 (verde). Condiciones: $\varepsilon_p = 4.5$, $\rho_p = 2200 \text{ kg/m}^3$, carga $Q = 1.67 \times 10^{-15} \text{ C}$ en una solución 1mM de KCl. Se comparan partículas rígidas

(líneas continuas) y partículas recubiertas (símbolos) con un espesor de membrana de 150 nm y carga 1.4×10^{-15} C para $\lambda a = 1$ (cuadrados), $\lambda a = 10$ (círculos) y $\lambda a = 100$ (triángulos).

En el caso de la permitividad eléctrica (Fig. 7.7), domina el efecto de la fracción de volumen de sólidos (ya estudiado en el Cap. 3) sobre el del parámetro de fricción: un aumento de λ disminuye la amplitud de la relajación alfa, sin cambiar la frecuencia de relajación. Esto ocurre porque el flujo de contraiones se ve disminuido en la membrana por el parámetro de fricción. Además, se puede observar que la permitividad de la partícula dura, por ejemplo al 20% en sólidos, toma un valor intermedio entre los correspondientes a λa alto y bajo (se remarca en la Figura). La razón de este comportamiento obedece a dos efectos: por un lado los contraiones, que para una partícula rígida se encuentran en una región del tamaño del radio de Debye, ahora se ven incrementados (por la carga del polímero) y se distribuyen en una región mas grande, del tamaño de la membrana. Pero, por otro lado, el movimiento de los contraiones se ve obstaculizado por la presencia de la membrana. El primer efecto provoca un incremento en la permitividad y el segundo, una disminución, dando una permitividad resultante del balance entre ambos procesos.



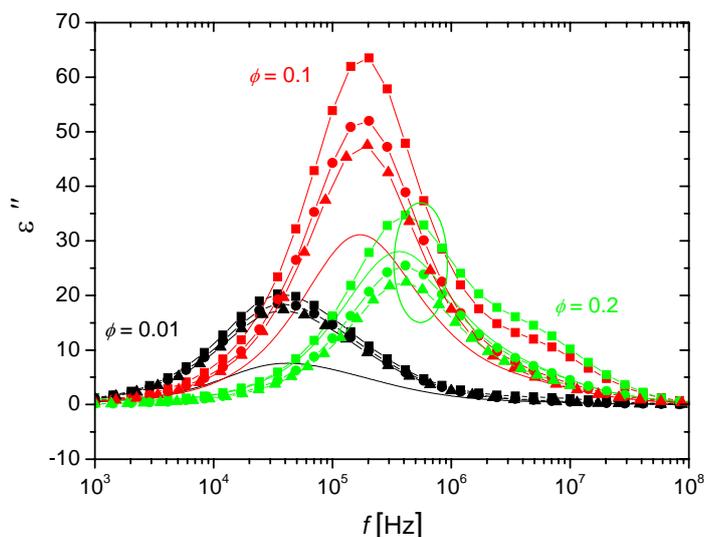


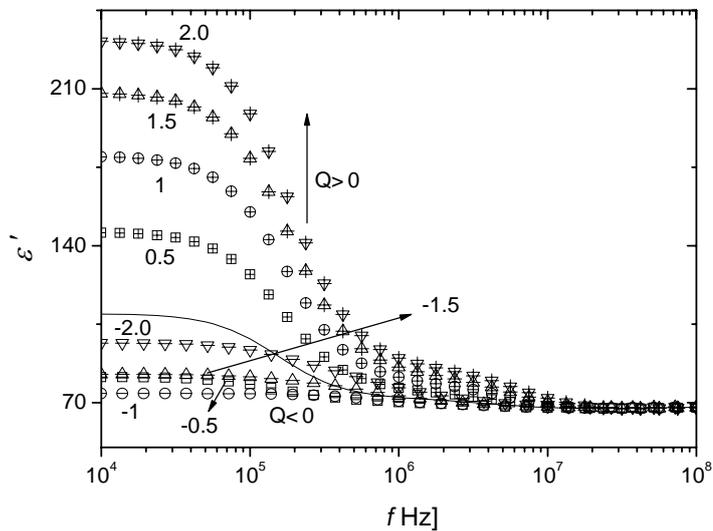
Fig. 7.7: Parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad eléctrica de una suspensión de partículas de radio $a = 100$ nm en función de la frecuencia, para las fracciones de volumen ϕ que se indican: 0.01 (negro), 0.1 (rojo) y 0.2 (verde). Condiciones: $\epsilon_p = 4.5$, $\rho_p = 2200$ kg/m³, carga $Q = 1.67 \times 10^{-15}$ C en una solución 1mM de KCl. Se comparan partículas rígidas (líneas continuas) y partículas recubiertas (símbolos) con $d = 150$ nm (50 nm de espesor de membrana) y carga 1.4×10^{-15} C para $\lambda_a = 1$ (cuadrados), $\lambda_a = 10$ (círculos) y $\lambda_a = 100$ (triángulos).

7.3.4. Efecto de la carga de la partícula y del polímero

Se analizará a continuación el efecto que tiene sobre la electrocinética de estos sistemas la modificación de la carga superficial de la partícula sólida, manteniendo constante la carga total de la membrana y viceversa. Las Fig. 7.8 y 7.9 ilustran los resultados típicos para la parte real de la permitividad y de la movilidad. Ambas Figuras demuestran que la permitividad de la suspensión es muy sensible a la carga que contiene la partícula, tanto en su interior como en su membrana. Si incrementamos la carga (de un signo dado), se observa un fuerte incremento de la permitividad. Si, por el contrario, aumentamos la carga de la membrana con signo contrario al del núcleo (o viceversa), la permitividad disminuye progresivamente su valor, alcanzando un mínimo a partir del cual se da un nuevo

aumento. Esto se debe a que los contraiones correspondientes a la carga de la membrana por lo que la polarización de concentración asociada a cada uno de ellos será igualmente de signo opuesto. La permitividad resultante será consecuencia del balance entre ambas.

La movilidad dinámica, por su parte, aumenta hacia valores más positivos con el aumento de carga positiva y a valores más negativos si este es el signo de la carga que se incrementa. Sin embargo, comparando las Figs. 7.8 y 7.9, es notable cómo la movilidad depende más fuertemente de la carga del polímero que de la del interior, sobre la superficie de la partícula. Incluso el signo de la movilidad depende del signo de la carga en la membrana.



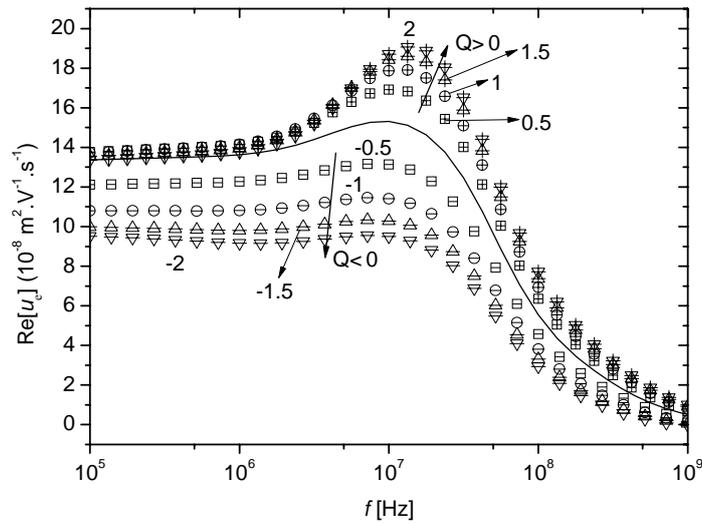
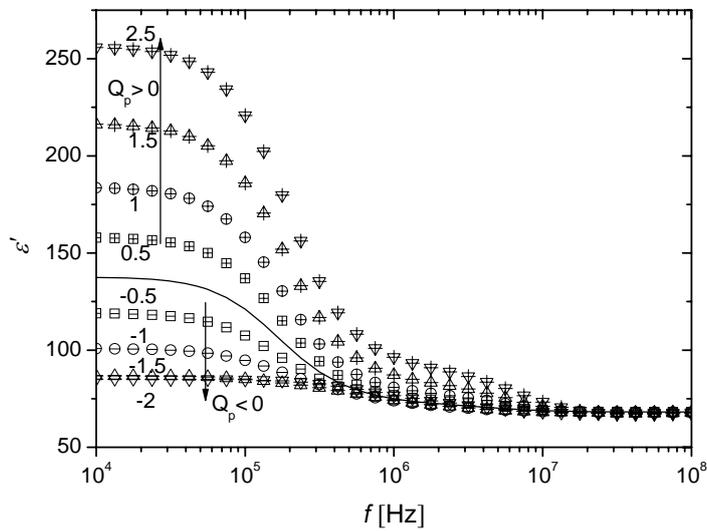


Fig. 7.8: Parte real de la permitividad eléctrica (ϵ') y de la movilidad dinámica (μ_p) de una suspensión de partículas al 10% en volumen, de radio $a=100$ nm, $\epsilon_p=4.5$, $\rho_p=2200$ kg/m³, a diferentes valores positivos (símbolos +), negativos (símbolos -) y nulo (línea continua) de carga sobre su superficie, entre 0.5×10^{-15} C y 2×10^{-15} C (en la figura se indica el valor de la carga al que se debe aplicar el factor 10^{-15} C). El medio es una disolución 1mM de KCl, y las partículas recubiertas tienen una membrana de espesor de 150 nm, carga $Q_p=1.5 \times 10^{-15}$ C y $\lambda a=1$.



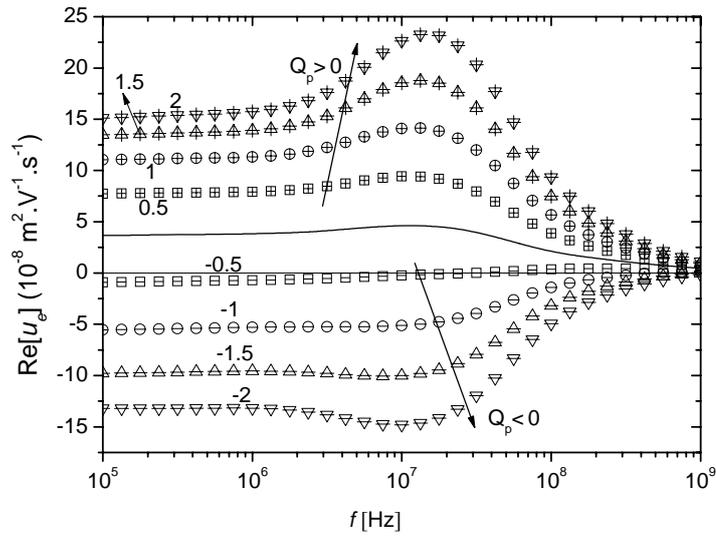
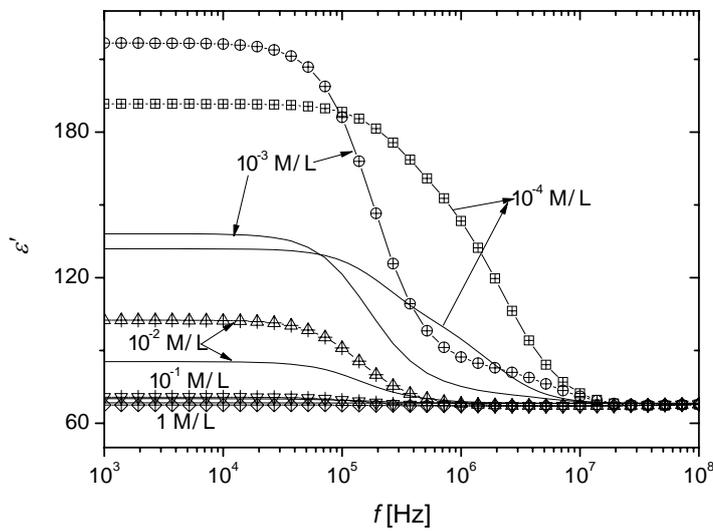


Fig. 7.9: Parte real de la permitividad eléctrica (ϵ') y de la movilidad dinámica (u_p) de una suspensión de partículas al 10% en volumen, de radio $a=100$ nm, $\epsilon_p=4.5$, $\rho_p=2200$ kg/m³, carga $Q=1.7 \times 10^{-15}$ C, en una solución 1mM de KCl, para partículas desnudas (línea continua) y partículas recubiertas (símbolos + para carga de polímero positiva y -, para carga negativa) con un espesor de membrana de 150 nm y a diferentes valores de carga polimérica Q_p ($\times 10^{-15}$ C) entre 0.5 y 2, para $\lambda a = 1$.



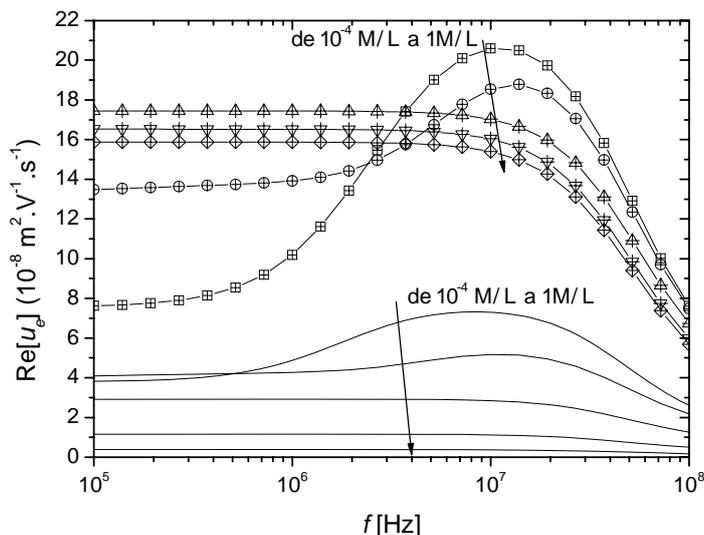
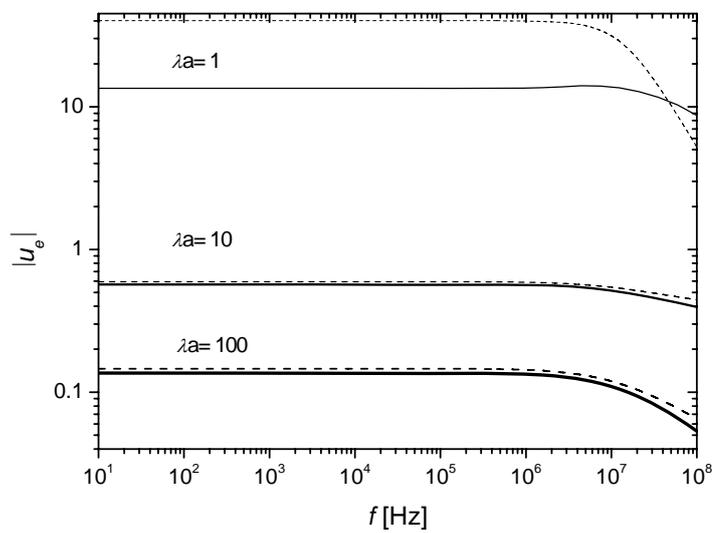


Fig. 7.10: Parte real de la permitividad eléctrica (ϵ') y de la movilidad dinámica (μ_d) en función de la frecuencia para diferentes valores de concentración de electrolito (10^{-4} mol/L, 10^{-3} mol/L, 10^{-2} mol/L, 10^{-1} mol/L y 1 mol/L) de KCl, para partículas rígidas (línea continua) y partículas recubiertas (símbolos +). Otros parámetros: $\phi=10\%$, $a=100$ nm, $\epsilon_p=4.5$, $\rho_p=2200$ kg/m³, $Q_1=1.7 \times 10^{-15}$ C, $Q_2=1.5 \times 10^{-15}$ C, $d=150$ nm y $\lambda a=1$.

Tanto la movilidad como la permitividad tienen un comportamiento similar para diferentes valores de concentración de electrolito si comparamos partículas sin recubrir y recubiertas (Fig. 7.10). Las principales características en función de la frecuencia ya fueron estudiadas en el Capítulo 3 y se repiten ahora. Sin embargo, hay una diferencia bien clara: la movilidad tiende a cero con el aumento de la concentración del electrolito para las partículas sin recubrir, mientras que las recubiertas tienden a un valor finito de la movilidad incluso para concentraciones muy elevadas de electrolito.

7.4. Comparación con modelos previos

Que sepamos, este trabajo es el primero que se enfrenta al cálculo de la permitividad y movilidad dinámica en suspensiones concentradas de partículas con capa polimérica. Sí existen, en cambio, trabajos de interés en el caso de suspensiones diluidas. Deben citarse a este respecto los resultados obtenidos por Ohshima [2001] y por López-García y col. [2003] para la movilidad dinámica de estos sistemas. Las Figs. 7.11 y 7.12 muestran cómo a muy baja concentración de partículas ($\phi = 0.001$) los resultados de López-García y col. coinciden, en los límites en los que la comparación es posible, con los obtenidos en nuestro trabajo.



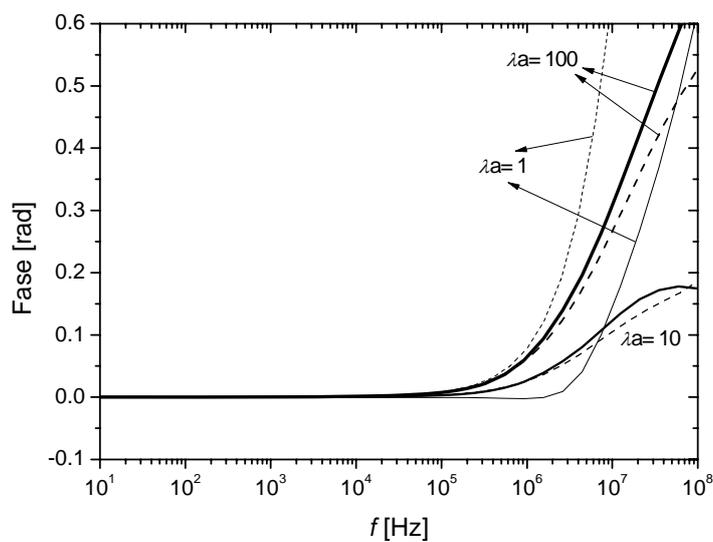
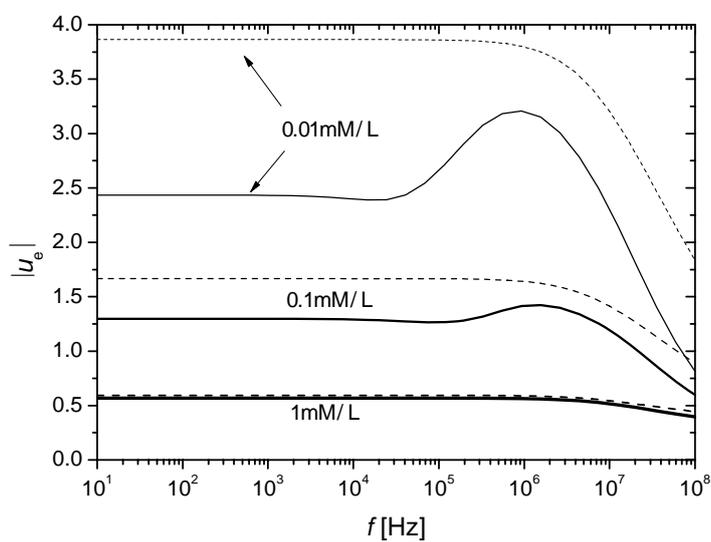


Fig. 7.11: Módulo y fase de la movilidad adimensional definida según López García y col. [2003] (línea continua) y las predicciones del modelo de Ohshima (línea discontinua). Condiciones: $a = 100$ nm, $\varepsilon_p = 2$, $\rho_p = 1000$ Kg./m³, $d = 200$ nm, $z_{\text{pot}} = 1.39 \times 10^{-15}$ C y una solución de KCl 10^{-3} mol/L. Se indican los valores de λa en cada caso.



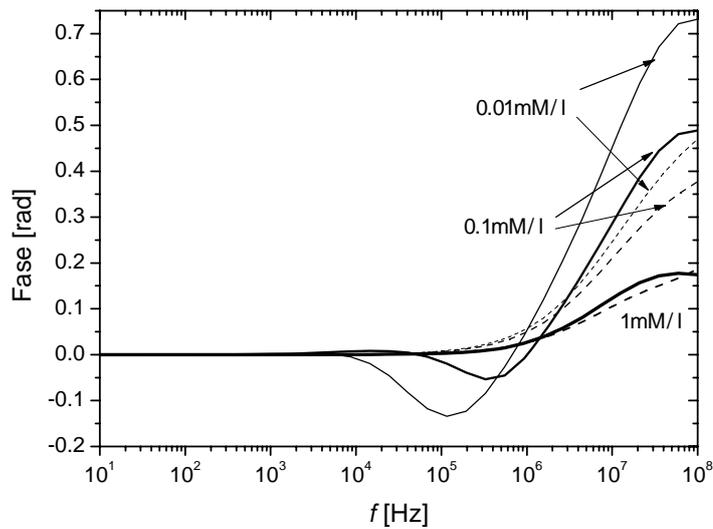


Fig. 7.12. Módulo y fase de la movilidad adimensional definida según López García y col. [2003] (líneas continua) y los resultados obtenidos del modelo de Ohshima (líneas discontinuas). Condiciones: $a=100$ nm, $\epsilon_p=2$, $\rho_p=1000$ Kg./m³, $d=200$ nm, $Z_{pot}=1.39 \times 10^{-15}$ C y $\lambda a=10$. Se indican los valores de concentración de electrolito en cada caso.

También se representan los resultados de Ohshima, que coinciden dentro de los límites de validez de su teoría: $\lambda(d-a) \gg 1$. Nótese igualmente que sólo para altas concentraciones de electrolito, donde se cumple la condición requerida por Ohshima para que su fórmula sea válida $\kappa(d-a) \gg 1$, los resultados analíticos de Ohshima coinciden con los del cálculo numérico de este trabajo y del de López García y cols.

7.5 Estudio experimental

7.5.1. Introducción

Este apartado es igualmente original en nuestra investigación. Aunque las propiedades electrocinéticas de suspensiones de partículas recubiertas han sido estudiadas experimentalmente por otros autores, la totalidad de esos estudios se han limitado a campos continuos o DC [Makino, 2002; Viota, 2004; Lietor-Santos, 2005]. No conocemos referencias en las que se determine la permitividad o la movilidad dinámica en función de la frecuencia de un campo ac aplicado. Como en el caso de las partículas rígidas, es de esperar que este tipo de medidas sean más informativas que las basadas en un solo dato como el obtenido en caso DC. Además, pensamos que merece la pena realizar un primer test experimental a las predicciones teóricas descritas en los apartados anteriores

7.5.2. Materiales y procesos requeridos para el recubrimiento

El estudio experimental de partículas recubiertas se llevó a cabo usando partículas de hematites (Fe_2O_3) manufacturadas por Lanxess (Alemania) bajo el nombre de BayFerrox 130. Según la hoja de datos del fabricante, las partículas son esféricas de un diámetro aproximado de 170 nm y una densidad de 5 g/cm^3 . En un estudio previo, se examinaron las partículas al microscopio electrónico de transmisión. La Fig. 7.13 incluye las fotografías obtenidas

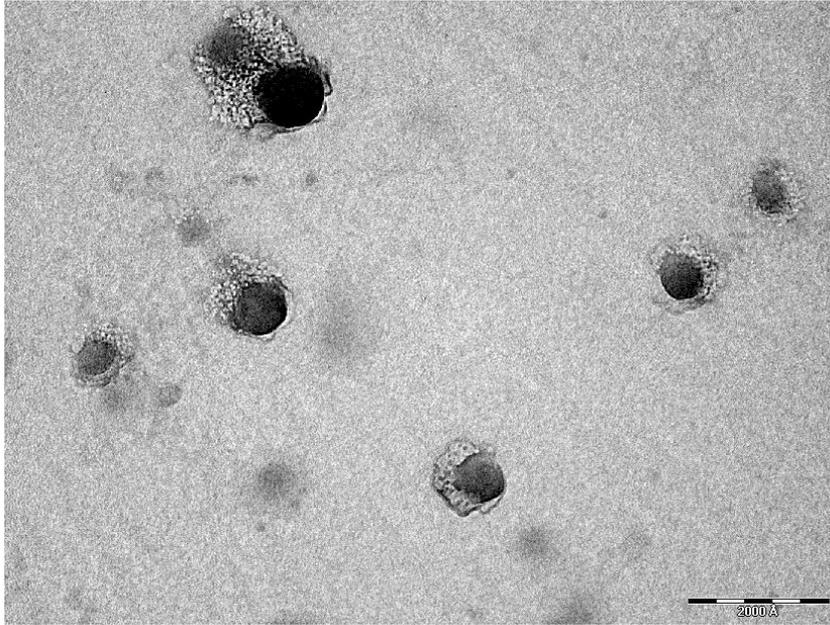


Fig. 7.13. Fotografías HTEM de las partículas de hematites BayFerrox 130.

Como vía alternativa de determinación de tamaños, se usó un dispositivo Malvern MasterSizer 2000 de Malvern Instruments (UK). Este dispositivo está basado en la determinación de la distribución angular de intensidad de luz (láser de He-Ne o LED azul) a distintos ángulos de scattering. El único parámetro de entrada que se necesita es el índice de refracción complejo (idealmente, a las dos longitudes de onda; al menos un valor representativo en el visible). En nuestro caso, el valor del índice empleado fue $n = 3.2 + 0.1i$. Usando la teorías de Mie, se pudo obtener la distribución de tamaños en número, un ejemplo de la cual se muestra en la Fig. 7.14. Se puede observar que el diámetro es $d_{50} = 253 \text{ nm}$ y $\sigma = 0.33$, ajustando a una distribución lognormal, resultado similar al que se puede determinar a partir de las fotografías. Sin embargo, a partir de los datos de medición de atenuación de la señal acústica de las muestras medidas, o sea a la fracción de volumen usadas para mediciones de electroacústica y relajación dieléctrica, los parámetros obtenidos son $d_{50} = 220 \text{ nm}$ y $\sigma = 0.65$, que son los que usaremos para los ajustes del modelo de los datos experimentales.

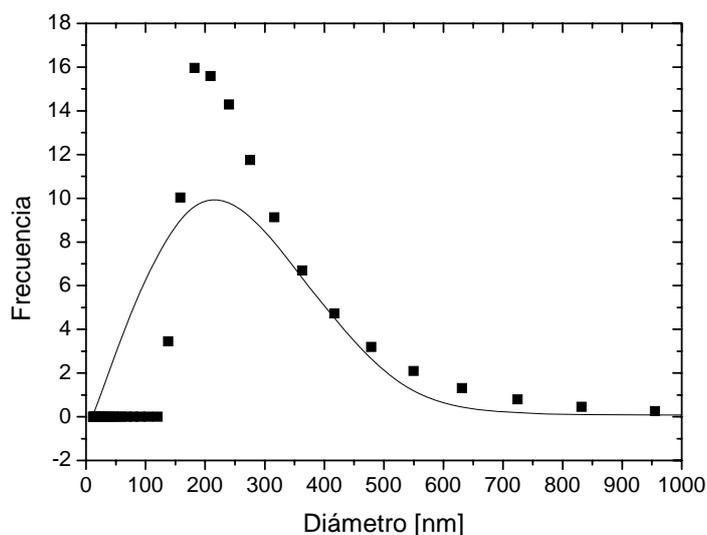


Fig. 7.14. Distribución de diámetros (en número) obtenida con el dispositivo MasterSizer 2000.

Las partículas fueron a continuación sometidas a un exhaustivo proceso de limpieza, para minimizar su contaminación superficial, es decir, la presencia de grupos cargados superficiales que podrían modificar significativamente sus propiedades. Se utilizó para ello una célula de ultrafiltración (UHP 76, MFS) o de serum replacement con membrana de 200 nm de poro, haciendo pasar en primer lugar una solución 1 mM de HClO_4 , luego una solución básica de NaOH 0.1 M y por último agua desionizada (Milli-Q Academia, Millipore). El proceso se consideraba terminado cuando la conductividad del líquido de salida era muy próxima al de entrada. Nótese que se evita el uso de iones cloruro, que se ha demostrado capaz de adsorberse de modo específico sobre la hematites, alterando considerablemente su carga superficial y, por consiguiente, su electrocinética (muy especialmente, su punto isoeléctrico, v. Matijevic, 1978)

Parte de la muestra considerada limpia fue destinada a las determinaciones electrocinéticas de suspensiones con partículas rígidas o sin recubrir. Otra parte se dedicó a la investigación con partículas recubiertas de dos tipos diferentes de polímeros que llevan grupos de iones sobre sus cadenas: cloruro

de poli(dialil-dimetil amonio) o PDADMAC, y poli(estirenosulfonato) sódico, o PSS. Ambas moléculas se muestran en la Fig. 7.15.

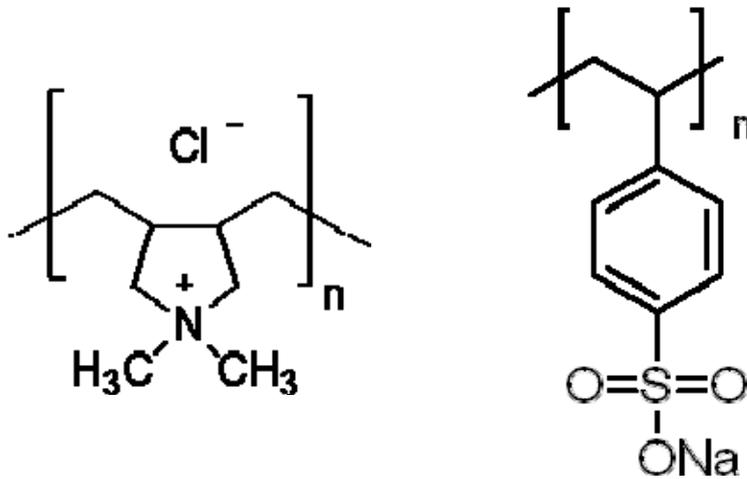


Fig. 7.15. Estructura molecular de PDADMAC ($C_8H_{16}ClN$)_n y PSS.

El proceso de recubrimiento se llevó a cabo por simple inmersión de las partículas de hematites en una disolución 0.02 M (basada en unidades monoméricas) de cada uno de los polielectrolitos. La concentración de partículas utilizada fue del 2 % en volumen y el contacto se mantuvo mediante agitación durante 24 horas. A continuación se centrifugaron las suspensiones hasta reemplazar la disolución de polímero por NaClO₄ 1mM.

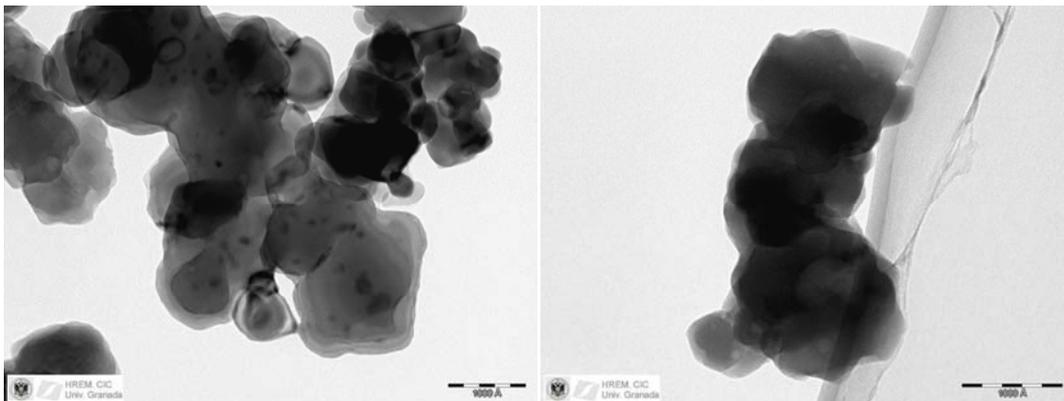


Fig. 7.16. Fotografías HTEM de las partículas de hematites BayFerrox 130 recubiertas de PDADMAC (izquierda) y PSS (derecha).

La Fig. 7.16 muestra las partículas recubiertas. La apariencia de grandes agregados recubiertos de polímero se debe probablemente al procedimiento de secado necesario para la microscopía. Por ello la determinación de tamaño de estas suspensiones se llevó a cabo utilizando datos de atenuación acústica en lugar de fotografías TEM.

7.5.3. Electroforesis de hematites y hematites recubierta de PDADMAC y PSS

Los datos de movilidad electroforética de las partículas de hematites se muestran en la Fig. 7.17, en función del pH a fuerza iónica constante 1 mM de NaClO_4 . Como todos los óxidos, estas partículas muestran un punto isoeléctrico (pH_{iep} o punto de potencial ζ nulo) que, en nuestro caso, está próximo a pH 5. Otros autores [Matijevic, 1978; Jiménez Olivares, 2003] han encontrado valores de pH_{iep} en el intervalo 7-8. Por esta razón se ha puesto especial cuidado a la hora de la limpieza de nuestro sistema, como hemos descrito; no obstante, siempre hemos obtenido un punto isoeléctrico de las partículas de Bayferrox sistemáticamente en las proximidades de 5-5.5. Dado que se trata de partículas comerciales, es posible que reciban algún tratamiento (probablemente para favorecer su estabilidad en medio acuoso) que modifique ligeramente su carga superficial. En todo caso, debe recordarse que nuestro objetivo principal no es el estudio en sí de este sistema, por otra parte bien conocido, sino la comparación entre partículas rígidas y con recubrimiento polimérico.

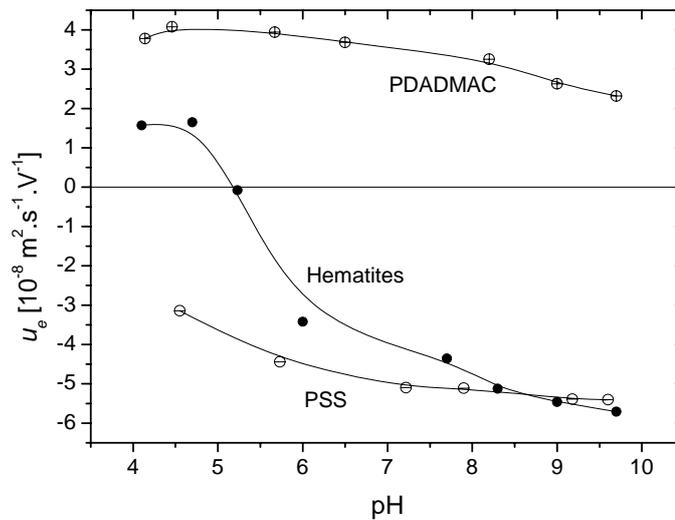


Fig. 7.17. Movilidad electroforética de partículas de hematites sin recubrir y con capas de polielectrolito catiónico (PDADMAC) y aniónico (PSS). Fuerza iónica: 1 mM NaClO_4 .

En la misma figura se representan los datos correspondientes a la hematites recubierta por los dos polielectrolitos. Como se puede observar claramente, las importantes variaciones de carga superficial que el pH provoca en las partículas no recubiertas, no aparecen en presencia de la capa de polímero. La movilidad permanece negativa (positiva) para todo el intervalo de pH, en el caso de los sistemas hematites/PSS (PDADMAC). Ambos polímeros son polielectrolitos fuertes (Cohen Stuart y cols., 2005), es decir, tiene sus grupos disociables cargados a lo largo de la cadena, cualquiera que sea el pH. La ligera tendencia hacia valores más negativos de movilidad que se observa para las partículas recubiertas al aumentar el pH (Fig. 7.17) será manifestación de la variación de carga del núcleo de hematites. Sin embargo, es la carga del polímero la que ejerce un mayor efecto en la movilidad. Esto se puede observar en la Fig. 7.18 donde se representa el perfil de velocidad tangencial de una partícula recubierta en tres casos: carga solo en la membrana, núcleo y recubrimiento con igual carga, núcleo y recubrimiento con cargas opuestas.

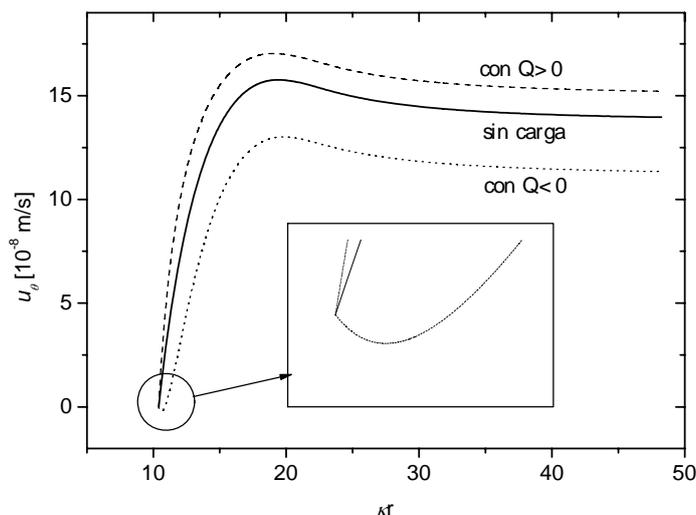


Fig. 7.18: Perfil de velocidad tangencial del líquido alrededor de la partícula. En todos los casos la membrana tiene una carga de 1×10^{-15} C. Línea continua: sin carga sobre el núcleo sólido; línea discontinua: núcleo y recubrimiento con cargas opuestas; línea de puntos: igual carga en la partícula que en la membrana. Otros parámetros: $a = 100$ nm; $d = 200$ nm, $c = 1$ mM y $\lambda a = 1$.

El efecto de la carga en la partícula es disminuir (si es del signo contrario) o aumentar (del mismo signo) el módulo de la velocidad electroforética. Como es de esperar, la doble capa eléctrica que rodea a la partícula se mueve con el campo, arrastrando al líquido en esa dirección. En el caso de que sean del mismo signo, este efecto electroosmótico contribuye positivamente al de las contracciones de la membrana. Por el contrario, para signos distintos, se opone al perfil creado por la carga del polímero. En la Figura se observa que en este caso el líquido se mueve en sentido contrario al inducido por la membrana sólo en una distancia del orden de κ^{-1} siendo la velocidad a distancias mayores controlada de nuevo por la capa de polielectrolito.

Una característica del comportamiento electrocinético de partículas soft, es que la movilidad electroforética no se reduce a cero con el incremento de la concentración iónica, como ocurriría para partículas rígidas (hard). Ohshima [2006] obtuvo una fórmula aproximada para la movilidad electroforética de partículas soft en suspensión diluida, válida si $\kappa a \gg 1$, $\lambda a \gg 1$, $\kappa(d-a) \gg 1$ y $\lambda(d-a) \gg 1$:

$$u_e = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \psi_0 / \kappa_m + \psi_{Don} / \lambda}{\eta (1/\kappa_m + 1/\lambda)} f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{\rho_{pol}}{\eta\lambda^2} \quad (7.42)$$

donde

$$\kappa_m = \kappa \left[1 + \left(\frac{\rho_{pol}}{2zen} \right)^2 \right]^{1/4} \quad (7.43)$$

y

$$f\left(\frac{d}{a}\right) = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{a^3}{2d^3} \right) \quad (7.44)$$

En la expresión (7.42) el primer término tiende a cero con la concentración de electrolito mientras que el segundo permanece constante, lo que explicaría la tendencia a un valor no nulo de la movilidad.

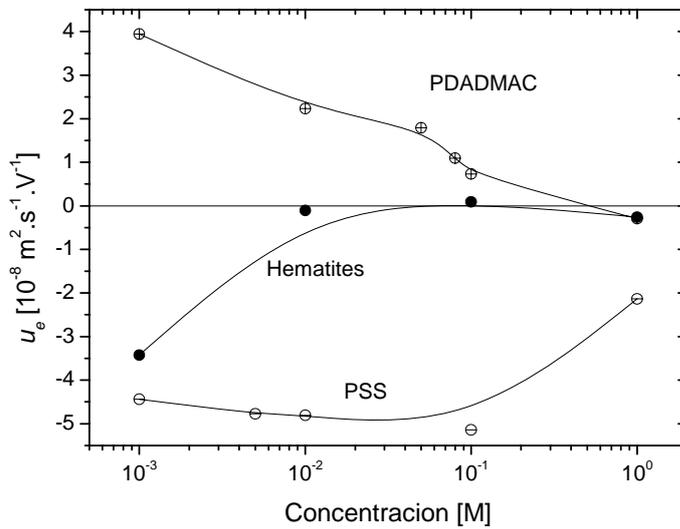


Fig. 7.19: Movilidad electroforética en función de la concentración de NaClO_4 , para partículas de hematites, y de hematites recubierta con PDADMAC y con PSS. pH 6.

Experimentalmente, se observa este comportamiento, como muestran los resultados de la Fig. 7.19. Para el caso de partículas sin recubrir la movilidad tiende drásticamente a cero con el aumento de concentración de electrolito, a diferencia de lo que ocurre para la partícula recubierta. Como lo datos

obtenidos para concentraciones a partir de 0.1 M son dudosos (están fuera de rango del instrumento), usaremos el valor de movilidad a 0.01 M para estimar el término constante de movilidad: para PDADMAC

$$\frac{\rho_{\text{pol}}}{\lambda^2} \cong 2 \times 10^{-11} \text{ C/m} \text{ y para la partícula con PSS } \frac{\rho_{\text{pol}}}{\lambda^2} \cong -4.3 \times 10^{-11} \text{ C/m.}$$

7.5.4 Movilidad dinámica de hematites y hematites recubierta

a) Procedimiento experimental

Con objeto de realizar las determinaciones de permitividad y movilidad dinámica en exactamente las mismas condiciones experimentales, realizamos un montaje que lo hace posible, tal y como se muestra en la Fig. 7.20: la suspensión a estudiar se agita a 200 rpm aproximadamente en un vaso termostatzado, donde se introducen el electrodo de pH y los inyectores de solución o ácido/base.

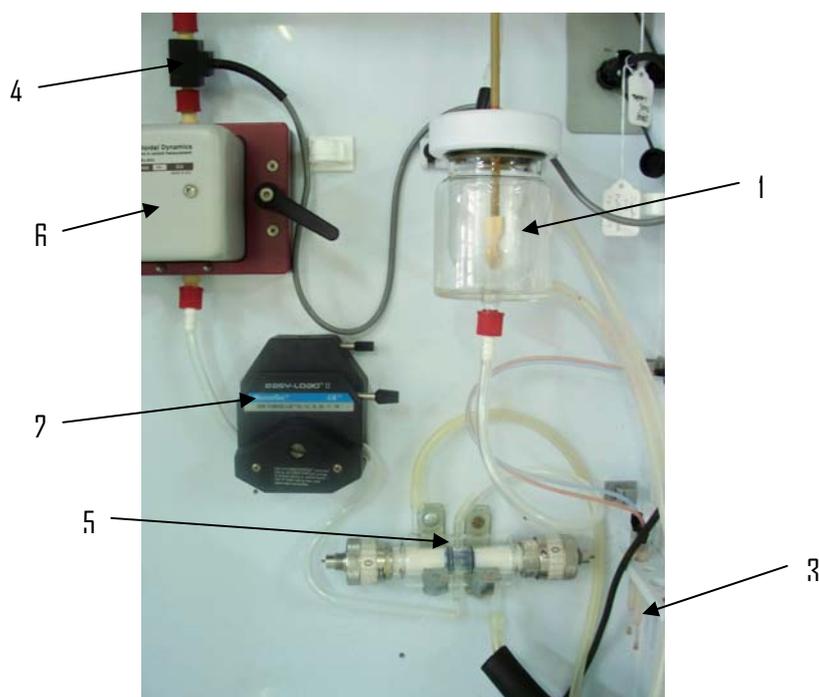


Fig. 7.20 : Montaje del dispositivo experimental usado. 1) Depósito termostatzado; 2) Bomba peristáltica; 3) electrodo de pH; 4) sensor de conductividad; 5) célula de impedancias; 6) célula electroacústica.

A partir de este punto, la suspensión se hace fluir por medio de una bomba peristáltica al interior de la célula de impedancia, también termostatazada y del sensor electroacústico. También se conecta un conductímetro en línea en las mangueras de conexión. Tanto la velocidad de agitación como la de circulación de la bomba son de moderadas a bajas para evitar la presencia de burbujas que afectaría principalmente a la determinación de la permitividad eléctrica.

El procedimiento de medida fue como sigue: se realizó un barrido de pH agregando un volumen de ácido o base, que calcula el mismo software del Acoustosizer, usando microjeringas (dosis mínima: 10 μL). El pH se mide con pHmetro incorporado en el equipo y posteriormente se procede a la medición de la impedancia eléctrica para 4 distancias diferentes entre los electrodos, mientras se realizan de 6 a 8 determinaciones de movilidad a partir de la señal ESA. Al final de cada proceso, se ajusta el pH y se realiza una nueva serie de mediciones.

b) Resultados. Movilidad de hematites

La Fig. 7.21 representa los valores encontrados para la parte real e imaginaria de la movilidad dinámica de la hematites sin recubrir.

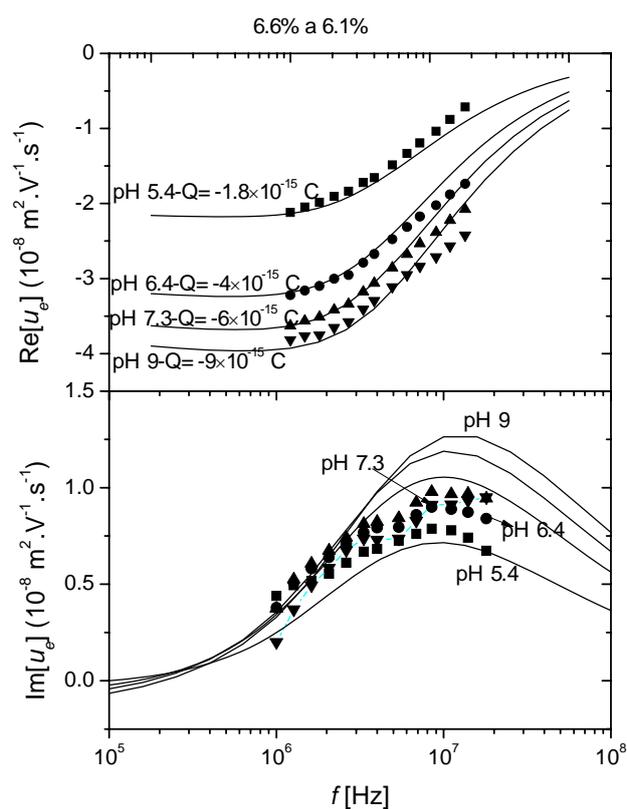


Fig. 7.21: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica de suspensiones de hematites en 1 mM de NaClO_4 , a diferentes valores de pH. La fracción de volumen de partículas varió entre 6.1% y 6.6%.

La movilidad tiene valores negativos en todo el intervalo de pH; es interesante notar, sin embargo, que a medida que nos acercamos al punto isoeléctrico (pH en torno a 5, Fig. 7.17) la frecuencia de relajación inercial, máximo en la parte imaginaria de la movilidad, tiende a disminuir, sugiriendo un aumento progresivo de tamaño medio. Este hecho es coherente con la mayor tendencia a la agregación cerca de pH_{iep} .

Los datos experimentales pueden ajustarse razonablemente bien usando el modelo para partículas rígidas descrito en el Capítulo 3. Para facilitar la comparación con el caso de partículas recubiertas, hemos realizado el ajuste en términos de carga total de la partícula y no de potencial zeta. Ello puede

hacerse en nuestra rutina de integración utilizando la condición de contorno dada por la ec. (7.15). Las líneas continuas en la Fig. 7.21 corresponden a los ajustes teóricos predichos para cada valor de pH. El único parámetro de ajuste usado es la carga de la partícula. Además, como la muestra es polidispersa (Fig. 7.14), el ajuste será más exacto si se considera la distribución de tamaños de las partículas. Al igual que en el Capítulo 6 consideramos que a la movilidad pesada por la probabilidad y el cubo del radio de la partícula.

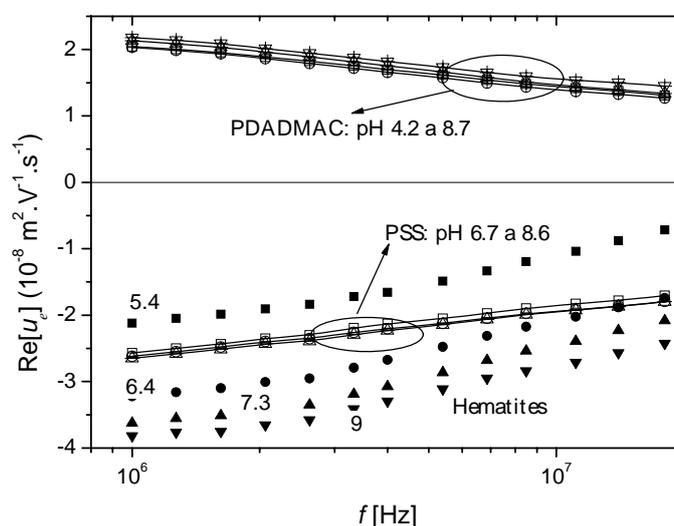
Excepto a pH muy básico, que se deriva en partículas fuertemente cargadas, las predicciones teóricas ajustan muy bien con los valores experimentales, lo que sugiere que nuestro enfoque es correcto, y tiene en cuenta los aspectos esenciales del comportamiento de u_e . En el trabajo que sigue, se considerará este modelo incluyendo polidispersión para analizar las predicciones teóricas y su correspondencia con las determinaciones experimentales. Una ventaja adicional de la técnica electroacústica es que permite obtener la distribución de tamaños de partícula mediante medidas de atenuación acústica; hemos comprobado que dicha determinación de tamaños in situ es muy fiable y facilita considerablemente el ajuste de los datos de movilidad, sin que el tamaño sea un parámetro de ajuste.

c) Movilidad de partículas recubiertas. Efecto del pH

Consideraremos a continuación cómo se comporta la movilidad dinámica de las mismas suspensiones, ahora en presencia de los polielectrolitos. Los datos de partículas desnudas y recubiertas se comparan en la Fig. 7.22. Es destacable el hecho de que la movilidad dinámica de las partículas recubiertas no sufre un cambio importante con el pH. Lo mismo que en el caso estático, podemos interpretar este resultado como la consecuencia de que el valor de la movilidad está principalmente determinado por la carga de la membrana y el coeficiente de arrastre de los iones en la misma. Compárense a este respecto las dependencias de la movilidad dinámica con la carga de la partícula (Fig. 7.8) y del polímero

(Fig. 7.9). Sin embargo, y esto no podríamos concluirlo a priori sin antes no haber examinado los resultados de permitividad eléctrica, también existe la posibilidad de que al cambiar el pH en las partículas recubiertas, la carga en el interior no experimente el mismo cambio que cuando no lo está. Es decir, que la carga sufre un cambio con el pH pero no del mismo modo que cuando la partícula está desnuda. No obstante, en lo que sigue, siempre consideraremos, mientras no se diga lo contrario, que la carga del núcleo coincide con la obtenida a partir de datos sin recubrimiento. En la Fig. 7.20 hacemos la primera suposición: que únicamente cambia la carga del interior de la partícula, manteniéndose constante la del polielectrolito, del mismo modo que para partículas desnudas.

Antes de presentar los ajustes teóricos de las curvas experimentales de movilidad dinámica y permitividad eléctrica, mencionemos unas notas muy importantes sobre este tema. Como ya se ha analizado en el apartado 7.4, la movilidad dinámica cambia con mayor rapidez con Q_p y λa , de tal modo que, a la hora de realizar los ajustes, hay varios pares de valores que se ajustan a los datos experimentales. La dificultad crece porque los valores de movilidad obtenidos del instrumento apenas abarcan dos décadas del espectro. Sin duda, la complementariedad de métodos electrocinéticos será imprescindible para interpretar los datos experimentales.



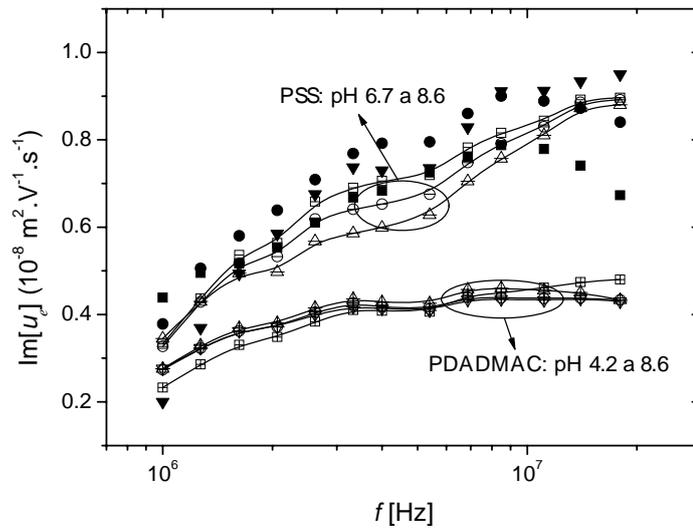


Fig. 7.22: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica de hematitas y de hematitas recubierta de PDADMAC y PSS. Fracciones de volumen de sólidos: 6.1-6.6 % (hematitas); 5.8 % (hematitas-PDADMAC); 6.9 % (PSS). Fuerza iónica: 1 mM NaClO_4 . Los valores de pH se indican en las Figuras.

Por un lado, las mediciones de permitividad arrojaron luz sobre carga de la partícula, tanto de la membrana como de la partícula, dando un margen razonable de valores de Q_p . Sin embargo, con esto seguimos ligados a la suposición original de que la carga en el interior de la partícula, en función del pH, cambia igual que la de la partícula desnuda, que puede no ser cierto. Por ello, se usó otra vía a la solución del problema: la movilidad dinámica a concentraciones muy altas de electrolito de una partícula soft no tiende a cero, sino a un valor constante, que por supuesto es independiente de la carga de la partícula, así que usamos, también, estos datos para obtener el par de valores de los parámetros.

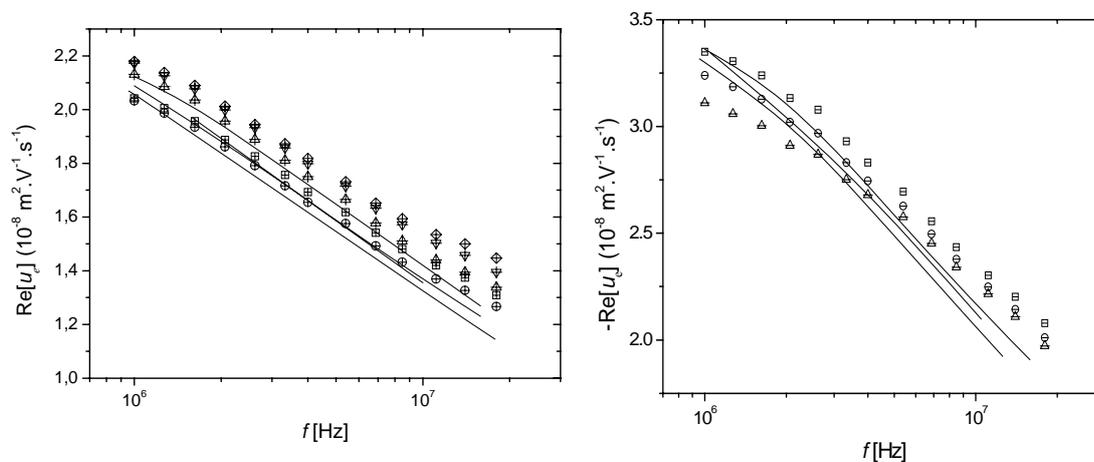


Fig. 7.23: Valores experimentales de la movilidad dinámica de PDADMAC (+) y PSS (-), y resultados del modelo ajustando como parámetro la carga del polímero, $Q_p(\text{PDADMAC})=15 \times 10^{-15} \text{ C}$ y $Q_p(\text{PSS})=-6 \times 10^{-15} \text{ C}$ y el coeficiente de arrastre, λ (PDADMAC) $=8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ y λ (PSS) $=7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

El aspecto de la Fig. 7.23 muestra un buen ajuste de nuestro modelo a los datos experimentales siempre que se tenga en cuenta la distribución de tamaños de las partículas. Como se indica en la Figura, para el sistema de partículas con PDADMAC y PSS, los pares de valores con los que se obtienen predicciones teóricas que se ajustan a la movilidad dinámica en función del pH y de la concentración de electrolito y a la permitividad eléctrica son: $Q_p(\text{PDADMAC})=15 \times 10^{-15} \text{ C}$ y $Q_p(\text{PSS})=-6 \times 10^{-15} \text{ C}$, y los coeficientes de arrastre, λ (PDADMAC) $=8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ y λ (PSS) $=7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Los resultados son bastante razonables si se piensa que la partícula antes de su recubrimiento es negativa por lo que el polielectrolito positivo formará una capa más densa alrededor de la misma que la de los negativos, lo que originará más carga en la membrana.

d) Movilidad de partículas recubiertas. Efecto de la concentración de electrolito

Para los tres sistemas se estudió el efecto sobre la movilidad dinámica de un aumento en la concentración de electrolito. Los resultados se presentan en las Figuras 7.24-7.26 para concentraciones de NaClO_4 de 1 mM hasta 0.1 M.

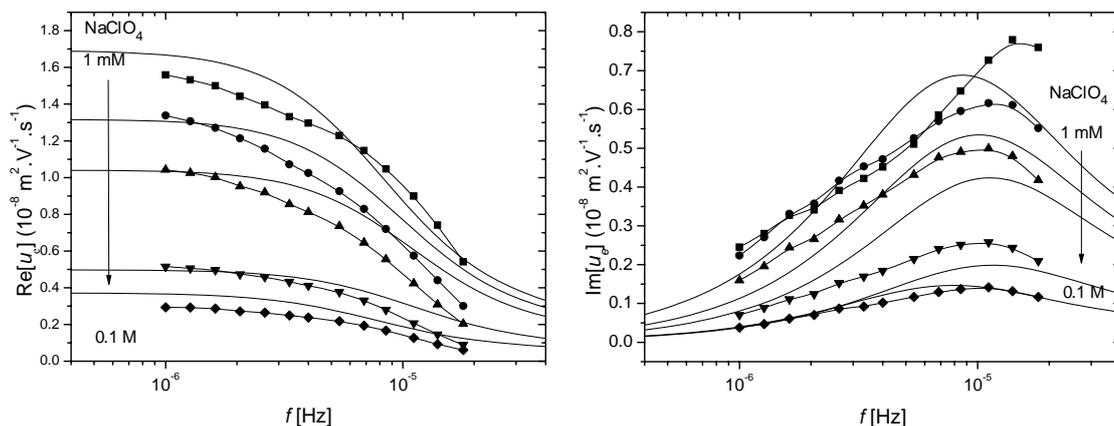


Fig. 7.24: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica (símbolos) de partículas sin recubrimiento a diferentes concentraciones de electrolito (desde 1mM a 0.1mM). Las líneas continuas representan la predicción teórica. Las concentraciones de NaClO_4 (mM) son: 1, 3.25, 10, 50 y 100.

Tanto la teoría como los datos experimentales indican que la movilidad de las partículas de hematites sin recubrir tiende a cero con el incremento de la concentración de electrolito. Sin embargo, las partículas recubiertas no tienden a anularse en las mismas circunstancias, sino que tienden a converger a un valor constante, independiente de la carga de la partícula y por tanto del pH.

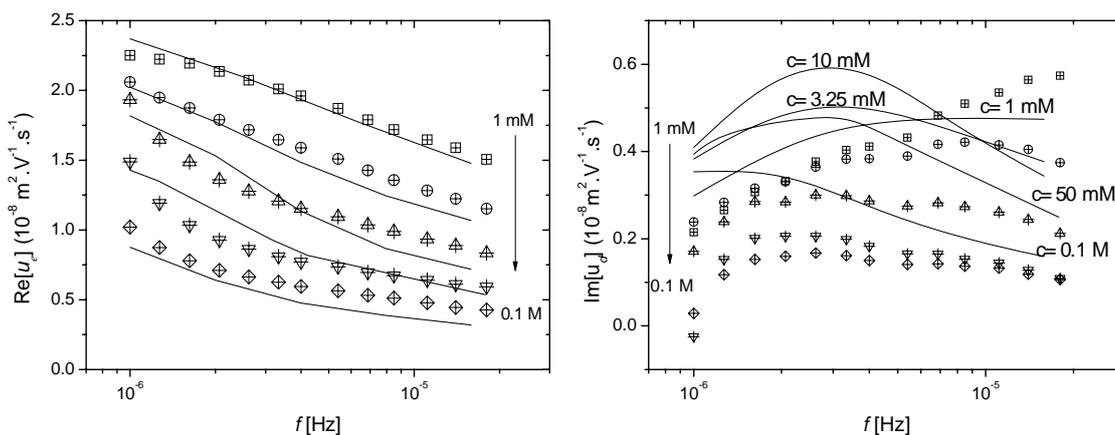


Fig. 7.25: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica (símbolos) de partículas recubiertas con PDADMAC a diferentes concentraciones de electrolito (desde 1 mM a 0.1 mM). Las líneas continuas representan las predicciones teóricas. $Q_p(\text{PDADMAC})=15 \times 10^{-15} \text{ C}$ y $\lambda(\text{PDADMAC})=8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

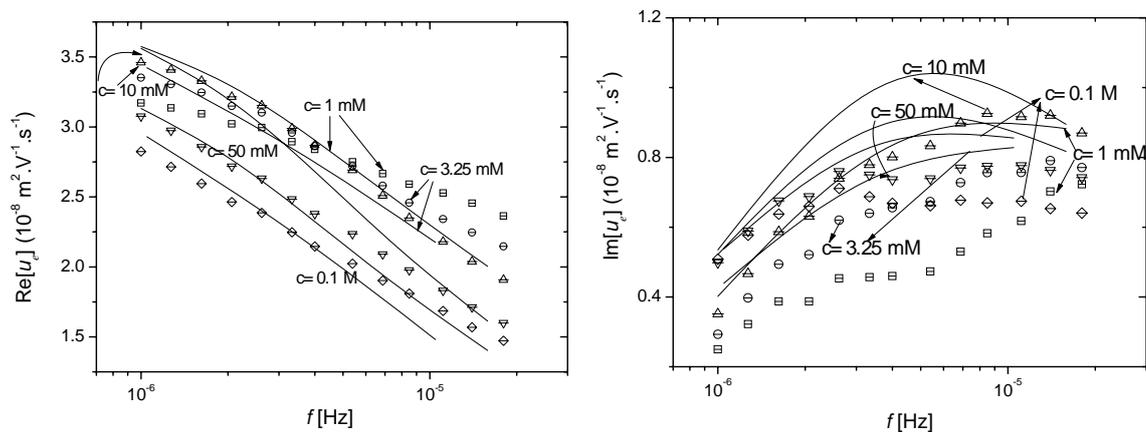


Fig. 7.26: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica (símbolos) de partículas recubiertas con PSS a diferentes concentraciones de electrolito (desde 1 mM a 0.1 mM). Las líneas continuas representan las predicciones teóricas. $Q_p(\text{PSS})=6 \times 10^{-15} \text{ C}$ y $\lambda(\text{PSS})=7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

La movilidad disminuye con la concentración de electrolito pero es simplemente por efecto inercial, es decir justamente vemos la región donde la movilidad de cada suspensión decae con la frecuencia por la inercia. Es curioso como en la Fig. 7.22 se observa que a altas concentraciones las curvas parecen disminuir desde un punto fijo que es el valor de movilidad constante [Ohshima, 2006], Ec. (7.42). En ambos sistemas, la parte imaginaria delata un incremento del tamaño de partícula (por agregación), que ha sido inevitable ignorar (considerarlo como un parámetro de ajuste) a la hora de realizar el ajuste de λ y Q_p .

7.5.5 Relajación dieléctrica en suspensiones de hematites y hematites recubiertas

Como hemos mencionado, el uso de técnicas electrocinéticas complementarias confiere mucha fiabilidad a la caracterización rigurosa de la interfase sólido/disolución y, en particular, a los valores de los parámetros que describen el estado eléctrico de dicha interfase: carga superficial, conductividad superficial, carga de la capa de polímero en su caso, etc. Nos pareció especialmente necesario llevar a cabo ese estudio comparativo en un sistema complejo como el de suspensiones de partículas soft. Además, parecía igualmente importante considerar la dispersión dieléctrica como técnica adicional a la electroacústica, dado que ambas se basan en la aplicación de campos ac, explorando diferentes intervalos de frecuencia, y con gran sensibilidad a la carga de la superficie, y a la forma y tamaño de partícula.

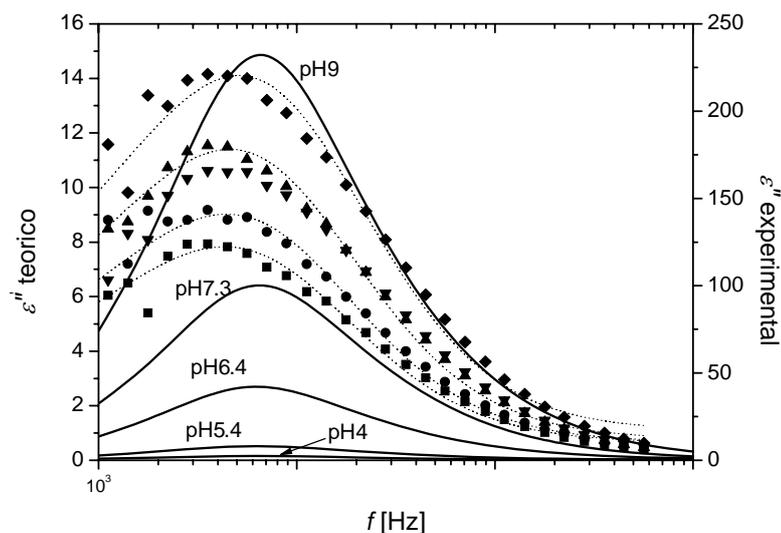
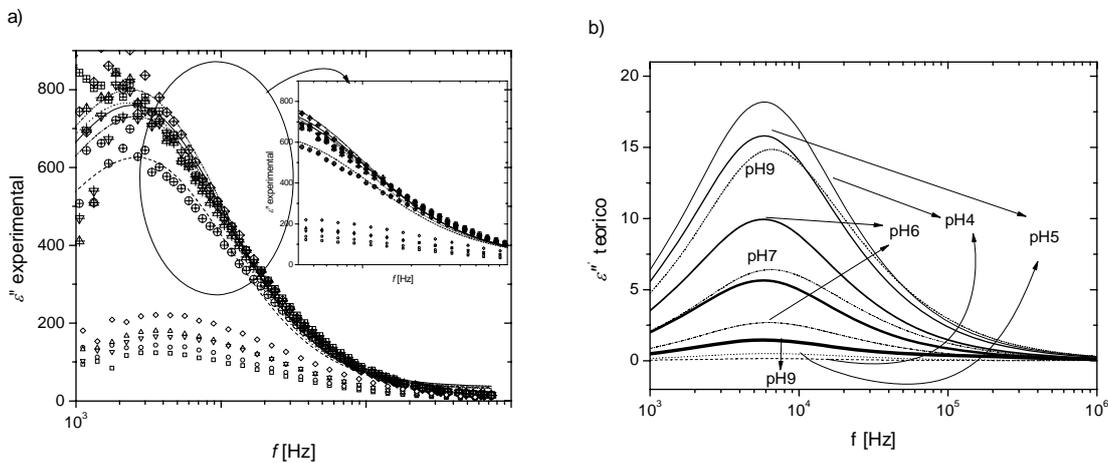


Fig. 7.27: Valores teóricos (líneas continuas, correspondientes al eje de ordenadas de la izquierda) y valores experimentales con sus ajustes (símbolos y líneas discontinuas) de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica de suspensiones de hematites a distintos valores de pH.

La Fig. 7.27 presenta los valores experimentales de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica y los ajustes a la función de Dukhin y Shilov [1993, 2002], a diferentes valores de pH. Aunque las tendencias son similares, los datos experimentales son significativamente más altos que las predicciones teóricas basados en el ajuste de la movilidad dinámica. Esta diferencia es un resultado frecuente, que se ha asociado a la presencia de conductividad en la capa de estancamiento, como se discutió en el Capítulo 6 para el caso de partículas de alúmina. En otros trabajos [Carrique y col., 2002] se ha tratado con detalle este problema, por lo que en este caso nos centraremos en el papel de la capa de recubrimiento en la permitividad, objetivo esencial del capítulo. Las curvas teóricas también se han obtenido aplicando un modelo monodisperso, sin embargo, y tal como se describe en la Ref. [Carrique, 1998], el resultado de la permitividad de una muestra polidispersa es aproximadamente igual a una monodispersa que tuviera un tamaño igual al promedio en volumen de las distribuciones. En tal caso, el radio promedio usado fue de 355 nm. Para las partículas recubiertas también usamos este tamaño para el radio de la partícula además del valor del espesor de la membrana.

Las Figs. 7.28 y 7.29 muestran los valores experimentales de la parte imaginaria de la permitividad para partículas recubiertas con PDADMAC y PSS respectivamente. Se representan, además, los valores experimentales, a su correspondiente pH, de las hematites sin recubrir. Con objeto de cuantificar el efecto del recubrimiento sobre la permitividad, en las Figs. 7.30 y 7.31 se han representado el incremento dieléctrico de $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ y la frecuencia de relajación, respectivamente, para todos los casos investigados.

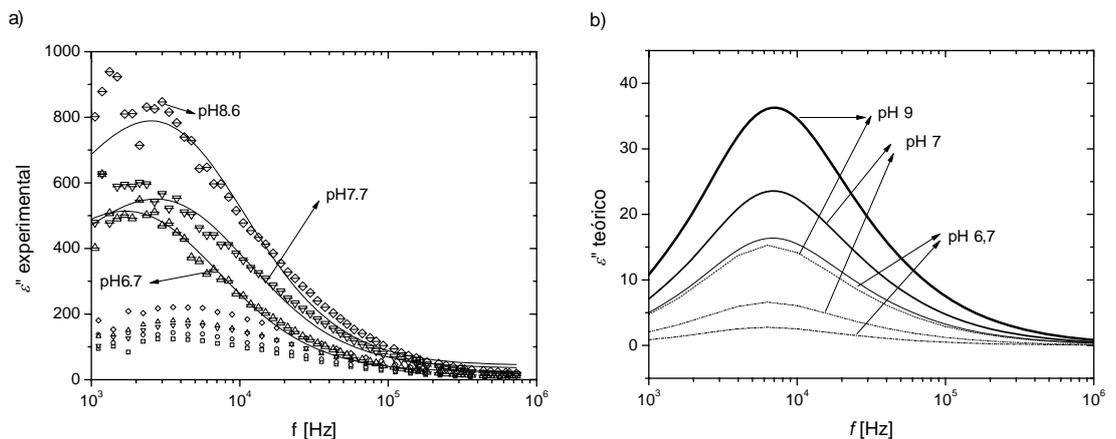
Fig. 7.28: a) Valores experimentales (símbolos +) y ajustes (líneas discontinuas) de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica relativa de suspensiones de partículas recubiertas con PDADMAC a distintos pH. Los símbolos vacíos corresponden



a las partículas de hematites sin recubrir a aproximadamente el mismo pH. b): Predicciones del modelo para partículas de hematites + PDADMAC (líneas continuas). Los parámetros de ajuste son la carga en la membrana, Q_p (PDADMAC) = 15×10^{-15} C y λ (PDADMAC) = 8×10^7 m⁻¹. Para cada pH, también se representa en líneas discontinuas la predicción para la partícula sin recubrir.

Los resultados más relevantes son:

- 1) Como se puede apreciar mejor en las figuras 7.30 y 7.31, el incremento de permitividad de las partículas recubiertas es mayor que el de las partículas desnudas, tanto para el polielectrolito positivo como el negativo.
- 2) La frecuencia de relajación, contrariamente a las predicciones teóricas, disminuye a casi la mitad. Esto ocurre porque la frecuencia de relajación de la dispersión alfa es muy sensible al tamaño de la partícula, de hecho va con a^2 , lo que implicaría un tamaño de partícula $\sqrt{2}$ veces



mayor. Similar comportamiento se observó para la frecuencia de relajación inercial, que depende igualmente con a^2 , en la parte imaginaria de la movilidad dinámica (Fig. 7.19). Todos los resultados experimentales apuntan a que la partícula ha incrementado su tamaño de forma tal que no es la superposición de una distribución log normal más el espesor de la membrana. Las mediciones de tamaño realizadas usando atenuación electroacústica revelan que corresponde a una distribución log normal desplazada pero con una σ mayor. La causa puede ser que el polímero ha envuelto no solo a partículas individuales sino a agregados de la misma. Es, justamente, este incremento en la polidispersión el que provoca inconvenientes en el análisis de datos: la permitividad es la superposición de muchas curvas de relajación a frecuencias menores de forma tal que se superpone con los efectos de la polarización de electrodo. En este caso el método de la derivada logarítmica pierde efectividad, aunque nos sirve para tener una idea cualitativa de los resultados.

Fig. 7.29: a) Valores experimentales (símbolos -) y ajustes (líneas continuas) de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica relativa de suspensiones de partículas recubiertas con PSS a distintos pH. Los símbolos vacíos corresponden a las partículas de hematites sin recubrir a aproximadamente el mismo pH. b): Predicciones del modelo para partículas de hematites - PSS (líneas continuas). Los parámetros de ajuste son la carga en la membrana, $Q_p(\text{PSS}) = -6 \times 10^{-15} \text{ C}$ y $\lambda(\text{PSS}) = 7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Para cada pH, también se representa en líneas discontinuas la predicción para la partícula sin recubrir.

Para resumir el comportamiento de los datos experimentales de permitividad y de las predicciones teóricas, se representan en las Fig. 7.30 y 7.31 el incremento de permitividad y la frecuencia de relajación en dos ejes, uno correspondiente a los ajustes con la función de relajación de Shilov de los datos experimentales y el otro a los valores teóricos obtenidos a partir de los datos de los datos del problema y de los parámetros de ajuste (Tabla 7.1)

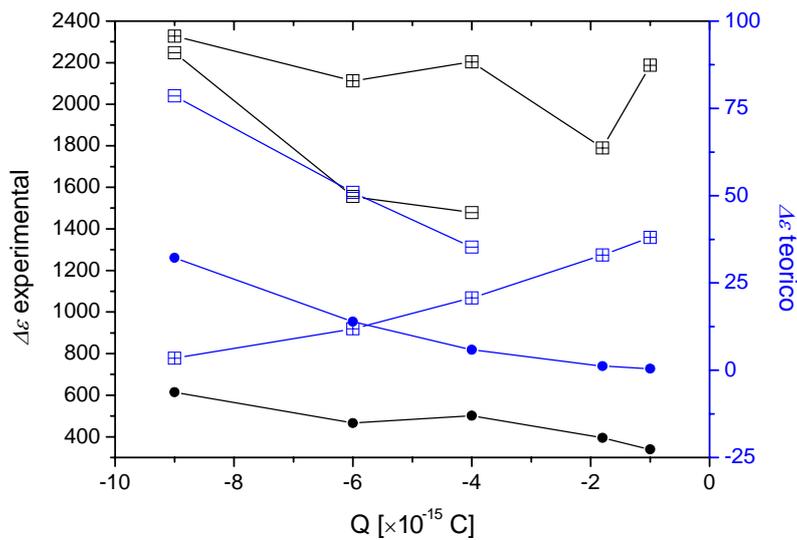


Fig. 7.30: Comparación del incremento de la permitividad ($\epsilon_1 - \epsilon_\infty$) calculado a partir de los datos experimentales (eje izquierda, en negro) y teóricos (eje derecha, en azul) para partícula sin recubrir (símbolo relleno), PDADMAC (+) y PSS (-), como función de la carga de la partícula desnuda a diferentes valores de pH.

La permitividad de la hematites sin recubrir revela un aumento de la amplitud de relajación con la carga, que es el comportamiento esperado y predicho por la teoría, inclusive la presentada en este trabajo. Por lo tanto, son lógicos los resultados teóricos de las partículas recubiertas con PSS, partículas cargadas negativamente que son recubiertas por una membrana negativa, que predicen simplemente un salto en la permitividad para el sistema recubierto, siempre que la fricción en la capa no sea grande (que es el caso). Experimentalmente observamos ese incremento, aunque no es el mismo cambio con la carga (la teoría muestra dos rectas paralelas), posiblemente por lo arriba comentado en el análisis de datos.

En el caso del recubrimiento positivo, la teoría predice una disminución del incremento de permitividad con la carga sobre la partícula ya que es del signo opuesto a la de la membrana (ver Fig. 7.8) Sin embargo, experimentalmente, parece mantenerse constante. Ocurre, como ya mencionamos al discutir los resultados de movilidad, que la carga en el interior de la partícula no cambia como la haría si no estuviera recubierta. Para el recubrimiento de carga de signo opuesto, hay mucha diferencia entre poner un valor de carga de signo opuesto al de la membrana, ya que como vimos en la Fig. 7.8, es fundamental el juego entre contraiones de signos opuestos que rodea a la partícula.

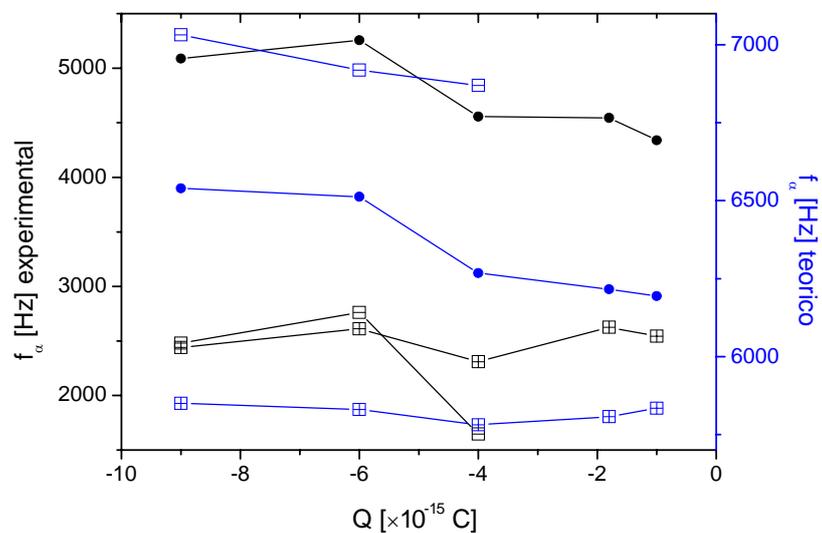


Fig. 7.31: Como la Fig. 7.30, para la frecuencia de relajación.

Se puede resumir como sigue:

- Tanto teórica como experimentalmente, se encuentra bajo los parámetros adecuados de fricción, que el recubrimiento da lugar a un mayor incremento dieléctrico: la permitividad de las suspensiones crece al recubrir.
- Cuando el recubrimiento es negativo (PSS), el aumento de la carga se traduce en un mayor incremento dieléctrico: también en este caso hay acuerdo cualitativo teoría y experimento.
- Por el contrario cuando el recubrimiento es positivo, tal aumento no se da: teóricamente, la carga del recubrimiento domina en el juego de fuerzas, tal que un aumento de $|Q_{pol}|$ implica una reducción de carga neta y por tanto de $\Delta\epsilon$. Experimentalmente, no se observa variación, lo cual sugiere que los cambios de la carga del núcleo no se corresponden con los que se tendrían para partícula no recubierta.
- En cuanto a la frecuencia de relajación, la Fig 7.31 predice ante todo que las diferencias teoría – experimento son poco importantes y que la frecuencia experimental es inferior a la predicha por nuestro modelo. Esta diferencia se puede explicar sin más que considerar cierto grado de agregación (y, por tanto, tendencia a un tamaño medio en volumen mayor) que no se puede contemplar en la teoría sin usar el tamaño como parámetro de ajuste.

Tabla 7.1: Datos experimentales de partículas de hematites recubiertas y sin recubrir.

	Hematites sin recubrir	Hematites + PDADMAC	Hematites + PSS
Diámetro de la partícula y espesor de la membrana (DLS)	253 nm $\sigma = 0.33$	82 nm	33 nm
Diámetro de la partícula y espesor de la membrana (Atenuación)	220 nm $\sigma = 0.65$	120 nm	50 nm
Carga membrana		$15 \times 10^{-15} \text{ C}$	$-6 \times 10^{-15} \text{ C}$
Coefficiente de fricción		$8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$	$7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
$\frac{\rho_{pol}}{\lambda^2}$ según electroforesis		$2 \times 10^{-11} \text{ C/m}$	$-4.3 \times 10^{-11} \text{ C/m}$
$\frac{\rho_{pol}}{\lambda^2}$ según técnicas AC		$2.7 \times 10^{-11} \text{ C/m}$	$-4.2 \times 10^{-11} \text{ C/m}$

7.6 Referencias

F. Carrique, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **206** (1998) 569.

F. Carrique, F. J. Arroyo, A. V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **252** (2002) 126.

M Cohen Stuart, R. de Vries, H. Lyklema, Cap 2: Polyelectrolytes, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol 5: Soft Colloids, J. Lyklema, 2005

S.S. Dukhin, *Adv. Colloid Inteface Sci.* **44** (1993) 1.

S.S. Dukhin, V.N: Shilov, Cap 2: Nonequilibrium Electric Surface Phenomena and Extended Electrokinetic Characteization of Particles; *Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis*, Editado por A.V. Delgado, Marcel Deker, 2002.

M.L. Jiménez Olivares, Tesis doctoral: propiedades dieléctricas de suspensiones coloidales. Efecto de la geometría de la partícula, Granada, 2003.

L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Mecánica de Fluidos*, Ed Reverté, 1986.

J. J. Liétor-Santos, A. Fernández-Nieves, M. Marquez; *Physical Review E*, **71** (2005) 42401-1

Lopez-Garcia, C. Grosse, J. Horno, *J. Colloid Interface Sci.*, **265** (2003) 341.

Lopez-Garcia, C. Grosse, J. Horno, *J. Colloid Interface Sci.*, **301** (2006) 651.

K. Makino, Cap 25: Electrophoresis of Polymer-coated Particles; *Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis*, Editado por A.V. Delgado, Marcel Deker, 2002.

E. Matijevic, P. Scheiner, *J. Colloid Interface Sci.*, **63** (1978) 509.

H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, **233** (2001) 142.

H. Ohshima, *Theory of colloid and Interfacial Electric Phenomena*, Ed. Elsevier, (2006)

J.L. Viota, J. de Vicente, M.M. Ramos-Tejada, J.D.G. Duran; *Rheologica Acta*, **43** (2004) 645.

Capítulo 8.

Conclusiones

Resumimos a continuación las principales conclusiones que se pueden extraer del trabajo expuesto, en el que hemos abordado el problema de la electrocinética de suspensiones concentradas en campos AC. El enfoque ha seguido tres líneas independientes pero complementarias entre sí: teoría, cálculo numérico y experimento.

Avances teóricos

Se ha llevado a cabo una revisión de los conceptos fundamentales que deben tenerse en cuenta en el estudio de sistemas dispersos concentrados:

- La movilidad electroforética ac de las partículas experimenta cambios con la frecuencia asociados con las relajaciones del coeficiente dipolar que sufre ese sistema en el dominio de la frecuencia. Además, a muy altas frecuencias (en el rango de los MHz) la inercia de la partícula provoca que su movimiento se desfase con el campo y que el módulo de su movilidad decrezca hasta anularse si la frecuencia es suficientemente alta.
- La movilidad disminuye con el aumento de la cantidad de sólido presente y la frecuencia característica inercial aumenta con la fracción de volumen. Estos hechos ponen de manifiesto la necesidad de considerar las interacciones eléctricas e hidrodinámicas entre las partículas.
- Con el fin de profundizar en la física de tales interacciones, se ha elaborado un modelo analítico aproximado para la movilidad de partículas con doble capa delgada a altas frecuencias (por encima de la de dispersión alfa). Este tratamiento teórico demostró que:
 - La suma de los campos de velocidades en la posición de la partícula estudiada tiene un efecto de retardo y lleva de hecho a considerar a la partícula inmersa en un flujo de retorno o "back flow".

- El campo eléctrico local se ve modificado por el campo que crean las partículas vecinas que en este modelo suponemos dipolar. Expresamos el campo local en términos del macroscópico.
 - La movilidad se obtiene a partir del cálculo de la velocidad de la partícula considerando que el promedio del momento se anula.
- Se han revisado las dos líneas teóricas mediante las cuales es posible modelar las interacciones entre partículas en los sistemas concentrados: el modelo de celda en el que se ha puesto especial énfasis, y el modelo semianalítico que tiene en cuenta la interacción entre pares de vecinos. Se han discutido las posibles opciones de condiciones de contorno necesarias para resolver el problema usando el modelo de celda, proponiéndose un nuevo conjunto de condiciones. Los puntos mas destacados de este estudio son:
- El uso de condiciones del tipo Neumann sobre el potencial eléctrico y concentración de iones origina valores de movilidad a bajas frecuencias inferiores a los obtenidos usando condiciones del tipo Dirichlet. La diferencia se acentúa con la carga de la partícula (potencial zeta) y desaparece a altas frecuencias. Para comparar ambas condiciones hay que tener en cuenta que en el primer caso, las variables se definen en función del campo externo, mientras que para el segundo caso, se emplea el campo macroscópico en la definición.
 - En cuanto a las condiciones de contorno hidrodinámicas, hay numerosos enunciados propuestos. Analizamos los resultados derivados de la condición de Kuwabara y la de Mehta y Morse. Esta última subestima el valor de la movilidad en todos los casos y concluimos que no es correcto su uso porque no tiende al valor predicho por la teoría para suspensiones muy diluidas, bien establecida en la Electrocinética clásica.
 - En nuestro trabajo se ha elaborado un conjunto de condiciones derivadas de un criterio único: obtener cada una de las condiciones, tanto hidrodinámicas como eléctricas, a partir del promedio de las magnitudes que intervienen en el problema.

- Hemos comparado los resultados usando nuestras condiciones con los de otros trabajos, confirmando la validez de la opción escogida..

Resolución numérica

Las ecuaciones que gobiernan el sistema son un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas de segundo orden, que no tienen solución analítica exacta. Hemos desarrollado un programa de cálculo numérico original bajo el entorno Matlab v. 7.0, basado en la rutina interna BVP4C, que resuelve el sistema de ecuaciones para cualquiera de las magnitudes de interés del sistema (potencial eléctrico, velocidad del fluido y concentración iónica), para cualquier frecuencia, fracción de volumen de partículas, fuerza iónica, tamaño y potencial zeta de partículas esférica. El programa de cálculo se ha extendido a casos en los que el sistema no es monodisperso y la distribución de tamaño de las partículas obedece a una función de probabilidades log-normal.

Avances experimentales

Obtuvimos datos experimentales de diferentes tipos de suspensiones coloidales usando las dos técnicas electrocinéticas apropiadas para sistemas concentrados: determinación de la movilidad dinámica a partir de mediciones de señal ESA y de la permitividad eléctrica, a partir de mediciones de impedancia. Los resultados mas sobresalientes son:

- Se ha estudiado la movilidad dinámica de suspensiones de partículas esféricas y monodispersas de sílice monodispersa, sintetizadas por nosotros con dos tamaños diferentes. En esta parte de la investigación evaluamos el efecto de la fracción de volumen y la fuerza iónica de la disolución soporte. De los datos experimentales observamos que:

- El comportamiento de la movilidad de la sílice confirma las predicciones teóricas, observándose, en condiciones apropiadas: el incremento de la parte real a bajas frecuencias en la región de Maxwell-Wagner y la fuerte caída inercial; la disminución de la movilidad dinámica con la fracción de volumen; la reducción de la frecuencia característica inercial cuando se incrementa el tamaño de la partícula..
 - Comparando estos resultados con las predicciones del modelo de celda y con las del modelo semianalítico, concluimos que ambos ajustan razonablemente con el potencial zeta como único parámetro. Los valores de ajuste del potencial zeta, ligeramente inferiores para el modelo semianalítico, prácticamente no cambian con la fracción de volumen y sí lo hacen, disminuyendo, con la fuerza iónica del medio. Para los sistemas estudiados, los resultados del modelo de celda parecen ajustar mejor los datos experimentales.
- Se ha investigado también el comportamiento de la movilidad dinámica de suspensiones de alúmina de dos tamaños, cuya característica principal, que las hace diferentes de la sílice estudiada, es que se trata de sistemas polidispersos. Los resultados principales fueron:
- Para uno de los sistemas realizamos un estudio similar al de la sílice, llegando a conclusiones similares.
 - Este sistema nos permitió demostrar que es posible ajustar las curvas experimentales de movilidad dinámica con el modelo de celda aplicado a sistemas polidispersos para el mismo potencial zeta independiente de ϕ . Esto no es posible si se intenta usar un modelo de suspensiones monodispersas, aunque sea cambiando artificialmente el parámetro de ajuste para cada fracción de volumen.
 - El comportamiento de la parte imaginaria de la movilidad, a altas fracciones de volumen y, especialmente, a concentraciones de electrolito elevadas, delata la presencia de agregados en la muestra. El modelo polidisperso ofrece la interesante posibilidad de confirmar ese comportamiento; si los agregados tienen el tamaño

obtenido mediante medida de la atenuación de la señal sonora, podemos reproducir el comportamiento de la movilidad en, suponiendo una determinada proporción de agregados.

- Para una concentración de iones determinada, se han aplicado las dos técnicas electrocinéticas aptas para sistemas concentrados: la relajación dieléctrica y la electroacústica sobre las mismas muestras. Estudiamos principalmente el comportamiento con la fracción de volumen. El modelo de celda puede reproducir las principales características de la movilidad dinámica y de la permitividad eléctrica. En este último caso, hemos demostrado que la frecuencia de relajación alfa aumenta con el contenido de sólido y el valor de permitividad a frecuencia nula aumenta con la fracción de volumen hasta un valor determinado, a partir del cual disminuye.

Aplicación a sistemas de partículas deformables

Aplicamos el modelo de celda a sistemas concentrados de partículas deformables (soft particles: constituidas por un núcleo rígido y una capa de polielectrolito) reformulando el sistema de ecuaciones. Para estas partículas se definen dos regiones, la que ocupa el polímero y la que se encuentra entre el polímero y la celda. Solo en la primera región se modifican las ecuaciones de Poisson y de Navier Stokes con respecto a las de la partícula rígida. Además se deben establecer las condiciones de contorno en la interfase polímero-disolución.

Uno de los resultados más destacados de estos sistemas es que la movilidad de las partículas recubiertas es mucho mayor que la de partículas rígidas con igual carga distribuida en la membrana, a pesar de que el potencial Donnan es mucho menor que el potencial zeta. También ocurre algo similar para la permitividad: la amplitud de la relajación alfa aumenta para partículas recubiertas.

Hemos determinado la movilidad dinámica y la permitividad eléctrica en función de la frecuencia para diferentes valores de fracción de volumen y coeficiente de fricción de la membrana. En el primer caso la fricción de la membrana es un parámetro dominante frente a la cantidad de sólido (a mayor fricción menor movilidad), y justo al contrario ocurre en el caso de la permitividad eléctrica.

Se ha aplicado el modelo de celda descrito anteriormente a un conjunto de datos experimentales de permitividad eléctrica y movilidad dinámica: partículas de hematites desnudas y recubiertas con dos tipos diferentes de polielectrolito: PDADMAC y PSS (grupos cargados positivos y negativos, repectivamente) a diferentes pH y concentración de electrolito. Las principales conclusiones de este conjunto de experiencias son:

- La movilidad de las partículas recubiertas es independiente del pH (el polielectrolito es fuerte) y tiende a un valor no nulo con el aumento de la concentración de electrolito (comportamiento típico de los sistemas deformables).
- El efecto de la fricción de la membrana, por un lado, y de la polidispersión de la muestra, por otro, no permiten obtener valores muy elevados de movilidad dinámica.
- La amplitud de relajación es mayor para las partículas recubiertas que para las desnudas. Las variaciones de frecuencia de relajación podrían ser debidas al recubrimiento o a la presencia de fenómenos de agregación del sistema.

**Electrokinetic properties of
concentrated colloidal
suspensions.
English Summary**

1. Introduction. Aims of this work

Roughly 200 years ago, F.F. Reuss carried out a seminal experiment in Moscow: he placed a pair of cylinders filled with water in a piece of moist clay, he applied a continuous potential difference to them using two electrodes connected to a rudimentary battery, and observed the migration of the water from one cylinder to the other and of clay particles in the opposite direction. This was the discovery of both electro-osmosis and electrophoresis, and the starting point of the branch of science that is now known as Electrokinetics.

This and later investigations demonstrated that electrokinetic phenomena were almost universally occurring as a manifestation of the existence of electrical charges at the solid/liquid interface. These, in turn, controlled many properties of the suspensions of these particles in polar liquids, notably, their stability or rheological behaviour.

Our present knowledge of the physics and chemistry underlying these phenomena is very wide, although many aspects can be mentioned where progress is still possible. In this Thesis, we will focus on one of them where the contributions are comparatively more scarce: this is the investigation of concentrated colloidal systems, where hydrodynamic and electrical interactions between particles are essential.

The study is based on the techniques most frequently used when dealing with concentrated suspensions [Delgado, 2002]:

- Dynamic electrophoretic mobility by electroacoustic techniques.
- Electric permittivity of suspensions.

In these fields, we intend to contribute in the following aspects:

1. Revision of the main underlying concepts
2. Elaboration of a model of the dynamic mobility of concentrated suspensions

3. Discussion of the existing approaches to the study of such systems, particularly the cell models
4. Application to the evaluation of the permittivity of suspensions
5. Experimental data on both monodisperse and polydisperse systems
6. Generalization of the model to account for the existence of a deformable layer on a rigid nucleus, the so-called soft particles.

Considering these aims, the Thesis has been organized as follows. Chapter 2 is dedicated to a revision of the electrical characteristics of the solid/liquid interface, and to a description of the electric double layer (EDL). Chapter 3 contains our elaboration of the model of the dynamic mobility in concentrated suspensions. We present our cell approach, as well as a seminanalytical calculation, more focussed on the physical interpretation of numerical calculations. After a review of the experimental techniques in Chapter 4, the following chapter is devoted to the discussion of results obtained on an ideal system, namely, monodisperse, spherical silica. Chapter 6 describes a more complex system: alumina from commercial origin, and thus polydisperse. This is not a drawback, as it offers us the chance of extending our study to fields close to the actual industrial applications of dynamic mobility measurements. Chapter 7, previous to the Conclusions, includes a rather original study of the dynamic mobility and dielectric relaxation of soft particles, including both a theoretical evaluation based on the cell model and an experimental study (hematite coated by negative PSS and positive PDADMAC).

2. Electric double layer and electrokinetic phenomena

We begin by briefly describing the classical (Gouy-Stern-Grahame) model of the electrical double layer (EDL), as shown in Fig. 1 [Hunter, 1993; Lyklema, 1995]. Recall that for a spherical particle, the number concentration of type i ions depends on their equilibrium concentration far from the particle (n_j^∞) and on the potential distribution as indicated below:

$$n_j(r) = n_j(\infty) \exp\left(-\frac{z_j e \Psi^{(0)}(r)}{kT}\right) \quad (2.1)$$

so that the Poisson-Boltzmann equation describing the potential distribution in the diffuse layer reads:

$$\nabla^2 \Psi^{(0)}(r) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m} \sum_{j=1}^N z_j e n_j(\infty) \exp\left(-\frac{z_j e \Psi^{(0)}(r)}{kT}\right) \quad (2.2)$$

We also stress that there is typically no direct access to the quantities just mentioned and that electrokinetic phenomena and techniques are essential to have a (model-dependent) source of information. The electrical potential of interest is then the zeta or electrokinetic potential, ζ . That is, we adhere to the standard model of electrokinetics, except when soft particles are investigated.

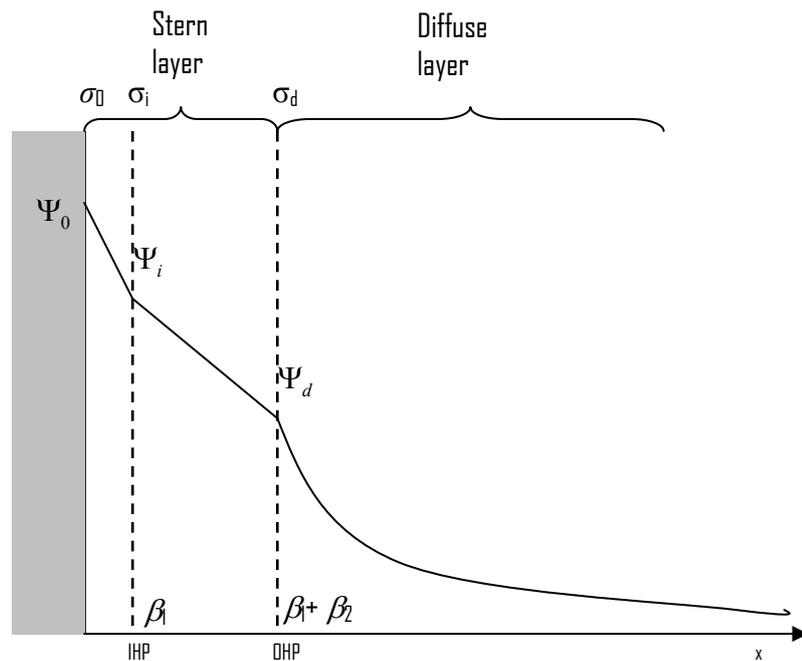


Fig. 1: Equilibrium EDL. Distribution of electrical potential and surface charge density.

The next step is the consideration of the EDL structure in the presence of an applied field. This will provoke a perturbation in the EDL quantities, that, for the case of the potential, can be written:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} \quad (2.3)$$

And it is further be assumed that the perturbation $\Psi^{(1)}$ is be linearly dependent on the applied field \mathbf{E} . This perturbation can be written as the superposition of the potential directly due to the field plus a dipolar term:

$$\Psi^{(1)} = -Er \cos\theta + \frac{Ca^3E}{r^2} \cos\theta \quad (2.4)$$

where C is the dipole coefficient, a is the particle radius and θ is the angle between the field and the position vector \mathbf{r} . The frequency dependence of C turns out to be of fundamental importance in determining the AC electrokinetic behavior of the particles. This is discussed in great detail in the Thesis, and its main features are plotted in Fig. 2.

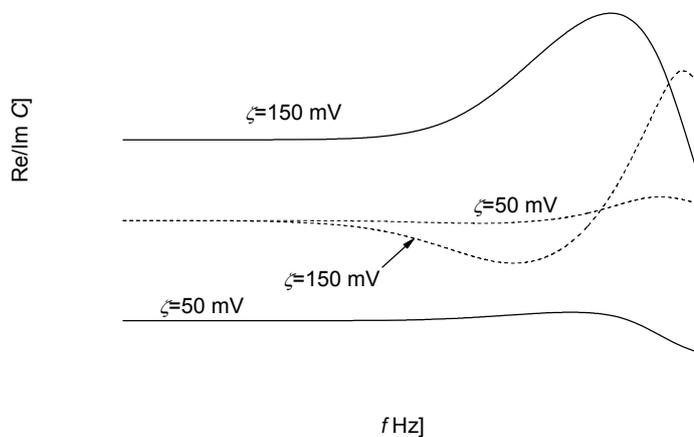


Fig. 2. Frequency dependence of the dipole coefficient of a spherical particles of radius $a = 100$ nm, with the indicated zeta potential, dispersed in a 1mM KCl solution. Relative permittivities: 2 (particle) and 78.5 (medium).

Note that:

- At high frequencies, the value of C is determined by the ratio between the permittivities of the particle (relative permittivity ε_p) and the medium (ε_m) [Shilov et al., 2000]:

$$C = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \quad (2.5)$$

- If the frequency is reduced, there is time for ionic migration to occur, and we have a contribution of the conductivities of the particles (through their surface or EDL conductivity) and the medium:

$$C = \frac{2Du - 1}{2Du + 2} \quad (2.6)$$

where the Dukhin number, Du , is a measure of the relative significance of the surface conductivity,

K^σ , as compared to that of the medium, K_m ($Du = \frac{K^\sigma}{aK_m}$). The appearance of this contribution to

C is called Maxwell-Wagner relaxation, and its characteristic frequency is in the vicinity of 1 MHz.

- At still lower frequencies, a new relaxation is observed, the α -relaxation. This can be associated to the appearance of the concentration polarization phenomenon, illustrated in Fig. 3. This gives rise to a decrease in C , and its origin is in the different transport numbers of counterions and coions in the double layer. As a consequence of such difference, an accumulation of neutral electrolyte takes place on the right side of the particle (for the conditions illustrated) and a depletion on the left one. Both the diffusion associated to this electrolyte concentration gradient and the different double layer thickness on both sides of the particle provoke a decrease in C . Taking into account that the diffusion length of this electrolyte cloud is of the order of the particle size, it is found that the characteristic time of the α -relaxation is:

$$\tau_\alpha \approx \frac{a^2}{2D_{ef}} \quad (2.7)$$

with $D_{\text{ef}} = \frac{2D^+D^-}{D^+ + D^-}$. A rigorous theory of the relaxation processes in AC fields can be found in [Grosse, 2002; DeLacey and White, 1981].

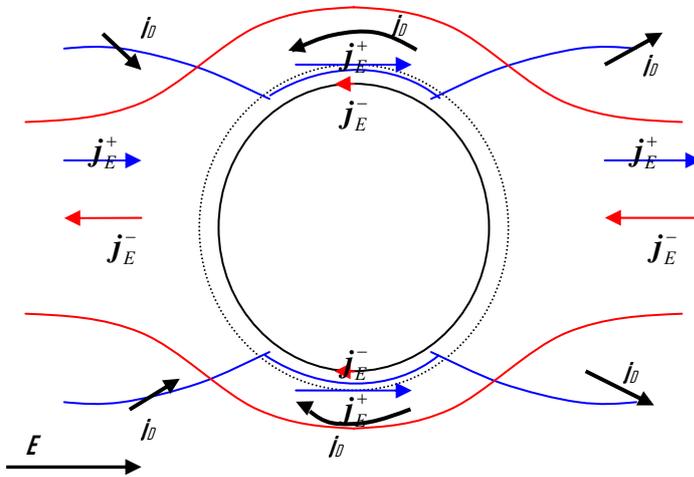


Fig. 3. Scheme of the electromigration and diffusion fluxes in the double layer of a negative particle (the field is applied from left to right).

The theoretical analysis of the electrophoresis and dielectric relaxation of suspensions shows the importance of the dipole coefficient. Suffice it to say that for a particle with an EDL which is thin in comparison to its radius, the electrophoretic mobility u_e depends on the zeta potential as follows [Shilov and col. 2000; Dukhin and Derjaguin, 1974]:

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C) \quad (2.8)$$

This expression remains approximately valid in the case of AC (or dynamic) mobility determinations, except for an inertial term at very high frequencies of the applied field, leading to a decrease in the mobility not associated to C , as shown in Fig. 4.

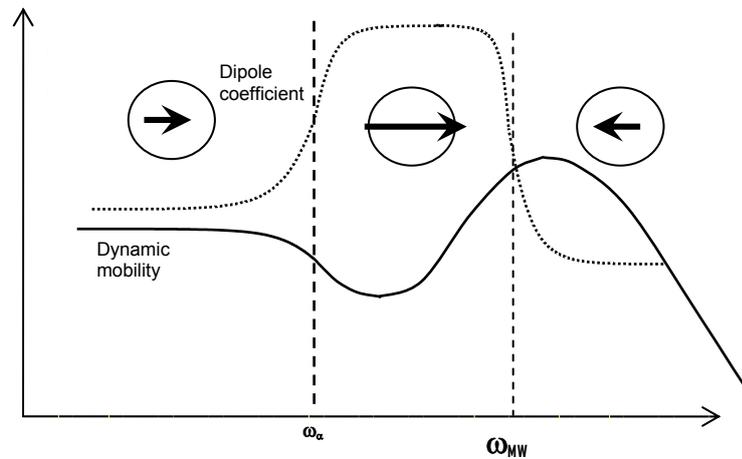


Fig. 4. Schematics of the frequency dependence of the dynamic mobility and the dipole coefficient.

The dynamic or AC electrophoretic mobility in suspensions is deduced from different electroacoustic phenomena, in fact related by Onsager reciprocity relationships, but in particular we used the Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA): this electrokinetic phenomenon involves the generation of an ultrasonic wave upon application of an external electric field in the MHz frequency range. Under the action of the field, the charged particle will oscillate (with a very small amplitude, considering the frequency), while the liquid will move in the opposite direction; if the densities are different, this process will give rise to a net momentum flux, and a pressure gradient. Because of the small compressibility of the fluid, a sound wave is generated, which is finally sensed by a transducer [Hunter, 1998].

The relationship of the dipole coefficient with the dielectric relaxation of the suspension is still more obvious, and in fact it is shown in the Thesis that, both the complex conductivity K^* and the complex permittivity $\varepsilon^* \varepsilon_0$ are strongly dependent on the induced dipole moment, as shown explicitly in the following expressions:

$$\begin{aligned}
K^* &= K_m + i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \\
\varepsilon^* &= \varepsilon' - i\varepsilon'' \\
K^* &= K' + iK'' = K_m^* + \omega\varepsilon''\varepsilon_0 + i\omega\varepsilon'\varepsilon_0 \\
K_m^* &= K_m + i\omega\varepsilon_m\varepsilon_0 \\
K'(\omega) &= K_m'(\omega) + 3\phi K_m(\omega) \left\{ \operatorname{Re}[C^*(\omega)] - \frac{\omega\varepsilon_m(\omega)}{K_m(\omega)} \operatorname{Im}[C^*(\omega)] \right\} \\
\varepsilon(\omega) &= \varepsilon_m(\omega) + 3\phi\varepsilon_m(\omega) \left\{ \operatorname{Re}[C^*(\omega)] + \frac{K_m(\omega)}{\omega\varepsilon_m(\omega)} \operatorname{Im}[C^*(\omega)] \right\}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

where $\phi = \frac{Na^3}{\rho^3}$ is the volume fractions of solids. Fig. 4 shows schematically the overall frequency variation of the relative permittivity of a suspension, with explicit mention to the α and Maxwell-Wagner relaxations.

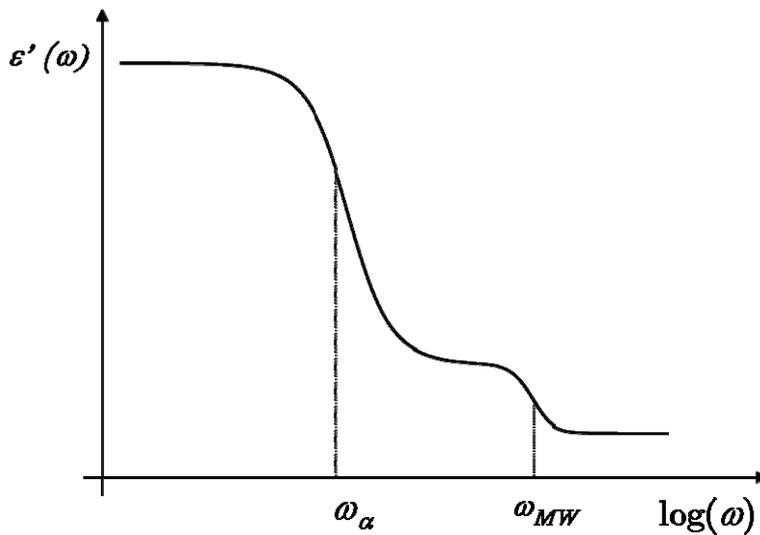


Fig 4 Schematics of the frequency variation of the relative permittivity of a suspension.

3. Experimental

3.1. Materials

Two kinds of solid particles were used in this investigation: spherical silica, synthesized in two sizes, according to the Stöber method [Stober, 1968], and commercial alumina. Figs. 5 and 6 show pictures of the particles and their size distributions.

3.2. Methods

When required, the electrophoretic mobility (DC) in dilute suspensions was determined with a Malvern Zetasizer 2000 (Malvern Instruments, UK). The dynamic mobility was obtained from the ESA effect using a Colloidal Dynamics Acoustosizer II device, photographed in Fig. 7.

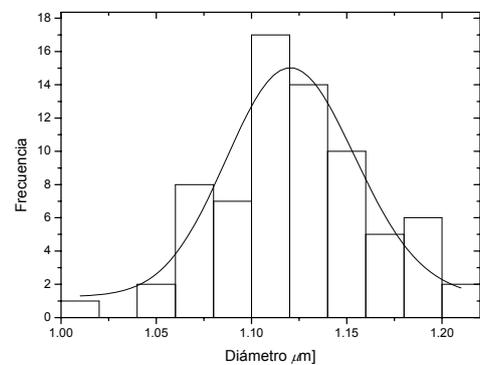
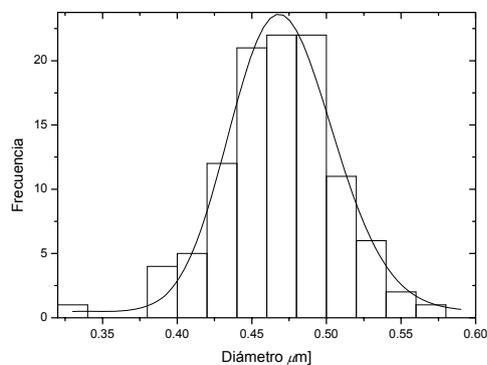
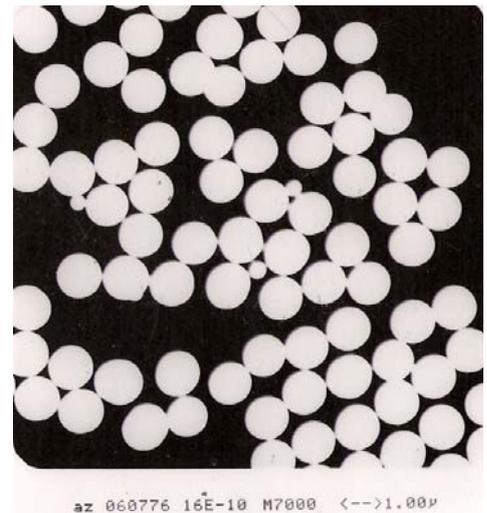
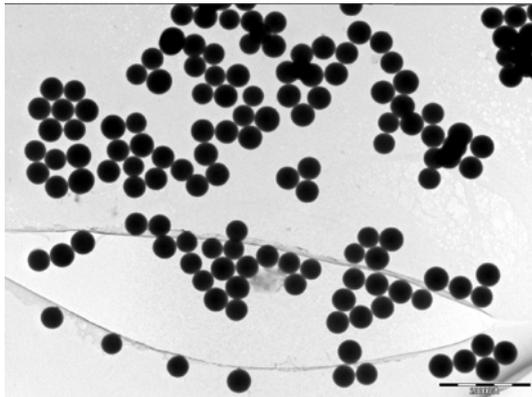


Fig. 5. SEM and TEM pictures and size distributions of the silica particles.

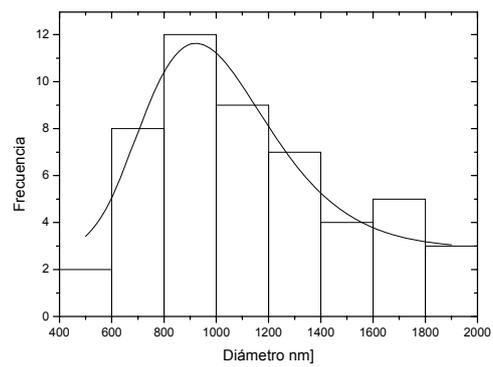
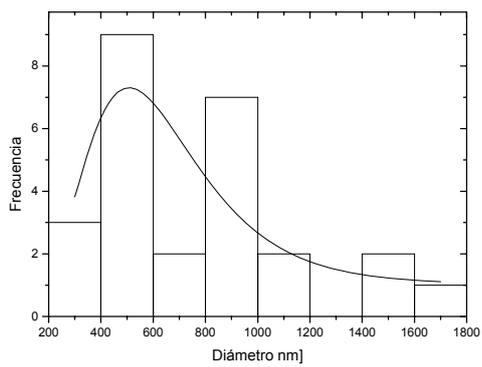
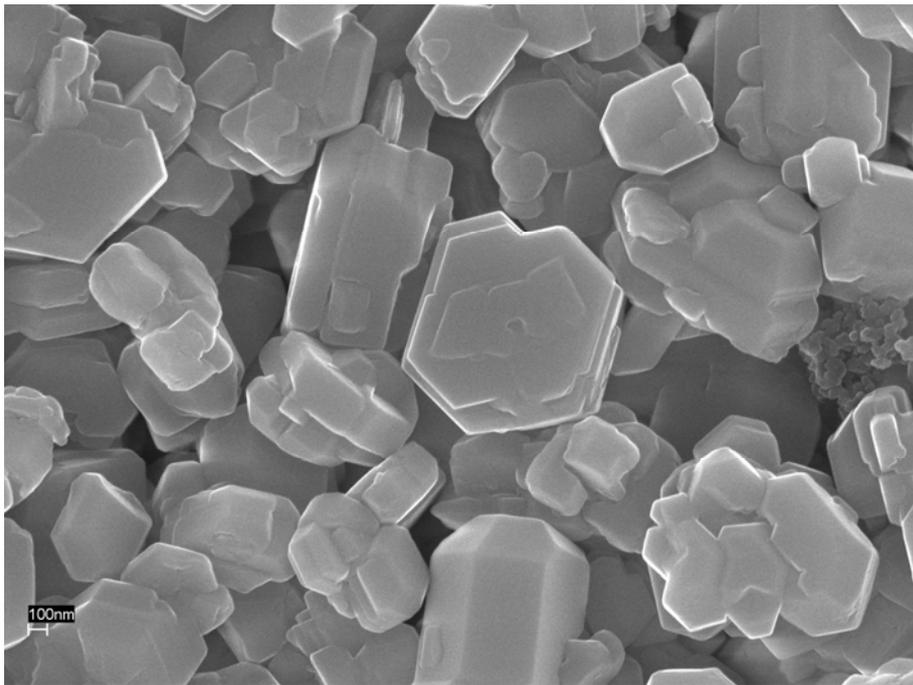


Fig. 6. SEM pictures and size distributions of the alumina particles.

The dielectric dispersion of the suspensions was determined by measuring the complex impedance of the conductivity cell containing the suspensions (Fig. 8) connected to a HP 4284A impedance analyzer. We paid much attention to the minimization of the stray effects associated to the electrode/solution interface, which are typically significant at the frequencies characteristic of the most important (the alpha) relaxation. The method followed in most cases was the so-called logarithmic derivative procedure [Jiménez, 2002]. The cell constant was evaluated for each electrode separation by calibration with a solution of known conductivity.



Fig. 7. A photograph of the Acoustosizer device.

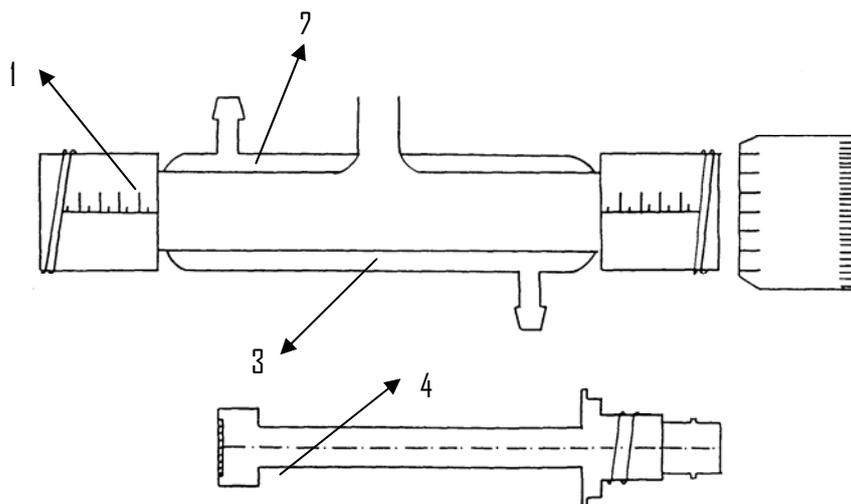


Fig. 8. Drawing of the conductivity cell. 1: Micrometric screw for electrode distance setting; 2: cell body with thermostatisation chamber; 3: sample compartment; 4: electrode.

4. Elaboration of the electrokinetic cell model

We now face the problem of evaluating the dynamic mobility and dielectric relaxation of concentrated suspensions using cell models. Recall that the basic feature of a cell model is that the problem can be reduced to that of a single particle (spherical, with radius a) immersed in a concentric shell of electrolyte solution of external radius b , such that the particle/cell volume ratio is equal to the particle volume fraction, ϕ , throughout the whole suspension:

$$\phi = \frac{a^3}{b^3} \quad (4.1)$$

The presence of neighbour particles is taken into account by proper choice of boundary conditions for the velocity of the liquid, the electrical potential, and the chemical potential of ions on the outer surface of the cell, $r = b$ (Fig. 9).

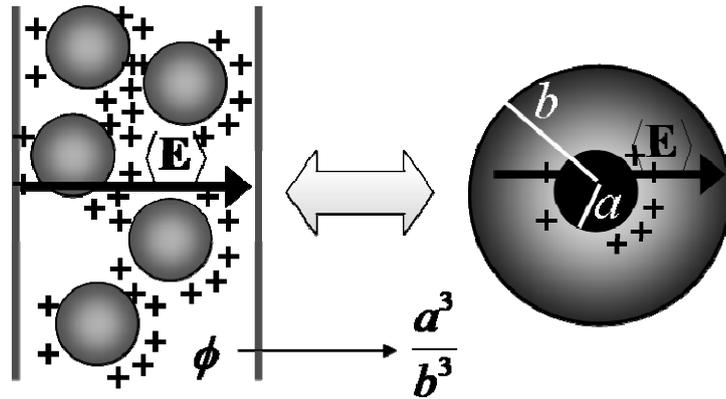


Fig. 9. Schematic representation of the basic cell.

Most of the relevant studies on electrokinetic phenomena in concentrated suspensions, electrophoresis and electrical conductivity in particular, are based on Levine-Neale's boundary conditions. In a recent series of papers [Lee et al. 1999; Carrique et al., 2003; Arroyo et al., 2004], a set of boundary conditions have been checked according to the Shilov-Zharkikh cell model [Shilov et al., 1981] following the suggestion of Dukhin et al. [1999], who described some inconsistencies in the previous Levine-Neale model. Very recently, a generalization of the theories of the electrophoretic mobility and electrical conductivity in concentrated suspensions, valid for arbitrary zeta potential, particle volume fraction, surface conductance (through a DSL model), and double layer thickness (double-layer overlap is allowed), has been developed in our group [Carrique et al., 2002]. Because several contributions (surface charge, ionic strength, hydrodynamic and electrostatic interactions between particles) superimpose in a complex way to yield the overall response, quantitative knowledge of the importance of boundary conditions is of great importance.

In this Thesis, after a revision of the basic equations, and their linearization, we have developed [Ahualli et al., 2006] a set of boundary conditions based on a sort of global physical model of the cell-average

values of the physical quantities that are significant for the problem. These are (the ⁽¹⁾ superscript corresponds to field-induced perturbations):

For the electrical potential:

$$\langle -\nabla \Psi^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \mathbf{E} \rangle \quad (4.2)$$

For the ionic concentrations:

$$\langle \nabla n_j^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (4.3)$$

For the pressure:

$$\langle \nabla P^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (4.4)$$

For the fluid velocity:

$$\langle \mathbf{u}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (4.5)$$

To this series of conditions we must add the equation of motion of the (electrically neutral) cell:

$$\int_{S(r=b)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} dS = -i\omega \left[\frac{4\pi}{3} a^3 \rho_p \mu \langle \mathbf{E} \rangle + \rho_s \int_{V_s} (\mathbf{u}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}) dV \right] \quad (4.6)$$

where $\boldsymbol{\sigma}$ is the electric and hydrodynamic stress tensor, and \mathbf{U} is the particle velocity with respect to the laboratory system. The numerical solution of the linearized equations was carried out by means of a MATLAB routine.

In order to avoid the possible lack of physical understanding of these numerical procedures, we also made an effort in finding a semi-quantitative model that has the virtue of separating the different contributions to the dynamic mobility [Ahualli et al., 2006]. The final expression of the dynamic mobility is:

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta_m} \zeta \frac{(1 - C^*)(1 - \phi)}{(1 - \phi C^*)(1 + \phi \Delta \rho / \rho_m)} G(\omega) \quad (4.7)$$

where $\Delta\rho = \rho_p - \rho_m$ and the function $G(\omega)$ carries information about the particle's inertia.

Fig. 10 shows the general trends of variation of the real and imaginary components of the dynamic mobility in different conditions. It is worth to summarize its main points:

1. The dynamic mobility displays the main features of the dipole coefficient variations, with the addition of the inertial decrease at high frequencies. The characteristic frequency of such decrease is strongly dependent on the particle size. The amplitude of the inertial relaxation is controlled by the zeta potential.
2. Increasing the zeta potential leads to higher mobilities.
3. The mobility increases when the MW relaxation takes place.
4. If the volume fraction of solids is raised, the mobility attains lower values, and the inertial relaxation takes place at higher frequencies.
5. The agreement of our results with previous theoretical models, both numerical and analytical or semianalytical.

5. Comparison with experimental data: spherical silica

We selected suspensions of spherical silica particles as a first experimental system, based on its advantages related to their relatively easy synthesis, monodispersity and size control. In addition, their density ($\rho_p = 2.2 \text{ g/cm}^3$) is different enough from that of water, so as to give a sufficiently high signal-to-noise ratio

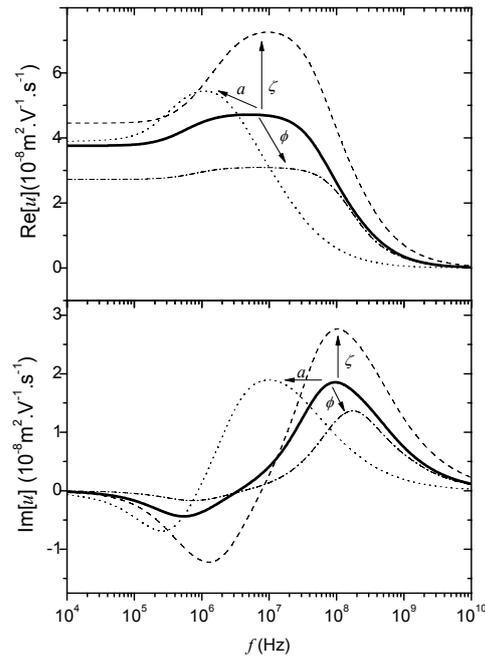


Fig. 10. Real and imaginary components of the dynamic mobility of spherical silica particles ($\epsilon_p=4.5$, $\rho_p=2.2$ g/cm³) in 5×10^{-5} mol/L KCl as a function of the frequency of the applied field, for $\zeta = 100$ mV, $\phi = 2\%$ and $a = 50$ nm (solid lines); $\zeta = 150$ mV, $\phi = 2\%$, $a = 50$ nm (dashed lines); $\zeta = 100$ mV, $\phi = 8\%$, $a = 50$ nm (dash-dotted lines); $\zeta = 100$ mV, $\phi = 2\%$, $a = 200$ nm (dotted lines).

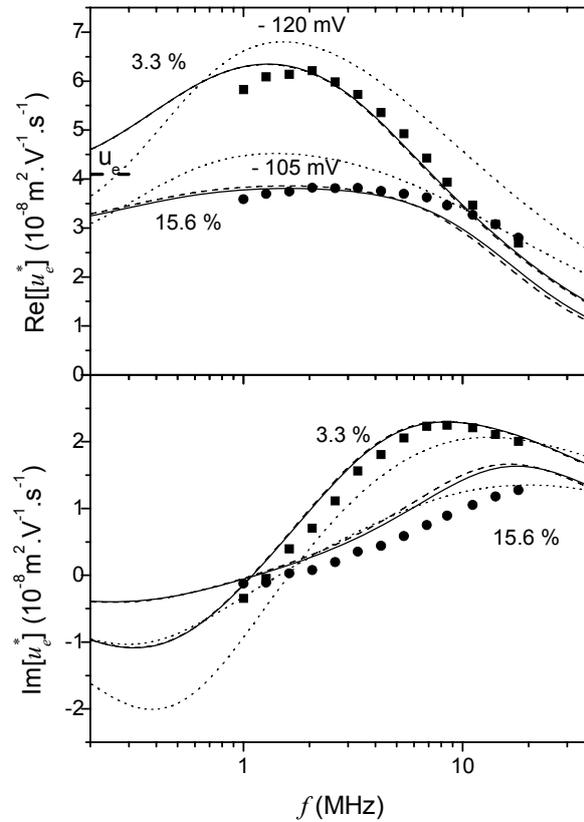


Fig. 11. Real (alter changing sign) and imaginary components of the dynamic mobility (symbols) and theoretical predictions (numerical: solid lines; semianalytical: dotted lines) for silica suspensions (234 nm) of the indicated volume fractions in 5×10^{-5} mol/L KCl solutions.

We measured the dynamic mobility of the two kinds of silica particles with varying volume fractions ($\phi \sim 2.5\text{--}20\%$) for several KCl concentrations. Figs. 11 to 14 correspond to 234 nm silica spheres in suspensions of two volume fractions (around 3 and 10 %) and increasing KCl concentrations. Let us mention that only the zeta potential was used as an adjustable parameter of the numerical calculations, while the size was kept at its TEM value. Even so, a very reasonable agreement between theory and experimental data is reached, and the following points must be stressed:

i) The best-fit zeta potentials are roughly the same for the two volume fractions analyzed in each case.

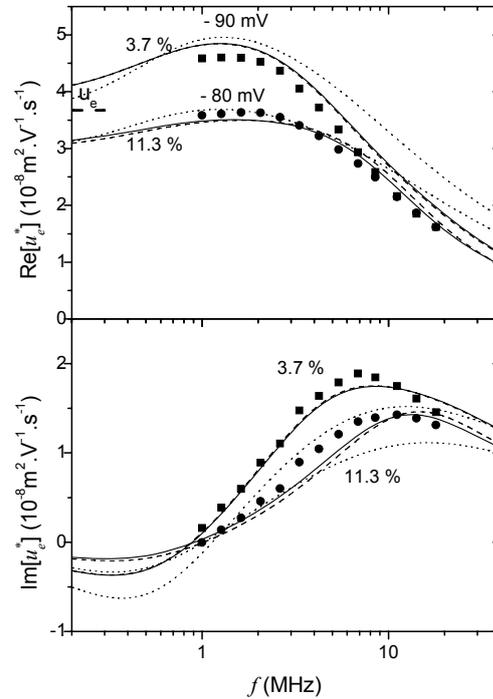


Fig. 12. Same as Fig. 11, but for 1×10^{-4} mol/L KCl.

ii) The zeta potential decreases in absolute value as the ionic strength is increased, with no sign of zeta potential maximum associated to stagnant-layer conductivity. This is a very interesting feature of electroacoustic techniques: the frequency range used appears to be high enough for ionic migration in the inner part of the double layer to be negligible.

iii) Note also how the analysis of $\text{Im}(u_e)$ allows to clearly detect the MW relaxation, as a local minimum in the frequency plot of the imaginary part of the mobility. The model also predicts correctly the increase in the inertia relaxation frequency when the volume fraction is raised.

iv) As a final comment, consider the fact that for the highest ionic strengths (Figs. 13 and 14) the MW relaxation is not observed in either the experimental data or the calculations, because a higher

K_m should lead to a higher frequency. In such conditions the fast inertial decrease dominates and almost fully buries the MW increase. In addition, the relaxation amplitude is less significant the lower the value of $|\zeta|$.

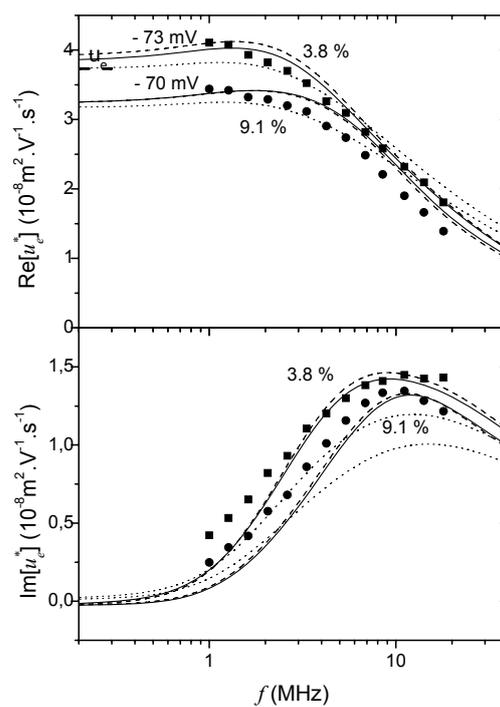


Fig. 13. Same as Fig. 11, but for 3×10^{-4} mol/L KCl.

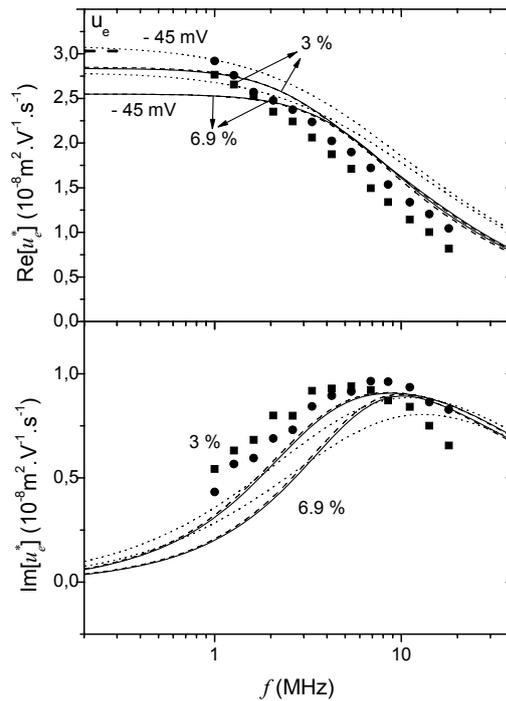


Fig. 14. Same as Fig. 11, but for 1×10^{-3} mol/L KCl.

For the case of silica particles with twice the radius (525 nm, Figs. 15-18), some of the features mentioned above for the smaller silica are also found: the zeta potentials are similar for every pair of sets of data (and in fact are very close to the ζ values found for the 235 nm particles), and decrease equally with ionic strength. Nevertheless, it appears that the larger radius leads to less structured frequency dependences, and the Maxwell-Wagner relaxation is not found for such sizes in the frequency interval considered, and roughly only the inertial decrease is observed, and the $\text{Im}[u_e]$ plots allow to clearly identify its volume fraction-dependent inertial processes. This is because the inertial characteristic frequency, as observed in Fig. 1, is a strongly decreasing function of the particle size, then a larger radius leads to smaller inertial frequency relaxation that hides the MWD increase.

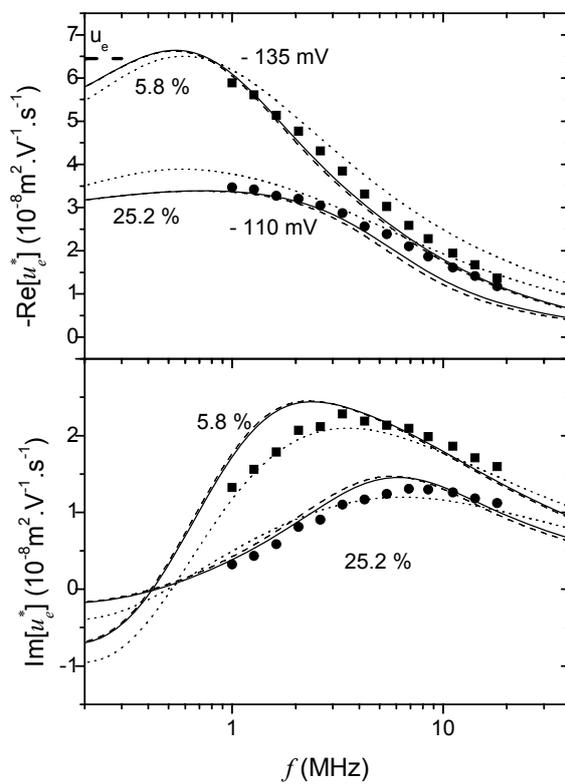


Fig. 15. Real (alter changing sign) and imaginary components of the dynamic mobility (symbols) and theoretical predictions (numerical: solid lines; semianalytical: dotted lines) for silica suspensions (525 nm) of the indicated volume fractions in 5×10^{-5} mol/L KCl solutions.

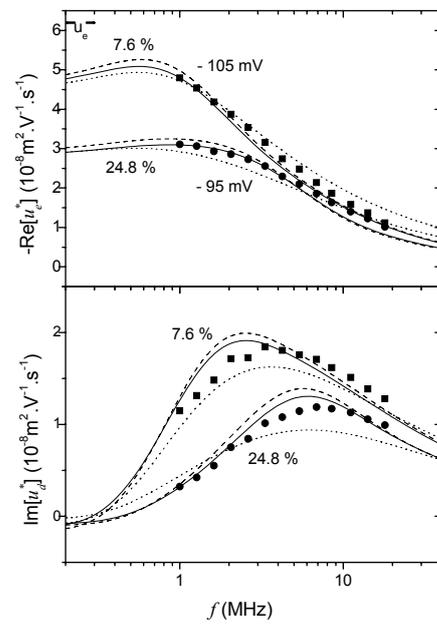


Fig. 16. Same as Fig. 15, but for 1×10^{-4} mol/L KCl.

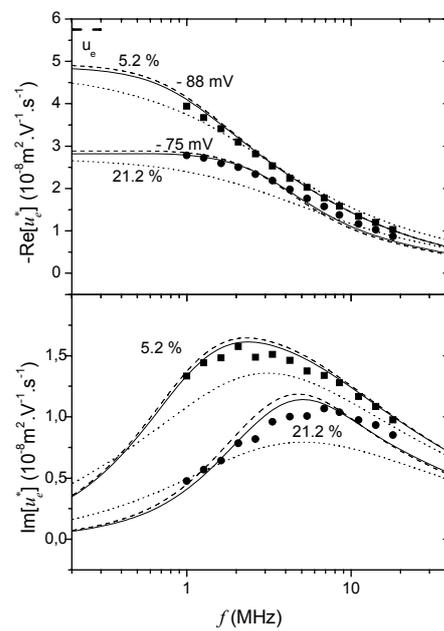


Fig. 17. Same as Fig. 15, but for 3×10^{-4} mol/L KCl.

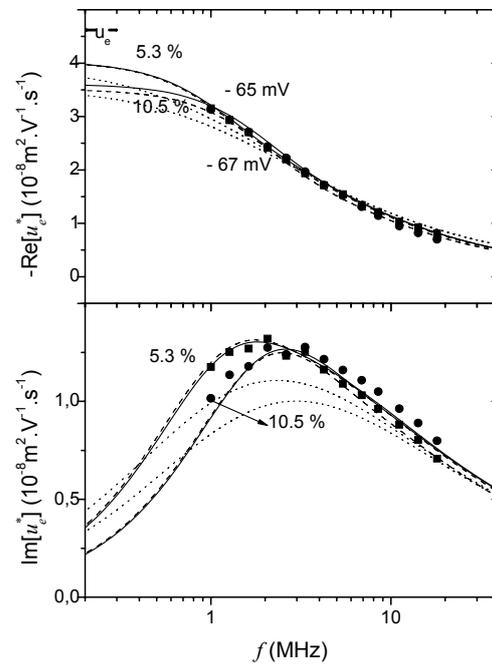


Fig. 18. Same as Fig. 15, but for 1×10^{-2} mol/L KCl.

6. Alumina suspensions

Two different samples of hydrated alumina were used in this investigation, both kindly provided by Dispersion Technology Inc. (USA). Sample A was given to us in the form of a concentrated suspension in an unknown dispersion medium, while sample B was a dry powder. The average hydrodynamic radius of Alumina A was $a_{50} = 165$ nm (standard deviation $\sigma_g = 0.44$) and for Alumina B $a_{50} = 214$ nm ($\sigma_g = 0.52$), in both cases we are assuming a lognormal distribution, with a size distribution function:

$$p(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_g} \exp\left[\frac{\ln a^2 - \ln a_{50}^2}{2\sigma_g^2}\right] \quad (6.1)$$

The original suspensions were repeatedly washed with KCl solution between 5×10^{-5} mol/L to 1×10^{-3} mol/L. The process was carried out by centrifugation at $8500 \times g$ in a Kontron T-124 centrifuge, and redispersion in the KCl solution. The volume fraction of solids, ϕ , in the suspensions prepared was determined from the dry weight of known volumes using $\rho_p = 2.4 \text{ g/cm}^3$ as the density of alumina. Sample B was suspended at 30 % concentration in 2×10^{-4} mol/L KCl, successively diluting down to 2 % volume fraction.

With these samples we did two separate studies: the smaller particles (sample A) were analyzed, as the silica suspensions, by determination of their dynamic mobility for different volume fractions and ionic concentrations. The results were theoretically analyzed by comparison with the polydisperse cell model predictions. In the case of sample B the dynamic mobility of the particles and the electric permittivity were measured simultaneously. Because of the high solids concentrations typically used, we performed the measurements while keeping the systems flowing through the conductivity and also through the electroacoustic cell, by pumping them from a stirred and thermostatted beaker. Moreover, the classical or dc electrophoretic mobility of the particles, u_e , was measured in dilute suspensions ($\phi \sim 10^{-4}$), using a Malvern Zetasizer 2000 (Malvern Instruments, U.K.)

Because of the polydispersity of these systems, we fitted the experimental data using a modified version of cell model. To that aim, the mobility was written as

$$ESA \propto \sum_{i=1}^N u_e^i \phi = \sum_{i=1}^N u_e^i \frac{n_i V_i}{V_{\text{susp}}} = \sum_{i=1}^N u_e^i \frac{\rho_i V_i \Delta a_i N}{V_{\text{susp}}} = \frac{\sum_{i=1}^N u_e^i \rho_i a_i^3 \Delta a_i}{\sum_{i=1}^N \rho_i a_i^3 \Delta a_i} \quad (6.2)$$

where the size distribution is discretized in intervals Δa_i centered at a_i , with relative frequency ρ_i . In this equation, u_e^i is the dynamic mobility of the particles in each interval, and $n_i = \rho_i \Delta a_i N$ the number of particles with this mobility. The formula was deduced assuming that the ESA signal is

proportional, as well as the mobility, to the volume fraction, meaning that larger particles generate a larger signal than the smaller ones.

Fig. 19 represents the electrophoretic mobility of Alumina A as a function of the ionic concentration. Note that the modulus of the mobility increases with ionic strength, a behaviour that has been found by other authors [Midmore and Hunter, 1988; Zukoski and Saville, 1986] and it can be explained assuming a contribution of the stagnant-layer conductivity to the overall electric double layer conductivity.

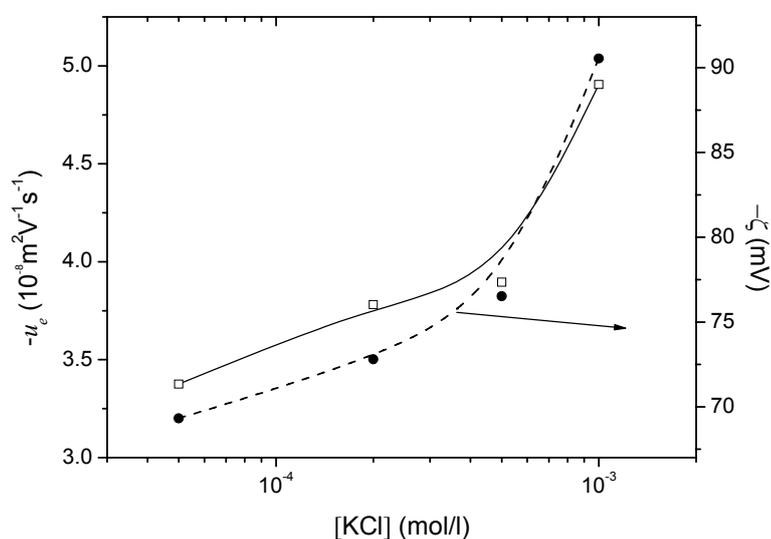


Fig 19: DC mobility (open symbols) and the corresponding zeta potentials (full symbols) derived from O'Brien and White's theory, as a function of the electrolyte concentration. Sample A. pH: 5.5.

The dynamic mobility of Alumina A is represented in Figs. 20-23 for 2.5 %, 5 %, 10 % and 20 % volume fractions and increasing KCl concentrations.

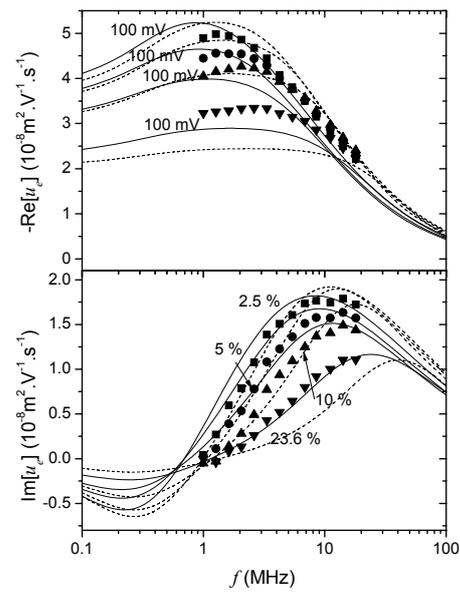


Fig 20: Real and imaginary part of the dynamic mobility (symbols) and their corresponding theoretical predictions obtained from cell model (solid lines) for Alumina A with radius $a_{50}=165$ nm and $\sigma = 0.44$. The only fitting parameter is the zeta potential indicated. KCl concentration: 5×10^{-5} mol/L; the volume fractions are indicated. The dashed lines concern to monodisperse cell model for the mean of lognormal distribution $a=182$ nm.

In whatever conditions, increasing the volume fraction provokes a reduction in the mobility. This was to be expected, as it is predicted by the theoretical model and it is found for the silica suspensions. Concerning the real part of the mobility, note how at the lowest electrolyte concentration, it is found to increase with frequency due to the Maxwell-Wagner relaxation around 0.5 MHz (Fig. 20). When the electrolyte concentration is increased, the mobility maximum shifts to higher frequencies, as explained above: in such conditions the fast inertial decrease dominates and almost fully buries the MW increase.

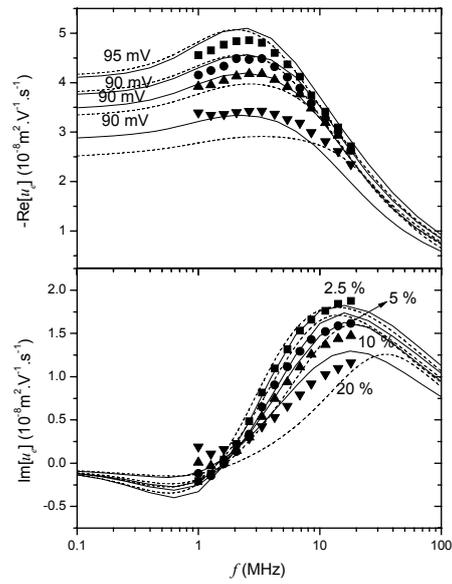


Fig. 21: Same as Fig. 20, but for 2×10^{-4} mol/L KCl.

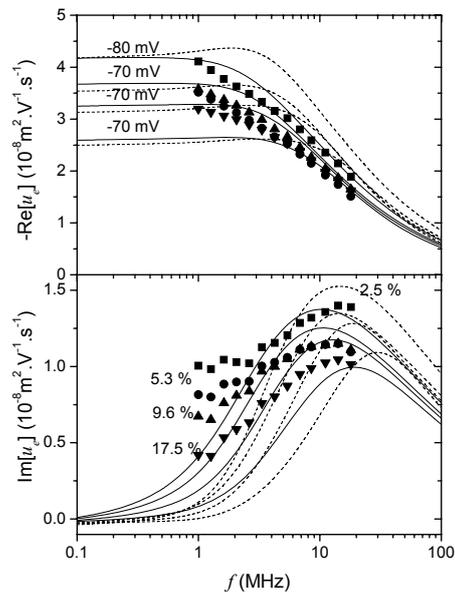


Fig. 22: Same as Fig. 20, but for 5×10^{-4} mol/L KCl.

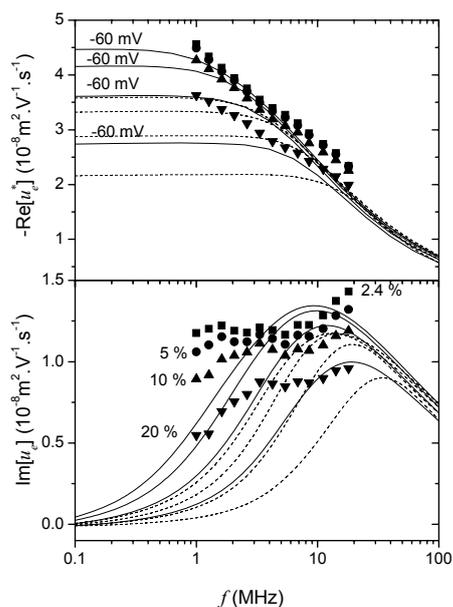


Fig. 23. Same as Fig. 20, but for 1×10^{-3} mol/L KCl.

The analysis of the spectra using the imaginary part permits us to find clearly the inertial maximum. However, Figs 22 and 23 show the presence of a second maximum. We propose that in these conditions (high volume fraction and ionic strength) there is a tendency to the formation of aggregates that give raise to a second maximum, depending on the size and amount of the aggregates. We can estimate the size of this aggregates by acoustic attenuation measured simultaneously with the ESA signal. For 1×10^{-3} mol/L and $\phi = 20\%$, the particle diameters fitted by the device software are: $d_1 = 306$ nm and $d_2 = 1147$ nm. The first one is approximately equal to the size of the individual particles and we assume that the second one is the typical size of the aggregates. If we calculate the mobility from theoretical predictions for both monodisperse systems we can obtain the mobility from Eq. (6.2) assuming a fixed amount of aggregates (Fig. 23).

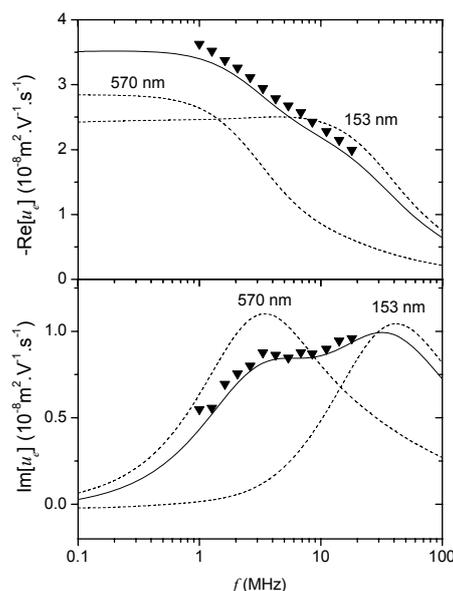


Fig. 24: Real and imaginary parts of mobility (symbols) of Alumina A more concentrated (20 % and 1×10^{-3} mol/L KCl). The dashed lines correspond to the monodisperse theoretical model for radii 153 nm and 570 nm; the solid line is the average as Eq. (6.2) of both mobilities.

As can be seen, the mobility spectrum is very similar to the theoretical predictions. The experimental data are compared with both monodisperse and polydisperse cell model predictions, although the suitability of polydispersity considerations is very clear. The zeta potential decreases with ionic strength, contrary to the trends found in dc electrophoresis (Fig. 19). Although this deserves further investigation, it suggests that at the relatively high frequencies used in ESA experiments, stagnant layer conductivity, if present, plays a rather little significant role in determining the electrokinetic behavior of the system. On the other hand, the best-fit zeta potentials are the same for the two volume fractions analyzed in each case. This has been possible only by taking into account the polydispersity of samples.

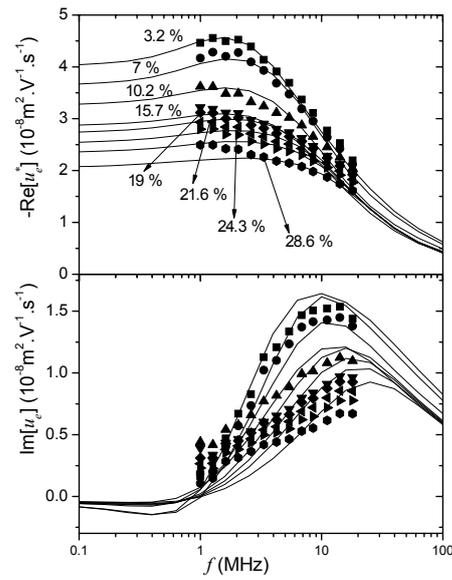


Fig 25: Comparison between the real and the imaginary part of the dynamic mobility of B alumina suspensions in 0.2 mM KCl (symbols) and the corresponding theoretical predictions obtained from cell model (solid lines) for the volume fraction indicated. The lognormal distribution size has as parameter 214 nm γ 0.52. The fit zeta potential is 85 mV at all cases

The present work explores the interesting possibility of using the same concentrated suspensions in both electrophoresis and dielectric dispersion experiments: the former will be used to estimate the zeta potential, which in turn will be used to calculate the permittivity using the same cell model. This offers the possibility of testing both the theory itself and the joint use of the two electrokinetic techniques. Fig. 26 shows the real part of the relative permittivity, ϵ' , of A and B Alumina suspensions in 2×10^{-4} mol/L KCl as a function of the frequency of the applied electric field for the volume fractions indicated. The mobility of the B Alumina, represented in the Fig. 25, has features similar to those of that the A Alumina.

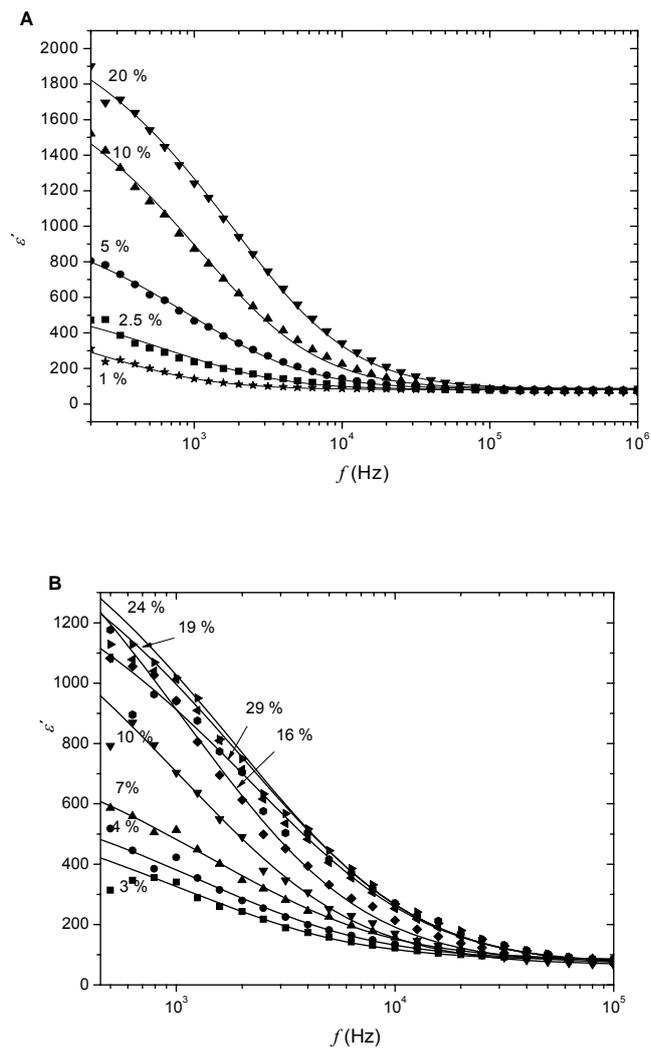


Fig. 26: Real part of the relative permittivity as a function of the frequency (symbols) for different volume fractions of alumina particles in KCl (2×10^{-4} mol/L). A and B correspond to alumina samples A and B, respectively. The solid line is the Shilov's fit function.

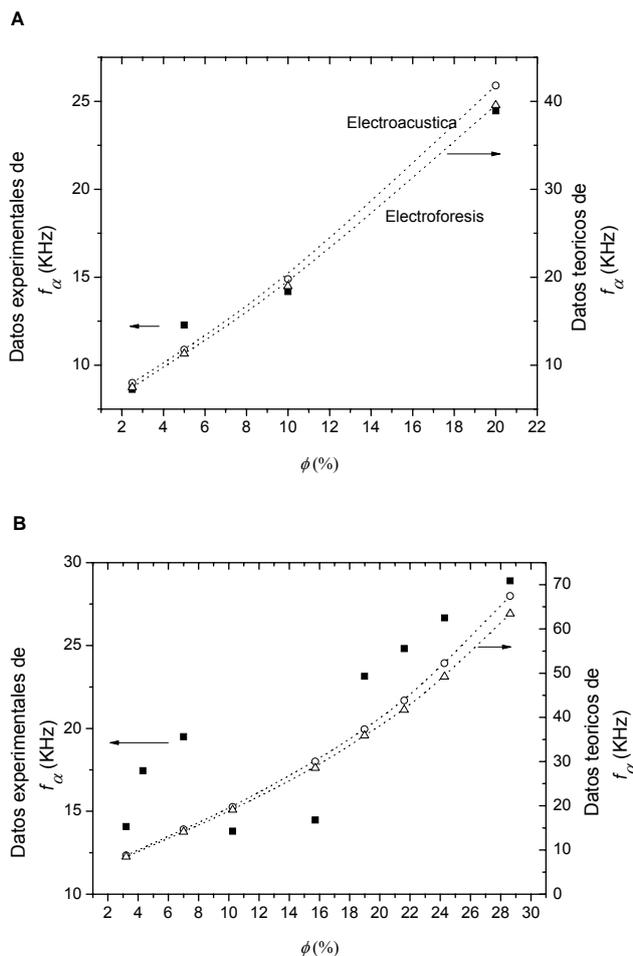


Fig 27: Experimental (full squares) and theoretical (\circ, Δ) data of the α -relaxation frequency of alumina suspensions. The latter were calculated using the zeta potential obtained from electroacoustic measurements (circles) and from electrophoresis (triangles). Note the different scales of the left and right ordinate axes. The theoretical data were obtained from zeta potential using electroacoustic measurements (\circ) and electrophoresis (Δ) (-73 mV for A Alumina and -68 mV for B Alumina).

The effect of volume fraction on the dielectric relaxation is appreciated in Figures 26-28: both the very low frequency ($\omega \rightarrow 0$) electric permittivity, $\epsilon'(0)$, and the alpha relaxation frequency increase with the volume fraction. Although the permittivity of the particles is much smaller than that of the medium, only for ϕ larger than 0.14 is the permittivity of the suspension lower than that of the dispersion medium; for

lower concentrations of particles, the double layer polarization more than compensates this, and very high values of the relative permittivity are found at low frequencies. In the case of sample B (Figure 28B), the theoretical predictions are very similar to the experimental data; however, the maximum reached by $\varepsilon'(\omega)$ occurs at different volume fractions. It must be taken into account that the maximum in the permittivity-volume fraction dependence is very sensitive to the value of zeta potential [Carrique y col., 2003]. Similar to previous findings regarding the comparison of permittivity and dc electrophoresis, it is clear that the electrokinetic model tends to underestimate $\varepsilon'(\omega)$ and to overestimate ω_{α} , the differences amounting to about one order of magnitude. These differences have been explained considering that the classical or standard electrokinetic model has fundamental limitations.

Let us finally mention that both the calculations and the experimental data demonstrate that the relaxation frequency increases with the volume fraction of particles (Figure 27). In order to justify this, we must recall that the high values of $\varepsilon'(\omega)$ are due to the diffusive currents of counterions in the electrical double layer; the shorter the characteristic diffusion length, the higher the relaxation frequency. It is reasonable to admit that the length will decrease (and the frequency will increase) by the presence of closer neighbor particles as we increase the volume fraction, as in fact observed.

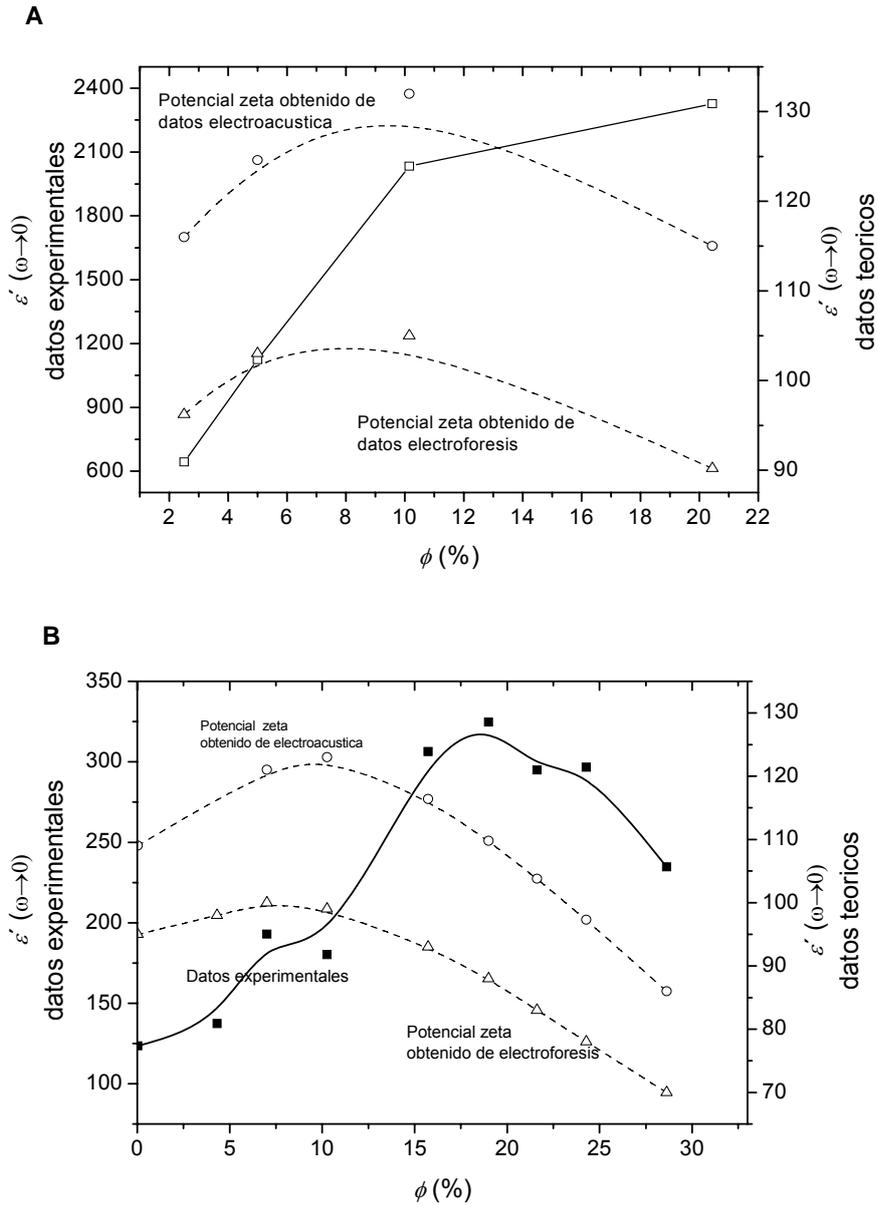


Fig 28: Same as Fig. 27, but for the electric permittivity of low frequency, $\epsilon'(\omega \rightarrow 0)$.

We can conclude that using the zeta potential obtained from electroacoustics is a reasonable approximation to the true electrical potential at the solid/liquid interface, as well as than that deduced

from dc electrophoresis in dilute suspensions. The cell model used appears to properly describe the main features of the volume fractions dependence of electrokinetic quantities. The fact that it underestimates the permittivity and overestimates the relaxation frequency is a point open for further investigation, perhaps in relation with boundary conditions for ions and liquid in the vicinity of the solid surface.

7. Soft particles

In the previous part of the work we have described different aspects of the electrokinetics of rigid, non-deformable particles. This is a reasonable model, given the small stresses applied to the particles, except if one wishes to study suspensions of fluid drops (this is out of the scope of our work) or when the particles are constituted by a truly rigid core and a deformable coating. The coating will be penetrable by the fluid, with a thickness that can change with the external conditions or with the charge of the layer itself.

This section is devoted to the investigation of such systems: the core particle is assumed to be covered by a layer of polyelectrolyte (this structure is denominated a soft particle). This confers to the particles special properties [Cohen-Stuart et al., 2005], and the versatility of the layer properties allows a wide control of the properties of the suspension, including stability, rheology, electrokinetics, and so forth. We will focus on the situation in which the polyelectrolyte chains are fixed to the particle surface forming a deformable brush (polyelectrolyte brush), in fact responsible for the overall behavior of the suspension. Fig. 29 is a scheme corresponding to a planar interface.

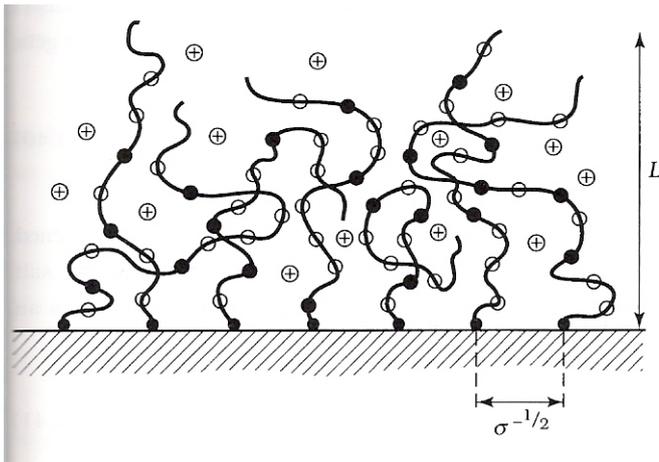


Fig. 29: Schematic representation of the configuration of a polyelectrolyte brush on a planar surface.

The configuration of the brush depends to a large extent on the ionic strength of the medium and its pH. It is worth mentioning, without going into details, that a potential difference is established between the polyelectrolyte region and the external medium, namely, the Donnan potential: counterions of the charged polymer chains will be attracted towards it, while coions will be expelled. Because of the difference in electrolyte concentration in the external medium and in the coating volume, diffusive fluxes will be produced, but counterions and coions will not flow at the same rate due to the attraction or repulsion (respectively) of the chains: this will give rise to a potential difference, precisely the Donnan potential, Ψ_D .

In this chapter we first describe the electrokinetic model that we have elaborated concerning the electrokinetics of soft particles and the theoretical predictions of the model, including some comparisons with previous calculations by other authors. Our study includes both the dynamic mobility and the low-frequency dielectric relaxation of concentrated suspensions, and we also describe experimental results obtained on hematite coated by two polyelectrolytes, PSS (polystyrene sulphonate, anionic) and PDADMAC (poly(diallyl dimethyl ammonium chloride), cationic).

7.1. Basic equations of the model

We will briefly mention here the main modifications to the general cell model required to take into account the situation depicted in Fig. 30: the spherical particle, of radius a , is surrounded by a shell of polyelectrolyte with thickness $(d-a)$, and the whole unit is in a cell of electrolyte with radius b . The volume charge density of the polyelectrolyte layer is ρ_{pol} .

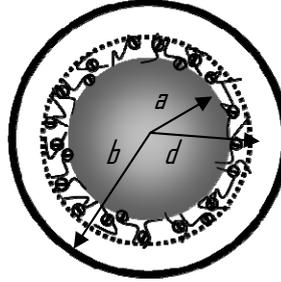


Fig. 30: The soft particle in its surrounding electrolyte cell.

First, we must take into account the two region when writing Poisson's equation:

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{e}z_j n_j(\mathbf{r})}{\epsilon_m \epsilon_0} & \text{if } d < r < b \\ -\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{e}z_j n_j(\mathbf{r})}{\epsilon_m \epsilon_0} - \frac{\rho_{\text{pol}}}{\epsilon_m \epsilon_0} & \text{if } a < r < d \end{cases} \quad (7.1)$$

The Navier-Stokes equation for the fluid velocity \mathbf{u} must be similarly modified:

$$\rho_m \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \begin{cases} -\nabla P + \eta_m \nabla^2 \mathbf{u} - \sum_{j=1}^N \mathbf{e}z_j n_j \nabla \Psi & \text{if } d < r < b \\ -\nabla P + \eta_m \nabla^2 \mathbf{u} - \sum_{j=1}^N \mathbf{e}z_j n_j \nabla \Psi - \gamma \mathbf{u} & \text{if } a < r < d \end{cases} \quad (7.2)$$

where γ is the friction coefficient of the liquid in the polymer brush.

As in the case of rigid bodies, we split the quantities of interest into two terms, one corresponding to equilibrium, and the other to a perturbation contribution, induced by the field and linear with it

$$\Xi(\mathbf{r}) = \Xi^{(0)}(\mathbf{r}) + \Xi^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (7.3)$$

Next, the boundary conditions must also be modified in some aspects (we assume that the conditions on the cell surface ($r=b$) remain valid). Also, the dipolar nature of the problem suggests an expression of the velocity in terms of a scalar function h [Landau, 1986]:

$$\mathbf{u}^{(1)} = \left(-\frac{2h(r)}{r} \langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}}, \frac{1}{r} \frac{d(rh(r))}{dr} (\langle \mathbf{E} \rangle - \{\langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}}\} \hat{\mathbf{r}}), 0 \right) \quad (7.4)$$

and, similiary, for the potential: $\Psi(\mathbf{r}) = \psi(r) \langle \mathbf{E} \rangle \cdot \hat{\mathbf{r}}$.

The necessary changes in the boundary conditions are:

- Continuity of the potential and the normal displacement at the solution/membrane interface:

$$\psi(d^-) = \psi(d^+) \quad (7.5)$$

$$\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=d^-} = \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=d^+} \quad (7.6)$$

- Continuity of the fluid velocity:

$$h(d^-) = h(d^+) \quad (7.7)$$

$$\left. \frac{dh}{dr} \right|_{r=d^-} = \left. \frac{dh}{dr} \right|_{r=d^+} \quad (7.8)$$

- Continuity of the vorticity:

$$\nabla \times \mathbf{u}|_{r=d^-} = \nabla \times \mathbf{u}|_{r=d^+} \quad (7.9)$$

- Continuity of the concentrations and velocity of ionic species:

$$n_j^{(1)}(d^-) = n_j^{(1)}(d^+) \quad (7.10)$$

Here, taking into account that the perturbed concentrations can be written in terms of auxiliary functions $\phi_j(r)$,

$$n_j^{(1)}(r) = -\frac{z_j e}{kT} n_j^{(0)} (\phi_j(r) + \psi(r)) \quad (7.11)$$

we can write:

$$\phi_j(d^-) = \phi_j(d^+) \quad (7.12)$$

The ionic velocity can be expressed as:

$$v_j(r) = u(r) - \frac{z_j e}{\lambda_j} \nabla \phi_j^{(1)}(r) \quad (7.13)$$

and hence:

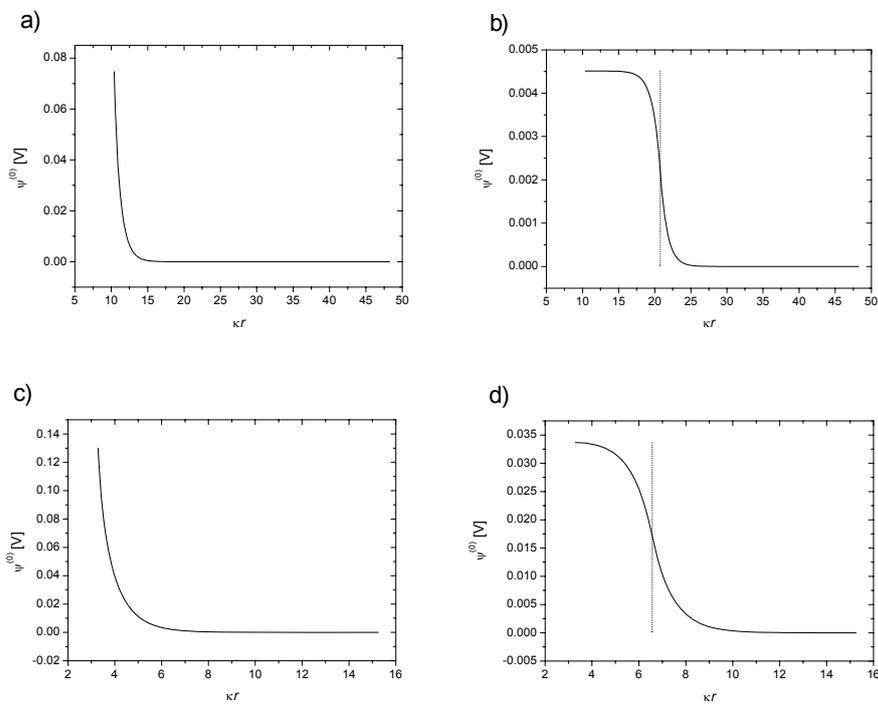
$$\left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_{r=d^-} = \left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_{r=d^+} \quad (7.14)$$

The details of the mathematical treatment of the resulting system of equations are given in the main text, and, in fact, do not differ too much from the treatment corresponding to rigid particles. We will skip those details in this summary and proceed to show some significant results in the following section, before considering the application to actual experimental data.

7.2. Some theoretical results

Fig. 31 shows some calculations on the (equilibrium) electric potential distribution around the spherical soft particle in different conditions, compared to that of the rigid particle. Note that the potential in the layer is constant and equal to the Donnan potential if the condition $\kappa^{-1} \ll d - a$ is fulfilled. It is also clear the effect of the charge balance between the particle and the membrane: if they are opposite, ions penetrating the membrane rapidly screen the particle's charge, and the potential takes the Donnan value if $\kappa^{-1} \ll d$.

The effect of volume fraction (for different values of the dimensionless friction parameter λa , where λ is defined as $\lambda^2 = \frac{\gamma}{\eta}$) on the dynamic mobility and dielectric relaxation is plotted in Figs. 32 and 33, respectively. Like in the case of rigid particles, increasing the friction coefficient implies a strong reduction of the mobility; nevertheless, whatever the range of values considered for λa , it is a general result that increasing the volume fraction of solids brings about a decrease in the mobility and an increase in the inertial relaxation frequency which is better appreciated in the imaginary part of the dynamic mobility.



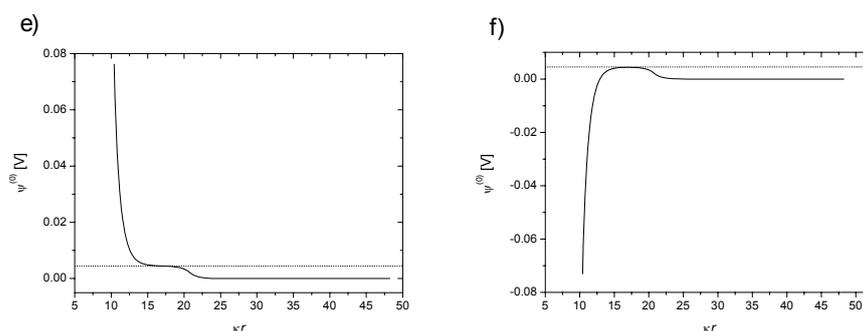
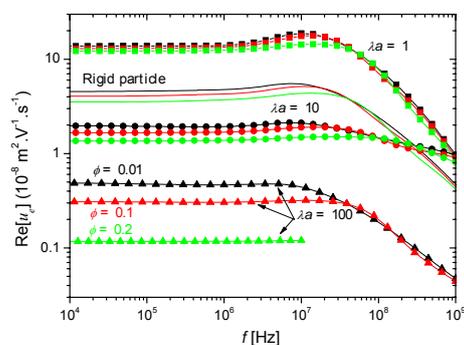


Fig. 31: Equilibrium potential of a 100 nm particle: a) for a rigid particle with a 10^{-16} C charge and 1 mM electrolyte concentration; b) coated particle with a charged membrane (10^{-16} C), 200 nm radius and the same ionic strength; c) same as a) but in 0.1 mM; d) same as b), but in 0.1 mM solution; e), f): soft particle as in a), with charges 10^{-16} C and -10^{-16} C, respectively. In e) and f) the dotted line indicates the Donnan potential.

In the case of the permittivity (Fig. 32), the effect of the volume fraction of solids appears to dominate over that of the friction parameter: increasing λ brings about a reduction of the amplitude of the alpha relaxation, with negligible effect on its characteristic frequency. This is a clear consequence of the slowing down of counterion fluxes by the increased effective viscosity.



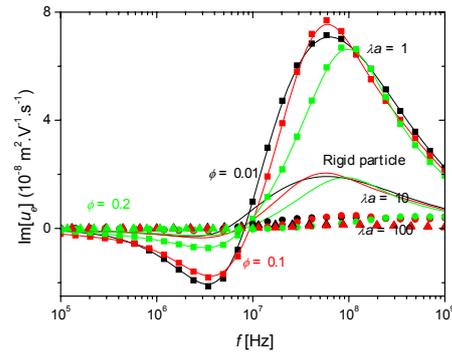


Fig. 32: Real and imaginary components of the dynamic mobility of a suspension of spheres 100 nm in radius, and for the volume fractions indicated. Conditions: $\epsilon_p = 4.5$, $\rho_p = 2200 \text{ kg/m}^3$, $Q = 1.67 \times 10^{-15} \text{ C}$, 1mM KCl. Solid lines: rigid particles ; symbols : soft particles with 150 nm coating thickness and $1.4 \times 10^{-15} \text{ C}$ total charge. $\lambda_a = 1$: squares; $\lambda_a = 10$: circles; $\lambda_a = 100$: triangles.

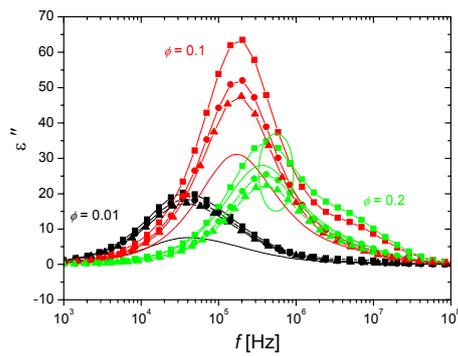
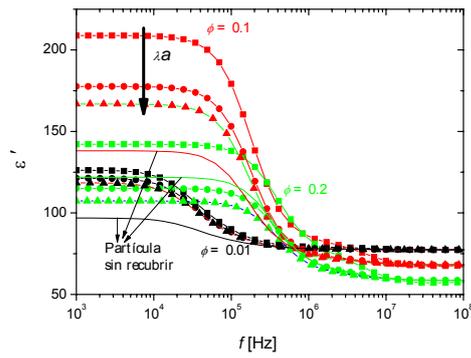


Fig. 33: Real (ε') and imaginary (ε'') components of the electric permittivity of suspensions of spherical particles 100 nm in radius as a function of frequency, for the indicated volume fractions. Conditions: $\varepsilon_p = 4.5$, $\rho_p = 2200 \text{ kg/m}^3$, $Q = 1.67 \times 10^{-15} \text{ C}$, 1mM KCl. Solid lines: rigid particles ; symbols : soft particles with 150 nm coating thickness and $1.4 \times 10^{-15} \text{ C}$ total charge. $\lambda_B = 1$: squares; $\lambda_B = 10$: circles; $\lambda_B = 100$: triangles.

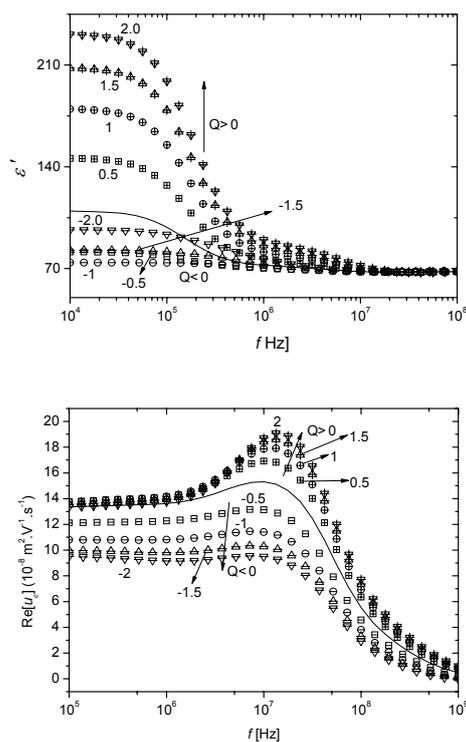


Fig. 34: Real parts of the relative permittivity and the dynamic mobility of a 10 % volume fraction suspension of 100 nm spheres with $\varepsilon_p = 4.5$, $\rho_p = 2200 \text{ kg/m}^3$, for different positive and negative surface charge values ranging between $0.5 \times 10^{-15} \text{ C}$ and $2 \times 10^{-15} \text{ C}$ (the solid line corresponds to $Q = 0$). The dispersion medium is a 1 mM KCl solution, the coating has a thickness of 150 nm, a total charge $Q_p = 1.5 \times 10^{-15} \text{ C}$ and $\lambda_a = 1$.

We also considered the effect of the particle and membrane charges on the dynamic mobility and permittivity. In Figs. 34 and 35 we have plotted the real parts of both quantities for different values of the particle charge (both positive and negative) and of the membrane charge, respectively. Note how sensitive the permittivity is to the charge of the soft particle: increasing the charge (of a given sign)

induces a significant permittivity increment; if the membrane charge is opposite to that of the core, the permittivity decreases to an extent depending on $|Q_p|$: it may show a minimum increasing subsequently once the particle charge is overcompensated by that of the membrane. Concerning dynamic mobility, it is clear that it is more affected by the polymer shell charge.

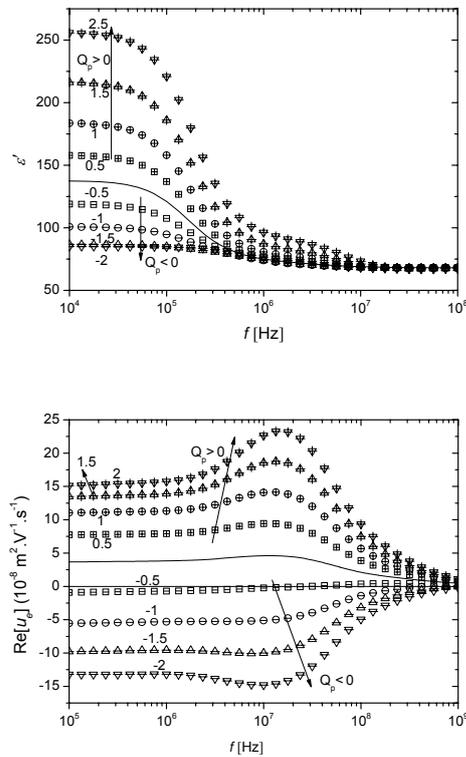


Fig. 35: Real parts of the relative permittivity and the dynamic mobility of a 10 % volume fraction suspension of 100 nm spheres with $\epsilon_p = 4.5$, $\rho_p = 2200 \text{ kg/m}^3$, for different positive and negative polyelectrolyte charge values ranging between $0.5 \times 10^{-15} \text{ C}$ and $2 \times 10^{-15} \text{ C}$ (the solid line corresponds to $Q_p = 0$). The dispersion medium is a 1 mM KCl solution, the coating has a thickness of 150 nm, and the core surface charge $\mathcal{L} = 1.7 \times 10^{-15} \text{ C}$. Dimensionless friction: $\lambda a = 1$.

7.3. Experimental results: PSS and PDADMAC covered hematite

Considering the previous experience of our group with the electrokinetics of iron oxide colloids, and the possibility of readily changing the sign and amount of surface charge by simply modifying the pH, we decided to undertake an experimental evaluation of our model using hematite particles as solid cores of our soft units. The material selected was a commercial sample (the synthesis of spherical hematite in large amounts is little practical and tedious) manufactured by Lanxess (Germany) under the trade name of Bayferrox 130. We made a previous exhaustive cleaning of the particles by repeated cycles of centrifugation-redispersion in water. TEM pictures showed that the particles were approximately 220 nm in diameter. Size determinations by laser diffraction in a Malvern Mastersizer 2000 instrument yield a median diameter of 253 nm with a standard deviation of $\log(d) \sigma_g = 0.33$.

The polyelectrolyte coating was carried out by simply maintaining the particles (in a concentration of 5 % volume fraction) with a solution of the respective polyelectrolyte at a concentration 0.02 M (in monomer units). After 24 h contact, the suspensions were centrifuged and the supernatants substituted by a solution of the desired NaClO_4 concentration.

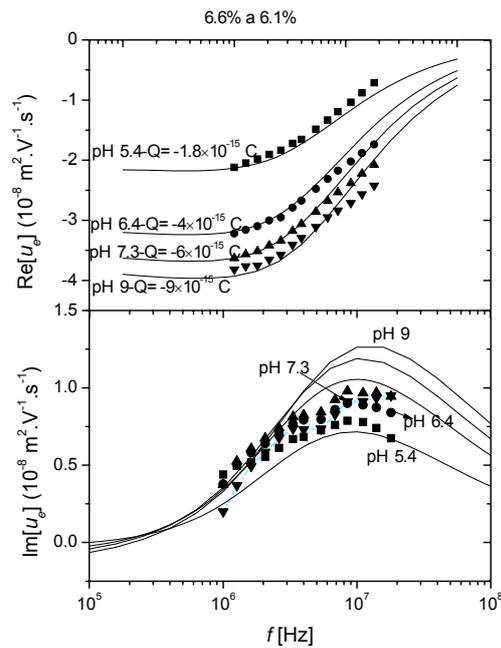


Fig. 36: Real and imaginary parts of the dynamic mobility of hematite suspensions in 1 mM NaClO_4 for different pH values. The volume fractions varied between 6.1 and 6.6 %.

For the sake of comparison we show first the dynamic mobility of the bare hematite particles. Fig. 36 shows the data: note that the mobility shows negative values for the whole pH range, although in the vicinity of the isoelectric point of Bayferrox particles ($\text{pH}_{\text{iep}} = 5$, determined by DC electrophoresis) the frequency of the inertial relaxation tends to decrease, suggesting a size increase due to the very likely particle aggregation in conditions of zero zeta potential.

The experimental data are very well fitted by our cell model, if we take into account the sample polydispersity as described above (c.f. Eq. 6.2). Let us consider the behavior of the dynamic mobility of the suspensions in the presence of the polyelectrolytes. As Fig. 37 demonstrates, the dynamic mobility is little affected by pH variations, a consequence, as in the case of rigid particles, of the fact that the mobility is mainly determined by the charge in the membrane and by its friction coefficient. The best fit

of experimental data using the polymer charge and the frictional coefficient as parameters is presented in the Fig 38, while the behaviour for different ionic strengths is depicted in Fig. 39.

Both theory and experimental data indicate that the mobility of uncoated hematite particles tends to zero if the ionic strength is high enough; on the contrary, soft particles do not show this tendency to zero mobility, but rather to a constant value, independent of the particle charge and hence of the pH. The decrease of the mobility observed in Fig. 39 is just a consequence of the inertial decline.

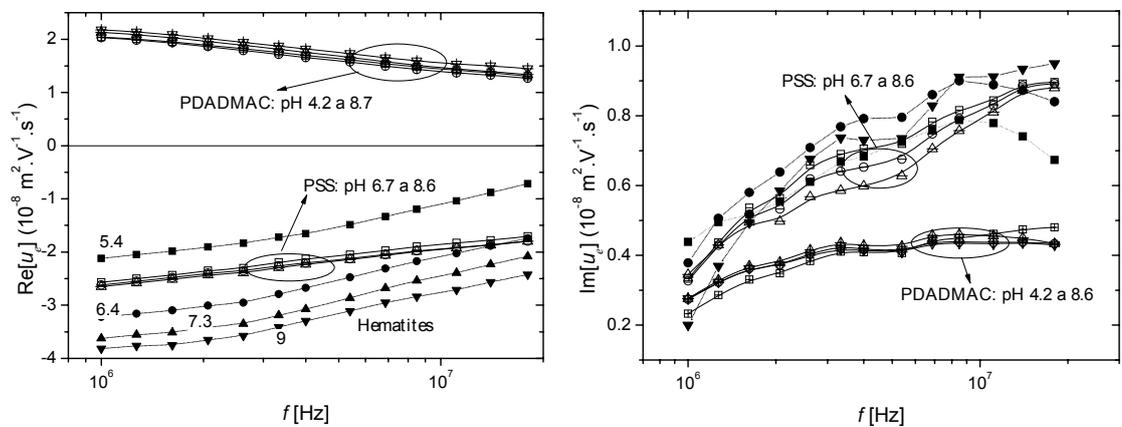


Fig. 37: Real and imaginary components of the dynamic mobility of hematite coated by PDADMAC and PSS. Volume fractions: 6.1-6.6 % (hematite); 5.8 % (hematite-PDADMAC); 6.9 % (hematite-PSS). Ionic strength: 1 mM NaClO_4 , pH as indicated.

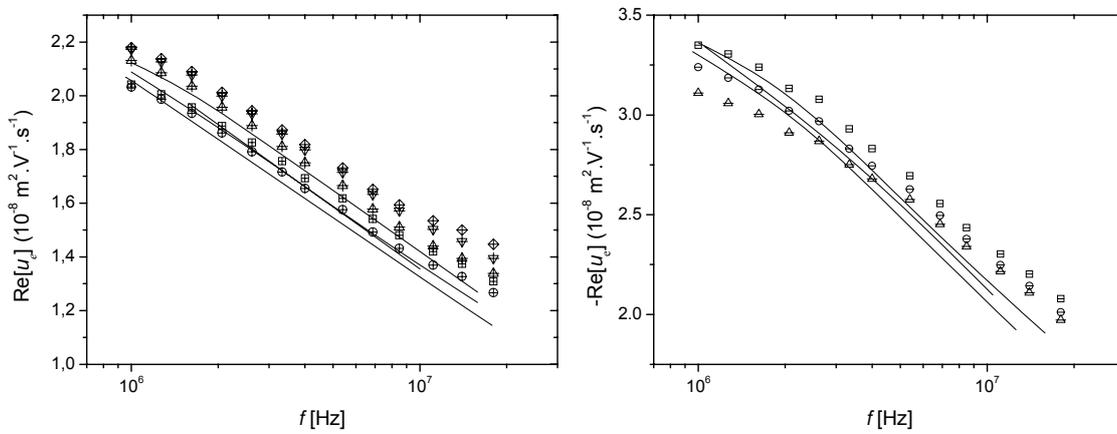
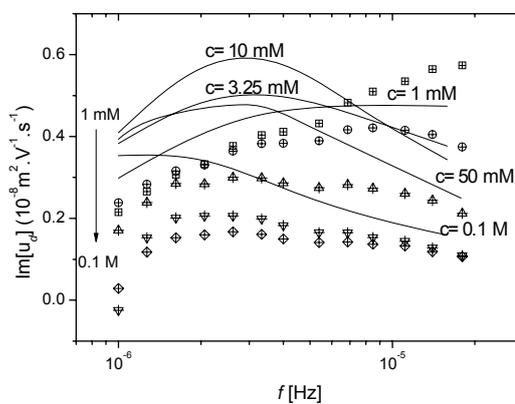
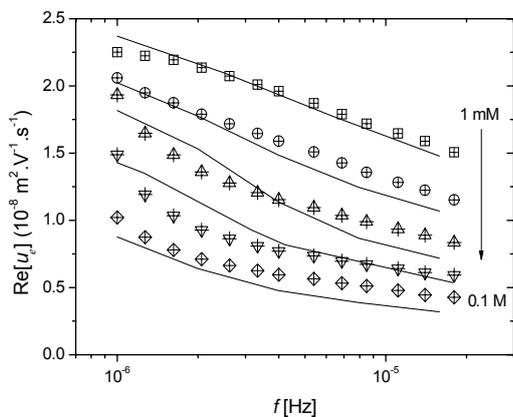


Fig. 38: Experimental data of dynamic mobility real part of particles covered with PDADMAC (+) and PSS (-), and cell model predictions fitting the polymer charge, $Q_p(\text{PDADMAC})=15 \times 10^{-15} \text{ C}$ and $Q_p(\text{PSS})=-6 \times 10^{-15} \text{ C}$ and frictional coefficient, $\lambda(\text{PDADMAC})=8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ and $\lambda(\text{PSS})=7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

The use of dielectric relaxation determinations as an additional electrokinetic technique appeared very necessary when dealing with such complex systems as hematite/polyelectrolyte. We determined the permittivity of the suspensions in the same experimental conditions as those described in mobility (in fact, the suspensions were pumped through both measuring instruments successively). The results are shown in Fig. 40.

PDADMAC



PSS

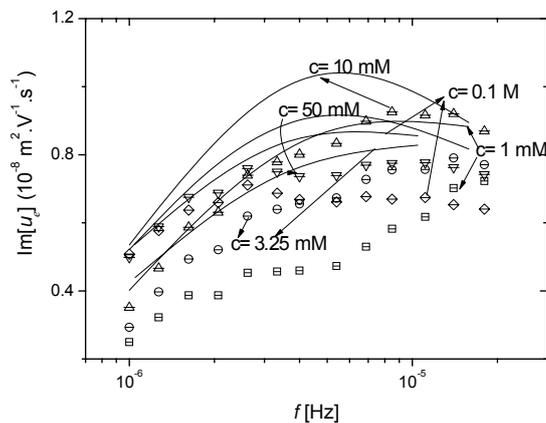
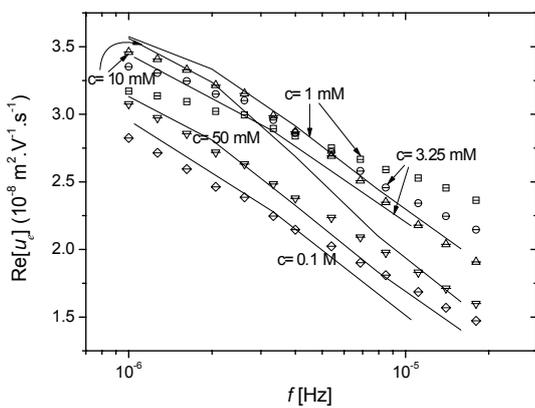


Fig. 39: Real and imaginary parts of the dynamic mobility (symbols) of hematite coated with PDADMAC and PSS for different electrolyte concentrations (0.1 mM to 1 mM). Solid lines correspond to the cell model fittings with parameters: $Q_p(\text{PDADMAC}) = 15 \times 10^{-15} \text{ C}$; $\lambda(\text{PDADMAC}) = 8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $Q_p(\text{PSS}) = -6 \times 10^{-15} \text{ C}$ and $\lambda(\text{PSS}) = 7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

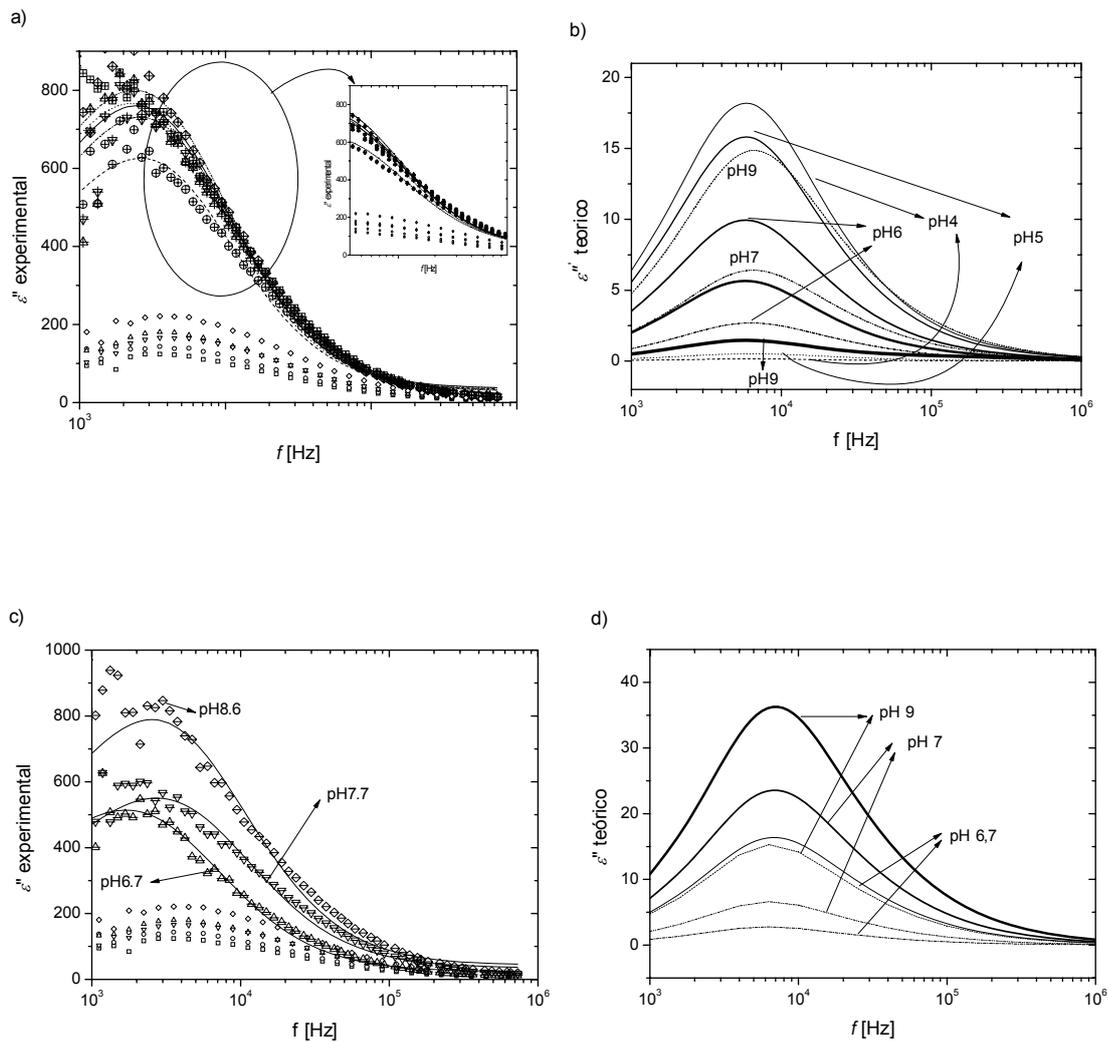


Fig. 40: a) Experimental data (+) on the imaginary component of the permittivity of suspensions of PDADMAC-coated hematite at the indicated pH values. The circles correspond to bare hematite particles. c) Model predictions (solid lines: coated particles, dotted lines: bare hematite). d, e) Same as a, b) for PSS-coated particles. Fitting parameters: Q_p (PDADMAC) = 15×10^{-15} C; λ (PDADMAC) = 8×10^7 m $^{-1}$; Q_p (PSS) = -6×10^{-15} C; λ (PSS) = 7×10^7 m $^{-1}$.

These results can be summarized as follows:

- It is found, both theoretically and experimentally, that if friction parameters are properly chosen the coating brings about a larger dielectric increment: the permittivity of suspensions of soft particles appear to be higher than that of rigid ones for otherwise comparable conditions.
- When the coating charge is negative (PSS), the overall charge increase provokes a higher permittivity. Again, there is agreement between theory and experiment.
- On the contrary, when the coating is positive, such an increase is not observed: apparently, modifications of the charge of the nucleus do not correspond to those that would be expected for a bare particle.
- As to the relaxation frequency, Fig. 40 predict that the differences between theory and experiment are little significant, although the experimental frequency is below the model predictions. This difference can be explained by simply considering a certain degree of aggregation (and hence average size increase) not considered in the theory, unless the size is used as a fitting parameter.

8. Conclusions

We summarize below the main conclusions of this work. Our approach of the electrokinetics of concentrated suspensions follows three independent but complementary lines: theory, numerical calculation and experiment.

Theoretical advances

We have carried out a revision of the more important concepts in the concentrated systems under study:

- The AC electrophoretic mobility undergoes a change with frequency associated with dipole coefficient relaxation. Moreover, at very high frequency (in the MHz range) the inertia of the particles provokes a phase lag with the applied field that brings about a mobility decrease with frequency.
- When the volume fraction is increased, the mobility decreases with volume fraction and the inertial characteristic frequency shifts to larger values.
- In order to carry out a deep study of the electrical and hydrodynamic interactions between particles, we have elaborated an analytical approximate model for particles with thin double layers under AC field of high frequency. From this model it can be shown that:
 - The sum of velocity fields in the particle position does not modify the electroosmotic velocity, and thus it does not change the value of the electrophoretic velocity of the particle measured with respect to the surrounding fluid. However, it does change the value of the electrophoretic velocity measured with respect to the laboratory frame of reference: the particle is immersed in a "back flow".
 - The local electric field is modified due to the dipolar fields generated by the neighbor particles.
 - The mobility is obtained from the calculus of the particle velocity assuming that the average macroscopic momentum is zero.
- We have carried out a revision of the two approaches for the determination of the dynamic mobility in concentrated suspensions: the cell model (the main body of the present contribution), and a semi-analytical solution considering additive pair interactions between a particle and its neighbors, according to the Percus-Yevick equation. We have focused on the different approaches to the electrostatic and hydrodynamic boundary conditions on the cell. We point out the following results:

- The use of Neumann type conditions on the gradient of the electric potential and the ionic concentration leads to low-frequency mobility values smaller than those obtained from Dirichlet type conditions (on the potential and ionic concentration). The difference is more pronounced with high zeta potential and disappears at high frequency. In order to compare the results obtained using both types of conditions, each of them must be associated to its corresponding evaluation of external or macroscopic electric field, respectively.
- With regard to the hydrodynamic boundary conditions, we have analyzed the results obtained from the Kuwabara and Mehta-Morse conditions. The last one underestimates the mobility values in all the cases and we conclude that it is not correct because the mobility does not tend to its value at zero frequency, where the theory is well established.
- In our work we have derived a complete set of conditions based on a global averaging principle consistent with the use of the cell model itself, obtaining some previously used boundary conditions, insufficiently motivated by other authors, as well as a new condition.
- We have compared the results based on our conditions to those found by other authors.

Numerical calculations

The equations governing the system are a set of coupled complex ordinary differential equations without exact analytical solution. We wrote a MatLab (v. 7.0) program utilizing the internal BVP4C routine, which is a collocation algorithm. The problem was solved for any value of volume fraction, ionic strength, size or zeta potential of the particles. The program was extended to cases where the system is not monodisperse, and the size distribution obeys a lognormal function.

Experimental advances

We obtained experimental data of different colloidal suspensions using two different techniques suitable for concentrated systems: dynamic mobility from measurements of ESA signal and electric permittivity from measurements of impedance spectrum. The main results are:

- We have studied the dynamic mobility of spherical and monodisperse silica particles, synthesized by ourselves with two different radii. We evaluated the effect of the volume fraction and the electrolyte concentration on the mobility. The main features are:
 - The behavior of the silica mobility confirms the theoretical predictions: its real part increases in the Maxwell-Wagner region and displays a clear inertial fall; the mobility decreases with the volume fraction and shifts to lower values with the increase in particle size.
 - Comparing these results with the cell model and our semianalytical model predictions, we conclude that both methods yield similar results with the zeta potential as the only fit parameter and describe the main features of the mobility. The fitted zeta potential values, slightly lower for the analytical formula, does not change with the volume fraction and decreases with the ionic strength. The cell model predictions appear to provide a better fit to the experimental data.
- We have also investigated the behavior of the dynamic mobility of concentrated alumina suspensions with two different radii, as a function of the volume fractions of solids (ranging between 1 and 30 %). The alumina is a polydisperse system and this is the main difference with respect to silica. The principal conclusions are:

- These systems allowed us demonstrate that it is possible to fit the mobility with the cell model applied to polydisperse systems for the same zeta potential independent of ϕ .
- The imaginary part of the mobility, at high volume fraction, and especially, high ionic strength, rises as a consequence of aggregation processes. The polydisperse model gives the interesting possibility about to confirm the presence of aggregates: the model is able to reproduce the experimental data of mobility using as input data the size (obtained from signal attenuation) and assuming some amount of aggregated particles.
- Both electrokinetic techniques have been applied on the same samples for one ionic concentration. The cell model is able to reproduce the main features of the dynamic mobility and the electric permittivity. In particular, we have demonstrated that the relaxation frequency increases with ϕ and that the permittivity at zero frequency goes through a maximum.

Application to soft particles

We applied the cell model, writing a novel set of equations, to concentrated systems of soft particles. For these particles (consisting of a rigid core covered with a polyelectrolyte membrane) two regions are defined: one occupied by the polymer and that between the polymer and the cell surface. Only in the first region the equations (Navier Stokes and Poisson) have been modified. In addition to the boundary conditions on the particle and the cell, it is necessary to define conditions on the polymer-electrolyte solution interface.

One of the most important results about these systems is that the mobility is larger than that corresponding to hard particles with the same charge. For the permittivity, the same trends are observed: the alpha-relaxation amplitude increases upon coating.

We have obtained the dynamic mobility and the electric permittivity as a function of the frequency for different values of volume fraction and friction coefficient.

The cell model was applied to a set of experimental data of electric permittivity and dynamic mobility: hematite particles both bare and coated with two different polyelectrolytes: PDADMAC and PSS (positive and negative charged groups, respectively). The most important results can be summarized as follows:

- The mobility of soft particles is not dependent on the pH (the polyelectrolyte is strong) and tends to finite values at very high electrolyte concentration (typical behaviour of soft systems).
- The friction effect of the membrane, on the one hand, and the polydispersity of the samples, on the other hand, does not allow to obtain very high values for the mobility.
- The relaxation amplitude of the coated particles is larger than that of bare ones. The changes observed in the relaxation frequency can be ascribed to the membrane or to the presence of aggregates in the suspension.

9. References

S. Ahualli, A. V. Delgado, S. J. Miklavcic, L.R. White, *Langmuir*, **22** (2006) 7041.

S. Ahualli, A.V. Delgado, C. Grosse, *J. Colloid Interface Sci.*, **301** (2006) 660.

F. J. Arroyo, F. Carrique, S. Ahualli, A.V. Delgado, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 1446.

F. Carrique, F. J. Arroyo, A. V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **252** (2002) 126.

F. Carrique, F. J. Arroyo, M. L. Jiménez, A. V. Delgado, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 1945.

M Cohen Stuart, R. de Vries, H. Lyklema, Cap 2: Polyelectrolytes, Fundamentals of Interface and Colloid Science, vol 5: Soft Colloids, J. Lyklema, 2005

E.H.B. DeLacey, L.R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **77** (1981) 2007.

A.V. Delgado, F.J. Arroyo, Cap. 1: Electrokinetic Phenomena and Their Experimental Determination: An Overview; Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis, Editado por A.V. Delgado, Marcel Dekker, 2002.

S.S. Dukhin, B.V. Derjaguin, "Surface and Colloid Science", Vol. 7, Ed. E. Matijevic, Wiley, New York, 1974.

A.S. Dukhin, V.N. Shilov, H. Ohshima, P.J. Goetz, *Langmuir*, **15** (1999) 6692.

C. Grosse, Cap. 11: Relaxation Mechanisms of Homogeneous Particles and Cells Suspended in Aqueous Electrolyte Solutions; Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis, Editado por A.V. Delgado, Marcel Dekker, 2002.

R.J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science, Ed. Oxford University Press, US, 1993.

R.J. Hunter, *Colloids and Surfaces A*, **141** (1998) 37.

M.L. Jimenez, F.J. Arroyo, J. van Turnhout, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.*, **249** (2002) 327.

L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Mecánica de Fluidos*, Ed Reverté, 1986.

E. Lee, J.W. Chu, J.P. Hsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **209** (1999) 240.

H. Lyklema, *Solid-Liquid Interfaces*, Ed. Academic Press Limited, 1995.

R.R. Midmore, R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.*, **122** (1988) 521.

V.N. Shilov, N.I. Zharkikh, Y.B. Borkovskaya, *Colloid J. USSR*, **43** (1981) 434.

V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. González-Caballero, J. Horno, J.J. López-García, C. Grosse, *J. Colloid Interface Sci.* **232**, (2000), 141.

W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) 26

C.F. Zukoski, D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, **114** (1986) 32.